KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KAĞIT VE SELÜLOZ SANAYİ İÇİN STİREN-AKRİLAT KOPOLİMERİ ESASLI YÜZEY TUTKALLAMA MALZEMESİ GELİŞTİRİLMESİ

Mehlika ÖZDEMİR ALP

KOCAELİ 2015

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KAĞIT VE SELÜLOZ SANAYİ İÇİN STİREN-AKRİLAT KOPOLİMERİ ESASLI YÜZEY TUTKALLAMA MALZEMESİ GELİŞTİRİLMESİ

MEHLİKA ÖZDEMİR ALP

Prof. Dr. Veli DENİZ
Danışman, Kocaeli Üniv. .....

Doç. Dr. Ayşe AYTAÇ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv. .....

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

Tezin Savunulduğu Tarih: 24.07.2015

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bitirme 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 Prof. Dr. Veli DENİZ'e,

Çalışmalarım boyunca değerli ve sonsuz katkılarıyla beni yönlendiren hocam Doç. Dr. Ayşe AYTAÇ'a,

Sentez ve karakterizasyon çalışmalarımızdaki desteklerinden dolayı Ak-Kim Kimya ve Tic. San. A. Ş. firmasına ve Mehmet ÖZDEMİR'e teşekkürleri bir borç bilirim.

Yöneticiden çok ağabey gibi çalışmalarımın her aşamasında aydınlatıcı bakış açılarıyla yol gösterici olan, kariyerimi geliştirmemde sundukları fırsatlar ve üzerimdeki her türlü emekleri için Serhat ZEYTİNCİ'ye ve Alp AYDANAL'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Daima yanımda olarak günlerimi aydınlatan arkadaşlarım Seher UZUNSAKAL, Gönül PEKÇAĞLIYAN ve Hamide GÜNAY'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu günlere gelmemde en büyük destekçilerim olan aileme gösterdikleri ilgi ve sabır için çok teşekkürlerimi sunarım.

Sadece mutlu günlerimde değil, zor günlerimde de sürekli yanımda olan, tanıdığım günden itibaren beni sürekli motive eden ve destekleyen hayat arkadaşım Çağatay ALP'e çok teşekkür ederim.

Temmuz - 2015 Mehlika ÖZDEMİR ALP

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ v
TABLOLAR DİZİNİ vii
SİMGELER VE KISALTMALAR viii
ÖZET ix
ABSTRACT x
GİRİŞ 1
1. GENEL BİLGİLER 3
1.1. Kağıt 3
1.2. Kağıt Üretiminde Kullanılan Yardımcı Maddeler 4
1.2.1. Dolgu maddeleri 4
1.2.2. Boyar maddeler 4
1.2.3. Tutkallama (Sizing) maddeleri 5
1.2.4. Diğer özel amaçlar için kullanılan maddeler 5
1.3. Kağıttan Beklenen Özellikler 5
1.4. Kağıt-Sıvı İlişkisi 6
1.5. İç Tutkallama 6
1.6. Yüzey Tutkallama 7
1.6.1. Yüzey tutkallamada nişasta kullanımı 8
1.6.2. Yüzey tutkallamada film oluşturucu maddelerin kullanımı 8
1.6.3. Yüzey tutkallamada sentetik polimerlerin kullanımı 8
1.7. Kopolimerler 9
1.8. Stiren-Akrilat Kopolimerleri 9
1.9. Stiren-Akrilat Kopolimerlerin Üretim Yöntemleri 11
1.9.1. Kütle polimerizasyonu 11
1.9.2. Çözelti polimerizasyonu 12
1.9.3. Süspansiyon polimerizasyonu 13
1.9.4. Ara-yüzey polimerizasyonu 14
1.9.5. Emülsiyon polimerizasyonu 15
1.10. Kullanılan Karakterizasyon Yöntemleri ve Cihazların Çalışma Prensipleri Hakkında Bilgi 16
1.10.1. Emülsiyon örneğinde uygulanan analizler 16
1.10.1.1. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) 16
1.10.1.2. Katı madde tayini 19
1.10.1.3. İyonik karakter tayini 19
1.10.1.4. pH tayini 20
1.10.1.5. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) 21
1.10.1.6. Kalıntı monomer analizleri 23
1.10.1.7. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) 23
1.10.1.8. Parçacık boyutu ve dağılımı analizi 25
1.10.2. Kopolimer örnekleri ile kaplanan kağıtlara uygulanan analizler 25

1.10.2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 25
1.10.2.2. Temas açısı analizleri 26
1.10.2.3. Cobb testi 28
2. LİTERATÜR ÖZETİ 29
3. MALZEME VE YÖNTEM 33
3.1. Kullanılan Kimyasallar 33
3.1.1. Stiren 33
3.1.2. 2-Etil hekzil akrilat 33
3.1.3. Potasyum persülfat 34
3.1.4. 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride 34
3.1.5. Oleyl amine polyethylene glycol ether 35
3.1.6. Asetik asit 35
3.2. Stiren-Akrilat Kopolimerlerinin Hazırlanmasında Kullanılan Yöntemler 35
3.2.1. Polimerizasyon düzeneği 35
3.2.2. Emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle kopolimerlerin üretimi 36
3.2.3. Kopolimerlerin adlandırılması 37
3.2.4. Emülgatör ile başlatıcı miktarı ve çeşidinin değiştirilmesiyle üretilen kopolimerler 37
3.3. Kopolimerlerin Kağıda Uygulanması 37
3.4. Emülsiyon Örneğinde Uygulanan Analizler 39
3.4.1. Kopolimerlerin FTIR analizleri 39
3.4.2. Kopolimerlerin katı madde içeriğinin analizleri 40
3.4.3. Kopolimerlerin iyonik karakter analizleri 40
3.4.4. Kopolimerlerin pH tayini 41
3.4.5. Kopolimerlerin DSC analizleri 41
3.4.6. Kopolimerlerin kalıntı monomer analizleri 41
3.4.7. Kopolimerlerin mol kütlesi ve dağılımı analizleri 43
3.4.8. Kopolimerlerin parçacık boyutu ve dağılımı analizleri 43
3.5. Kopolimerler 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 44
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 45
4.1. Emülsiyon Örneğinde Yapılan Analizler 45
4.1.1. FTIR analizleri 45
4.1.2. Katı madde miktarı, iyonik değer ve pH analizleri 50
4.1.3. DSC analizleri 52
4.1.4. Kalıntı monomer analizleri 54
4.1.5. Mol kütlesi ve dağılımı analizleri 57
4.1.6. Parçacık boyutu ve dağılımı analizleri 58
4.2. Kopolimer Örnekleri ile Kaplanan Kağıtlara Uygulanan Testler 60
4.2.1. SEM analizleri 60
4.2.2. Temas açısı ölçümleri 65
4.2.3. Cobb testleri 66
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 69
KAYNAKLAR 73

KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER 76
ÖZGEÇMİŞ 77

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Kağıt yüzey tutkallama süreci şematik gösterimi 7
Şekil 1.2. (a) SMA ve SAA, (b) SAE (nişasta bazlı, anyonik), (c) SAE (polimer bazlı katyonik), (d) PUD (anyonik ya da katyonik) 9
Şekil 1.3. Akrilonitril-stiren kopolimeri sentez tepkimesi 9
Şekil 1.4. Stiren-akrilat kopolimeri kimyasal yapısı (M,N: çeşitli molar oranlar, n: tekrarlanan birim sayısı) 10
Şekil 1.5. Süspansiyon polimerizasyonu ortamı ve monomer damlaları 13
Şekil 1.6. Ara-yüzey polimerizasyonu ile naylon 6-10 sentezi 15
Şekil 1.7. Misel yapıcı molekülü, küresel misel oluşumu ve içerisinde monomer bulunan misel yapılarının şematik gösterimi 16
Şekil 1.8. Elektromanyetik spektrum 17
Şekil 1.9. FTIR spektrumunun bölümleri 18
Şekil 1.10. ATR-FTIR cihazında numunelerin sıkıştırılmasında kullanılan minyatür destekli elmas hücre aracı 18
Şekil 1.11. Parçacık yük detektörü cihazı 20
Şekil 1.12. DSC cihazında referans ve örnek yerleştirme hazneleri 21
Şekil 1.13. DSC'nin şematik gösterimi 22
Şekil 1.14. DSC analizine ait genel bir termogram 22
Şekil 1.15. GPC cihazının şematik gösterimi 24
Şekil 1.16. Parçacık boyutu ve dağılımı analiz cihazı 25
Şekil 1.17. SEM cihazının çalışma mekanizması 26
Şekil 1.18. Temas açısı ölçüm cihazının şematik gösterimi 27
Şekil 1.19. Temas açısının (θc) bulunması 27
Şekil 1.20. Cobb test ekipmanı 28
Şekil 3.1. 2-Etil hekzil akrilatın molekül yapısı 34
Şekil 3.2. 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride kimyasal yapısı 35
Şekil 3.3. Stiren akrilat kopolimerizasyonu tepkime sistemi 36
Şekil 3.4. Kağıt üretim makinası 38
Şekil 3.5. Tutkallama presi 38
Şekil 3.6. (a) Ham kağıt, (b) Kaplama işleminden sonra kağıt 39
Şekil 3.7. FTIR cihazı 39
Şekil 3.8. Mutek-PCD 03 parçacık yük dedektörü 40
Şekil 3.9. Mettler Toledo DSC1 Star System DSC cihazı 41
Şekil 3.10. Stiren ve 2-Etil hekzil akrilat standart çözeltisi kromatogramı 42
Şekil 4.1. E-1/10/K, E-1/7/K, E-1/3/K FTIR görüntüleri 45
Şekil 4.2. E-2/10/K, E-2/7/K, E-2/3/K FTIR görüntüleri 46
Şekil 4.3. E-3/10/K, E-3/7/K, E-3/3/K FTIR görüntüleri 46
Şekil 4.4. E-4/10/K, E-4/7/K, E-4/3/K FTIR görüntüleri 47
Şekil 4.5. E-1/10/A, E-1/7/A, E-1/3/A FTIR görüntüleri 47
Şekil 4.6. E-2/10/A, E-2/7/A, E-2/3/A FTIR görüntüleri 48
Şekil 4.7. E-3/10/A, E-3/7/A E-3/3/A FTIR görüntüleri 48
Şekil 4.1. E-4/10/A, E-4/7/A, E-4/3/A FTIR görüntüleri 49

Şekil 4.9. E-2/7/K FTIR görüntüsü 49
Şekil 4.10. E-3/7/A FTIR görüntüsü 50
Şekil 4.11. 1. takımdaki kopolimerlerin Tg değerleri 52
Şekil 4.12. 2. takımdaki kopolimerlerin Tg değerleri 53
Şekil 4.13. 3. takımdaki kopolimerlerin Tg değerleri 53
Şekil 4.14. Üretilen kopolimerlerin Tg değerlerinin karşılaştırılması 54
Şekil 4.15. Farklı başlatıcılara göre kalıntı monomer grafikleri a) K başlatıcısı b) A başlatıcısı 56
Şekil 4.16. Emülgatör tipinin ortalama tanecik boyutuna etkisi (Emülgatör miktarı %10) 58
Şekil 4.17. Emülgatör miktarının parçacık boyutuna etkisi 59
Şekil 4.18. Başlatıcı miktarının parçacık boyutuna etkisi 59
Şekil 4.19. Kaplama yapılmamış kağıdın SEM görüntüsü 60
Şekil 4.20. K başlatıcı ile 4 farklı emülgatör tipinin %10 oranında kullanılmasıyla elde edilen kopolimer numuneleriyle kaplanan kağıtların SEM görüntüleri (a) E-1/10/K (b) E-2/10/K (c) E-3/10/K (d) E-4/10/K 61
Şekil 4.21. K başlatıcı ile 4 farklı emülgatör tipinin %7 oranında kullanılmasıyla elde edilen kopolimer numuneleriyle kaplanan kağıtların SEM görüntüleri (a) E-1/7/K (b) E-2/7/K (c) E-3/7/K (d) E-4/7/K 62
Şekil 4.22. A başlatıcı ile 4 farklı emülgatör tipinin %10 oranında kullanılmasıyla elde edilen kopolimer numuneleriyle kaplanan kağıtların SEM görüntüleri (a) E-1/10/A (b) E-2/10/A (c) E-3/10/A (d) E-4/10/A 63
Şekil 4.23. K başlatıcı ile 4 farklı emülgatör tipinin %7 oranında kullanılmasıyla elde edilen kopolimer numuneleriyle kaplanan kağıtların SEM görüntüleri (a) E-1/7/A (b) E-2/7/A (c) E-3/7/A (d) E-4/7/A 64

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Stiren ile kopolimer yapımında kullanılan akrilat çeşitleri..... 10
Tablo 3.1. Stirenin fiziksel özellikleri..... 33
Tablo 3.2. Cihaz koşullari..... 42
Tablo 4.1. 1. takım üretilen kopolimerlerin katı, pH ve iyonik değerleri 51
Tablo 4.2. 2. takım üretilen kopolimerlerin katı, pH ve iyonik değerleri 52
Tablo 4.3. 3. takım üretilen kopolimerlerin katı, pH ve iyonik değerleri 52
Tablo 4.4. 1. takım kopolimerlerin kalıntı monomer analizi sonuçları..... 54
Tablo 4.5. 2. takım kopolimerlerin kalıntı monomer analizi sonuçları..... 55
Tablo 4.6. 3. takım kopolimerlerin kalıntı monomer analizi sonuçları..... 55
Tablo 4.7. Tüm kopolimer örneklerinin mol kütlesi ve dağılımları..... 57
Tablo 4.8. Temas açısı ölçüm sonuçları..... 66
Tablo 4.9. Cobb test sonuçları 67

SİMGELER VE KISALTMALAR

ΔH : Erime Entalpisi
ΘC : Temas Açısı

Kısaltmalar

AIBN : Azobisisobütironitril
AMS : Alfa Metil Stiren
ATR : Attenuated Total Reflectance (Azaltılmış Toplam Yansıma)
BA : Bütil Akrilat
CTAB : Setil Trimetilamonyum Bromid
DSC : Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
2-EHA : Etil Hekzil Akrilat
FTIR : Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
GPC : Jel Geçirgenlik Kromatografisi
NMR : Nükleer Manyetik Rezonans
PDI : Particle Distribution İndex (Parçacık Dağılım İndeksi)
SEM : Taramalı Elektron Miroskobu
TEM : Geçirimli Elektron Mikrosobu
THF : Tetrahidrofuran
TC : Kristallenme Sıcaklığı
TG : Camsı Geçiş Sıcaklığı
TM : Erime Sıcaklığı
XC : Kristallenme Miktarı

KAĞIT VE SELÜLOZ SANAYİ İÇİN STİREN-AKRİLAT KOPOLİMERİ ESASLI YÜZEY TUTKALLAMA MALZEMESİ GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, polimerik yüzey tutkallama malzemesi olarak kullanılmak üzere stiren--2 etil hekzil akrilat kopolimerinin emülsiyon polimerizasyonu ile üretimi gerçekleştirilmiştir. Monomer olarak stiren (%70) ve 2-etil hekzil akrilat (%30) stokiyometrik oranda kullanılmıştır. Emülgatör olarak dört farklı etoksile amin çeşidi seçilmiş ve bu emülgatörler kopolimerizasyonda üç farklı oranda kullanılmıştır. Bu sistemde başlatıcı olarak potasyum persülfat (K), toplam monomer miktarının %1'i oranında kullanılmış ve on iki farklı kopolimer sentezlenmiştir. Bu deneyler daha sonra başlatıcı çeşidi değiştirilerek yani 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride (A) kullanılarak tekrar edilmiş ve oniki adet daha farklı kopolimer geliştirilmiştir. Elde edilen emülsiyon polimerlerinin özelliklerinin belirlenmesi için, mol kütlesi tayini, yapısal analiz ve ısıl karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır. Daha sonra üretilen stiren-2 etil hekzil akrilat kopolimerleri kağıt kaplama malzemesi olarak kullanılmış ve bu malzemenin yüzey özelliklerine etkileri incelenmiştir. Genel olarak, K başlatıcılı ve ağırlıkça % 3 emülgatör içeren tepkimeler hariç, tüm sentez tepkimelerinde homojen emülsiyonlar elde edilmiştir. Tg değerlerine bakıldığı zaman, emülgatör miktarı %3'ten, %7'ye çıkarıldığında Tg değerleri K başlatıcı ile artarken A başlatıcı ile azalmıştır. Aynı emülgatör tipinde A başlatıcı kullanılan örneklerde K başlatıcısına göre daha küçük tanecik (partikül) yarıçapı değerleri gözlenmiştir. SEM sonuçları incelendiğinde, üç farklı emülgatör ile elde edilen kopolimerler ile kaplanan kağıtların lifli yapılarını korudukları ve benzer görünüme sahip oldukları gözlenmiştir. Tüm kopolimerler arasında en düşük sıvı emiciliği E-3 emülgatörünün %10 oranında kullanılmasıyla ve A başlatıcı ile üretilen kopolimer (E-3/10/A) ile kaplanan kağıtta elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Emülsiyon**,** Kağıt ve Selüloz, Polimerizasyon, Stiren-Akrilat, Yüzey Tutkallama.

THE DEVELOPMENT OF STYRENE-ACRYLATE COPOLYMERS BASED SIZING MATERIALS FOR THE PAPER AND PULP INDUSTRIES

ABSTRACT

In this study, styrene-2-ethyl hexyl acrylate copolymer based surface sizing materials were developed for using paper sizing materials by emulsion polymerization. Styrene (30%) and 2-ethyl hexyl acrylate(70%) were used as monomers at stokiometric rate. Four different ethoxylated amine type as emulsifier at three different level were used. Potassium persulfate (K) was charged as initiator by weight of the total amount of monomer system at 1% rate and twelve different copolymer were synthesized. Initiator type has been changed to 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride (A) and twelve copolymer samples were obtained from this set. The synthesized polymer properties were characterized by using molecular weight determination, thermal characterization and structural analysis techniques. Then, synthesized styrene-2 ethylhexyl acrylate copolymer used as a paper sizing material on the paper and the performance of sized papers were characterized. In general, homogenous emulsions were obtained in all synthesis reaction except for in case of K initiator and 3% by weight emulsifier were used. While copolymer Tg values with initiator K increased by decreasing emulsifier amount, Tg values of copolymer with initiator A decreased. Copolymer samples with initiator A had lower particle sizes than samples with initiator K at same emulsifier were used. When SEM results are analyzed that the paper coated with synthesized copolymers with three different emulsifier retained their fibrous structures and had similar appearances. The lowest liquid absorbency was found when E-3 emulsifier at 10% wt. and initiator A (E-3/10/A) were used among the all of copolymers.

Keywords: Emulsion, Paper and Pulp, Polymerization, Styrene-Acrylate, Surface Sizing.

GİRİŞ

Kağıt yüzeyinin sıvı emilimine karşı dirençli olmasını sağlamak, kağıdın yüzey özelliklerini geliştirmek ve kağıdın bazı fiziksel özelliklerini iyileştirmek amacıyla yüzey tutkallama işlemi kullanılmaktadır. Yüzey tutkallama işlemi ile yüzeyden yolunmayı ve tozlanmayı önlemek, mürekkep ve suyun penetrasyonunu kontrol etmek mümkün olmaktadır. Ayrıca yüzey tutkallama, opaklık ve beyazlık gibi optik özellikleri de etkilerken yırtılmayı da azaltmaktadır. Yüzey tutkallama ile ambalaj malzemesinin katlanması ve çarpma direnci de iyileştirilir. Bunlara ilave olarak aleve dayanıklı, bakteriolojik olarak işlem görmüş, oksitlenmeye karşı direnç gibi bazı özel niteliklerin eldesi için de yüzey tutkallama işleminden yararlanılır. Yüzey tutkallama işlemi, kağıt üretiminden hemen sonra, kağıdın kısmen veya tamamen kurutulması, yüzeyine kimsayal malzemenin sürülmesi ve tekrardan kurutulması işlemine dayanır. Böylece, yüzeyde oluşan tabaka kağıdın istenmeyen sıvılara karşı dayanıklı olmasını sağlar.

Yüzeysel tutkallamada bitkisel ekstraktlar ve bazı polimerler kullanılır. Bu işlemde yaygın olarak kullanılan madde nişasta olup, nişasta kağıda tutkallama presi(size press) ile uygulanmaktadır. Nişastadan başka suda dağıtılabilen birçok film oluşturucu kimyasal madde de kullanım olanağı bulmaktadır. Bunlar içerisinde, karboksi metil selüloz, polivinil alkol, aljinat ve sentetik reçine polimerleri vardır. Bazı durumlarda, vaks ve reçineler gibi suda çözünmeyen maddeleri kullanmak gerekebilir. Bu gibi durumlarda bu maddelerin emülsiyonları hazırlanmalıdır.

Piyasada su iticilik (hidrofobi) özelliği sağlamak üzere kullanılan ve film oluşturan ya da oluşturmayan değişik polimerik tutkallama maddeleri bulunmaktadır. Polimerik tutkallama kimyasalları su itici özelliğin yanında yüzey mukavemeti ve pürüzsüzlüğü, porozite ve baskı kalitesi gibi özelliklerde de belirgin iyileşmeler sağlarlar. Ayrıca bu tür polimerik maddeler iç tutkallama malzemelerini desteklemek veya kullanımlarını azaltmak amacıyla da tercih edilirler. Bu amaçla 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).

Bu tez çalışmasında polimerik yüzey tutkallama kimyasalı olarak kullanılacak stiren-bütil akrilat kopolimerinin emülsiyon polimerizasyonu ile üretimi yapılacaktır. Monomerlerin mol oranları, emülgatör ve başlatıcının çeşidi ve miktarları, reaksiyonun pH'ı, sıcaklığı gibi deney parametreleri üzerinde değişiklikler yapılarak optimum deney koşullarında stiren-bütil akrilat kopolimerinin üretilmesi hedeflenmektedir. Elde edilen emülsiyon polimerlerinin özelliklerinin belirlenmesi için, moleküler ağırlığı tayini, yapısal analiz ve ısıl karakterizasyon teknikleri kullanılacaktır. Daha sonra en uygun özelliklerde üretilen stiren-bütil akrilat kopolimerleri kağıtta kaplama malzemesi olarak kullanılıp, bu malzemenin kağıdın mekanik ve morfolojik özelliklere etkisi incelenecektir.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Kağıt

Kağıt, yazı, üzerine baskı ya da çizim yapılabilen veya ambalaj amacıyla kullanılan ince malzemedir. Genellikle nemli ağaç lifleri veya otların bezlerinden elde edilen selüloz hamurunun preslenmesinin ardından esnek levhalar içinde kurutulması sonucunda elde edilir.

Kağıt çeşitli kullanım alanına sahip, çok yönlü bir malzemedir. Kağıdın yazı yazılması veya baskı amacıyla kullanımı yaygın olsa da, endüstriyel ve inşaat sektöründe gerçekleştirilen işlemlerde, pek çok alanda temizlik ve paketleme malzemesi olarak, hatta bazı Asya kültürlerinde yiyecek katkı maddesi olarak da kullanılmaktadır. Kağıt özellikle yazı amacıyla kullanıldığında, belge ve doküman olarak da adlandırılmaktadır. Ayrıca borsada işlem gören tahvil veya hisse senedi gibi mali değeri olan malzemeler de kağıt olarak adlandırılır. Bunların yanı sıra kağıt kelimesi, kağıt parayı tanımlamak için de kullanılır. Farsça kökenli olan kelime, Türkiye Türkçesi ağızlarında çeşitli şekillerde telaffuz edilir. Örneğin; Rize ilinde k'aad, Ordu ili ve yöresinde kaat, Güney-Batı Anadolu grubunda kayıt gibi.

Kağıt ve kağıt hamurunun yapım süreci ile ilgili ilk arkeolojik parçaları Çin'de bulunmuş ve bu parçaların M.Ö. 2'nci yüzyıla ait olduğu tespit edilmiştir. Bu dönemde Çin Han hanedanlığındaki mahkemelerde görevli Cai Lun (Eski Mısır'da kullanılan papirüs'ten farklı olarak) kağıt ve kağıt yapımının mucidi sayılır.

2009 yılı verilerine göre, dünyadaki kağıt ve karton üretimi yaklaşık olarak 370,7 milyon ton civarındadır. Günümüzde modern kağıt hamuru ve kağıt endüstrisinde küresel olarak Çin ve hemen ardından ABD en büyük üreticilerdir. Çin dünya kağıt ve karton üretiminin %24'ünü gerçekleştirmektedir. Türkiye ise yıllık 2,5 milyon ton kağıt ve karton üretimiyle 25. sırada bulunmaktadır [1].

Kağıt kullanım alanına bağlı olarak çeşitli teknik ve yöntemlerle üretilebilir:

- Değerli kağıtlar; Banknot (kağıt para), Çek, güvenlik amaçlı güvenlik kağıdı, fiş, bilet,
- Bilgi depolama için; Kitap, defter, dergi, gazete, sanat, mektup,
- Kişisel kullanım; Günlük, karalama kağıdı, not defterleri vb.,
- İletişim; Bireylerin veya grupların haberleşmesi amacıyla,
- Ambalaj; Oluklu mukavva kutu, kese kağıdı, zarf, duvar kağıdı,
- Temizlik: Tuvalet kağıdı, mendil, kağıt havlu, kağıt mendil, kedi kumu,
- İnşaat ve yapım; Kartonpiyer, origami, kağıt uçak, kağıt petek, karma malzemeler, inşaat kağıdı ve kağıt giyim,
- Diğer kullanımları; Zımpara kağıdı, kurutma kağıdı, turnusol, evrensel gösterge, kağıt kromatografisi, elektrik yalıtım kağıtları, filtre kağıdı, iskambil kağıdı.

1.2. Kağıt Üretiminde Kullanılan Yardımcı Maddeler

Kullanım sırasında istenen özellikleri vermek için kağıt ve kartona lifsel maddelerin yanında çeşitli yardımcı maddeler eklenir [2]. Genellikle kullanılan yardımcı maddeler şunlardır:

1.2.1. Dolgu maddeleri

Dolgu maddeleri çok ince tane yapılı, kağıdın opaklık, beyazlık, yüzey düzgünlüğü, mürekkep emme yeteneği gibi bazı özelliklerini iyileştiren maddelerdir. Kaolin, karbonat, silikat, titanyum oksit dolgu maddelerine örnek olarak verilebilir.

1.2.2. Boyar maddeler

Kağıdın insan gözüne hitap eden ve dikkat çeken özeliklerinden birisi de rengidir. Renk kağıdın çekiciliğini artırır; dolayısıyla, içindeki maddenin veya kağıdın daha kolay satılmasını sağlar. Boyar madde içine konulduğu ortama renk veren maddedir. Teknik uygulamada boyar madde kağıt hamur süspansiyonuna ağırlıkça %80 oranında ilave edilir. Boyar maddelerin mor ötesi (ultraviyole) ışınlar, su, asidik, alkali kimyasallar gibi etkenlere karşı dayanıklı olması ve uygulandığı malzemede rengin kalıcı olması istenir.

1.2.3. Tutkallama (Sizing) maddeleri

Birçok kağıt ve karton çeşidinin en önemli özelliklerinden birisi su, mürekkep, meyve suyu, zeytinyağı, süt, katı yağlar gibi maddelerin nüfuzuna karşı dayanıklı olmalarıdır. Bazı sentetik ve doğal polimerler, parafin ve reçine emülsiyonları bu amaçla kullanılan malzemelere örnek olarak verilebilir.

1.2.4. Diğer 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 tutunumunu (retention) sağlayan maddeler,
- Köpük kesici ve önleyici maddeler,
- Yüzey aktif maddeler.

1.3. Kağıttan Beklenen Özellikler

Kağıtların özellikleri fiziksel ve optik olmak üzere ikiye ayrılmaktadır [3].

Fiziksel özellikler:

- Yoğunluk(gramaj)
- Kalınlık
- Nem
- Su Emme (Cobb) Değeri
- Dayanım
- Yüzey Düzgünlüğü
- Gözeneklilik

Optik özellikler:

- Beyazlık
- Opaklık
- Parlaklık

1.4. Kağıt-Sıvı İlişkisi

Yazı, baskı, ambalaj, yalıtım, para ve kayıt kağıtları gibi kağıtların su ve mürekkep gibi sıvılara karşı dayanıklı olmaları gerekmektedir. Kağıda su itici (hidrofobik) özelliğin kazandırılması için tutkallama maddelerinin kullanılması gerekmektedir. Tutkallama maddeleri sıvı ile kağıt arasındaki temas açısını büyütürler. Yüzeysel gerilim sıvı maddeyi kağıdın kılcal boşluklarına çeken kuvvettir. Tutkallama maddeleri kullanıldığı zaman kılcal kuvvetin kağıdın içine doğru olan bileşeni küçülmüş olur. 180º'lik bir temas açısı halinde kılcal kuvvet sıfir olur ve sıvı kağıda hiç nüfuz etmez [4].

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

- Yüksek derecede su itici olmalıdır,
- Selüloz lif yüzeylerine düzenli olarak dağılabilmeli ve emilimi(absorbsiyon) iyi olabilmelidir,
- Lif yüzeylerine iyi tutunmalı ve su itici (hidrofobik) tarafı lif yüzeyinden dışarıya uzamalıdır,
- Asit ve alkali kimyasal maddelerin etkisine dayanıklı olmalıdır.

Kağıtların sıvılara karşı dayanıklı olabilmeleri için iki farklı tutkallama yöntemi kullanılmaktadır:

1.5. İç Tutkallama

İç tutkallamada, lifler hamur süspansiyonu halinde iken tutkallama malzemesi ilave edilerek gerçekleştirilir. Böylece, kağıt ya da karton sıvılara karşı su itici bir özellik kazanır ve mürekkebi dağıtmaz. İç tutkallama uygulamalarında kullanılan belli başlı tutkallama malzemeleri şunlardır [3,4]:

Kolofan: Çam ağaçlarından elde edilen bir yan ürünüdür.

Mumlar: Parafin, izoparafin, naften gibi petrol ürünleridir.

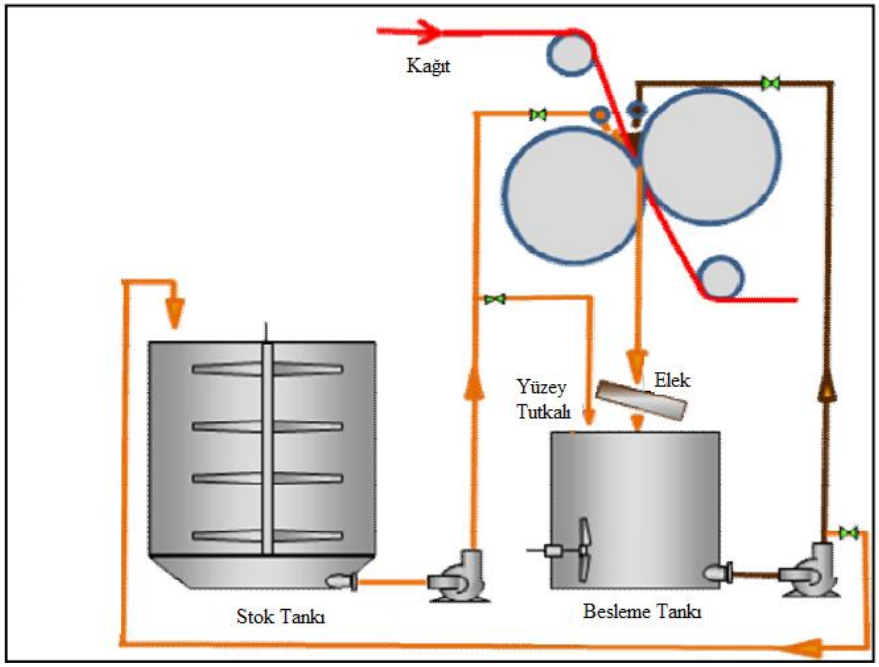
Stearatlar: Özellikle fotoğraf kağıtlarının tutkallanmasında kullanılan sodyum ve potasyum stearatlardır.

Asfalt emülsiyonları: ham petrolden elde edilen yüksek moleküllü aromatik ve naftenik maddelerdir.

Alkil keten dimer (AKD) ve alkil süksinik anhidrit (ASA): Yapay olarak geliştirilen bu maddelerin emülsiyonları kullanılmaktadır.

1.6. Yüzey Tutkallama

Kağıt üretiminden hemen sonra, kağıdın kısmen veya tamamen kurutulması, yüzeyine kimyasal malzemenin sürülmesi ve tekrardan kurutulması işlemine dayanır. Böylece, yüzeyde oluşan tabaka kağıdın istenmeyen sıvılara karşı dayanıklı olmasını sağlar. Şekil 1.1'de yüzey tutkallama sistemine ait süreç (proses) şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Kağıt yüzey tutkallama süreci şematik gösterimi [5]

Çizim, yazı, grafik, ofset baskı ve vernikli kağıtlarda yüzey tutkallama özellikle iç tutkallama ile birlikte kullanılır. Yüzey tutkallamanın amacı, kağıtta sıvının nüfuzuna karşı direnç sağlamak, kağıdın yüzey özelliklerini geliştirmek ve kağıdın yüzey direnci ile iç bağlanma gibi bazı fiziksel özelliklerini iyileştirmektir.

Bir ofset baskı kağıdının yüzey tutkallama işlemine tabi tutulmasındaki amaç, yüzeyin delinmeye karşı direncini iyileştirmektir. Böylece, yüzeyden yolunmayı ve

tozlanmayı önlemek, mürekkep ve diğer sıvıların nüfuzunu kontrol etmek mümkün olmaktadır. Hedeflenen bu özellikleri elde etmek için kullanılan yüzey tutkallama, opaklık ve beyazlık gibi optik özellikleri de etkilemektedir. Ambalaj kağıtlarının yüzey tutkallama işlemine uğratılmasının amacı; yağ ve çözücülerin nüfuzuna karşı direnci arttırmak; patlama, gerilme ve aşınmaya karşı direnci iyileştirmektir. Bununla birlikte yüzey tutkallama yırtılmayı da etkilemektedir. Yüzey tutkallamayla kartonun katlanması ve çarpma direnci de iyileştirilir. Bunlara ilave olarak yanmaya dayanıklı, bakteriyolojik olarak işlem görmüş, oksitlenmeye dirençli gibi bazı özel niteliklerin eldesi için de yüzey tutkallama uygulamasından yararlanılır. Yüzeysel tutkallamada kullanılan malzemeler aşağıda verilmiştir [4].

1.6.1. Yüzey tutkallamada nişasta kullanımı

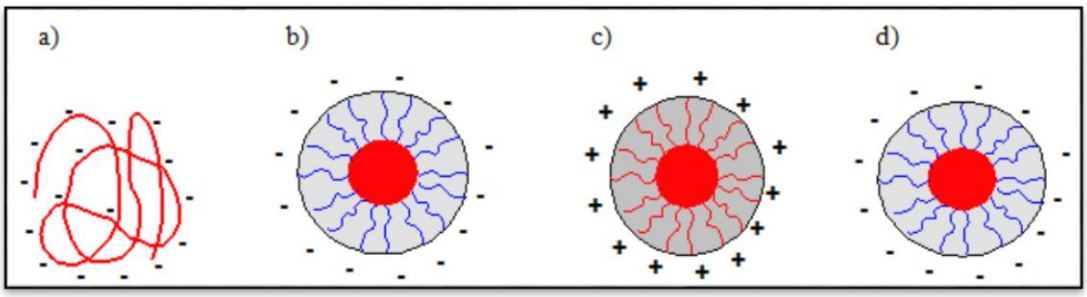
Yüzey tutkallamada yaygın olarak kullanılan madde olan nişasta kağıda tutkallama presi (size press) ile uygulanmaktadır. Çoğu kağıt fabrikası uygulamasında %3-9 katı içerikli kısmen düşük viskoziteli nişasta çözeltisi, tutkallama presinde bir ton ürün kağıt başına 30-50 kg olacak şekilde kağıt yüzeyine aktarılır [4].

1.6.2. 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 pahalıdır, bu yüzden kullanımları sınırlıdır [6].

1.6.3. Yüzey tutkallamada sentetik polimerlerin kullanımı

Film oluşturarak veya film oluşturmadan su iticilik sağlamak üzere kullanılan değişik polimerik tutkallama malzemeleri mevcuttur. Polimerik tutkallama kimyasalları, su itici özelliğin yanında yüzey dayanımı (mukavemeti) ve pürüzsüzlüğü, porozite ve baskı kalitesi gibi özelliklerde de belirgin iyileşmeler sağlarlar. Bu tür polimerik maddeler ayrıca iç tutkallama malzemelerini desteklemek veya kullanımlarını azaltmak amacıyla da tercih edilirler. 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). Bu malzemelerin misel yapıları Şekil 1.2'de verilmiştir.

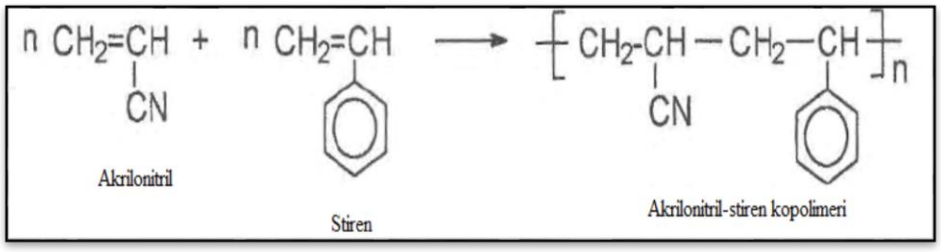


Şekil 1.2. (a) SMA ve SAA, (b) SAE (nişasta bazlı, anyonik), (c) SAE (polimer bazlı katyonik), (d) PUD (anyonik ya da katyonik)

1.7. Kopolimerler

Polimer sentezinde birden fazla farklı monomer kullanılabilir. Bu durumda polimer zinciri boyunca farklı kimyasal yapılar yer alır. Polietilen örneğinde olduğu gibi zincir boyunca tek bir kimyasal yapı yer alırsa homopolimer, iki farklı monomer birimi söz konusu ise kopolimer, polimer sentezinde üç farklı monomer kullanılmış ise terpolimer tanımlamaları kullanılır. Kopolimerler, katılma ve basamaklı polimerizasyon yöntemleriyle sentezlenebilir. Ancak, katılma polimerizasyonu kopolimer sentezine daha uygundur ve ticari kopolimerlerin çoğu bu yöntemle üretilir [7].

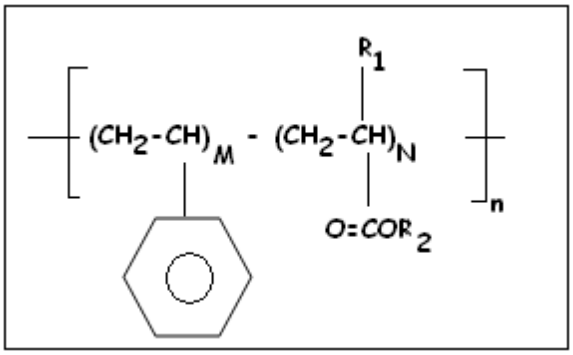
Örneğin, akrilonitril ve stiren monomerlerinin birlikte katılma polimerizasyonu, zincirler üzerinde akrilonitril ve stiren yinelenen birimlerinin yer aldığı bir kopolimer verir. Şekil 1.3'de akrilonitril-stiren kopolimerinin sentezi gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Akrilonitril-stiren kopolimeri sentez tepkimesi

1.8. Stiren-Akrilat Kopolimerleri

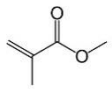
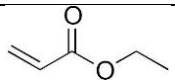
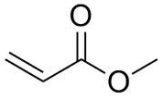
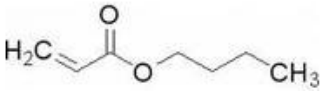
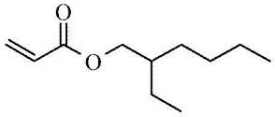
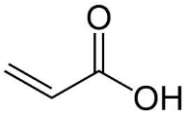
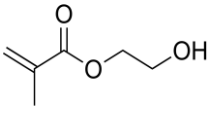
Stiren-akrilat kopolimerine ait genel kimyasal yapı Şekil 1.4'de verilmiştir.



Şekil 1.4. Stiren-akrilat kopolimeri kimyasal yapısı (M,N: çeşitli molar oranlar, n: tekrarlanan birim sayısı)

Stiren-akrilat kopolimerleri genellikle beyaz, süt kıvamında emülsiyonlar halinde elde edilir. Kullanılan akrilatın çeşidine göre kopolimerin özellikleri değişiklik göstermektedir. Genel olarak stiren ile kopolimer yapımında kullanılan akrilatlar Tablo 1.1'de verilmiştir [7].

Tablo 1.1. Stiren ile kopolimer yapımında kullanılan akrilat çeşitleri [8]

Kimyasal Adı	Molekül Yapısı
Metil metakrilat	
Etil akrilat	
Metil akrilat	
Bütil akrilat	
2-Etil hekzil akrilat	
Akrilik asit	
Hidroksietil metakrilat	

Stiren-akrilat kopolimerleri endüstride çok kullanılan temel bir polimer türü olup, çeşitlendirilerek kağıt ve selüloz sanayisi dışında da pek çok alanda kullanım olanağı bulmaktadır. Yapıştırıcılarda, otomobil tamir boyalarında, sanayi ve deniz boyalarında, inşaat sektöründe yalıtım malzemesi ve koruyucu olarak, ev aletlerinde (özellikle beyaz eşyada), tekstil ve deri sanayinde de tercih edilmektedir.

1.9. Stiren-Akrilat Kopolimerlerin Üretim Yöntemleri

Stiren-akrilat kopolimerlerinin üretiminde kullanılan endüstriyel teknikler, polimerizasyon ortamının özelliklerine bağlı olarak kendi içlerinde;

- Kütle (bulk) polimerizasyonu,
- Çözelti polimerizasyonu,
- Süspansiyon polimerizasyonu,
- Ara-yüzey polimerizasyonu,
- Emülsiyon polimerizasyonu,

başlıkları altında incelenebilir [7].

1.9.1. Kütle polimerizasyonu

Kütle polimerizasyonu, monomerlerin doğrudan başlatıcı, ısı, ışın, vb. gibi polimerizasyonu başlatacak etkenler yardımıyla polimerleştirildiği tekniktir. Sıvı, katı veya gaz halindeki monomerlerin hepsi bu yolla polimerleştirilebilse de, daha çok sıvı monomerlerin polimerizasyonuna elverişlidir. Kütle polimerizasyonu diğer polimerizasyon tekniklerinden;

- Uygulama kolaylığı,
- Ekonomik olması,
- Polimerizasyon hızının yüksekliği,
- Dönüşüm oranının yüksekliği,
- Temiz polimer eldesi,
- Polimerin doğrudan işlenebilmesi,

noktalarında üstündür. Ancak polimerizasyon sırasında ortam viskozitesinin artması, ısı aktarımını ve karıştırmayı zorlaştırır. Ayrıca, üretilen polimerden tepkimeye

girmemiş monomerin temizlenmesi gerekir. Bu istenmeyen özellikler, kütle polimerizasyonu ile büyük ölçeklerde üretim yapılmasını sınırlar.

1.9.2. Çözelti polimerizasyonu

Sıvı haldeki monomerlerin kütle polimerizasyonunda yüksek viskozite ve ısı aktarımı sorunlarıyla karşılaşılır. Bu iki sorunu birlikte giderme yollarından birisi, polimerizasyonu monomeri çözen bir sıvıda yürütmektir.

Çözelti polimerizasyonunun başlangıcında polimerizasyon ortamında monomer, çözücü ve başlatıcı vardır. Kullanılan çözücü hem monomeri hem de başlatıcıyı çözdüğü için, başlangıçta sistem homojendir. Çözücünün polimeri çözmemesi durumunda; ortamda oluşan polimer toz veya tanecikler halinde çökerek ayrılır. Bu tür çözelti polimerizasyon sistemlerine ayrıca heterojen çözelti veya çökelti polimerizasyonu adı da verilir.

Çözelti polimerizasyonunda kullanılacak olan çözücünün seçimi önemlidir. Çözücüler; pahalı ve sağlık açısından zararlı olmamalıdır. Pahalı organik çözücü kullanımı, maliyet açısından çözelti polimerizasyonunun endüstrideki uygulama alanlarını önemli oranda kısıtlar. Çözelti polimerizasyonunun;

- Isı aktarımının kolaylığı,
- Viskozitesinin düşüklüğü,
- Sıcaklık kontrolünün kolaylığı,
- Ürünün doğrudan kullanımı (boya, yapıştırıcı gibi çözücü karışımın bir bileşenidir),

gibi avantajları 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,

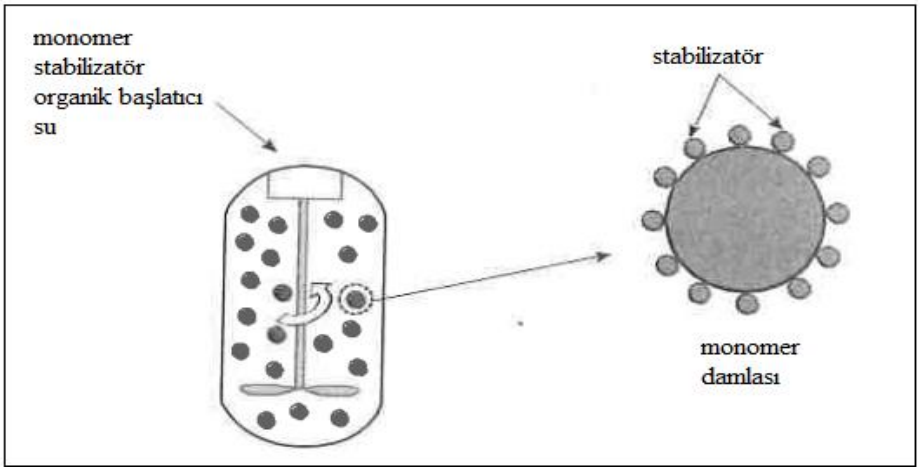
gibi dezavantajları da vardır.

1.9.3. Süspansiyon polimerizasyonu

Kütle polimerizasyonunda karşılaşılan yüksek viskozite ve ısı aktarım sorunları çözelti polimerizasyonu tekniği ile giderilmektedir. Ancak, çözelti polimerizasyonu bir çözücü içerisinde gerçekleştirilir ve genelde monomerler organik karakterde olduğu için çözücüler de organik kimyasallardır. Polimerizasyon sonunda çözücünün ortamdan alınması ve polimerde kalan çözücünün uzaklaştırılması, çözelti polimerizasyonunun zorunlu basamaklarıdır. Bu sebeple, polimerizasyonun organik ortam yerine su içerisinde yapılması çoğu açıdan avantajlıdır ve bu konuya yönelik araştırmalar sonucu süspansiyon polimerizasyonu adı verilen teknik geliştirilmiştir.

Süspansiyon polimerizasyonunda, polimerizasyon ortamı sudur. Çoğu monomer suda çözünmediği için, su ile karıştıklarında ayrı fazlar şeklinde ayrılırlar. Süspansiyon polimerizasyonunda iyi bir karıştırma yapılarak monomer su içerisinde damlalar halinde dağıtılır ve faz ayrılmasının önüne geçilir. Ortama ayrıca monomer damlalarının birleşmesini önleyen ve kararlı kılıcı (stabilizatör) denilen kimyasallar katılır.

Seçilen başlatıcı, organik fazda (monomerde) çözünmelidir. Ortama katılan başlatıcı monomer damlalarında çözünür ve sistem başlatıcının bozunma sıcaklığına ısıtıldığında polimerizasyon başlatıcı moleküllerinin bulunduğu monomer damlaları içerisinde başlar. Şekil 1.5'de süspansiyon polimerizasyonu ortamı ve monomer damlaları gösterilmiştir.



Şekil 1.5. Süspansiyon polimerizasyonu ortamı ve monomer damlaları

Süspansiyon polimerizasyonunun,

- Isı aktarımının kolaylığı,
- Viskozitenin düşüklüğü,
- Sıcaklık kontrolünün kolaylığı,
- Ürünün doğrudan kaplama, yapıştırıcı ve boya olarak kullanılabilmesi,
- Polimer taneciklerinin boyutunun emülsiyon polimerizasyonundan daha iyi kontrolü,
- Polimerin mol kütlesi dağılım aralığının darlığı,
- Organik çözücünün kullanılmaması,
- Yığın ve çözelti polimerizasyonundan daha emniyetli olması,

gibi üstünlüklerinin yanında;

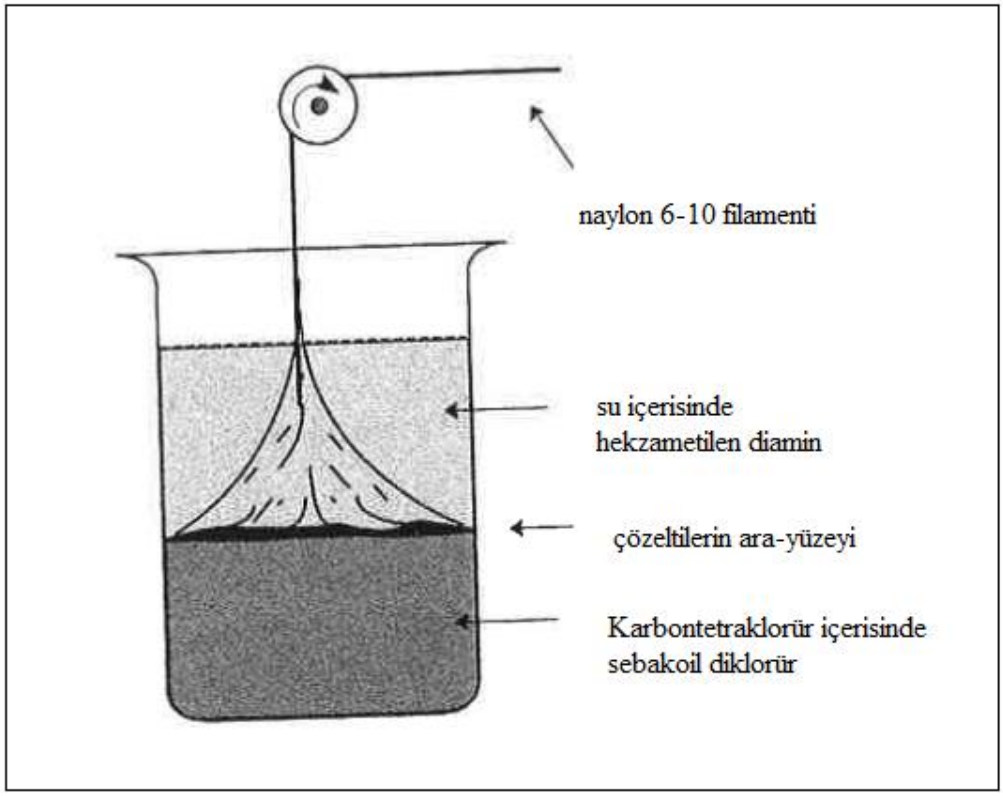
- Camsı geçiş sıcaklığı polimerizasyon sıcaklığının altında olan polimerlerin üretiminde kullanılamayışı (yığılma gözlenir)
- Sürekli karıştırma,
- Suyun ve kararlı kılıcının polimerden uzaklaştırılması, polimerin kurutulması gibi yan işlemler gerektirmesi (ekonomik açıdan fazla yük),
- Daha çok kesikli üretimle gerçekleştirilebilmesi, gibi eksiklikleri de vardır.

1.9.4. Ara-yüzey polimerizasyonu

Polimerizasyon tepkimelerinin önemli bir kısmı birden çok faz bulunan sistemlerde gerçekleştirilir. Örneğin süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonunda, polimerizasyonun yürütüldüğü ortam iki fazlı sıvı sistemlerdir.

Ara-yüzey polimerizasyonunda karıştırma yapılmaz ve iki faz ara yüzeyleri üzerinden temas ederler.

Ara yüzey polimerizasyonunda kullanılacak monomer derişimlerinde, dolayısıyla fonksiyonel grup sayılarında tam bir stokiyometrik denklik gerekliliği yoktur. Polimerizasyon tepkimesi difüzyon kontrollü olduğu için, çözeltilerin ara yüzeyinde oluşan polimerin sürekli sistemden uzaklaştırılması gerekir. Bu işlem yapılmadığında, polimer sıvıların ara yüzeyinde bir film oluşturarak monomerlerin birbirleriyle etkileşimini engeller ve polimerizasyon ilerleyemez. Şekil 1.6'da Naylon 6-10'un ara yüzey polimerizasyonu ile sentezi gösterilmiştir [7].



Şekil 1.6. Ara-yüzey polimerizasyonu ile naylon 6-10 sentezi [7]

1.9.5. Emülsiyon polimerizasyonu

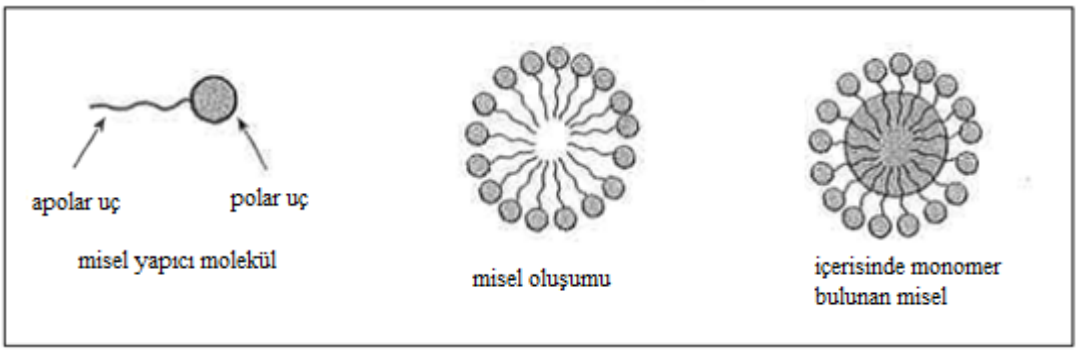
Emülsiyon polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu gibi su ortamında gerçekleştirilmektedir. Süspansiyon polimerizasyonundan ayrıldığı temel nokta, organik olmayan, su fazında çözünen bir başlatıcı kullanılmasıdır.

Emülsiyon polimerizasyonunun diğer polimerizasyon tekniklerinden üstün olduğu önemli iki nokta, polimerizasyon hızının yüksekliği ve yüksek mol kütleli polimer eldesidir. Ayrıca;

- Isı aktarımının kolaylığı,
- Viskozitenin düşüklüğü,
- Sıcaklık kontrolünün kolaylığı,
- Organik çözücü kullanılmaması,
- Ürünün doğrudan kaplama, yapıştırıcı ve boya olarak kullanılabilmesi,
- Yığın ve çözelti polimerizasyonundan daha emniyetli olması,

gibi yararları vardır. Ancak polimerden misel yapıcının uzaklaştırılması zordur ve bu emülsiyon polimerizasyonu için bir eksikliktir.

Emülsiyon polimerizasyonu ortamında bulunan temel maddeler; su, monomerler, misel yapıcı ve başlatıcıdır. Emülsiyon polimerizasyonu başlangıcında misel yapıcı ve su karıştırılır. Karışımda moleküllerin bir kısmı suda çözünürken, önemli bir kısmı da bir araya toplanarak küresel miseller oluştururlar. Şekil 1.7'de misel yapıcı molekül, misel oluşumu ve içerisinde monomer bulunan misel yapıları şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.7. Misel yapıcı molekülü, küresel misel oluşumu ve içerisinde monomer bulunan misel yapılarının şematik gösterimi

Su içerisinde miseller oluştuktan sonra ortama karıştırılarak monomerler katılır. Monomer molekülleri polimerizasyon ortamında üç farklı düzende dağılırlar:

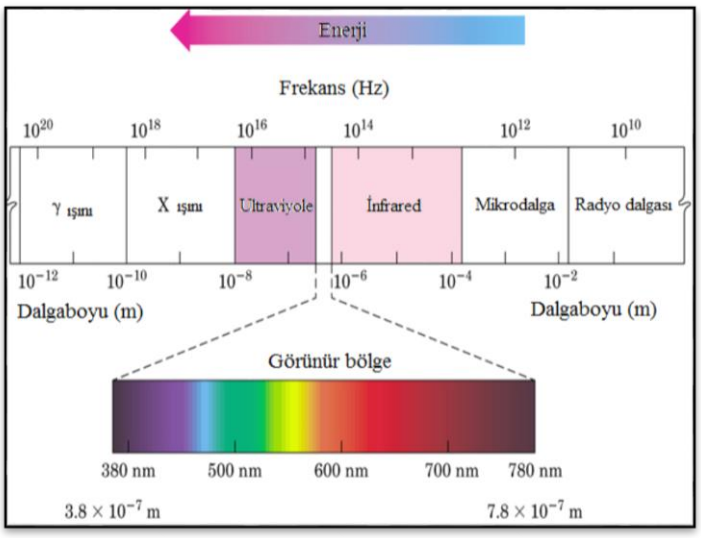
- Bir kısmı suda çözünür,
- Bir kısmı bazı misellerin içerisine girer ve onları şişirir,
- Büyük bir bölümü iri monomer damlaları halinde suda dağılır.

1.10. Kullanılan Karakterizasyon Yöntemleri ve Cihazların Çalışma Prensipleri Hakkında Bilgi

1.10.1. Emülsiyon örneğinde uygulanan analizler

1.10.1.1. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR)

Elektromanyetik spektrumun 0,75 μm ile 1000 μm arasında kalan bölgesine kırmızı ötesi (infrared) bölgesi adı verilmektedir. İnfrared bölgesi de kendi arasında yakın infrared bölgesi (0,75 μm – 2,5 μm), orta infrared bölgesi (2,5 μm – 15 μm) ve uzak infrared bölgesi (15 μm – 1000 μm) olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Şekil 1.8' de elektromanyetik spektrum şematik olarak gösterilmektedir.

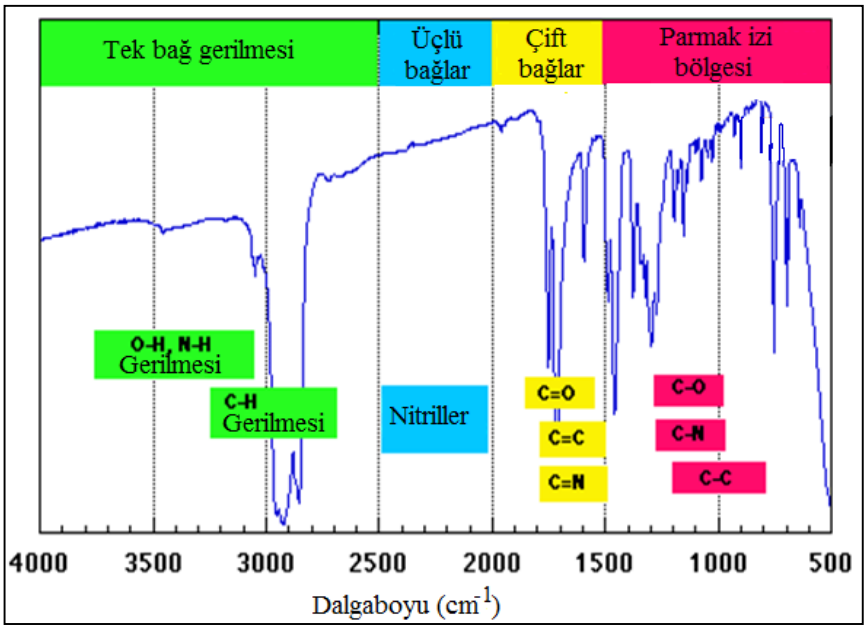


Şekil 1.8. Elektromanyetik spektrum

Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR), malzeme içindeki fonksiyonel grup türlerinin tanımlanmasında kullanılan spektroskopik analiz yöntemidir.

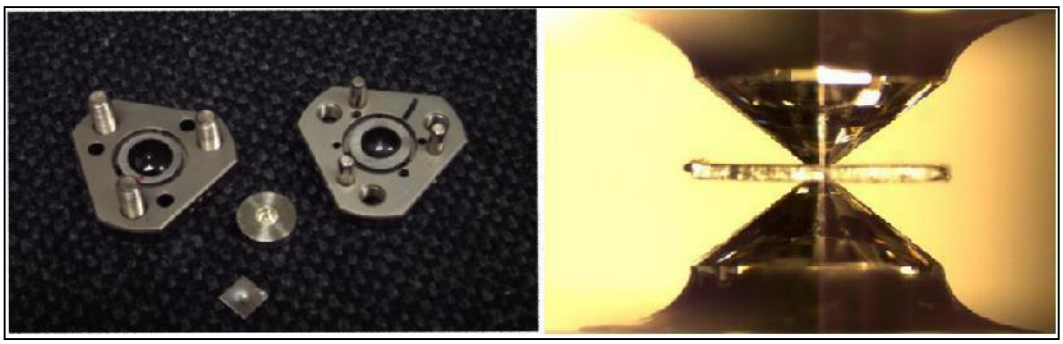
Molekülleri oluşturan atomlar içinde çeşitli hareketler gerçeleşmektedir. Bu hareketlerin başında titreşim hareketleri gelmektedir. Bu titreşim hareketleri de bağlarda gerilme ve eğilme hareketlerinin oluşmasını sağlamaktadır. Bir molekülün infrared ışımasını soğurabilmesi için dipol momentinde herhangi bir değişim olması gerekmektedir. Molekül üzerine gönderilen infrared ışımasının frekansı, ancak molekülün titreşim frekansına eşit olduğu zaman soğurma söz konusu olabilmektedir. O_2, N_2, Cl_2 gibi aynı atomlu moleküllerde titreşim ve dönme hareketleri sırasında net bir dipol moment değişimi olmadığı için infrared ışımasını soğuramamaktadırlar.

IR spektrumunda 3600 – 1500 cm^{-1} arasını kapsayan bölge fonksiyonel grup bölgesi, 1500 – 600 cm^{-1} arasını kapsayan bölge ise küçük yapısal değişiklikleri veren parmak izi bölgesi olarak adlandırılmaktadır. IR spektrumunun parmak izi bölgesinde gözlenen bandların tümü incelenen moleküle özgüdür. Şekil 1.9'da FTIR spektrumunun bölümleri belirtilmiştir.



Şekil 1.9. FTIR spektrumunun bölümleri

Polimerik malzemelerin analizinde ATR-FTIR (attenuated total reflectance FTIR) spektroskopisinin kullanımının daha iyi sonuçlar verdiği belirtilmiştir. ATR-FTIR tekniği ile, çok daha kolay bir şekilde ve örnek kalınlığından bağımsız olarak analiz yapılabilmektedir. Polimerik malzemelerin analizinde en çok karşılaşılan sorun, numunenin sıkıştırılma derecesidir. Çünkü numunenin sıkıştırılma derecesi ile elde edilen spektrum değişmektedir. Bu yüzden analiz esnasında bütün numunelerin aynı tork değerinde sıkıştırılması gerekmektedir. Bu sorunun ortadan kaldırılması için minyatür destekli elmas hücre (miniature diamond anvil cell) adı verilen araç kullanılmaktadır. Kullanılan bu araç Şekil 1.10'da gösterilmiştir [11].



Şekil 1.10. ATR-FTIR cihazında numunelerin sıkıştırılmasında kullanılan minyatür destekli elmas hücre aracı

1.10.1.2. Katı madde tayini

Katı madde tayini yöntemiyle, herhangi bir çözücü içerisinde bulunan katı madde miktarı hesaplanmaktadır. Katı madde miktarı, genelde etüvde kurutma yöntemi ile yapılmaktadır. Belli bir sıcaklık altında örnekteki suyun uçurulması ve ağırlık kaybından kuru madde miktarının bulunması ilkesine dayanır [10].

Kurutma kabı (105 ± 3)°C etüvde en az bir saat ısıtılır. Desikatörde 30 dakika soğutulan kap tartılarak kütlesi kaydedilir. Kapsül kütlesi 0,001 g aralığında sabit kalana kadar bu işlem tekrarlanır.

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 bir desikatörde soğutulur

0,001 g hassasiyetle tartılır ve kalan kütle (R) kaydedilir. Aşağıdaki formül kullanılarak katı madde miktarı % olarak hesaplanır.

$$X = \frac{R}{M} \times 100$$

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 (Particle charge detector) adı verilen bir cihaz kullanılarak ölçümler yapılmaktadır. Şekil 1.11'de parçacık yük dedektörü cihazı gösterilmektedir.



Şekil 1.11. Parçacık yük detektörü cihazı

İyonik yükün ölçülmesi için örnek malzemenin tartımı alınarak ölçüm hücresine konulur ve pH sondası 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 is Poli-DADMAC kullanılır) sıfır yük noktası elde edilene kadar titrasyon yapılır [12].

1.10.1.4. pH tayini

pH bir çözeltinin asitlik veya bazlık derecesini ifade eder. Bir maddenin pH değeri hidrojen iyonu [H^+] ile hidroksil iyonunun [OH^-] derişimlerinin oranına direk bağlıdır. Eğer H^+ derişimi OH^- derişiminden fazla ise madde asidik; yani pH değeri 7 den düşüktür. Eğer OH^- derişimi H^+ derişiminden fazla ise madde bazik; yani pH değeri 7 den büyüktür. Eğer OH^- ve H^+ iyonlarından eşit miktarlarda mevcut ise, madde 7 pH değerine sahip olmak üzere nötraldir.

pH metre ile pH ölçümü yapılırken, numunenin belirtilen derişimde olacak şekilde saf su ile çözeltisi hazırlanır. Kalibrasyonu önceden yapılmış olan pH metrenin elektrodu ölçümden önce ve sonra mutlaka saf su ile yıkanır. Elektrod pH'ı ölçülecek numuneye daldırılır. Dengeye gelmesi beklendikten sonra dijital göstergeden pH değeri okunur [9].

1.10.1.5. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

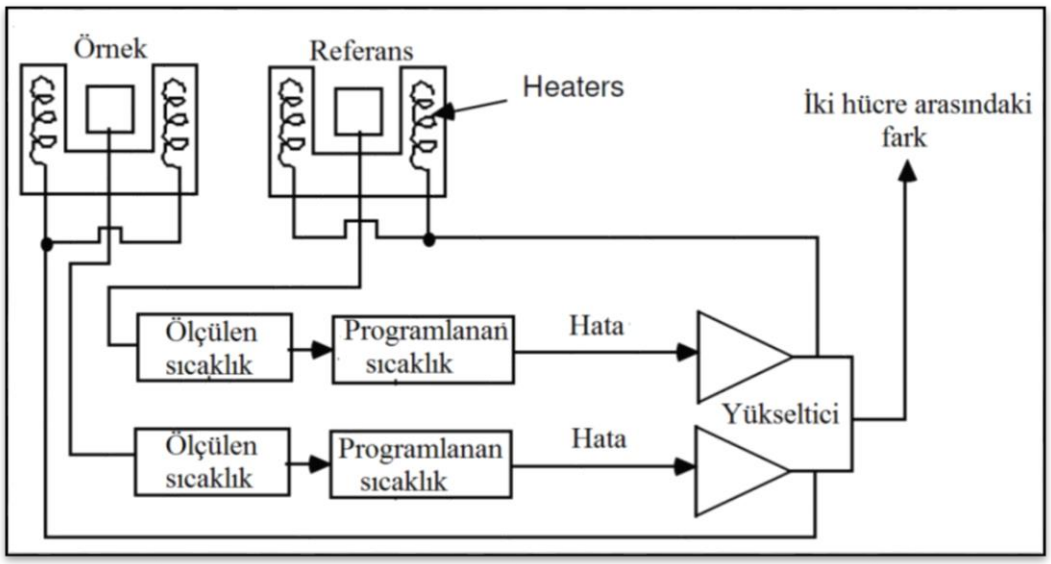
Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) termal geçişler ve ısı kapasitesi gibi önemli özelliklerin karakterize edilmesinde kullanılan bir tür kalorimetrik ısıl analiz tekniğidir**.** Bu cihazın çalışma prensibi, sabit hızla ısıtma veya soğutma koşullarında örnek ve referans malzemelerin sıcaklıklarının aynı tutulması için gerekli olan enerji akısının zaman veya sıcaklığa göre kaydedilmesi esasına dayanmaktadır. Şekil 1.12'de DSC cihazında referans ve numune yerleştirme haznesinin genel görünümü gösterilmektedir.



Şekil 1.12. DSC cihazında referans ve örnek yerleştirme hazneleri

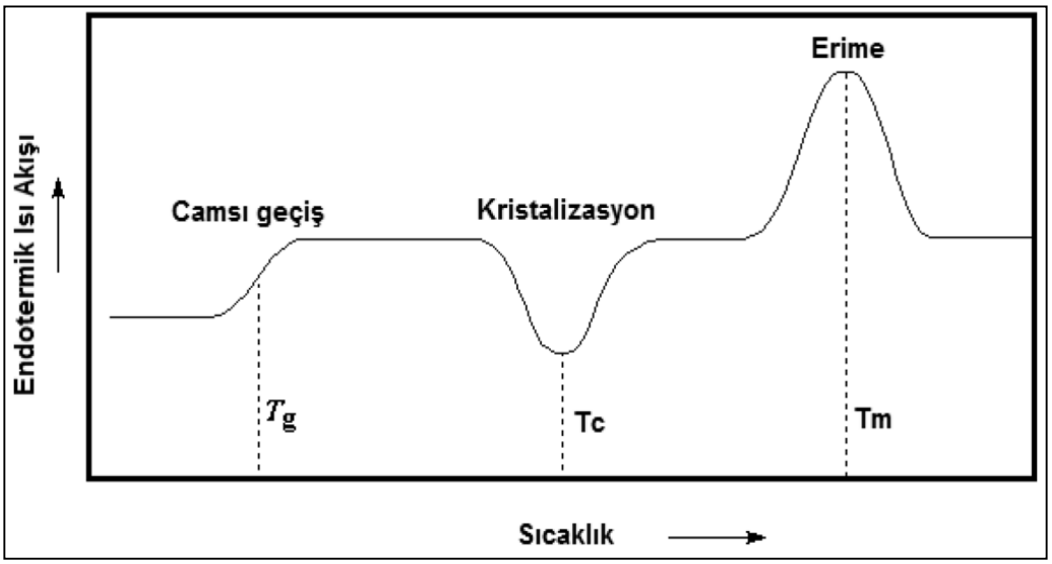
DSC' de biri örnek biri de referans için olmak üzere iki hazne bulunmaktadır. Boş örnek kabı referans haznesine yerleştirilirken, içinde polimer bulunan ikinci kap örnek haznesine yerleştirilmektedir. Polimerik malzemeler için genellikle alüminyum kaplar kullanılmaktadır. Analizin başlangıç sıcaklığının belirlenmesinin ardından iki hazne de belirlenen başlangıç sıcaklığı değerine ulaşıncaya kadar ısıtılmakta ya da soğutulmaktadır. Başlangıç sıcaklığına ulaşan hazneler, belirlenen program kapsamında belirtilmiş son sıcaklık değerine ulaşıncaya kadar belirli hızda (^{o}C/dak) ısıtılmakta ya da bir dizi ısıtma ve/veya soğutma işlemlerinden geçirilerek hedeflenen son sıcaklık değerine ulaşmaktadırlar. Örnek ile referans madde arasında bir sıcaklık farkı meydana gelmesi durumunda, sıcaklık farkının dengelenmesi amacıyla örneğe verilen enerji miktarı değiştirilmektedir. Bu sayede, faz değişimi sırasında örneğe aktarılan enerji miktarı saptanabilmektedir. DSC' de referans ile örnekten gelen ya da uzaklaşan ısı farkı, sıcaklığa veya zamana bağlı olarak

gösterilmektedir. Analiz sırasında ısı farkı pozitif (endotermik) ise, örnek kabının bulunduğu haznedeki ısıtıcıya enerji aktarılmaktadır. Isı farkı negatif (ekzotermik) ise, referans kabının bulunduğu haznedeki ısıtıcıya enerji aktarılmaktadır. Şekil 1.13'de DSC şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 1.13. DSC'nin şematik gösterimi [13]

DSC yardımıyla yapılan ısıl analiz sonucunda; malzemelerin camsı geçiş sıcaklığı (Tg), erime sıcaklığı (Tm), kristallenme sıcaklığı (Tc), erime entalpisi (ΔH), yüzde kristallenme miktarı (% Xc) gibi özellikleri ölçülmekte veya hesaplanabilmektedir.



Şekil 1.14. DSC analizine ait genel bir termogram

Şekil 1.14'de gösterilen termogram, yarı kristalin yapıdaki polimerlerin analizi sonucu elde edilmektedir. 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 gözlenmektedir. Camsı geçiş sıcaklığı (Tg) ikinci dereceden bir geçiş olup, örneği ısıtma hızı ile değişen bir değerdir [13].

1.10.1.6. Kalıntı monomer analizleri

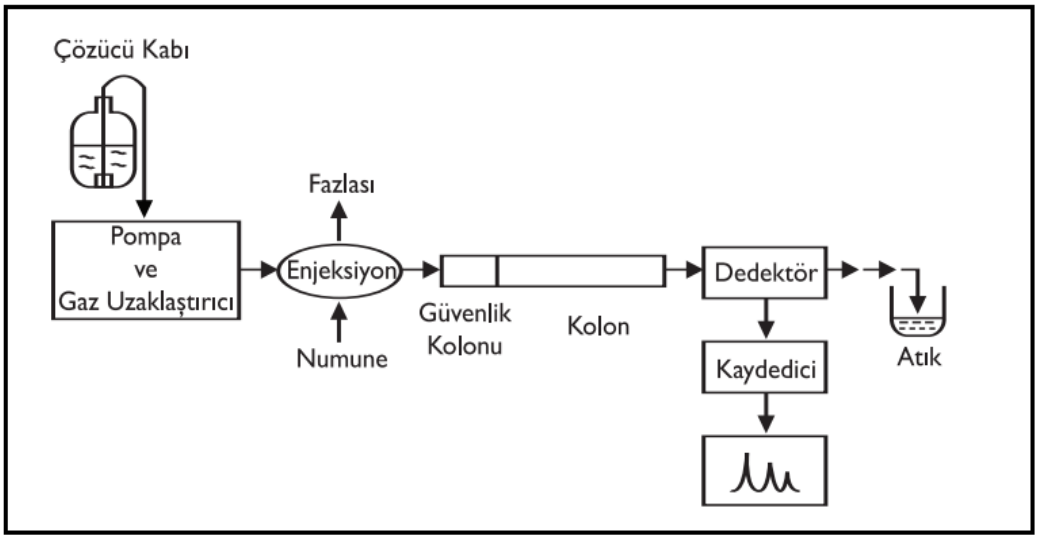
Polimer üretiminde, polimerizasyon gerçekleştirilip sonlandırma yapıldıktan sonra polimer içerisinde bazen tepkimeye girmeden kalan monomerler bulunabilmektedir. Bu monomerlerin analizleri genellikle gaz ya da yüksek basınçlı sıvı kromatografisi kullanılarak yapılmaktadır.

Emülsiyon polimerizasyonuyla lateks polimer malzeme üretiminde kalıntı monomer miktarları gaz kromatografisi kullanılarak D4827-03 (2009) ASTM standardına göre hesaplanır.

Kağıt ve selüloz sanayinde yüzey tutkallama kimyasalı olarak kullanılan stiren-akrilat kopolimerleri için kalıntı monomer miktarının 1000 ppm'i aşmaması istenmektedir.

1.10.1.7. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC)

Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (SEC) olarak da bilinen, Jel Geçirgenlik Kromatografısı (GPC), molekülleri tanecik boyutlarına göre ayrıştıran bir kromatografik yöntemdir. Yüksek basınç altındaki sıvı kromatografisi tekniği organik ve sulu çözeltiler kullanarak polimerik örneklerin mol kütlesi ve mol kütlesi dağılımını tayin etmeyi sağlar. Bir GPC cihazına ait başlıca bileşenler Şekil 1.15'de en temel haliyle gösterilmiştir [14].



Şekil 1.15. GPC cihazının şematik gösterimi

Jel kromatografisinde kolonlar, geniş gözenekli polimer veya silika temelli reçine ile doldurulmuştur. Bir numunedeki bileşenler bu jel gözeneklerinde büyüklük ve şekillerine göre oyalanarak farklı zamanlarda kolonu terk eder ve böylece ayrılmış olurlar. Diğer kromatografik tekniklerdeki gibi türlerin sabit faz ile kimyasal ya da fiziksel bir etkileşimi söz konusu değildir. Küçük moleküller gözeneklerde daha fazla oyalanarak kolonu geç terk ederler, büyük moleküller ise gözeneklere yeterince giremediklerinden kolonu oyalanmadan hızlı bir şekilde terk ederler.

Jel geçirgenlik kromatografisinde genellikle polistiren-divinilbenzen gibi çapraz bağlı organik jeller sabit faz olarak kullanılır. Kullanılan çapraz bağlayıcının miktarı ve türü değiştirilerek farklı gözenek boyutuna sahip jeller elde edilebilir. Sabit faz olan jelin gözenek boyut dağılımı, ayrılacak olan moleküler boyut aralığını etkiler. Bu kromatografik yöntemde hareketli faz bileşimi alıkonma zamanına çok az etki eder. Bu nedenle genellikle numuneyi çözebilecek ve istenen fiziksel özelliklere sahip bir taşıyıcı, yani çözücü seçilir.

Jel geçirgenlik kromatografisinde dolgu maddesi genellikle hidrofobik, hareketli faz ise polar olmayan çözücülerdir ve suda çözünmeyen maddelerin ayrılmasında kullanılır.

Mol kütlesi kesin olarak bilinen bir seri standardın analizi yapılır ve alıkonma zamanlarına karşı moleküler kütlelerin logaritmasıyla bir kalibrasyon grafiği oluşturulur. Daha sonra moleküler kütle aralığı belirlenmek istenen polimer analiz

edilerek, elde edilen piklerin alıkonma zamanlarından polimerin sahip olduğu kütle aralıkları tespit edilir.

1.10.1.8. Parçacık boyutu ve dağılımı analizi

Malzemelerdeki sağlamlık, kimyasal reaktiflik, opaklık, akışkanlık gibi özellikler ve malzeme dayanımı, malzemelerin içindeki tanecik boyutlarına bağlıdır. Küçük tanelerin boyutlarını ölçmek için Mie Kuramı kullanılır. Mie Kuramı, ışığın ortam içerisinde tane boyu etrafındaki hem kırılmasını hem de geçirgenliğini dikkate alır. Mie modelini kullanabilmek için hem örneğin hem de ortamın kırılma indislerinin bilinmesi gerekmektedir. Sıvı içerisinde dağıtılmış katıların ve kolloitlerin, emülsiyonların, kuru toz ve toz kütlelerinin parçacık boyut analizleri kolaylıkla yapılabilmektedir. Parçacık boyutu ve dağılımı analizleri için kullanılan cihaz Şekil 1.16'da verilmiştir [15].

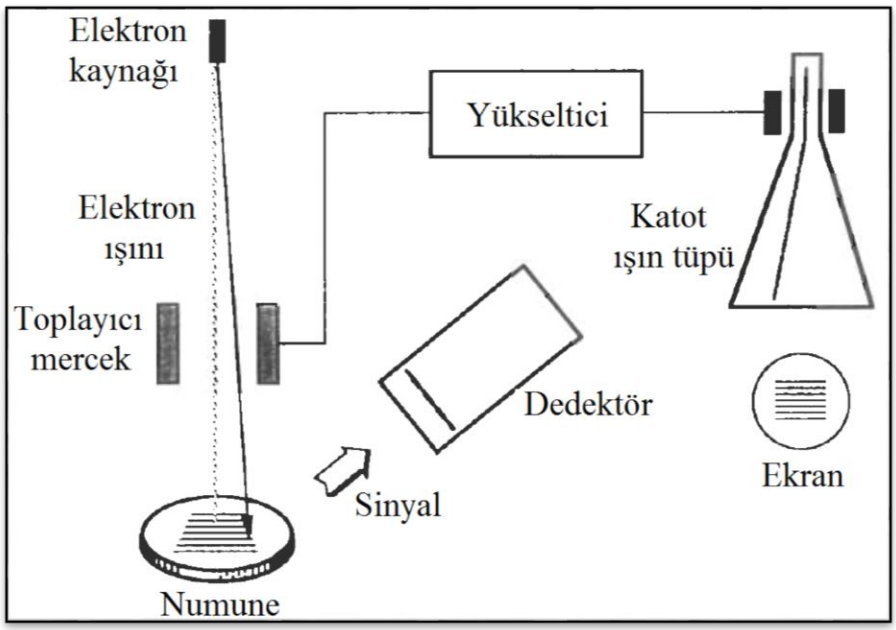


Şekil 1.16. Parçacık boyutu ve dağılımı analiz cihazı

1.10.2. Kopolimer örnekleri ile kaplanan kağıtlara uygulanan analizler

1.10.2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), incelenecek örneğin yüzeyinin elektron ışınları ile taranması yoluyla yüksek çözünürlükte yüzey görüntülerinin elde edildiği bir tür elektron mikroskobudur. SEM cihazının başlıca kısımları; optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemidir. Şekil 1.17'de SEM cihazının çalışma mekanizması şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 1.17. SEM cihazının çalışma mekanizması

SEM cihazı ile görüntü eldesi, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetlerinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektronlar ve numunedeki atomlar arasında oluşan etkileşimlerin uygun algılayıcılar vasıtasıyla toplanması ve sinyal yükselticiden geçirilerek ekrana aktarılması yoluyla elde edilmektedir.

SEM cihazı ile elde edilen görüntülerin kalitesinin yüksek olması için incelenecek örneklerin elektriği iletmeleri gerekmektedir. Elektriği iletmeyen örneklerin yüzeyleri, analizden önce iletken malzemeler (altın, paladyum, vb.) ile kaplama yapılmaktadır [16].

1.10.2.2. Temas açısı analizleri

Temas açısı, sıvı/gaz ara yüzeyinin katı yüzey ile birleştiği açıdır. Katı bir yüzeye sıvı damlatıldığında damla yüzeyde yayılır. Su damlasının şekli damlatılan katı malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre şekil alır. Su damlası hareket edene kadar 3 fazın yüzey gerilimleri toplamı sıfırdır. Yüzey gerilimi ve temas açısı arasındaki bağıntı aşağıda verilmektedir.

$$\cos\theta c = \frac{\gamma_{GS} - \gamma_{LS}}{\gamma_{GL}}$$

Burada;

θc, temas açısı,

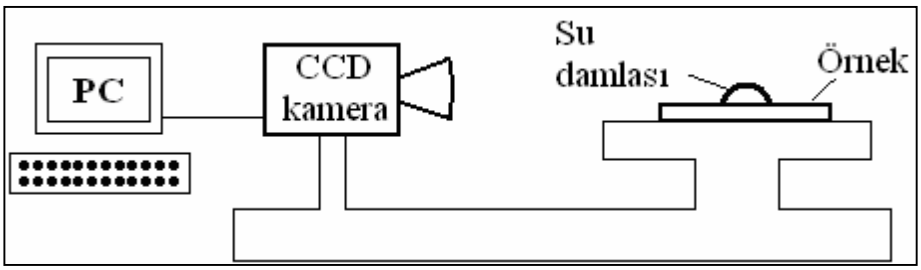
γ_{GS}, gaz-sıvı arasındaki yüzey gerilimi,

γ_{LS}, sıvı-katı yüzey gerilimi,

γ_{GL}, gaz-sıvı yüzey gerilimidir.

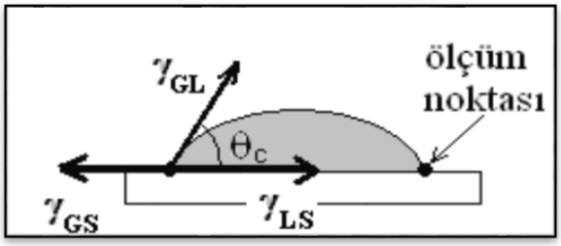
Katı yüzeyler yüksek veya düşük enerjili olarak karakterize edilirler. Yüksek enerjili yüzeylerde su yüzeyde düzgün olarak dağılarak ince bir film oluşturur. Bu durumda temas açısı sıfırdır ve yüzey tamamen ıslanır ve hidrofilik denir. Benzer olarak düşük enerjili yüzeylerde su damlaları ayrı ayrı yerleşirler. Bunlarda temas açısı (> 90º) ve yüzey hidrofobiktir. Su damlacıkları düşük enerjili yüzeylerden ayrılmaya çalışır.

Temas açısını ölçmek amacıyla temas açısı ölçüm cihazları (gonyometre) kullanılır. Gonyometre cihazına ait şematik gösterim Şekil 1.18'de verilmiştir.



Şekil 1.18. Temas açısı ölçüm cihazının şematik gösterimi

Deiyonize su damlatılan örnek yüzeyinin fotoğrafı CCD (charge coupled device) kamera kullanılarak çekilir. Kamera çıkışı temas açısının ölçümü için bilgisayara bağlanmıştır. Alınan görüntü üzerinden Şekil 1.19'da görüldüğü gibi sağından ve solundan damlanın yüzeyle yaptığı temas açısı ölçülür, ortalaması alınır [17].



Şekil 1.19. Temas açısının (θc) bulunması

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. Cihaza ait resim 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 bazı çalışmalar mevcuttur.

Gridnev (1989) tarafından yapılan bir çalışmada metakrilatların ve stirenin Co (III) dioksimatlarla (kobalt oksimler) radikalik polimerizasyonu incelenmiştir. Metilmetakrilat ve metakrilik asit oligomerlerinin radikalik kopolimerizasyonla çapraz bağlı kopolimerlerinin sentezi açıklanmıştır. Kobalt oksimerin yapısı ile onların katalitik özellikleri arasındaki ilişki araştırılmıştır [18].

Stirenin, akrilik asitle katyonik emülsiyon kopolimerizasyonunun dodesil trimetilamonyum bromürle yapıldığı Puig vd. (1990) tarafından açıklanmıştır. Bu çalışmada dönüşümün %60 olduğu belirlenmiş, elde ettikleri lateksin, monodispers yapıda ve taneciklerinin ortalama 21 nm çapında olduğunu görülmüştür [19].

Volshakov vd. (1990) stirenin akrilik asitle kopolimerizasyonunu düşük sıcaklıklarda (77-300 K) kalorimetri ve ESR spektroskopi yöntemleriyle araştırmışlardır. Stirenin polimerizasyon kapasitesinin sıcaklığa bağlı olduğunu belirlemişlerdir. Polimerizasyon 320-340K sıcaklıkta gerçekleştirildiğinde, stirenin tepkimeye daha kolay girdiği ve tepkimede yavaşlamanın olmadığı gözlenmiştir [20].

Masa vd. (1993) tarafından yapılan diğer bir çalışmada stirenin 2-etilakrilat ve metakrilik asitle emülsiyon terpolimerizasyonu yapılmış, yüzey aktif madde miktarı ve cinsinin polimerizasyona etkisi incelenmiştir. Emülsiyon sistemler olarak: anyonik emülgatör sodyum lauril sülfat; anyonik etoksillenmis emülgatör Alipal CO-436; ve non-iyonik emülgatörler denenmiştir [21].

Santos ve Coutinho (1993), stiren ve n-bütil akrilatın tepkime sıcaklığını 70^{o}C'de sabitleyerek, kopolimerizasyon üzerine anyonik, iyonik olmayan ve her ikisinin karışımı olan emülgatörlerin derişimlerinin etkilerini incelemişlerdir. Lateks morfolojisi, ortalama molekül çapı ve parçacık boyut dağılımı özelliklerini

belirlemişlerdir. Bu çalışmada, kopolimerizasyon tepkimesi sonucu elde edilen latekslerin lazer ışık saçılımı (LLS) ve TEM ile karakterizasyonu yapılmıştır. Yalnız iyonik olmayan emülgatör ile yapılan çalışmalar sonucu elde edilen parçacık boyut dağılımının, diğer emülgatör çeşitlerine göre daha dar olduğu tespit edilmiştir. Lateks morfolojisinin anyonik emülgatörden yüksek oranda etkilendiği ve bazı durumlarda tek pikli (monomodal) dağılım elde edildiği bulunmuştur [22].

Sanjani ve Rahmani (1994) tarafından yapılan çalışmada, stirenin, 2-etil hekzil akrilat ile $ZnCl_2$ varlığında kopolimer sentezi çalışılmıştır. Kopolimerin karakterizasyon çalışmaları IR, NMR ve çözünürlük testleri ile yapılmıştır. Çözünürlük denemeleri sonucunda herhangi bir homopolimer yapısının oluşumuna rastlanmamıştır. 2-etil hekzil akrilat ve stiren için reaktivite oranları sistem için sırasıyla 0,3 ve 0,04 olarak bulunmuştur [23].

Badran vd. (1997) tarafından yapılan çalışmada, geliştirilen redoks çift başlatma sistemlerinin, monomer bileşimlerinin (kompozisyon) ve emülgatör derişiminin stirenin emülsiyon polimerizasyonu ile stiren bütil akrilatın emülsiyon kopolimerizasyonu üzerine etkileri incelenmiştir. Daha sonra polimerizasyon sonucunda elde edilen latekslerin morfolojik özellikleri çalışılmıştır. Yapılan çalışmada geliştirilen redoks başlatıcı sisteminin birim hacimdeki polimer tanecik sayısını arttırdığını bulunmuştur [24].

Chrástová vd. (1998) tarafından yapılan çalışmada, anyonik ve iyonik olmayan emülgatör varlığında, potasyum peroksi disülfat ile başlatılan, aktive edici madde olan ve olmayan şeklinde yürütülülen tepkimelerde, bütil akrilat ile stirenin emülsiyon kopolimerizasyonunun kinetiği incelenmiştir. Emülsiyon kopolimerizasyonu işlemi 250 cm^3'lük hacimli, cam, mekanik karıştırıcılı, argon giriş/çıkışı olan ve boynu kauçuk tıpa ile kapatılmış bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Aktivatör ilaveli polimerizasyon sistemlerinin aktivatör ilave edilmeyen sistemlere göre polimerizasyon hızını belirgin ölçüde arttığını saptamışlardır [25].

Masuda vd. (1998) tarafından α-asetilaminoakrilik asidin polimerizasyonu ve stirenle kopolimerizasyonu dimetilsülfoksit ortamında kinetik olarak incelenmiş, kopolimerleşme parametreleri r_1=0,53, r_2=0,11, Q_1=2,43 ve e_1=0,89 olarak

bulunmuştur. Polimerizasyon hızının pH'a bağlı olduğunu ve pH'nın 1'den 6'ya yükseltilmesiyle hızın da arttığı belirlemişlerdir [26].

Phelan vd. (2001) allil lakton ve disülfid monomerlerinin stiren ve metilmetakrilatla kopolimerizasyonunu 70-80^{o}C'de benzen içinde azobisizobütironitril (AINB) katalizörlüğünde yapmış, elde edilen kopolimerleri vakum etüvünde 20^{o}C'da 2 gün boyunca kurutmuş ve yapılarını NMR analizi ile inceleyerek kopolimerlerde çapraz bağlanmanın olmadığı tespit etmiştir [27].

Puzin vd. (2001) tarafından yapılan çalışmada, vinil monomerlerinden stiren ve metil metakrilatın radikal polimerizasyonu farklı yapılardaki ftalatlar ortamında yapılmıştır. Halojen atomları içeren ftalatların zincir transfer özellikli oldukları ve sabitleri belirlenmiş, ftalatların polimerizasyondaki katılım mekanizması tartışılmıştır [28].

McManus vd. (2002) tarafından yapılan bir diğer araştırmada ilk defa alfa-metil stiren (AMS) ve bütil akrilatın (BA) kopolimerizasyon kinetiği çalışılmıştır. Sistemin reaktivite oranları 60-140^{o}C sıcaklık aralığında değerlendirilmiştir. Tam dönüşüm aralığı deneyleri, besleme bileşimi, sıcaklık ve başlatıcı derişimlerinin polimerizasyon kinetiği üzerine etkilerini değerlendirilerek çalışılmıştır [29].

Tığlı (2003) tarafından yapılan yüksek lisans tez çalışmasında ana monomer olarak metil metakrilatın (MMA) kullanıldığı su bazlı saf poli (akrilat) reçinelerinin boya sanayiinde bağlayıcı olarak kullanımının araştırılması amaçlanmış, akrilik reçine yapısında yer alan monomerlerin reçine özelliklerine katkıları belirlenmiştir. Akrilik reçine üretimi için, metil metakrilat (MMA), etil akrilat (EA), bütil akrilat (BA) ve metil akrilat (MA) monomerlerinden emülsiyon polimerizasyonuyla homopolimer ve kopolimerler sentezlenmiştir. Çalışmalarda yüzey aktif madde olarak sodyum dodesil sülfat (SDS), başlatıcı olarak suda çözünen potasyum persülfat (KPS) kullanılmıştır. Sentezlenen lateks polimerler gravimetrik analiz, DSC ve potansiyometrik titrasyon yöntemleriyle karakterize edilmiştir [30].

Stirenin akrilonitrille su-yağ emülsiyon sistemde polimerizasyonu 70-850^{o}C aralığında Shi vd. (2005) tarafından yapılmıştır. Tepkimede suda çözünen potasyum persülfat ve yağda çözünen AINB başlatıcı, n-bütanol yüzey aktif madde olarak

kullanılmış, tepkimeden dayanıklı polimer lateksleri elde edilmiştir. Kopolimerleşme tepkimesine başlatıcı ve yüzey aktif madde derişiminin, tepkime sıcaklığının etkisi incelenmiş, kopolimerin molekül kütlesi GPC analiz yöntemi ile tayin edilmiştir. n-Bütanol miktarının arttırılması ile kopolimerizasyon hızının yavaşladığı, tane boyutunun büyüdüğünü tespit edilmiştir. Kopolimerizasyon hızının sıcaklıkla arttığını, potasyum persülfatın başlatıcı olarak kullanıldığında ise daha yüksek verim elde edildiğini belirlemişlerdir [31].

Stirenin bütil akrilatla %99 verimle emülsiyon radikal kopolimerizasyonu 80^{o}C'da Roberge ve Dube (2006) tarafından yapılmıştır. Çalışmada gravimetri ve FTIR spektroskopi yöntemleri kullanılmıştır. Elde edilen lateks, polietilen tereftalat plaka üzerine kaplanmış ve 2 gün sürede oda sıcaklığında kurutulmuş, yapışkanlık özelliklerine, kopolimerin tane boyutunun ve yapısının etkisi incelenmiştir. Kopolimerin molekül kütlesi ve Mark–Houwink parametreleri tayin edilmiştir [32].

Kong vd. (2009) yüzey aktif madde olarak setil trimetil amonyum bromür (CTAB) kullanarak, katyonik bazlı stiren-akrilat latekslerin sentezini, hem kesikli, hem de yarı kesikli emülsiyon polimerizasyonu sistemlerini kullanarak gerçekleştirmiştir. Latekslerin, monomer dönüşümlerini, parçacık boyut dağılımlarını zeta potansiyellerini ve yüzey gerilimlerini farklı CTAB oranlarının fonksiyonu olarak belirlemişlerdir. Bu özelliklerin değişimini, yarı kesikli ve kesikli sistem polimerizasyonunda kıyaslanmışdır. Kesikli süreç için en yüksek polimerizasyon hızı ilk olarak 90. dakikada gözlemlenmiştir. Yarı kesikli süreç için, emülsiyon monomer ekleme oranının yavaş olması, yeterli monomer verilmemesi sebebiyle tüm süreç boyunca sabit polimerleşme hızı gözlenmiştir [33].

Öztürk (2014) tarafından yapılan yüksek lisans tez çalışmasında poli(metil metakrilat-2-etilhekzil akrilat) lateksleri emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Çalışmalarda anyonik emülgatör olarak sodyum lauril eter sülfat (SLES) ve sodyum dodesil sülfat (SDS), noniyonik emülgatör olarak 25,40 mol etoksilatlanmış nonil fenol kullanılmıştır. Tüm çalışmalarda amonyum persülfat başlatıcısı kullanılarak tepkimeler 70^{o}C'de gerçekleştirilmiştir. Lateksler; katı madde miktarı, viskoziteleri, ortalama tanecik boyutları, zeta potansiyelleri, camsı geçiş sıcaklıkları, germe çekme analizleri yapılarak karakterize edilmiştir [34].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Yapılan deneysel çalışmalarda; monomer olarak stiren, 2-etil hekzil akrilat (2-EHA), başlatıcı olarak potasyum persülfat ve 2,2'-Azobis (2-methylpropionamidine) dihydrochloride, emülgatör olarak 4 farklı çeşit oleyl amine polyethylene glycol ether, ve pH ayarlaması için asetik asit kullanılmıştır.

3.1.1. Stiren

Denemelerde kullanılan stiren Soditaş A.Ş.'den temin edilmiştir. Stiren açık sarı renkte, keskin kokulu ve yağımsı bir sıvıdır. Polimerizasyon sırasında ısı açığa çıkaran ve patlayıcı hale gelebilen bir maddedir. Stirenin fiziksel özellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

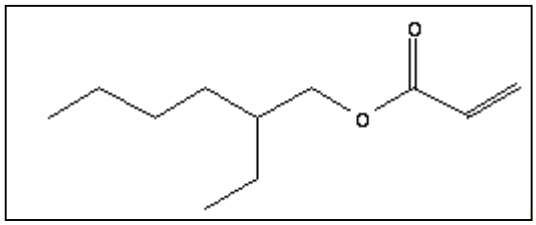
Tablo 3.1. Stirenin fiziksel özellikleri

Formülü	C_8H_8
MA (g/mol)	104,14
Erime Noktası (^oC)	-30,6
Kaynama Noktası (^oC)	145,2
Yoğunluk (g/ml)	0,9060

Stiren monomer, polistiren üretiminde, SBR, ABS ve SAN reçine, kuruyucu boya ve kopolimer reçine üretiminde kullanılır [35].

3.1.2. 2-Etil hekzil akrilat

2-Etil hekzil akrilata ait molekül yapısı Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. 2-Etil hekzil akrilatın molekül yapısı [36]

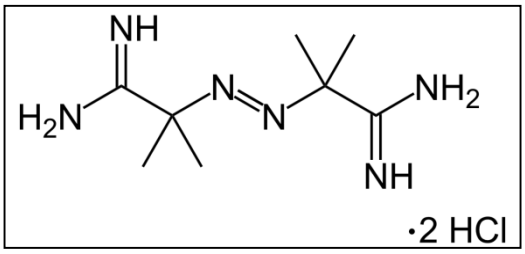
Denemelerde kullanılan 2-etil hekzil akrilat Soditaş AŞ.' den temin edilmiştir. Kendine has karakteristik bir kokuya sahip olan bu akrilat türü, renksizdir. Molekül kütlesi 184,28 g/mol'dür. Başlıca homopolimer sentezinde kullanılan bu monomer, lateks olarak sentezlendiğinde ve boya üretiminde kullanıldığında iyi su, hava ve güneş ışığı direnci ve esneklik göstermektedir.

3.1.3. Potasyum persülfat

Denemelerde kullanılan potasyum persülfat Ak-Kim Kimya San. ve Tic. A. Ş.'den temin edilmiştir. Potasyum persülfat minimum %99,90 saflıkta, beyaz, toz bir malzemedir. Kimyasal formülü $K_2S_2O_8$ olan bu madde, akrilonitrilin polimerizasyonunda, genellikle alkali sülfitlerle birlikte poliakrilonitril elyaf üretiminde, monomerlerin emülsiyon polimerizasyonunda, tekstil endüstrisinde yükseltgen olarak, kükürt boyaların oksidasyonunda kullanılmaktadır.

3.1.4. 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride

2,2'-Azobis (2-methylpropionamidine) dihydrochloride, serbest radikal üreten bir azo bileşiğidir. Denemelerde kullanılan 2,2'-Azobis (2-methylpropionamidine) Sigma-Aldrich' den temin edilmiştir ve minimum %97 saflıktadır. Genellikle ilaçların oksidasyon kimyası incelemek ve akrilik, vinil ve allil monomerlerin polimerizasyonlarında serbest radikal başlatıcı olarak kullanılan bir kimyasal bileşiktir. Kimyasal yapısı Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride kimyasal yapısı [37]

3.1.5. Oleyl amine polyethylene glycol ether

Etilen oksit ile suyun kondenzasyon polimerizasyonuyla elde edilen, sanayide pek çok alanda emülgatör olarak kullanılan bir kimyasaldır. Denemelerde kullanılan 4 çeşit oleyl amine polyethylene glycol ether, Sasol'dan temin edilmiştir. Amber renkli, amin kokulu sıvı bir maddedir ve suda çözünmez. Genel formülü R-$N(CH_2CH_2O)H_n$'dır. Buradaki n, etoksile grubun sayısını belirtir [38].

3.1.6. 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. Çoğu kimyasalın üretiminde hammadde olarak kullanılır. En önemli kullanımı vinil asetat üretimidir ve bundan elde edilen polivinil asetat tahta tutkalı olarak kullanılır.

3.2. Stiren-Akrilat Kopolimerlerinin Hazırlanmasında Kullanılan Yöntemler

3.2.1. Polimerizasyon düzeneği

Kopolimer üretimi için uygun bir tepkime sistemi kurulmuştur. Denemelerin yapıldığı bu sistem Şekil 3.3'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 ±1ºC'de hassasiyetinde kontrol edilebilmekte, mekanik karıştırıcın hızı 200-800 rpm arasında değiştirilebilmektedir.



Şekil 3.3. Stiren akrilat kopolimerizasyonu tepkime sistemi

3.2.2. Emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle kopolimerlerin üretimi

Emülsiyon polimerizasyonu ile kopolimer üretimi için; dağıtma ortamı olarak kullanılacak su içerisine belirlenen miktardaki başlatıcı ilave edilmiş çözelti, polimerizasyon reaktörünün içerisine hazırlandı. Tepkime boyunca reaktör içerisinden azot gazı geçirilerek tepkime ortamının oksijenden arındırılması sağlandı ve reaktörün kapakları kapalı tutuldu. Başka bir beher içerisinde pre-emülsiyon hazırlanması için ağırlıkça %70 stiren ile %30 2-etil hekzil akrilat, belirlenen miktarda su ve emülgatör ilave edilerek karıştırıldı. pH asetik asitle 2 ile 3 aralığında olacak şekilde ayarlandı. Emülsiyonun 500 rpm sabit hızda ve oda sıcaklığında karışması sağlandı.

Polimerizasyon reaktöründeki sıcaklık $70^{\pm 2}$ºC'ye geldiği zaman, 1 saat süreyle pre-emülsiyon yavaş yavaş reaktöre eklendi. Ekleme bittikten sonra, 750 rpm sabit hızda ve 4 saat süresince tepkime gerçekleştirildi. Hazırlanan kopolimerler için detaylar ilerideki bölümlerde verilmiştir.

3.2.3. Kopolimerlerin adlandırılması

Üretilen kopolimer örnekleri emülgatör tipi, miktarı ve başlatıcı tipi ele alınarak adlandırılmıştır. Örneğin, E-2/10/K örnek adı ile verilen kopolimerde potasyum persülfat başlatıcı ile birlikte E-2 emülgatörü %10 kullanılarak elde edilmiş anlamına gelmektedir.

3.2.4. Emülgatör ile başlatıcı miktarı ve çeşidinin değiştirilmesiyle üretilen kopolimerler

Emülgatör (E-1, E-2, E-3 ve E-4) olarak dört farklı etoksile amin çeşidi, sisteme toplam monomer miktarının ağırlıkça %3'ü, %7'si ve %10'u şeklinde, 3 farklı oranda ilave edildi. Dağıtma ortamı olan su, son ürünün katı madde miktarı %40 olacak şekilde polimerizasyon balonuna toplam monomer ağırlığının %1'i olacak şekilde potasyum persülfat (K) başlatıcı ile birlikte yüklendi. Bu takımdan (setten) toplam 12 adet örnek elde edildi.

Daha sonraki yapılan takımda, başlatıcı çeşidi 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride (A) olarak değiştirilip, diğer tüm parametreler sabit tutularak tepkimeler gerçekleştirildi. Bu takımdan da toplam 12 adet örnek elde edildi.

Yapılan 24 denemenin sonunda, uygun emülgatör çeşidi ve miktarı karakterizasyon testlerinin sonuçlarıyla da desteklenerek seçilip, başlatıcı miktarı toplam monomer ağırlığının %1,5'i olacak şekilde her iki başlatıcıyla da 2 adet deneme yapıldı. Böylelikle üç takım deneme sonucunda 26 farklı kopolimer örneği elde edildi.

3.3. Kopolimerlerin Kağıda Uygulanması

Kopolimer 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 3.4'de gösterilmiştir.

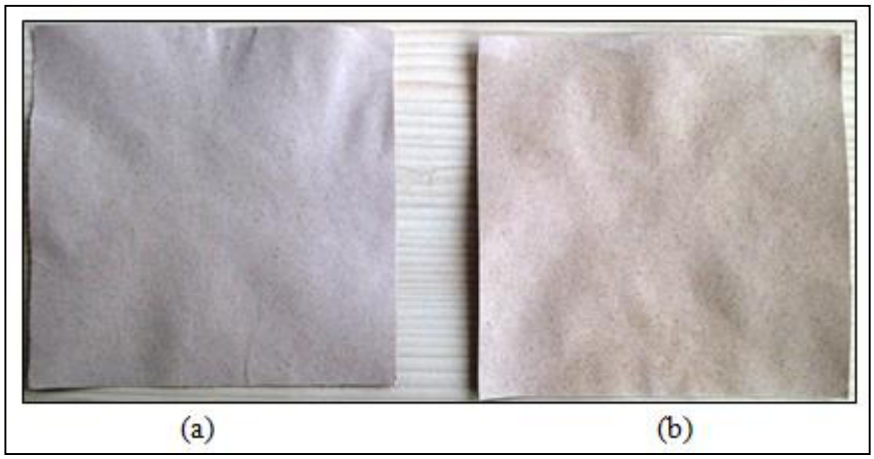


Şekil 3.4. Kağıt üretim makinası

26 adet kopolimer örneğinden kağıda kaplanmaya uygun olan örnekler seçildi. Mathis SVA-IR-B 605 tutkallama presi kullanılarak kaplama işlemi gerçekleştirildi. Kaplama işlemi için kullanılan cihaz Şekil 3.5'de, üretilen ve kaplanan kağıtlar Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Tutkallama presi



Şekil 3.6. (a) Ham kağıt, (b) Kaplama işleminden sonra kağıt

3.4. Emülsiyon Örneğinde Uygulanan Analizler

3.4.1. Kopolimerlerin FTIR analizleri

Kopolimer bağlarının belirlenmesi amacıyla 26 adet numunenin FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Her bir numune etüvde 105ºC'de 2 saat boyunca kurutulduktan sonra analiz edilmiştir. Çalışma kapsamında ATR ünitesine sahip olan Thermo Scientific Nicolet IS10 marka FTIR cihazı kullanılmıştır. Kullanılan cihaz Şekil 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. FTIR cihazı

3.4.2. Kopolimerlerin katı madde içeriğinin 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 aşağıdaki formülle bulunmuştur:

$$X = \frac{R}{M} \times 100$$

Burada:

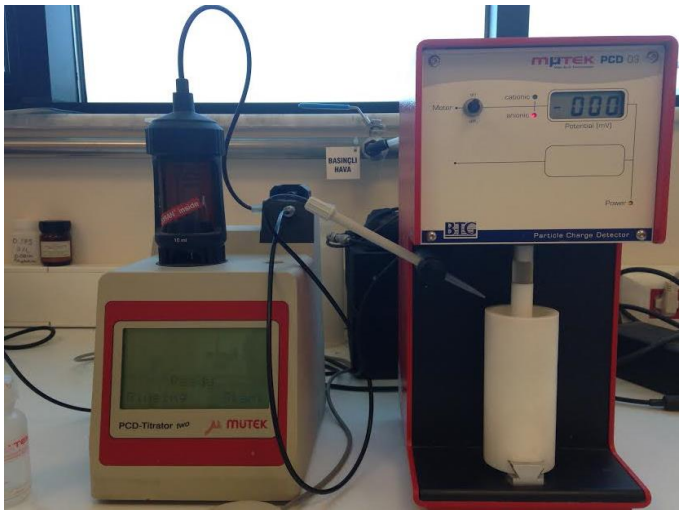
R: Kalan katı madde kütlesi, g

M: Numune kütlesi, g

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

3.4.3. Kopolimerlerin iyonik karakter analizleri

Kopolimer örneklerinin iyonik karakterlerini ve değerlerini belirlemek amacıyla MUTEK-PCD 03 marka parçacık yük detektörü kullanılarak analizler gerçekleştirilmiştir. Kullanılan cihaz Şekil 3.8'de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. 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 değer okundu.

3.4.4. Kopolimerlerin pH tayini

26 adet kopolimer örneğinin pH ölçümleri Hach Lange HQ40 pH metre kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında, herhangi bir seyreltme işlemi yapılmadan, direk olarak kopolimer emülsiyonlarına bakılarak yapılmıştır.

3.4.5. Kopolimerlerin DSC analizleri

Çalışma kapsamındaki diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri Mettler Toledo DSC1 Star System cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan cihaz Şekil 3.9'da verilmiştir.



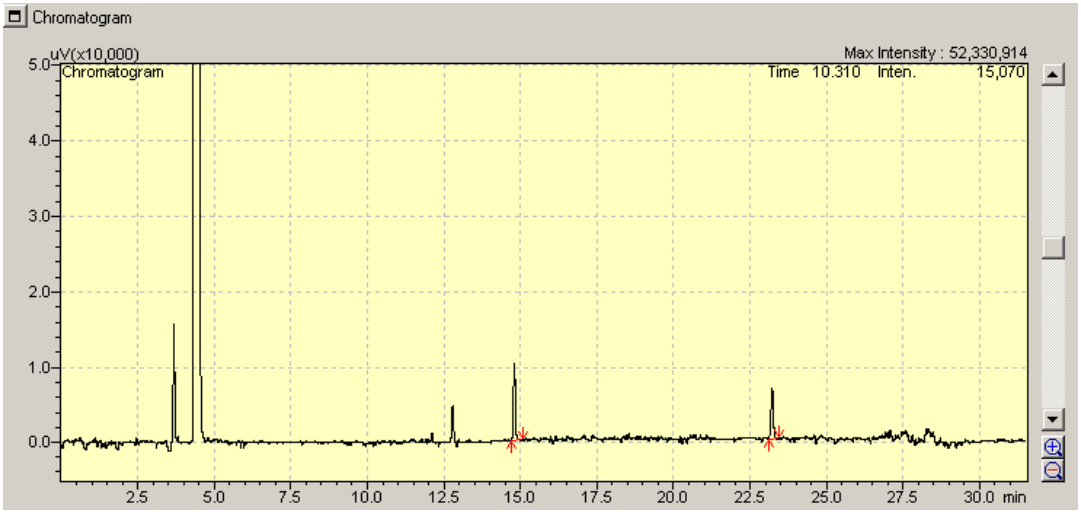
Şekil 3.9. Mettler Toledo DSC1 Star System DSC cihazı

Kopolimer örneklerinin termal 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) hesaplanmıştır.

3.4.6. Kopolimerlerin 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 3.2'de verilmiştir.

Standart çözeltilerin hazırlanmasında ve numunelerin seyreltilmesi işleminde çözücü olarak aseton kullanılmıştır. Stiren ve 2-EHA ile 250 ppm'lik standartlar hazırlanmış, kopolimer numuneleri 100 kat seyreltilmiştir. Cihaza önce standartlar verilerek stiren ve 2-EHA için alanlar belirlenmiş, daha sonra numuneler enjekte edilmiş, alanları belirlenmiş ve standartlarla elde edilen alanlarla oranlama yapılarak ppm cinsinden bakiye monomer miktarları tayin edilmiştir. Şekil 3.10' da stiren ve 2-EHA standart çözeltisine ait kromatogramlar gösterilmiştir.



Şekil 3.10. Stiren ve 2-Etil hekzil akrilat standart çözeltisi kromatogramı

Tablo 3.2. Cihaz koşullari

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

3.4.7. Kopolimerlerin mol kütlesi ve dağılımı analizleri

Kopolimer örneklerinin mol kütlesi ve mol kütlesi dağılımları Agilent 1100 Serisi 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 sabitlendi. Çözücü ve yıkama sıvısı olarak tetrahidrofuran (THF) kullanıldı. Çözücü akış hızı 1 ml/saniye ile çalışıldı.

3.4.8. Kopolimerlerin parçacık boyutu ve dağılımı analizleri

Kopolimerin parçacık boyutunun (hidrodinamik yarıçapının) ve polidispersiyon indeksi (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. Kopolimerler Örnekleri ile Kaplanan Kağıtlara Uygulanan Performans Testleri

3.5.1. SEM analizleri

18 adet kopolimer örneği ile kaplanan kağıtların yüzeyleri, JEOL JSM-6519 SEM ile incelendi. Numunelerin SEM görüntüleri 250X büyütmede ve 10 kV voltajda alınmıştır.

3.5.2. Temas açısı ölçümleri

18 adet kağıt kopolimer örneği ile kaplandı. Kaplanan kağıtların test sıvısı ile yaptıkları açı Attention Theta Lite marka temas açısı ölçüm cihazı kullanılarak hesaplandı. Temas açısı ölçümlerinde test sıvısı olarak Merck su kullanılmıştır. Ölçümler her numunenin 3 farklı noktasından sağ ve sol temas açıları ölçülerek gerçekleştirilmiştir.

3.5.3. Cobb testi

%3 emülgatör miktarı ile edilen kopolimer örnekleri genel olarak homojen olmadığı için kaplama yapılmamıştır. Bu nedenle, 18 adet kağıt, kopolimer örneği kaplanarak Cobb testi için hazırlandı. Ölçümlerde Lorentzen&Wettre Cobb kaplama test ekipmanı kullanıldı. Su iticilik testinde her örnek için üç kez ayrı ölçüm yapıldı ve bunların ortalama değeri alınarak hesaplamalar yapıldı.

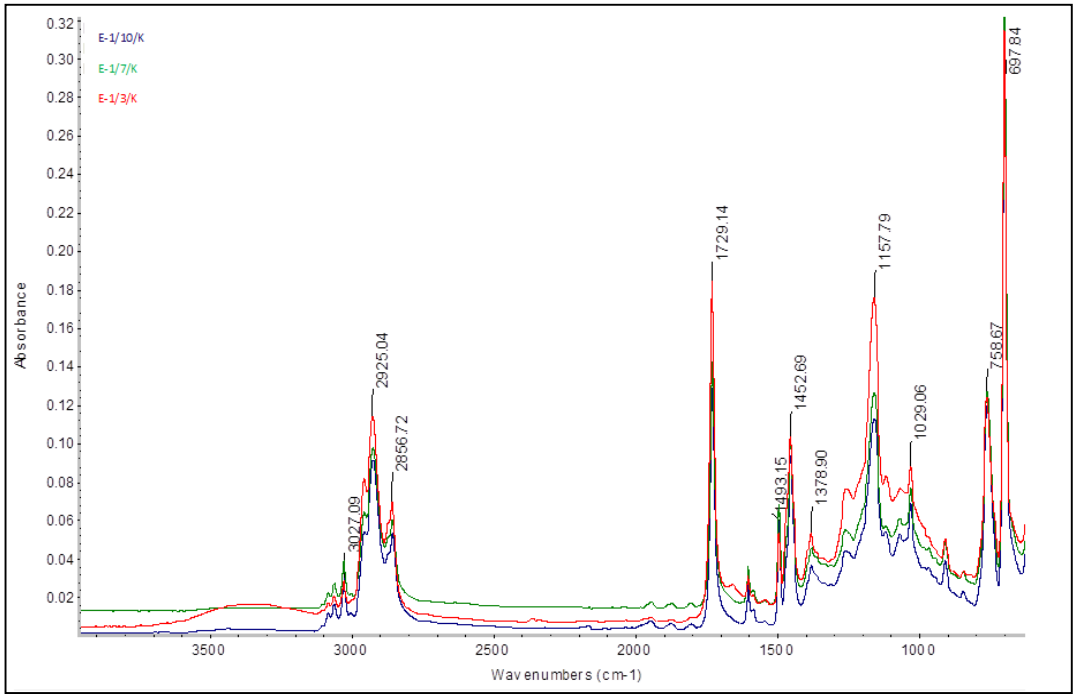
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Emülsiyon Örneğinde Yapılan Analizler

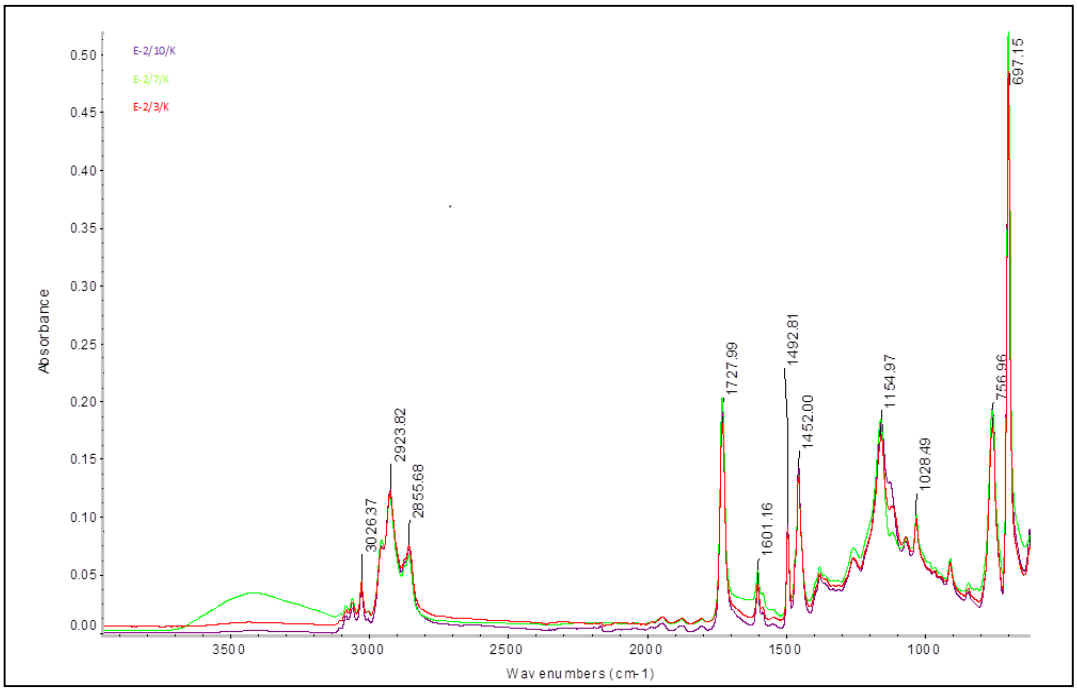
4.1.1. FTIR analizleri

Farklı emülgatör ile başlatıcı çeşit ve miktarları kullanılarak elde edilen 26 adet kopolimer örneğinin molekül yapıları FTIR ile incelendi. FTIR spektrumunda görülen bantlar ve bu bantlara karşılık gelen gruplar ile kopolimer oluşumu karakterize edildi.

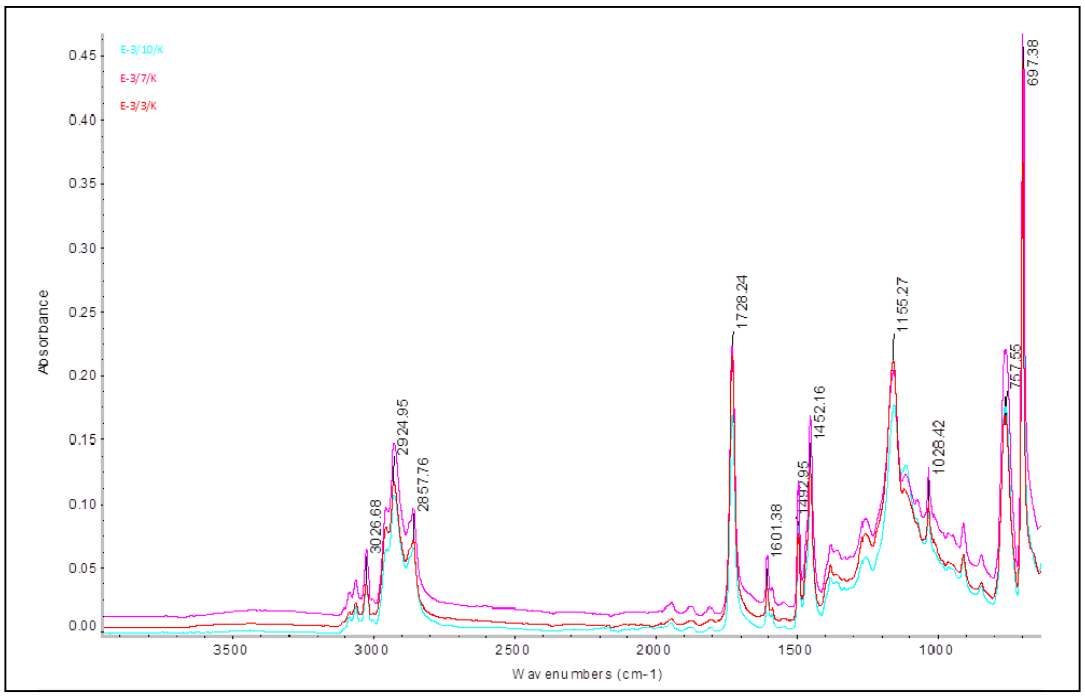
1. takımın FTIR görüntüleri aynı emülgatörün farklı derişimleri için 3'er örnek bir arada olacak şekilde Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de verilmiştir.



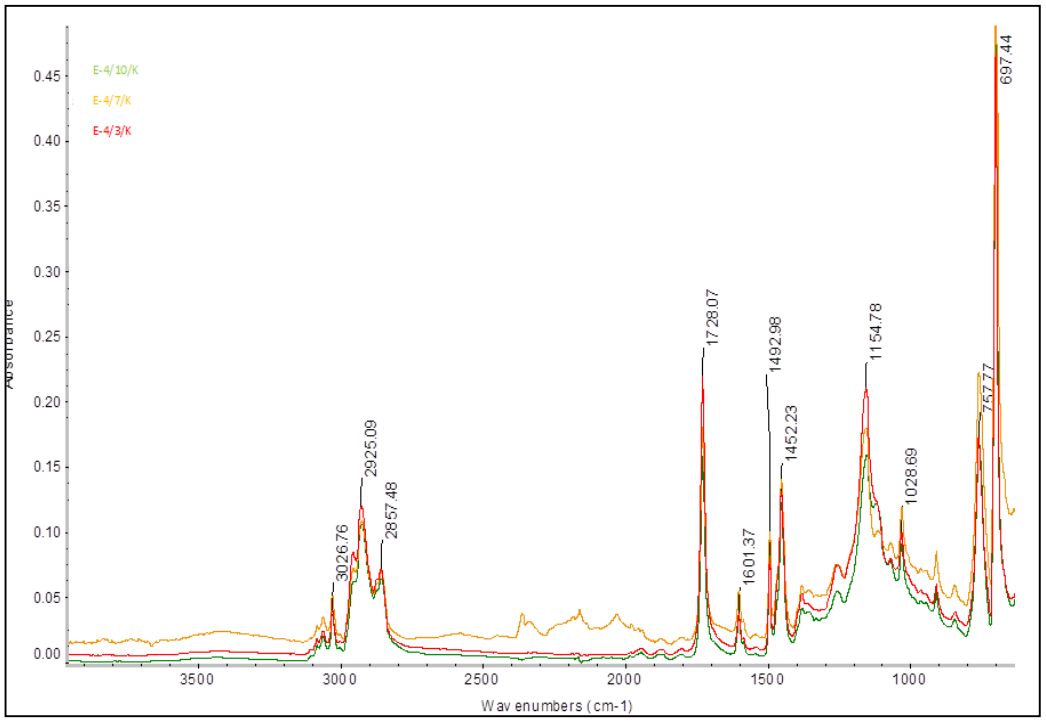
Şekil 4.1. E-1/10/K, E-1/7/K, E-1/3/K FTIR görüntüleri



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

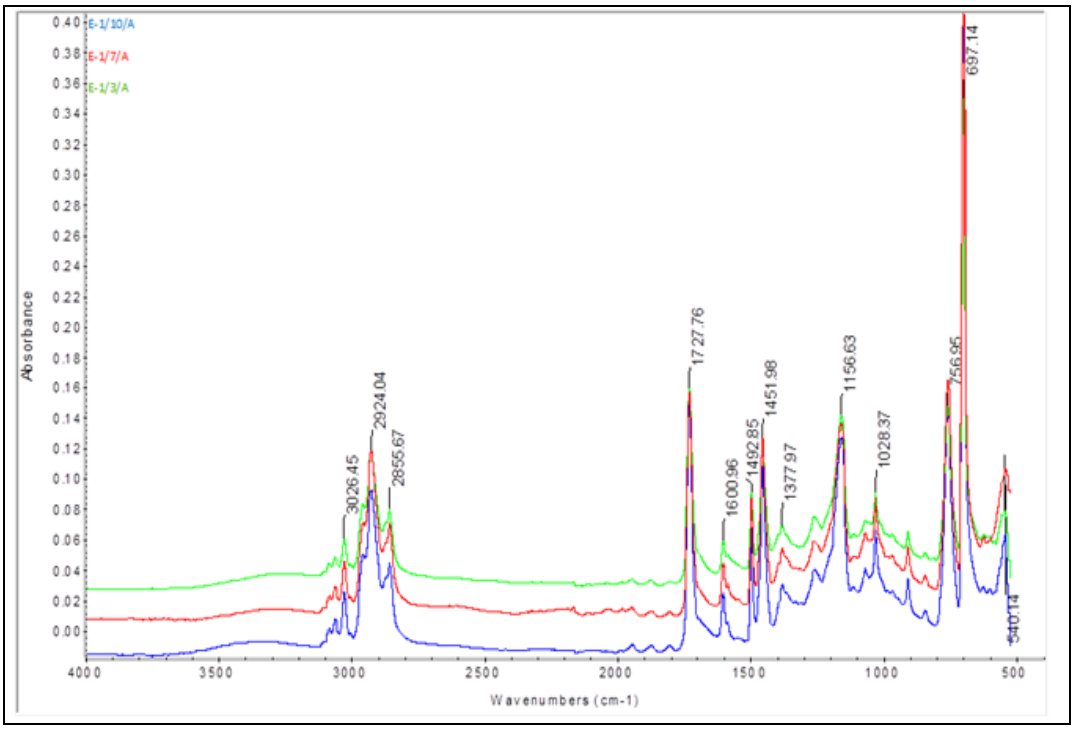


Şekil 4.3. E-3/10/K, E-3/7/K, E-3/3/K FTIR görüntüleri

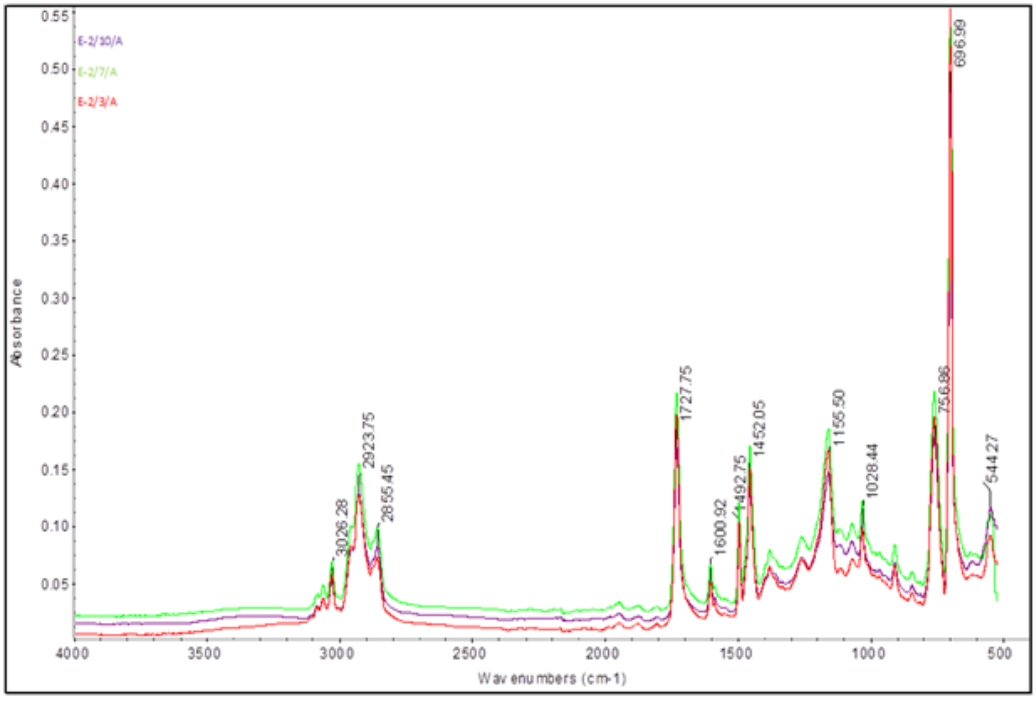


Şekil 4.4. E-4/10/K, E-4/7/K, E-4/3/K FTIR görüntüleri

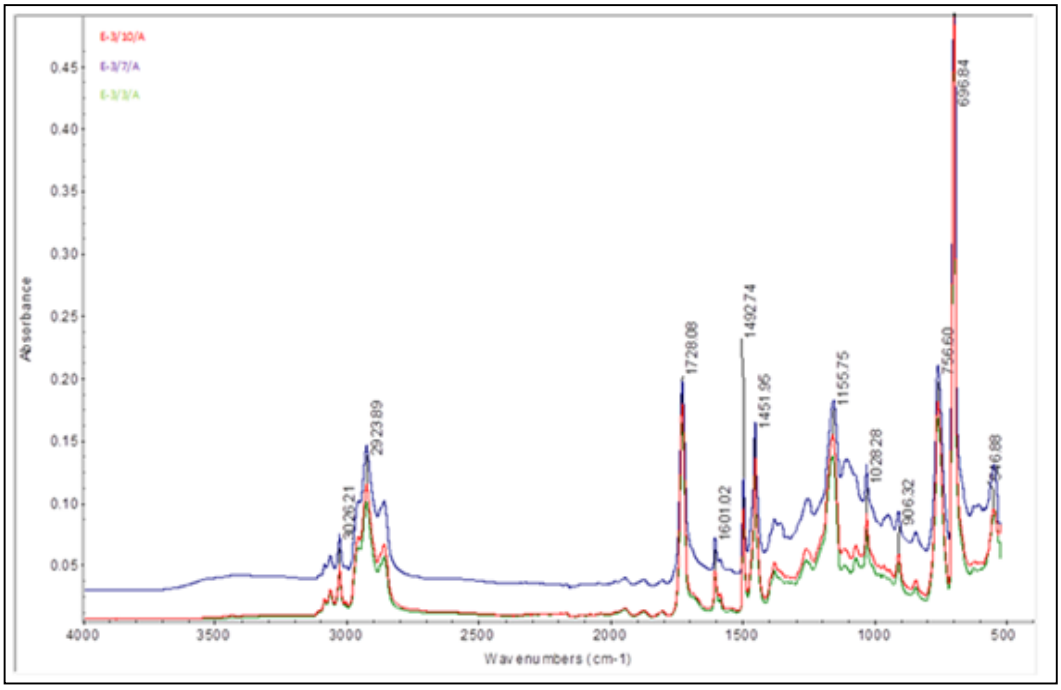
2. takımın FTIR görüntüleri aynı emülgatörün farklı derişimleri için 3'er örnek bir arada olacak şekilde Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de verilmiştir.



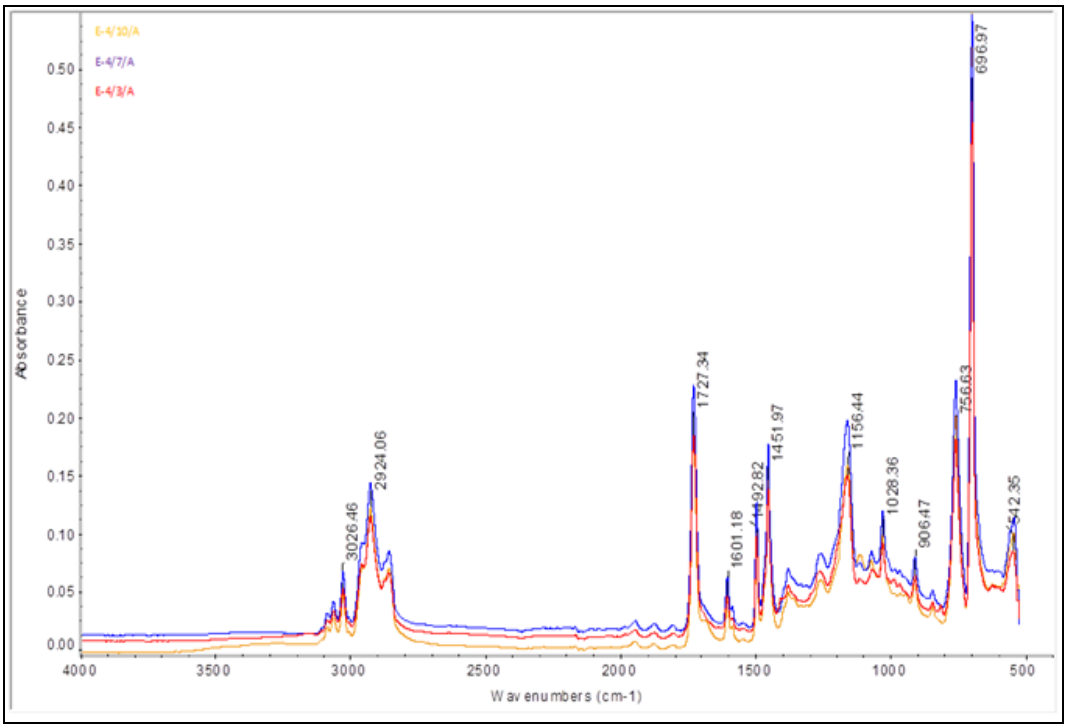
Şekil 4.5. E-1/10/A, E-1/7/A, E-1/3/A FTIR görüntüleri



Şekil 4.6. E-2/10/A, E-2/7/A, E-2/3/A FTIR görüntüleri

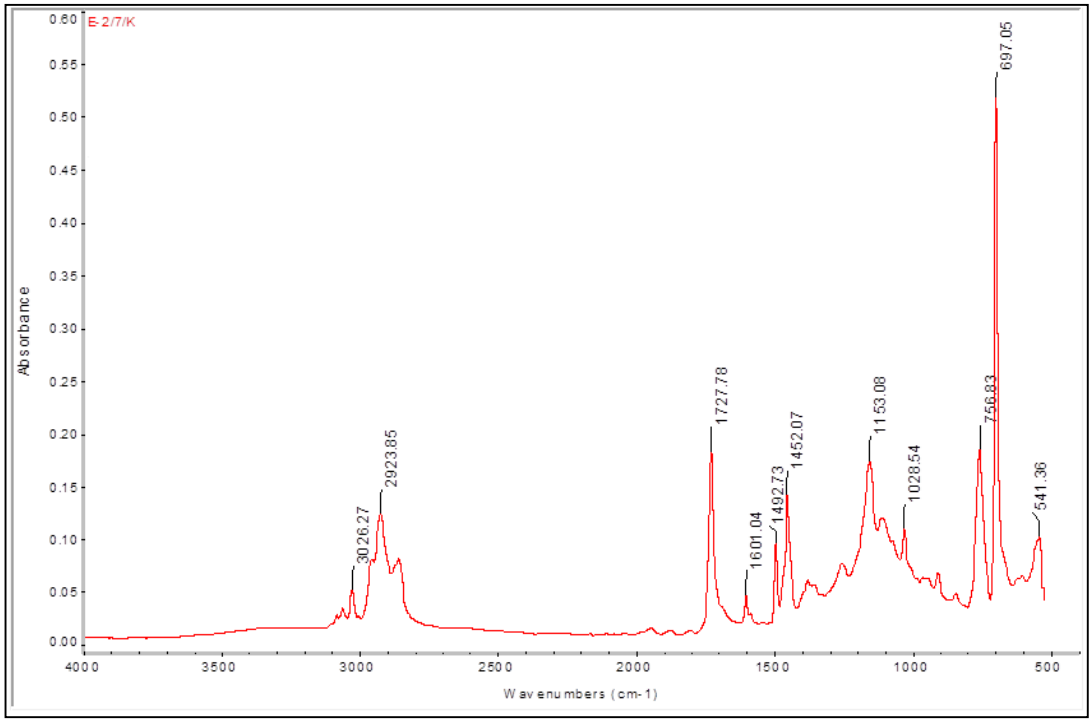


Şekil 4.7. E-3/10/A, E-3/7/A E-3/3/A FTIR görüntüleri

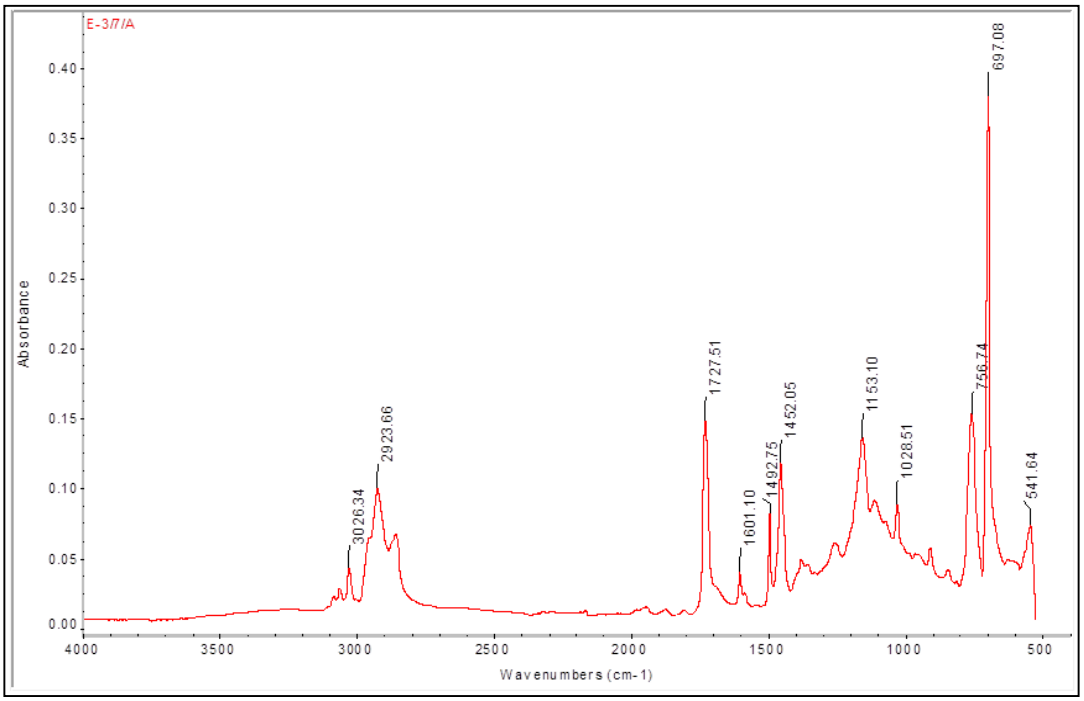


Şekil 4.8. E-4/10/A, E-4/7/A, E-4/3/A FTIR görüntüleri

3. takımda üretilen kopolimer örneklerinden K başlatıcısı ile üretilen kopolimerin FTIR görüntüsü Şekil 4.9'da; A başlatıcısı ile üretilen kopolimerin FTIR görüntüsü ise Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.9. E-2/7/K FTIR görüntüsü



Şekil 4.10. E-3/7/A FTIR görüntüsü

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 [39]. K ve A başlatıcısı ile üretilen tüm kopolimerlerde bu bantlar gözlenmiştir. Emülgatör ile başlatıcı çeşit ve miktarlarının değiştirilmesinin molekül yapısında herhangi bir değişiklik yaratmadığı görüldü.

4.1.2. Katı madde miktarı, iyonik değer ve pH analizleri

1. takıma ait başlatıcı olarak potasyum persülfat (K) kullanılarak üretilen kopolimerlerin katı madde, pH ve iyonik değerleri Tablo 4.1' de, 2. takımın, başlatıcı olarak 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride (A) başlatıcı olarak

kullanılan kopolimerlerin katı madde, pH ve iyonik değerleri de Tablo 4.2'de, 3. takımın, hem A hem de K başlatıcısının ayrı ayrı toplam monomer ağırlığının %1,5'i olacak şekilde ilavesi ile üretilen kopolimerlerin katı, pH ve iyonik değerleri Tablo 4.3' de verilmiştir.

%3 emülgatör kullanıldığında E-1/3/K ve E-2/3/K örneklerinde homojen emülsiyonlar elde edilemediği belirlendi. 26 adet kopolimer örneği için, katı madde oranları % 44,1 - % 21 aralığında değişmektedir. Katı madde miktarları eklenen su miktarına göre farklılık göstermektedir.

26 adet kopolimer örneği için pH değerleri 2,41-4,01 aralığında değişmekte olup, ön emülsiyon (pre-emülsiyon) oluşması için eklenen asit miktarı ile orantılıdır.

26 adet kopolimer örneği için ölçülen iyonik değerler emülgatör tipine göre değişmektedir. Aynı miktarda emülgatör kullanımı ile iyonik değer E-1 emülgatöründe 0,28 bulunurken, E-2 emülgatöründe 0,16, E-3 emülgatöründe 0,06 ve E-4 emülgatöründe ise 0,10 meq/gr olarak ölçüldü.

3. takım üretilen kopolimerlerde K başlatıcısı ile elde edilen kopolimerin katı değeri % 42,4, A başlatıcısı ile elde edilen kopolimerin katı değeri % 47,4 olarak ölçüldü.

3. takımda üretilen kopolimerlerin pH değerleri ilave edilen asidin miktarına bağlı olarak her ikisinde de 3,64 olarak saptandı.

3. takımda üretilen kopolimerlerin iyonik değerleri aynı miktar başlatıcı miktarında K başlatıcısı ile elde edilen kopolimerde 0,15 iken A başlatıcısı ile elde edilen kopolimerde ise 0,11 meq/gr olarak ölçüldü.

Tablo 4.1. 1. takım üretilen kopolimerlerin katı, pH ve iyonik değerleri

	E-1/10/K	E-1/7/K	E-1/3/K	E-2/10/K	E-2/7/K	E-2/3/K	E-3/10/K	E-3/7/K	E-3/3/K	E-4/10/K	E-4/7/K	E-4/3/K
Katı (%)	41,7	30,2	--	39	28,1	--	44,1	42,8	21	33,7	24,9	27,1
pH	3,88	3,69	--	3,95	4,01	--	3,11	2,44	3,02	3,51	3,25	2,41
İyonik değer (meq/gr)	0,28	0,20	--	0,16	0,12	--	0,06	0,04	0,03	0,10	0,09	0,01

Tablo 4.2. 2. takım üretilen kopolimerlerin katı, pH ve iyonik değerleri

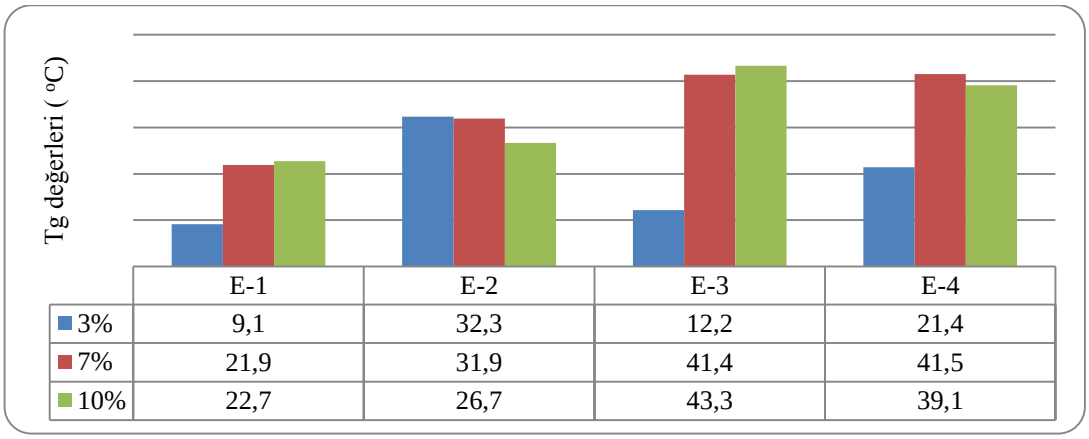
	E-1/10/A	E-1/7/A	E-1/3/A	E-2/10/A	E-2/7/A	E-2/3/A	E-3/10/A	E-3/7/A	E-3/3/A	E-4/10/A	E-4/7/A	E-4/3/A
Katı (%)	43,7	28,2	37,8	32,7	36,6	30,4	34,7	33,7	29,7	31,2	28,3	29,1
pH	3,44	3,62	3,65	3,54	2,98	2,88	3,07	3,54	3,26	3,72	3,6	3,87
İyonik değer (meq/gr)	0,32	0,24	0,17	0,20	0,19	0,10	0,08	0,04	0,14	0,10	0,07	0,13

Tablo 4.3. 3. takım üretilen kopolimerlerin katı, pH ve iyonik değerleri

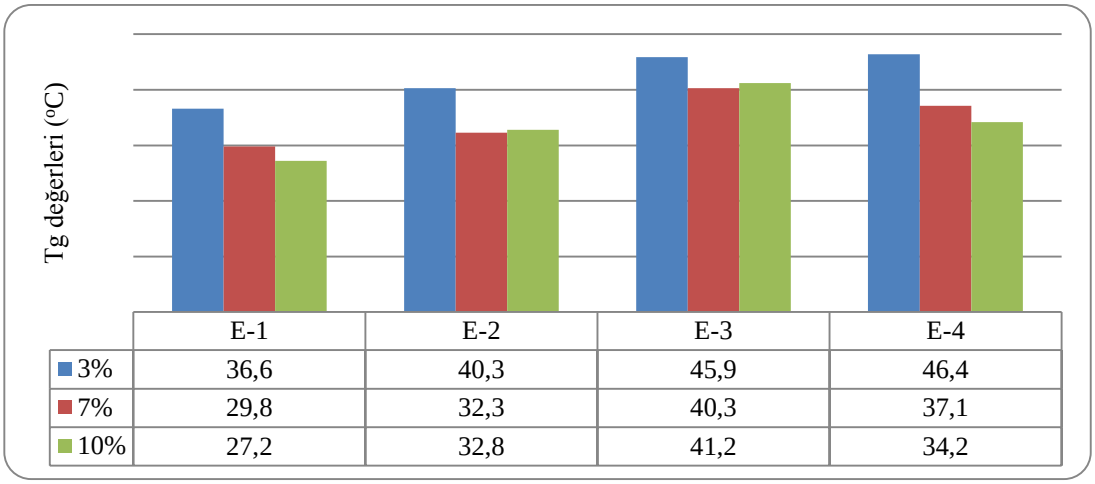
	E-2/7/K(2)	E-3/7/A(2)
Katı (%)	42,5	47,4
pH	3,64	3,64
İyonik değer (meq/gr)	0,15	0,11

4.1.3. DSC analizleri

26 adet kopolimer örneğinin camsı geçiş sıcaklıkları (Tg) DSC ile belirlendi. 1. takıma ait Tg değerleri Şekil 4.11'de 2. takıma ait Tg değerleri Şekil 4.12'de ve 3. takıma ait Tg değerleri ise Şekil 4.13'de verilmiştir.

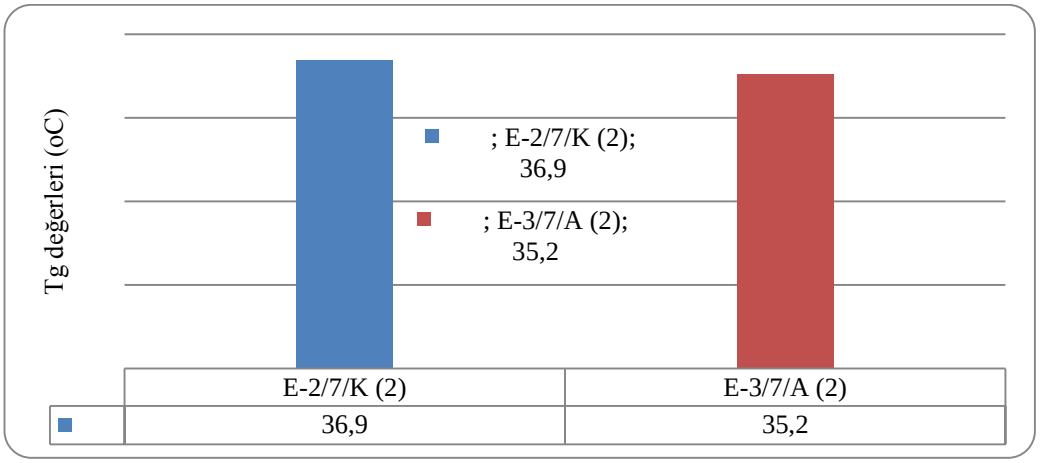


Şekil 4.11. 1. takımdaki kopolimerlerin Tg değerleri



	E-1	E-2	E-3	E-4
3%	36,6	40,3	45,9	46,4
7%	29,8	32,3	40,3	37,1
10%	27,2	32,8	41,2	34,2

Şekil 4.12. 2. takımdaki kopolimerlerin Tg değerleri

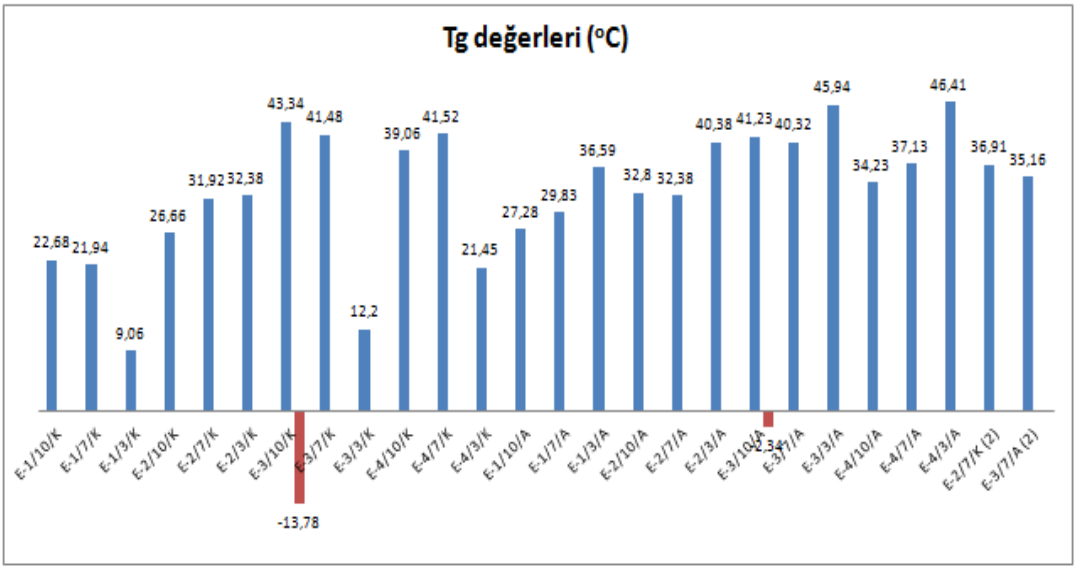


	E-2/7/K (2)	E-3/7/A (2)
	36,9	35,2

Şekil 4.13. 3. takımdaki kopolimerlerin Tg değerleri

Poli (2-etil heksil akrilat)'ın Tg'si -55ºC polistirenin Tg'si ise 100ºC'dir [40]. Sentezlenen tüm kopolimerler için ölçülen tüm Tg değerleri beklendiği gibi bu iki değerin arasında bulunmaktadır.

26 adet kopolimer örneğine ait Tg değerleri toplam olarak Şekil 4.14'de karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.14. Üretilen kopolimerlerin Tg değerlerinin karşılaştırılması

Her iki başlatıcı kullanıldığında, E-3 emülgatörünün %10 miktarı ile üretilen kopolimer için iki tane Tg değeri gözlendi.

Tüm Tg değerleri bir arada değerlendirildiğinde, emülgatör miktarı %3'ten %7'ye arttığında Tg değerleri K başlatıcı ile artarken A başlatıcı ile azalmıştır.

Genel olarak her iki başlatıcıda da en yüksek Tg değeri E-3 emülgatörü kullanıldığında elde edildi.

Başlatıcı miktarının %1,5 oranına çıkarılmasıyla, K başlatıcı ile yapılan denemede Tg değeri artarken, A başlatıcı ile yapılan denemede ise Tg değeri azalmıştır.

4.1.4. Kalıntı monomer analizleri

1., 2., 3., takıma ait kalıntı (bakiye) monomer miktarları Tablo 4.4, Tablo 4.5 ve Tablo 4.6' da verilmiştir.

Tablo 4.4. 1. takım kopolimerlerin kalıntı monomer analizi sonuçları

	E-1/10/K	E-1/7/K	E-1/3/K	E-2/10/K	E-2/7/K	E-2/3/K	E-3/10/K	E-3/7/K	E-3/3/K	E-4/10/K	E-4/7/K	E-4/3/K
Stiren (ppm)	349,5	37,1	----	402,6	177,2	-----	29,2	68,7	0,8	13,8	15,6	11,8
2-Etil hekzil akrilat (ppm)	243,9	328,2	----	229,3	534,5	-----	26,5	8,2	2,9	9,2	185,0	13,3

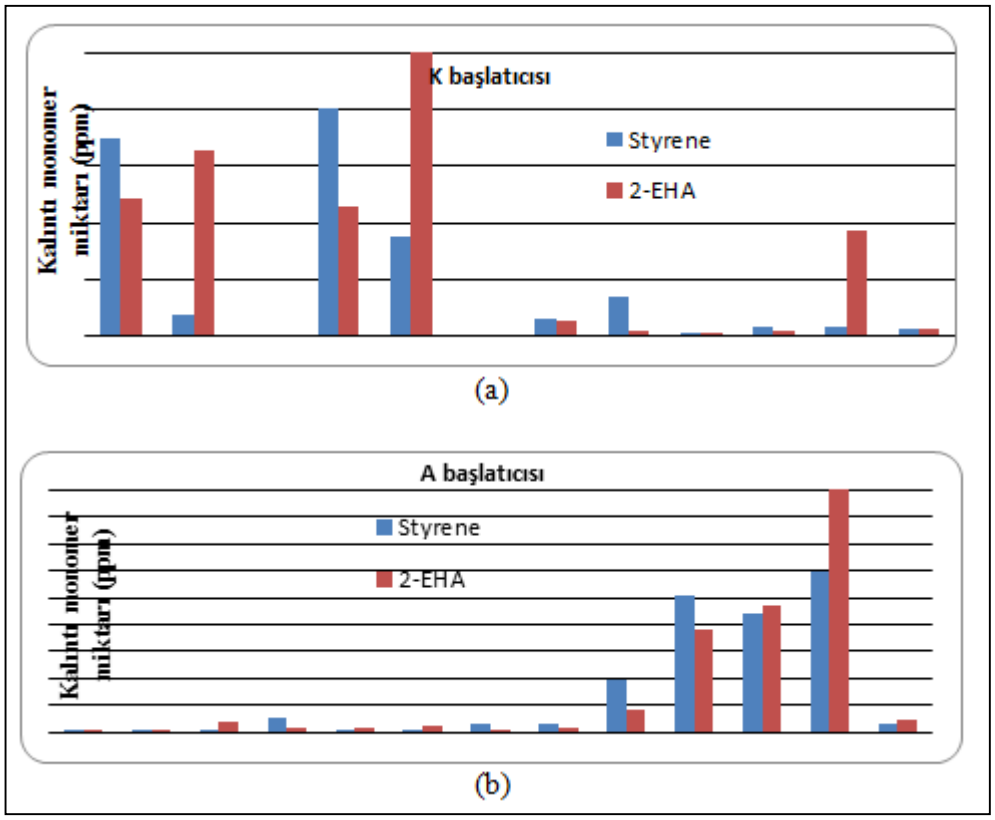
Tablo 4.5. 2. takım kopolimerlerin kalıntı monomer analizi sonuçları

	E-1/10/A	E-1/7/A	E-1/3/A	E-2/10/A	E-2/7/A	E-2/3/A	E-3/10/A	E-3/7/A	E-3/3/A	E-4/10/A	E-4/7/A	E-4/3/A
Stiren (ppm)	26,8	86,6	99,2	811,3	62,3	22,1	485,3	476,3	2920,3	7649,6	6576,6	8931,4
2-Etil hekzil akrilat (ppm)	151,2	86,6	581,0	294,7	308,8	318,6	144,7	205,0	1299,3	5711,7	7018,5	13547,0

Tablo 4.6. 3. takım kopolimerlerin kalıntı monomer analizi sonuçları

	E-2/7/K (2)	E-3/7/A (2)
Stiren (ppm)	192,3	481,5
2-Etil hekzil akrilat (ppm)	603,2	753,7

Farklı başlatıcı türlerine göre kalıntı monomer miktarları Şekil 4.15'de karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.15. Farklı başlatıcılara göre kalıntı monomer grafikleri a) K başlatıcısı b) A başlatıcısı

K başlatıcısı kullanıldığında E-1/3/K ve E-2/3/K örneklerinde homojen emülsiyonlar elde edilemediği için bakiye monomer analizi yapılamadı.

K başlatıcısı ile üretilen kopolimer örneklerinde hedef değerin (1000 ppm) altında kalıntı monomer değeri elde edildi. K başlatıcısı ile en düşük kalıntı stiren miktarı E-4 emülgatörü kullanıldığında, en düşük akrilat miktarıda E-3 emülgatörü kullanıldığında elde edildi.

A başlatıcı ile üretilen kopolimer örneklerinde ise E-4 emülgatörü ile üretilen kopolimerler ile E-3'ün %3 miktarında kalıntı monomer miktarı hedef değeri aşmıştır. Bu sonuç, bu emülgatör tiplerinde seçilen süreç koşullarının uygun olmadığını göstermektedir. En düşük kalıntı stiren miktarı E-2/3/A kopolimerinde, en düşük akrilat miktarı ise E-1/7/A kopolimerinde gözlendi.

Başlatıcı miktarlarının arttırılması her iki başlatıcı türü ile üretilen kopolimer örneklerinde kalıntı monomer miktarının artışına neden olmuştur.

4.1.5. Mol kütlesi ve dağılımı analizleri

26 adet kopolimer örneğinde farklı emülgatör ile başlatıcı tiplerinin ve miktarlarının mol kütlesi ve dağılımına etkisinin incelenmesi amacıyla, kopolimer örneklerinin GPC ile analizleri yapıldı. Tablo 4.7'de 26 adet kopolimer örneğine ait mol kütlesi ve dağılımları verilmiştir.

K başlatıcısı ile elde edilen kopolimer örneklerinde E-1, E-2 ve E-3 emülgatörü kullanıldığında, emülgatör miktarı azaldıkça mol kütlesinin de azaldığı görüldü. En düşük mol kütlesi 288.000 gr/mol olarak K başlatıcısı %1,5 oranında ve E-2 emülgatörü %3 oranında kullanıldığında elde edilen kopolimer örneğinde bulundu. K başlatıcısı ile elde edilen tüm kopolimer örneklerinin mol kütlesi dağılımlarının 2'nin altında olduğu görüldü.

A başlatıcısı ile elde edilen kopolimer örneklerinin mol kütlesi 1.000.000 gr/mol' ün üzerinde bulundu. En yüksek mol kütlesi 5.968.000 gr/mol olarak A başlatıcısı %1 oranında ve E-2 emülgatörü %7 oranında kullanıldığında elde edilen kopolimer örneğinde bulundu. E-4/10/A ve E-3/7/A(2) kopolimer örneklerinde mol kütlesi dağılımı 2'nin üzerinde bulundu.

Başlatıcı miktarının %1'den %1,5'a çıkarılmasıyla mol kütlesinin azalmasına neden olduğu görüldü.

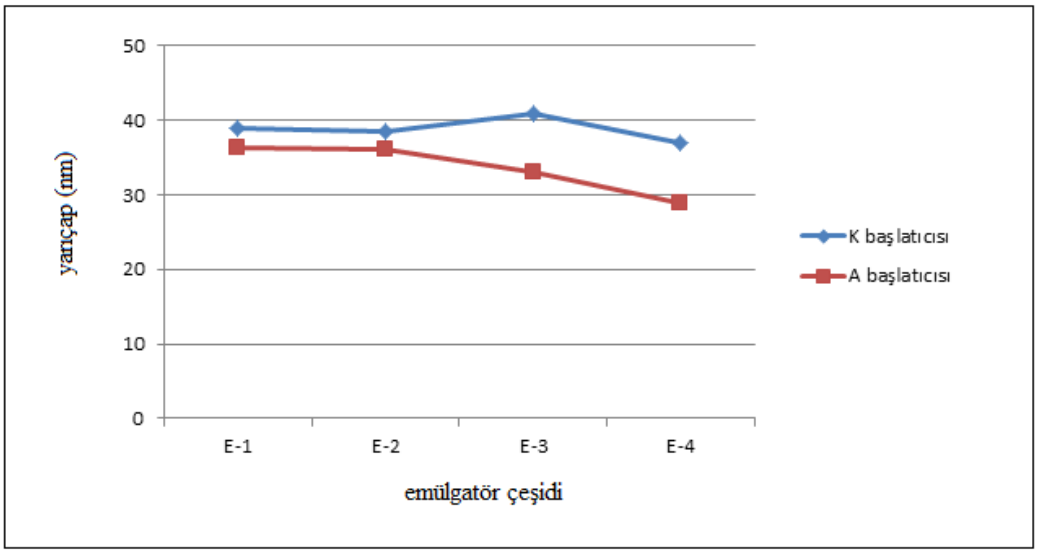
Tablo 4.7. Tüm kopolimer örneklerinin mol kütlesi ve dağılımları

Kopolimer	Mol kütlesi Mw $x10^{-3}$ (gr/mol)	Mw/Mn	Kopolimer	Mol kütlesi, Mw $x10^{-3}$ (gr/mol)	Mw/Mn
E-1/10/K	979	1,93	E-1/10/A	3634	1,40
E-1/7/K	890	1,43	E-1/7/A	1173	1,62
E-1/3/K	340	1,36	E-1/3/A	2449	1,10
E-2/10/K	699	1,35	E-2/10/A	1723	1,13
E-2/7/K	655	1,29	E-2/7/A	5968	1,43
E-2/3/K	300	1,38	E-2/3/A	2593	1,06
E-3/10/K	1465	1,65	E-3/10/A	4840	1,17
E-3/7/K	1836	1,41	E-3/7/A	1823	1,04
E-3/3/K	464	1,41	E-3/3/A	4217	1,12
E-4/10/K	1408	1,46	E-4/10/A	1886	2,03
E-4/7/K	808	1,33	E-4/7/A	1788	1,13
E-4/3/K	1601	1,77	E-4/3/A	3742	1,08
E-2/7/K (2)	288	1,56	E-3/7/A (2)	1371	2,06

4.1.6. Parçacık boyutu ve dağılımı analizleri

26 adet kopolimer örneğinde farklı emülgatör ile başlatıcı tiplerinin ve miktarlarının parçacık boyutu dağılımına etkisinin incelenmesi amacıyla, dinamik ışık saçılması analizi yapıldı.

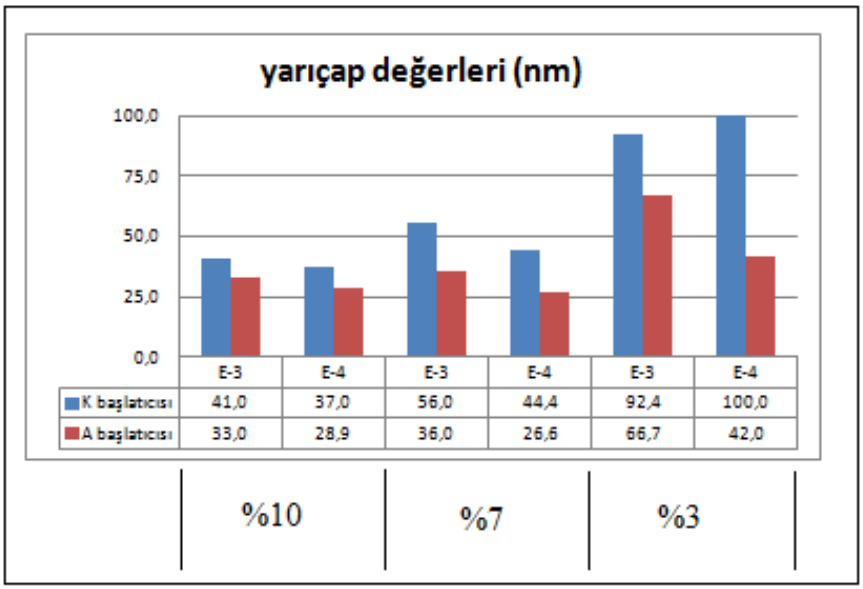
Aynı emülgatör tipinde A başlatıcı kullanılan örneklerde K başlatıcısına göre daha düşük yarıçap değerleri gözlendi. Farklı emülgatörlerin %10 oranında kullanımıyla elde edilen kopolimerlerin tanecik yarıçap değerleri Şekil 4.16'da verildi.



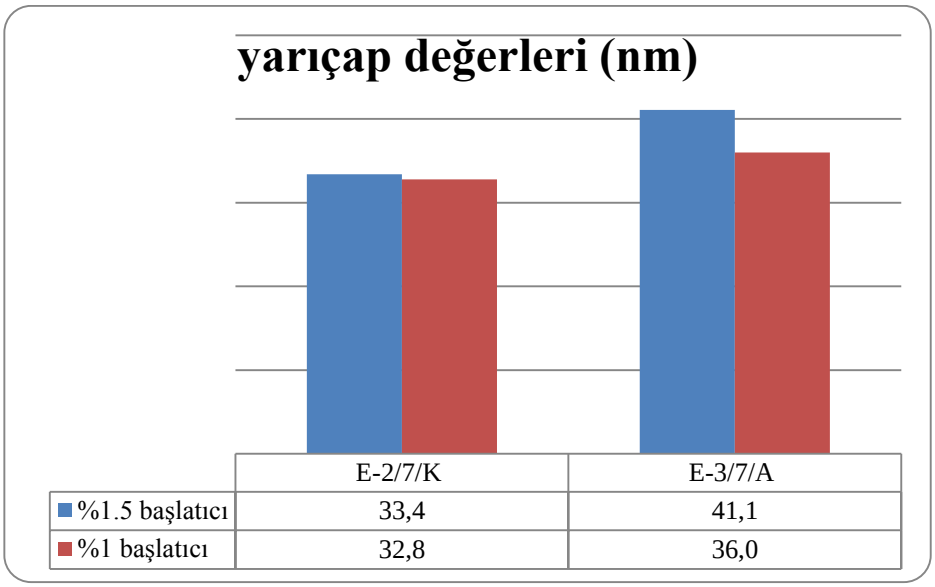
Şekil 4.16. Emülgatör tipinin ortalama tanecik boyutuna etkisi (Emülgatör miktarı %10)

Genel olarak tüm kopolimer örneklerinin yarıçap değerleri 100 nm'nin altında bulundu. A başlatıcısı ile elde edilen örneklerin yarıçaplarının K başlatıcısı ile elde edilen örneklerin yarıçaplarına göre daha düşük olduğu gözlendi.

Şekil 4.17'de emülgatör miktarının parçacık boyutuna etkisi, Şekil 4.18'de başlatıcı miktarının parçacık boyutuna etkisi incelenmiştir.



Şekil 4.17. Emülgatör miktarının parçacık boyutuna etkisi



Şekil 4.18. Başlatıcı miktarının parçacık boyutuna etkisi

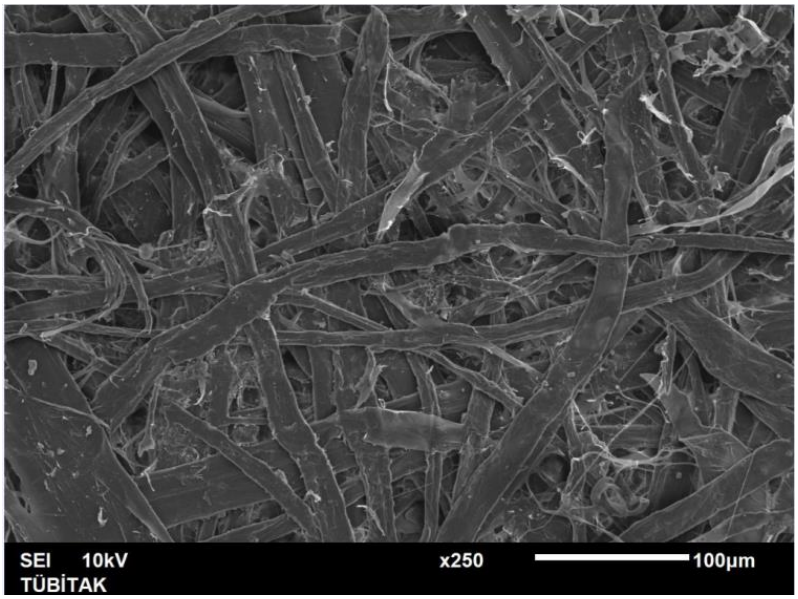
Her iki başlatıcı kullanımında da emülgatör miktarı arttıkça yarıçap değerinin düştüğü gözlendi. Tüm kopolimer örneklerinin yarıçapları 100 nm'nin altındadır. En düşük yarıçap değeri 26,6 nm olarak A başlatıcısının %1 oranında ve E-4 emülgatörünün %7 oranında kullanıldığı kopolimerde gözlendi. En yüksek yarıçap değeri 100 nm olarak K başlatıcısının %1 oranında ve E-4 emülgatörünün %3 oranında kullanıldığı kopolimerde gözlendi.

Başlatıcı miktarı %1'den %1,5'e çıkarıldığı zaman her iki başlatıcı türünde de elde edilen kopolimerlerin yarıçap değerlerinin arttığı gözlendi.

4.2. Kopolimer Örnekleri ile Kaplanan Kağıtlara Uygulanan Testler

4.2.1. SEM analizleri

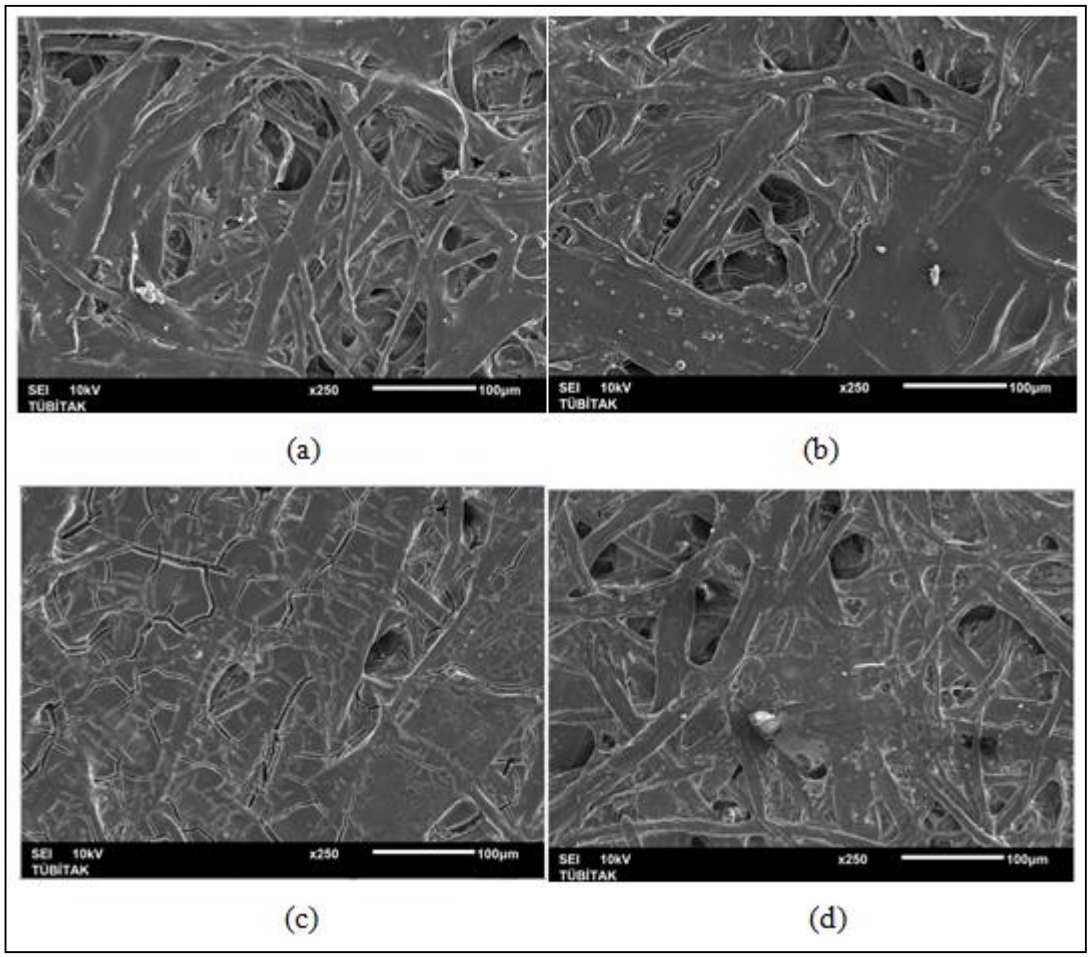
Kopolimer örnekleri ile kaplanan kağıtların yüzey morfolojileri SEM ile incelendi. Kaplama yapılmamış kağıttan elde edilen SEM görüntüsü Şekil 4.19'da verilmiştir.



Şekil 4.19. Kaplama yapılmamış kağıdın SEM görüntüsü

Ham kağıdın yüzeyi incelendiğinde lifli yapıya sahip olduğu görülmektedir. Lifler yatay ve dikey olarak dağınık bir biçimde uzanmaktadır. Liflerin, yüzeyden derine doğru ilerledikçe kalınlıklarının azaldığı görülmüştür.

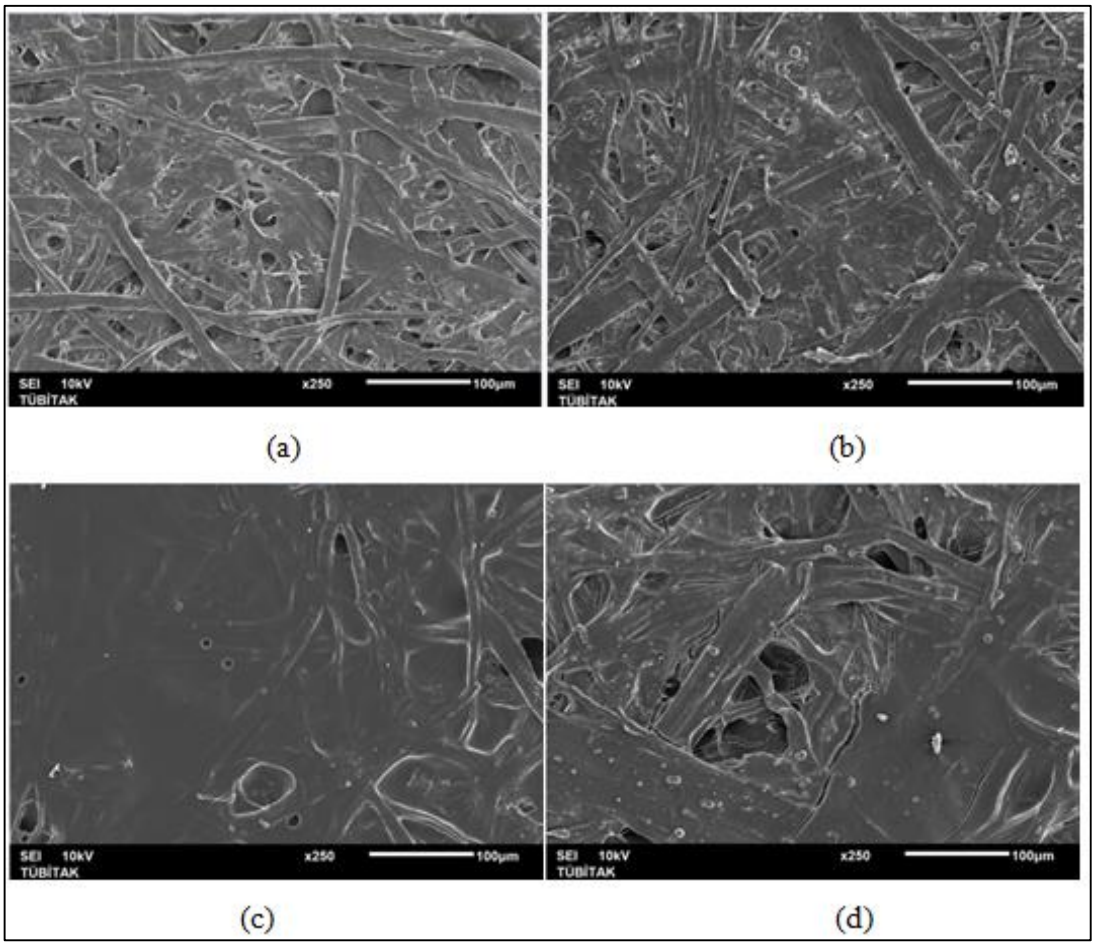
K başlatıcı ile 4 farklı emülgatör tipinin %10 oranında kullanılmasıyla elde edilen kopolimer numuneleriyle kaplanan kağıtların SEM görüntüleri Şekil 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.20. K başlatıcı ile 4 farklı emülgatör tipinin %10 oranında kullanılmasıyla elde edilen kopolimer numuneleriyle kaplanan kağıtların SEM görüntüleri (a) E-1/10/K (b) E-2/10/K (c) E-3/10/K (d) E-4/10/K

Kopolimer ile kaplama sonrasında kağıdın lifli yapısının korunduğu görüldü. E-3/10/K kopolimeri ile kaplanan kağıdın yüzeyinde çatlaklar oluştuğu gözlendi. Bu çatlaklar, E-3/10/K kopolimerinin yüzeyde film oluşturamadığını göstermektedir.

K başlatıcı ile 4 farklı emülgatör tipinin %7 oranında kullanılmasıyla elde edilen kopolimer numuneleriyle kaplanan kağıtların SEM görüntüleri Şekil 4.21'de verilmiştir.

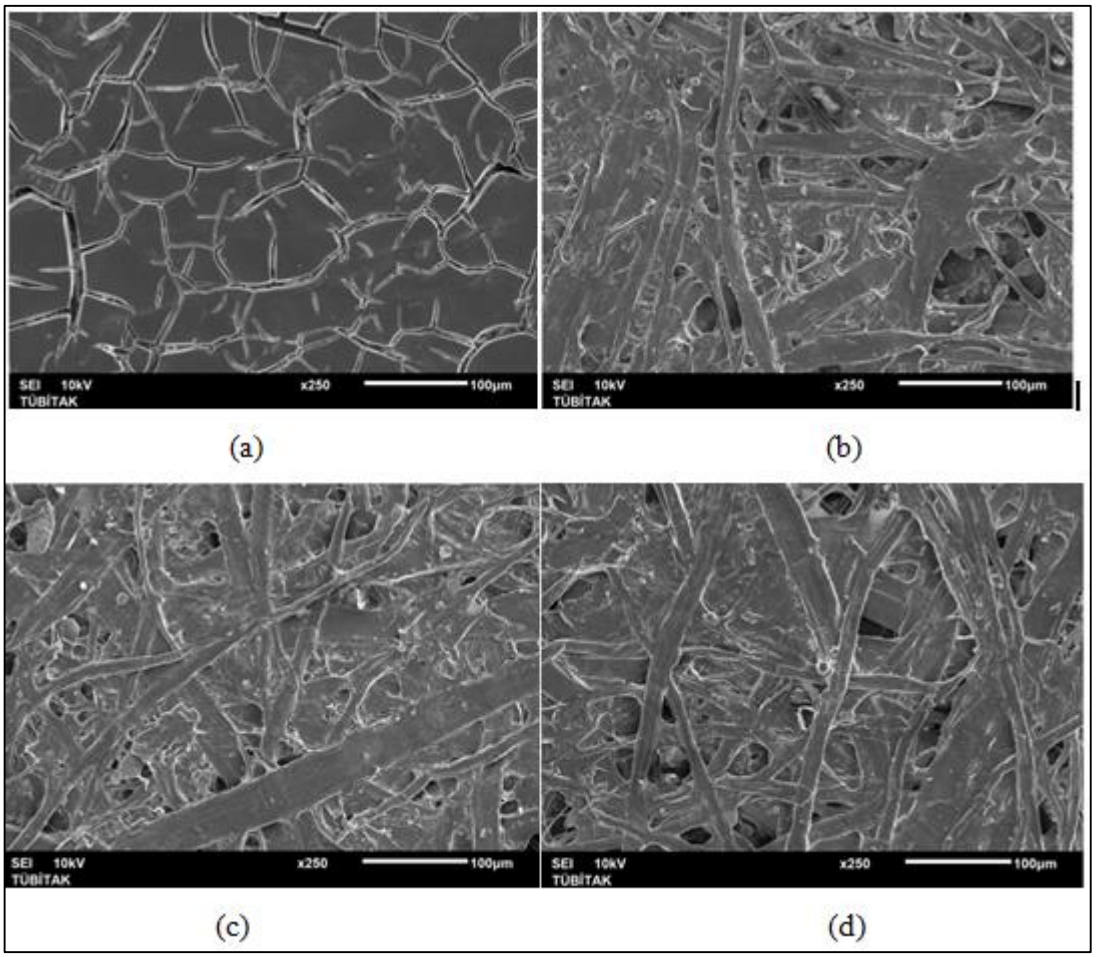


Şekil 4.21. K başlatıcı ile 4 farklı emülgatör tipinin %7 oranında kullanılmasıyla elde edilen kopolimer numuneleriyle kaplanan kağıtların SEM görüntüleri (a) E-1/7/K (b) E-2/7/K (c) E-3/7/K (d) E-4/7/K

E-1 ve E-2 emülgatörü kullanımıyla elde edilen kopolimerlerle kaplanan kağıtların yüzeylerinin benzer yapıya sahip olduğu gözlendi.

E-3/7/K kopolimeri ile kaplanan kağıdın diğer kaplanan kağıtlara göre daha düzgün bir yüzeye sahip olduğu görüldü. Bu durum, E-3/7/K kopolimerinin kağıdın yüzeyinde oluşturduğu filminin pürüzsüz olduğunu göstermektedir.

A başlatıcısı ile 4 farklı emülgatör tipinin %10 oranında kullanılmasıyla elde edilen kopolimer numuneleriyle kaplanan kağıtların SEM görüntüleri Şekil 4.22'de verilmiştir.

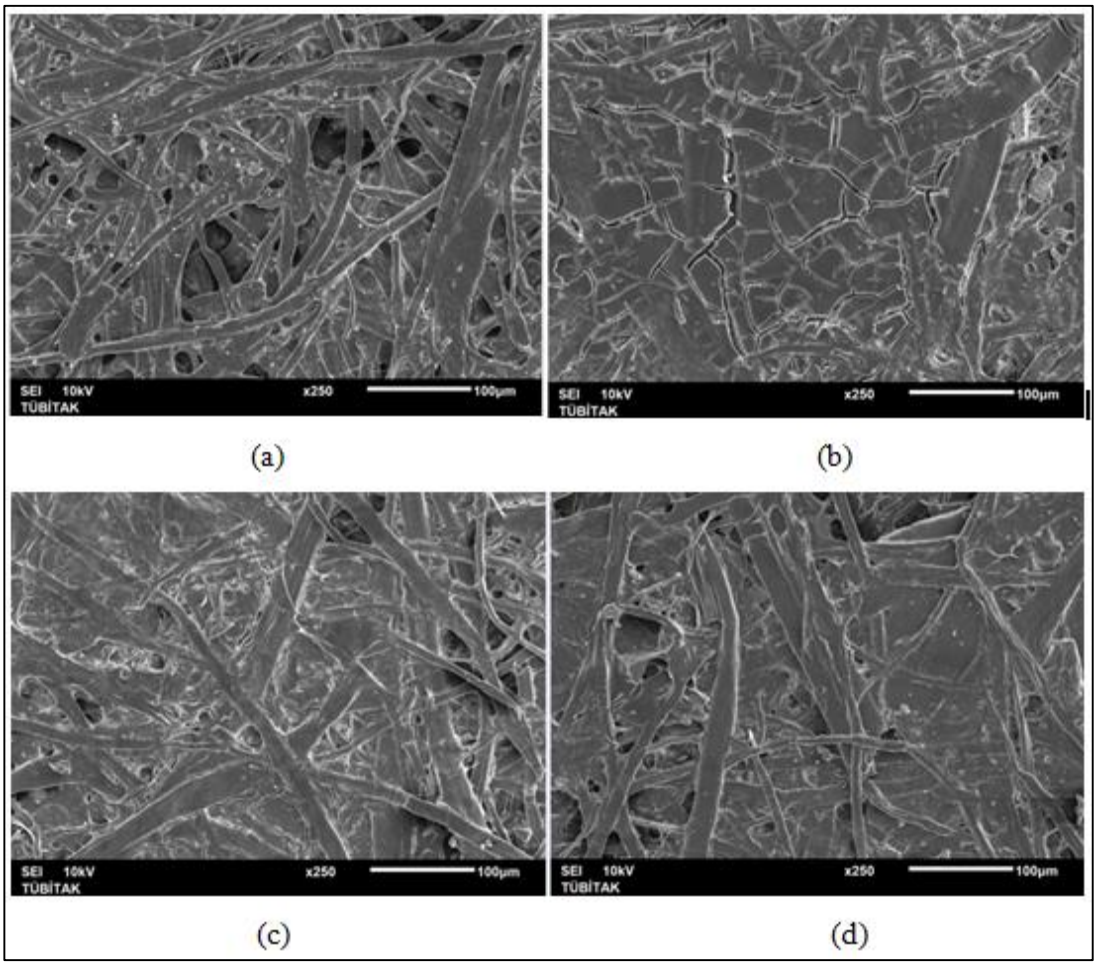


Şekil 4.22. A başlatıcı ile 4 farklı emülgatör tipinin %10 oranında kullanılmasıyla elde edilen kopolimer numuneleriyle kaplanan kağıtların SEM görüntüleri (a) E-1/10/A (b) E-2/10/A (c) E-3/10/A (d) E-4/10/A

E-1/10/A ile kaplanan kağıdın lifli görünümünü tamamen kaybettiği görüldü. Fakat E-3/10/K kopolimeri ile kaplanan kağıtta olduğu gibi yüzeyde çatlaklar oluştuğu görüldü. Aynı kopolimerler ile kaplanan kağıtlarda yapılan Cobb testi ve temas açısı ölçümlerine bakıldığında, yüzeyde oluşan filmin sıvılara karşı koruyuculuk sağlayamadığı sonucuna varıldı.

E-2, E-3 ve E-4 emülgatörü ile elde edilen kopolimerler ile kaplanan kağıtların lifli yapılarını korudukları ve benzer görünümde oldukları gözlenmiştir. Buradan bu kopolimerlerin oluşturduğu filmlerin özelliklerinin de benzer olduğu söylenebilir.

A başlatıcısı ile 4 farklı emülgatör tipinin %7 oranında kullanılmasıyla elde edilen kopolimer numuneleriyle kaplanan kağıtların SEM görüntüleri Şekil 4.23'de verilmiştir.



Şekil 4.23. K başlatıcı ile 4 farklı emülgatör tipinin %7 oranında kullanılmasıyla elde edilen kopolimer numuneleriyle kaplanan kağıtların SEM görüntüleri (a) E-1/7/A (b) E-2/7/A (c) E-3/7/A (d) E-4/7/A

E-2/7/A kopolimerinin kağıt yüzeyini tamamen kapladığı görüldü. Fakat bu kaplamada da E-1/10/A ve E-3/10/K kopolimerleri ile kaplanan kağıtlar gibi çatlak oluşumları gözlendi.

E-3 ve E-4 emülgatörü kullanılarak elde edilen kopolimer örnekleri ile kaplanan kağıtlarda, kopolimer uygulanmamış ham kağıda bakılarak, kopolimerlerin liflerin arasına nüfuz ettiği ve liflerin arasını doldurduğu sonucuna varıldı. Aynı kopolimerler ile kaplanan kağıtlarda yapılan Cobb testi ve temas açısı ölçümlerine bakıldığında, yüzeyde oluşan filmin sıvılara karşı diğer kopolimerlerin oluşturduğu filmlere göre sıvılara karşı koruyuculuğunun daha iyi olduğu söylenebilir.

Kopolimer kaplama işleminden sonra suyun buharlaşması ile kopolimer hacminde küçülme meydana gelir. Hacim küçülmesi kopolimer mikro küreleri birbirine

yaklaştırır ve tanecikler birbiri ile temas etmeye başlar. Gittikçe yoğunlaşan tanecik paketi içindeki mikro küreler birbirlerine baskı yaparak deformasyona yol açar ve sonunda birbirleri içine geçerek homojen bir film oluştururlar. Hidrofilik kısımları da uzaklaştığı için, ortaya çıkan film suya karşı dayanıklı olur [30].

4.2.2. Temas açısı ölçümleri

%3 emülgatör miktarı ile elde edilen kopolimer örnekleri genel olarak homojen olmadığı için kaplama yapılmamıştır. Bu sebepten dolayı 18 adet kopolimer örneği ile kağıtlar kaplanarak, ölçümler her numunenin 3 farklı noktasından sağ ve sol temas açıları ölçülerek gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.8'de tüm örneklere ait minimum ve maksimum ile ortalama temas açısı değerleri verilmiştir.

Genel olarak A başlatıcı ile yapılmış örneklerle kaplanan kağıtların yüzeyleri K başlatıcı ile yapılan örneklerle kaplanan kağıtların yüzeylerine göre daha hidrofobiktir ($\theta c > 90^o$).

Kopolimer ile kaplama yapılan bazı kağıtların temas açısı değerlerinin 90^o'den düşük olduğu gözlendi. Elde edilen bu değerlerin kağıdın yüzeyinde oluşan çatlamalara bağlı olduğu söylenebilmektedir. Ayrıca yapılan 3 tekrar ölçümün arasındaki dalgalanmanın da yüzeydeki kaplamanın yeterince homojen olarak dağılmadığından kaynaklandığı söylenebilir.

Ortalama en yüksek temas açısı değeri $105,8^o$ olarak A başlatıcının ve E-3 emülgatörün %7 oranında kullanılmasıyla bulundu. Ortalama en düşük temas açısı değeri ise $56,5^o$ olarak K başlatıcının ve E-3 emülgatörün %7 oranında kullanılmasıyla bulunmuştur.

Emülgatör kullanım oranı %10'dan %7'ye düşürüldüğünde temas açısında artış gözlendi.

Başlatıcı miktarının %1'den %1,5'e çıkarılmasıyla elde edilen kopolimerlerle kaplanan kağıtların temas açısı değerlerinin daha düşük olduğu gözlendi.

Tablo 4.8. Temas açısı ölçüm sonuçları

	Temas açısı sol (°) Min; Max	Temas açısı sol (°) Ort.	Temas açısı sağ (°) Min; Max	Temas açısı sağ (°) Ort.
E-1/10/K	64,9;75,4	71,1	67,2;78,8	72,7
E-1/7/K	79,2;85,6	83,2	81,0;82,7	84,6
E-1/3/K	-	-	-	-
E-2/10/K	65,3;75,3	70,2	63,2;76,7	68,4
E-2/7/K	86,8;102,5	94,6	80,7;101,8	93,1
E-2/3/K	-	-	-	-
E-3/10/K	76,1;77,2	76,6	75,8;80,0	77,7
E-3/7/K	53,5;58,1	56,5	54,1;58,7	56,4
E-3/3/K	-	-	-	-
E-4/10/K	73,8;89,9	83,9	73,2;96,1	86,0
E-4/7/K	80,3;107,5	91,6	82,1;98,2	88,9
E-4/3/K	-	-	-	-
E-2/7/K (2)	88,2;98,7	92,5	86,4;99,5	92,7
E-1/10/A	60,3;66,4	62,7	59,0;63,3	60,5
E-1/7/A	62,6;80,0	70,1	59,4;74,1	67,6
E-1/3/A	-	-	-	-
E-2/10/A	93,6;101,8	96,9	92,2;111,1	98,8
E-2/7/A	89,4;101,7	97,0	88,1;101,7	96,6
E-2/3/A	-	-	-	-
E-3/10/A	97,3;105,6	102,6	100,0;109,7	104,7
E-3/7/A	99,7;109,9	105,8	99,0;111,6	103,9
E-3/3/A	-	-	-	-
E-4/10/A	91,3;106,1	97,9	92,1;108,5	99,3
E-4/7/A	91,8;103,8	94,2	83,9;102,5	91,2
E-4/3/A	-	-	-	-
E-3/7/A (2)	85,3;102,5	89,9	74,1;99,1	90,6

4.2.3. Cobb testleri

%3 emülgatör miktarı ile edilen kopolimer örnekleri genel olarak homojen olmadığı için kaplama yapılmamıştır. Bu nedenden dolayı, 18 adet kopolimer örneği ile kaplama yapılarak kağıtlarda Cobb testleri gerçekleştirildi. Kaplanmamış kağıdın sıvı emiciliği 254 g/m^2 olarak ölçüldü. Tablo 4.9'da Cobb testi ile ölçülen sıvı emiciliği sonuçları verilmektedir.

Tablo 4.9. Cobb test sonuçları

	Sıvı emicilik (g/m^2)
E-1/10/K	205
E-1/7/K	161
E-1/3/K	-
E-2/10/K	201
E-2/7/K	196
E-2/3/K	-
E-3/10/K	195
E-3/7/K	187
E-3/3/K	-
E-4/10/K	134
E-4/7/K	154
E-4/3/K	-
E-2/7/K (2)	100
E-1/10/A	157
E-1/7/A	162
E-1/3/A	-
E-2/10/A	125
E-2/7/A	163
E-2/3/A	-
E-3/10/A	86
E-3/7/A	111
E-3/3/A	-
E-4/10/A	96
E-4/7/A	117
E-4/3/A	-
E-3/7/A (2)	84

Genel olarak A başlatıcı ile yapılmış örneklerle kaplanan kağıtların sıvı emiciliği, K başlatıcı ile yapılan örneklerle kaplanan kağıtların sıvı emiciliğine göre daha düşük olduğu gözlendi. A başlatıcısı kullanılarak elde edilen örneklerle kaplanan kağıtların emiciliğinin daha düşük çıkması, bu numunelerin daha hidrofobik olduğunu göstermektedir. A başlatıcısı kullanılarak elde edilen örneklerle kaplanan kağıtların temas açısı ölçüm sonuçları incelendiğinde (Tablo 4.8), K başlatıcısı kullanılarak elde edilen örneklerle kaplanan kağıtlara göre genel olarak daha yüksek temas açısı değerleri verdiği yani daha fazla su itici özellik gösterdiği (hidrofobik olduğu)

görülmektedir. Bu sonuç Comb ve temas açısı ölçüm sonuçlarının genel olarak birbirini desteklediğinin bir göstergesidir.

K başlatıcısında E-4 emülgatörünün kullanımı haricinde diğer emülgatörlerde kullanım miktarı %10'dan %7'ye düştüğünde sıvı emiciliğinin de düştüğü gözlendi.

En düşük sıvı emiciliği, E-3 emülgatörünün %10 oranında ve A başlatıcısının kullanılmasıyla bulundu. Ama bu örnek için iki tane Tg değeri ölçüldüğü için yapının uyumlu olmadığı düşünüldü ve E-3/7/A kopolimerinde başlatıcı miktarının etkisi incelenmesine karar verildi.

Başlatıcı miktarının %1'den %1,5'e çıkarılmasıyla elde edilen kopolimerlerle kaplanan kağıtların Cobb test değerlerinin daha düşük olduğu gözlendi.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında kağıt ve selüloz sanayisine yönelik en uygun (optimum) özelliklerde stiren-akrilat esaslı kopolimer üretilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda farklı emülgatör tipleri ve oranları ile farklı başlatıcı tipleri ve oranları kullanılarak kopolimer sentezi çalışılmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında elde edilen tüm kopolimerlerin özelliklerinin belirlenmesi için, mol kütlesi tayini, yapısal analiz ve ısıl karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır. Daha sonra en uygun özelliklerde üretilen stiren-akrilat kopolimerleri kağıtta kaplama malzemesi olarak kullanılıp, bu malzemenin kağıdın morfolojik özelliklerine etkileri incelenmiştir.

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

K başlatıcısı ile elde edilen kopolimerler, ağırlıkça %3 emülgatör kullanıldığında homojen emülsiyonlar elde edilemediği saptanmıştır. Buna karşın A başlatıcı ile üretilen tüm kopolimerlerin homojen emülsiyonları elde edilebilmektedir.

Polimer emülsiyonlarının katı madde oranları K başlatıcı kullanıldığı durumda % 44,1 ile 14,2 aralığında; A başlatıcısı kullanıldığında ise %43,7 - %28,2 aralığında değişmiştir.

Üretilen kopolimerlerin, iyonik yapısı kullanılan emülgatörün tipine bağlı olarak katyonik olup, kullanılan asidin miktarına göre 0,32 ile 0,01 meq/gr olarak ölçülmüştür.

Üretilen kopolimerlerin pH değerleri ön emülsiyon (pre-emülsiyon) oluşması için eklenen asit miktarı ile orantılı olarak 2,41-4,01 aralığında ölçülmüştür.

FTIR ölçümlerinde ile elde edilen pikler, kopolimer oluşumunu göstermektedir. Emülgatör ile başlatıcı çeşit ve miktarlarının değiştirilmesinin molekül yapısında herhangi bir değişiklik yaratmadığı gözlenmiştir.

DSC analizi ile sentezlenen kopolimerler için belirlenen camsı geçiş sıcaklığı değerlerinin stiren ve 2-etil hekzil akrilatın Tg değerleri arasında olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, tüm Tg değerleri bir arada değerlendirildiğinde, emülgatör miktarı %3'ten, %7'ye çıkarıldığında Tg değerleri K başlatıcı ile artarken A başlatıcı ile azalmıştır. Her iki tip başlatıcı için en yüksek Tg değeri E-3 emülgatörü kullanıldığında elde edilmiştir. Başlatıcı miktarı arttırıldığı zaman, K başlatıcısı ile elde edilen kopolimerde Tg değeri artarken, A başlatıcısı ile elde edilen kopolimerde Tg değerinin azaldığı gözlenmiştir.

K başlatıcısı ile üretilen kopolimerlerde hedef değerin (1000 ppm) altında kalıntı monomer değeri gözlenmiştir. A başlatıcı ile üretilen kopolimerlerde ise E-4 emülgatörü ile üretilen kopolimerler ile E-3'ün %3 miktarında kalıntı monomer miktarı hedef değeri aşmıştır. Bu sonuç, bu emülgatör tiplerinde seçilen süreç koşullarının uygun olmadığını göstermektedir.

Aynı emülgatör tipinde A başlatıcı kullanılan örneklerde K başlatıcısına göre daha düşük tanecik (partikül) yarıçapı değerleri gözlenmiştir. Ayrıca emülgatör miktarı arttıkça yarıçap değerinin düştüğü belirlenmiştir.

2. takım üretimlerin tamamlanmasıyla birlikte elde edilen tüm kopolimerler arasında en düşük sıvı emiciliği E-3 emülgatörünün %10 oranında kullanılmasıyla ve A başlatıcı ile üretilen kopolimer (E-3/10/A) ile kaplanan kağıtta elde edilmiştir. Ancak bu kopolimer DSC'de 2 tane Tg değeri verdiği için yapının uyumlu olmadığı düşünülerek E-3/7/A kopolimerinde başlatıcı miktarının etkisi denenmiştir.

Temas açısı ölçümleri sonucunda toplam 9 adet kopolimer numunesinin su itici yüzey (temas açısı>90^o) oluşturduğu görülmüştür. Bu 9 adet kopolimer numunesi içerisinde en yüksek temas açısı E-3/7/A kopolimer numunesi ile kaplanan kağıdın yüzeyinde ölçülmüştür. Sıvı emiciliğinin bir göstergesi olan Cobb testi sonuçlarıda genel olarak temas açısı ölçüm sonuçlarını destekler nitektedir. Sıvı emiciliği daha düşük olarak tespit edilen A başlatıcısı kullanılarak elde edilen örneklerle kaplanan numunelerin temas açısı ölçümleri de buna uygun olarak daha yüksek çıkmıştır.

SEM sonuçları incelendiğinde E-1/10/A, E-3/10/K ve E-2/7/K kopolimerleri ile kaplanan kağıtların yüzeyinde çatlaklar oluştuğu görüldü. E-2, E-3 ve E-4

emülgatörü ile elde edilen kopolimerler ile kaplanan kağıtların lifli yapılarını korudukları ve benzer görünümde oldukları gözlenmiştir. Bu kopolimerlerin oluşturuduğu filmlerin özelliklerinin de benzer olduğu söylenebilir.

GPC sonuçlarını incelediğimizde, K başlatıcısı ile elde edilen kopolimer örneklerinde E-1, E-2 ve E-3 emülgatörü kullanıldığında, emülgatör miktarı azaldıkça mol kütlesinin de azaldığı bulunmuştur. A başlatıcısı ile elde edilen kopolimer örneklerinin molekül ağırlıkları 1.000.000 gr/mol 'ün üzerinde bulundu. Başlatıcı miktarının artmasıyla mol kütlesinin azaldığı görülmüştür.

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-bütil akrilat ve katyonik monomer ilavesi ile stiren-akrilat esaslı terpolimer üretilmiş, karakterizasyon testleri yapılarak performans ve kalite özellikleri en uygun olan ürün proje ortağı firma tarafından ticarileştirilerek piyasa sürülecektir. Stiren- 2 etil hekzil akrilat kopolimerlerinin üretimi ve karakterizasyonu bu tez çalışmasında yer almaktadır. Stiren-bütil akrilat kopolimerlerinin ve katyonik monomer ilavesi ile üretilecek olan stiren-akrilat esaslı terpolimerlerinin üretimleri ve karakterizasyonları Mehmet Özdemir'in yüksek lisans tezi çalışmasında yer alacaktır.

Son yıllarda dünyada, kağıt ve selüloz sanayinde gerek performans, gerekse kalite özelliklerinin daha iyi olması nedeniyle iç tutkullama kimyasalları yerine yüzey tutkallama kimyasallarının kullanımına doğru bir geçiş söz konusudur. Bu nedenle, bu projede kağıt ve selüloz sanayinde yüzey tutkallama malzemesi olarak kullanılabilir özelliklere sahip stiren-akrilat kopolimerinin sentez yöntemi incelenmiş ve geliştirilmiştir.

Kullanımı çok yaygın olan fakat kağıt üretim prosesinde bir takım teknik sorunlara sebep veren iç tutkallama kimyasallarının eşdeğerinin (muadilinin) geliştirilerek, sanayiciyi, yüzey tutkallama kimyasallarını kullanmaya yönlendirmek önemli bir kazanım olacaktır. Genel olarak kağıda su itici özelliği kazandırmak için iç tutkallama kullanımı gerekse bile yüzey tutkallama kimyasallarının geliştirilmesi ile iç tutkallama kimyasallarının kullanımları azaltılabilecektir.

Stiren-akrilat kopolimerleri kağıt ve selüloz sanayisi dışında pek çok endüstride de kullanım olanağı bulan temel bir polimer sınıfıdır. Bu ürünün türevlerinin degişik sektörlerde kulanılabileceği düşünülmektedir. Örneğin, iç cephe astar boyası olarak sürüldüğü yüzeye çok iyi nüfuz ederek üstün bir koruyuculuk ve doyuruculuk sağlamaktadır. Plastik yalıtım malzemesi olarak, geniş yüzeyli, çok birleşim noktalı düz ve eğimli çatılar, garaj ve bungalov çatıları, teras ve balkonların su yalıtımında, çatı olukları, bodrum duvarları, ahşap, metal, eternit yüzeylerde koruyucu olarak güvenle kullanılır. Kumaş baskı sektöründe, kumaş üzerine boya ile baskı yapılması işlemlerinde kumaş üzerine bağlayıcı olarak kullanımı mevcuttur.

KAYNAKLAR

[1] Sakarya S., Canlı Ş., Kağıt-Karton Sektör Raporu, *Orta Anadolu Ağaç Mamulleri ve Orman Ürünleri İhracatçıları Birliği*, 722, 2-6, 2011.

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

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

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

[5] 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.

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

[7] Saçak M., *Polimer Teknolojisi*, 2. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 2000.

[8] Chimjarn S., Ervithayasuporn V., Synthesis and Isolation of Methacrylate- and Acrylate-Functionalized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (T_8, T_{10} and T_{12}) and Characterization of the Relationship Between Their Chemical Structures and Physical Properties, *Inorg. Chem*., 2013, **52**, 13108-13112.

[9] Covington A. K., Bates R. G., Durst R. A., Definition of pH Scales, Standart Reference Values, Measurement of pH and Related Terminology, *Pure and Applied Chemstry*, 2009, **57**, 1365-3075.

[10] ASTM D2974-14 Standart Test Methods for Moisture, Ash and Organic Matter of Peat and Other Organic Solids, http://www.astm.org/Standards/D2974.htm, (Ziyaret tarihi:13 Eylül 2014).

[11] Cheremisinoff N. P., *Polymer Characterization-Laboratory Techniques and Analysis*, Noyes Publications, 64-79, 1996.

[12] He Z., Ni Y., Zhang E., Further Understanding on the Cationic Demand of Dissolved Substances During Peroxide Bleaching Spruce TMP, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 2005, **24**, 153-168.

[13] Naim J. A., Polymer Characterization, *Material Science and Engineering*, 2003, **5473**, 127-149.

[14] Gellerstedt G., *Methods in Lignin Chemistry*, 2nd ed., Springer, 1992.

[15] Jillavenkatesa A., Dapkunas S. J., Lin-Sien L., *Particle Size Characterization*, NIST Special Publication, Washington, 2001, 960-971.

[16] Brundle C. R., Evans C. A., Wilson S., *Encyclopedia of Materials Characterization*, 1st ed., Elsevier Inc., Massachusetts, 10-83, 1992.

[17] Tadmor R., Line Energy and Relation between Advancing, Receding and Young Contact Angles, *Langmuir*, DOI: 10.1021/la049410h.

[18] Gridnev A. A., Features of the Radical Polymerization of Styrene and Methacrylates in the Presence of Cobalt-Oximes, *Polymer Sci USSR*, 1989, **31**, 2369-2376.

[19] Puig J., Corona-Galvan S., Maldonado A., Schulz P. C., Rodriguez B. E., Kaler E. W., Microemulsion Copolymerization of Styrene and Acrylic Acid, *JColloid Interface Sci.*, 1990, **317**, 308-310.

[20] Volshakov A. I., Kuzina S. I., Barkalov I. M., Study of Polymerization Capacity of Styrene at Low Temperatures, *Polym Sci USS*R, 1990, **32**, 1554-1559.

[21] Masa J. A., Forcada J., Asua J. M., High Solid Content Seeded Semicontinuous Emulsion Terpolymerization of Styrene, 2-Ethylhexyl Acrylate and Methacrylic Acid, *Polymer*, 1993, **34**, 2853-2859.

[22] Santos A. M., Coutinho F. M. B., Effect of Emulsifier on Emulsion Copolymerization of Styrene and n-Butyl Acrylate, *Polymer Bulletin*, 1993, **30**, 407-414.

[23] Bataille P., Sanjani N. S., Rahmani H., Copolymerization of 2-Ethyl Hexyl Acrylate with Styrene in the Presence of $ZnCl_2$, *JMS-Pure Appl. Chem.*, DOI: 10.1080/10601329409349754.

[24] Badran A. S., Ayoub M. M. H., El-Ghaffar M. A., Naser H. E., El-Hakim A. A., Preparation and Characterization of Polystyrene and Styrene-Butyl Acrylate Copolymer latices, *Eur. Polym.*, 1997, **33**, 537-541.

[25] Chárstová V., Ďuračková S., Mrenica J., Černáková L., Emulsifier and Initiator Effects on the Emulsion Copolymerization of Styrene with Butyl Acrylate, *Chemical Papers*, 1999, **53**(2), 140-144.

[26] Masuda S., Minagawa K., Kobayashi T., Tanaka M., Polymerization and Copolymerization of Acetylaminoacrylic Acid, *European Polym J*, 1998, **34**, 1081-1083.

[27] Phelan M., Aldabbagh F., Zetterlun B., Yamada B., Copolymerization of Eight-Membered Ring-Opening Allylic Sulfide Lactone and Disulfide Monomers With Methyl Methacrylate and Styrene, *European Polym J*, 2001, **42**, 2475-2485.

[28] Puzin Y. I., Egorov A. E., Kraikin V. A., Polymerization of Methyl Methacrylate and Styrene in Presence of Phthalides, *European Polym J.*, 2001, **37**, 1165-1173.

[29] McManus N. T., Penlidis A., Dube M. A., Copolymerization of Alpha-Methyl Styrene With Butyl Acrylate in Bulk, *Polymer*, 2002, **43**, 1607-1614.

[30] Tığlı R. S., Emülsyon Polimerizasyonu ile Su Bazlı Saf Poli(Akrilat) Reçinelerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2003, 131080.

[31] Shi Y., Wu Y., Hao J., Li G., Kinetics of Microemulsion Copolymerization of Styrene and Acrylonitrile in the Presence of Cosurfactant, *Colloids and Surfaces*, 2005, **262**, 191-197.

[32] Roberge S., Dube M., The Effect of Perticle Size and Composition on the Performance of Styrene/butyl Acrylate Miniemulsion-Based PSAs, *Polymer*, 2006, **47**, 709-803.

[33] Kong X. Z., Zhu X., Jiang X., Li X., Preparation and Full Characterization of Cationic Latex of Styrene-Butyl Acrylate, *Polymer*, 2009, **50**, 4220-4227.

[34] Öztürk M., Metil Metakrilat ve 2-Etil Hekzil akrilatın Emülsiyon Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Bozok Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yozgat, 2014, 372636.

[35] New Process for Producing Styrene Cuts Costs, Saves Energy www1.eere.energy.gov/office_eere/pdfs/exelus_case_study.pdf, (Ziyaret tarihi: 27 Eylül 2014).

[36] Beuermann S., Paquet D. A., McMinn J. H., Hutchinson R. A., Determination of Free-Radical Propagation Rate Coefficients of Butyl, 2-Ethylhexyl and Dodecyl Acrylates by Pulsed-Laser Polymerization, *Macromolecules*, 1996, **29**, 4206-4215.

[37] Betigeri S., Thakur A., Raghavan K., Use of 2,2'-Azobis(2 methylpropionamidine) dihydrochloride as a Reagent Tool for Evaluation of Oxidative Stability of Drugs, *Journal of Pharmaceutical Sciences,* DOI: 10.1007/s11095-004-1199-x.

[38] Ash M., Ash I., *Handbook of Green Chemicals,* 2nd ed., Synapse Information Resources Inc., Endicott, NY, 2004.

[39] 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.

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

KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

[1] **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.

[2] **Özdemir Alp M.**, Özdemir M., Aytaç A., Deniz V., Surface Propertıes of Papers Coated with the Styrene-Acrylate Based Copolymers, *ICCS-18*, Lisbon, Portuguese, 15-18 June 2015.

[3] **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.

[4] **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.

[5] **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.

[6] **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.

ÖZGEÇMİŞ

Mehlika ÖZDEMİR ALP, 1989 yılında Çankaya'da doğdu. Orta öğrenimini Donanma İlköğretim Okulu'nda, Lise öğrenimini ise Gölcük İhsaniye Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2007 yılında girdiği Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2011 yılında mezun oldu. 2012 yılında Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde başladığı yüksek lisans eğitimine halen devam etmektedir. 2011 yılının Ağustos ayında girdiği Ak-Kim Kimya San. Tic. A. Ş. şirketinde 3 yıl 3 ay boyunca Ar-Ge Mühendisi olarak görev yapmıştır.