KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

STİREN-AKRİLAT-KATYONİK MONOMER TEMELLİ TERPOLİMERLERİN SENTEZİ VE KAĞIT YÜZEY TUTKALLAMA MALZEMESİ OLARAK KULLANILMASI

MEHMET ÖZDEMİR

KOCAELİ 2016

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

STİREN-AKRİLAT-KATYONİK MONOMER TEMELLİ TERPOLİMERLERİN SENTEZİ VE KAĞIT YÜZEY TUTKALLAMA MALZEMESİ OLARAK KULLANILMASI

MEHMET ÖZDEMİR

Doç. Dr. Ayşe AYTAÇ
Danışman, Kocaeli Üniversitesi .....

Prof. Dr. Veli DENİZ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi .....

Yrd. Doç. Dr. İkrime ORKAN UÇAR
Jüri Üyesi, Düzce Üniversitesi .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 22.06.2016

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans Tezi çalışmam sırasında gerek konu seçimim gerek diğer çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen, her aşamasında bilgi ve tecrübeleriyle tamamlanmasında en büyük pay sahibi olan danışman hocam sayın Doç. Dr. Ayşe AYTAÇ'a, çalışmalarım boyunca değerli ve sonsuz katkılarıyla beni yönlendiren hocam Prof. Dr. Veli DENİZ'e, sentez ve karakterizasyon çalışmalarımızdaki desteklerinden dolayı Ak-Kim Kimya ve Tic. San. A. Ş. Firmasına, yöneticilerine ve çalışma arkadaşım Mehlika Alp Özdemir'e, 0011.STZ.2013-1 nolu San-Tez projesi kapsamında bu tezin gerçekleştirilmesine ve yazılmasına fırsat veren T.C. Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı'na teşekkürleri bir borç bilirim. Bu günlere gelmemde en büyük destekçilerim olan aileme gösterdikleri ilgi ve sabır için teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs - 2016 Mehmet ÖZDEMİR

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ v
TABLOLAR DİZİNİ vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ viii
ÖZET ix
ABSTRACT x
GİRİŞ 1
1. GENEL BİLGİLER 3
1.1. Kağıt 3
1.2. Kağıt Üretiminde Kullanılan Yardımcı Maddeler 3
1.2.1. Dolgu maddeleri 4
1.2.2. Boyar maddeler 4
1.2.3. Tutkallama (Sizing) maddeleri 4
1.2.4. Özel amaçlar için kullanılan maddeler 5
1.3. Kağıttan Beklenen Özellikler 5
1.4. Kapiler Olayı 5
1.5. Tutkallamayı Etkileyen Faktörler 6
1.6. Tutkallama Yöntemi 6
1.6.1. İç Tutkallama 6
1.6.2. Yüzey Tutkallama 7
1.6.2.1. Yüzey tutkallamada nişasta kullanımı 9
1.6.2.2. Yüzey tutkallamada film oluşturucu maddelerin kullanımı 9
1.6.2.3. Yüzey tutkallamada sentetik polimerlerin kullanımı 9
1.7. Kopolimer-Terpolimer 10
1.8. Polimerizasyon Yöntemleri 11
1.8.1. Kütle polimerizasyonu 11
1.8.2. Çözelti polimerizasyonu 11
1.8.3. Süspansiyon polimerizasyonu 12
1.8.4. Emülsiyon polimerizasyonu 13
1.9. Stiren-Akrilat Kopolimerleri 14
1.10. Kullanılan Karakterizasyon Yöntemleri 15
1.10.1. Emülsiyon örneğine uygulanan karakterizasyon yöntemleri 15
1.10.1.1. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) 15
1.10.1.2. Katı madde miktarı tayini 16
1.10.1.3. İyonik karakter tayini 17
1.10.1.4. pH tayini 18
1.10.1.5. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) 18
1.10.1.6. Termal gravimetrik analiz (TGA) 19
1.10.1.7. Kalıntı monomer analizleri 19
1.10.1.8. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) 20
1.10.1.9. Parçacık boyutu ve dağılımı analizi 21

1.10.2. Kopolimer örnekleri ile kaplanan kağıtlara uygulanan analizler ... 22
1.10.2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ... 22
1.10.2.2. Temas açısı analizleri ... 23
1.10.2.3. Cobb testi ... 24
2. LİTERATÜR ÖZETİ ... 25
3. MALZEME VE YÖNTEM ... 29
3.1. Kullanılan Kimyasallar ... 29
3.1.1. Stiren ... 29
3.1.2. 2-Etil hekzil akrilat ... 30
3.1.3. Butil akrilat ... 30
3.1.4. Diallyldimethylammonium chloride (DADMAC) ... 31
3.1.5. [2-(Methacryloyloxy)ethyl] trimethylammonium chloride (MATMAC) ... 31
3.1.6. [3-(Methacryloylamino)propyl]-trimethyl ammonium chloride (MAPTAC) ... 32
3.1.7. Viniylbenzyl trimethyl-ammonium chloride (VBTMAC) ... 32
3.1.8. 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride ... 33
3.1.9. Oleyl amine polyethylene glycol ether ... 33
3.1.10. Asetik asit ... 33
3.2. Emülsiyon Hazırlanmasında Kullanılan Yöntemler ... 34
3.2.1. Polimerizasyon düzeneği ... 34
3.2.2 Emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle polimerlerin üretimi ve izlenen yöntem ... 35
3.2.3. Emülsiyonların adlandırılması ... 36
3.3. Üretilen Polimerlerin Kağıda Uygulanması ... 37
3.4. Emülsiyon Örneğine Uygulanan Analizler ... 38
3.4.1. Polimerlerin FTIR analizleri ... 38
3.4.2. Emülsiyonların katı madde miktarı analizleri ... 39
3.4.3. Emülsiyonların iyonik karakter analizleri ... 39
3.4.4. Emülsiyonların pH tayini ... 40
3.4.5. Kopolimerlerin DSC analizleri ... 40
3.4.6. Emülsiyonların TGA analizleri ... 41
3.4.7. Emülsiyonların kalıntı monomer analizleri ... 41
3.4.8. Kopolimerlerin mol kütlesi ve dağılımı analizleri ... 42
3.4.9. Emülsiyon parçacık boyutu ve dağılımı analizleri ... 42
3.5. Kopolimer Örnekleri ile Kaplanan Kağıtlara Uygulanan Performans Testleri ... 43
3.5.1. SEM analizleri ... 43
3.5.2. Temas açısı ölçümleri ... 43
3.5.3. Cobb testi ... 43
4. BULGULAR VE TARTIŞMA ... 44
4.1. Kopolimer Örneklerine Yapılan Analizler ... 44
4.1.1. FTIR analizleri ... 44
4.1.2. Katı madde miktarı, iyonik değer ve pH analizleri ... 46
4.1.3. DSC analizleri ... 49
4.1.4. Kalıntı monomer analizleri ... 50
4.1.1. Mol kütlesi ve dağılımı analizleri ... 51
4.1.2. Parçacık boyutu ve dağılımı analizleri ... 53

4.1.3. TGA Analizleri 56
4.2. Yüzey Tutkallaması Yapılan Kağıtlara Uygulanan Testler 59
4.2.1. SEM analizleri 59
4.2.2. Temas açısı ölçümleri 64
4.2.3. Cobb testleri 66
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 68
KAYNAKLAR 72
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER 76
ÖZGEÇMİŞ 78

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Kapiler olayı gösterimi 6
Şekil 1.2. Kağıt yüzey tutkallama süreci şematik gösterimi 8
Şekil 1.3. Kağıdın iki yüzeyininde tutkallanması 8
Şekil 1.4. Katyonik nişasta 9
Şekil 1.5. (a) SMA ve SAA, (b) SAE (nişasta bazlı, anyonik),(c) SAE (polimer bazlı katyonik), (d) PUD (anyonik ya da katyonik) 10
Şekil 1.6. Akrilonitril-Bütadien-Stiren (ABS) terpolimeri 10
Şekil 1.7. Süspansiyon polimerizasyonu ortamı ve monomer damlaları 13
Şekil 1.8. Emülgatör olarak kullanılan sodyum lauril sülfat ve molekülün apolar-polar uçları 14
Şekil 1.9. Emülsiyon polimerizasyonu 14
Şekil 1.10. Stiren-akrilat kopolimeri kimyasal yapısı 15
Şekil 1.11. FTIR spektrumunun bölümleri 16
Şekil 1.12. Polistirenin infrared spektrumu 16
Şekil 1.13. Parçacık yük detektörü cihazı 17
Şekil 1.14. DSC cihazında referans ve örnek yerleştirme hazneleri 18
Şekil 1.15. Örnek bir DSC termogramı 19
Şekil 1.16. GPC cihazının şematik gösterimi 21
Şekil 1.17. Parçacık boyutu ve dağılımı analiz cihazı 21
Şekil 1.18. SEM cihazının çalışma mekanizması 22
Şekil 1.19. Temas açısının (θ) bulunması 23
Şekil 1.20. Cobb test ekipmanı 24
Şekil 3.1. Stiren molekül yapısı 29
Şekil 3.2. 2-Etil hekzil akrilatın molekül yapısı 30
Şekil 3.3. Butil akrilatın molekül yapısı 30
Şekil 3.4. Diallyldimethylammonium chloride molekül yapısı 31
Şekil 3.5. [2-(Methacryloyloxy)ethyl] trimethylammonium chloride molekül yapısı 31
Şekil 3.6. [3-(Methacryloylamino)propyl]-trimethyl ammonium chloride molekül yapısı 32
Şekil 3.7. Viniylbenzyl trimethyl-ammonium chloride molekül yapısı 32
Şekil 3.8. 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride kimyasal yapısı 33
Şekil 3.9. Stiren akrilat kopolimerizasyonu tepkime sistemi 34
Şekil 3.10. Sentezlenen emülsiyon örnekleri 35
Şekil 3.11. Kağıt üretim makinası 37
Şekil 3.12. Tutkallama presi 37
Şekil 3.13. (a) Ham kağıt, (b) Kaplama işleminden sonra kağıt 38
Şekil 3.14. FTIR cihazı 38
Şekil 3.15. Mutek-PCD 03 parçacık yük dedektörü 39
Şekil 3.16. Mettler Toledo marka DSC1 model DSC cihazı 40
Şekil 3.17. Mettler Toledo marka TGA1 model DSC cihazı 41
Şekil 4.1. BA/E-1/10, BA/E-1/7, BA/E-2/10, BA/E-2/7 FTIR görüntüleri 44

Şekil 4.2. BA/E-2/10, BA/E-2/7, BA/E-3/10, BA/E-3/7 FTIR görüntüleri 45
Şekil 4.3. 2-EHA/E-3/7, 2-EHA/E-3/7/DADMAC, 2-EHA/E-3/7/ MATMAC, 2-EHA/E-3/7/MAPTAC, 2-EHA/E-3/7/VBTMAC FTIR görüntüleri 46
Şekil 4.4. BA/E-2/7, BA/E-2/7/DADMAC, BA/E-2/7/MATMAC, BA/E-2/7/MAPTAC, BA/E-2/7/VBTMAC FTIR görüntüleri 46
Şekil 4.5. THF'te çözülmeyen terpolimerler soldan sağa 2-EHA/ E-3/7/VBTMAC,2-EHA/E-3/7/MAPTAC, 2-EHA/E- 3/7/ DADMAC,2-EHA/E-3/7/MATMAC 53
Şekil 4.6. BA'lı kopolimerlerine ve 2-EHA/E-3/7 kontrol numunesine ait (a) parçacık boyutu yarı çapı ve (b) parçacık boyutu dağılımı(PDI) karşılaştırması 54
Şekil 4.7. BA'lı kopolimerlerine ve 2-EHA/E-3/7 kontrol numunesine ait TGA analizleri sonuçları 57
Şekil 4.8. 2-EHA/E-3/katyonik monomer terpolimerlere ait TGA analizleri sonuçları 58
Şekil 4.9. BA/E-2/katyonik monomer terpolimerlere ait TGA analizleri sonuçları 58
Şekil 4.10. Kaplama yapılmamış kağıdın SEM görüntüsü x50 59
Şekil 4.11. 2-EHA/E-3/7 kontrol numunesine ile kaplanan kağıtların SEM görüntüsü x50 60
Şekil 4.12. BA kopolimerleri ile kaplanan kağıtların SEM görüntüleri x50 (a)BA/E-1/10 (b) BA/E-2/10 (c) BA/E-3/10 (d) BA/E-4/10 61
Şekil 4.13. BA kopolimerleri ile kaplanan kağıtların SEM görüntüleri x50 (a) BA/E-1/7 (b) BA/E-2/7 (c) BA/E-3/7 (d) BA/E-4/7 61
Şekil 4.14. 2-EHA/E-3/katyonik monomer terpolimerler ile kaplanan kağıtların SEM görüntüleri x50 (a) 2-EHA/E-3/7/DADMAC (b) 2-EHA/E-3/7/MATMAC (c) 2-EHA/E-3/7/MAPTAC (d) 2-EHA/E-3/7/VBTMA 62
Şekil 4.15. BA/E-2/katyonik monomer terpolimerler ile kaplanan kağıtların SEM görüntüleri (a) BA/E-2/7/DADMAC (b) BA/E-2/7/ MATMAC (c) BA/E-2/7/MAPTAC (d) BA/E-2/7/VBTMAC 63
Şekil 4.16. (a) BA/E-2/7/MAPTAC ve (b) BA/E-2/7/VBTMAC terpolimerler ile kaplanan kağıtların SEM görüntüleri x250 63
Şekil 4.17. BA/E-3/10 ile kaplı kağıtta temas açısı 64

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 3.1. GPC Cihazı koşulları 42
Tablo 4.1. BA içeren kopolimerlerin ve 2-EHA'lı kontrol numunesinin katı, pH ve iyonik değerleri karşılaştırması 47
Tablo 4.2. 2-EHA içeren terpolimerlerin Katı, pH ve iyonik değerleri 48
Tablo 4.3. BA içeren terpolimerlerin Katı, pH ve iyonik değerleri 48
Tablo 4.4. BA'lı kopolimerlerin Tg değerleri 49
Tablo 4.5. 2-EHA içeren terpolimerlerin Tg değerleri 50
Tablo 4.6. BA içeren terpolimerlerin Tg değerleri 50
Tablo 4.7. BA'lı kopolimerlerin ve 2-EHA/E-3/7'ın kalıntı monomeri değerleri 51
Tablo 4.8. BA'lı kopolimerlerin mol kütlesi ve dağılımı değerleri 52
Tablo 4.9. 2-EHA'lı terpolimerlerin parçacık boyutu yarı çapı ve parçacık boyutu dağılımı (PDI) 55
Tablo 4.10. BA'lı terpolimerlerin parçacık boyutu yarı çapı ve parçacık boyutu dağılımı(PDI) 56
Tablo 4.11. BA'lı kopolimerlerine ait ortalama sol-sağ temas açısı değerleri ve standart sapmaları 64
Tablo 4.12. 2-EHA/E-3/katyonik monomer terpolimerlere ait ortalama sol-sağ temas açısı değerleri ve standart sapmaları 65
Tablo 4.13. BA/E-2/katyonik monomer terpolimerlere ait ortalama sol-sağ temas açısı değerleri ve standart sapmaları..... 65
Tablo 4.14. BA'lı kopolimerlerine ve 2-EHA/E-3/7 kontrol numunesine ait Cobb değerleri..... 66
Tablo 4.15. 2-EHA/E-3/katyonikmonomer BA/E-2/katyonikmonomer terpolimerlere ait Cobb değerleri 67

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ΔH : Erime Entalpisi, (kJ/mol)
Θ : Temas Açısı,(^{0})

Kısaltmalar

BA : Bütil Akrilat
DADMAC : Diallyldimethylammonium chloride
DSC : Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
FTIR : Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
GPC : Jel Geçirgenlik Kromatografisi
MAPTAC : [3-(Methacryloylamino)propyl] trimethyl ammonium chloride
MATMAC : [2-(Methacryloyloxy)ethyl] trimethyl ammonium chloride
PDI : Polydispersity Index
SEM : Taramalı Elektron Miroskobu
THF : Tetrahidrofuran
Tc : Kristallenme Sıcaklığı
T_g : Camsı Geçiş Sıcaklığı
T_m : Erime Sıcaklığı
VBTMAC : Viniylbenzyl trimethyl-ammonium chloride
X_C : Kristallenme Miktarı
2-EHA : Etil Hekzil Akrilat

STİREN-AKRİLAT-KATYONİK MONOMER TEMELLİ TERPOLİMERLERİN SENTEZİ VE KAĞIT YÜZEY TUTKALLAMA MALZEMESİ OLARAK KULLANILMASI

ÖZET

Bu çalışmada, polimerik yüzey tutkallama malzemesi olarak kullanılmak üzere stiren, 2-EHA, BA ve dört farklı katyonik monomer kullanılarak emülsiyon polimerizasyonu ile terpolimer üretimi gerçekleştirilmiştir. Ön çalışmada dört farklı etoksile amin emülgatörü arasından en uygun emülgatör ve besleme oranını belirlemek için iki farklı besleme oranı kullanılarak dört emülgatör ile stiren (%70)/BA (%30) olacak şekilde sekiz adet kopolimer sentezlenmiştir. Bu sentezler arasından belirlenen emülgatörler ve besleme oranları ile dört farklı katyonik monomer kullanılarak dörder adet stiren/2-EHA/katyonik monomer ve stiren/ BA/katyonik monomer terpolimerlerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Terpolimer üretiminde stokiyometrik oranda %70 stiren , %25 akrilatlar ve %5 katyonik monomerler kullanılmıştır. Polimerizasyonlarda başlatıcı olarak 2,2'-Azobis(2methylpropion amidine) dihydrochloride toplam monomer miktarının yüzde biri oranında kullanılmıştır. Sentezlenen polimerlerin özelliklerinin belirlenmesi için, mol kütlesi tayini, yapısal analiz ve ısıl karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır. Daha sonra sentezlenen polimerler kağıt yüzeyi tutkallama malzemesi olarak kullanılmış ve bu malzemenin kağıt yüzey özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. BA'lı kopolimerlerde 2-EHA göre daha yüksek temas açısı değerleri sağlamıştır. İyonik değerler 2-EHA içeren terpolimerlerde yaklaşık on kat artarken BA içeren terpolimerlerde yaklaşık üç kat artmıştır. Bütün terpolimerlerdeki katyonik monomerin varlığı genelde T_g değerini arttırıcı yönde etki etmiştir.2-EHA/E-3/7'lı kopolimerlerine katyonik monomer katkısı parçacık yarıçap değerlerini artırmıştır. BA/E-2/7'lı kopolimerlere katyonik monomer katkısı yapıldığında ise sadece MATMAC ve VBTMAC katyonik monomerlerinin varlığında parçacık yarı çapı değerlerinde artış gözlenmiştir. Yapılan SEM analizinde, her iki akrilat ve VBTMAC içeren terpolimerde de kâğıdın lifli kılcallarından geçemeyerek üst kısımda toplandığı gözlenmiştir. MATMAC içeren terpolimerde ise en iyi Cobb değerleri elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Emülsiyon Polimerizasyonu, Kağıt, Katyonik monomer, Stiren-Akrilat, Yüzey Tutkallama.

STYRENE-ACRYLATE-CATIONIC MONOMER BASED TERPOLYMER SYNTHESIS AND USING AS SURFACE SIZING MATERIAL ON PAPER

ABSTRACT

In this study, terpolymer synthesis was carried out with emulsion polymerization using styrene, 2-EHA, BA and four different cationic monomers to be used as a polymeric surface sizing material. For determine the suitable emulsifier and feed rate, styrene (70%) / BA (30%) copolymers was synthesized using four different ethoxylated amine emulsifier. In this way, eight different copolymer were synthesized. Terpolymer of styrene / 2-EHA / cationic monomer and styrene / BA / cationic monomer was performed with determined emulsifiers and feed rates by using four different cationic monomers. In stoichiometric ratio 70% styrene, 25% acrylate and 5% cationic monomers have been used. Initiator 2,2'-Azobis(2-methylpropion amidine) dihydrochloride was used the ratio of a percentage of the total amount of monomers. Molecular weight analysis, structural analysis and thermal characterization techniques were used to determine the properties of the polymers. Synthesized polymers used as paper surface sizing materials. Effects on the paper surface properties of this materials were examined. BA's copolymers have provided higher contact angle value rather than 2-EHA's copolymers. Ionic exchange capacity increased tenfold to 2-EHA's terpolymers and three fold to BA's terpolymers. Cationic monomers increased the glass transition temperature in all terpolymers. EHA/E-3/7's terpolymers contribute to the enhanced the value of particles radius. Particles radius of BA/E-2/7's terpolymers increased by only MATMAC and VBTMAC monomers. According to the SEM analysis, both VBTMAC's terpolymer was collected on top of the paper surface and they didn't pass through the fibrous. The best Cobb values were obtained for terpolymer with MATMAC.

Keywords: Emulsion Polymerization, Paper, Cationic Monomer, Styrene-Acrylate, Surface Sizing.

GİRİŞ

Kağıt; üzerine baskı, yazı ya da çizim yapılabilen veya ambalaj amacıyla kullanılan ince bir malzemedir. Genellikle kâğıtlar, nemli ağaç lifleri veya otlardan elde edilen selüloz hamurundan elde edilir. Kağıt üretimi esnasında kağıttan beklenen özellikleri arttırmak için kağıda hamur halinde ya da preslendikten sonra bir takım fiziksel veya kimyasal işlemler uygulanır. Bu işlemlerden biriside yüzey tutkallama işlemidir. Yüzey tutkallama; kağıdın üretim sırasında, son şeklinin verilip kurutulmasından sonra, kağıt yüzeyine kimyasal bir malzeme uygulanması ve tekrar kağıdın kurutulması işlemlerini içerir. Yüzey tutkallama malzemesi, genellikle kağıda mürekkep veya suyun emilimini, dağılmasını kontrol etmek veya kağıdın bir sıvıya maruz kaldığında mekanik dayanımını arttırmak için uygulanır. Opaklık ve beyazlık gibi optik özelliklere etki etmek, yırtılmayı azaltmak amacıyla da yüzey tutkallama işlemi uygulanılabildiği gibi ambalaj malzemesinin çarpma direncini iyileştirmek, aleve dayanıklılık sağlamak, antibakteriyel yüzey elde etmek ve oksitlenmeye karşı direnç sağlamak gibi bazı özel niteliklerinde iyileştirilmesinde de tercih edilmektedir. Yüzey tutkallama malzemesi olarak bitkisel ekstraktlar ve bazı sentetik polimerlerin karışımlarıda kullanılmaktadır. Bu malzemeler genellikle kağıt yüzeyine bir merdane yardımı ile dağıtılır ve uygulanan kimyasalın yapısına bağlı olarak ısı, infrared ışık vb. işlemlerle kurutulur. Yüzey tutkallama işleminde nişasta ve modifiye edilmiş nişasta türleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Nişastadan başka suda dağıtılabilen birçok film oluşturucu kimyasal madde de bu amaçla kullanım olanağı bulmaktadır. Bunlar içerisinde karboksi metil selüloz, polivinil alkol, aljinat ve bazı sentetik reçine polimerleri vardır. Bazı durumlarda ise suda çözünmeyen maddelerin kağıt yüzeyinde kolay yayılabilmesi için emülsiyonlarının hazırlanması gerekir. Kağıdın suya karşı dayanımını sağlamak üzere kağıt yüzeyinde film oluşturan ya da kağıt hamuru içerisinde katkı maddesi olarak kullanılan değişik sentetik polimerik

tutkallama maddeleri de bulunmaktadır. Bu tür polimerik maddeler iç tutkallama malzemelerini desteklemek veya kullanımlarını azaltmak amacıyla da tercih edilirler. Bu amaçla kullanılan dört temel polimerik madde mevcuttur; bunlar stiren-akrilat emülsiyonları (SAE), stiren-maleik anhidrit kopolimerleri (SMA), stiren-akrilik asit kopolimerleri (SAA) ve poliüretan dispersiyonlarıdır (PUD). Kağıdın yapısını oluşturan selüloz içindeki partiküllerin hemen hepsi eksi yüklü olduğundan, katyonik yüklü kimyasal maddeler, yüzeyde ve iç tutkallamada liflere tutunmayı olumlu yönde etkilemektedir.

Bu tez çalışması, 0011.STZ.2013-1 kodlu "Kağıt ve Selüloz Sanayi için Stiren-akrilat Kopolimeri Esaslı Yüzey Tutkallama Malzemesi Geliştirilmesi" adlı projenin bir bölümüdür. Projenin ilk bölümü Mehlika Özdemir'in yapmış olduğu yüksek lisans tez çalışmasını kapsamaktadır. Özdemir tarafından yapılan yüksek lisans tez çalışmasında, Stiren/2 etil hekzil akrilat temelli kopolimerler, farklı emülgatör ve başlatıcı oranlarında üretilmiş ve karekterizasyon testleri yapılmıştır. Daha sonrada kağıt uygulaması denenmiş ve üretilen kopolimerlerin tutkallama malzemesi olarak performansı incelenmiştir. Bu tez çalışmasında ise projenin ikinci kısmı olan stiren/butil akrilat kopolimerleri, Stiren/2 etil hekzil akrilat/katyonik monomerli ve stiren/butil akrilat/katyonik monomerli terpolimerlerin emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile üretimi ve karakterizasyonu çalışması yer almaktadır.

Tez çalışmasında, akrilat ve katyonik monomer türü, emülgatörlerin çeşidi ve besleme oranı üzerinde değişiklikler yapılarak en uygun deney koşullarında stiren-akrilat-katyonik monomerli terpolimerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen emülsiyon polimerlerinin özelliklerinin belirlenmesi için, moleküler ağırlığı tayini, yapısal analiz ve ısıl karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır. Daha sonra üretilen stiren-akrilat-katyonik monomerli terpolimerlerin kağıt kaplama malzemesi olarak kullanımı yapılmış ve kaplama malzemesinin kağıdın yüzey ve morfolojik özelliklerine etkisi incelenmiştir.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Kağıt

Kağıt, hamur durumuna getirilmiş türlü bitkisel maddelerden yapılan, yazı yazmaya, baskı yapmaya, katlamaya ya da paketleme yapmaya elverişli kuru ve ince bir malzemedir[1]. Kağıt dünyada vazgeçilmez bir gereksinimdir ve günlük yaşantımızda çok önemli bir yer tutmaktadır. Çeşitli kullanım amaçlarına göre sayısız kağıt ve kağıt türevleri üretilmektedir. Gazeteler, dergiler, defterler, kitaplar, ambalajlar, mendiller ve temizlik malzemesi, kullandığımız para, endüstriyel ve inşaat sektöründe gerçekleştirilen işlemlerde, bazı Asya kültürlerinde yiyecek katkı maddesi olarak vb. kullanımı mevcuttur. Kağıt ve kağıt hamurunun yapım süreci ile ilgili olarak ilk arkeolojik örnekler Çin'de bulunmuş ve bu parçaların M.Ö. 2'nci yüzyıla ait olduğu tespit edilmiştir. Bu dönemde Çin Han hanedanlığındaki mahkemelerde (Eski Mısır'da kullanılan papirüs'ten farklı olarak) ilk kâğıt kullanımına rastlanmıştır.

Kağıdın önemli sınıflandırılmalarından birisi de m^2 ağırlığıdır. Bu sınıflandırmaya göre:

a. 10 - 150 gram/m^2 olan türleri kağıt,
b. 150 - 400 gram/m^2 olanları karton
c. 400 -1200 gram/ m^2 arasında olanları ise mukavva olarak adlandırılmıştır.

1.2. Kağıt Üretiminde Kullanılan Yardımcı Maddeler

Kağıt üretimi sırasında istenen özellikleri sağlamak için kağıt hamuruna çeşitli yardımcı maddeler eklenir. Genel olarak kullanılan yardımcı maddeler dolgu maddeleri, boyar maddeler, tutkallama maddeleri ve özel amaçlar için kullanılan maddeler olarak sıralanabilir.

1.2.1. Dolgu maddeleri

Dolgu maddeleri kağıdın opaklık, parlaklık, yüzey pürüzlülüğü, mürekkep emme gibi bazı özelliklerini iyileştiren maddelerdir. Kağıdın üretim maliyetini düşürmekiçinde kullanılırlar. Kağıt içinde kullanımları %10-30 arasında değişebilir. Fazla miktarda kullanıldıkları zaman, kağıdın fiziksel dayanımını olumsuz yönde etkilerler [2]. Dolgu maddesinden istenen özellikler, kağıda parlaklık vermesi, yüksek kırılma indisi, küçük tane çapı, kağıt tarafından yüksek oranda tutulma, suda çözünmemesi veya çok az çözünmesi, düşük yoğunluk, kimyasal yönden reaktif olmaması, aşındırıcı olmaması ve ucuz olmasıdır[3]. Dolgu maddelerine örnek olarak; kaolin, kil, talk, kalsiyum karbonat, silikat, titanyum oksit verilebilir[2].

1.2.2. Boyar maddeler

Boyar maddeler suda çözünerek, kağıt lifleri tarafından emilerek, kağıda renk veren maddelerdir. Kağıt lifleri ile etkileşimine göre bazik, asidik ve direk boyar madde olmak üzere üç grup boyar madde türü bulunmaktadır[2]. Boyar maddelerin mor ötesi (ultraviyole) ışınlar, su, asidik, alkali kimyasallar gibi etkenlere karşı dayanıklı olması ve uygulandığı malzemede renginin kalıcı olması istenir.

1.2.3. Tutkallama (Sizing) maddeleri

Birçok kağıt çeşidinin en önemli özelliklerinden biriside su, mürekkep, meyve suyu, zeytinyağı, süt vb. gibi yapısında su barındıran maddelerin nüfuzuna karşı dayanıklı olmasıdır. Bu dayanıklılık tutkallama maddeleri ile sağlanır. Tutkallama maddeleri; kağıt ürünlerde suyun kağıt içerisine nüfuzunun geciktirilmesi veya mürekkebin kağıt üzerindeki dağılımını kontrol etmek için kağıt hamuruna karıştırılan ya da kağıt yüzeyine uygulanan bazı özel hidrofobik maddelerdir. Tutkallama maddeleri suyun kağıt içerisine nüfuzunu engellemek için en temel iki görevi yerine getirirler. İlk görevleri, su ile kâğıt arasındaki temas açısını büyüterek suyun kağıtla temasta olduğu alanını küçültmektir, ikinci görevleri de, kağıtta olan kılcal boşlukların “kapiler olayı” etkisiyle oluşturduğu çekme kuvvetini engellemek için kılcal boşlukları doldurmaktır[4]. Bazı sentetik ve doğal polimerler, parafin ve reçine emülsiyonları bu amaçla kullanılan malzemelere örnek olarak verilebilir.

Tutkallama kimyasallarının kağıtları sıvılara karşı dirençli hale getirebilmesi için aşağıdaki koşulları yerine getirmeleri gerekir;

•Yüksek derecede hidrofobik olmalılar,
•Selüloz lif yüzeylerine düzenli olarak dağılabilmeleri ve emilimleri(absorbsiyon) iyi olmalı,
•Lif yüzeylerine iyi tutunmalı ve hidrofobik tarafı lif yüzeyinden dışarıya uzamalıdır,
•Asit ve alkali kimyasal maddelerin etkisine dayanıklı olmalıdırlar.

1.2.4. Özel amaçlar için kullanılan maddeler

Bu maddeleri aşağıdaki gibi gruplara ayırmak mümkündür:

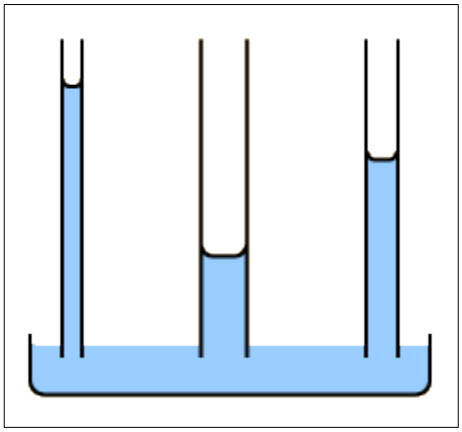
- Kağıda dayanım kazandıran maddeler,
- Mikroorganizmaların üremesini önlemek için kullanılan maddeler,
- Liflerin ve dolgu malzemelerinin yüzeyde tutunmasını sağlayan maddeler,
- Köpük kesici ve önleyici maddeler,
- Yüzey aktif maddeler.

1.3. Kağıttan Beklenen Özellikler

Kağıt çeşitlerinden beklenen özellikler fiziksel ve optik özellikler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır[5]. Fiziksel özellikler: Yoğunluk(gramaj), kalınlık, nem içeriği, su emme değeri (Cobb değeri), dayanım, yüzey düzgünlüğü ve gözenekliliktir. Optik özellikler ise beyazlık, opaklık ve parlaklık olarak sıralanır.

1.4. Kapiler Olayı

Birbirine değen bir sıvıyla katının molekülleri arasındaki yüzey geriliminden dolayı meydana gelen ve sıvı içine daldırılmış kılcal bir boru içindeki sıvı seviyesinin boru dışındaki sıvı seviyesine göre yüksekte ya da alçakta olmasıyla gözlenen fiziksel bir olaydır. Şekil 1.1'de kapiler olayının gösterimi verilmiştir. Bitkilerin sıvı iletim sisteminde veya kâğıtlarda gözlenebilir [6].



Şekil 1.1. Kapiler olayı gösterimi

1.5. Tutkallamayı Etkileyen Faktörler

Tutkallama çok çeşitli faktörlerden etkilenmektedir[3]. Bunlardan bazıları şunlardır;

- Üretilen kâğıdın gramajı
- Kağıt içerisindeki gözenek boyutları
- Kağıttan suyun uzaklaştırılması yöntemi
- Lif özellikleri
- Hamur üretim yöntemi
- Çözünmüş organik malzemeler
- Kâğıt makinesi tasarımı ve çalışma prensibi
- Kullanılan tutkallama malzemesinin yük yoğunluğu ve molekül kütlesi
- Ortamın pH değeri.

1.6. Tutkallama Yöntemi

Kağıtların sıvılara karşı dayanıklı olabilmeleri için iki farklı tutkallama yöntemi kullanılmaktadır: Bunlar, iç tutkallama ve yüzey tutkallama olmak üzere ikiye ayrılır.

1.6.1. İç Tutkallama

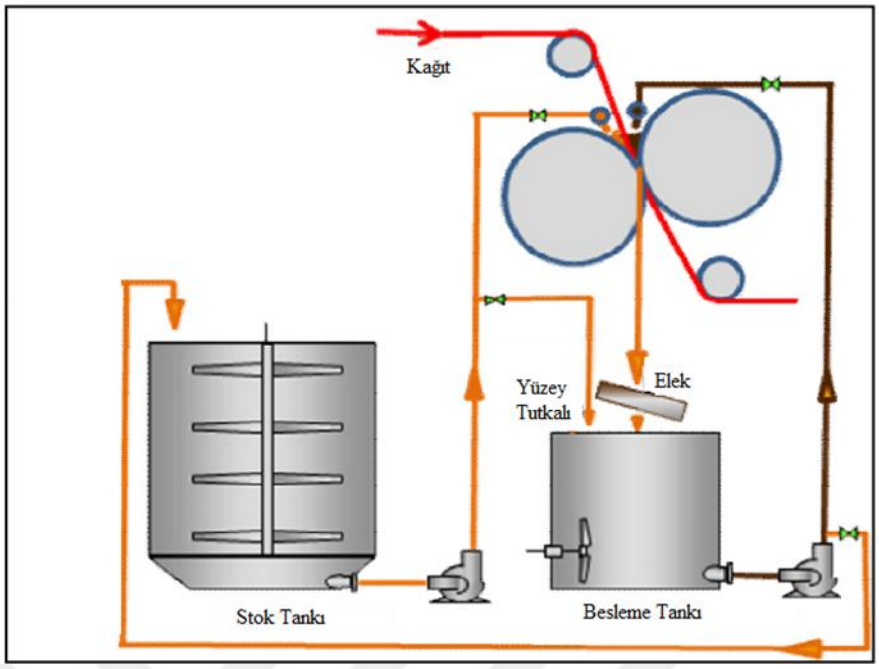
İç tutkallama; selülozik liflerden yapılmış hamur süspansiyonuna tutkallama malzemesinin katılmasıyla, kağıdın su emiciliğinin azaltıldığı ya da suya karşı direnç kazandırıldığı yöntemdir[3]. İç tutkallama işlemi genel olarak ikiye ayrılır: Bunlar; ortam pH'ı 4,5-5,5 aralığında iken kullanılan geleneksel kolofan-potasyum alüminyum sülfat(şap) iç tutkallaması ile ortam pH'ı 6,5- 9,0 aralığında kullanılan nötr/alkali reaktif iç tutkallamasıdır. Kolofan- potasyum alüminyum sülfatile yapılan

kağıtlara “asit kağıtlar” denirken, alkil keten dimer gibi sentetik ve reaktif kimyasallarla, 6,5-9,0 pH aralığında yapılan iç tutkallama ile üretilen kağıtlara ise “alkali kağıtlar” adı verilmektedir[2,3]. İç tutkallama uygulamalarında kullanılan belli başlı tutkallama malzemeleri şunlardır;

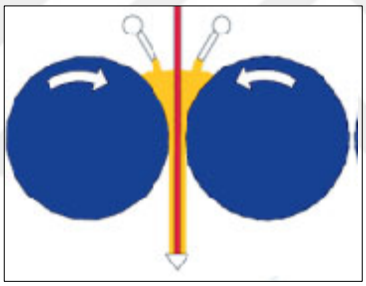
Kolofan: Çam ağaçlarından elde edilen bir yan üründür.
Mumlar: Parafin, izoparafin, naften gibi petrol ürünleridir.
Stearatlar: Özellikle fotoğraf kağıtlarının tutkallanmasında kullanılan sodyum ve potasyum stearatlardır.
Asfalt emülsiyonları: ham petrolden elde edilen yüksek moleküllü aromatik ve naftenik maddelerdir[6,7].
Alkil keten dimer (AKD) ve alkil süksinik anhidrit (ASA): Yapay olarak geliştirilen bu maddelerin emülsiyonları da iç tutkallamada kullanılmaktadır.

1.6.2. Yüzey Tutkallama

Yüzey Tutkallama; kağıdın sıvılara karşı dayanıklı olmasını sağlamak için kağıt yüzeyine tutkallama malzemesinin uygulanması ve bu malzemenin daha sonra kurutulması işlemlerini içerir.Yüzey tutkallama işlemi sayesinde kağıt yüzeyinde oluşan tabaka ile kağıdın istenmeyen sıvıların emilimine karşı dayanıklı olması sağlanırken, aynı zamanda kağıdın yüzeyden yolunmasını ve tozlanmasını da önlemek mümkündür. Yüzey tutkallama, kağıdın opaklık ve beyazlık gibi optik özelliklerini de etkilemektedir. Uygun tutkallama maddeleri, kağıtları mekanik yönden daha dayanıklı yapabilmektedir. Yüzey tutkallama özellikle oluklu kağıtlarda (mukavva, karton gibi) patlamaya, gerilmeye, aşınmaya ve yırtılmaya karşı direnci iyileştirmektedir. Bunlara ilave olarak alev geciktiricilik, antibakteriyel ve oksitlenmeye dirençli gibi bazı özel niteliklerin eldesi için de yüzey tutkallama uygulamasından yararlanılır. Şekil 1.2’de yüzey tutkallama işlemi şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 1.3’de ise kâğıt yüzeylerine uygulanan iki taraflı tutkallama işlemi gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Kağıt yüzey tutkallama süreci şematik gösterimi [8]



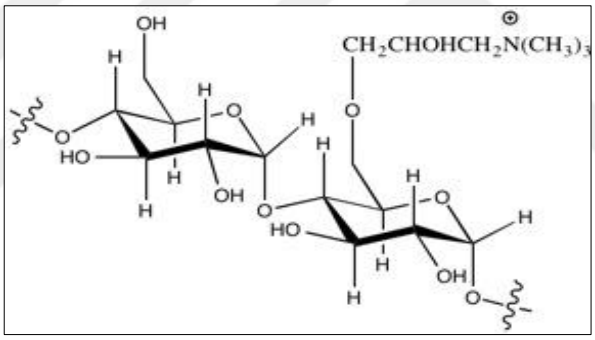
Şekil 1.3. Kağıdın iki yüzeyininde tutkallanması [8]

Tutkallama, size press denilen cihazlarla yapılabilir. Bu cihazlarda, iki merdanenin üstünden yüzey tutkallama malzemesi verilerek uygulama yapılır. Kağıt bu merdaneler arasından geçerken, bazen tek bazen de her iki yüzeyine tutkal tabakası alarak ilerler. Kağıdın yüzeyi, hem kapiler olayının etkisiyle yüzey tutkallama malzemesinin kağıt tarafından emilmesi hem de merdanelerin hidrolik basıncının oluşturduğu kuvvet etkisiyle tutkallamış olur. Yüzey tutkalının kağıt tarafından emilmesi tutkal havuzunun yüksekliğine, tutkal konsantrasyonuna, viskoziteye, kağıdın nemine, sıcaklığa, kağıdın gözenekliliğine kağıdın tutkallanma hızına ve merdanelerin oluşturduğu basınca bağlıdır.

Tutkal konsantrasyonunda meydana gelen değişmeler, uygulama basıncındaki değişmeler, kağıdın nemi kontrol edildiğinde iyi bir tutkallama işlemi yapılabilir [2].Yüzey tutkallamada kullanılan malzemeler aşağıda verilmiştir.

1.6.2.1. Yüzey tutkallamada nişasta kullanımı

Yüzey tutkallamada yaygın olarak kullanılan madde nişastadır[8]. Tutkallamada kullanılan nişasta çeşitli modifikasyonlar yapılarak kullanılabilir. Bu modifikasyonlar şöyle sıralanabilir, karboksilik asit grubu eldesi için oksidasyon, katyonik yapmak için amin katılımı ve hidroksietilasyon vb.dir [2]. Kağıdın yapısını oluşturan bileşenlerin hemen hepsi eksi yüklü olduğundan artı yüklü kimyasal maddeler, tutunmayı olumlu yönde etkilemektedir[3]. Bu nedenle tutkallamada katyonik nişasta kullanımı giderek artmaktadır. Katyonik nişasta (Şekil 1.4) üçüncül veya kuaterner aminlerin nükleofilik reaksiyonu ile elde edilir [9].



Şekil 1.4. Katyonik nişasta [10]

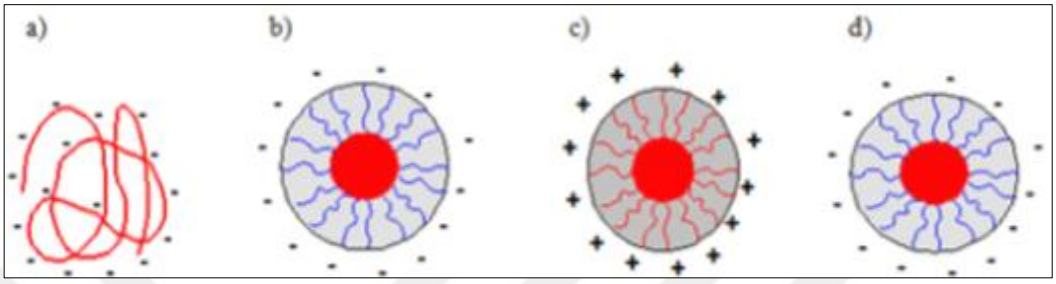
1.6.2.2. Yüzey tutkallamada film oluşturucu maddelerin kullanımı

Yüzey tutkallamada nişastadan başka suda dağıtılabilen birçok film oluşturucu kimyasal madde de kullanılmaktadır. Bunlar içerisinde, karboksi metil selüloz, metil selüloz, polivinil alkol, aljinat yer almaktadır. Bu maddeler, nişastadan daha maliyetli olduğundan kullanımları sınırlıdır [11].

1.6.2.3. Yüzey tutkallamada sentetik polimerlerin kullanımı

Mumlar hariç; yüzey tutkallama malzemeleri iç tutkallama malzemelerin de olduğu gibi hidrofobik bir özellik sergilemezler. Daha çok kapiler olayı etkisiyle suyu emen gözenekleri doldurarak suyun emilimini azaltmaya çalışırlar. Son yıllarda film oluşturarak su iticiliği sağlamak üzere değişik hidrofobik sentetik polimer tutkallama malzemeleri kullanılmaktadır. Bu tür polimerik maddeler ayrıca iç tutkallama

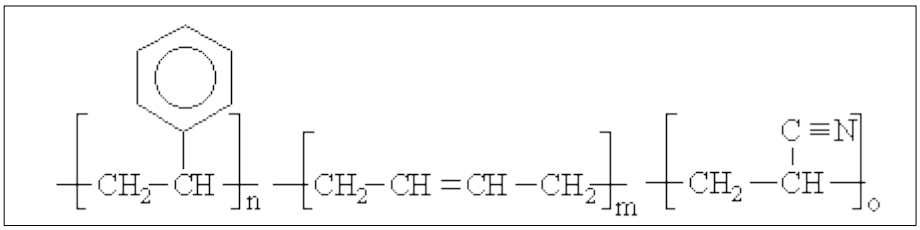
malzemelerini desteklemek veya kullanımlarını azaltmak amacıyla da kullanılırlar. Bu amaçla yaygın olarak kullanılan dört temel kimyasal madde mevcuttur; bunlar stiren-akrilat emülsiyonları (SAE), stiren-maleik anhidrit kopolimerleri (SMA), stiren-akrilik asit kopolimerleri (SAA) ve poliüretan dispersiyonlarıdır (PUD) [2]. Bu malzemelerin misel yapıları Şekil 1.5'de verilmiştir.



Şekil 1.5. (a) SMA ve SAA, (b) SAE (nişasta bazlı, anyonik), (c) SAE (polimer bazlı katyonik), (d) PUD (anyonik ya da katyonik)

1.7. Kopolimer-Terpolimer

İki farklı monomerin polimerleşme tepkimesine kopolimerizasyon denir. Bir polimer molekülünde eğer tek bir monomer yapısı yer alıyor ise homopolimer, iki farklı monomer yapısı yer alıyor ise kopolimer, üç farklı monomer yapısı yer alıyor ise terpolimer olarak tanımlanır[12]. Yaygın olarak kullanılan ticari kopolimerlere örnek olarak, stiren-butadien (SBR) kauçuğu ve stiren-akrlonitril(SAN) kopolimeri verilebilir. Terpolimer olarak da Akrilonitril-Bütadien-Stiren (ABS) terpolimeri örnek olarak gösterilebilir. Bu terpolimerin kimyasal yapısı Şekil 1.6'da verilmiştir. Kopolimerler, katılma ve basamaklı polimerizasyon yöntemleriyle sentezlenebilirler.



Şekil 1.6. Akrilonitril-Bütadien-Stiren (ABS) terpolimeri

1.8. Polimerizasyon Yöntemleri

Polimerizasyon için kullanılan endüstriyel yöntemler başlıca dört grupta toplanır. Bunlar, kütle polimerizasyonu, çözelti polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu ve emülsiyon polimerizasyonu yöntemleridir. Bu yöntemler polimerizasyonda kullanılan ortamın özelliklerine bağlı kalarak oluşturulmuştur.

1.8.1. Kütle polimerizasyonu

Kütle polimerizasyonu, monomerlerin doğrudan uygun bir başlatıcıyla tepkimeye girdiği ve polimerizasyonun sıcaklık, ışın vb. gibi bir başlatıcı etkenle başlatıldığı polimerizasyon yöntemidir. Bu yöntemde yabancı maddelerin polimerizasyon ortamına girme olasılığı oldukça düşük olup, oluşan polimerin reaksiyon ortamından alınması oldukça kolaydır. Kütle polimerizasyonu diğer polimerizasyon tekniklerine göre;

•Uygulama kolaylığı,
•Ekonomik olması,
•Polimerizasyon hızının yüksekliği,
•Dönüşüm oranının yüksekliği,
•Polimerin doğrudan işlenebilmesi,

gibi üstünlüklere sahiptir. Bu yönteminin eksiklikleri ise polimerizasyon sırasında sıcaklık kontrolünün zor olması ve artan ortam viskozitesi nedeniyle karıştırmanın zorlaşmasıdır.

1.8.2. Çözelti polimerizasyonu

Çözelti polimerizasyonu, tepkime ortamında monomeri çözen bir çözücünün bulunduğu polimerizasyon yötemidir. Kütle polimerizasyonunda ortaya çıkan sıcaklık kontrolü zorluğu ve viskozite problemi çözelti polimerizasyonunda gözlenmez. Ortamda bulunan çözücü etkisiyle ortamın viskozitesi ilerleyen polimerizasyona rağmen düşük kalır ve tepkime ortamının karıştırılması kolay olur. Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), poli(akrilo nitril) (PAN), poli(vinil asetat) (PVAc), poli(akrilik asit) (PAA) ve poli(vinil pirolidon) (PVP) çözelti polimerizasyonu yöntemi ile üretilen polimerlerdir.

Çözelti polimerizasyonunun;

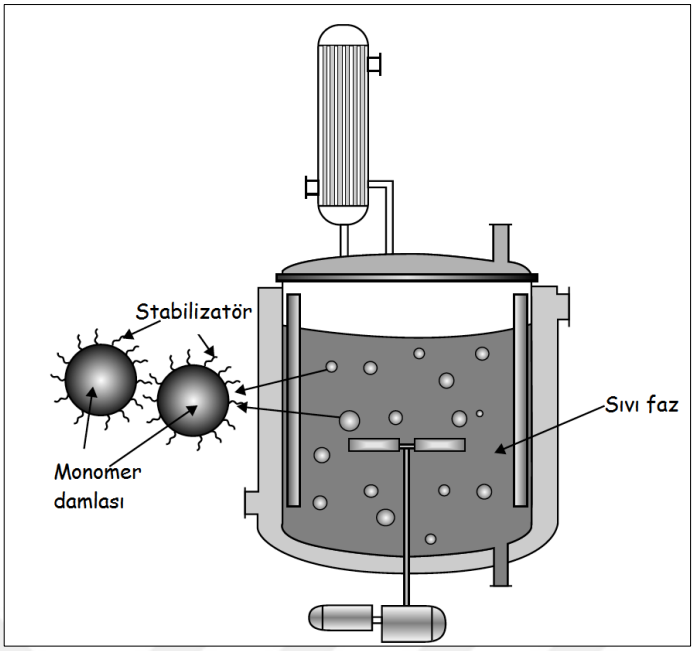
•Isı aktarımının kolaylığı,
•Viskozitesinin düşüklüğü,
•Sıcaklık kontrolünün kolaylığı,
•Ürünün doğrudan kullanım kolaylığı (boya, yapıştırıcı gibi),

gibi üstünlüklerinin yanında;

•Çözücüye zincir transferi (mol kütlesini düşürür),
•Çözücünün polimerden uzaklaştırılması (maliyeti yükseltir, ürün doğrudan kullanılmayacak ise bozunmaya neden olabilir),
•Çözücüden dolayı çevre kirliliği ve olumsuz sağlık etkilerinin oluşması, gibi eksiklikleri de vardır.

1.8.3. Süspansiyon polimerizasyonu

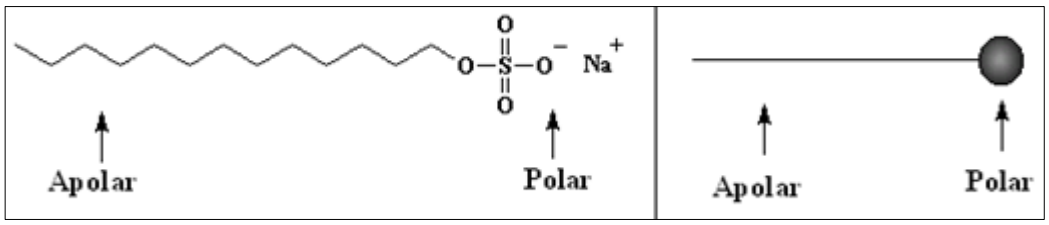
Süspansiyon polimerizasyonu; monomeri çözmeyen bir çözücü (genelde su) içerisinde, monomerin dağıtılıp asılı tutulması sırasında gerçekleştirilen polimerizasyon çeşididir. Süspansiyon polimerizasyonuna; süspansiyonunun kararlı olması ve oluşan polimer parçacıklarının birbirine yapışmaması için stabilizatör denilen kimyasallar katılır. Stabilizatör monomerin etrafını sararak monomer damlalarının kümeleşerek birleşmesini engeller. Mekanik karıştırma ile de damlaların birleşmesi engellenir. Ortama katılan başlatıcı monomer damlalarında çözünür ve polimerizasyon başlatıcının bulunduğu monomer damlalarında başlar. Polimerizasyon sonunda elde edilen granül polimer süzülerek ayrılır. Süspansiyon polimerizasyonu endüstride çok sık kullanılan bir polimerizasyon yöntemidir. Şekil 1.7'de süspansiyon polimerizasyonu ortamı ve monomer stabilizatör etkileşimi şematik olarak verilmiştir.



Şekil 1.7. Süspansiyon polimerizasyonu ortamı ve monomer damlaları

1.8.4. Emülsiyon polimerizasyonu

Emülsiyon ve süspansiyon polimerizasyonları, benzerlik gösteren iki farklı polimerizasyon yöntemidir. Emülsiyon polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu gibi çözücü ortamında gerçekleştirilen bir polimerizasyon yöntemidir. Süspansiyon polimerizasyonundan farkı, emülsiyon polimerizasyonunda monomer fazında değil çözücü fazında çözünen bir başlatıcının kullanılmasıdır. Emülsiyon polimerizasyonunda, ortamda; çözücü (genelde su), monomer, emülgatör (misel yapıcı) ve başlatıcılar bulunmaktadır. Polimerizasyonda monomerin; emülgatör ile çözücü içinde askıda kararlı halde kalması sağlanır. Askıda kalan bu yapıya misel denir. Emülgatörler bir ucu polar iken diğer ucu apolar olan moleküler yapılardır (Şekil 1.8). Bu moleküller polimerizasyon ortamında bulunan çözücünün polarlığına göre davranış gösterirler. Eğer çözücü polar özellik gösteriyor ise emülgatörün polar kısmı, apolar özellik gösteriyor ise emülgatörün apolar kısmı çözücüye dönük olacak şekilde sıralanır ve misel yapısını oluştururlar. Polimerizasyon uygun tepkime koşullarında misel içine difüzlenen monomer ve başlatıcıyla başlar. Misel içine difüz eden monomerlerle devam eder. Bu süre zarfındada miselde bir hacim artışı gözlenir. Şekil 1.9'da emülsiyon polimerizasyonu şematik olarak gösterilmiştir.

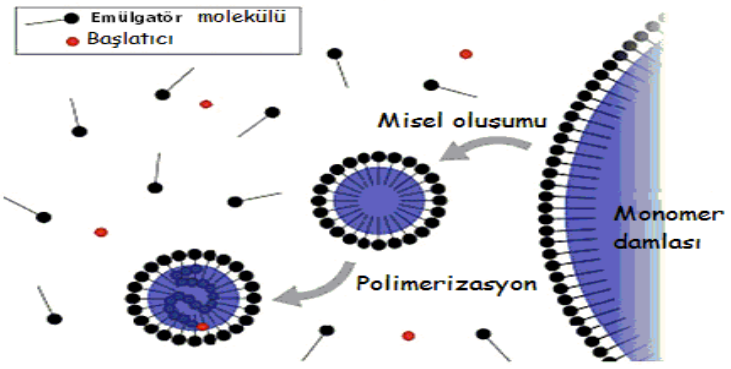


Şekil 1.8. Emülgatör olarak kullanılan sodyum lauril sülfat ve molekülün apolar polar uçları

Emülsiyon polimerizasyonunun ile diğer polimerizasyon yöntemlerine göre yüksek polimerizasyon hızı ve yüksek mol kütleli polimer eldesi mümkündür. Ayrıca bu polimerizasyon yönteminin;

- Isı aktarımının kolaylığı,
- Viskozitenin düşüklüğü,
- Sıcaklık kontrolünün kolaylığı,
- Ürünün doğrudan kaplama, yapıştırıcı ve boya olarak kullanılabilmesi,

gibi üstünlükleri de vardır. Ancak, emülsiyon polimerizasyonunda emülgatörün varlığı emülsiyon polimerinin saflığını bozan bir etkendir.

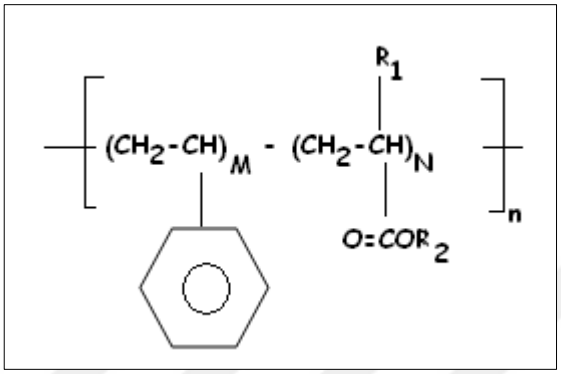


Şekil 1.9. Emülsiyon polimerizasyonu

1.9. Stiren-Akrilat Kopolimerleri

Stiren-Akrilat kopolimerleri, endüstiride yaygın olarak kullanılan kopolimerlerden biridir. Beyaz, süt kıvamında emülsiyon halinde elde edilirler. Kullanılan akrilatın çeşidine bağlı olarak dayanıklılık, tokluk, optik özellik, UV dayanımı, yapışkanlık, renk tutma özellikleri göstermektedir. Stiren akrilat kopolimerinde hidrofobiklik ve mekanik dayanım özelliklerini stiren monomeri sağlarken, yüzeye yapışma ve

elastikiyet özelliklerini akrilat monomeri sağlamaktadır. Bu kopolimerler, kâğıt ve selüloz sanayisinde, yapıştırıcılarda, otomobil, sanayi ve deniz boyalarında, inşaat sektöründe yalıtım malzemesi ve koruyucu olarak, ev aletlerinde, tekstil ve deri gibi pek çok alanda kullanım olanağı bulmaktadırlar. Stiren-akrilat kopolimerine ait genel kimyasal yapı Şekil 1.10.'da verilmiştir.



Şekil 1.10. Stiren-akrilat kopolimeri kimyasal yapısı

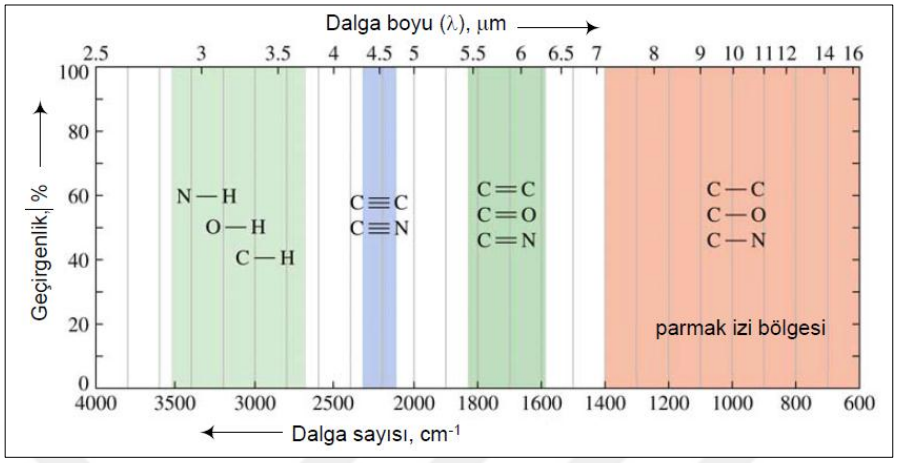
1.10. Kullanılan Karakterizasyon Yöntemleri

1.10.1. Emülsiyon örneğine uygulanan karakterizasyon yöntemleri

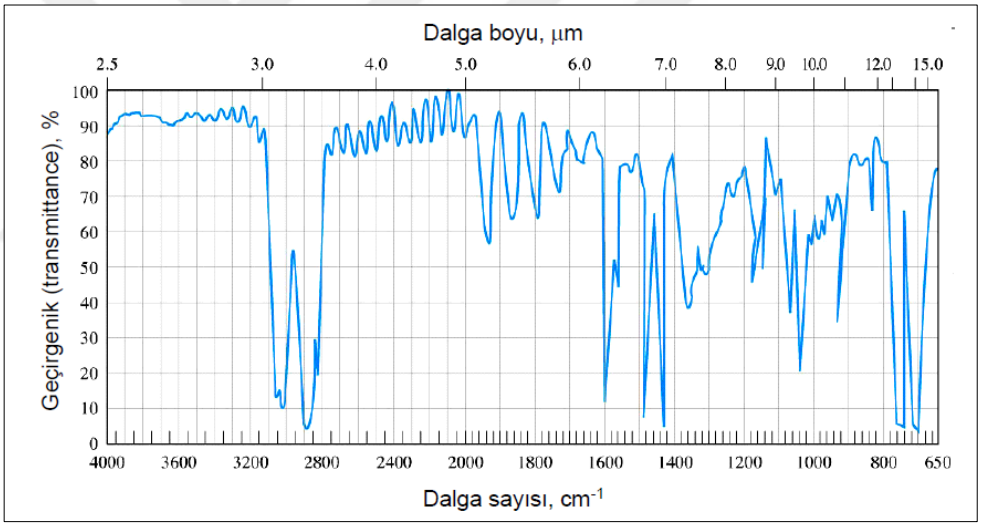
1.10.1.1. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR)

Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR), molekül içindeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında kullanılan spektroskopik analiz yöntemidir. FTIR kullanılarak kimyasal konsantrasyon, kompozisyon, konformasyon ve kimyasal yapı içindeki fonksiyonel gruplar gibi pek çok kalitatif ve kantitatif bilgi elde etmek mümkündür. Molekülleri oluşturan atomlar infrared ışını ile etkileştiklerinde çeşitli titreşim hareketleri gerçekleştirirler. Bu titreşim hareketleri bağlarda gerilme ve eğilme hareketlerinin oluşmasını sağlar. Bir molekülün infrared ışımasını soğurabilmesi için dipol momentinde bir değişim olması gerekmektedir. Molekül üzerine gönderilen infrared ışımasının frekansı molekülün titreşim frekansına eşit olduğu zaman infrared ışımanın fonksiyonel grup tarafından soğrulması gerçekleşir. FTIR spektrumunda 3600-1500 cm^{-1} aralığı fonksiyonel grup bölgesi, 1500-600 cm^{-1} arası ise moleküle özel küçük yapısal değişiklikleri veren parmak izi bölgesi olarak adlandırılan bant aralığıdır. Şekil 1.11.'da FTIR spektrumunun dalga sayısına bağlı

olarak bölümleri gösterilmiştir. Şekil 1.12.'de ise polistrenin FTIR spektrumu örnek olarak verilmiştir.



Şekil 1.11. FTIR spektrumunun bölümleri



Şekil 1.12. Polistirenin infrared spektrumu

1.10.1.2. Katı madde miktarı tayini

Katı madde miktarı tayini yöntemiyle, herhangi bir çözelti içerisinde bulunan katı madde miktarı hesaplanmaktadır. Katı madde miktarı tayini, etüvde kurutulan malzemenin, belirli bir sıcaklıkta içerdiği suyun uçurulması ve ağırlık kaybına bağlı olarak, kuru madde miktarının hesaplanması yöntemi ile yapılmaktadır[13]. Yaklaşık 2 gram numune kurutma kabında 0,001 g hassasiyetinde tartılarak kütlesi (M) belirlenir. Tartılan numune önceden (105 ± 3)°C ısıtılmış etüve yerleştirilir. Etüvde 2 saat bekletilir ve hemen ardında tartılarak kalan kütle (R) kaydedilir.

Aşağıdaki Denklem (1.1) kullanılarak, % katı madde miktarı hesaplanır.

$$X = \frac{R}{M} \times 100 \quad (1.1)$$

Burada:

R: Kalan katı madde kütlesi, g

M: Numune kütlesi, g

X: Katı madde miktarı (kütlece), %'dir.

1.10.1.3. İyonik karakter tayini

İyonik karakter tayini, kimyasal maddelerin iyonik yapılarını ve miktarlarını analiz etme yöntemidir. Parçacık yük detektörü adı verilen bir cihaz kullanılarak ölçümler yapılmaktadır. Şekil 1.13'de parçacık yük dedektörü cihazı gösterilmektedir. İyonik yükün ölçülmesi için örnek malzemenin tartımı alınarak ölçüm hücresine konulur ve pH metre probu hücreye yerleştirilir. Cihaz açıldıktan sonra hücrenin içinde salınan piston yüksek bir akış hızı yaratır. Karşıt yüke sahip bir polielektrolit ile (yük katyonik ise PES-Na ile, anyonik ise Poli-DADMAC kullanılır) sıfır yük noktası elde edilene kadar titrasyon yapılır .



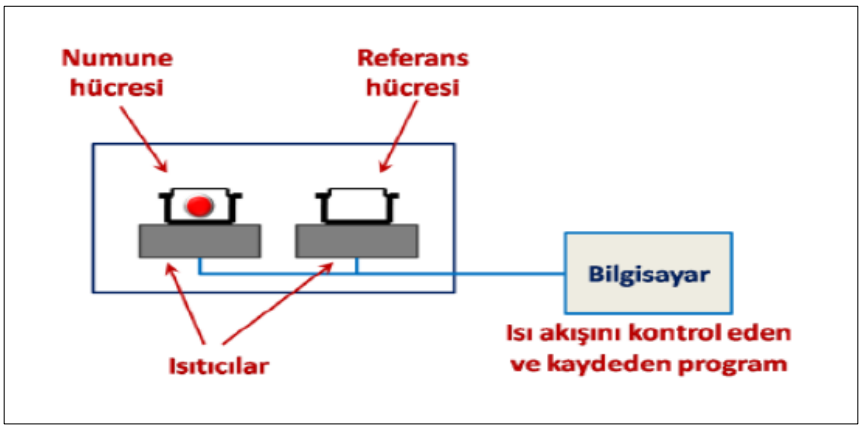
Şekil 1.13. Parçacık yük detektörü cihazı

1.10.1.4. pH tayini

pH bir çözeltinin ne kadar kuvvetli asit ya da baz olduğunu ifade eder. Bir maddenin pH değeri hidrojen iyonu [H^+] ile hidroksil iyonunun [OH^-] derişimlerinin logaritmik oranına bağlıdır. pH metre ile pH ölçümü yapılırken, numunenin belirli derişimde olacak şekilde sulu çözeltisi hazırlanır. Elektrod pH'ı ölçülecek numuneye daldırılarak dengeye gelene kadar beklenilir, sonra dijital göstergeden pH değeri okunur .

1.10.1.5. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ısıl geçişler ve ısı kapasitesi gibi özelliklerin karakterize edilmesinde kullanılan bir tür ısıl analiz yöntemidir**.** DSC analizi ile cam geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m), kristalleşme sıcaklığı (T_c), erime entalpisi, yüzde kristallinite değeri (% Xc), özgül ısı kapasitesi, ısıl kararlılık ve tepkime kinetiği gibi ölçümler yapılabilir ya da hesaplanabilir. Belirlenen sıcaklık aralığında sabit ısıtma veya soğutma hızında (^oC/dak), örnek ve referans malzemelerin sıcaklıklarının aynı tutulması için gerekli olan ısı enerjisinin zamana veya sıcaklığa göre kaydedilmesi şeklinde ölçümler alınır (Şekil 1.14).



Şekil 1.14. DSC cihazında referans ve örnek yerleştirme hazneleri

Ekzotermik bir tepkimede sıcaklık-ısı akısı DSC grafiğinde, alta kalan alan analiz sırasında absorplanan veya açığa çıkan ısı ile doğru orantılı iken, pik yüksekliği de tepkime hızı ile doğru orantılıdır. ΔH pozitif ise, numune hücresine ısı gönderilirken pozitif bir sinyal gözlenir. ΔH negatif ise, negatif bir sinyal gözlenir. DSC'de numune ile referans ısı akısı arasındaki fark kullanılarak DSC termogramı elde edilir. Şekil 1.15'de örnek bir DSC termogramı verilmiştir.



Şekil 1.15. Örnek bir DSC termogramı

Şekil 1.15'de DSC grafiğinde, camsı geçiş, kristalizasyon, erime , çapraz bağlanma ve oksidasyona ait karakteristik eğriler görülmektedir. Tamamen amorf yapıdaki polimerlerin DSC termogramlarında, morfolojilerinde herhangi bir kristal yapı bulunmadığı için kristalizasyon veya erime eğrileri gözlenmemektedir. Amorf yapıdaki örneklerin DSC termogramlarında sadece camsı geçiş sıcaklığı gözlenmektedir. Camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ikinci dereceden bir geçiş olup, örneğin ısıtma hızı ile değişen bir değerdir.

1.10.1.6. Termal gravimetrik analiz (TGA)

Termal Gravimetrik Analiz (TGA), numune kütlesinin sıcaklık değişiminden nasıl etkilendiğini analiz eden yöntemdir. TGA'da analiz; genellikle numunenin belli bir sıcaklık değerine kadar sabit ısıtma hızıyla ısıtılması ya da sabit bir sıcaklıkta tutulması ile yapılır. Bu süre boyunca numune kütlesindeki değişim hassas bir terazi tarafından ölçülür ve kütledeki değişimin sıcaklığa karşı grafiği oluşturulur. TGA analizlerinde reaktif, inert ya da oksidasyonu sağlayan atmosfer koşulları oluşturularak yine sıcaklığa karşı kütledeki değişim analiz edilebilir.

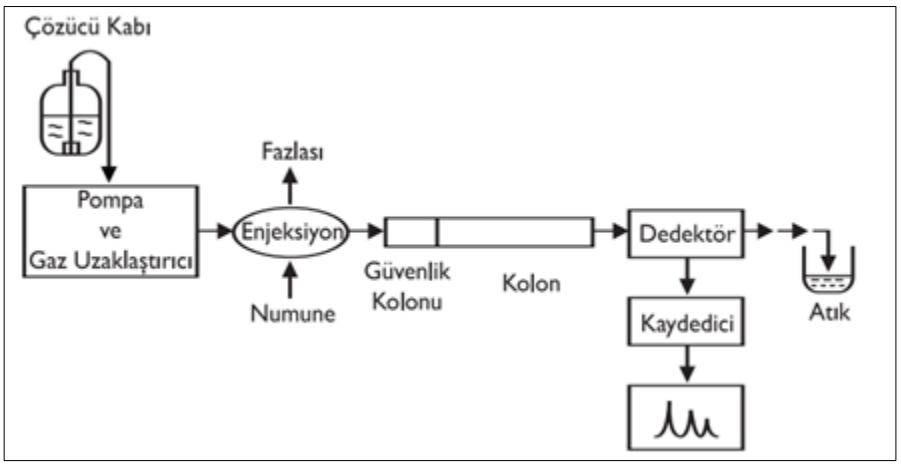
1.10.1.7. Kalıntı monomer analizleri

Polimer üretiminde, polimerizasyon gerçekleştirildikten sonra reaksiyon ortamında tepkimeye girmeden kalan monomerler bulunabilmektedir. Ortamda bulunan bu momomerlere kalıntı monemer adı verilir. Kalıntı monomerlerinin miktarının istenen seviyenin üstünde olması polimerizasyon tepkimesinin verimsizliğinin bir göstergesidir. Ayrıca insan sağlığı içinde sorun teşkil edebilecek bir durumdur [14]. Kalıntı monomer analizleri genellikle gaz kromatografisi (GC) ya da yüksek basınçlı

sıvı kromatografisi(HPLC) kullanılarak yapılır. Emülsiyon polimerizasyonuyla polimer malzeme üretiminde kalıntı monomer miktarlarının hesaplanması için D4827-03 (2009) ASTM standardına mevcuttur. Kağıt ve selüloz sanayinde yüzey tutkallama kimyasalları için kalıntı monomer miktarının 1000 ppm'i aşmaması istenmektedir.

1.10.1.8. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC)

Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), analiz edilecek olan malzemeyi boyutlarına göre ayıran bir çeşit büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) metodudur. Jel geçirgenlik kromatografisi numunenin sıvı bir çözücüyle çözünüp (hareketli faz) içinde bulunduğu çözücüyle beraber özel dolgulu bir kolon (sabit faz) içinden geçirilerek numuneyi molekül boyutlarına göre ayrıştıran bir yöntemdir. Şekil 1.16 GPC cihazının şematik gösterimi verilmiştir. Kolon içinde hareketli faz veya numune ile tepkimeye girmeyen çeşitli boyutlarda gözeneği olan genellikle polistiren-divinilbenzen gibi çapraz bağlı organik jeller kullanılmaktadır. Hareketli fazda çözünmüş olan numune kolon içinden geçerken dolgu maddesindeki gözenekli yapılara girecek kadar küçük boyutta ise kolondan çıkışı gecikir. Numune içinde moleküllerin boyutu ne kadar küçük olursa gözeneklerden geçiş süresi o kadar artmaktadır. Yani büyük çaptaki moleküller kolondan önce çıkarken, küçük moleküller kolondan daha geç çıkmaktadır. Boyutlarına göre ayrıştırılan numune daha sonra çeşitli dedektörlerden geçirilerek sinyaller elde edilir ve bu sinyaller elde edildiği dedektöre göre işlenerek, numunenin molekül kütlesi ve molekül kütlesi dağılımı tayini yapılır[15]. Polimerleri karakterize ederken molekül kütlesinin yanında molekül kütlesi dağılımını ifade eden polidispersite indeksi ya da heterojenlik indeksi (PDI) tanımı da kullanılır. Polimer zincirleri farklı uzunluklarda olabilirler. Dolayısıyla her polimer zincirinin kütlesi aynı olmaz. Bir polimerin PDI değeri, polimer numunesinin ağırlıkça ortalama molekül kütlesinin, sayısal ortalama molekül kütlesine bölünmesiyle elde edilir[16]. PDI en az bir değerini alabilir. PDI değeri bir ise polimer zincirlerinin hepsinin uzunluklarının yani kütlesinin aynı olduğunun anlamına gelir. PDI değeri birden uzaklaştıkça polimer zincirleri arasındaki kütle farkı artar.



Şekil 1.16. GPC cihazının şematik gösterimi

1.10.1.9. Parçacık boyutu ve dağılımı analizi

Malzemelerdeki dayanıklılık, kimyasal reaktiflik, opaklık, akışkanlık gibi özellikler malzemelerin tanecik boyutlarına bağlıdır. Küçük parçacıkların boyutlarını ölçmek için dinamik ışık saçılmasıyla elde edilen sinyaller Mie teorisi kullanılarak hesaplanılır. Mie teorisi, ışığı saçan paçacıklar ile ışığın dalga boyu arasında bağıntı kuran bir teoremdir. Mie teorisini kullanabilmek için hem örneğin hem de ortamın kırılma indislerinin bilinmesi gerekmektedir[17]. Sıvı içerisinde dağıtılmış katı parçacıkları, emülsiyonlardaki misellerin, toz parçacıkların boyut analizleri kolaylıkla yapılabilmektedir[18]. Parçacık boyutunda da parçacık boyutlarının dağılımını ifade eden parçacık boyut dağılımı (PDI) ifadesi kullanılmaktadır. PDI değeri, molekül kütlesi dağılımında kullanılan PDI değerinden farklı olarak sıfırdan başlamaktadır. PDI, parçacık boyutu dağılımında 0,1'den az olan parçacıklar için monodipers bir dağılımdan söz edilirken, 0,1-0,25 arasında olduğunda monodisperse yakın, dar bir dağılımdan bahsedilir. PDI değeri 0,5'in üzerinde olduğunda ise, daha geniş çaplı bir parçacık boyutu dağılımı elde edilir[19,20]. Parçacık boyutu ve dağılımı analizleri için kullanılan cihaz Şekil 1.17 de verilmiştir.

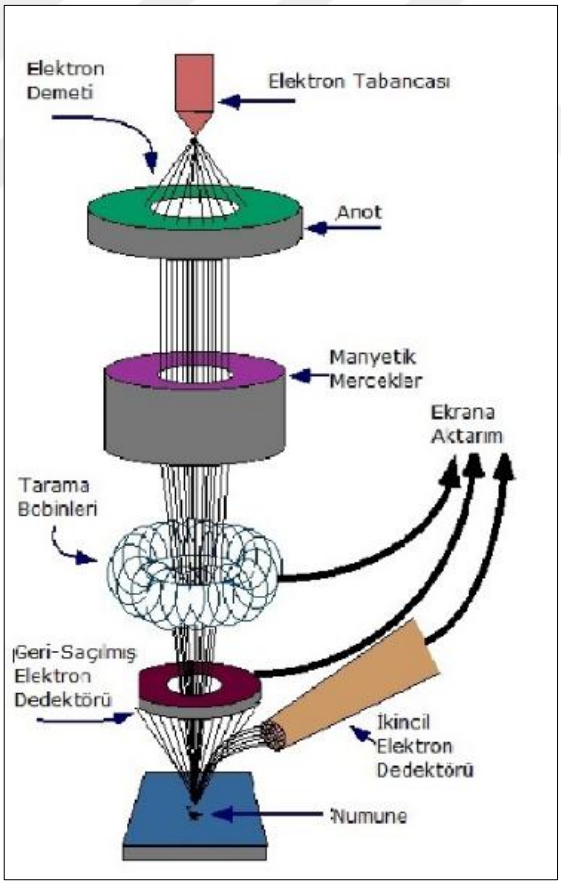


Şekil 1.17. Parçacık boyutu ve dağılımı analiz cihazı

1.10.2. Kopolimer örnekleri ile kaplanan kağıtlara uygulanan analizler

1.10.2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

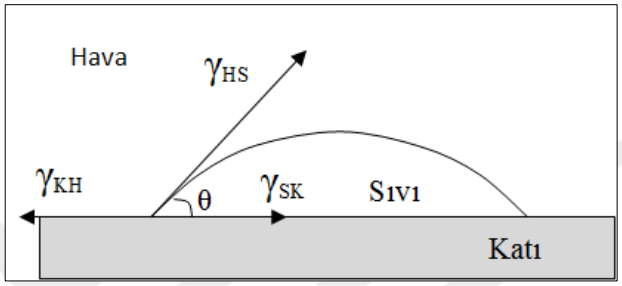
Taramalı elektron mikroskobu (SEM), odaklanmış elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak görüntü elde eden bir tür elektron mikroskobudur. Mikroskobun elektron tabancasından çıkan elektronlar yönlendirilip ve odaklandırılarak numune yüzeyindeki atomlarla etkileşerek farklı sinyaller üretir. Bu sinyaller işlenerek numune yüzeyinin topografi ve kompozisyon hakkında bilgiler veren görüntüler oluşturulur. Şekil 1.18'de SEM cihazının çalışma mekanizması şematik olarak gösterilmektedir. SEM cihazı ile incelenecek örneklerden görüntü elde edilebilmesi için örneğin elektriği iletmesi gerekir. Elektriği iletmeyen örneklerin yüzey, analizi için örneklerin analizden önce iletken bir malzeme (altın, paladyum, vb.) ile kaplanması gerekir [21].



Şekil 1.18. SEM cihazının çalışma mekanizması [22]

1.10.2.2. Temas açısı analizleri

Katı bir yüzey üzerine bir damla sıvı damlatılırsa, sıvı iyice yayılabilir veya bir damla şeklinde kalabilir. Bu durumda katı yüzeyi ile sıvı arasındaki etkileşimden kaynaklanır. Bu etkileşim katı ile sıvı arasında meydana gelen temas açısı (contact angle) ile gösterilebilir. Temas açısı, bir sıvı damlasının katı yüzeyi ile oluşturduğu açı olarak tanımlanır. Şekil 1.19'da katı yüzeyinde temas açısı oluşturan sıvı örneği görülmektedir.



Şekil 1.19. Temas açısının (θ) bulunması

Bir sıvı ile bir katı yüzeyi arasındaki temas açısı 0° ile 180° arasında olabilir. 0° tamamen ıslanmayı, 180° de hiç ıslanma olmadığını göstermektedir. Temas açısının büyüklüğü, sıvının katı yüzeyindeki dağılımına bağlıdır. Açının büyüklüğü aynı zamanda katı ile sıvı arasındaki etkileşmenin az olduğunu gösterir. Katı yüzey kısmen ıslanıyorsa, $0°<\theta<180°$'dir. Katılar su ile ıslandığı zaman, katının içinde bulunan hava, su ile yer değiştirir. Bir katı yüzeyi üzerine su damlatıldığında, katı yüzeyi üzerinde üç kuvvet görülür. Bunlar,

γ_{SK}, Sıvı-Katı arasındaki yüzey gerilimi,

γ_{HS}, Hava-Sıvı arasındaki yüzey gerilimi,

γ_{KH}, Katı-Hava arasındaki yüzey gerilimidir.

Buradan Denklem (1.2) kullanılarak θ, temas açısı bulunur [23].

$$\cos\theta=\frac{\gamma_{KH}-\gamma_{SK}}{\gamma_{HS}} \qquad (1.2)$$

1.10.2.3. Cobb testi

Cobb testi kağıt, karton ve mukavvanın su emiciliğini belli standartlar altında ölçen basit bir ölçüm yöntemidir. Test için, standart test alan çapı 112 mm., su derinliği 10 mm. ve su hacmi 100 ml. olarak kullanılır. Bu test cihazı ile ISO 535, DIN-EN 20535, TAPPI T-441 standartlarına göre ölçüm yapılabilmektedir. Cobb değeri ne kadar küçükse kağıdın su emiciliği o kadar azdır. Cobb test cihazı Şekil 1.20'de verilmiştir.



Şekil 1.20. Cobb test ekipmanı

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Literatürde stirenin farklı akrilat türleri ile polimerlerinin geliştirilmesi ve karakterizasyonu üzerine çeşitli çalışmalar mevcuttur. Bunlardan bazıları;

Peng vd. (2004) tarafından yapılan bir çalışmada, polimer emülsiyonu ve bu emülsiyonun kağıt lifleri ile etkileşime odaklanılmıştır. Metil metakrilat ve butil metakrilat'ın farklı bileşimlerde kopolimerleri sentezlenerek kağıt üzerine uygulaması yapılmıştır. Sentezlenen emülsiyonların kağıt yüzeyinin özelliklerine etkisi ve kağıdın suya karşı direnci; emülsiyonların parçacık boyutu, sentezde farklı emülgatör kullanımı ve camsı geçiş sıcaklığı arasındaki ilişki araştırılmıştır. Katyonik emülgatörler kullanılarak hazırlanan emülsiyonler kağıda uygulandığında kağıdın su emiciliğini azaltmıştır. Bu çalışmada film oluşma işleminde T_g sıcaklığının ve parçacık boyutunun etkisinin büyük olduğu görülmüştür [24].

Shao-Xiang Li vd. (2010) tarafından yapılan çalışmada emülsiyon polimerizasyonuyla stiren-butilakrilat ve stiren-metil metakrilat kopolimerleri başlatıcı miktarları, emülgatör miktarları ve karıştırma hızı değiştirilerek sentezlenmiş. Monomer dönüşümü ve camsı geçiş sıcaklığı değişimlerinin etkisi incelenmiştir. Sentezlenen emülsiyonların camsı geçiş sıcaklığının yüksek monomer dönüşümünde hesaplanan teorik camsı geçiş sıcaklığı değerlerine yakın olduğunu görülmüştür[25].

Xiang vd.(2009) tarafından bir diğer çalışmada ise emülsiyon polimerizasyonunda katyonik setil trimetilamonyum bromid emülgatör olarak kullanılarak stiren-butil akrilat kopolimeri, kesikli ve yarı kesikli reaktörlerde sentezlenmiş. Monomer dönüşümü, parçacık boyutu ve dağılımı, iyonik değer, emülsiyonun yüzey gerilimi; değişik miktarlarda setrimonyum bromür beslemeleri ile elde edilen emülsiyonlarla karşılaştırılmış ve iyonik değer ile emülsiyonun yüzey geriliminin setrimonyum bromür beslemesi ile doğrudan ilişkisi olduğu sonucuna varılmıştır[26].

Xiuhua Y. vd.(2013); stiren / bütil akrilat / stearil metakrilat / dimetilamino etilmetakrilat / epiklorohidrin monomerlerini kullanılarak yaptıkları çalışmada, epoksi ve kuaterner amonyum gruplarının ikisini de içeren terpolimerlerde tutkalın kağıda yapışmasının önemli ölçüde arttığını gözlemlemişlerdir. Çalışmada, çapraz bağlı katyonik polimerler emülsiyon polimerzasyonu ile sentezlenmiştir. Katyonik polimer emülsiyonlarının kağıt yüzeyine uygulanmasından sonra su direnci, yüzey dayanımı, patlama mukavemeti, beyazlık ve çekme direnci özellikleri incelenmiştir. Monomer içeri ve oranlarının başlatıcı tip ile emülsiyonu ve yüzey tutkallamasını önemli ölçüde etkilediği bulunmuştur[27].

Deng vd. (1999) çalışmalarında etanol çözücü ortamında çözelti polimerizasyonu kullanılarak Viniylbenzyl trimethyl-ammonium chloride (VBTMAC) ile stirenin kopoimerizasyonu gerçekleştirilmiş. Başka bir polimer sentezinde emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu yöntemi kullanılarak su ortamında stiren ile vinylbenzyl chloride kopolimeri üretilmiştir. Daha sonrada bu kopolimerin zinciri üzerindeki vinylbenzyl chloride grupları, trimethylamine ile tepkimeye sokularak Viniylbenzyl trimethyl-ammonium chloride (VBTMAC) dönüşmesi sağlanmıştır. İki farklı üretim metodu ile üretilen VBTMAC ile stirenin kopolimerlerinin; polimer yapısının farklı olduğu, buna bağlı olarak da çözünürlük ve kolloidal özelliklerinin suda farklılık gösterdiği tespit edilmiştir. Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile hazırlanan kopolimerde kısmi çapraz bağlanmalar bulunmuştur [28].

Jing vd.(2012) emülsiyon polimerizasyonu ile sentezledikleri stiren-butil akrilat kopolimerini katyonik asetillenmiş nişastaya, demir sülfat hidrojen peroksit redoks başlatıcı ile aşılaşmışlar ve kağıt yüzey tutkallama malzemesi olarak kullanmışlardır. Kağıda uygulamasını katyonik patetes nişastası ve aşısız katyonik asetillenmiş nişasta ile kendi ürettikleri aşılı katyonik asetillenmiş nişastayı kullanarak karşılaştırmışlar ve kağıdın su emiciliğinin, patlama mukavemetinin önemli iyileştirmeler sağladığını belirlemişlerdir. Sonuçlarını ayrıca temas açısı ölçümleri ile de desteklemişlerdir [29].

Sauzedde vd.(1996) stiren ve iki farklı amino içeren aminoetil metakrilat hidroklorid ve vinil benzil amin hidroklorid , 2,2'azobis (2-amidinopropan) dihidroklorür başlatıcısı kullanılarak, emülsiyon polimerizasyonu ile kopolimerler sentezlenmiş.

Parçacık boyutlarının amino içeren monomerlerin konsantrasyonun artışına bağlı olarak arttığını tespit etmişlerdir [30].

Yuanfeng vd. (2012) yaptıkları çalışmada katyonik emülgatör ve başlatıcı kullanılarak emülsiyon polimerizasyonu ile katyonik stiren/metil metakrilat ve stiren/ 2-etil hekzil akrilat kopolimerleri sentezleyerek, selüloz liflerin yüzeyine uygulamışlardır. Katyonik dörtlü amoyun tuzlarının anyonik yüklü selüloz lif yüzeylerine kuvvetli bir şekilde tutunduğu ve homojen bir şekilde dağıldığı saptanmışlardır [31].

Isabel vd. (2007) farklı yüzey tutkallama malzemelerinin kullanarak kağıdın yazı kalitesinin nasıl etkilendiğini araştırmışlardır. Bu çalışmada temas açısı ölçümlerinin kağıdın baskı kalitesinin kontrolünde uygun bir araç olduğu sonucuna varılmıştır [32].

Giovane vd.(2011) tarafından yapılan bir çalışmada emülsiyon polimerizasyonunda kesikli reaktör kullanımı sırasında emülgatör besleme hızını değiştirerek stiren/butil akrilat sentezlenmiştir. Farklı emülgatör besleme hızı kullanılarak elde edilen emülsiyonların viskozite ve parçacık boyutu dağılımları karşılaştırılmış. Dar bir parçacık boyutu dağılımında ve düşük bir viskozite sağlanarak yüzde katı miktarı %64'de kadar çıkarılmış ve matematiksel modelleme yapılmıştır [33].

Wilberth vd. (2009) tarafından emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenen 96, 72 ve 61 nm paçacık boyutlarındaki üç farklı polistiren emülsiyonları ile yine emülsiyon polimerizasyonu kullanılarak sentezlenen 204 nm boyutundaki Stiren/butil akrilat kopolimeri emülsiyonu ile ağırlıkça 0:100, 10:90, 30:70, 50:50 ve 100:0 olacak şekilde karıştırılmıştır. Bu karışımların oluşturdukları filmlerin mekanik ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Polistirenin emülsiyonunun miktarı arttıkça ve parçacık boyutu küçüldükçe çekme dayanımının, Young modülünün, filmin sertliğinin ve dinamik mekanik analizde elde edilen depo modülünün arttığı gözlenmiştir [34].

Zuıfang vd (2000) tarafından [2,2'-azobis (2-methylpropionamidine)] dihydrochloride ve potasyum persufat başlatıcılarıyla stiren monomeri ve MATMAC, MAPTAC, MAPTAC, DADMAC katyonik monomerleri kullanılarak emülsiyonu polimerizasyonuyla 70 ^{0}C sıcaklıkta kopolimerler sentezlenmiştir. VBTMAC ve MATMAC katyonik monomerlerinin DACMAC monomerine göre stiren ile kopolimer yapmaya daha yatkın olduğunu tespit etmişlerdir. VBTMAC'lı kopolimerlerinin potasyum persufat başlatıcıda daha geniş parçacık boyutuna ulaştığı gözlenmiştir [35].

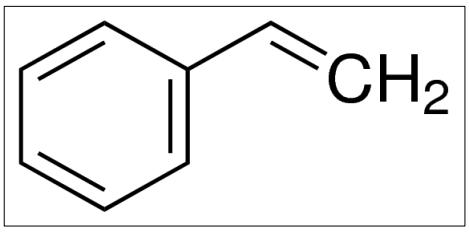
3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Yapılan deneysel çalışmalarda; monomer olarak stiren, 2-etil hekzil akrilat, butil akrilat ve katyonik monomer olarak, diallyldimethyl ammonium chloride (DADMAC), [2-(methacryloyloxy)ethyl] trimethyl-ammonium chloride (MATMAC), [3-(methacryloylamino)propyl]-trimethyl ammonium chloride (MAPTAC) ve (Viniylbenzyl) trimethyl-ammonium chloride (VBTMAC), başlatıcı olarak, 2,2'-Azobis (2-methylpropionamidine) dihydrochloride, emülgatör olarak dört farklı çeşit farklı oleyl amine polyethylene glycol ether ve pH ayarlaması için asetik asit kullanılmıştır.

3.1.1. Stiren

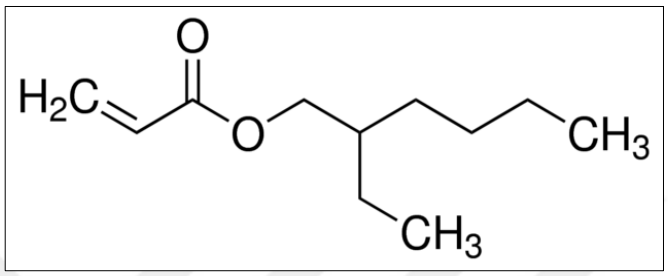
Polimerizasyon tepkimelerinde kullanılan stiren Soditaş A.Ş.'den temin edilmiştir. Stiren; etilbenzen, vinilbenzen, fenileten olarakta bilinen kapalı formülü C_8H_8 olan oda sıcaklığında sıvı olarak bulunan açık sarı renkte, keskin kokulu organik bir birleşiktir. Molekül kütlesi 104.14 (g/mol)'dir. Stiren ait molekül yapısı Şekil 3.1'de verilmiştir. Stiren monomeri, polistiren üretiminde, SBR, ABS ve SAN polimerleri, boya ve kopolimer üretiminde gibi yaygın olarak kullanılmaktadır [36].



Şekil 3.1. Stiren molekül yapısı

3.1.2. 2-Etil hekzil akrilat

Polimerizasyon tepkimelerinde kullanılan 2-etil hekzil akrilat Soditaş AŞ.' den temin edilmiştir. Kapalı formülü $C_{11}H_{20}O_2$'dir. Karakteristik keskin bir kokuya sahip olan bu akrilat türü, sarımtırak renktedir ve oda sıcaklığında sıvı halde bulunan organik bir bileşiktir. Molekül kütlesi 184,28 g/mol'dür. 2-Etil hekzil akrilata ait molekül yapısı Şekil 3.2'de verilmiştir.

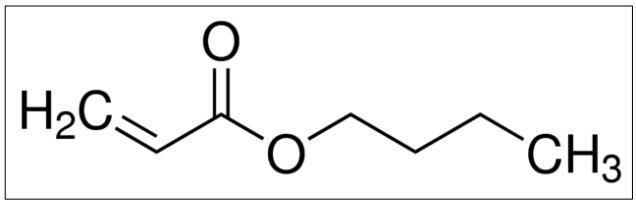


Şekil 3.2. 2-Etil hekzil akrilatın molekül yapısı

2-Etil hekzil akrilat, akrilik asit ve bunların tuzları, maleik asit esterleri, vinil asetat, vinil klorür, viniliden klorür, stiren, bütadien ile kopolimer oluşturabilir. Organik ve inorganik bir çok birleşik ile katılma reaksiyonu verebilir [37].

3.1.3. Butil akrilat

Polimerizasyon tepkimelerinde kullanılan butil akrilat Soditaş AŞ.' den temin edilmiştir. Kapalı formülü $C_7H_{12}O_2$'dir. Karakteristik çok keskin bir kokuya sahip olan bu akrilat türü, sarımtırak renktedir ve oda sıcaklığında sıvı halde bulunan organik bir bileşiktir. Molekül kütlesi 128.17 g/mol'dür. Butil akrilata ait molekül yapısı Şekil 3.3'de verilmiştir.

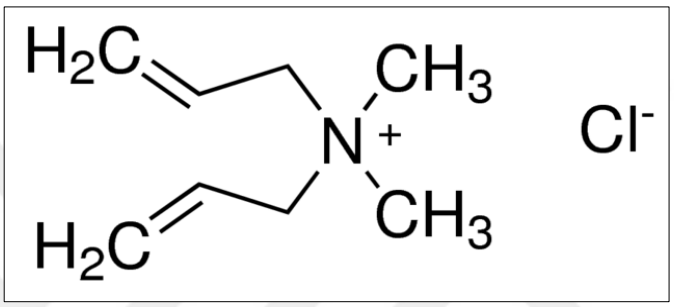


Şekil 3.3. Butil akrilatın molekül yapısı

Bütil akrilat'ın boyalar, dolgu macunları, kaplamalar, yapıştırıcılar, yakıt uygulamaları, tekstil, plastiklerde yaygın kullanımı mevcuttur.

3.1.4. Diallyldimethylammonium chloride (DADMAC)

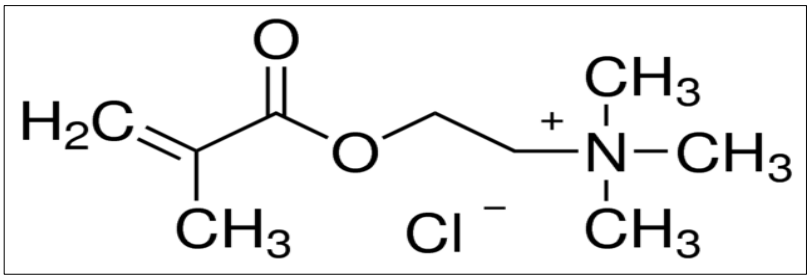
Polimerizasyon tepkimelerinde kullanılan diallyldimethylammonium chloride Sigma-Aldrich'den %65 sulu çözelti halinde temin edilmiştir. Kapalı formülü $C_8H_{16}NCl$'dir Molekül kütlesi 161.67 g/mol'dür. Diallyldimethylammonium chloride ait molekül yapısı Şekil 3.4'de verilmiştir. Polielektrolitlerin üretiminde kullanılan bir monomerdir. Atık su arıtma ve kağıt endüstrisinde uygulamaları mevcuttur. İnce kum, kil, yosun, bakteri gibi inorganik ve organik partiküllerin topaklaşıp çökmesine sebep olur [38].



Şekil 3.4. Diallyldimethylammonium chloride molekül yapısı

3.1.5. [2-(Methacryloyloxy)ethyl] trimethylammonium chloride (MATMAC)

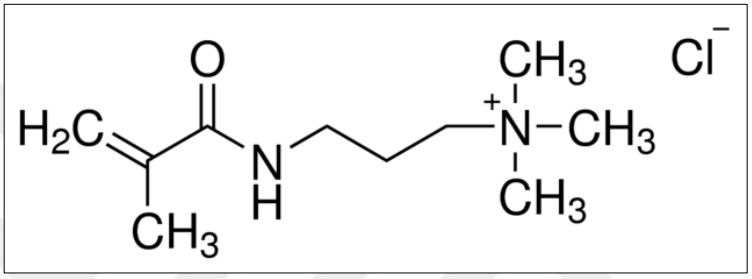
Polimerizasyon tepkimelerinde kullanılan [2-(Methacryloyloxy)ethyl] trimethylammonium chloride, Sigma-Aldrich'den %80 sulu çözelti halinde temin edilmiştir. Kapalı formülü $C_9H_{18}NO_2Cl$'dir. Molekül kütlesi 207.70 g/mol'dür. [2-(Methacryloyloxy)ethyl] trimethylammonium chloride ait molekül yapısı Şekil 3.5'de verilmiştir. Polielektrolitlerin üretiminde kullanılan bir monomerdir.



Şekil 3.5. [2-(Methacryloyloxy)ethyl] trimethylammonium chloride molekül yapısı

3.1.6. [3-(Methacryloylamino)propyl]-trimethyl ammonium chloride (MAPTAC)

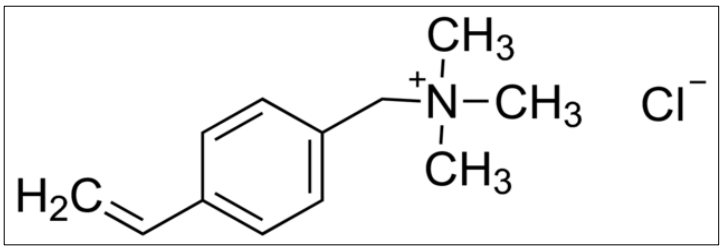
Polimerizasyon tepkimelerinde kullanılan [3-(Methacryloylamino)propyl]-trimethyl ammonium chloride, Sigma-Aldrich'den %50 sulu çözelti halinde temin edilmiştir. Kapalı formülü $C_{10}H_{21}ClN_2O$'dir. Molekül kütlesi 220.74 g/mol'dür. [3-(Methacryloylamino)propyl]-trimethyl ammonium chloride ait molekül yapısı Şekil 3.6'de verilmiştir. Polielektrolitlerin üretiminde kullanılan bir monomerdir. İlaç salınımı, süper emici hidrojeller üretiminde kullanılır [39].



Şekil 3.6. [3-(Methacryloylamino)propyl]-trimethyl ammonium chloride molekül yapısı

3.1.7. Viniylbenzyl trimethyl-ammonium chloride (VBTMAC)

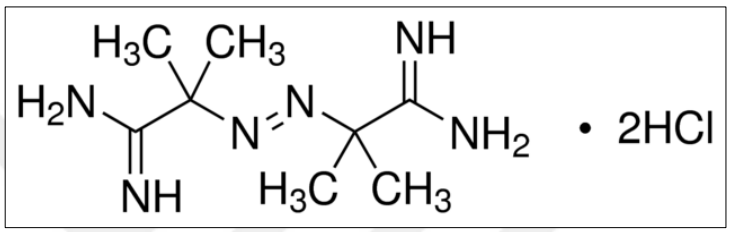
Polimerizasyon tepkimelerinde kullanılan viniylbenzyl trimethyl-ammonium chloride, Sigma-Aldrich'den katı toz halinde temin edilmiştir. Molekül kütlesi 211.73 g/mol'dür. Kapalı formülü $C_{12}H_{18}ClN$'dir. Viniylbenzyl trimethyl-ammonium chloride'in trimetilamonyum fonksiyonel grubunun varlığı sudaki çözünebilirliğini arttırmaktadır[40]. Viniylbenzyl trimethyl-ammonium chloride'ın molekül yapısı Şekil 3.7'de verilmiştir. Polielektrolitlerin üretiminde kullanılan bir monomerdir.



Şekil 3.7. Viniylbenzyl trimethyl-ammonium chloride molekül yapısı

3.1.8. 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride

Polimerizasyon tepkimelerinde başlatıcı olarak kullanılan 2,2'-Azobis (2-methylpropionamidine) Sigma-Aldrich' den temin edilmiştir ve minimum %97 saflıktadır. 2,2'-Azobis (2-methylpropionamidine) dihydrochloride, serbest radikal üreten bir azo bileşiğidir. Denemelerde Genellikle ilaçların oksidasyon kimyası incelemek ve akrilik, vinil ve allil monomerlerin polimerizasyonlarında serbest radikal başlatıcı olarak kullanılan bir kimyasal bileşiktir. Kimyasal yapısı Şekil 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.8. 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride kimyasal yapısı

3.1.9. Oleyl amine polyethylene glycol ether

Etilen oksit ile suyun kondenzasyon polimerizasyonuyla elde edilen, sanayide pek çok alanda emülgatör olarak kullanılan bir kimyasaldır. Denemelerde kullanılan dört çeşit oleyl amine polyethylene glycol ether, Sasol firmasından temin edilmiştir. Amber renkli, amin kokulu sıvı bir maddedir ve suda çözünmez. Genel formülü R-$N(CH_2CH_2O)_nH$'dır. Buradaki n, etoksile grubun sayısını belirtir[41]. Kullanılan emülgatör çeşitlerinin etoksile grubu sayısı arasında E-3 >E-4 >E-2 >E-1 şeklinde bir değişim vardır.

3.1.10. Asetik asit

Asetik asit CH_3COOH formüllü bir organik asittir. Sirkeye ekşi tadını ve keskin kokusunu vermesiyle bilinir. Karboksilik asitlerin en küçüğüdür. Sanayide asetik asit hem biyolojik yolla hem de sentetik yolla elde edilir. Denemelerde kullanılan asetik asit Ak-Kim Kimya San. ve Tic. A. Ş.'den temin edilmiştir. Sanayide asetik asitin geniş bir kullanım alanı vardır ve pek çok kimyasalın üretiminde hammadde olarak kullanılır.

3.2. Emülsiyon Hazırlanmasında Kullanılan Yöntemler

3.2.1. Polimerizasyon düzeneği

Emülsiyon polimerizasyonu üretimi için uygun bir polimerizasyon tepkime sistemi kurulmuştur. Denemelerin yapıldığı bu sistem Şekil 3.9'de verilmiştir. Tepkime sistemi genel olarak geri soğutuculu, mekanik karıştırıcılı, ısıtma ve soğutmanın birlikte kullanılabildiği, azot gazı girişi ve çıkışı olan, sıcaklık kontrollü, korozyona neden olmayacak şekilde tasarlanmış bir cam polimerizasyon reaktöründen oluşmaktadır. Isıtma sisteminin sıcaklığı $\pm 1^{o}C$'de hassasiyetinde kontrol edilebilmekte, mekanik karıştırıcın hızı 200-800 rpm arasında değiştirilebilmektedir. Sentezlenen emülsiyonlardan birkaç tanesi örnek olarak Şekil 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3.9. Stiren akrilat kopolimerizasyonu tepkime sistemi



Şekil 3.10. Sentezlenen emülsiyon örnekleri

3.2.2. Emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle polimerlerin üretimi ve izlenen yöntem

Emülsiyon polimerizasyonu ile polimer üretimi için; polimerizasyon reaktörü içine öncelikle kullanılacak su daha sonrada belirlenen miktarda başlatıcı ilave edilerek çözelti, hazırlanmıştır. Tepkime boyunca reaktör içerisinden azot gazı geçirilerek tepkime ortamının oksijenden arındırılması sağlanmış ve reaktörün kapakları kapalı tutulmuştur. Başka bir beher içerisinde ön emülsiyon hazırlanması için monomerler (stiren, BA, 2-EHA ve katyonik monomer), belirlenen miktarda su ve emülgatör ilave edilerek karıştırılmıştır. pH asetik asitle 2 ile 3 aralığında olacak şekilde ayarlanmış ve ön emülsiyonun 500 rpm sabit hızda ve oda sıcaklığında karışması sağlanmıştır.

Polimerizasyon reaktöründeki sıcaklık 70 ^{o}C'ye geldiği zaman, 1 saat süreyle ön emülsiyon yavaş yavaş reaktöre eklenmiştir. Ekleme işlemi bittikten sonra, 750 rpm sabit hızda ve 4 saat süresince polimeriasyon tepkimesi gerçekleştirilmiştir. Bütün sentezlerde son ürünün yüzde katı madde miktarı %40 olacak şekilde ayarlama yapılmış ve bu işlem 4 çeşit katyonik monomer için tekrar edilmiştir.

Kullanılan emülgatör miktarı, başlatıcı çeşidi ve miktarı, santez projesinin ilk bölümü kapsamında yapılan tez çalışması temel alınarak belirlenmiştir[42].

Özdemir tarafından yapılan tez çalışmasında stire/2 stiren(%70) / 2-EHA(%30) kopolimeri sentezi için dört farklı etoksile amin emülgatör çeşidi (E-1, E-2, E-3 ve E-4) ve oranının etkisi, toplam monomer miktarına ağırlıkça %7'si ve %10'u olacak şekilde kullanılmı ile ve sekiz adet emülsiyon kopolimeri elde edilmiştir[42]. Böylece emülgatör çeşidinin miktarının kopolimer özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Projenin ilk bölümde yapılan bu çalışmadan 2-EHA/E-3/7 kopolimeri özellikleri Stiren/ 2-EHA /katyonik monomer temelli terpolimerler özelliklerinin karşılaştırılması için kontrol örneği olarak kullanılmıştır.

Bu tez çalışmasında ise ilk bölümde stiren(%70)/BA(%30) kopolimerlerinden sekiz adet üretim gerçekleştirilmiş ve BA'lı kopolimerlere emülgatör çeşidi ve miktarının etkisi incelenmiştir. Daha sonrada, en uygun özelliklerdeki seçilen kopolimer BA'lı terpolimerler için kontrol örneği olarak kullanılmıştır.

İkinci bölümde ise seçilen kontrol numunelerin üretim koşulları temel alınarak ve akrilat oranı %5 azaltılarak terpolimerler üretilmiştir. Terpolimerler içinde katyonik monomer oaranı, azaltılan BA oranı kadardır. Dört farklı katyonik monomer (DADMAC, MATMAC, MAPTAC, VBTMAC) kullanılarak stiren(%70)/ BA(%25)/Katyonik monomer(%5) ve stiren(%70)/2-EHA(%25)/Katyonik monomer(%5) terpolimerlerinden dörder adet daha sentezlenmiştir. Bu tez için toplamda 16 adet emülsiyon kopolimeri ve terpolimeri üretimi yapılmıştır.

3.2.3. Emülsiyonların adlandırılması

Üretilen emülsiyonlar emülgatör tipi ve miktarı, katyonik monomerler ve kullanılan akrilata göre adlandırılmıştır. Örneğin 2-EHA/E-2/10/DADMAC adı ile verilen terpolimer, 2-EHA akrilatı ile E-2 emülgatörü %10 kullanıldığı ve katyonik monomer olarak DADMAC'ın kullanıldığı sentez tepkimesinden elde edilmiştir. Kısaca; adlandırma sırasıyla kullanılan akrilat türü/ Emülgatör tipi / Emülgatör miktarı / Katyonik Monomer(varsa) şeklinde ifade edilmiştir.

3.3. Üretilen Polimerlerin Kağıda Uygulanması

Polimer örneklerinin performans testlerinde kullanılmak üzere ham kağıtlar Estanit (GmbH) kağıt makinasında üretildi. Üretilen ham kağıtlar dairesel olup, karakterizasyon testleri için 12x12 cm ölçülerinde kesildi. Kağıt üretiminde kullanılan cihaz Şekil 3.11'de gösterilmiştir.

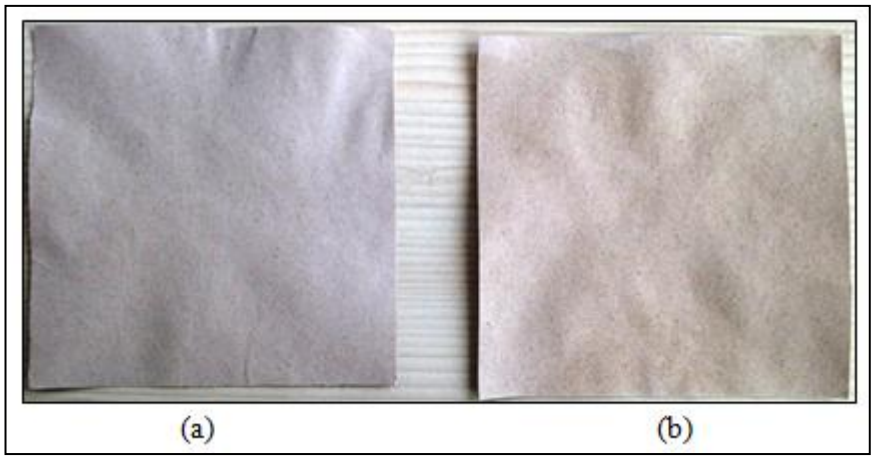


Şekil 3.11. Kağıt üretim makinası

Mathis SVA-IR-B 605 tutkallama presi kullanılarak kaplama işlemi gerçekleştirildi. Kaplama işlemi için kullanılan cihaz Şekil 3.12'de, üretilen ve kaplanan kağıt örnekler Şekil 3.13'da gösterilmiştir.



Şekil 3.12. Tutkallama presi



Şekil 3.13. (a) Ham kağıt, (b) Kaplama işleminden sonra kağıt

3.4. Emülsiyon Örneğine Uygulanan Analizler

3.4.1. Polimerlerin FTIR analizleri

Kopolimer ve terpolimer bağlarının belirlenmesi amacıyla kopolimer ve terpolimer numunelerine FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Her bir numune etüvde 105^{o}C'de 2 saat boyunca kurutulduktan sonra analizler gerçekleştirilmiştir. Perkin Elmer marka Spectrum 100 model FTIR cihazı kullanılmıştır. Kullanılan cihaz Şekil 3.14'de gösterilmiştir.



Şekil 3.14. FTIR cihazı

3.4.2. Emülsiyonların katı madde miktarı analizleri

Kopolimer örneğinden 0,001 gr duyarlılıkla 2 gr numune hassas terazide tartılıp, sabit tartıma getirilmiş cam petri kabına konduktan sonra 105°C sıcaklıkta etüvde 2 saat boyunca bekletilmiştir. Katı madde miktarı Denklem (3.1) ile hesaplanmıştır.

$$X = \frac{R}{M} \times 100 \qquad (3.1)$$

Burada;

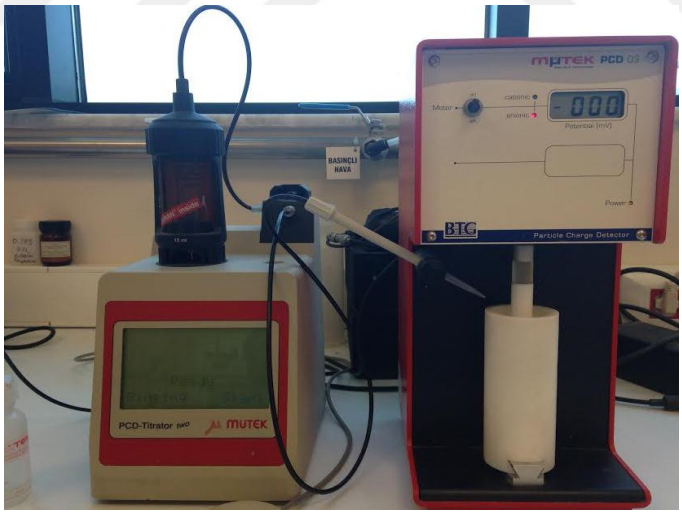
R: Kalan katı madde kütlesi, g

M: Numune kütlesi, g

X: Katı madde miktarı (kütlece), %'dir.

3.4.3. Emülsiyonların iyonik karakter analizleri

Kopolimer örneklerinin iyonik karakterlerini ve değerlerini belirlemek amacıyla MUTEK-PCD 03 marka parçacık yük detektörü kullanılarak analizler gerçekleştirilmiştir. Kullanılan cihaz Şekil 3.15'de gösterilmiştir.



Şekil 3.15. Mutek-PCD 03 parçacık yük dedektörü

Öncelikle, örnekten 0,001 gr duyarlılıkla iyonik değerinin büyüklüğüne göre 0,2-1,0 gr tartıldı. Ölçüm hücresine yaklaşık 20 ml su doldurulduu ve üzerine örnek ilave edildi. Ürünlerin katyonik olması beklendiği için PES-Na çözeltisi kullanılarak, sıfır yük noktasına kadar otomatik titratör ile titrasyon gerçekleştirildi ve cihazdan iyonik değer okundu.

3.4.4. Emülsiyonların pH tayini

Emülsiyonların pH ölçümleri Hach Lange HQ40 pH metre kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında, herhangi bir seyreltme işlemi yapılmadan, doğrudan ölçüm yapıldı.

3.4.5. Kopolimerlerin DSC analizleri

Çalışma kapsamındaki diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri, Mettler Toledo DSC1 Star System cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan cihaz Şekil 3.16 verilmiştir. Kopolimer örneklerinin ısıl analizleri esnasında 10^{o}C/dak ısıtma hızı uygulanmıştır. Bütün numunelerin analizi -50^{o}C ile 180^{o}C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Analizler esnasında sisteme 20 ml/dak hacimsel akış hızında azot beslemesi gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizlerin ardından paket program yardımıyla numunelerin camsı geçiş sıcaklığı değerleri (T_g) okunmuştur.



Şekil 3.16. Mettler Toledo marka DSC1 model DSC cihazı

3.4.6. Emülsiyonların TGA analizleri

Sentezlenen kopolimer ve terpolimerler uygulanan TGA analizleri Mettler Toledo marka TGA 1 model cihazı kullanılarak yapılmıştır. Method olarak sistemden 30 ml/dak. Hacimsel akış hızında azot gazı geçirilerek 30 ^{0}C'den 600 ^{0}C dereceye kadar 10 ^{0}C/dak hızla ısıtma yapılarak analiz gerçekleştirilmiştir. Kullanılan TGA cihazı Şekil 3.17'de verilmiştir.



Şekil 3.17. Mettler Toledo marka TGA1 model DSC cihazı

3.4.7. Emülsiyonların kalıntı monomer analizleri

Kopolimer örneklerinin kalıntı monomer analizleri Shimadzu GC 2010 Plus markalı Gaz Kromatografisi cihazı ile gerçekleştirilmiştir. D4827-03 (2009) nolu ASTM standardına göre gerçekleştirilen analizlerdeki cihaz koşulları Tablo 3.1.'de verilmiştir. Katyonik monomerlerin miktarları az kullanıldığı için sadece Stiren, 2-EHA ve BA'ın kalıntı monomer analizleri yapılmıştır. Standart çözeltilerin hazırlanmasında ve numunelerin seyreltilmesi işleminde çözücü olarak aseton kullanılmıştır. Stiren, 2-EHA ve BA ile 250 ppm'lik standartlar hazırlanmış, emülsiyonlar numuneleri 100 kat seyreltilmiştir. Cihaza önce standartlar verilerek Stiren , 2-EHA ve BA için alanlar belirlenmiş, daha sonra numuneler enjekte edilmiş, alanları belirlenmiş ve standartlarla elde edilen alanlarla oranlama yapılarak ppm cinsinden kalıntı monomer miktarları belirlenmiştir.

Tablo 3.1. GPC Cihazı koşulları

Detektör	Alev iyonizasyonu (Flame ionization)
Hava akışı, ml/dak	240
Hidrojen akışı, ml/dak	30
Taşıyıcı gaz (helyum), ml/dak	30
Kolonlar	
Uzunluk,m	30
İç çap, mm	0,25
Film kalınlığı, µm	1
Taşıyıcı gaz (helyum), ml/dak	0,5
Sıcaklıklar	
Enjeksiyon noktası, ^{o}C	250
Detektör bloğu, ^{o}C	220
İlk, ^{o}C	60
Bekleme zamanı, dak	4
Program hızı, ^{o}C/dak	8
Son Sıcaklık, ^{o}C	200 (veya daha yüksek)
Final bekleme zamanı, dak	10 (veya uzun)
Enjeksiyon hacmi, µl	0,5
Bölünme oranı (split ratio)	20:1

3.4.8. Kopolimerlerin mol kütlesi ve dağılımı analizleri

Kopolimer örneklerinin mol kütlesi ve mol kütlesi dağılımları Agilent 1100 Serisi Jel Geçirgenlik Kromatografisi(GPC) ile yapılmıştır. GPC'de Agilent PLgel 10 µm mixed-B ve Agilent PLgel 5 µm mixed-D kolonları seri bağlı şekilde kullanılmış, "Malvern 270 Dual detector" model ışık saçılması dedektörü kullanılarak ölçümler alınmıştır. Kolon sıcaklıkları 35^{o}C'ye sabitlenmiştir. Çözücü ve hareketli faz sıvısı olarak tetrahidrofuran (THF) kullanılmış ve çözücü akış hızı 1 ml/saniye ile çalışılmıştır.

3.4.9. Emülsiyon parçacık boyutu ve dağılımı analizleri

Emülsiyonların parçacık boyutu ve parçacık boyutu dağılımı (PDI) değerlerinin belirlenmesi için dinamik ışık saçılması yöntemi kullanılmıştır. Bu sistem 632,8 nm dalga boyunda çalışan 22 mW He-Ne lazer, yüksek kuantum etkinliğine sahip bir çığ foto diyotu (avalanche photo diode) detektör ve bir ALV/LSE-5003 sayısal düzeltici elektronik biriminden oluşmaktadır. Ayrıca sistemde sıcaklık kontrolü de yapılabilmektedir. Parçacık boyutu analizi için %1'lik çözelti halinde polimer ve 90 dereceye ayarlanan saçılma açısı kullanılmıştır.

3.5. Kopolimer Örnekleri ile Kaplanan Kağıtlara Uygulanan Performans Testleri

3.5.1. SEM analizleri

Kopolimer ve terpolimer örnekleri ile kaplanan kağıtların yüzeyleri, JEOL JSM-6519 SEM ile incelendi. Numunelerin SEM görüntüleri 250X büyütmede ve 10 kV voltajda alınmıştır. Kaplama malzemesi olarak altın kullanılmıştır.

3.5.2. Temas açısı ölçümleri

Kopolimer ve terpolimer örnekleri ile kaplanan kağıtların test sıvısı ile yaptıkları açı Attention Theta Lite marka temas açısı ölçüm cihazı kullanılarak hesaplandı. Temas açısı ölçümlerinde test sıvısı olarak damıtılmış su kullanılmıştır. Temas açılar ölçümleri için numune yüzeyine her seferinde 2 µl'e yakın hacminde damıtılmış su damlatıldı. Sağ ve sol temas açıları ölçülerek her numune için beş kez ölçüm alınmıştır. Temas açısı ölçümlerinin sayısal ortalamaları ve standart sapmaları hesaplanmıştır.

3.5.3. Cobb testi

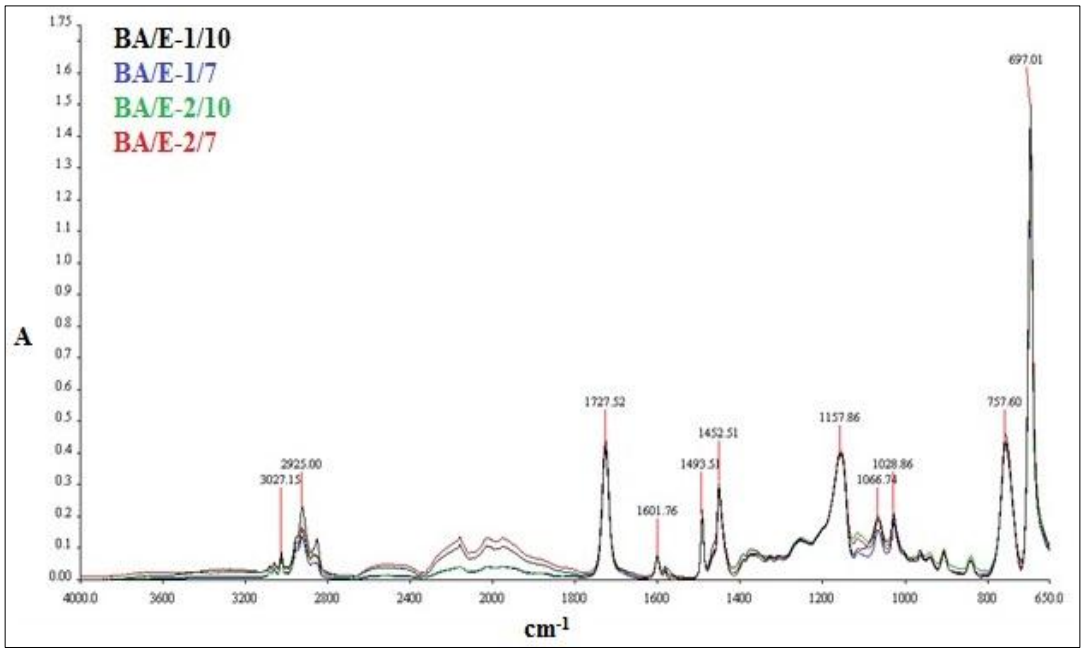
Öncelikle kaplanmamış kağıda Cobb testi uygulanmış sonrasında terpolimer ve kopolimer ile kaplanan kağıtlara Cobb testi uygulanmıştır. Cobb testinde ölçümlerde Lorentzen&Wettre Cobb kaplama test ekipmanı kullanılmıştır. Su emicilik testinde her numune için üç farklı ölçüm yapılıp ve bunların ortalama değerleri hesaplanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

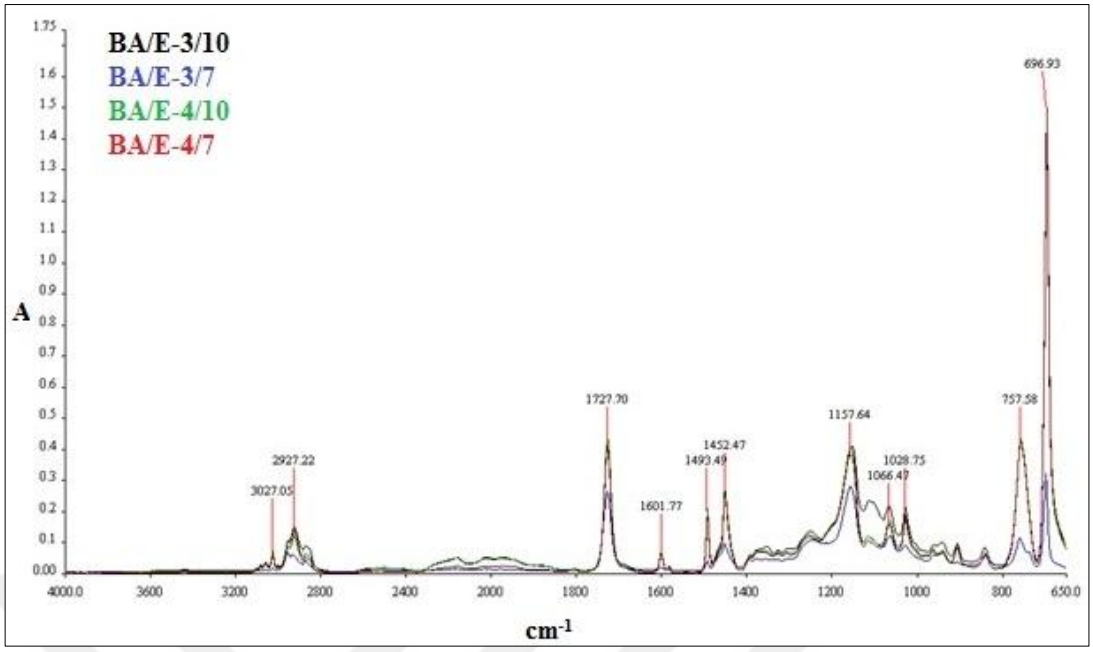
4.1. Kopolimer Örneklerine Yapılan Analizler

4.1.1. FTIR analizleri

Farklı emülgatör çeşit ve miktarları kullanılarak elde edilen kopolimer ve terpolimer örneklerinin molekül yapıları FTIR analizi ile incelenmiştir. FTIR spektrumunda görülen bantlar ve bu bantlara karşılık gelen gruplar ile kopolimer oluşumu karakterize edilmiştir. Stiren/BA kopolimerlerine ait FTIR görüntüleri Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de emülgatör çeşidi ve miktarına göre aşağıda verilmiştir. FTIR analizinde; 3026-3027 cm^{-1} aralığında görülen pik, stirenden gelen aromatik C-H gerilmelerine aittir. 2800-2900 cm^{-1} aralığında gelen pikler akrilattan kaynaklanan güçlü C-H alkil bantlarıdır. 1000-1100 cm^{-1} arasında alınan pikler akrilatın birincil alkol bandına ait olduğu anlaşılmaktadır. 900-1000 cm^{-1} arasında bulunan pikler CH_2=CH (vinil gruplar) bağlarına aittir. 1600 cm^{-1} ve 695 cm^{-1}'de bulunan pikler stirendeki fenil grubunun soğurma(absorbsiyon) ve deformasyon titresimi pikleridir. Bu piklerin bulunması kopolimer oluşumunu göstermektedir [43]



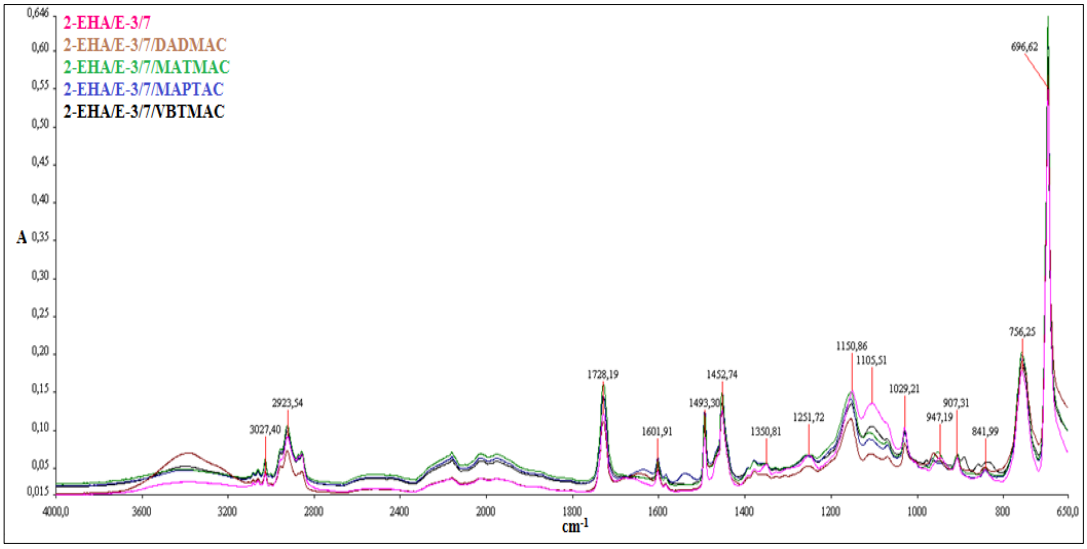
Şekil 4.1. BA/E-1/10, BA/E-1/7, BA/E-2/10, BA/E-2/7 FTIR görüntüleri



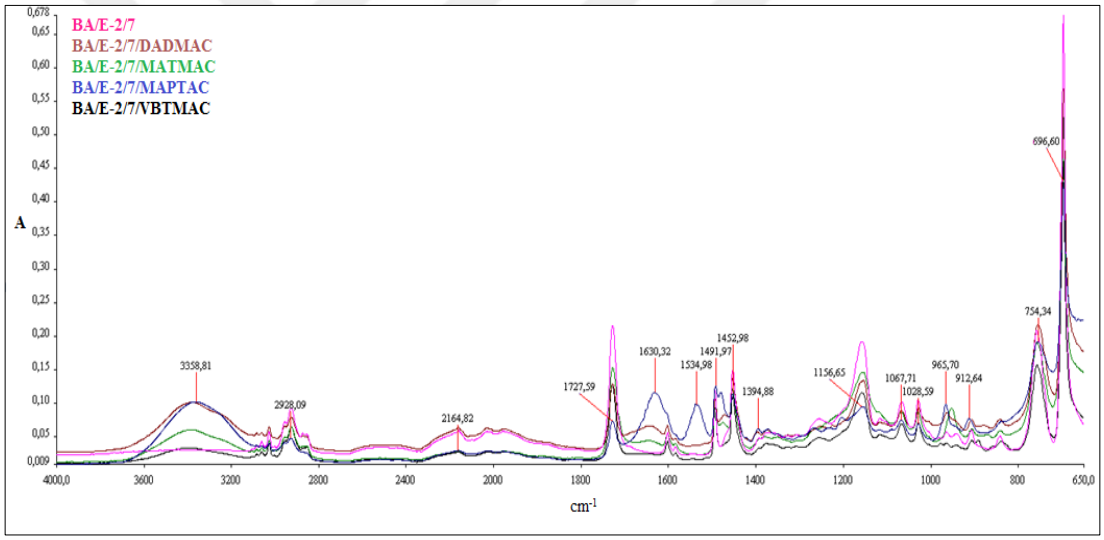
Şekil 4.2. BA/E-2/10, BA/E-2/7, BA/E-3/10, BA/E-3/7 FTIR görüntüleri

Şekil 4.3'de Stiren/2-EHA/katyonik monomerli ve Şekil 4.4 Stiren/BA/katyonik monomerli terpolimerlerine ait FTIR görüntüleri kontrol numuneleriyle karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Katyonik monomerlerde, 3396-3380 cm^{-1}[1b]aralığında ki pik şiddetinde artma, 1104 cm-1 pik bandında da azalma gözlenmiştir. 3400-3500 cm^{-1} bandı N-H ya da -OH gerilme bandı olarak verilmektedir.

Katyonik monomerlerin olduğu terpolimerler hariç, Stiren/2-EHA ve Stiren/BA kopolimerlerinde kullanılan 2-EHA ve BA monomerlerinin benzer kimyasal yapıda olmasından dolayı FTIR analizlerinde benzer pikler elde edilmiştir. 2-EHA'lı kopolimerlerin, BA'lı kopolimerlerden farklı olarak 1370-1350 aralığında cm^{-1} metil grubundan kaynaklana C-H piki gözlemlenirken BA'lı kopolimerlerde 2-EHA'lı kopolimerlerden farklı olarak 1066 cm^{-1} de C-O piki daha belirgin olarak görülmektedir**.**



Şekil 4.3. 2-EHA/E-3/7, 2-EHA/E-3/7/DADMAC, 2-EHA/E-3/7/MATMAC, 2-EHA/E-3/7/MAPTAC, 2-EHA/E-3/7/VBTMAC FTIR görüntüleri



Şekil 4.4. BA/E-2/7, BA/E-2/7/DADMAC, BA/E-2/7/MATMAC, BA/E-2/7/MAPTAC, BA/E-2/7/VBTMAC FTIR görüntüleri

4.1.2. Katı madde miktarı, iyonik değer ve pH analizleri

Stiren/BA kopolimerlerine ait katı madde miktarı, pH ve iyonik değerleri Tablo 4.1' de verilmiştir. BA içeren kopolimerler için katı madde miktarı % 35 - % 45,6 aralığında değişmektedir. Bütün kopolimerlerin pH değerleri 3,3 - 4,1 aralığında değişmekte ve ön emülsiyon oluşması için eklenen asit miktarı ile orantılıdır. BA'lı kopolimerlerde BA/E-1/10'da 0,34 meq/gr, BA/E-2/10'da 0,20 meq/gr, BA/E-3/10'da 0,11 meq/gr, BA/E-4/10'da 0,13 meq/gr bulunmuştur. Kopolimerler için ölçülen iyonik değerler emülgatör tipine göre değişmektedir. Üretilen kopolimer

emülsiyonların iyonik değerinin emülgatör tipine bağlı olduğu ve iyonik değer sıralamasının genel olarak E-1 >E-2 >E-4 >E-3 şeklinde bir ilişki olduğu görülmüştür. Bu sıralama emülgatörlerdeki etoksile grubu sayısı ile ters orantılıdır.

Tablo 4.1. BA içeren kopolimerlerin ve 2-EHA'lı kontrol numunesinin katı, pH ve iyonik değerleri karşılaştırması

	BA/E-1/10	**BA/E-1/7**	**BA/E-2/10**	**BA/E-2/7**	**BA/E-3/10**	**BA/E-3/7**	**BA/E-4/10**	**BA/E-4/7**	**2-EHA/E-3/7**
Katı madde miktarı (%)	38,5	44,4	37,2	35,0	40,2	41,2	38,4	45,6	33,7
pH	3,9	3,8	3,8	4,1	3,8	3,9	3,6	3,3	3,5
İyonik değer (meq/gr)	0,34	0,20	0,20	0,15	0,11	0,13	0,13	0,12	0,04

2-EHA/E-3/katyonik monomer içeren terpolimerlerin katı madde miktarı, pH ve iyonik değerleri Tablo 4.2' de ve BA/E-2/katyonik monomer terpolimerlerin katı madde miktarı, pH ve iyonik değerleri Tablo 4.3' de verilmiştir. 2-EHA içeren terpolimerler için katı madde oranları % 40,8 - % 53,5 aralığında değişirken BA içeren terpolimerler için katı madde oranları % 30,6 - % 51,9 aralığında değişmektedir. Bütün terpolimerlerin pH değerleri 3,4 - 4,1 aralığında değişmekte olup, ön emülsiyon oluşması için eklenen asit miktarı ile orantılıdır. Terpolimerlere ait tablolardaki iyonik değerler incelendiğinde, katyonik monomer eklenmesinin iyonik değerleri beklendiği gibi arttırdığı gözlenmiştir. İyonik değerler 2-EHA içeren terpolimerlerde, 2-EHA/E-3/7 kontrol numunesine göre yaklaşık on kat artarken, BA içeren terpolimerlerde BA/E-2/7 kontrol numunesine göre yaklaşık üç kat artmıştır.En yüksek iyonik değer hem 2-EHA'lı hem de BA'lı terpolimerlerde MAPTAC katyonik monomer içerende gözlenmiştir.

Tablo 4.2. 2-EHA içeren terpolimerlerin Katı, pH ve iyonik değerleri

	2-EHA/E-3/7	**2-EHA/ E-3/7/DADMAC**	**2-EHA/ E-3/7/MATMAC**	**2-EHA/ E-3/7/MAPTAC**	**2-EHA/ E-3/7/VBTMAC**
Katı madde miktarı (%)	33,7	53,5	41,5	40,8	51,3
pH	3,5	3,4	3,5	3,4	3,4
İyonik değer (meq/gr)	0,05	0,40	0,53	0,58	0,50

Tablo 4.3. BA içeren terpolimerlerin Katı, pH ve iyonik değerleri

	BA/E-2/7	**BA/ E-27/DADMAC**	**BA/ E-2/7/MATMAC**	**BA/ E-2/7/MAPTAC**	**BA/ E-2/7/VBTMAC**
Katı madde Miktarı (%)	34,9	33,4	30,6	45,8	51,9
pH	4,1	3,8	3,8	3,6	3,8
İyonik değer (meq/gr)	0,15	0,34	0,35	0,59	0,57

4.1.3. DSC analizleri

Kopolimer ve terpolimerlere yapılan DSC analizlerinde herhangi bir kristallenme ya da erime piki görülmemiştir. DSC analizlerinden sadece camsı geçiş sıcaklıklarına (T_g) ait veriler elde edilmiştir. BA'lı kopolimerlere ve 2-EHA/E-3/7 kontrol numunesine ait camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) değerleri Tablo 4.4' de verilmiştir.

Poli (2-EHA)'ın T_g'si -55^oC, Poli(BA)'ın T_g'si -50^oC ve polistirenin T_g'si, ise 100^oC'dir[44]. Sentezlenen tüm kopolimerler için ölçülen tüm T_g değerleri beklendiği gibi bu iki değerin arasında bulunmaktadır. BA'lı kopolimerlerin, 2-EHA'lı kopolimerlere göre daha yüksek T_g değerlerine sahip oldukları gözlenmiştir. Gözlenen T_g değerleri, kullanılan akrilatların T_g değerleriyle paralellik göstermektedir. BA'lı kopolimerlerinde T_g değerleri 40,3-51,1 ^OC derece arasında değişmektedir.

Tablo 4.4. BA'lı kopolimerlerin Tg değerleri

	BA/E-1/10	**BA/E-1/7**	**BA/E-2/10**	**BA/E-2/7**	**BA/E-3/10**	**BA/E-3/7**	**BA/E-4/10**	**BA/E-4/7**	**2-EHA/E-2/7**
T_g(^OC)	40,3	41,4	40,4	43,5	44,2	51,1	44,6	47,3	32,3

2-EHA/E-3/katyonik monomer içeren terpolimerlerine ait T_g değerleri Tablo 4,5'de, BA/E-2/katyonik monomer terpolimerlerine ait T_g değerleride Tablo 4,6'da verilmiştir. Genel olarak tüm terpolimerlerdeki katyonik monomerin varlığı T_g değerini arttırıcı yönde etki etmiştir. En büyük T_g değeri, 48,6 ^0C ile BA/E-2/7/VBTMAC terpolimerinde gözlenmiştir. 2-EHA'lı terpolimerlerinde T_g, 44,4 – 45,2 ^OC derece arasında değişirken, BA'lı terpolimerlerinde T_g 43,5-48,6 ^OC derece arasında değişmektedir.

Çatlaksız sürekli bir film oluşumu polimerin "minimum film oluşturma sıcaklığına" bağlıdır. Minimum film oluşturma sıcaklığı ise film oluşturan polimerik yapının elastik modülüne, kururken parçacıkların bozunma direncine ve polimerin

viskozitesine bağılıdır. Eğer film; minimum film oluşturma sıcaklığı üzerinde bir sıcaklıkta oluşturulursa lateks parçacıklarının deformasyonu ve uyumu sağlanabilir. Buna karşın film oluşumu; minimum film oluşturma sıcaklığından düşük bir sıcaklıkta oluşturulursa o zaman oluşan filmde süreksizlikler, çatlaklar görülebilir. Minimum film oluşturma sıcaklığına değeri T_g değerinin üstünde bir değerdir[45]. Kağıt yüzeyine uygun polimerik film tabakası oluşturabilmek için uygulama sıcaklığı T_g'den yüksek bir değer de olmalıdır.

Tablo 4.5. 2-EHA içeren terpolimerlerin Tg değerleri

	2-EHA/E-3/7	**2-EHA/ E-3/7/DADMAC**	**2-EHA/ E-3/7/MATMAC**	**2-EHA/ E-3/7/MAPTAC**	**2-EHA/ E-3/7/VBTMAC**
T_g(^{O}C)	40,3	45,2	44,4	44,5	44,4

Tablo 4.6. BA içeren terpolimerlerin Tg değerleri

	BA/E-2/7	**BA/ E-2/7/DADMAC**	**BA/ E-2/7/MATMAC**	**BA/ E-2/7/MAPTAC**	**BA/ E-2/7/VBTMAC**
T_g(^{O}C)	43,9	47,2	43,5	44,5	48,6

4.1.4. Kalıntı monomer analizleri

Stiren/BA kopolimerlerine ve 2-EHA/E-3/7 kontrol numunesine ait kalıntı monomer miktarları Tablo 4.7' da verilmiştir. Stiren/BA kopolimerlerinin hepsi ve 2-EHA/E-3/7 kontrol numunesi aseton'da çözülmüştür. Terpolimerler ise asetonda çözünmediği için kalıntı monomer analizleri yapılamamıştır. Katyonik monomerli terpolimerlerin çözülememesi polimer zincirinin polarlığının değiştiği anlamına

gelmektedir. Bu da bütün katyonik monomerlerin reaksiyon sırasında polimer zinciri yapısına eklendiğinin bir kanıtıdır[46].

Endüstriyel olarak üretilen kağıt yüzey tutkallama mazlemelerinde kalıntı monomer oranının 1000 ppm den düşük olması istenmektedir. Sentezlenen tüm kopolimerlerde kalıntı monomer analiz değerleri 1000 ppmden düşüktür. BA'lı kopolimerlerde kalıntı monomer değerleri 2-EHA/E-3/7 kontrol numunesinin kalıntı monomeri değerlerine göre oldukça düşük gelmiştir. Bu durumun örneklerin analize gönderilme süreleri arasındaki farklılıktan kaynaklanmış olacağı düşünülmüştür. Emülsiyonların kalıntı monomer analizine kadar geçen sürede, içlerinde bulunan uçucu bileşenler stiren ve akrilat monomerleri gibi emülsiyon ortamından uzaklaşabilmektedirler.

BA/E-4/7 kopolimerinin kalıntı monomeri tespit edilememiştir. 2-EHA/E-3/7 kontrol numunesi hariç BA'lı kopolimerlerin her numunesinde stiren kalıntı monomer miktarının BA kalıntı monomer miktarından daha az olduğu görülmüştür. Bu değeri, kullanılan emülgatör ve akrilat türü etkilemiş olmuş olabilir.

Tablo 4.7. BA'lı kopolimerlerin ve 2-EHA/E-3/7'ın kalıntı monomeri değerleri

	BA/E-1/10	**BA/E-1/7**	**BA/E-2/10**	**BA/E-2/7**	**BA/E-3/10**	**BA/E-3/7**	**BA/E-4/10**	**BA/E-4/7**	**2-EHA/E-3/7**
Stiren (ppm)	0,55	0,36	1,9	0,34	0,46	0,12	0,2	-	476,3
BA (ppm)	0,62	0,58	5,64	0,5	1,12	0,34	0,48	-	205,0

4.1.1. Mol kütlesi ve dağılımı analizleri

BA'lı kopolimerlerine ve 2-EHA/E-3/7 kontrol numunesine ait mol kütlesi ve dağılımı analizleri Tablo 4.8'de verilmiştir. 2-EHA'lı ve BA'lı kopolimerlerinin hepsi THF'de çözünerek molekül kütlesi tayini yapılmıştır. Katyonik monomerli terpolimerler ise THF'de çözülemediği için mol kütlesi ve dağılımı analizleri yapılamamıştır. Katyonik monomerli terpolimerlerin THF'de çözülememesi yine

polimer zincirinin polarlığının değiştiği göstermektedir. Bu da bütün katyonik monomerlerin reaksiyon sırasında polimer zinciri yapısına eklendiğinin kanıtı olarak değerlendirilmiştir[46]. Şekil 4.5'de THF'te çözülmeyen terpolimerlere ait örnek bir resim verilmiştir.

Mol kütlesi ve dağılımı analizlerinde kullanılan emülgatör çeşidi ve besleme miktarı ile akrilatın tipinin etki ettiği görülmektedir. BA'lı kopolimerlerde molekül kütlesi 640.000 gr/mol ile 1.079.000 gr/mol arasında değişmiştir. Özdemir tarafından yapılan tez çalışmasında ise, 2-EHA'lı kopolimerde molekül kütlesinin 1.173.000 gr/mol ile 5.968.000 gr/mol arasında değiştiği ve mol kütlesi dağılımı 2,03 ile 1,04 arasında olduğu belirtilmiştir[42]. BA'lı kopolimerlerde ise mol kütlesi dağılımı 1,20 ile 1,47 arasındadır.

Tablo 4.8'den görüldüğü gibi 2-EHA/E-3/7 kontrol numunesinin mol kütlesi BA'lı kopolimerlere göre daha fazla gelmiştir.

BA'lı kopolimerlerde, PDI değeri 1'e yakındır ve dar bir molekül kütlesi dağılımında kopolimerler elde edilmiştir.

Tablo 4.8. BA'lı kopolimerlerin mol kütlesi ve dağılımı değerleri

	Mol kütlesi, Mw $x10^{-3}$ (gr/mol)	Mw/Mn(PDI)
BA/E-1/10	640	1,30
BA /E-1/7	1019	1,47
BA /E-2/10	761	1,39
BA /E-2/7	740	1,2
BA /E-3/10	1056	1,29
BA /E-3/7	1077	1,21
BA /E-4/10	1709	1,32
BA /E-4/7	1100	1,31
2-EHA/E-3/7	1823	1,04



Şekil 4.5. THF'te çözülmeyen terpolimerler soldan sağa 2-EHA/E-3/7/VBTMAC, 2-EHA/E-3/7/MAPTAC, 2-EHA/E-3/7/DADMAC, 2-EHA/E-3/7/MATMAC

4.1.2. Parçacık boyutu ve dağılımı analizleri

BA'lı kopolimerlerine ve 2-EHA/E-3/7 kontrol numunesine ait parçacık boyutu ve dağılımı analizleri sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.6' da verilmiştir.

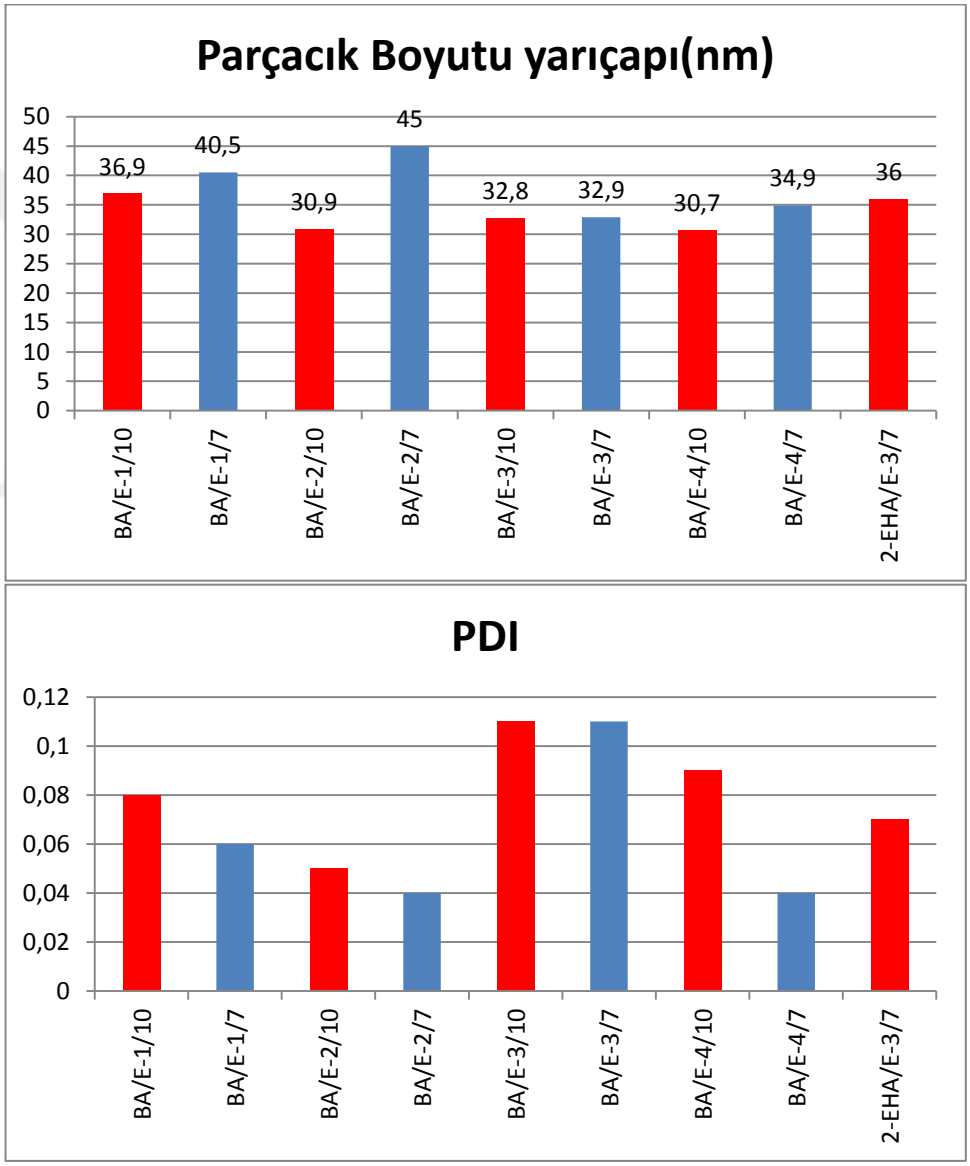
Tüm kopolimer örneklerinin yarıçapları 100 nm'nin altındadır. BA'lı kopolimerler emülgatör miktarı arttıkça yarıçap değerinin düştüğü belirlenmiştir. BA'lı kopolimerlerde, 2-EHA'lı kopolimerlere göre genellikle daha geniş çaplı parçacık boyutları oluşmakta olduğu gözlenmiştir. Bu durumun BA ve 2-EHA'ın sudaki çözünürlük farkından kaynaklanıyor olabilir. BA 100 gr sudaki çözünürlüğü 0,2 gr iken 2-EHA'ın 100 gr sudaki çözünürlüğü 0,01 gr'dır [15]. Monomerlerin sudaki çözünürlüğü, kopolimeri oluşturan monomerlerin birbirine oranı, kullanılan emülgatörler, zincir transfer ajanları ve çapraz bağ yapıcı ajanların varlığı partikül boyutunu etkilemektedir[44].

BA'lı kopolimerlerde en küçük partikül boyutu 30,7 nm olarak BA/E-4/10'de en büyük partikül boyutu 45 nm olarak BA/E-2/7'de elde edilmiştir.

Parçacık boyutu dağılımında 0,1'den az olan kopolimerler için monodipers bir dağılımdan söz edilirken, 0,1-0,25 arasında olduğunda monodisperse yakın dar bir dağılımdan bahsedilir. PDI değeri 0,5'in üzerinde olduğunda ise, daha geniş çaplı

parçacıkların varlığı ve topak (agregat) oluşumuna bağlı olarak geniş bir parçacık boyutu dağılımını temsil eder [19-20].

BA'lı kopolimerlerde E-1 ,E-2, E-3 ve E-4 emülgatörleri %7 besleme oranında kullanıldığında %10 besleme oranında kullanılmasına göre daha dar parçacık boyutu dağılımı vermektedirler. Buradan şu sonuç çıkarılabilir: Akrilat monomerin cinsi, emülgatör besleme oranı ve emülgatörün tipi parçacık boyutu dağılımı üzerinde etkisi bulunmaktadır.



Şekil 4.6. BA'lı kopolimerlerine ve 2-EHA/E-3/7 kontrol numunesine ait (a) parçacık boyutu yarı çapı ve (b) parçacık boyutu dağılımı(PDI) karşılaştırması

2-EHA/E-3/katyonik monomer içeren terpolimerlere ait parçacık boyutu ve dağılımı analizleri sonuçları Tablo 4,9'da, BA/E-2/katyonik monomer terpolimerlere ait parçacık boyutu ve dağılımı analizleri sonuçları Tablo 4.10' da verilmiştir. 2-EHA/E-3/7'lı kopolimerlerine katyonik monomer katkısı yarıçap değerlerini artırmıştır. BA/E-2/7'lı kopolimerlere katyonik monomer katkısı ise sadece MATMAC ve VBTMAC monomerlerinde parçacık boyutu değerinde artış gözlenmiştir. Katyonik monomerler suda çözünebilmektedirler. 2-EHA'ın sudaki çözünürlüğünün BA'a göre az olması bu durumu ortaya çıkarmış olabilir. 2-EHA içeren terpolimerlerin içinde MAPTAC katyonik monomerinin kullanıldığı terpolimer hariç diğerleri monodispers bir dağılım göstermiştir. MAPTAC içeren terpolimerin dağılımı ise monodisperse yakın bir dağılım göstermektedir. Bütil akrilat içeren terpolimerlerde ise MATMAC ve MAPTAC içerenler monodisperse yakın bir dağılım göstermektedir.

Tablo 4.9. 2-EHA'lı terpolimerlerin parçacık boyutu yarı çapı ve parçacık boyutu dağılımı (PDI)

	2-EHA/E-3/7	**2-EHA/ E-3/7/DADMAC**	**2-EHA/ E-3/7/MATMAC**	**2-EHA/ E-3/7/MAPTAC**	**2-EHA/ E-3/7/VBTMAC**
Parçacık Boyutu Yarıçapı(nm)	36	48	52,6	43,4	50,3
PDI	0,07	0,06	0,06	0,13	0,1

Tablo 4.10. BA'lı terpolimerlerin parçacık boyutu yarı çapı ve parçacık boyutu dağılımı(PDI)

	BA/E-2/7	**BA/ E-27/DADMAC**	**BA/ E-2/7/MATMAC**	**BA/ E-2/7/MAPTAC**	**BA/ E-2/7/VBTMAC**
Parçacık Boyutu yarıçapı(nm)	45	45,1	66,3	44,5	76,4
PDI	0,04	0,09	0,16	0,10	0,10

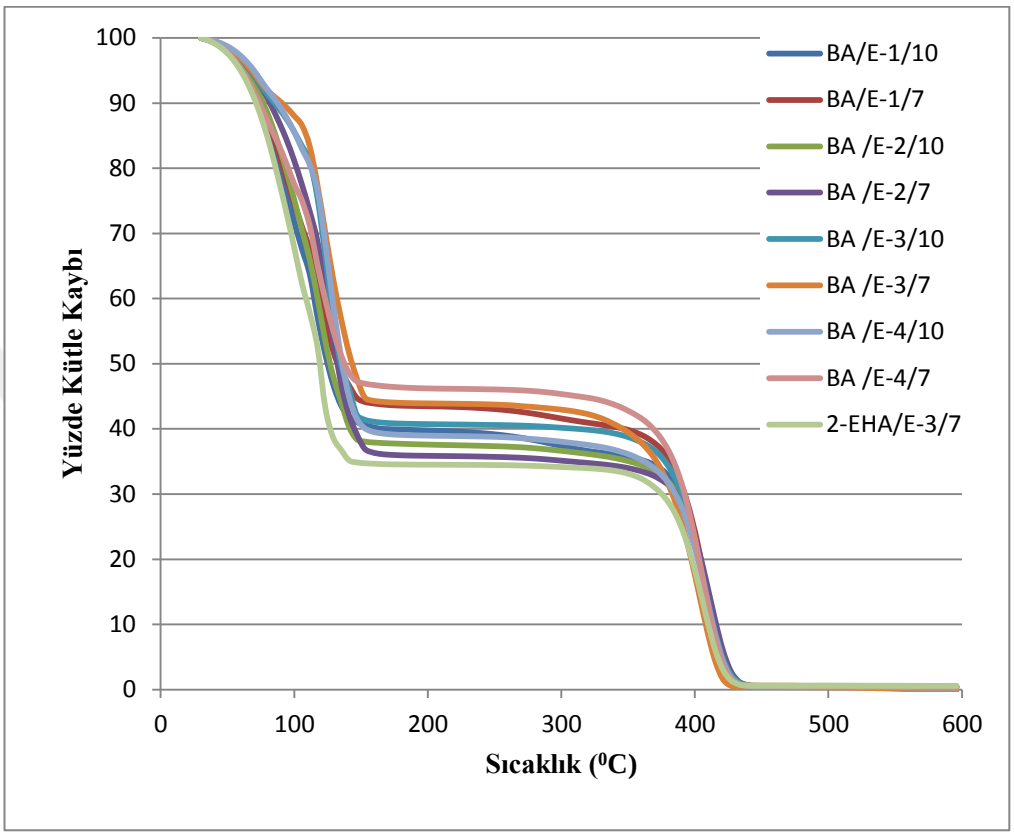
4.1.3. TGA Analizleri

BA kopolimerlerine ait TGA analizleri sonuçları 2-EHA/E-3/7 kontrol numunesine ile birlikte Şekil 4.7'da 2-EHA/E-3/katyonik monomer içeren terpolimerlerin ait TGA analizleri sonuçları Şekil 4.8'de, BA/E-2/katyonik monomer terpolimerlerin ait TGA analizleri sonuçları Şekil 4.9' de verilmiştir.

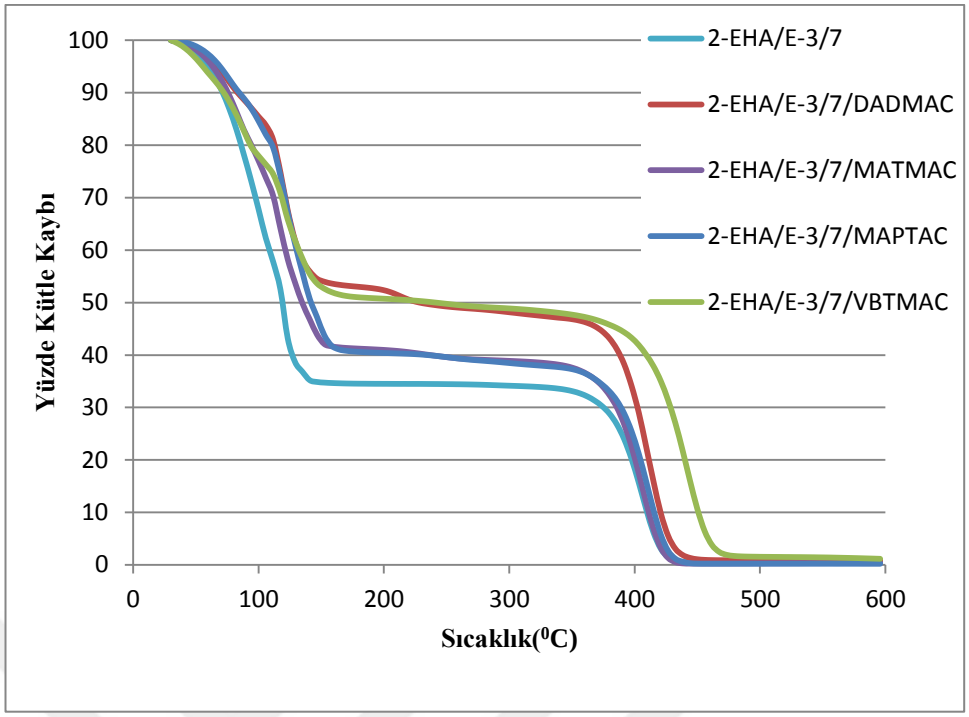
Grafikler incelendiğinde iki aşamalı bir kütle kaybı gerçekleştiği görülmüştür. İlk aşamada emülsiyonlar su kaybederken ikinci aşama kopolimer ya da terpolimerin kütle kaybını göstermektedir. TGA grafiklerinin türevi alındığında en hızlı su kaybının 112-132 ^{0}C sıcaklık aralığında olduğu görülmüştür. Sentezlenen polimerlerin ağırlık kaybı 170 ile 266 ^{0}C'de arasında başlamıştır. Bozunmanın bittiği en yüksek sıcaklık 550 ^{0}C derecede EHA/E-3/7/VBTMAC terpolimerinde görülmüştür.

Tüm polimerlerde, en fazla %1 oranında kül miktarının kaldığı tespit edildi. %5 kütle kaybının yaşandığı sıcaklıklar BA'lı kopolimerlerde 59-66 ^{0}C sıcaklıkları arasında, BA'lı ve 2-EHA'lı terpolimerlerde ise bu değer 53-70 ^{0}C aralığında olmuştur. %95 kütle kayıbının yaşandığı sıcaklıklar BA'lı kopoimerlerde 411-421 ^{0}C sıcaklık aralığında, terpolimerlerde ise 416-458 ^{0}C sıcaklık arasında değişkenlik göstermiştir.

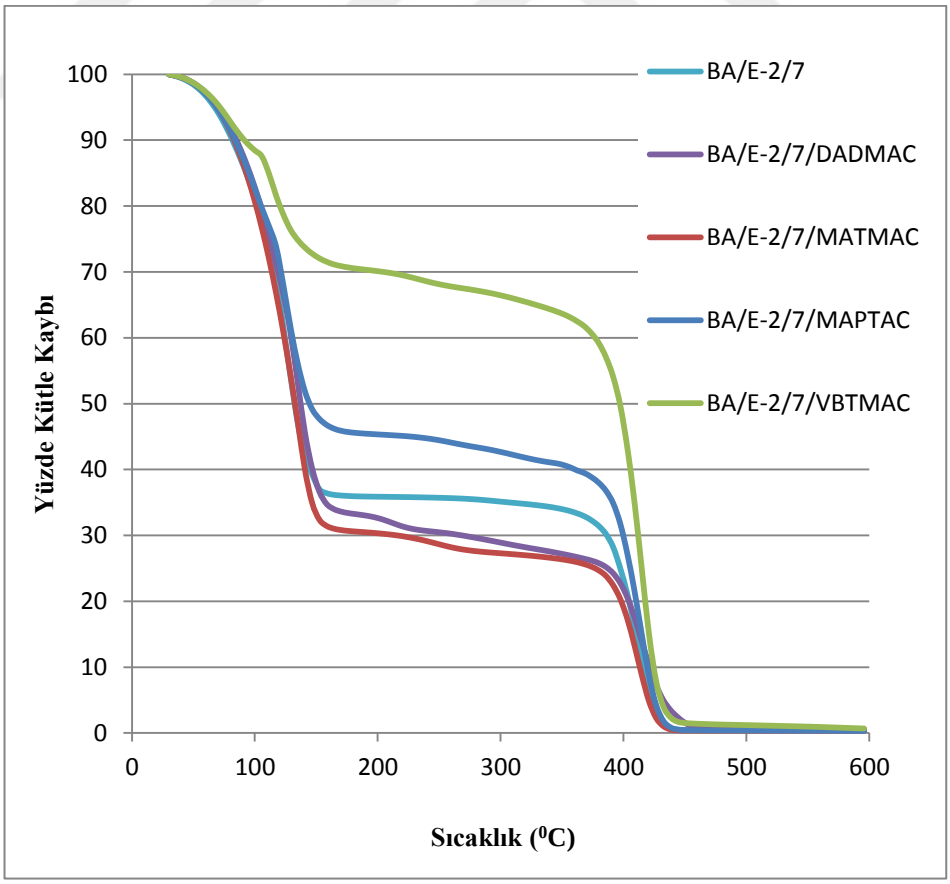
Katyonik monomerlerin kullanımı polimerlerin ısıl dayanımını arttırdığı, TGA analizlerinde gözlenmiştir. TGA analizlerinde VBTMAC kullanılan BA/E-2/7/VBTMAC ve 2-EHA/E-3/7/VBTMAC terpolimerleri en yüksek ısıl dayanımı değerleri göstermiştir.



Şekil 4.7. BA'lı kopolimerlerine ve 2-EHA/E-3/7 kontrol numunesine ait TGA analizleri sonuçları



Şekil 4.8. 2-EHA/E-3/katyonik monomer terpolimerlere ait TGA analizleri sonuçları

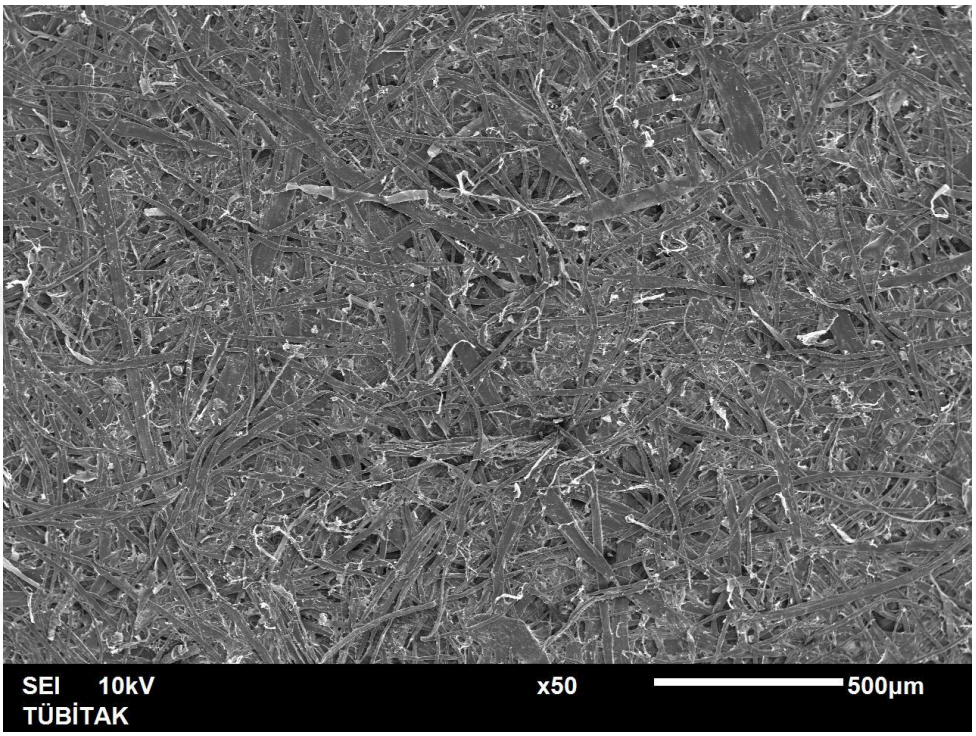


Şekil 4.9. BA/E-2/katyonik monomer terpolimerlere ait TGA analizleri sonuçları

4.2. Yüzey Tutkallaması Yapılan Kağıtlara Uygulanan Testler

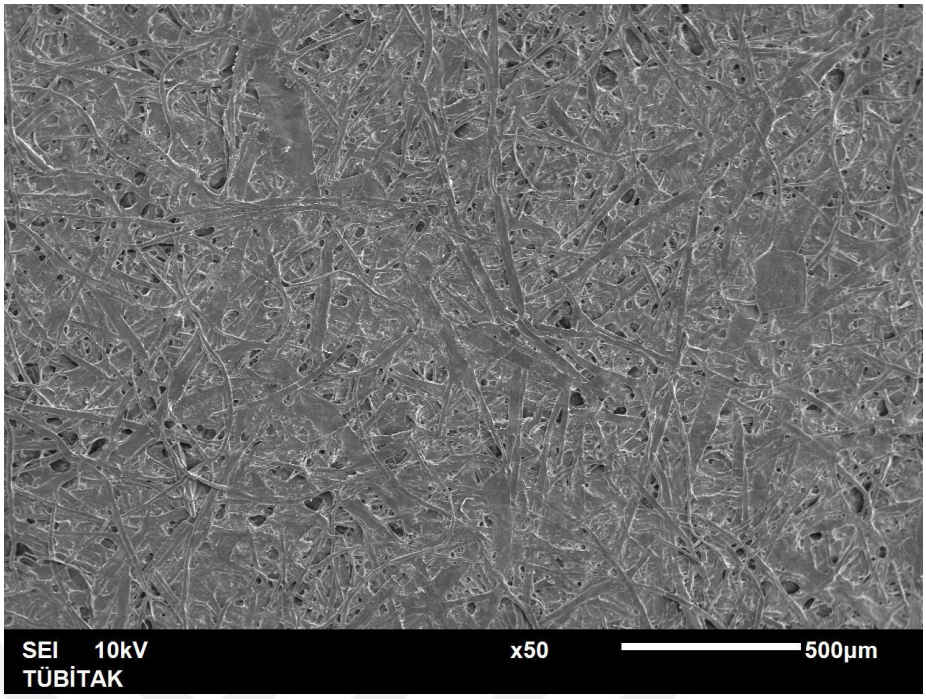
4.2.1. SEM analizleri

Kopolimer ve terpolimer emülsiyonları ile kaplanan kağıtların yüzey morfolojileri Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelendi. Kaplama yapılmamış kağıttan elde edilen SEM görüntüsü Şekil 4.10'da verilmiştir.



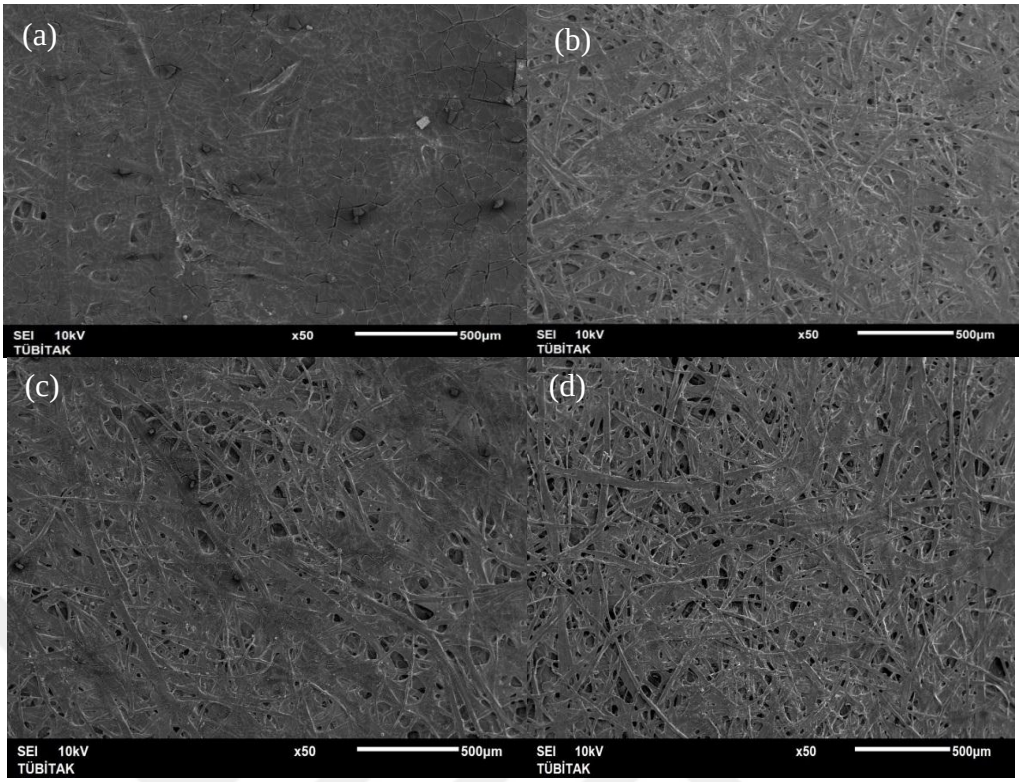
Şekil 4.10. Kaplama yapılmamış kağıdın SEM görüntüsü x50

Ham kağıdın yüzeyi incelendiğinde farklı yöne yönlenen lifli bir yapıya sahip olduğu SEM görüntüsünde görülmektedir. 2-EHA/E-3/7 kontrol numunesine ile kaplanan kağıtların SEM görüntüleri Şekil 4.11'da verilmiştir.

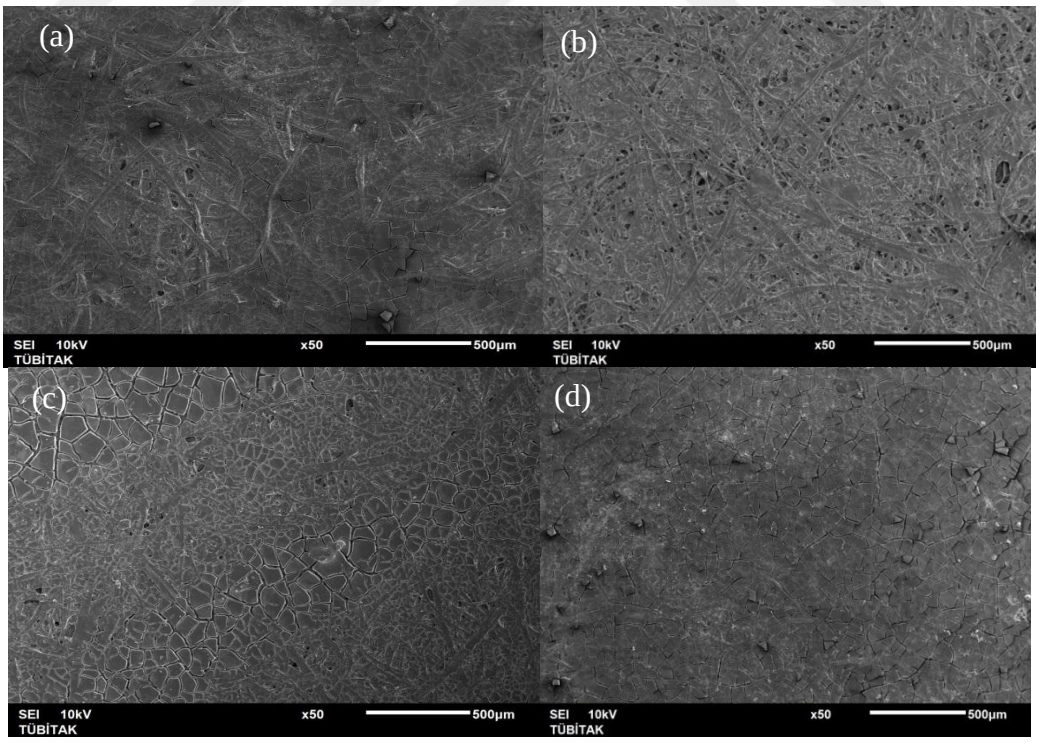


Şekil 4.11. 2-EHA/E-3/7 kontrol numunesine ile kaplanan kağıtların SEM görüntüsü x50

%10 emülgatör beslemesi ile BA'lı kopolimerler ile kaplanan kağıtların SEM görüntüleri Şekil 4.12'de %7 emülgatör beslemesi ile BA'lı kopolimerler ile kaplanan kağıtların SEM görüntüleri Şekil 4.13'de verilmiştir. BA'lı kopolimerlerde kağıt yüzeyinde birikerek kuruma eğilimi 2-EHA/E-3/7 kontrol numunesine göre fazla olduğu sonucu SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. BA/E-2/10, BA/E-3/10 ve özelliklede BA/E-4/10 kopolimerleri ile kaplanan kağıtlarda kopolimerlerin liflerin arasına nüfuz ettiği ve yüzdeki liflerin arasınıda boşlukların oluştuğu görüldü. BA/E-1/10 kopolimerinin kağıt yüzeyini lif dokusunu tamamen örtmediği görüldü bu kaplamada da BA/E-1/7, BA/E-3/7 ve BA/E-4/7 kopolimerleri ile kaplanan kağıtta olduğu gibi çatlak oluşumları gözlendi. BA/E-3/7 ve BA/E-4/7 kaplamalarda benzer şekilde kağıt yüzeyinde birikip kurumadan dolayı çatlaklar oluşturduğu ama bu çatlakların morfolojik yapısının birbirinden farklı olduğu görüldü. BA/E-3/7'daki çatlakların daha geniş ve köşeleri daha keskin bir şekil almış iken BA/E-4/7 çatlakların daha dar ve köşeleri daha oval olarak oluştuğu görüldü.

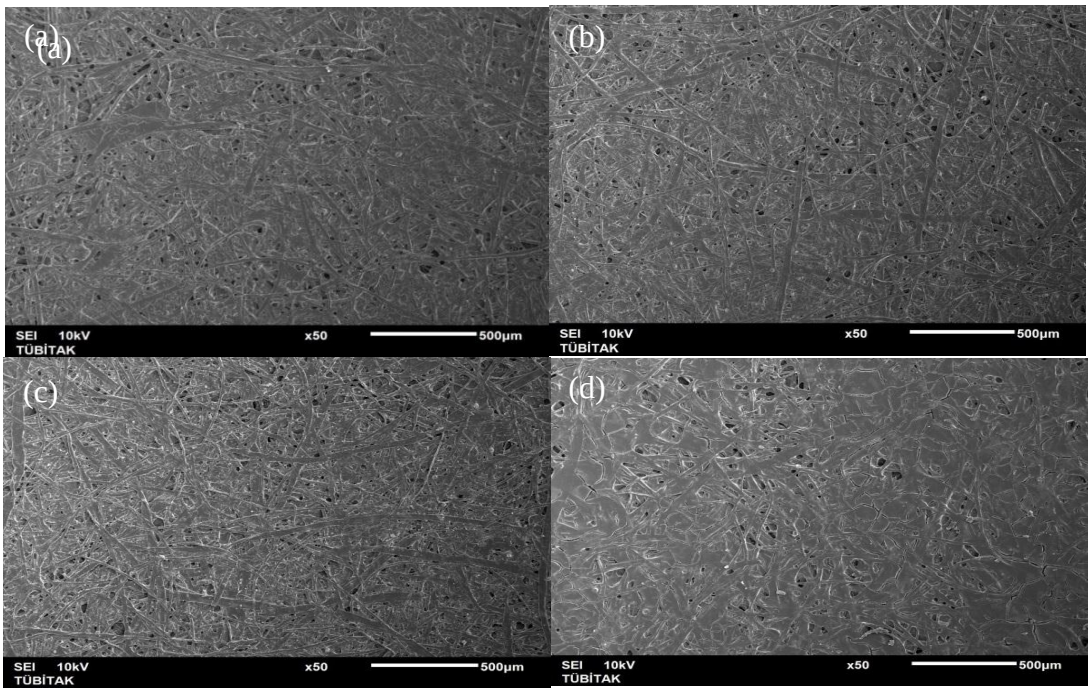


Şekil 4.12. BA kopolimerleri ile kaplanan kağıtların SEM görüntüleri x50 (a)BA/E-1/10 (b) BA/E-2/10 (c) BA/E-3/10 (d) BA/E-4/10

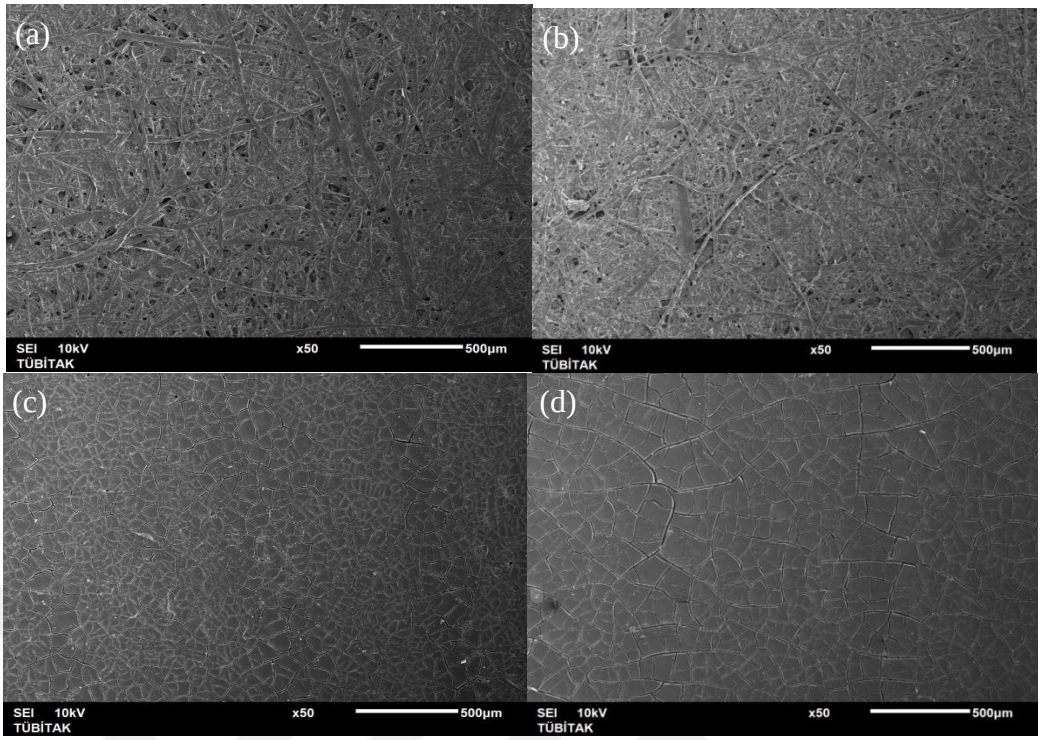


Şekil 4.13. BA kopolimerleri ile kaplanan kağıtların SEM görüntüleri x50 (a) BA/E-1/7 (b) BA/E-2/7 (c) BA/E-3/7 (d) BA/E-4/7

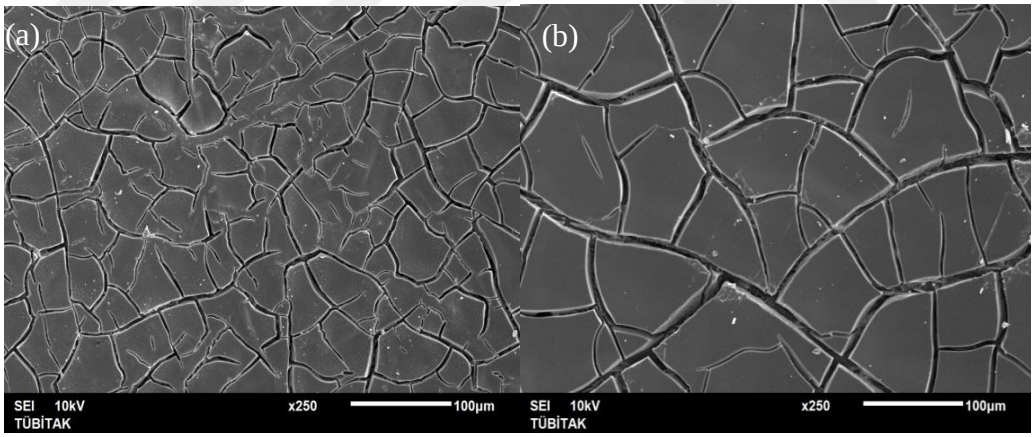
2-EHA/E-3/katyonik monomer içeren terpolimerlerin ait SEM görüntüleri Şekil 4.14'de, BA/E-2/katyonik monomer terpolimerlerin ait SEM görüntüleri Şekil 4.15' de verilmiştir. SEM görüntülerinde 2-EHA/E-3/katyonik monomer terpolimerleri BA/E-2/katyonik monomer terpolimerlerine göre kağıt yüzeyinde daha homojen bir dağılım sergilemektedirler. 2-EHA/E-3/katyonik monomer kağıt yüzeyi üzerinde birikmeden kuruduğu ve kağıdın lifleri üzerinde eşit dağılımla kuruduğu tespit edilmiştir. Terpolimer ile kaplama sonrasında kağıdın lifli yapısını BA'lı terpolimerlerden BA/E-2/7/DADMAC ve BA/E-2/7/MATMAC korumuştur. Ayrıca BA/E-2/7/DADMAC ve BA/E-2/7/MATMAC terpolimerleri Cobb testinde de iyi sonuçlar vermiştir. BA/E-2/7/MAPTAC ve BA/E-2/7/VBTMAC içeren terpolimerler ile kaplanan kâğıtlarda terpolimerlerin kâğıdın kılcallarından geçemeyerek, yüzeyinde birikip çatlaklar oluşturduğu görülmüştür. Şekil 4.16 x250 SEM görüntülerinde BA/E-2/7/VBTMAC'a göre BA/E-2/7/MAPTAC'ta daha ince çatlakların oluştuğu görülmektedir. BA/E-2/7/MAPTAC'ın ve BA/E-2/7/VBTMAC'ın benzer yüzey morfolojisi oluşturmasına rağmen çatlaklarının boyutundan dolayı Cobb testi etkilenmektedir. Buna bağlı olarak BA/E-2/7/MAPTAC Cobb testinde daha iyi sonuçlar vermiştir.



Şekil 4.14. 2-EHA/E-3/katyonik monomer terpolimerler ile kaplanan kağıtların SEM görüntüleri x50 (a) 2-EHA/E-3/7/DADMAC (b) 2-EHA/E-3/7/MATMAC (c) 2-EHA/E-3/7/MAPTAC (d) 2-EHA/E-3/7/VBTMA



Şekil 4.15. BA/E-2/katyonik monomer terpolimerler ile kaplanan kağıtların SEM görüntüleri (a) BA/E-2/7/DADMAC (b) BA/E-2/7/MATMAC (c) BA/E-2/7/MAPTAC (d) BA/E-2/7/VBTMAC

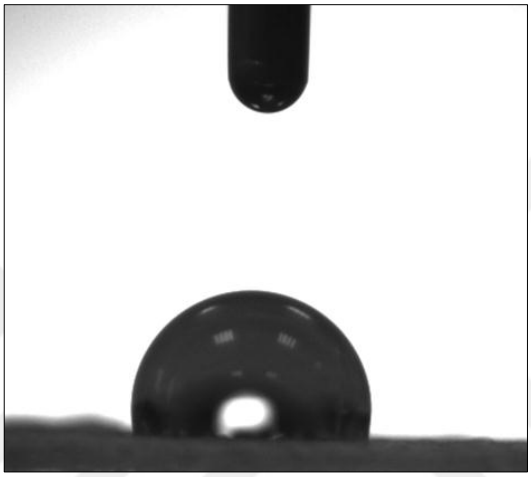


Şekil 4.16. (a) BA/E-2/7/MAPTAC ve (b) BA/E-2/7/VBTMAC terpolimerler ile kaplanan kağıtların SEM görüntüleri x250

Kopolimerler ile kaplanan kâğıtlarda yapılan Cobb testi ve temas açısı ölçümlerine bakıldığında; kağıt yüzeyin homojen, kağıt lif dokusunun görüldüğü oluşumların suya karşı diğer kopolimerlerin oluşturduğu filmlere göre daha iyi direnç sağladığı söylenebilir. Kopolimer ve terpolimerlerin kağıt yüzeyinde benzer morfolojiye sahip özelliklere olmalarına rağmen terpolimerlerdeki temas açısındaki azalma eğilimi katyonik monomer ile suyun etkileşimden kaynaklandığı düşünülmüştür.

4.2.2. Temas açısı ölçümleri

Emülsiyon ile kaplanan kâğıtlara, temas açıları sağ ve sol ölçümleri alınarak her kaplama için beş kez tekrarlanarak yapılmıştır. Temas açısı ölçümlerinin sayısal ortalamaları ve standart sapmaları hesaplanmıştır. Şekil 4.17'da BA/E-3/10 kopolimeri ile kaplanan kağıdın su ile yaptığı temas açsının resmi verilmiştir. BA kopolimerlerine ait ortalama sağ ve sol temas açısı değerleri ve standart sapmaları Tablo 4.11' de verilmiştir.



Şekil 4.17. BA/E-3/10 ile kaplı kağıtta temas açısı

BA'lı kopolimerlerde 2-EHA'lı kopolimerlere göre daha yüksek temas açısı değerleri sağlamıştır[42].

Tablo 4.11. BA'lı kopolimerlerine ait ortalama sol-sağ temas açısı değerleri ve standart sapmaları

	Temas açısı sol (^{o}) Standart Sapması	Temas açısı sol (^{o}) Ort.	Temas açısı sağ (o) Standart Sapması	Temas açısı sağ (^{o}) Ort.
BA/E-1/10	2,17	102,5	3,61	102,4
BA/E-1/7	3,52	91,9	1,25	91,3
BA/E-2/10	7,18	98,1	6,51	97,6
BA/E-2/7	6,68	95,6	5,42	96,9
BA/E-3/10	3,9	103,4	5,05	102,
BA/E-3/7	11,49	80,2	12,96	81,8
BA/E-4/10	8,26	92,4	8,27	91,4
BA/E-4/7	6,59	99,9	6,23	99,7

Dolayısıyla kağıt yüzeyinde BA kullanılarak daha hidrofobik yüzey tutkallaması yapılmıştır. Stiren akrilat kopolimerinde hidrofobik kısmı stiren monomer sağlarken

lif yüzeyine yapışması kısmı ise akrilat monomeri sağlamaktadır. Temas açısı sonuçlarına göre BA, 2-EHA'a göre kağıt liflerine daha iyi bir tutunma sağladığı söylenebilir. 2-EHA/E-3/7 kontrol numunesine ve 2-EHA/E-3/katyonik monomer terpolimerlerine ait ortalama sağ ve sol temas açısı değerleri ve standart sapmaları Tablo 4.12'de, BA/E-2/katyonik monomer terpolimerlerine ait değerlerde Tablo 4.13' de verilmiştir. Seçilen kopolimerlere katyonik monomer eklenmesi sonucu hem 2-EHA hemde BA içeren tüm terpolimerlerde temas açısının düştüğü gözlenmiştir. Temas açısı özellikle VBTMAC'ta büyük oranda düşmüştür. Bu durum SEM görüntü analizi sonuçlarını desteklemektedir.

2-EHA'lı terpolimerler arasında en yüksek temas açısı değerleri 2-EHA/E-3/MATMAC ve 2-EHA/E-3/MAPTAC içeren terpolimerler ile sağlamıştır. BA'lı terpolimerler arasında en yüksek temas açısı değeri BA/E-2/7/MATMAC sağlanmıştır. Katyonik monomerlerden, VBTMAC ve DADMAC'ın Cobb değerlerini iyileştirmediği ve temas açısını özellikle VBTMAC kullanımında büyük oranda düşürdüğü gözlenmiştir. MATMAC katyonik monomeri hem 2-EHA'ta hem de BA'da yüksek temas açısı değerleri vermiştir.

Tablo 4.12. 2-EHA/E-3/katyonik monomer terpolimerlere ait ortalama sol-sağ temas açısı değerleri ve standart sapmaları

	Temas açısı sol (^{o}) Standart Sapması	Temas açısı sol (^{o}) Ort.	Temas açısı sağ (^{o}) Standart Sapması	Temas açısı sağ (^{o}) Ort.
2-EHA/E-3/7	3,84	105,8	5,54	103,9
2-EHA/E-3/7/DADMAC	4,31	73,69	5,16	73,52
2-EHA/E-3/7/MATMAC	11,75	81,89	11,16	81,34
2-EHA/E-3/7/MAPTAC	8,48	76,65	8,29	77,04
2-EHA/E-3/7/VBTMAC	12,86	58,30	13,23	58,35

Tablo 4.13. BA/E-2/katyonik monomer terpolimerlere ait ortalama sol-sağ temas açısı değerleri ve standart sapmaları

	Temas açısı sol (^{o}) Standart Sapması	Temas açısı sol (^{o}) Ort.	Temas açısı sağ (o) Standart Sapması	Temas açısı sağ (^{o}) Ort.
BA/E-2/7	6,68	95,6	5,42	96,9
BA/E-2/7/DADMAC	8,26	81,64	7,73	81,38
BA/E-2/7/MATMAC	7,42	86,96	8,62	87,29
BA/E-2/7/MAPTAC	6,74	70,85	7,54	70,62
BA/E-2/7/VBTMAC	11,91	56,68	12,47	56,17

4.2.3. Cobb testleri

2-EHA'lı ve BA'lı kopolimerlere ait Cobb testi sonuçları Tablo 4.14. verilmiştir. Tablo 4.14.'e göre BA, 2-EHA/E-3/7 kontrol numunesine göre belirgin bir şekilde Cobb değerinin iyileşmesini sağlamıştır. Kontrol numunesi olarak kullanılan kaplanmamış kağıdın Cobb değeri 254 g/m^2 olarak ölçülmüştür. BA'lı kopolimerlerde en iyi Cobb değeri BA/E-2/7 kullanımında 76 g/m^2 değeri ile sağlanmıştır. Bu Cobb değeri ve temas açısında 95,6 ^{o} ve 96,9 ^{o} derecelik açıyı sağlamasından dolayı, BA'lı katyonik monomerli terpolimer sentezinde, E-2 emülgatörünün %7 besleme oranında kullanılmasına karar verilmiştir. 2-EHA'lı ve BA'lı terpolimerlere ait Cobb testi sonuçları Tablo 4.15.'de verilmiştir. 2-EHA'lı terpolimerleri arasında en yüksek temas açısı ve en iyi Cobb değerleri 2-EHA/E-3/MATMAC ve 2-EHA/E-3/ MAPTAC içeren terpolimerler vermiştir. BA'lı terpolimerlerin Cobb değerleri incelendiğinde en düşük değerin BA/E-2/7/MATMAC kullanıldığı durumda elde edildiği görülmüştür. En yüksek Cobb değerleri BA/E-2/7/VBTMAC ve 2-EHA/E-3/7/VBTMAC içeren terpolimerler de elde edilmiştir. SEM fotoğraflarında görüldüğü gibi her iki VBTMAC'lı terpolimerleri kâğıdın lifli kılcallarından geçemeyerek üst kısımda toplanıp kuruması sonucu ve polimer filminin düzgün dağılımının engellenmesi ve Cobb değerlerini olumsuz etkilemektedir.

Tablo 4.14. BA'lı kopolimerlerine ve 2-EHA/E-3/7 kontrol numunesine ait Cobb değerleri

	Sıvı emicilik (g/m^2)
Kağıt	**254**
BA/E-1/10	91
BA/E-1/7	109
BA/E-2/10	81
BA/E-2/7	**76**
BA/E-3/10	93
BA/E-3/7	98
BA/E-4/10	92
BA/E-4/7	100
2-EHA/E-3/7	111

MATMAC içeren her iki terpolimerde ise en iyi Cobb değerleri elde edilmiştir. Bu katyonik monomerin SEM görüntülerinde kâğıdın lifli yapısını koruduğu ve terpolimerin boşlukları doldurarak içeriye nüfuz ettiği gözlenmiştir.

Tablo 4.15. 2-EHA/E-3/katyonikmonomer BA/E-2/katyonikmonomer terpolimerlere ait Cobb değerleri

	Sıvı emicilik (g/m^2)		Sıvı emicilik (g/m^2)
2-EHA/E-3/7	111	BA/E-2/7	76
2-EHA/E-3/7/DADMAC	106	BA/E-2/7/DADMAC	71
2-EHA/E-3/7/MATMAC	**74**	BA/E-2/7/MATMAC	**69**
2-EHA/E-3/7/MAPTAC	75	BA/E-2/7/MAPTAC	97
2-EHA/E-3/7/VBTMAC	112	BA/E-2/7/VBTMAC	117

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında kağıdın su emciliğini azaltmaya yönelik en uygun özelliklerde stiren-akrilat-katyonik monomer temelli terpolimer üretilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda ilk aşamada dört farklı emülgatör tipi ve iki çeşit besleme oranında iki farklı akrilat ile kopolilmer sentezleri yapılmıştır. Daha sonra sentezlenen kopolimerlere mol kütlesi tayini, yapısal analiz ve ısıl karakterizasyon testleri uygulayarak terpolimer sentezlerinde için en uygun emülgatör tipi ve besleme oranı belirlenmiştir. Daha sonraki aşamada akrilata göre belirlenen emülgatör tipi ve besleme oranı, dört farklı katyonik monomerle terpolimer üretimi için kullanılmıştır. Üretilen terpolimerler mol kütlesi tayini, yapısal analiz ve ısıl karakterizasyondan sonra kağıtta kaplama malzemesi olarak kullanılıp, bu malzemenin kağıdın morfolojik özelliklerine etkileri incelenmiştir.

Çalışma kapsamında ulaşılan sonuçlar ve bu sonuçlar ışığındaki önerilerimiz aşağıda verilmektedir.

Katyonik monomer varlığı hariç emülgatör tipi ve besleme oranlarının değiştirilmesinin molekül yapısında herhangi bir değişiklik yaratmadığı gözlenmiştir. Katyonik monomerlerde 3396-3380 cm^{-1} aralığında ki pik şiddetinde artma, 1104 cm^{-1} pik bandında da azalma gözlenmiştir. CH2=CH (vinil gruplar) bağlarına 900-1000 cm^{-1} arasında bulunan pikler ile 1600 cm^{-1} ve 695 cm^{-1}'de bulunan stirendeki fenil grubunun soğurma(absorbsiyon) ve deformasyon titreşimi pikleri kopolimer oluşumunu göstermektedir.

Bütün kopolimerlerin pH değerleri 3,3-4,1 aralığında değişmekte olup, ön emülsiyon oluşması için eklenen asit miktarı ile orantılıdır. 2-EHA içeren terpolimerler için katı madde oranları % 40,8 - % 53,5 aralığında değişirken, BA içeren terpolimerler için

katı madde oranları % 30,6 - % 51,9 aralığında değişmektedir. BA'lı ve 2-EHA'lı kopolimerlerin iyonik değer sıralamasının genel olarak emülgatörlerin E-1 >E-2 >E-4 >E-3 şekilde sıralandığı görülmektedir. Bu sıralama emülgatörlerdeki etoksile grubu sayısının ile ters orantılıdır. İyonik değerler 2-EHA içeren terpolimerlerde yaklaşık on kat artarken BA içeren terpolimerlerde yaklaşık üç kat artmıştır.

Kopolimer ve terpolimerlere yapılan DSC analizinlerinde herhangi bir kristallenme ya da erimi piki görülmemiştir. DSC analizlerinden sadece camsı geçiş sıcaklıklarına (T_g) ait veriler elde edilmiştir. Bütün terpolimerlerdeki katyonik monomerin varlığı genelde T_g değerini arttırıcı yönde etki etmiştir. En büyük T_g değeri BA/E-2/7/VBTMAC'ta bulunmuştur.

BA'lı kopolimerlerde kalıntı monomer değerleri 2-EHA/E-3/7 kontrol numunesinin kalıntı monomeri değerine göre oldukça düşük gelmiştir. BA/E-4/7'nin kalıntı monomeri tespit edilememiştir. 2-EHA/E-3/7 kontrol numunesi hariç BA'lı kopolimerlerin her numunesinde stiren kalıntı monomeri miktarının akrilat kalıntı monomer miktarından az çıkmaktadır.

Katyonik monomerli terpolimerlerde ise hiçbiri THF'de çözülemediği için mol kütlesi ve dağılımı analizleri yapılamamıştır. BA'lı kopolimerlerin 2-EHA'lı kopolimerlere göre molekül kütlesi daha küçük ve molekül kütlesi dağılımının daha geniş olduğu tespit edilmiştir. 2-EHA/E-3/7 kontrol numunesi mol kütlesi BA'lı kopolimerlere göre daha büyük gelmiştir. Emülsiyon polimerizasyonu ile dar bir molekül kütlesi dağılımında değerler elde edilmiştir.

BA'lı kopolimerlerde en küçük partikül boyutu 30,7 nm olarak BA/E-4/10'de en büyük partikül boyutu 45 nm olarak BA/E-2/7'de elde edilmiştir. 2-EHA/E-3/7 kopolimerlerine katyonik monomerlerin katkısı yarıçap değerlerini artırmıştır. BA/E-2/7'lı kopolimerlere katyonik monomer katkısı ise sadece MATMAC ve VBTMAC monomerlerinde artış gözlenmiştir. Bütün parçacık dağılımı değerleri 0,1'in altında veya çok yakın bir değerdedir.

TGA analizlerinde; TGA grafiklerinin türevi alındığında en hızlı su kaybı olarak 112-132 ^{0}C sıcaklık aralığında görülmüştür. %5 kütle kaybının yaşandığı sıcaklıklar BA'lı kopolimerlerde, 59-66 ^{0}C sıcaklıkları arasında, BA'lı ve 2-EHA'lı

terpolimerlerde ise bu değer 53-70 ^{0}C aralığında olmuştur. VBTMAC kullanılan BA/E-2/7/VBTMAC ve 2-EHA/E-3/7/VBTMAC terpolimerleri en yüksek ısıl dayanım değerleri göstermiştir.

SEM analizlerinde terpolimer ile kaplama sonrasında kağıdın lifli yapısını BA'lı terpolimerlerden BA/E-2/7/DADMAC ve BA/E-2/7/MATMAC koruduğu görüldü. Ayrıca BA/E-2/7/DADMAC ve BA/E-2/7/MATMAC terpolimerleri Cobb testinde de iyi sonuçlar vermiştir. SEM görüntülerinde BA/E-2/7/VBTMAC'a göre BA/E-2/7/MAPTAC'ta daha ince çatlakların oluştuğu görülmektedir. BA/E-2/7/MAPTAC'ın ve BA/E-2/7/VBTMAC'ın benzer yüzey morfolojisi oluşturmasına rağmen çatlaklarının boyutundan dolayı Cobb testi etkilenmektedir.

BA'lı kopolimerlerde 2-EHA göre daha yüksek temas açısı değerleri sağlamıştır. 2-EHA hem de BA içeren tüm terpolimerlerde temas açısının düştüğü gözlenmiştir. Temas açısı özellikle VBTMAC ile büyük oranda düşmüştür. MATMAC katyonik monomeri hem 2-EHA'ta hem de BA'da yüksek temas açısı değerleri vermiştir.2-EHA'lı terpolimerleri arasında en yüksek temas açısı ve en iyi Cobb değerleri 2-EHA/E-3/MATMAC ve 2-EHA/E-3/ MAPTAC içeren terpolimerler ile sağlamıştır.

BA'lı terpolimerlerin Cobb değerleri incelendiğinde en düşük değerin BA/E-2/7/MATMAC kullanıldığı durumda elde edildiği görülmüştür. En yüksek Cobb değerleri ise BA/E-2/7/VBTMAC ve 2-EHA/E-3/7/VBTMAC içeren terpolimer de elde edilmiştir. SEM fotoğraflarında görüldüğü gibi her iki VBTMAC'lı terpolimerleri kâğıdın lifli kılcallarından geçemeyerek üst kısımda toplanıp kuruması sonucu polimer filminin düzgün dağılmasını engellemekte ve Cobb değerlerini olumsuz etkilemektedir. MATMAC içeren her iki terpolimerde ise en iyi Cobb değerleri elde edilmiştir.

Bu tez çalışması 0011.STZ.2013-1 kodlu "Kağıt ve Selüloz Sanayi için Stiren-akrilat Kopolimeri Esaslı Yüzey Tutkallama Malzemesi Geliştirilmesi" adlı projenin bir bölümüdür. Proje kapsamında, stiren/2-etil hekzil akrilat, stiren/butil akrilat ve katyonik monomer ilavesi ile stiren-akrilat esaslı terpolimer üretilmiş, karakterizasyon testleri yapılarak kağıt uygulaması denenmiş performansı incelenmiştir.

Elde edilen tüm veriler ışığında, emülgatör tipinin ve miktarının kopolimer özelliklerini oldukça fazla etkilediği görülmüş olup bundan sonra yapılacak olan çalışmalarda emülgatör karışımları ile birlikte katyonik monomer kullanılarak terpolimerlerin eldesi çalışmasının yapılması önerilir.

KAYNAKLAR

[1] http://www.tdk.gov.tr/index.php?option=com_gts&arama=gts&guid=TDK.GTS.572ba9feacda16.76864090,(Ziyaret tarihi: 5 Aralık 2015).

[2] Christophe B, *Handbook of Pulping and Papermaking*, 2rd ed, Academic Press, Oregon, 1996.

[3] Eroğlu H., Usta M., *Kağıt ve Karton Üretim Teknolojisi*, 1. Baskı, Selüloz ve Kağıt Sanayii Vakfı, Trabzon, 2004.

[4] Casey J. P. *Selüloz ve Kağıt Kimyası ve Kimyasal Teknolojisi*, Selüloz Basımevi,İzmit, 1960.

[5] Unbehend J. E., *Wet-end chemistry of Retention, Drainage and Formation Aid*s, 3rd ed., Tappi and CPPA Press, Monteral, Canada, 1992.

[6] http://science.jrank.org/pages/1182/Capillary-Action.html, (Ziyaret tarihi: 5 Aralık 2015).

[7] Gess J. M., Rodriguez J. M., *The Sizing of Paper*, 3rd ed., Tappi Press, Atlanta, 2005.

[8] Gültekin S., Size Preste Nişasta Kullanımının Bazı Ambalaj Kağıtların Fiziksel ve Optik Özelliklerine Etkisinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, 2013, 346669 .

[9] BeMiller J.,Whistler R., *Starch: Chemistry and Technology*,3rd ed., Academic Press,New York,2009.

[10] http://www4.ncsu.edu/~hubbe/CST.htm,(Ziyaret tarihi:5 Aralık 2015).

[11] Busch W. T., Coated Paper Production and Productivity, *Tappi*, 1980, **63**, 5-7.

[12] Charles E., Carraher Jr., *Seymour/Carraher's Polymer Chemistry*, 7rd ed., CRC Press, Florida, 2006.

[13] ASTM D2974-14, Standart Test Methods for Moisture, Ash and Organic Matter of Peat and Other Organic Solids, American Society of the International Association for Testing and Materials, Pensilvanya, 2014.

[14] Araujo P. H. H., Sayfcr C., Poco J. G. R., R. Gıudıcı, Techniques for Reducing Residual Monomer Content in Polymers: A Review, *Polymer Engineering and science*, 2002, **42**, 1442–1468.

[15] Herman F. M., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 4rd ed., John Wiley & Sons, New York, 2005.

[16] Peter A., Julio D. P., *Atkins' Physical Chemistry*, 9rd ed., Oxford University Press, Oxford, 2010.

[17] Bohren C. F, Huffmann D. R. ,*Absorption and scattering of light by small particles*, 1st ed., Wiley-Interscience, New York, 1998.

[18] Jillavenkatesa A., Dapkunas S. J., Lin-Sien L., *Particle Size Characterization*, 1st ed, NIST Special Publication, Washington, 2001.

[19] Kavaz D., Nanopartiküller, Nanobülten, *Aylık Nanoteknoloji ve Nanotıp Dergisi*, 2011, **13**, 12-19.

[20] Nidhin M., Indumathy. R., Sreeram. K. J., Nair. B. U., Synthesis of iron oxide nanoparticles of narrow size distribution on polysaccharide templates, *Bull. Mater. Sci.*, 2008. **31**, 93-96.,

[21] Dale E. N., David C. J., Patrick E., Charles E. F., Joseph I. G., *Advanced Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 1st ed, Springer Science+Business Media, New York,1986.

[22] http://www2.aku.edu.tr/~hitit/DERSLER/BAHAR/MALZEME%20KARAKTERIZASYON%20TEKNIKLERI/TARAMALI%20ELEKTRON%20MIKROSKOBU[6].pdf, (Ziyaret tarihi:15 Aralık 2015).

[23] Nevin Ç., Tuncer D., Modern Farmasötik Teknoloji, *Türk Eczacılar Birliği Eczacılık Akademik Yayını*, 2009, **2**, 18-47.

[24] Peng X., Wei Z., Haitao W., Yijian L., Qiangguo D., Study on Water Resistance of Paper Treated with Polyacrylate Microlatex, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/app.20951.

[25] Shao-Xiang L., Ying-Dong G., Lu-Mei L., Effect of latex conversion on glass transition temperature, *Natural Science*, DOI: 10.4236/ns.2010.25064.

[26] Xiang Z. K., Xiaoli Z., Xubao J., Xiufen L., Preparation and full characterization of cationic latex of styrene–butyl acrylate, *Polymer*, DOI:10.1016/j.polymer.2009.06.041.

[27] Xiuhua Y., Yongxin J., Ting H., Synthesis of fiber crosslinking cationic latex and its effect on surface properties of paper, *Progress in Organic Coatings*, DOI:10.1016/j.porgcoat.2012.08.003.

[28] Deng Y., Yan Z., Yang N., Synthesis of polystyrene-based cationic copolymers and their colloidal properties in water, *Colloid Polym Sci*, DOI: 10.1007/PL00013747

[29] Jing M., Xiaorui L., Haihua W., Guiqiang F. , Qin L., Preparation, characterization, and water resistance of cationic acetylated starch-g-poly(styrene-butyl acrylate) surfactant-free emulsion, *Starch*, DOI: 10.1002/star.201200041

[30] Sauzedde F., Ganachaud F., Elaıssarı A., Pichot C., Emulsifier-Free Emulsion Copolymerization of Styrene with Two Different Amino-Containing Monomers: II. Surface and Colloidal Characterization, *Journal of Applied Polymer Science*,1997, **65**, 2331–2342.

[31] Yuanfeng P., Michael Z. W. ,Huining X. , Biocomposites containing cellulose fibers treated with nanosized elastomeric latex for enhancing impact strength, *Composites Science and Technology*, 2013, **77** , 81–86.

[32] Isabel M. T. M, Paulo J. T. F., Margarida L. F., Impact of Surface Sizing on Inkjet Printing Quality, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, **46**, 6183-6188.

[33] Giovane M., WilsonH. H., Reinaldo G., Semi-batch emulsion copolymerization of styrene and butyl acrylate for production of high solids content latexes: Experiments and mathematical model, *ChemicalEngineering Science,* 2011, **66**, 5875–5.

[34] Wilberth H. K., Manuel A.-V., Mechanical Properties of Latex Blends Films From Polystyrene Particles With Different Sizes In a Butyl Acrylate-co-Styrene Copolymer Matrix, *Polymer Engineering and Science*, 2011, **49**, 1736–1743.

[35] Zuifang L., Huining X., Nicholas W., Emulsifier-Free Emulsion Copolymerization Of Styrene With Quaternary Ammonium Cationic Monomers, *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, **76**, 1129–1140.

[36] http://www1.eere.energy.gov/office_eere/pdfs/exelus_case_study.pdf, (Ziyaret tarihi: 5 Aralık 2015).

[37] http://product-finder.basf.com/group/corporate/product-finder/en/literatür edocument: /Sales+Products + 2+ETHYLHEXYL+ACRYLATE-Technical+Data+Sheet-North+America-English.pdf, (Ziyaret tarihi: 5 Aralık 2015).

[38] Edzwald James K., *Water Quality and Treatmen*, 6rd ed., McGraw-Hill, New York, 2010.

[39] Mishra R. K., Ramasamy K., Ban N. N., Majeed A. B. A., Synthesis of Poly[3-(methacryloylamino) propyl trimethylammoniumchloride-co-methacrylic acid] Copolymer Hydrogels for Controlled Indomethacin Delivery, *J. Appl. Polym. Sci.,* , DOI: 10.1002/APP.38491

[40] Warren T. F., Hui Y., Jeng J. L., Hany El-H., Synthesis of Monodisperse Cross-Linked Polystyrene Latexes Containing (Vinylbenzyl) trimethylammonium Chloride Units, *Langmuir,* 1993, **9** , 1698-1703.

[41] Ash M., Ash I., *Handbook of Green Chemicals*, 2nd ed., Synapse Information Resources Inc., New York, 2004.

[42] Mehlika Ö. A., Kağıt ve Selüloz Sanayi için Stiren-Akrilat Kopolimeri Esaslı Yüzey Tutkallama Malzemesi Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2015, 398876.

[43] Wang W., Zhang Q., Guo F., Gu J. and Yin C., Preparation of Diblock Copolymer PBA-b-PST by DPE Method in Emulsion, *J Polym Res,* 2011, **18**, 1229-1235.

[44] Erbil H. Y., *Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization with Acrylic Monomers*, 1st ed., CRC Press, New York, 2000.

[45] Stewarda P. A., Hearna J., Wilkinson, M. C. An overview of polymer latex film formation and properties, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2000, **86**,195-267.

[46] Ravve A., *Principles of Polymer Chemistry*, 3rd ed., Springer Press, New York, 2012.

KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

[1] **Özdemir M.,** Aytaç A., Deniz V, A Study On The Propertıes Of Papers Sized With Styrene-Butyl Acrylate Copolymers, *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences,* (kabul edildi).

[2] Özdemir Alp M., **Özdemir M.**, Aytaç A., Deniz V., Investigation Into The Effects Of Emulsifier Type On Emulsion Polymerization Of Styrene 2-ethyl Hexyl Acrylate Based Copolymers, *ICCE-22*, Malta, 13-19 July 2014.

[3] Özdemir Alp M., **Özdemir M.**, Aytaç A., Deniz V., Stiren ve 2-Etil Hekzil Akrilatın Emülsiyon Kopolimerizasyonunda Başlatıcı Etkisinin İncelenmesi, *5. Ulusal Polimer Bilimi ve Teknolojisi Kongresi*, Tokat, Türkiye, 1-4 Eylül 2014.

[4] Özdemir Alp M., **Özdemir M.**, Aytaç A., Deniz V., Emülsiyon Polimerizasyonu ile Stiren-Akrilat Esaslı Kopolimer Üretiminde Emülgatör Çeşidinin Etkilerinin İncelenmesi, *5. Ulusal Polimer Bilimi ve Teknolojisi Kongresi*, Tokat, Türkiye, 1-4 Eylül 2014.

[5] Özdemir Alp M., **Özdemir M.**, Aytaç A., Deniz V., Surface Propertıes Of Papers Coated With The Styrene-acrylate Based Copolymers, *ICCS-18,* Lisbon, Portuguese, Septenber 2015.

[6] Özdemir Alp M., **Özdemir M**., Aytaç A., Deniz V., Stiren-2-Etil Hekzil Akrilat Esaslı Kopolimer Kaplı Kâğıdın Yüzey Özellikleri,*IV.Uluslararası Polimerik Kompozitler Sempozyumu, Sergi ve Proje Pazarı*, İzmir, Türkiye, 7-9 Mayıs 2015.

[7] Özdemir Alp M., **Özdemir M**., Aytaç A., Deniz V., Development of Styrene-Acrylate Based Surface Sizing Materials: Investigation of the Effects of Initiator Types, *Fourth International Symposium Frontiers in Polymer Science,* Riva del Garda, Italy, 20-22 May 2015.

[8] **Özdemir M**. , Alkan Ezgi, Özcan B. , AYTAÇ A., Preparation and Characterization of Recycled Carbon Fiber and Reinforced PLA/PEG Blends, *IV.Uluslararası Polimerik Kompozitler Sempozyumu, Sergi ve Proje Pazarı,* İzmir, Türkiye, 7-9 May 2015.

[9] **Özdemir M.**, Aytaç A., Deniz V., A Study On The Properties Of Papers Sized With Styrene-Butyl Acrylate Copolymers, *ICCESEN-2*, Turkey, 14-19 October 2015.

[10] **Özdemir M.,** Aytaç A., Deniz V. Investigation into the surface properties of papers sized with styrene-acrylate-cationic monomer based terpolymers, *6th APMAS*, Turkey, 1-3 June 2016.

ÖZGEÇMİŞ

Mehmet Özdemir, 1990 yılında Aydın'da doğdu. Orta öğrenimini Kuşadası ilköğretim Okulu'nda, Lise öğrenimini ise Mustafa Derici Gürbüz Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2008 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2012 yılında mezun oldu. 2013 yılında Kocaeli Üniversitesinde başladığı Polimer Bilimi ve Teknolojisi yüksek lisans eğitimine halen devam etmektedir.