**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

# MELAMİN FORMALDEHİT REÇİNELERİNE VE BU REÇİNELER İLE EMPRENYE EDİLMİŞ DEKOR KÂĞITLARININ ÖZELLİKLERİNE FARKLI PLASTİKLEŞTİRİCİLERİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

**KÜBRA ÇELİK**

**KOCAELİ 2019**

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

# MELAMİN FORMALDEHİT REÇİNELERİNE VE BU REÇİNELER İLE EMPRENYE EDİLMİŞ DEKOR KÂĞITLARININ ÖZELLİKLERİNE FARKLI PLASTİKLEŞTİRİCİLERİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

KÜBRA ÇELİK

Dr. Öğr. Üyesi Mehmet KODAL
Danışman, Kocaeli Üniversitesi .....

Doç. Dr. Güralp ÖZKOÇ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi .....

Doç. Dr. Hande DURGUN ÇELEBİ
Jüri Üyesi, Eskişehir Teknik Üniversitesi .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 12.02.2019

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Isı ile sertleşen termoset reçineler, emprenye yöntemiyle kaplanmış kâğıtlar ve ahşap bazlı paneller için kullanılmaktadır. Kâğıt laminatlar ve dekor kâğıdı, melamin formaldehit reçinesi (MF), üre formaldehit reçinesi (UF) ve/veya MF ve UF reçinesi karışımı ile emprenye edilerek üretilirler. Ağaç bazlı panel sektöründe emprenye işleminde kullanılan melamin formaldehit reçinelerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi sektörün başlıca ihtiyaçlarını oluşturmaktadır.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, melamin formaldehit reçinesi farklı yükleme oranlarında (‰2,5, ‰4 ve ‰6) ve farklı tür plastikleştiriciler (PEG-400, PEG-POSS ve sorbitol) ile plastikleştirilerek elde edilen MF reçinelerinin ve bu reçine ile emprenye edilmiş desen kâğıtlarının özellikleri incelenmiştir.

Bu tezi hazırlarken ve deneylerimi yaparken benden imkânlarını esirgemeyen Kastamonu Entegre Ağaç San. ve Tic. A.Ş. Teknik Direktörü Sayın Yusuf İLERİ ve Tutkal İşletme Müdürü Sayın Tuncay ATALAYIN'a desteklerinden dolayı teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği ve Polimer Bilimi ve Teknolojisi çalışma ekibi arkadaşlarıma, özellikle Nazlı YAZICI ve Ezgi BİÇER arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Deneysel aşamalarımda ihtiyaç duyduğum kimyasallardan sorbitolü temin eden Sunar Mısır'a ve deneysel uygulamalarımda ihtiyaç duyduğum analiz için destek veren Anton Paar'a teşekkür ederim.

Tez çalışmamda desteklerini esirgemeyen saygıdeğer hocam Doç.Dr. Güralp ÖZKOÇ'a gönülden teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışmamda baştan sona üzerimde en büyük emeği geçen, sonsuz destek veren, danışmanlığımı yapan, her zaman yardımıma koşan ve ayrıca arkadaşlığını ve dostluğunu hep hissettiren sonsuz anlayış sahibi, Sayın Dr.Öğr. Üyesi Mehmet KODAL'a en büyük teşekkürü bir borç bilirim. İyi ki varsınız hocam.

Canım ailem; eğitim hayatım boyunca hiçbir zaman maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, haklarını asla ödeyemeyeceğim birtanelerim, canım babam Tevfik ÖRSELOĞLU ve canım annem Zeynep ÖRSELOĞLU ve kardeşlerime sonsuz teşekkürler. Her zaman arkamda olduğunuzu bilmek paha biçilemez.

Ve son olarak, bu yola başladığımdan sonuna ulaşana dek her zaman beni destekleyen, iyi hissetmemi sağlayan, bitirmemi benden çok isteyen eşim Ercan ÇELİK'e kalpten teşekkürler. Var olmaya devam et.

Ocak – 2019 Kübra ÇELİK

**İÇİNDEKİLER**

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR ..... i
İÇİNDEKİLER ..... ii
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... iv
TABLOLAR DİZİNİ ..... vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ..... viii
ÖZET ..... ix
ABSTRACT ..... x
GİRİŞ ..... 1
1. GENEL BİLGİLER ..... 3
1.1. Amino Reçineler ..... 3
1.1.1. Amino reçinelerin fiziksel özellikleri ..... 4
1.2. Melamin – Formaldehit Reçinesi ..... 5
1.2.1. Melamin formaldehit reçinelerin eldesinde kullanılan hammaddeler ..... 7
1.2.1.1. Melamin ..... 8
1.2.1.2. Formaldehit ..... 9
1.2.2. Melamin formaldehit reçinesinde kullanılan plastikleştiriciler ..... 10
1.2.2.1. PEG-POSS ..... 12
1.2.2.2. Sorbitol ..... 15
1.2.2.3. PEG-400 ..... 16
1.3. Kullanılan Deneysel Teknikler ve Cihazların Çalışma Prensipleri Hakkında Teorik Bilgi ..... 18
1.3.1. Üretim yöntemleri ..... 18
1.3.1.1. Reçine üretimi ..... 18
1.3.1.2. Kâğıt emprenye işlemi ..... 18
1.3.2. Reçineye uygulanan kimyasal test yöntemleri ..... 19
1.3.2.1. Katı madde hesabı ..... 19
1.3.2.2. Viskozite ..... 20
1.3.2.3. Yoğunluk ..... 20
1.3.2.4. pH ..... 21
1.3.2.5. Su toleransı ..... 21
1.3.3. Emprenyelendirilmiş kâğıda uygulanan fiziksel test yöntemleri ..... 21
1.3.3.1. Kalınlık ..... 21
1.3.3.2. Çekme testi ..... 22
1.3.3.3. Gramaj ..... 25
1.3.3.4. Rutubet ..... 25
1.3.4. Karakterizasyon yöntemleri ..... 25
1.3.4.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ..... 25
1.3.4.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ..... 27
1.3.4.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ..... 29
1.3.4.4. Temas açısı ölçümü ..... 30
1.3.4.5. Reoloji ..... 31
2. LİTERATÜR TARAMASI ..... 35
3. MALZEME VE YÖNTEM ..... 39
3.1. Malzemeler ..... 39
3.2. Yöntem ..... 41
3.2.1. Reçine üretimi ..... 42

3.2.2. Kâğıt emprenyesi işlemi....43
3.2.3. Reçineye uygulanan test yöntemleri....46
3.2.3.1. Katı madde hesabı....46
3.2.3.2. Viskozite ölçümü....47
3.2.3.3. Yoğunluk ölçümü....47
3.2.3.4. pH'nin belirlenmesi....47
3.2.3.5. Su toleransı....47
3.2.3.6. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)....47
3.2.3.7. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)....48
3.2.3.8. Reoloji testleri....48
3.2.4. Emprenyelendirilmiş kâğıda uygulanan testler....49
3.2.4.1. Kalınlık....49
3.2.4.2. Gramaj....49
3.2.4.3. Rutubet....49
3.2.4.4. Çekme testi....49
3.2.4.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)....50
3.2.4.6. Temas açısı ölçümü....50
4. BULGULAR VE TARTIŞMA....51
4.1. MF Temelli Reçinelerine Uygulanan Test Sonuçları....51
4.1.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analiz sonuçları....54
4.1.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) sonuçları....59
4.1.3. Reoloji analiz sonuçları....65
4.2. MF Reçineleri İle Emprenyelendirilmiş Dekor Kâğıtlarının Test Sonuçları....68
4.2.1. Kalınlık analizi test sonuçları....69
4.2.2. Gramaj analizi sonuçları....70
4.2.3. Rutubet analiz sonuçları....71
4.2.4. Kuru çekme ve ıslak çekme test sonucu....72
4.2.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) sonuçları....75
4.2.6. Temas açısı ölçümü sonuçları....80
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER....87
KAYNAKLAR....91
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER....96
ÖZGEÇMİŞ....97

## ŞEKİLLER DİZİNİ


Şekil 1.1. Melamin ile formaldehit molekülleri arasında meydana gelen reaksiyon ve reaksiyonun devam etmesi ile oluşan MF polimerik ağ yapısı ..... 6
Şekil 1.2. Melamin formaldehit reçinesinde çapraz bağlanma ..... 7
Şekil 1.3. Melaminin kömür üzerinden eldesi ..... 8
Şekil 1.4. Melaminin üre prosesi üzerinden eldesi ..... 8
Şekil 1.5. POSS molekülünün ağ yapısı ..... 13
Şekil 1.6. Sorbitol molekülünün yapısı ..... 15
Şekil 1.7. Poli(etilen glikol)'ün açık formülü ..... 17
Şekil 1.8. Kağıt emprenyeleme ünitesi ..... 19
Şekil 1.9. Brooffield DV-II + Pro Ekstra Model Viskozimetre ..... 20
Şekil 1.10. Kalınlık testi için kullanılan Korentzen & Wettre markalı cihaz ..... 22
Şekil 1.11. Çekme testi sonrası elde edilen gerilme-gerinim eğrisi ..... 23
Şekil 1.12. Kuru ve ıslak çekme testlerinin gerçekleştirildiği FRANK-PTI çekme cihazı ..... 24
Şekil 1.13. DSC hücresinin kesit alanı: 1- Örnek ve referans örnek için yükseltilmiş platform, 2- Kromel ısıl eleman (thermocouple, 3- Bakır ve nikel alaşımından (konstantan) oluşan gövde, 4- Kromel-konstantan ısıl eleman, 5- Gümüş fırın ..... 26
Şekil 1.14. Bir polimer örneği için tipik bir DSC eğrisi ..... 26
Şekil 1.15. Esneme ve eğilme titreşimleri ..... 27
Şekil 1.16. Simetrik ve asimetrik esneme titreşimleri ..... 28
Şekil 1.17. Farklı türde eğilme titreşimleri ..... 28
Şekil 1.18. FTIR spektroskopisinin çalışma prensibi ..... 29
Şekil 1.19. SEM cihazının bölümleri ve çalışma prensibi ..... 30
Şekil 1.20. Yüzeydeki sıvı moleküllerinin birbiri arasındaki çekimden kaynaklanan yüzey gerlimi ..... 30
Şekil 1.21. Pürüzsüz homojen bir katı yüzey üzerinde sıvı damlacığının şekli ..... 31
Şekil 1.22. Kayma viskozitesinin ölçümü için şematik diyagram ..... 33
Şekil 1.23. Kayma gerilmesine karşı kayma hızı eğrilerinden viskozitenin elde edilmesi. ..... 34
Şekil 2.1. Melamin formaldehit reçine oluşumunun şematik gösterimi ..... 38
Şekil 3.1. Melamin formaldehit reçine üretiminin yapıldığı deney düzeneği ..... 43
Şekil 3.2. Emprenye katkı kimyasalları ve reçineyi karıştırmak için kullanılan Stirrer marka karıştırıcı ..... 44
Şekil 3.3. Kağıt emprenyesi için kullanılan tutkal banyosu ..... 44
Şekil 3.4. Kağıt gerdirme fırın aparatı ..... 45
Şekil 3.5. Fresenberger kağıt emprenyeleme fırını ..... 46
Şekil 3.6. Tez çalışmasında kullanılan DSC cihazı ..... 48
Şekil 3.7. Tez çalışmasında kullanılan FTIR cihazı ..... 48
Şekil 3.8. Temas açısı ölçüm cihazı ..... 50
Şekil 4.1. Melaminin FTIR spektrumu ..... 54

Şekil 4.2. PEG-POSS'un FTIR spektrumu.....55
Şekil 4.3. PEG-400'ün FTIR spektrumu.....55
Şekil 4.4. Sorbitol'ün FTIR spektrumu.....56
Şekil 4.5. MF reçinesinin FTIR spektrumu.....57
Şekil 4.6. Plastikleştirici içermeyen referans melamin formaldehit reçinesi ve emprenye katkı kimyasalları.....58
Şekil 4.7. Emprenye katkı kimyasalları ve farklı plastikleştiriciler ile plastikleştirilmiş MF reçinesinin FTIR spektrası; (a) emprenye yardımcı kimyasalları içeren MF reçinesi, (b) ‰ 4 PEG-POSS içeren MF reçinesi, (c) ‰ 4 PEG-400 içeren MF reçinesi, (d) ‰ 4 sorbitol içeren MF reçinesi.....59
Şekil 4.8. Melaminin DSC termogramı.....60
Şekil 4.9. PEG-POSS'un DSC termogramı.....60
Şekil 4.10. PEG-400'ün DSC termogramı.....61
Şekil 4.11. Sorbitolün DSC termogramı.....61
Şekil 4.12. ‰4 PEG-POSS içeren MF reçinesinin DSC termogramı.....62
Şekil 4.13. ‰4 PEG-400 içeren MF reçinesinin DSC termogramı.....62
Şekil 4.14. ‰4 sorbitol içeren MF reçinesinin DSC termogramı.....63
Şekil 4.15. Emprenye yardımcı kimyasalları içeren MF reçinesinin DSC termogramı.....64
Şekil 4.16. ‰4 PEG-POSS ile plastikleştirilmiş emprenye yardımcı kimyasalları içeren MF reçinesinin DSC termogramı.....64
Şekil 4.17. ‰4 PEG-400 ile plastikleştirilmiş emprenye yardımcı kimyasalları içeren MF reçinesinin DSC termogramı.....65
Şekil 4.18. ‰4 sorbitol ile plastikleştirilmiş emprenye yardımcı kimyasalları içeren MF reçinesinin DSC termogramı.....65
Şekil 4.20. Kontrol MF reçinesi ve ‰ 4 plastikleştirici içeren MF reçinelerinin depo ve kayıp modül değerlerinin sıcaklık ve zamanla değişimi: (mavi renk): referans MF reçinesi (yeşil renk): Sorbitol ile plastikleştirilmiş MF reçinesi, (kırmızı renk): PEG-400 ile plastikleştirilmiş MF reçinesi, (siyah renk): PEG-POSS ile plastikleştirilmiş MF reçinesi.....68
Şekil 4.21. Kontrol MF reçinesi kaplı dekor kâğıdının SEM görüntüsü (x4000, Ölçek: 20 µm).....76
Şekil 4.22. ‰2,5 PEG-400 içeren MF reçinesi kaplı desen kâğıdının SEM görüntüsü (x4000, Ölçek: 20 µm).....77
Şekil 4.23 ‰6 PEG-400 içeren MF reçinesi kaplı desen kâğıdının SEM görüntüsü (x4000, Ölçek: 20 µm).....77
Şekil 4.24. ‰2,5 sorbitol içeren MF reçinesi kaplı desen kâğıdının SEM görüntüsü (x4000, Ölçek: 20 µm).....78
Şekil 4.25. ‰6 sorbitol içeren MF reçinesi kaplı desen kâğıdının SEM görüntüsü (x4000, Ölçek: 20 µm).....78
Şekil 4.26. ‰2,5 PEG-POSS içeren MF reçinesi kaplı desen kâğıdının SEM görüntüsü (x4000, Ölçek: 20 µm).....79
Şekil 4.27 ‰6 PEG-POSS içeren MF reçinesi kaplı desen kâğıdının SEM görüntüsü (x4000, Ölçek: 20 µm).....79
Şekil 4.28. Referans MF reçinesi ile emprenyelendirilen desen kâğıdının su ile etkileşimi.....81
Şekil 4.29. ‰ 2,5 PEG-POSS içeren MF reçinesi ile emprenyelendirilen desen kâğıdının su ile etkileşimi.....81
Şekil 4.30. ‰ 4 PEG-POSS içeren MF reçinesi ile emprenyelendirilen desen kâğıdının su ile etkileşimi.....82
Şekil 4.31. ‰ 6 PEG-POSS içeren MF reçinesi ile emprenyelendirilen desen kâğıdının su ile etkileşimi.....82

Şekil 4.32. ‰ 2,5 Sorbitol içeren MF reçinesi ile emprenyelendirilen desen kâğıdının su ile etkileşimi.....83
Şekil 4.33. ‰ 4 Sorbitol içeren MF reçinesi ile emprenyelendirilen desen kâğıdının su ile etkileşimi.....83
Şekil 4.34. ‰ 6 Sorbitol içeren MF reçinesi ile emprenyelendirilen desen kâğıdının su ile etkileşimi.....84
Şekil 4.35. ‰ 2,5 PEG-400 içeren MF reçinesi ile emprenyelendirilen desen kâğıdının su ile etkileşimi.....84
Şekil 4.36. ‰ 4 PEG-400 içeren MF reçinesi ile emprenyelendirilen desen kâğıdının su ile etkileşimi.....85
Şekil 4.37. ‰ 6 PEG-400 içeren MF reçinesi ile emprenyelendirilen desen kâğıdının su ile etkileşimi.....85

## TABLOLAR DİZİNİ


Tablo 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler .....39
Tablo 3.2. Emprenye banyosunda kullanılan malzemeler ve kullanım amaçları…….....40
Tablo 4.1. Kontrol MF reçinesi ve farklı yükleme oranlarında PEG-POSS ile plastikleştirilmiş MF reçinelerinin fiziksel özelliklerinde meydana gelen değişimler .....51
Tablo 4.2. Kontrol MF reçinesi ve farklı yükleme oranlarında PEG-400 ile plastikleştirilmiş MF reçinelerinin fiziksel özelliklerinde meydana gelen değişimler .....52
Tablo 4.3. Kontrol MF reçinesi ve farklı yükleme oranlarında sorbitol ile plastikleştirilmiş MF reçinelerinin fiziksel özelliklerinde meydana gelen değişimler .....52
Tablo 4.4. PEG-POSS, PEG-400 ve sorbitol için elde edilen titreşim türleri…….. .....56
Tablo 4.5. Kontrol MF reçinesi ve ‰ 4 oranında plastikleştirici içeren MF reçinelerinin çapraz bağlanmaya başladığı ve sıcaklık ve zaman değerleri .....67
Tablo 4.6. PEG-POSS ile plastikleştirilmiş MF reçinesi ile emprenyelendirilen desen kağıtlarının kalınlık değişimleri .....69
Tablo 4.7. Sorbitol ile plastikleştirilmiş MF reçinesi ile emprenyelendirilen desen kağıtlarının kalınlık değişimleri .....70
Tablo 4.8. PEG-400 ile plastikleştirilmiş MF reçinesi ile emprenyelendirilen desen kağıtlarının kalınlık değişimleri .....70
Tablo 4.9. Kontrol MF reçinesi ve plastikleştirici içeren MF reçineleri ile emprenyelendirilen desen kağıtlarının ağırlık değişimleri.....71
Tablo 4.10. Kontrol MF reçinesi ve plastikleştirici içeren MF reçineleri ile emprenyelendirilen desen kâğıtlarının rutubet yüzdeleri .....72
Tablo 4.11. Kontrol MF reçinesi ve plastikleştirici içeren MF reçineleri ile emprenyelendirilen desen kâğıtlarının kuru çekme test sonuçları……..... .....73
Tablo 4.12. Kontrol MF reçinesi ve plastikleştirici içeren MF reçineleri ile emprenyelendirilen desen kâğıtlarının ıslak çekme test sonuçları…… .....75
Tablo 4.13. MF reçineleri ile emprenye edilmiş desen kâğıtlarının temas açısı değerleri .....86

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

| | |
|---|---|
| E’ | : Depo modülü, (Pa) |
| E’’ | : Kayıp modül, (Pa) |
| G’ | : Depo modülü, (kPa) |
| G’’ | : Kayıp modül, (kPa) |
| $T_g$ | : Camsı geçiş sıcaklığı, (°C) |
| $T_m$ | : Erime sıcaklığı, (°C) |
| $T_0$ | : Kristalizasyon başlangıç sıcaklığı, (°C) |
| $T_\infty$ | : Kristalizasyon bitiş sıcaklığı, (°C) |
| θ | : Temas açısı |

### Kısaltmalar

| | |
|---|---|
| DSC | : Diferansiyel Taramalı Kalorimetri |
| FTIR | : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi |
| MF | : Melamin Formaldehit Reçinesi |
| MUF | : Melamin Üre Formaldehit Reçinesi |
| PEG | : Poli(etilen glikol) |
| PEG-400 | : 400 g/mol Molekül Ağırlığında Poli(etilen glikol) |
| PEG-POSS | : Yan Dallarında POSS İçeren Poli(etilen glikol) |
| SEM | : Taramalı Elekton Mikroskopu |
| UF | : Üre-Formaldehit Reçinesi |

## MELAMİN FORMALDEHİT REÇİNELERİNE VE BU REÇİNELER İLE EMPRENYE EDİLMİŞ DEKOR KÂĞITLARININ ÖZELLİKLERİNE FARKLI PLASTİKLEŞTİRİCİLERİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ


## ÖZET

Isı ile sertleşen reçineler, emprenye tekniği ile kaplanmış kâğıtlar ve ahşap kompozitler için dekoratif ve koruyucu bir laminat olarak yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Kâğıt laminatlar ve dekor kâğıdı, melamin formaldehit reçinesi (MF), üre formaldehit reçinesi (UF) veya MF ve UF reçinesi karışımı ile emprenye edilerek üretilirler. Bu reçine daha sonra sertleştirilir ve kâğıt koruyucu bir MF tabakası ile kaplanır. Melamin formaldehit reçineleri mükemmel mekanik ve ısıl özelliklerinden dolayı, kâğıt laminatlarda emprenye reçinesi olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Melamin formaldehit, melamin ve formaldehit monomerlerinin kondenzasyonu sonucu elde edilen, ısıl direnci yüksek, dayanıklı ve çok yönlü kullanımı olan termoset bir polimerdir. Endüstride, kâğıt emprenyesinde kullanılan melamin formaldehit reçinesi için polimerizasyon aşamasında ya da diğer katkı kimyasalları ile harmanlama aşamasında bir takım plastikleştiriciler kullanılmaktadır. Bu çalışmada, kâğıt emprenyesinde kullanılan melamin formaldehit reçinesi için plastikleştirici olarak ilk defa yan dallarında 650 g/mol molekül ağırlığında poli(etilen glikol) içeren organik/inorganik bir hibrit malzeme olan polihedral oligomerik silseskuiokzan (PEG-POSS) ve sorbitol kullanılmıştır. Ayrıca, 400 g/mol molekül ağırlığına sahip poli(etilen glikol) (PEG-400)'de PEG-POSS'un MF reçineleri için plastikleştirici etkinliğini anlamak için karşılaştırma amacıyla bir plastikleştirici olarak çalışma kapsamında kullanılmıştır. Laboratuvar çapında üretilen melamin formaldehit reçinesine el-emprenyesi prosesinde farklı yükleme oranlarında (‰2,5, ‰4 ve ‰6) PEG-POSS, PEG-400 ve sorbitol ilave edildikten sonra kâğıt ile reçinenin buluşması sağlanmıştır. Plastikleştirici içermeyen kontrol MF reçinesi ve plastikleştirici içeren reçinelerin ısıl özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile ve reolojik özellikleri reometre ile incelenmiştir. Bununla birlikte, farklı tür plastikleştiriciler içeren MF reçinesi ile emprenye edilmiş kâğıtların mekanik özellikleri çekme testi ile ve morfolojik özellikleri ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla analiz edilmiştir. MF reçineleri ile emprenye edilmiş dekor kâğıtlarının hidrofili özellikleri ise temas açısı ölçümleri ile belirlenmiştir. Bunlara ilaveten; katı madde, yoğunluk, viskozite, pH ve su toleransı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Genel bir yorum yapılacak olursa, PEG-400, PEG-POSS ve sorbitolün düşük yükleme oranlarında dahi MF reçineleri için etkin birer plastikleştirici oldukları tespit edilmiştir.



**Anahtar Kelimeler:** Melamin Formaldehit Reçinesi, PEG-POSS, Plastikleştirici, PEG-400, Sorbitol.

**INVESTIGATION OF THE EFFECT OF DIFFERENT PLASTICIZERS ON THE PROPERTIES OF MELAMINE FORMALDEHYDE RESINS AND IMPREGNATED DECOR PAPERS WITH THESE RESINS**

## ABSTRACT

Heat-curing resins are widely used as a decorative and protective laminate for papers and wood composites coated with impregnation technique. Paper laminates and decor paper are produced by impregnation with melamine formaldehyde resin (MF), urea formaldehyde resin (UF) or a mixture of MF and UF resin. This resin is then cured and coated with a sheet of MF protective. Melamine formaldehyde resins are widely used in paper laminates as a impregnation resin due to their excellent mechanical and thermal properties. Melamine formaldehyde a durable thermoset polymer has high thermal resistance and versatile applications, which is obtained by condensation of melamine and formaldehyde monomers. In the industy, some plasticizers for melamine formaldeyde resin used in paper impregnation are used in polymerization of MF resin or during compounding step with other ingredients. In this study, poly(ethylene glycol)-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane (PEG-POSS, eight PEG arms of 650g/mol per each POSS cage), an organic/inorganic hybrid material and sorbitol were used as plasticizers for melamine formaldehyde resin used in paper impregnation for the first time in the literature. Moreover, poly(ethylene glycol) having 400g/mol molecular weight (PEG-400) was used as a plasticizer for MF resin for the comparison with PEG-POSS. PEG-POSS, PEG-400 and sorbitol in various concentrastions such as 2,5‰, 4‰ and 6‰ were incorporated to MF resins and then decor papers were impregnated with these resins. The rheological and thermal properties of MF resins and plasticized MF resins were determined by rheometer and differential scanning calorimetry (DSC), respectively. In addition, mechanical and morphological properties of decor papers impregnated with MF resins containing different types of plasticizers were analyzed by tensile tests and scanning electron microscopy (SEM), respectively. The hydrophilic properties of impregnated decor papers were evaluated by contact angle measurements. In addition; solid content, density, viscosity, pH and water tolerance measurements were performed in this study. As a general conclusion, PEG-400, PEG-POSS and sorbitol were found to be efficient plasticizers even at their lower loading ratios for MF resins.

**Keywords:** Melamine Formaldehyde Resin, PEG-POSS, Plasticizer, PEG-400, Sorbitol.

## GİRİŞ

Isı ile sertleşen reçineler, emprenye tekniğiyle ile kaplanmış kâğıtlar ve ahşap kompozitler için dekoratif ve koruyucu bir laminat olarak yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Kâğıt laminatlar ve dekor kâğıdı, melamin formaldehit reçinesi (MF), üre formaldehit reçinesi (UF) veya MF ve UF reçinesi karışımı ile emprenye edilerek üretilirler. Bu reçine daha sonra sertleştirilir ve kâğıt koruyucu bir MF tabakası ile kaplanır (Karakas, 1999). Melamin formaldehit reçineleri mükemmel mekanik ve ısıl özelliklerinden dolayı, kâğıt laminatlarda emprenye reçinesi olarak kullanılmaktadır (Roberts ve Evans, 2005).

Melamin ve formaldehitin polikondenzasyonu ile elde edilen melamin formaldehit, iyi özellikler ve performans sağlayan ve ısıyla sertleşebilen termoset bir polimerdir. Bir amino reçinesi olan ve MF'nin; şeffaf olması, yüksek sertlik sergilemesi, ısıl kararlılığının ve çizilme, aşınma, nem ve kaynama direncinin yüksek olması, alev geciktiricilik ve yüzey düzgünlüğü gibi üstün özelliklerinden dolayı büyük endüstriyel uygulamalarda kullanılabilmektedir (Baija ve diğ., 2009). MF reçineleri, tokluğu ve nispi imalat kolaylığı için değerli olan çok çeşitli ürünlerde kullanılmaktadır (El-Sayed ve diğ., 2006). MF reçinesinin ısıl, mekanik ve elektriksel özellikleri MF reçinesinin çapraz bağlanma derecesi, ayarlanarak belirlenebilmektedir (Wohnsiedler, 1953).

Melamin Formaldehit reçineleri kâğıt emprenyelenmesi işleminde en sık kullanılan termoset reçinelerden bir tanesidir. Bununla birlikte, emprenyelendirilecek kâğıda elastikiyet özelliği kazandırma amaçlı çeşitli plastikleştiriciler kullanılmaktadır. Plastikleştiriciler genel olarak bir plastiğin, elastomerin veya reçinenin işlenebilirliğini kolaylaştırmak ve esnekliğini artırmak için kullanılan malzemelerdir. Genel olarak, plastikleştirilen polimerik bir malzeme plastikleştirilmemiş olanlarla kıyaslandığında daha düşük camsı geçiş sıcaklığı ($T_g$) ve yüksek elastikiyet ve düşük E-modülü değerleri sergilemektedir (Gatcher ve Müller, 1993). Plastikleştiriciler genellikle plastikleştirilen polimere kimyasal (kovalent) bağlar yerine dipol kuvvetleriyle fiziksel olarak bağlanırlar.

Bu tez çalışması kapsamında emprenye edilmiş kâğıtların esneklik kazandırmak için 400 g/mol molekül ağırlığında poli(etilen glikol) (PEG-400), yan dallarında PEG

fonksiyonel grupları içeren ve yeni nesil bir organik/inorganik hibrit nanoparçacık olan poli(hedral oligomerik silseskuiokzan) (PEG-POSS) ve sorbitol kullanılmıştır. Tez çalışması kapsamında plastikleştirici olarak PEG-POSS kullanılmasındaki temel düşünce POSS kafes yapısına bağlı olan her bir PEG'in yaklaşık 650 g/mol olması nedeniyle PEG-400 ile kıyaslanabilir nitelikte olmasıdır. Bununla birlikte, PEG-POSS'un yapısında bulunan inorganik silisyum gruplarının polimerlerin ısıl kararlılıklarını iyileştirilme potansiyeli de bulunmaktadır (Özcan ve diğ., 2014). Literatürde PEG-POSS ve sorbitol ile plastikleştirilmiş MF reçineleri üzerine herhangi bir çalışma olmaması bu yüksek lisans tez çalışmasına özgünlük katmaktadır.

Yüksek lisans tez çalışmasında plastikleştirici türününün yanında, kullanılan plastikleştikleştiricilerin yükleme oranlarının MF reçinleri ile emprenye edilmiş kâğıtların mekanik, morfolojik ve hidrofili özellikleri üzerine etkisi de incelenmiştir. Bu amaçla kullanılan plastikleştiricin yükleme oaranı olarak ‰2,5, ‰4 ve ‰6 ele alınmıştır. Plastikleştirici içeren reçinelerin ısıl özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile ve reolojik özellikleri reometre ile incelenmiştir. Bununla birlikte, farklı tür plastikleştiriciler içeren MF reçinesi ile emprenye edilmiş kâğıtların mekanik özellikleri çekme testi ile morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile hidrofili özellikleri temas açısı ölçümleri ile belirlenmiştir.

# 1. GENEL BİLGİLER

## 1.1. Amino Reçineler

Amino reçineler, sentetik reçinelerin termoset sınıfına ait en önemli üyesidir. Termoset reçineler, ısıl işlem ile akışkan halden katı hale geçerler ve bu işlem geriye dönüşümü olmayan tersinmez bir işlemdir. Amino reçinelerin katı forma geçişi kalıplama ve laminasyon örneklerinde olduğu gibi ısıl işlem ile mümkün olmaktadır. Ayrıca, asit katalizörler yardımıyla oda sıcaklığında da katı hale geçiş sağlanabilir.

Amino reçinelerin en önemli üyeleri üre ve melamin reçineleridir. Akışkan halden katı hale geçerken, ısı ve katalizör yardımı gerekirken, bu işlem esnasında reçinenin molekül kütlesi artar ve kondenzasyon reaksiyonu sonunda su eliminasyonu ile kompleks bir yapı meydana gelir. Amino reçinelerin diğer üyeleri tiyoüre, etilenüre ve guanaminler olup, üre ve melamin kadar tercih edilmeyip, endüstriyel olarak kullanılmamaktadır. Amino reçineler amin ile aldehitin reaksiyonu sonucu oluşurlar. Pek çok aldehit ile reçinemsi yapıların oluşturulması mümkünken, ticari olarak üretilen reçineler genel olarak formaldehit esaslıdır. Günümüzde kullanılan çoğu amino reçineler, üre ve melamin reçineleri ve bunların modifikasyonlarından oluşmaktadır. Guanidin, aminoguanidin, guanilüre, guaniltiyoüre, alkilüre, disiyandiamid, biguanid ve sülfonamidler reçine uygulamalarında kullanırken, melamin ve üre maliyet faktöründen dolayı daha çok tercih edilmektedirler.

Amino reçinelerin genel uygulamala alanları olarak,

- Kalıplama
- Bağlayıcı
- Laminasyon
- Tekstil
- Kâğıt işlemleri
- Yüzey kaplama ürünleri

- Diğer (cam ve mineral lifler için bağlayıcı, köpük, elektrik direnç teli, döküm kumu bağlayıcısı, deri tabaklama, aşındırıcı, tıbbi uygulama, yalıtım malzemeleri, asfalt uygulamaları gibi) sayılabilir (Blais, 1959).

Üre formaldehit reçinelerinin %75'i ağaç sanayiinde bağlayıcı olarak kullanılmaktadır. UF reçineleri kullanılarak üretilen levhalar ısı ve rutubete karşı çok dayanıklı olmadıklarından, genellikle hava şartlarından etkilenmeyecek ortamlarda kullanılmaları tercih edilir. Üre formaldehit reçineleri ile üretilen sunta veya MDF levhalar yüksek sıcaklık ve rutubetli şartlarda kullanıldığında, üre formaldehit reçinesinin ısı ve nemden dolayı hidroliz olması sonucu formaldehit gazı açığa çıkar. Bu olaya formaldehit emisyonu denir. Bu durum amino reçinelerinin kullanımını sınırlandıran faktörlerin en başında gelmektedir (Hırata ve diğ., 1991).

### 1.1.1. Amino reçinelerin fiziksel özellikleri

Amino sınıfı reçineler, ticari olarak, konsantre çözeltileri halinde veya katı toz halinde kullanılmaktadır. Çözücü olarak genellikle su kullanılmaktadır. Yalnızca yüzey kaplama reçinelerindeki çözücüler alkollerdir. Çözeltileri genellikle berrak, renksiz veya bulanık süt görünümde olabilirler. Soğukta yapışma özelliğine sahip olup, sudan daha viskozdurlar. Amino reçineler, ihtiva ettikleri formaldehit içeriğine bağlı olarak kokusuz ya da az veya çok keskin kokuya sahip olabilirler. Ticari olarak %50-75 katı madde içeren çözeltilerinin yoğunlukları 1,20-1,30 g/cm$^3$ arasında değişmektedir (Karakas, 1999).

Amino reçineler, çapraz bağlı katı forma,

- Isıl işlem
- Sertleştiriciler

yardımı ile geçebilirler. Sertleştirici olarak fosforik asit, formik asit, okzalik asit gibi asitler kullanılırken, ısıtıldığı zaman asit açığa çıkaran amonyum klorür, amonyum sülfat tuzları da tercih edilmektedir. Özellikle ağaç sanayiinde uygulamalarda ısıtıldığı zaman asit açığa çıkaran bir sertleştirici katıldıktan sonra reçinenin katılaşması sağlanır. Serbest halde bulunan formaldehit, reçinenin sertleştirilmesi işlemi sırasında ortama ilave edilen amonyum tuzları ile reaksiyona girerek katalizör görevi gören serbest asitlerin ve hekzametilen tetraaminin meydana gelmesini sağlar. Çapraz bağlanma reaksiyonunun aşağıdaki gibi olduğu tahmin edilmektedir.

$$4NH_4Cl \rightarrow (CH_2)_6N_4 + 4HCl + 6H_2O \quad (1.1)$$

Katı toz olarak üretilen amino reçineleri, sprey kurutma işlemine tabi tutulur. Bu reçineler beyaz renkli olup, tanecik boyutu uygulanacak kurutma prosesinin şartlarına uygun olarak değişmektedir. Ticari olarak üretilen katı reçinelerde tanecikler 15-70 μm boyutlarındadır. Fakat çoğunlukla tanecikler 200 μm'den büyüktür. Ticari olarak satılan katı toz reçinelerin kütle yoğunlukları 0,5-0,8 kg/L 'dir. Katı toz reçineler suda çözündüklerinde bulanık bir sıvı elde edilir (Karakas, 1999).

### 1.2. Melamin – Formaldehit Reçinesi

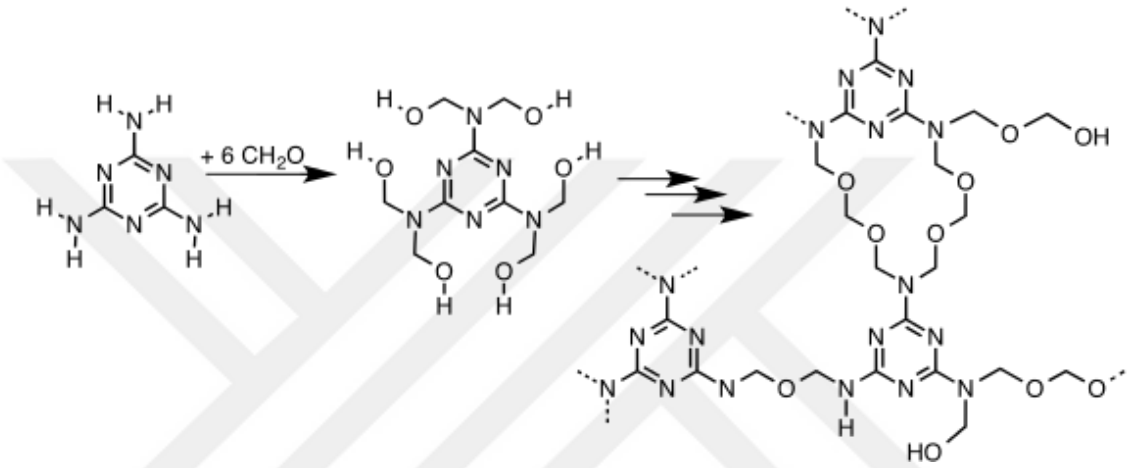
Melamin (1,3,5-triamino-2,4,6-triazin) ve formaldehit polimerleri, uzun yıllardan beridir en önemli amino reçinesi sınıfını oluşturmaktadırlar. Melamin formaldehit (MF), dekoratif laminatlar, yapıştırıcılar, kaplamalar ve diğer ürünlerde kullanılabilen en sert izotropik polimerik malzemelerden biridir (Hagstrand ve diğ., 1999). MF reçinelerin yüksek sertlik ve düşük yanmazlık özellikleri nedeniyle masif ahşabın özelliklerini iyileştirme potansiyeli en avantajlı özelliklerinden birisini oluşturmaktadır. Masif ahşabın suda çözünebilen MF reçinesi ile emprenye edilmesi, yüzey sertliğinin iyileşmesinde önemli bir rol üstlenmektedir. MF reçineleri ayrıca hava koşullarına karşı oldukça dayanıklı olmakla birlikte, panel uygulamalarında MF reçine konsantarsyonunun artışı ile birlikte UV ışınım dayanımınının artttığı da bilinmektedir (Inoue vd 1993).

Melamin reçinelerinin çok çeşitli endüstriyel uygulama alanları bulunmaktadır. Örneğin, kaplama sektöründe yapışkan madde kullanımı en yaygın kullanımlarından birisidir. Ayrıca, diğer reçineler için kürleme elemanları olarak veya polimerik ürünler için yangın geciktirici katkı maddeleri olarak kullanılabilirler. Melamin reçinelerinden üstün fiziksel ve kimyasal malzemeler elde edilebilmesi için genellikle 200 °C sıcaklığında çapraz bağlanma reaksiyonuna tabi tutulur, bu esnada aynı zamanda uçucu serbest ürünler de serbest kalır (Hırata ve diğ., 1991).

Melamin formaldehit reçinesi monomerik ve oligomerik moleküllerin karışımından oluşmaktadır. Melamin bir halkası 3 adet azot atomuna sahiptir. Her bir azot iki kere substitüe olabileceği için, her bir melamin halkası için altı fonksiyonel merkez bulunmaktadır. Melamin formaldehit reçinesinin üretiminde 1 mol melamin ile 2 veya 6 mol formaldehit, bazik ortamda reaksiyona sokulabilir. Melamin halkasındaki azotlara bağlı hidrojenler reaksiyon için fonksiyonel merkez görevi yaparlar ve formaldehit ile katılma reaksiyonu vererek mono-, di-, tri-, tetra-, penta-, ve

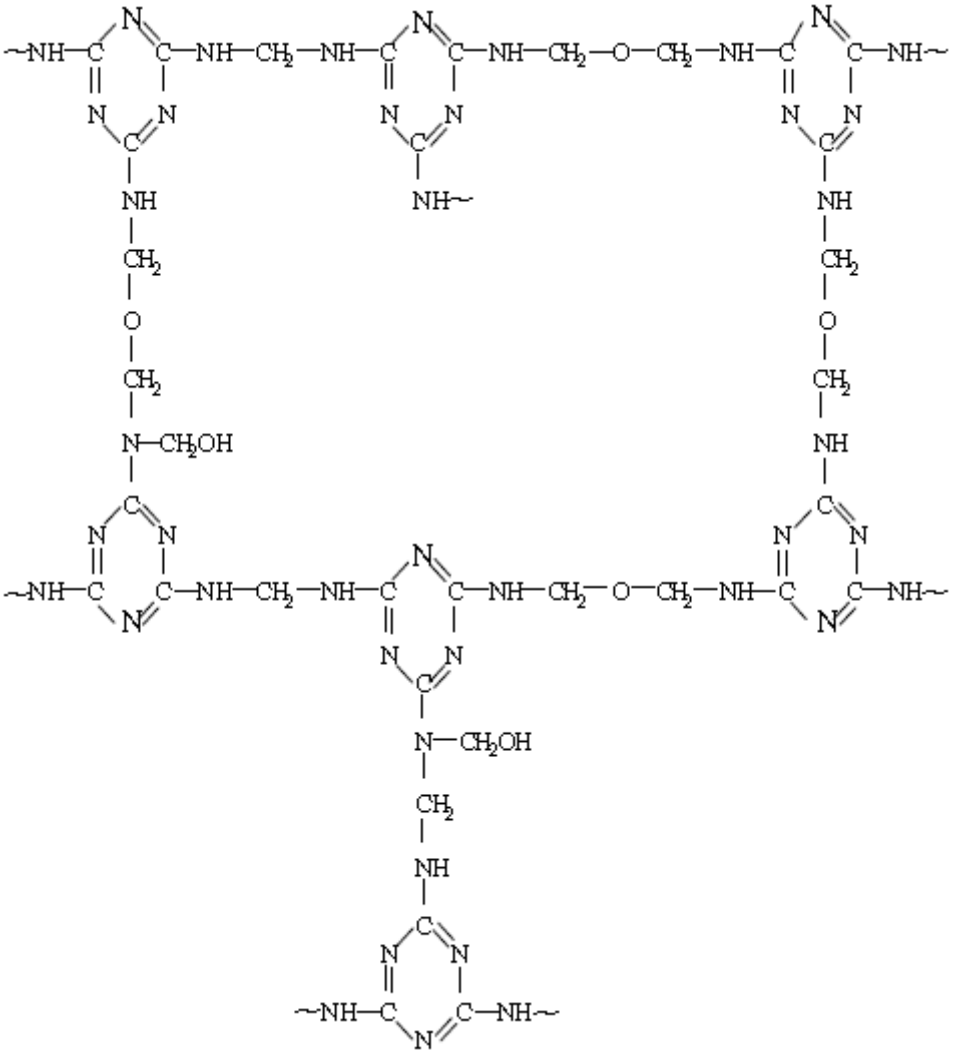
hekzametilol melamin bileşiklerinin karışımını meydana getirirler. Bunlardan penta- ve hekzametilol melamin bileşiklerinin meydana gelmesi oldukça zor olup, endüstriyel aşamalarda oluşmadığı düşünülmektedir.

Küçük molekül kütleli melamin formaldehit reçinelerinin büyük molekül kütleli ve çapraz bağlı hale gelmesi için ısıl enerji altında çapraz bağlanması gerçekleştirilir. Böylelikle yarı polimer olan melamin formaldehitin polimerleşme reaksiyonu tamamlanır (Mercer ve Pizzi, 1996).




Şekil 1.1. Melamin ile formaldehit molekülleri arasında meydana gelen reaksiyon ve reaksiyonun devam etmesi ile oluşan MF polimerik ağ yapısı

Melamin formaldehit reçinesinin sertleştirilmesi metilol grupları üzerinden yürür. Melamin formaldehit reçinesi $150^0$ C 'ye ısıtıldığında su ve formaldehit açığa çıkar. Az miktarda formaldehitin meydana gelmesi nihai üründe metilen bağlarına oranla daha çok Şekil 1.2'de olduğu gibi eter bağlarının varlığını gösterir.



Şekil 1.2. Melamin formaldehit reçinesinde çapraz bağlanma

Melamin formaldehit reçineleri, üre formaldehit yerine kullanılarak suya dayanıklı ürünler elde edilmektedir. Melamin formaldehit reçineleri ie üre formaldehit reçineleri karşılaştırıldığında daha kaliteli fakat daha maliyetlidirler. Reçineye su direnci kazandırmak amacıyla üre formaldehit reçinelerine de melamin katılarak modifiye edilmektedir.

### 1.2.1. Melamin formaldehit reçinelerin eldesinde kullanılan hammaddeler

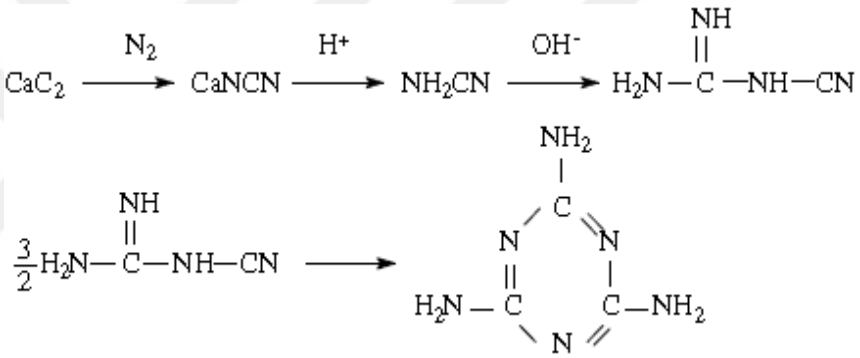
Amino reçinelerin üretiminde en çok kullanılan aldehit, formaldehittir. Furfural ve glioksal da bazen kullanılmaktadır. En önemli amin grubu ihtiva eden bileşikler ise üre ve melamindir. Fakat tiyoüre, guanidin, siyanamid, disiyandiamid ve daha az olarak da asitamidleri, guanaminler ve anilin de bu amaçla kullanılmaktadır.

### 1.2.1.1. Melamin

2,4,6-triamino-1,3,5-triazin kapalı formülüne sahip olan melaminin üretimi iki farklı şekilde gerçekleştirilmektedir. Bunlardan ilki kömür üzerinden (Şekil 1.3.), diğeri ise üre üzerinden (Şekil 1.4) gerçekleştirilen proseslerdir (Blais, 1959).

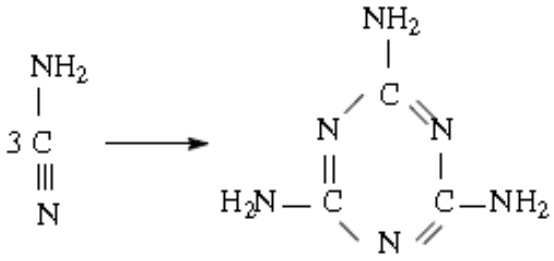
Kömür üzerinden, melamin üretim prosesi aşağıda belirtilen basamaklar üzerinden gidilerek gerçekleştirilir:

a. Kömüre kireç ile verilerek, elektrik arkı uygulanır ve kalsiyum karbür elde edilir.
b. Elde edilen kalsiyum karbür azot atmosferinde kalsiyum siyanamide dönüştürülür.
c. Kalsiyum siyanamid asitlerle muamele edildiğinde siyanamid elde edilir.
d. Elde edilen hidrojen siyanamid polimerleştirilerek melamin meydana gelir.



Şekil 1.3. Melaminin kömür üzerinden eldesi (Conner, 1985)

$$2NH_2CONH_2 \rightarrow NH_2CN + NH_2COONH_4 \quad (1.2)$$



Şekil 1.4. Melaminin üre prosesi üzerinden eldesi (Conner, 1985)

Melamin, beyaz toz şeklindedir ve ısı ile süblimleşebilir. Tanecik çapı üretim prosesine bağlıdır ve 5-300 mm aralığında değişim göstermektedir. Elde edilen tanecik büyüklüğüne bağlı olarak elde edilen melaminin formaldehit çözeltisinde çözünme hızı değişmektedir (Conner, 1985).

### 1.2.1.2. Formaldehit

Formaldehit, metanol hammaddesinden elde edilmektedir. Metanol (metil alkol), karakteristik kokusu olan, parlayıcı, şiddetli yanıcı ve zehirli bir solventtir.

Oksit tesislerde, metanol hammaddesi pompalar vasıtasıyla metanolü buharlaştıran eşanjörlere gönderilir. Metanol buharlaştırıldıktan sonra, gaz eşanjöründe hava ile birleştirilir. Gaz eşanjörü içerisinde, formaldehit reaktöründe üretilmiş olan formaldehit buharı ile ısıtılarak formaldehit reaktörüne girerler. Formaldehit reaktöründe yüksek sıcaklık ve molibden demir oksit katalizörü vasıtasıyla metanol buharını oksijenle yanma şeklinde ekzotermik reaksiyona tabi tutarak formaldehit buharı elde edilir.

Gaz eşanjöründe soğutularak absorpsiyon kolonuna gönderilen formaldehit buharı, absoprsiyon kolonunda bulunan su içerisine absorbe ettirilir. Absorpsiyon işlemini yüksek verim ile sağlamak ve formaldehit gazı kaçışını engellemek amacıyla kolon içerisinde 3 ayrı dolaşım sistemi ile kolon içerisinde dolaşım sağlanır. Böylelikle, formaldehit gazının yeterince su ile buluşması sağlanır. %37-50 aralığında konsantrasyonda üretilen formaldehit çözeltisi paslanmaz saçtan yapılmış tanklarda depolanır. Bu proseste elde edilen oksidayon reaksiyonu aşağıdaki gibi ekzotermik bir reaksiyondur.

$$CH_3OH + ½\ O_2 = HCOH + H_2O + 38\ kcal \qquad (1.3)$$

Formaldehit konsatrasyonu %37-45 arasında değişen renksiz bir çözelti olup, karakteristik bir kokuya sahip, yanıcı ve parlayıcı özelliği az olan bir kimyasal sıvıdır. En çok kullanıldığı alanlar, üre-formaldehit, fenol-formaldehit ve melamin-formaldehit gibi sentetik reçine üretimleridir. Bunun yanı sıra; ilaç, boya, şampuan, diş macunu, kozmetik, deterjan sanayinde, tıp alanında kadavralarda ve bazı çiftliklerde dezenfektan olarak da kullanılmaktadır.

Havada bulunan formaldehit yavaşça formik aside (HCOOH) oksitlenir. Atmosferdeki ve oda içerisinde bulunan havada çoğu zaman düşük seviyelerde formaldehit içerebilir. Formaldehit, sigara dumanlarında, inşaat malzemelerinde kullanılan yalıtım ürünlerinde bulunan üre formaldehit köpüğü, mobilyalarda kullanılan MDF, sunta ve diğer kaplama ürünlerinde bulunmaktadır. (Karakas, 1999).

Reçine üretim proseslerinde genellikle formaldehitin %37-50'lik sulu çözeltileri kullanılmaktadır. Bu formaldehit çözeltileri, genellikle berrak, tahriş edici, keskin bir kokuya sahip, su ile istenilen her oranda seyreltilebilen çözeltilerdir.

Formaldehit çözeltisi içerisinde çok düşük miktarda formik asit ve %3'ü geçmeyecek miktarda ise metanol içerir. Formik asit ve metanol içeriği, depolama sürecinde meydana gelen Cannizzaro reaksiyonları sonucu artabilir. (Karakas, 1999).

$$2CH_2O + H_2O \rightarrow HCOOH + CH_3OH \quad (1.4)$$

Formaldehit çözeltisi düşük sıcaklıkta uzun süre depolandığı takdirde bulanık bir süspansiyon şeklinde veya çökelti halinde paraformaldehit oluşumu meydana gelir. Bu durum, stabilizör olarak %3-12 arasında değişen metanol veya triazin türevlerinin ilavesi ile giderilebilir.

Formaldehitin toksik olması ciddi anlamda çevresel kirliliğe neden olmakta ve insan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle serbest formaldehit miktarı ile ilgili gelişmiş ülkeler tarafından regülasyonlar düzenlenmiştir. Alman Araştırma Organizasyonu'na göre havada maksimum izin verilen formaldehit konsatrasyonu 1 ppm'dir. Bu değer Amerika'da 3 ppm'ye, Japonya'da 2 ppm'ye çıkabilmektedir. Uzun süre formaldehit gazına maruziyet halinde psikolojik bozukluklara neden olduğu bilinmektedir. Formadehit gazı solunum sistemi tarafından hemen absorplanıp, kanda hızlıca oksitlenerek karaciğerde karbondioksit ve formik aside dönüşür. Formaldehit, gözde tahrişe, mide bulantısına, baş ağrısı ve yorgunluğa neden olabilmektedir. Formaldehit konsantrasyonu 3 ppm'ye ulaşan yerlerde keskin kokusu farkedilir ve tahriş edici özelliğinden dolayı boğazda tahrişe neden olur. Formaldehit bulunan ortamda maskesiz çalışılmamalıdır.

Bu tez calışması kapsamında melamin-formaldehit üretiminde yaklaşık olarak %25-27 konsantrasyona seyreltilmiş formaldehit çözeltisi kullanılmıştır.

### 1.2.2. Melamin formaldehit reçinesinde kullanılan plastikleştiriciler

Melamin formdehit reçinesi kürlendikten sonra sert ve düşük elastikiyet gösteren davranış sergilemektedir. Melamin formadehit reçinesi ile kaplanmış emprenye edilmiş kâğıtların üretiminden sonra bu kâğıtların kullanım alanına göre istenilen derecede elsatikiyet sergilemeleri gerekmektedir. Bu esnekliği emprenye edilmiş kâğıtlara kazandıarabilmek için melamin formaldehit reçinelerine kürlenme işlemi öncesi plastikleşiriciler katılmaktadır.

Plastikleştiriciler melamin formaldehit reçinlerine kıyasla oldukça küçük moleküller olması sebebiyle kolaylıkla polimer zincirleri arasına penetre olurlar. Böylece, polimer zincirleri arasındaki etkileşimler azalarak serbest hacim artar. Bu durum, polimerin

işlenebilirliğini kolaylaştırdığı gibi, poliemerden daha esnek yapıda nihai ürünlerin elde edilmesine olanak sağlar. Genel olarak, bir plastifiyanın etkinliği polimerin mekanik özellikleri (E-modülü ve çekme mukavemeti gibi) ve de camsı geçiş sıcaklığında ne kadar azalmaya neden olduğuna bakılarak değerlendirilmektedir. Ayrıca, plastikleştirilen bir polimerin ise kopmada uzama değerindeki artış ve eriyik vizkozitesinde meydana gelen azalışta (bir başka ifadeyle kolay işlenebilirliliği) kullanılan plastifiyanların etkinliğinin bir başka göstergesi olarak ele alınmaktadır. (Rahman ve Brazel, 2004)

Plastikleştirilen polimerlerin özellikleri plastikleştirici türüne ve miktarına bağlı olarak değişmektedir. Bundan dolayı, aşağıda belirtilen konulara dikkat edilmelidir:
- hacim maliyet analizi,
- karışabilirlik,
- proses özellikleri,
- ısıl, elektrik ve mekanik özellikler,
- suya, kimyasallara, çevre koşullarına ve mikroorganzimalara karşı direnç,
- toksiklik,
- reolojik özellikler üzerine olan etkiler (Kodal ve Ozkoc, 2013).

Polimerlere plastikleştirici ilavesi için stokiyometrik bir üst limit olmamakla birlikte, nihai üründen istenilen özelliklere (özellikle elastikiyet bakımından) ve kullanım yerine bağlı olarak (iklim koşulları, servis sıcaklığı ve yağ ve yakıtlarla temas edip etmemesi gibi) plastikleştirici yükleme oranları ayarlanmaktadır. Bir plastikleştirici tek başına kullanılabildiği gibi, farklı plastifiyanlar bir arada kullanılarak da sinerjistik etkilerinden literatürde farklı polimerik sistemler kullanıldığı görülmektedir (Ozkoc ve Karagöz, 2013). Plastikleştiricilerin en büyük dezavantajı ise zamanla polimerik malzemenin yüzeyine göç ederek, plastikleştirilen ürürünün zamana bağlı olarak tekrar kırılgan bir yapıya bürünmesidir (Gatcher ve Müller, 1993). Bu durumu kontrol altında tutmak için plastikleştiriciler düşük konsantrasyonlarda kullanılmakla birlikte, plastikleştiricilerin yüksek molekül ağırlıklarında olanları da kullanılmaktadır. Yüksek molekül ağırlığında plastikleştiricilerin en önemli dezavantajı ise polimerlerle karışabilirliğinin (miscibility) kısıtlı olmasıdır.

Bir plastikleştiricinin çalışma prensibi ile alakalı olarak çeşitli teoriler ortaya konulmuştur. Birçok araştırmacı tarafından 1940'lı yıllarda geliştirilen ilk teoride, plastikleştiricilerin büyük polimer zincirleri arasında bir kayganlaştırıcı olarak görev yaptığı ifade edilmiştir (Kirkpatrick 1940; Mead ve ark. 1942). Bu model, polimer ve

plastikleştiriciler arasında kuvvetli birincil etkileşimlerin olmadığını, aksine; plastikleştirici ve polimer arasındaki zayıf etkileşimleri varsaymaktadır (Mathews 1996). Başka bir önerilen teoride ise (Fox ve Flory, 1954), belirli bir sıcaklıktaki özgül hacim olarak 0 K'da spesifik hacim olarak tanımlanan serbest hacim kavramına dayanmaktadır. Serbest hacim, polimer matrisinin intrinsik bir özelliği olup iç içe geçmiş grift haldeki polimer zincirleri arasında kalan boşluğu ifade etmektedir. Serbest hacim teorisine göre, polimerlerdeki moleküllerin absorpsiyonu ve difüzyonu serbest hacme bağlıdır. Örneğin, serbest hacim miktarı arttıkça polimelerin pek çoğunda sorpsiyon da artmaktadır. Bu davranışı açıklayan en eski model Fujita ve arkadaşları tarafından (Fujita ve diğ., 1960) önerilmiştir. Daha sonra birçok araştırmacı tarafından polimerin camsı bölgesinde sorpsiyon ve difüzyonu tanımlayan farklı modeller çalışılmıştır (Vrentas ve Duda, 1977).

Bir polimerdeki serbest hacmi hesaplamak içim en basit ve en sık kullanılan yöntem Eşitlik (1.5)'deki gibidir.

$$Vf= VSP-1,3V_w \quad (1.5)$$

Burada $V_{SP}$ ($cm^3/g$) bir polimerin spesifik hacmi olup $1/\rho$'ya eşittir. Burada, $\rho$ ($g/cm^3$) polimerin hacmidir. $V_W$, Van der Waals hacimlerinin artışının bir toplamı olup $1,3V_W$ ise kapladığı hacmi göstermektedir (Krevelen, 1997). Polimerlerde uç grup sayısı arttıkça serbest hacim de artmaktadır. Bu durum camsı geçiş sıcaklığının daha düşük değerler sergilemesine neden olmaktadır.

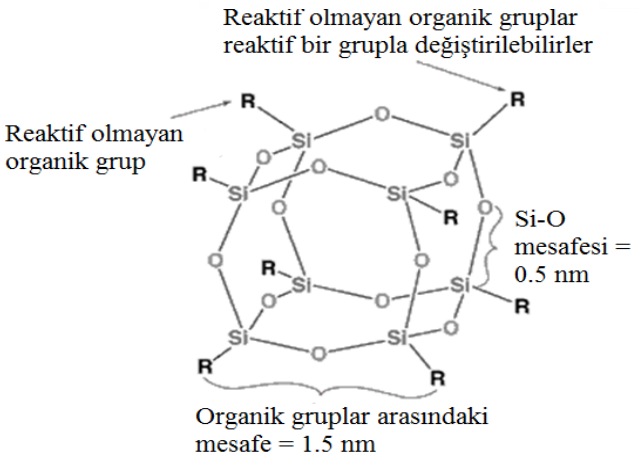
Bu tez çalışması kapsamında emprenye edilecek kâğıtlarda kullanılmak üzere hazırlanan melamin formaldehit reçinelerinin esnek bir karakter kazanması için üç farklı tür ve farklı yükleme oaranlarında plastikleştiriciler kullanılmıştır. Kullanılan plastikleştiriciler; 400 g/mol molekül ağırlığında poli(etilen glikol) (PEG-400), sorbitol ve yan dallarında PEG fonksiyonel gruplarında sahip yeni nesil bir organik/inorganik nanoparçacık olan poli(hedral oligomerik silseskuiokzan) (PEG-POSS) kullanılmıştır.

#### 1.2.2.1. PEG-POSS

Poli(hedral oligomerik silseskuiokzan) (POSS)'lar yapısal olarak kafes şeklinde moleküllerdir. Kapalı formülleri $(RSiO_{1,5})_n$ olan silikon ve oksijenin oluşturduğu polihedral iskeletler olarak algılanabilir. Burada n 4'ten büyüktür ve çoğunlukla da 8'dir. Yapıdaki R grubu çok farklı fonksiyonel gruplardan oluşabilir. Bu gruplar, alkiller, olefinler, alkoller, esterler, anhidritler, asitler, aminler, imidler, epoksiler, tioller,

sülfonatlar, floroalkiller, silanoller, siloksitler (siloxides) veya POM-kafes yapısına bağlı bir metal olabilir (Feher ve diğ., 2000). Bundan dolayı, limitsiz sayıda POSS çeşidi bulunmaktadır. Bununla birlikte farklı R grupları sayesinde POSS'ların farklı polimer matrislerdeki çözünürlüğü ve reaktivitesi gibi kimyasal ve fizikokimyasal özellikleri ayarlanabilmektedir. POSS molekülleri 1,5 nm çapında ve yaklaşık 1000 Da moleküler ağırlıktadır. Bu sebeple POSS molekülleri neredeyse birçok polimer zincirin de moleküler boyutlardadır (Zeng ve diğ., 2005).

POSS, seramik ve organik malzemeler arasındaki boşluğu kapatan nanokompres bir kimyasaldır. Mekanik özelliklerden ödün vermeksizin ürün performansını geliştirme ve çok çeşitli endüstrilerde kullanılabilme potansiyeli vardır.




Şekil 1.5. POSS molekülünün ağ yapısı (Fu ve diğ., 2001)

POSS'lar polimer matrislere eklendiklerinde fiziksel veya kimyasal bağlar ile (yapıdaki R grubunun türüne bağlı olarak) zincirlere bağlanarak zincir hareketliliğini kontrol ederek ve azaltarak polimerin ısıl, mekanik ve boyutsal kararlılık özelliklerini modifiye edebilirler (Zheng ve diğ, 2002). Genellikle POSS'ların termoplastiklere ilave edilmesiyle servis sıcaklığı değerlerinde, modülde ve yanma geciktiricilik özelliklerinde gelişmeler elde edilmektedir (Fu ve diğ., 2001).

Bunun yanı sıra, POSS'lar çekirdeklenme ajanı olarak davranarak da kristallenebilme yeteneği olan polimerlerde kristallenme davranışını geliştirebilmektedirler (Li ve diğ, 2001).

POSS bir katalizör veya yüzey işlemcisi olarak ppm veya %1 seviye altında kullanılılabilirler. POSS'lar genelde ağırlıkça %1-10 arasında kullanılmaktadırlar.

Elastomerler, termosetler ve yüzey kaplayıcılar için POSS ağırlıkça %10-80 arasında kullanılabilir (Zheng ve diğ, 2002).

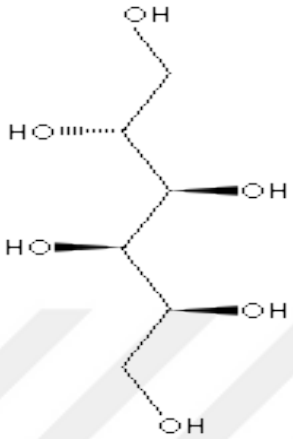
Diğer taneciklerin aksine, POSS ve polimer matris arasında iyi bir uyum varsa POSS nanotanecikleri polimer matriste çözünebilir. POSS'lar sahip oldukları reaktif fonksiyonel gruplara bağlı olarak, metanol, tetrahidrofuran (THF) ve aseton gibi çözücülerde çözünebilir. Benzer şekilde, POSS'un polaritesi ve medyum arasında iyi bir uyum varsa polimerde veya kaplayıcıda çözünebilir.

Bir molekül olarak POSS, polimerde 1-3 nm iskeletinde çözünerek diğer katkı maddelerinde görülmeyen performans avantajları sağlarlar. Normal organik moleküller polimere eklendiğinde, plastikleştirici gibi davranırlar. POSS'un polimerde çözünebilmesi için polimerin polaritesine uygun yan gruplar içermesi ve kullanılacağı polimer ile ortak çözücü/çözücülerde çözünülebilmesi gerekmektedir. Yanlış seçim POSS ve matris arasında faz ayrılmasına neden olabilir (Li ve diğ, 2001). POSS, sıvı ve katı halde bulunurlar ve polimerlerin endüstriyel olarak işlenmeleri sırasında polimer matrise kolaylıkla eklenebilirler. Polimer matris için uygun bir POSS kullanılması durumunda polimerik yapının ısıl, mekanik ve reolojik özellikleri iyileştirilebilir. POSS nanotanecikleri genellikle mikron boyutta olmalarına karşın ektrüzyon gibi konvensiyonel polimer işleme teknikleri kullanılarak polimerlerle harmanladıklarında nano boyutta matris içinde dağılabilmektedirler.

PEG POSS ise, iç kısımda inorganik silseskuiokzan ve kafes yapısının köşelerine tutturulmuş organik poli(etilen glikol) gruplarına sahip inorganik/organik hibrid bir moleküldür. Berrak ve renksiz bir sıvıdır. Yapısında bulunan silisyum atomları polimerlerin ısıl özelliklerini artırma ve moleküler bir güçlendirici gibi davranma potansiyeli sağlar. Bununla birlikte, kafes yapısına bağlı olan organik PEG grupları ise polimerlerin işlenebilirliğini kolaylaştırma ve aynı zamanda serbest hacmi artırma imkânı sağlamaktadır. PEG-POSS, yüksek yüklemelerde ve sıcaklıklarda bile çok kararlıdır. Bu özelliği sayesinde yüksek lisans tez çalışması kapsamında kullanılacak bir diğer plastifiyan olan PEG-400 ile kıyaslandığında elde edilen nihai ürünün raf ömrünü artırma potansiyeli bulunmaktadır. PEG-400'ün plastikleştirilen polimer yüzeyine zamanla göç etme potansiyeli PEG-POSS ile kıyaslandığında daha fazladır. Polimer uygulamalarının dışında PEG-POSS, lityum piller, biyomateryaller, kozmetik ve oksit ve karbon parçacıklarının dispersiyonunun iyileştirilmesinde de kullanılmaktadır (Zheng ve diğ, 2002).

### 1.2.2.2. Sorbitol

Sorbitol, hidrolize edilmiş nişastanın katalitik hidrojenasyonu ile üretilen ve sıvı formda birkimyasaldır. $C_6H_{14}O_6$ formülüne ve 182 g/mol molekül ağırlığına sahip olan sorbitolün sakkarozun yarısı kadar tatlandırma gücü vardır.



Şekil 1.6. Sorbitol molekülünün yapısı

Ayrıca sorbitol, vücutta glikozun parçalara ayrılması ile enerji üretilmesi esnasında olduğu gibi vücutta metabolizma aktiviteleri sırasında oluşan bir maddedir. Sorbitol, elma ve armut gibi bazı meyvelerde ve tütün bitkisinde doğal olarak bulunmaktadır. Çok hafif tatlı olup, karamele benzer bir kokuya ve şekerli bir tada sahiptir.

Kullanım alanları olarak, sakız, reçel, kek, pasta, dondurma, diyet ürünleri, traş losyonu, bebek şampuanı, saç bakım ürünleri, medikal şuruplar, tekstil ve yapı kimyasalları gibi pek çok alan sayılabilir. Şeker alkolü maddesi olan sorbitol, gıda ve sağlık ve de bakım ürünlerinde yapay tatlandırıcı olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca, sorbitolün yağda çözünme özelliğinden dolayı, deterjanlarda da kullanılmaktadır (Sunar mısır, 2018).

Tütün ve türevlerini üreten firmalar, tütünü nemli tutma ve tütünün dağılmasını önlemek amacıyla sorbitolü nem tutucu olarak kullanmaktadırlar. Tütünün yanma özelliğini geliştirme amacıyla da kullanılır.

Sorbitolun genel özellikleri şu şekildedir;

- Düşük kalorili doğal bir tatlandırıcıdır.
- Düşük glisemik indekse sahiptir.
- Nem tutucudur.
- Kullanıldığı ürünlerde kristallenme yapmaz.

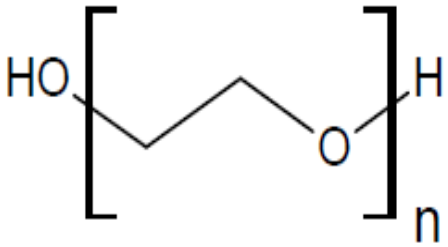
- Gıda ve endüstriyel kimyasallar için etkili bir sabitleyicidir.
- Elastikiyet kazandırıcı, akışkanlaştırıcı özelliktedir.
- Ürüne doku verici etkendir.
- Ağızda serinlik hissi verir.
- Hacim vericidir.
- Son ürüne akışkanlık kazandırır.
- Isı ve pH dayanımı yüksektir (Sunar mısır, 2018).

Yukarıda bahsedilen uygulama alanlarının yanında sorbitol polimerlerde bir plastikleştirici olarak da kullanılmaktadır (Smits ve diğ., 2003; Rodriguez ve diğ., 2006; Garcia ve diğ., 2000; Fishman ve diğ., 2000; Bergo ve diğ., 2008; Mali ve diğ., 2005). Genellikle nişastadan termoplastik nişasta eldesinde bir plastikleştirici olarka kullanımına yönelik literatürde çalışmalar bulunmaktadır. Örneğin, Sanyang ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada nişasta için gliserol, sorbitol ve gliserol-sorbitol karışımının plastikleştirici etkiniliği araştırılmıştır. Yazarlar tarafından kütlece %15-45 arasında plastikleştiricilerin tek başlarına kullanıldıkları durumda nişastanın çekme dayanımının azaldığı rapor edilmiştir. Bununla birlikte, gliserol ve sorbitolün birlikte kullanılması durumunda ise nişastanın ısıl kararlılığının iyileştiği ve diğer plastikleştiricilerle kıyaslandığında mekanik özelliklerde nispi artışlar elde edildiği ifade edilmiştir (Sanyang ve diğ., 2015).

Bununla birlikte, sorbitolün bir plastikleşirici olarak melamin formaldehit reçinesinde kullanıldığına yönelik herhangibir çalışmaya ratlanmamıştır. Bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında yapılan deneysel çalışmalar ile literatürde eksik olan bu bilgi doldurulmuş olacaktır. Yüksek lisans tez çalışması bu yönüyle de özgünlük içermektedir.

#### 1.2.2.3. PEG-400

Poli (etilen oksit) (PEO) veya poli (oksietilen) (POE) olarak da bilinen PEG, etilen glikolün sentetik bir polieteridir. Polimerler, ortalama moleküler ağırlıklarına göre, örneğin molekül ağırlığı 400 g/mol olan bir polimer için PEG-400 olarak isimlendirilir. Poli(etilen glikol)'ün, açık formülü Şekil 1.17'de gösterildiği gibidir. Burada n, polimerizasyon derecesini veya bir başka ifadeyle yapı içinde tekrar eden birim sayısını göstermektedir (Chieng ve diğ., 2013).




Şekil 1.7. Poli(etilen glikol)'ün açık formülü (Chieng ve diğ., 2013)

Poli(etilen glikol)ler birçok endüstri ve uygulamada kullanılan renksiz ve berrak bir sıvıdır. Molekül ağırlığına bağlı olarak PEG-400, PEG-100, PEG-8000 ve PEG-35000 gibi türleri mevcuttur. PEG-400 düşük moleküler ağırlıklı bir poli(etilen glikol) sınıfıdır. Düşük toksisitesi nedeniyle çeşitli farmasötik formülasyonlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. PEG-400 güçlü bir hidrofilik özelliğe sahiptir. PEG-400, su, aseton, alkoller, benzen, glikoller, gliserin ve aromatik hidrokarbonlar içinde çözünür. Alifatik hidrokarbonlardaki çözünürlüğü ise oldukça düşüktür. Düşük molekül ağırlığındaki poli(etilen glikol)'ler (200-600 g/mol gibi) suda tamamen çözünebilmektedirler (Cox, 1978). Poli(etilen glikol)'ler gıda, kozmetik ve ilaç endüstrisi gibi birçok endüstriyel alanda sıklıkla kullanılmaktadırlar. Etilen glikolün toksisite probleminin olmadığı literatürde raporlanmıştır (Parry ve Wallach 1974; Cadnapaphornechai ve diğ., 1981).

Bu çalışmalara ilave olarak PEG aynı zamanda polimer için sıklıkla bir plastikleştirici olarak da kullanılmaktadır. Örneğin yakın zamanda yapılan bir çalışmada (Kodal ve diğ., 2018), PEG-400 poli(laktik asit) (PLA) için bir plastikleştirici olarak kullanılmış ve PLA'dan esnek malzemeler elde edilmeye çalışılmıştır. Elde edilen bulgular, PEG-400 ile plastikleştirilen PLA'nın PEG-400 yükleme oaranına bağlı olarak düşük camsı geçiş sıcaklığı sergilediğini göstermiştir. Ayrıca, PEG-400 varlığında PLA'nın E-modülü, akma dayanımı azalırken kopmada yüzde uzama değerlerinde kayda değer iyileşmeler gözlemlenmiştir. Ancak, PEG-400'ün zamanla polimer matris yüzeyine göç ederek malzemenin tekrar kırılgan bri yapıya dönmesine sebebiyet verdiği raporlanmıştır.

Literatürde bu gibi çalışmalar dikkate alınarak, PEG-400 yanında literatürdeki çalışmalardan farklı olarak ilk defa bu yüksek lisans tez çalışmasında PEG-POSS'da bir plastikleştirici olarak melamin formaldehit formülayonlarında kullanılmıştır.

## 1.3. Kullanılan Deneysel Teknikler ve Cihazların Çalışma Prensipleri Hakkında Teorik Bilgi

Bu kısımda yüksek lisans tez çalışmasında kullanılan üretim yöntemleri ve elde edilen test örneklerine uygulanan test yöntemleri hakkında temel bilgiler yer almaktadır.

### 1.3.1. Üretim yöntemleri

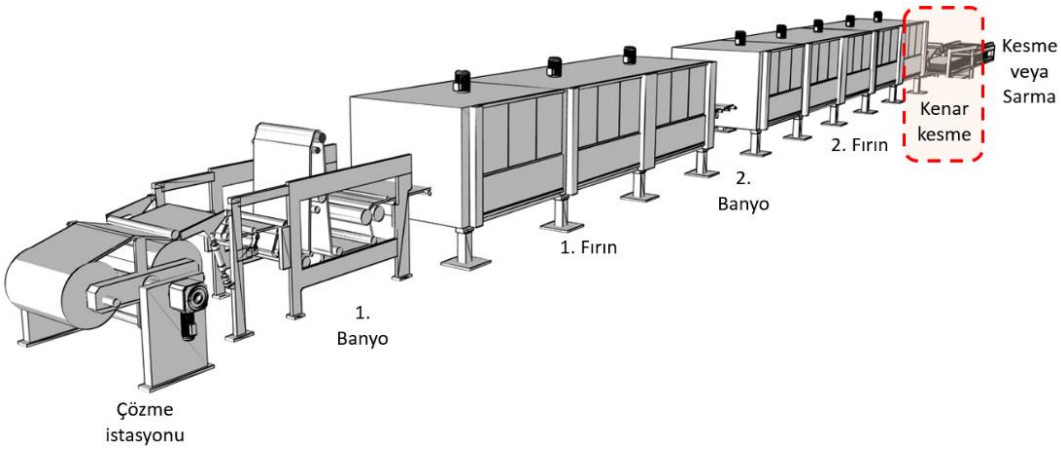
Tez çalışmasının bu başlığı altında reçinelerin nasıl üretildiği, nasıl emprenye edildikleri detaylıca anlatılmıştır.

#### 1.3.1.1. Reçine üretimi

Melamin formaldehit reçine üretimleri paslanmaz çelik, vakum sistemine sahip reaktörlerde yapılmaktadır. Termoset reçine üretim reaktörlerinde otomasyonel olarak tüm kimyasal (melamin, formaldehit, NaOH ve plastikleştiricler gibi) dozajlamalar otomatik olarak gerçekleştirilir. Reaktör içerisine formalin çözeltisi alınır ve reçinenin katı madde ayarının yapılabilmesi için gerektiği kadar su ile seyreltilir. Kostik ile pH ayarlaması yapılır ve MF reçinesi bazik bir karakterde olduğu için pH yükseltilir. Formalin çözeltisi üzerine ihtiyaç duyulan melamin yüklemesi yapıldıktan sonra, buhar verilerek sıcaklığın 90°C üzerine çıkılıp, melaminin tamamen çözünmesi beklenir. Melamin çözündükten sonra pH, sıcaklık ve reaksiyon takibi yapılır ve reaksiyon takibinde, reçine içerisinden alınan numune, buzda bulutlanma yapıp yapmadığı kontrol edilir. Buzda bulutlanma görüldükten sonra, artan sıcaklıklarda bulutlanma olup olmadığı takip edilir. Beklenen sıcaklıkta bulutlanma görüldüğünde reaktör soğutmaya alınıp, reksiyon kesilir. Reaktörde soğutma yapılarak reçine sıcaklığı yaklaşık 30-35 $^{0}$ C'ye düşürülür. Son olarak reçinenin bazik olup olmadığı kontrol edilir.

#### 1.3.1.2. Kâğıt emprenye işlemi

Dolap ve parke gibi ürünlerin üzerinde bulunan desen kâğıdı, tutkal banyolarında yıkanarak yüksek sıcaklık ve basınç altında levha üzerine preslenmektedir. Şekil 1.8'de görüldüğü gibi, top halinde gelen kağıt rulosu prosese beslenir.




Şekil 1.8. Kağıt emprenyeleme ünitesi

Silindirler sayesinde kâğıt rulosu önce içinde ıslatıcı, sertleştirici, ayırıcı gibi kimyasalların bulunduğu havuza daldırılır. Islatıcı, kâğıdı ıslatarak gözeneklerin açılmasını ve kâğıdın nemlenmesini sağlar. Ayırıcı, işlem görmüş kâğıdın rulo yapıldığında birbirine yapışmasını, sertleştirici ise kâğıdın hamurlaşmasını engeller. Havuzdan çıkan kâğıt belirli yüzdelerde kimyasallara maruz kaldıktan sonra dozajlama silindirinden geçerek her $cm^2$'ye düşecek kimyasalın gramaj ayarı yapılır. Dozajlaması yapılan kâğıt buradan alttan ve üstten havalı kurutmanın yapıldığı fırınlara girer ve pişirme işlemi gerçekleştirilir.

### 1.3.2. Reçineye uygulanan kimyasal test yöntemleri

Melamin formaldehit reçinesi üretildikten sonra gerçekleştirilen kalite testleri ile ilgili bilgiler yüksek lisans tez çalışmasının bu bölümünde ele alınmıştır.

#### 1.3.2.1. Katı madde hesabı

Reçineler, belirli bir katı maddeye göre üretilir. Reçinenin yaklaşık %40-50'si sudur ve içerdiği su uçurularak kalan katı maddesi bulunur. Reçinenin kullanım alanına göre katı madde ayarı yapılabilir. Üretimi gerçekleştirilen reçineler 120 °C'de 2 saat etüvde bekletilerek, reçinenin suyunun uçması sağlanır.

Katı madde hesabı Eşitlik (1.6) kullanılarak belirlenir:

$$\text{Katı madde, \%} = \frac{\text{etüvden sonra alınan tartım-etüvden önce alınan tartım}}{\text{etüvden önce alınan tartım}} \quad (1.6)$$

### 1.3.2.2. Viskozite

Akışkanların akmaya karşı gösterdikleri dirence viskozite denir. Viskozite bir akışkanın, yüzey gerilimi altında deforme olmaya karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür. Akışkanların akmaya karşı gösterdikleri bu dirence, iç direnç de denir. Süper akışkanlar hariç diğer tüm akışkanlar, yüzey gerilimine karşı direnç gösterirler. Diğer taraftan, yüzey gerilimine hiç direnç göstermeyen akışkanlar ise ideal akışkanlar olarak adalandırılır (Uysal, 2003).

Newton teorisine göre, genel olarak bir akış sırasında akışkanın tabakaları farklı hızda hareket ederler ve akışkanın viskozitesi, uygulanan kuvvete karşı direnç gösteren tabakalar arasındaki yüzey geriliminden dolayı ortaya çıkarlar (Peker, 2003).

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında melanin formaldehit reçinesinin viskozitesi Şekil 1.9'da görüldüğü gibi Brookfield marka ve DV-II Pro+ ekstra modelli viskozimetre ile belirlenmiştir.



Şekil 1.9. Brooffield DV-II + Pro Ekstra Model Viskozimetre

### 1.3.2.3. Yoğunluk

Yoğunluk, bir maddenin birim hacminin kütlesidir. Birim zamanda akan akışkanın hacmine hacimsel akış hızı, birim zamandaki kütlesine ise kütlesel akış hızı denir. Gaz ve sıvıların akışı, hacimsel ve kütlesel akış hızları ile ölçülebilir. Akışkanların yoğunluğu bilinirse bu büyüklükler birbirine dönüştürülebilir. Sıvının yoğunluğu sıvı

koşullarından bağımsızdır. Malzemenin boşlukları çıktıktan sonra, cismin ağırlığının katılar hacmine oranına yoğunluk denir (Uysal, 2003).

#### 1.3.2.4. pH

Melamin formaldehit reçinelerinin, raf ömrünün uzun olabilmesi için reçine sıcaklığının 40°C civarında ve pH değerinin 9,0-9,8 aralığında olması gerekmektedir. Tez çalışması kapsamında üretilen melamin formaldehit reçinenin istenilen pH değeri aralığında olduğunu kontrol etmek için pH metre kullanılarak ölçümler gerçekleştirilmiştir.

#### 1.3.2.5. Su toleransı

Melamin formaldehit reçineleri 3 evreden oluşmaktadır. İlk evre MF kondenzasyonunun gerçekleşmesi evresidir. Bu evrede, ağırlıklı olarak monomerik (metilol) melaminler çoğunluktadır. Yüksek su toleransı ve kolay çökme meydana gelmektedir. İkinci (orta) evrede MF kondenzasyon reaksiyonu başlar ve monomerik türler azalarak daha yüksek molekül ağırlıklı oligomerler oluşur. Reçine içerisindeki metilol melamin çözünürlüğü artar. Son evrede ise, oligomerlerin daha yüksek bir dönüşüm ile çözünmez hale geldiği evredir.

Reçine reaksiyonunda görülen bulanma noktası, yüksek molekül ağırlıklı oligomerlerin meydana gelmesinin başlangıç noktasını göstermektedir. Nihai MF reçinesinde su toleransına bakılarak, reaksiyonun ilerleme süresi ve reçinenin bünyesine kabul edebildiği su miktarı belirlenir.

### 1.3.3. Emprenyelendirilmiş kâğıda uygulanan fiziksel test yöntemleri

Tez çalışmasının bu kısmında ise melamin formaldehit reçinesi ile emprenye edilmiş kâğıtlara uygulanan fiziksel test yöntemleri detaylıca anlatılmıştır.

#### 1.3.3.1. Kalınlık

Kâğıt karmaşık bir üründür ve kâğıt ürünlerinin mukavemet özellikleri büyük önem taşımaktadır. Baskı veya emprenyeleme işlemi yaparken, sonuç sadece yüzey pürüzlülüğüne değil, aynı zamanda emme, geçirgenlik, oluşma ve kalınlığa da bağlıdır. Başarılı ölçüm sonuçları elde edebilmek için, kâğıt numunesinin tüm yerinde aynı şartlarda reçinenin ve diğer kimyasalların nüfus etmesi önemlidir.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında emprenyelendirilmiş A4 ebatındaki desen kâğıdının emprenye edildikten sonraki kalınlık ölçümleri, Şekil 1.10'da görüldüğü gibi, Korentzen & Wettre marka cihaz ile 3 farklı noktadan ölçüm yapılarak belirlenmiştir.



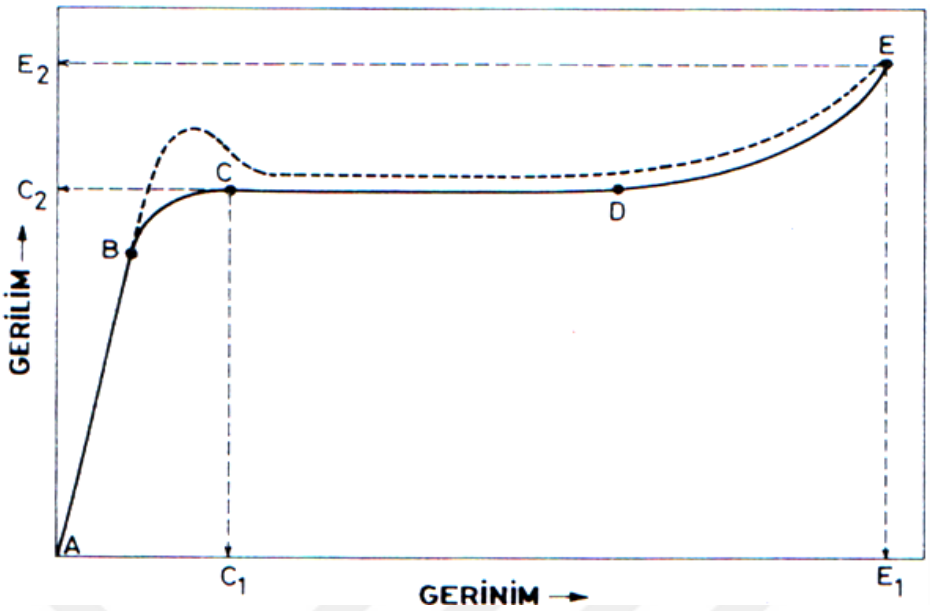

Şekil 1.10. Kalınlık testi için kullanılan Korentzen & Wettre markalı cihaz

### 1.3.3.2. Çekme testi

Mekanik testler mühendislik malzemelerinin temel özelliklerini değerlendirmede, yeni malzemelerin geliştirilmesinde ve kalite kontrolünde önemli rol oynarlar. Eğer bir malzeme belirli bir yüke maruz bırakılan bir mühendislik yapısının bir parçası olacaksa malzemenin yeterince dayanıklı olduğunun bilinmesi oldukça önem arz etmektedir (Nielsen ve Landel, 1994).

Bir malzemenin mekanik özelliklerinin belirlenmesinde en yaygın olarak kullanılan yöntem çekme testidir. Çekme testi malzemenin dayanıklılığı hakkında bilgi almak ve malzemenin mekanik özelliklerinin kabul edilebilir standartta olduğunu belirlemek için sıklıkla kullanılan bir yöntemdir.

Çekme testi gerçekleştirildikten sonra gerilme-gerinim (stress-strain) eğrileri elde edilir. Bu eğrilerden yararlanarak analiz edilen malzemeye ait çekme dayanımı, akma dayanımı, kopmada uzama, elastik modülü ve çekme tokluğu gibi değerleri elde edilebilir.




Şekil 1.11. Çekme testi sonrası elde edilen gerilme-gerinim eğrisi (Piskin, 1987)

Polimerik malzemede meydana gelen elastik deformasyon doğrusal olan AB bölgesinden belirlenir. AB doğrusunun eğiminden elastisite modülü bulunur ve bu değer malzemenin sertliğini ifade eder. AB doğrusunun altında kalan alandan polimerik malzemenin kalıcı deformasyona uğramadan (boyut değiştirmeden) absorblayabileceği enerji miktarı hesaplanır (Piskin, 1987).

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\text{Gerilme}}{\text{Gerinim}} \qquad (1.7)$$

BC bölgesinde görülen viskoelastik deformasyon, malzemede az da olsa kalıcı deformasyon oluştuğunu ifade eder. C noktası akma noktasıdır. $C_2$ noktasından polimerik malzemenin önemli bir kalıcı deformasyona uğramadan taşıyacağı yük miktarı, polimerik malzemede önemli bir kalıcı deformasyon olmadan uzayabileceği değer de $C_1$ noktasından bulunur. $C_1$ noktasına akma noktasındaki uzama denir (Höhne, 2003).

Uygulanan gerinimde bir değişiklik olmadan malzemenin önemli oranda uzadığı bölge CD bölgesinde meydana gelmektedir. Soğuk akma olarak adlandırılan bu bölge birçok plastik malzemede görülmektedir. Bu bölgede polimerik yapıda iç içe girmiş halde bulunan polimer zincirleri (amorf bölge) birbirinden ayrılır ve birbiri üzerinden kaymaya ve akmaya başlar. Bu nedenle şiddetli viskoz deformasyon oluşur. Plastik akma bölgesi sadece plastik malzemelerde gözlenir (Piskin, 1987).

Akma verimi civarında bir tepe noktası ile kendini belli eden ve gerilme-gerinim eğrisinde kesikli çizgi ile gösterilen olay ise boyun oluşumudur. Boyun oluşumu yarı kristal yapıdaki polimerlerde camsı geçiş sıcaklığının ($T_g$) üzerinde ve amorf yapıdaki polimerlerde ise $T_g$'nin altında yapılan çekme deneylerinde plastik akma başlamadan önce meydana gelmektedir (Piskin, 1987).

Bazı polimerler çekme testi esnasında kristallenme davranışı sergilerler (stress-induced crystallization). Bu olay genellikle Nylon 6,6 ve poli(etilen tereftralat) (PET) gibi polimerlerde gözlemlenen bir davranıştır. Bu durum, çekme testi esnasında polimerik malzemeye uygulanan kuvvetin artışıyla kendini gösterir ve Şekil 1.10'da görüldüğü gibi gerilme-gerinim eğrisinin DE bölgesinde ki artışa karşılık gelir. E noktasında ise malzemenin daha fazla uzamadığı ve koptuğu görülür. Malzemenin ne kadar dayanıklı olduğu, $E_2$ noktasından okunan değerin ne kadar büyük olduğu ile doğru orantılıdır. $E_2$ noktasından okunan değer çekme dayanımına karşılık gelmektedir. $E_1$ noktasından okunan değer kopmada uzama olarak ifade edilir. Kopma gerilimi olarak adlandırılan ifade ise $E_2$ noktasından bulunan gerilim değeridir ve polimerik malzemenin kopmadan taşıyabileceği maksimum yükü gösterir. ABCD eğrisinin altında kalan alan ne kadar küçükse malzeme o kadar kırılgandır veya bir başka ifadeyle malzemenin çekme tokluğu düşüktür (Piskin, 1987).

Yüksek lisans tez çalışmasında kapsamında emprenye edilmiş kâğıtların çekme testleri, Şekil 1.12'de görüldüğü gibi FRANK-PTI Quality Testing Instruments cihazında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1.12. Kuru ve ıslak çekme testlerinin gerçekleştirildiği FRANK-PTI çekme cihazı

#### 1.3.3.3. Gramaj

Ham desen kâğıdı, tutkal banyosunda emprenyelendirildikten sonra fırına alınır. Fırında kürlenme işlemi gerçekleştirildikten sonra, kürlenen kâğıtlarda gramaj tartımı yapılır. Bu analiz yöntemiyle tutkalın kâğıda penetrasyonunun ne ölçüde olduğu kontrol edilir.

#### 1.3.3.4. Rutubet

Emprenyelendirilmemiş yani ham kâğıtların ve emprenye prosesine tabi tututlmuş kâğıtların rutubeti belirlenmesi önem arz etmektedir. Örnekler iki aşamada kürlendirildiği için yapılarında bir miktar nem bulundurmaları gerekmeketedir. Bu nedenle, rutubetin belirlenen limitlerin üzerinde veya aşağısında gelmesi, kâğıda olumsuz özellikler kazandırmaktadır. Eğer kâğıdın rutubeti istenen aralıkta olmazsa, kâğıdın emprenyelendirilme işleminden sonra fırına girdiğinde kâğıtta olumsuz mekanik özellikler meydana gelebilmektedir. Emprenyendirilmiş kâğıtların nem içerikleri örneklerin etüv öncesi ve etüve konulduktan sonra tartımları alınarak gerçekleştirilmiştir.

### 1.3.4. Karakterizasyon yöntemleri

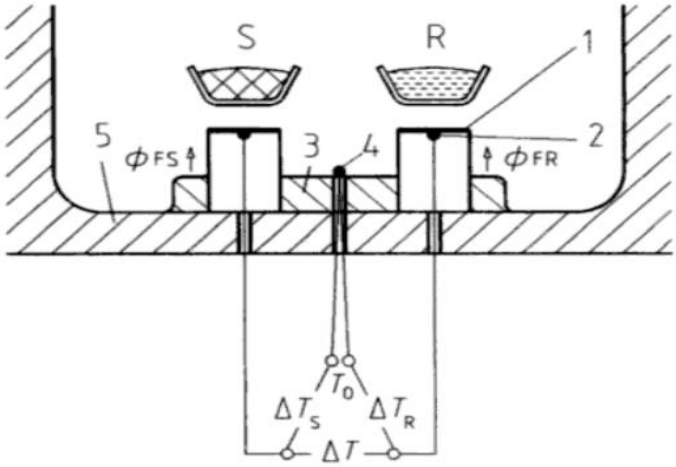
Yüksek lisans tez çalışmasının bu kısmında melamin formaldehit reçineleri ve melamin formaldehit reçineleri ile emprenye edilmiş kâğıtlara uygulanan karakterizasyon yöntemlerinden bahsedilmiştir.

#### 1.3.4.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), malzemenin ısı kapasitesinin ($C_p$) sıcaklıkla değişimini inceleyen bir ısıl analiz tekniğidir. Kütlesi bilinen bir test örneği ısıtılarak veya soğutularak ısı akışı değişirken ısı kapasitesinde meydana gelen değişiklikler tespit edilir. Böylece ısıl geçişler esnasında malzemenin erime sıcaklığı, camsı geçiş sıcaklığı, kristalizasyon sıcaklığı, entalpi değişimleri, pişme sıcaklığı ve ısıl bozunma sıcaklığı gibi değerleri belirlenebilir (Höhne ve diğ., 2003).

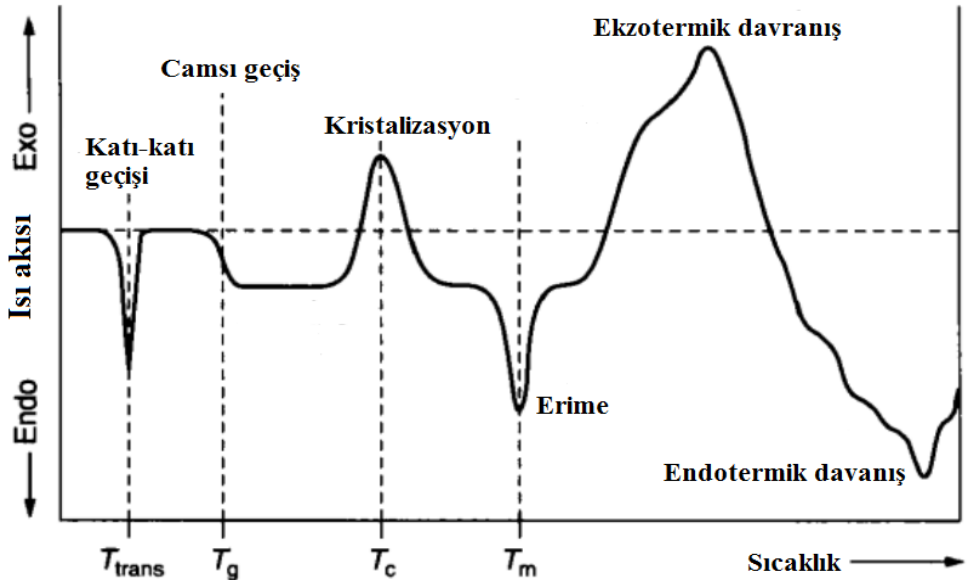
Isı akısı (heat flux) yöntemiyle çalışan bir DSC hücresinin kesit alanı Şekil 1.13'te gösterilmektedir. Şekil 1.13'te görülen S, test edilecek örneği R ise referans örneği temsil etmektedir. Örnek tartıldıktan sonra alüminyumdan yapılmış olan kaba (DSC pan) konur. Referans kısmına ise boş alüminyum kap konur. Daha sonra referans

ve örnek aynı sıcaklığa ısıtılarak veya soğutularak örnek ve referans arasındaki sıcaklık farkı belirlenir.




Şekil 1.13. DSC hücresinin kesit alanı: 1- Örnek ve referans örnek için yükseltilmiş platform, 2- Kromel ısıl eleman (thermocouple, 3- Bakır ve nikel alaşımından (konstantan) oluşan gövde, 4- Kromel-konstantan ısıl eleman, 5- Gümüş fırın (Höhne ve diğ., 2003)

DSC analizi tamamlandıktan sonra Şekil 1.14'te gösterildiği gibi DSC termogramları elde edilir ve buradan test edilen malzemeye ait ışıl geçişler belirlenebilir. Test edilen malzemenini yarı kirtalin ya da amorf olmasına bağlı olarak DSC'den elde edilen DSC termogramları değişiklik göstermektedir. Örneğin, amorf yapıda bir polimerin DSC termogramında soğuktan kirstalizasyon ve erime sıcaklığı gibi ısıl geçişler olmaksızın sadece camsı geçiş sıcaklığı görülmektedir.



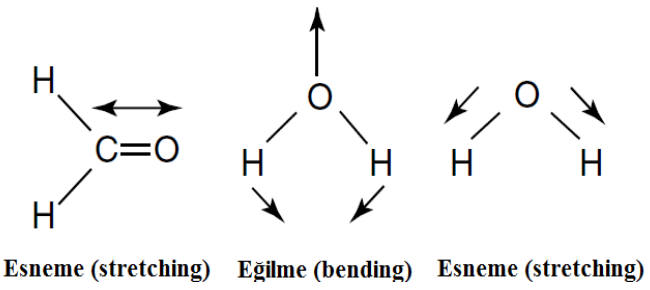

Şekil 1.14. Bir polimer örneği için tipik bir DSC eğrisi (Uysal, 2003)

### 1.3.4.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

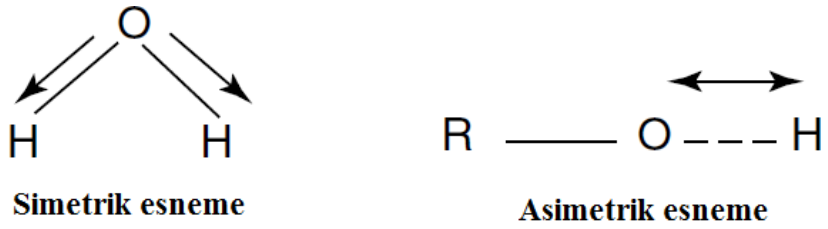
Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) bir moleküldeki atomların titreşimine dayalı olarak polimerik malzemelerdeki kimyasal etkileşimlerin belirlenmesi amacıyla en sık kullanılan spektrofotometrik enstrümental analiz tekniklerinden en yaygın olarak kullanılanıdır.

IR radyasyonu bir maddeden geçtiği zaman, ışınların bir kısmı madde tarafından absorbe edilirken bir kısmı ise madde tarafından saçılır. Oluşan sinyal test edilen örneğin parmak izini oluşturan bir spektrumla sonuçlanır. Test örneği tarafından spesifik dalga boylarında IR ışınının absorplanması sonucu örnek moleküllerinin dipol momenti artar. Absorpsiyon piklerinin şiddeti dipol momentteki değişimlerle ve enerji seviyesindeki geçişlerle ilgildir. Moleküllerin pek çoğu infrared olarak aktifken $O_2$, $N_2$ Ve $Cl_2$ gibi titreşim ve rotasyon bakımından dipol değişime sahip olmayan homonükleer diatomik molekküller IR ışınını absorbe etmezler. Bir FTIR spektrometresinde bir interferometre, bir interferogram oluşturmak için kullanılır. FTIR cihazında, tüm dalga boyları eşzamanlı olarak ölçülür; bu da, daha hızlı örnekleme ve daha iyi sinyal/gürültü oranı ile sonuçlanır (Bogolitsyn, 2001; Otto, 2003).

Titreşim, bağ uzunluğundaki (esneme-streching) veya bağ açısındaki (eğilme-bending) değişimleri içerir (Şekil 1.15). Bazı bağlar düzlem içi (simetrik esneme) veya düzlem dışı (asimetrik esneme) esneyebilirler (Şekil 1.16) Esneme titreşimlerinde bağ açısı değişmezken eğilme titreşimlerinde bağ açısı değişmektedir (Stuart, 2004; Gündüz, 1999).

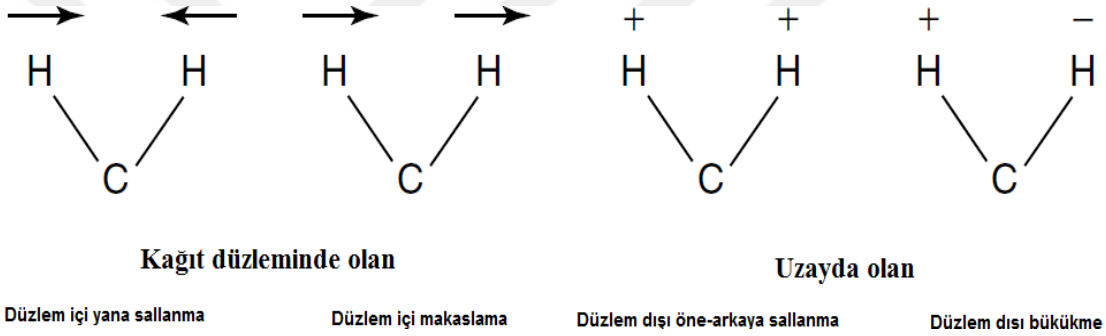



Şekil 1.15. Esneme ve eğilme titreşimleri (Stuart, 2004)




Şekil 1.16. Simetrik ve asimetrik esneme titreşimleri (Stuart, 2004)

Eğilme titreşimleri infrared spektrada dört farklı şekilde görülebilir. Bunlar Şekil 1.17'de görüldüğü gibi düzlem içi yana sallanma (deformation), düzlem içi makaslama (rocking), düzlem dışı öne-arkaya sallanma (wagging) ve düzlem dışı bükülme (twisting) olarak bilinen kâğıt düzleminde olan ve uzayda olan titreşimlerdir (Stuart, 2004)



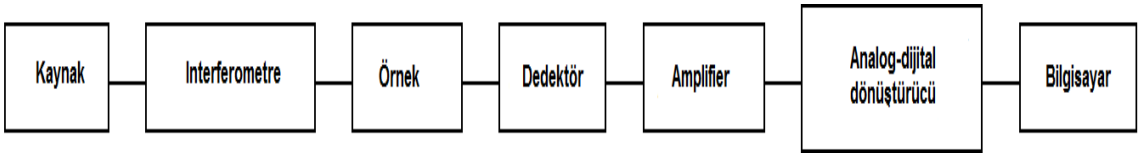

Şekil 1.17. Farklı türde eğilme titreşimleri (Stuart, 2004; Gündüz, 1999)

FTIR spektroskopisi sıradan spektrum üretir ve birkaç önemli avantajı vardır:

- Numune ihtiyaç miktarları nispeten azdır.
- FTIR yöntemi, kullanımı kolay örnekleme teknikleriyle hızlı ve hassas bir tekniktir.
- FTIR spektrumu edilirken sinyal-gürültü oranını artırmak için birçok tarama yapma imkânı vardır.
- Nükleer manyetik rezonans (NMR) ve elektron spin rezonansı (ESR) ile kıyslandığında ekipmanın maliyeti bakımından daha ucuz ve basit bir tekniktir. Spektrumların yorumlanması özellikle zor değildir ve kolayca öğrenilebilir.
- Işık yayılması veya floresan etkisi yoktur.
- Kinetik ve zaman çözümlü çalışmalar yapmak mümkündür (Mantcsch ve diğerleri, 1986; Mendelson ve Mantsch, 1986 ve Haris ve Severcan, 1999).

Şekil 1.18'de FTIR cihazının çalışma prensibi gösterilmektedir. Işın kaynağından elde edilen radyasyon detektöre ulaşmadan önce bir interferometre kanalıyla örnek

üzerine aktarılır. Detektörden elde edilen sinyaller bir amplifierde çoğaltıldıktan sonra elde edilen analog veriler bir analog-dijital dönüştürüde dijital hale dönüştürülür ve buradan Fourier transformu için bilgisayara aktarılır (Stuart, 2004)




Şekil 1.18. FTIR spektroskopisinin çalışma prensibi (Stuart, 2004)

### 1.3.4.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

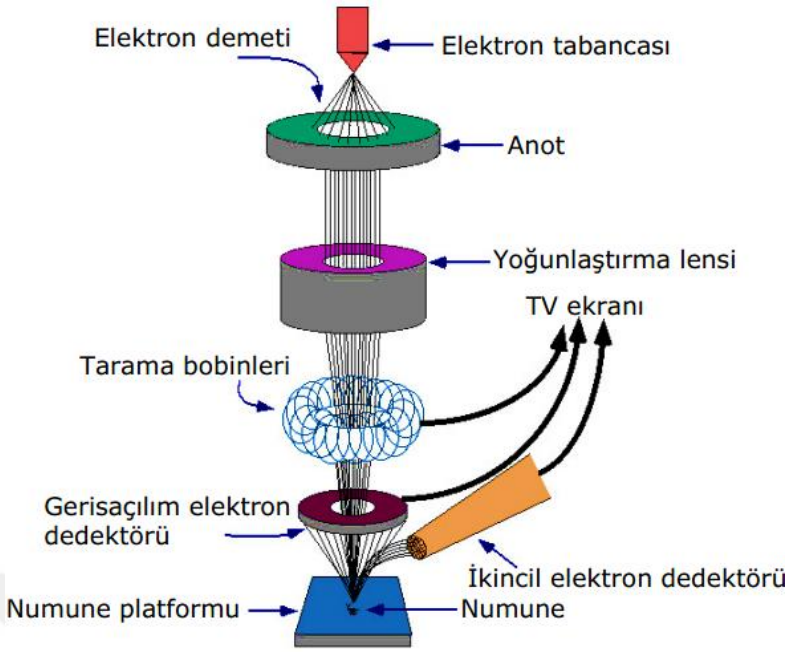
Taramalı elektron mikroskobu (SEM), bir odaklanmış elektron demeti yoluyla görüntü oluşturmak için numune yüzeyini tarayan elektron mikroskobudur. Elektronlar test edilen örnekteki atomlarla etkileşerek örneğin içeriği ve yüzey topografyası hakkında bilgi sağlayan çeşitli sinyaller üretir. SEM analizi ile çok hassas (1 nm'den daha yüksek) görüntüler elde edilebilir.

Bir taramalı elektron mikroskopunun çalışması için ana bileşenler:

- Elektron kaynağı
- Elektronların elektromanyetik merceklerle hareket ettiği sütun
- Elektron dedektörü

Şekil 1.19'da gösterildiği gibi, mikroskobun en üst kısmında bulunan elektron tabancası sayesinde elektron demetleri üretilir. Üretilen bu elekron demetleri vakum altında tutulan dikey bir yol boyunca ilerlerler. Daha sonra bu elektron demetleri elektromagnetik alan ve ışınları test edilecek örneğe odaklayan lensler boyunca ilerler. Elekton demetleri örneğe çarptığında, örnekten elektronlar ve X-ışınları kopar. Dedektör kısmında bu X-ışınları, geri saçılmış elektronlar ve ikincil elekronlar toplanarak sinyale dönüştürülür ve ekrana dönüştürülür. Böylece örneğin yüzey topografyası görüntülenmiş olur (Gündüz, 1999).

SEM'de inceleme yapmak için ayrıntılı numune hazırlama teknikleri gerekli değildir. Numunenin elektriksel olarak iletken hale getirilmesi istenir; aksi takdirde net bir SEM görüntüsü elde edilmemektedir. İletkenlik genellikle, altın, 50–100 angstrom gibi bir metal filminin bir vakumda buharlaştırılmasıyla elde edilir (bu kalınlık, yüzey detaylarının çözünürlüğünü önemli ölçüde etkilemez). Bununla birlikte, SEM 1–3 kV enerji ile çalıştırılabilirse, iletken olmayan numuneler bile metalik bir kaplamaya ihtiyaç duyulmadan incelenebilir.




Şekil 1.19. SEM cihazının bölümleri ve çalışma prensibi (Gündüz, 1999)

### 1.3.4.4. Temas açısı ölçümü

Temas açısı yüzey heterojinitesi, yüzey enerjileri ve yüzey pürüzlülüğü ile ilgili bilgi veren fizikokimyasal test yöntemi olup, aynı zamanda yüzey kirliliğinin bir ölçümüdür. Temas açısı katı, sıvı ve gaz fazlarının kesiştiği sınır noktasında sıvı tarafından oluşturulan geometrik bir açıdır. Denge halinde ve temas halindeki bu üç faz için bilinen en genel Young denklemi Eşitlik (1.8)'de gösterildiği gibidir (Amin ve diğ., 2007);

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta_Y \qquad (1.8)$$

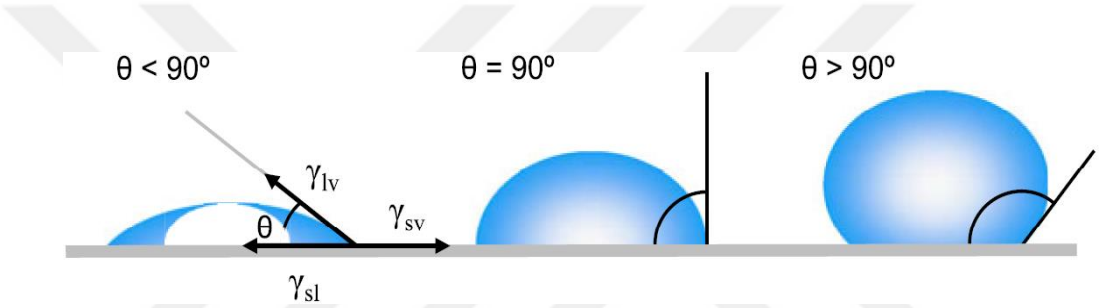
Eşitlik (1.8)'de gösterilen $\gamma_{SV}$, $\gamma_{SL}$ ve $\gamma_{LV}$ sırasıyla katı-buhar, katı-sıvı ve sıvı-buhar arasında meydana gelen arayüzey gerilimi ya da bir başka ifadeyle yüzey serbest enerjisidir.



Şekil 1.20. Yüzeydeki sıvı moleküllerinin birbiri arasındaki çekimden kaynaklanan yüzey gerlimi

Şekil 1.20'de görüldüğü gibi, temas açısının büyüklüğü adezyon ve kohezyon kuvvetleri arasında olan farka bağlıdır. Sıvı molekülleri kendi içindeki çekim kuvvetine, kohezyon kuvvetleri, sıvı ve katı yüzeyler arasındaki çekim kuvvetlerine adezyo kuvvetleri denir. Kohezyon kuvvetleri, adezyon kuvvetlerinden ne kadar büyük olursa, temas açısı da o kadar büyük olur. Bu değerin büyük olması, yüzeyin ıslatılamaz olduğunu, temas açısı değerinin küçük olması ise, yüzeyin ıslatılabilir olduğunu gösterir (Kemaloğlu, 2014).

Şekil 1.21'de görüldüğü üzere temas açısı değeri ne kadar küçük olursa yüzey o kadar daha fazla ıslatılabilir. Temas açısı, $90^0$ 'den büyükse yüzeyin hidrofobik, $35^0$ 'den küçükse hidrofilik ve 35-$90^0$ arasındaysa kısmen ıslatılabilirdir (Amin ve diğ., 2007; Yuan ve Lee, 2013).




Şekil 1.21. Pürüzsüz homojen bir katı yüzey üzerinde sıvı damlacığının şekli (Yuan ve Lee, 2013)

Dolgu içeren karışımların arayüzeyinin kimyasal ya da fiziksel etkileşimlerini görebilmek için termodinamik yapışma sıklıkla kullanılan bir yöntem olmakla birlikte (Ge ve diğ., 2010; Park ve Jin, 2003), temas halinde olan iki fazın yüzey özellikleri kullanılarak, ara yüzeyin termodinamik yapışma işi teorik olarak hesaplanabilir. Ara fazda atomların ve moleküllerin arasındaki kuvvetler nedeniyle iki fazın birbirine yapışması gerçekleşerek, kuvvetli etkileşim elde edilir (Akbay ve Bayramlı, 1995; Pisanova ve Mader, 2000).

### 1.3.4.5. Reoloji

Reoloji bir maddenin akış ve deformasyon bilimi olarak tanımlanabilir. Düşük molekül kütlesine sahip olan sıvılar için reoloji çalışmaları viskozite ölçümlerini içermektedir. Bu tür sıvılar için viskozite sıcaklık ve hidrostatik basınca bağlıdır. Ancak, yüksek molekül ağırlıklı sıvıların (saf halde ya da dolgu içeren) reolojisi polimerik sıvılar ideal olmayan davranış sergiledikleri için çok daha komplekstir. Kompleks kayma viskozitesi davranışına ilave olarak, polimer eriyikleri elastik özellikler de gösterirler. Tüm bu reolojik özellikler, deformasyon hızına, ortalama molekül kütlesine, polimerin

yapısına katkı maddesi ya da güçlendirici ajan içeriyorsa onların polimer matris içindeki yükleme oranına ve sıcaklığa bağlıdır. Aynı zamanda, sabit bir deformasyon hızında dahi reoloji zamana bağlıdır.

Reoloji konusu hem polimerler hem de polimerik kompozitler için oldukça önem arz etmektedir. Ekstrüzyon, kalenderleme, lif çekimi ve film şişirme gibi konvensiyonel polimer işleme tekniklerinde polimerlerin gerilme altında akış özelliklerini anlamak polimerlerde reoloji kavramının önemini göstermektedir. Benzer şekilde, baskıyla kalıplama ve enjeksiyonla kalıplama gibi proseslerde de reoloji, çevrim süresi (cycle time) ve polimerik kompzitlerde kalabilecek boşluk miktarlarını önemli derecede etkilemektedir. Polimer reolojisi kavramını önemli kılan bir diğer faktör ise reolojik özelliklerin polimerlerin mekanik özelliklerini direkt olarak etkilemesinden kaynaklanmaktadır. Örneğin, moleküler oryantasyon; kalıplanmış örneklerin, fiberlerin ve filmlerin mekanik özelliklerini belirgin bir şekilde etkilemeketedir. Moleküler oryantasyon türü ve derecesi ise polimerlerin reolojik davranışları tarafından belirlenmektedir.

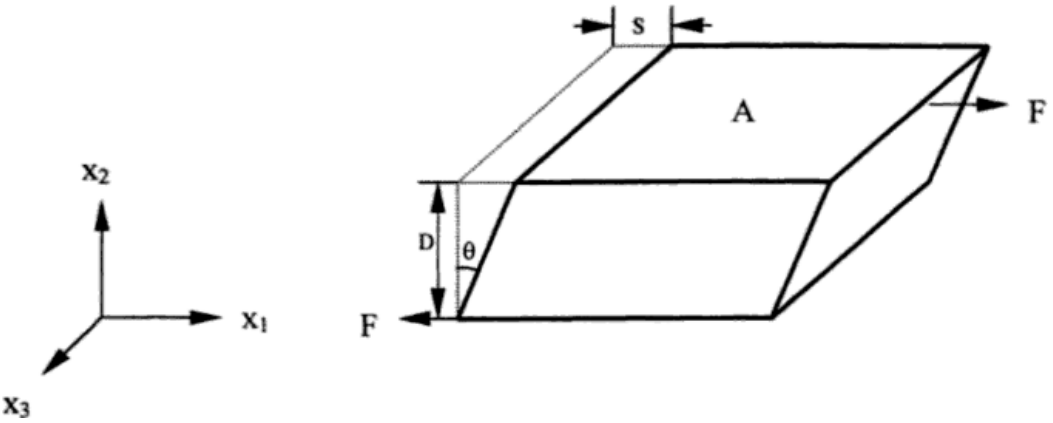
Şekil 1.22'de görüldüğü gibi bir viskometrik akıştaki hareketlerin tamamı sadece $x_1$ yönündedir ve hız ise sadece $x_2$ yönünde değişmektedir. Eşitlik 1.9'da görüldüğü gibi, üst plaka $x_1$ yönünde hareket ettiği zaman sıvı, kayma gerinimi miktarı kadar kaydırılır.

$\gamma = \tan\theta$ = (kayma yer değiştirme miktarı, S/ kayan yüzeyler arasındaki mesafe, D) (1.9)

Kayma gerinimi ise;

$\dot{\gamma}$ = (Relatif hız/Mesafe, D) (1.10)

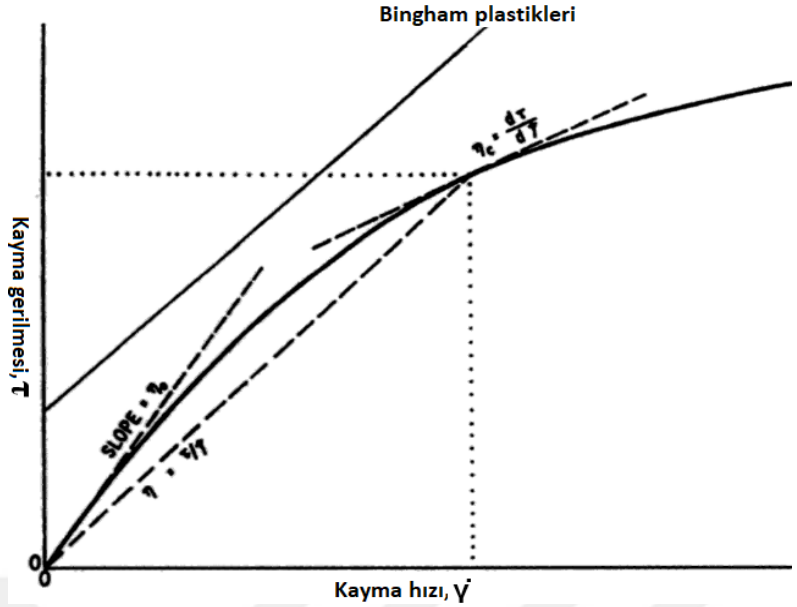
D'nin küçük değerleri için $\dot{\gamma}$, $du_1/dt$'ye eşittir. Kayma gerinimi genellikle kayma hızı olarak isimlendirilmektedir. Relatif hızın sabit olması durumunda kayma hızı zamandan bağımsızdır. Alt plakaya nazaran üst plakayı harekte ettirmek için Şekil 1.22'de gösterildiği gibi sabit bir hızda sabit bir F kuvveti uygulamak gerekir. Uygulanan bu kayma kuvveti kuvvetin uygulandığı yüzeye dik olan alana, A oranlandığında kayma gerilmesi, $\tau$ elde edilir. Newtonian bir akışkan için, kayma gerilmesi direk olarak kayma hızı ile orantılıdır ve dinamik viskozite, $\eta$'ye eşittir.




Şekil 1.22. Kayma viskozitesinin ölçümü için şematik diyagram (Rakesh, 2000)

Eğer akışkan Newtonian değilse, kayma gerilmesine karşı kayma hızı grafik edilirse (Şekil 1.23) edilirse lineer bir doğru elde edilmez. Bazı durumlarda sıvı Newtonian olmasına rağmen akışkanlık kazanması için ön bir kuvvet uygulamak gerekir. Bu tür akış davranışı gösteren sıvılara Bingham plastikleri denir. Böyle bir durumda doğru orjinden geçmez ve y eksenini kesitiği nokta akma gerilmesi olarak adlandırılır. Kayma gerilmesine karşı kayma hızı grafik edildiğinde elde edilen eğri lineer değilse, viskozite artık sabit kalmayacak ve kayma hızının bir fonksiyonu olacaktır.

SI'de viskozite birimi Pa.s'dir. Genel olarak polimer eriyiklerinin viskozitesi $10^2$ – $10^3$ Pa.s'dir. Bununla birlikte, polimerlerin genellikle kayma viskozitesi kayma hızı arttıkça azalmaktadır. Bu davranış kayma incelmesi (shear thinning) olarak bilinmektedir. Bazı durumlarda ise, polimerler ekstrüzyon gibi konvensiyonel polimer işleme teknikleri ile harmanlanırken eğer ki kuvvetli bir birincil etkileşim gerçekleşiyorsa (örneğin polimerlerin znicir uzatıcı ajanlarla harmanlanması) kayma hızının artmasıyla kayma gerilmesi de zaman bağlı olarak artış gösterir. Bu duruma ise kayma kalınlaşması (shear thickening) adı verilmektedir.




Şekil 1.23. Kayma gerilmesine karşı kayma hızı eğrilerinden viskozitenin elde edilmesi (Rakesh, 2000).

## 2. LİTERATÜR TARAMASI

Termoset polimerler arasında, MF reçineleri mükemmel çizilme direnci ve yüzey parlaklığı sağlayan sert ve pek polimerlerden bir tanesidir. Bu nedenle, MF reçineleri pek çok uygulamada mekanik özelliklerin, nem direncinin ve ateş direncinin iyileştirilmesinde kullanılmaktadır. Örneğin, örneğin selüloz kâğıtlara emprenye edilerek laminantlara dekoratif ve koruyucu özellik kazandırmak için kullanılmaktadırlar. Dünya genelinde, üretilen yonga levhasının çoğu (2003 yılında yaklaşık 86 milyon $m^3$), MF kullanılarak kaplanmıştır (Barbu, 2006).

Park ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada melamin formaldehit/kil/selüloz nanokompozitlerinin pişme kinetiği incelenmiştir. Ozawa, Kissinger ve izokonversiyonel gibi kinetik modeller nanokompozitlerin pişme kineğini belirlemek için kullanılmıştır. Ozawa ve Kissinger metodundan elde edilen sonuçlar kütlece %0,5 nanokil içeriğinde nanokompozitlerin aktivasyon enerjisinin maksimuma ulaştığını ancak yüksek kil yükleme oranlarında düştüğünü göstermiştir. Ayrıca, yazarlar nanokilin MF reçinesinde yapraklanmış bir şekilde dağıldığını ve durumun MF reçinelerinin pişmesini geciktirdiğini ifade etmişlerdir (Park ve Jeong, 2010).

Raval ve arkadaşları tarafından 2007 yılında yapılan çalışmada, alkaline koşullar altında 1:3 melamin:formaldehit oranında melemin-formaldehit-kazein reçineleri hazırlamışlardır. Örnekler, buhar basıncı osmometresi ve viskozite ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Reçine örnekleri $60^0$ C'de izotermal olarak amonyum klorür ve hidroksilamin hidroklorid varlığında ve ayrıca $120^0$ C'de hekzamin pişirici ajanı varlığında pişirilmiştir. Serbest formaldehit miktarındaki azalış, intrinsik viskozite, çapraz bağlanma zamanı ve çapraz bağlanma sıcaklığındaki artışlar kazeinin polimerizasyon reaksiyonuna girdiğini göstermiştir. Ayrıca, reçine örneklerindeki kazein miktarının artışıyla birlikte, kompozitlerin pekliğinde, bükme dayanımında ve Rokcwell sertlik değerinde azalmalar, aksine esnekliğinde artışlar elde edildiği raporlanmıştır (Dipak ve diğ., 2006).

1990 yılında yapılan bir çalışmada ise çeşitli proses koşulları altında (sıcaklık ve pH gibi) melaminin formaldehitle olan polimerizasyonu araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar, melaminin reaksyion esnasında bir miktar iyonlaştığını, iyonlaşmayan kısmın ise

polimerizasyon tepkimesine katıldığını göstermiştir. Ayrıca, fonksiyonel grup yaklaşımı kullanılarak melamin ve formaldehitin polimerizasyonu için kapsamlı bir kinetik model çalışması yazarlar tarafında gerçekleştirilmiştir (Anil ve Vimal, 1990).

Kandelbauer ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise laminant yüzey özelliklerinin tahmini için sıvı formaldehit reçinelerinin izokonversiyonel kinetik analizleri gerçekleştirilmiştir. Aynı katalizör derişimlerini içeren eşdeğer derecede çapraz bağlı MF filmelerinin reaksyion sıcaklığı ve reaksiyon zamanından bağımsız olarak çok benzer yüzey parlaklığı özellikleri sergiledikleri tespit edilmiştir (Kandelbauer ve diğ., 2009).

Melaminin formaldehitle olan kondenzasyon kinetiği Okano ve Ogato tarafından çalışılmıştır. Kondenzasyon reaksiyonun ilk ürünü olan metiolmelaminin iyidin benzeri formaldehiti harcadığı tespit edilmiştir. Kinetik çalışmalarından elde edilen veriler ışığında metiolmelamin ve melamine bağlı metilenlerin oluşum hızı yapılan çalışmada tespit edilmiştir (Okano ve Ogato, 1952).

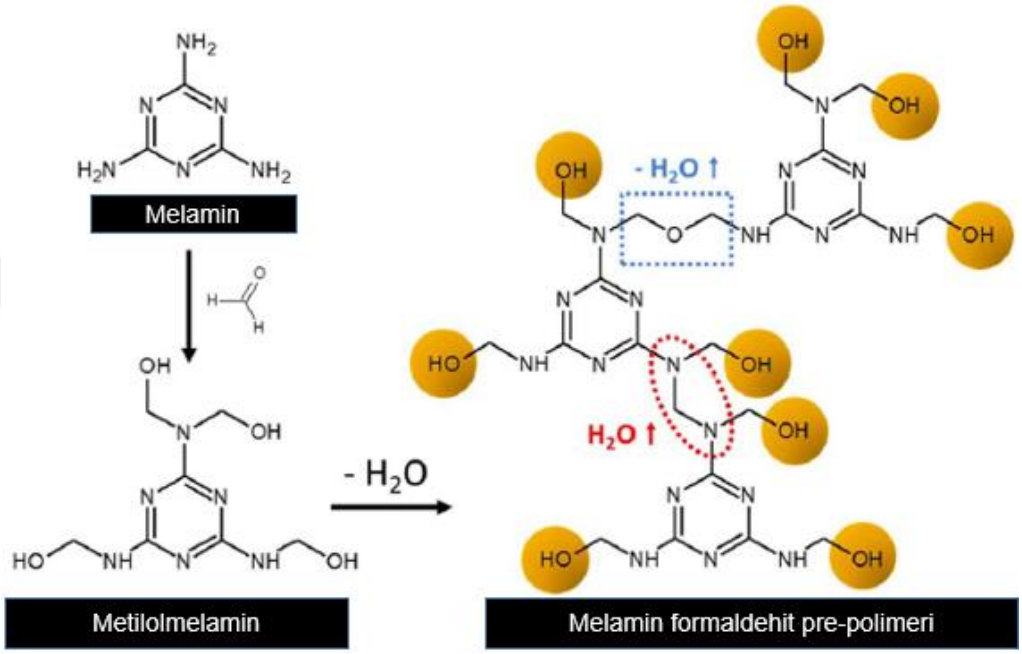
Melemin formaldehit reçinelerinin tiksotropik özelliklerinin incelendiği bir çalışmada farklı melamin formaldehit oranlarında, kondenzasyon esnasında farklı kondenzasyon zamanları ve pH'larda bir seri MF reçinesi hazırlanmıştır. Viskozimetre, polarize optik mikroskop (POM), NMR spektroskopisi ve X-ışını difraktometresi kullanılarak reçinelerin oda sıcaklığında depolama kararlılığı belirlenmiştir. POM görüntülerinden elde edilen mikron boyutlu yapıların varlığı tiksotropik oluşumun varlığını göstermiştir (Mijatowic ve diğ., 2002).

Melaminin formaldehit ile reaksiyonunun literatürde sıklıkla incelendiği görülmektedir. Sıvı kromatografisi ve NMR kullanılarak melamin ve formaldehit arasındaki reaksiyonların incelendiği bir çalışmada di-, tri- izomerlerinin ve tetrametiolmelaminin varlığı tespit edilmiştir. Ayrıca, reaksiyon karışımlarındaki serbest formaldehit miktarı da sıvı kromatografisi ile belirlenmiştir (Tomita, 1977). Sing ve Kumar, $^{13}C$ nükleer manyetik rezonans (NMR) aracılığıyla çözünebilir MF reçinelerinin reaksiyonlarını ve yapılarını incelemişlerdir. Melamin-formaldehit-polivinilpirolidonun $^{1}H$ NMR ve $^{13}C$ NMR ile yapısının aydınlatılması rapor edilmiştir. Örneklerin hazırlanması esnasında reaksiyon sıcaklığının artmasıyla birlikte çapraz bağlanma derecesinin arttığı ve bu durumun reçinelerin yapışma dayanımını artırdığı ifade edilmiştir (Sing ve Kumar, 2009).

Dyana J. Merline ve arkadaşlarının melamin formaldehitin sertleşmesi ve reaksiyon mekanizması üzerine yaptığı çalışmada, MF reçinenin sertleşme mekanizması hem ısıll hem de spektroskopik çalışmalar ile açıklanmıştır. DSC termogramı iki aşamalı kürlenme sürecinin kanıtını veren iki ekzoterm sergilemiştir. FTIR çalışmaları ile iki aşamalı çapraz bağlama reaksiyon mekanizması tespit edilmiştir. 140-160$^0$ C sıcaklık aralığında çapraz bağlanma reaksiyonlarına nazaran tersinir demetilasyon reaksiyonlarının gerçekleştiği ancak 160$^0$ C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise çapraz bağlanmanın baskın olduğu tespit edilmiştir. DSC ve FTIR analizlerinden elde edilen verilerle çapraz bağlanmanın nasıl gerçekleştiği belirlenmeye çalışılmıştır. Çapraz bağlanmanın birinci aşamasının metiol gruplarının birincil amin gruplarına dönüşümü ve ikincil aşamanın ise metiol gruplarının çapraz bağlanarak nihai ürüne dönüşmesi olarak ifade edilmiştir. TGA analiz sonuçları 50-600$^0$ C sıcaklık aralığında dört aşamalı bir ısıl bozunmanın olduğunu göstermiştir. Su ve formaldehitin buharlaşmasından dolayı kürleme işlemi sırasında meydana gelen kütle kaybı DSC ve TGA analizlerinden elde edilen sonuçlarla doğrulanmıştır. DSC analizinden elde edilen verilerle çapraz bağlanmanın iki aşamada gerçekleştiği tespit edilmiştir. 160$^0$ C'de gözlemlenen ilk pikin formaldehitin eliminasyonundan kaynaklanan kütle kaybı olduğu, ikinci pikin ise kondenzasyon reaksiyonlarından kaynaklanan suyun eliminasyonundan kaynaklandığı ifade edilmiştir. Metilen köprülerinin 350$^0$ C'ye kadar kararlı oldukları ve triazin halkasının ısıl degradasyonun 400$^0$ C'de başladığı sonucuna varılmıştır (Merline ve Vukusic, 2013).

Kohlmayr ve arkadaşları tarafından 2013 yılında yapılan bir çalışmada MF reçineleri ile emprenye edilmiş kâğıtların kuruma ve kürlenme davranışı incelenmiştir. Çalışma kapsamında gerçekleşen MF reçinlerinin kondenzasyonunu ve oluşumunu içeren temel kimyasal rekasiyonlar Şekil 2.1'de gösterilmiştir. İlk aşamada, reaksiyon koşullarına bağlı olarak (melaminin formaldehite oranı gibi) formaldehitin melamin ile reaksiyonu sonucu oluşan metioller olarak da bilinen suda çözünen metiollnemiş melamin karışımlarının oluşumu gösterilmiştir. Bu metioller daha sonra metilen veya melamin halkalarıyla köprü kurmuş metilen eterlerini içeren MF pre-polimerlerinin oluşumu için kondense olduğu ifade edilmiştir. Çalışmada yapılan DSC analizinden elde edilen veriler, kurutma işleminin şiddetli koşullar altında yapılması durumunda emprenye edilmiş kâğıtların yapışma özelliğinin ciddi anlamada zarar gördüğü tespit edilmiştir. Ayrıca, emprenye edilmiş kâğıtlardaki kalan solvent içeriğini prepolimerlerin kurutulma şartlarından önemli derecede etkilendiği tepit edilmiştir. Bulgulara dayanarak, endüstriyel koşullar altında tipik bir kâğıt emprenye işlemi sırasında,

uygulanan ısı yükünün oldukça düşük olduğu sürece sadece çözücü suyun buharlaşmasının gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Endüstriyel uygulamada kalite kontrol aracı olarak tanımlanan TGA prosedürünün uygulanması önerilmektedir, çünkü kurutulmuş emprenye edilmiş kağıtların halihazırda kullanılan geleneksel test yöntemine göre daha detaylı ve kesin bilgiler vermekte olduğu kanısına varmışlardır (Kohlmayr ve diğ., 2014).




Şekil 2.1. Melamin formaldehit reçine oluşumunun şematik gösterimi (Kohlmayr ve diğ., 2014)

Fraser ve arkadaşları tarafından patentlenen bir çalışmada sonradan şekillendirilen laminatlar için plastikleştirilmiş melamin reçineleri kullanılmıştır. Çalışma kapsamında %37'lik formaldehit çözeltisinin pH'ı 9,5-10 arasına ayarlanmştır. Daha sonra bu çözeltiye melamin ilave edilerek melamin ve formaldehit arasında reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Daha sonra reaksiyon ortamına plastikleştirici olarak gunamin ve türevleri ilave edilerek reaksiyona devam edilmiştir. Elde edilen ürün su ile seyreltildikten sonra %50 katı madde içeren laminasyon şurubu oluşturulmuştur. Sonrasında elde edilen şurup püskürtme işlemi ile kurutularak toz haline getirilmiştir. Çalışma kapsamında fenilasetoguanamin fenilasetoguanamin (2-fenilmetil-4,6-diamino-1,3,5-triazin), fenilpropiyonoguanamin (Z-feniletil-4,6-diamino-1,3,5-triazin), fenilvaleroguanamin (2-fenilbütil 4,6 diamino 1,3,5 triazin), tolilasetoguanamine (2-tolilmetil 4,6 diamino 1,3,5 triazin), 2-(ortoklorfenil)metil-4,6-diamino-l,3,5-triazin,2(2,5diklorofenil)metil-4,6-diamino-1,3,5-triazin vb guanamin türevleri kullanılmıştır (Fraser, 1957).

## 3. MALZEME VE YÖNTEM

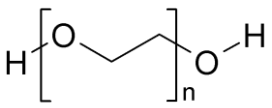
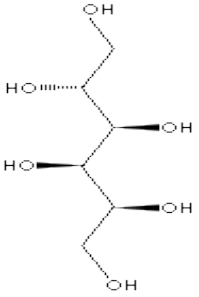
Yüksek lisans tez çalışmasının bu bölümünde, kullanılan malzemeler ve yöntemler olarak iki başlık altında toplanmıştır. Melamin formaldehit reçinesinin üretimi için ihtiyaç duyulan kimyasalların ve ekipmanların özellikleri ile reçine üretiminde ve karakterizasyonunda kullanılan yöntemler ayrıntılı olarak paylaşılmıştır.

### 3.1. Malzemeler

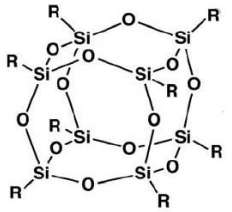
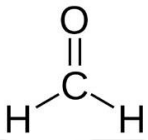
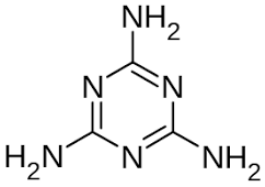
Tablo 3.1'de yüksek lisans tez çalışması kapsamında kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri ve temin edildikleri firmalar gösterilmektedir.

PEG-400 Merck firmasından, PEG-POSS ise Hybrid Plastics firmasından temin edilmiştir. Sorbitol ise, Sunsorb endüstriyel adına sahip hidrolize edilmiş nişastanın katalitik hidrojenasyonu ile üretimini gerçekleştiren Sunar Mısır firmasından temin edilmiştir. Laboratuvar çapında üretilen melamin formaldehit reçineleri için ihtiyaç duyulan %99,7 saflığa sahip melamin Kastamonu Entegre vasıtasıyla Çin'den temin edilmiştir. Ayrıca, Kastamonu Entegre bünyesinde üretimi gerçekleştirilen formaldehit çözeltisi de bu firmadan temin edilerek kullanılmıştır.

Tablo 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler

| Malzeme | Ticari Adı ve Firma | Kimyasal Yapısı | Özellikleri |
|---|---|---|---|
| PEG-400 | Merck | Poli(etilen glikol)  | $M_n$: ~ 400<br>$T_m$: 4-8°C<br>n: 9 |
| SORBİTOL | Sunar Mısır, Adana/Türkiye |  | Görünüm: Şeffaf<br>Molar kütle: 182,17 g/mol |

Tablo 3.1. (Devam) Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler

| Malzeme | Ticari Adı ve Firma | Kimyasal Yapısı | Özellikleri |
|---|---|---|---|
| PEG-POSS | Hybrid Plastics, Inc. USA |  R = -$CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_mOCH_3$, m = ~13.3 | Görünüm: Şeffaf sıvı Çözündüğü Solventler: Su ve alkol |
| Formaldehit | Formalin, Kastamonu Entegre, Gebze/Türkiye |  | %37'lik şeffaf renkli sulu çözelti Solventler: Su ve aseton |
| Melamin | Çin'den temin edilmiştir |  | 1,3,5-Triazine-2,4,6-triamine Görünüm: Beyaz toz Molar kütle: 126,12 g/mol |

MF reçineleri üretildikten sonra emprenye işleminden önce bir takım kimyasal maddelerle bu reçineler karıştırılarak bir emprenye karışımı hazırlanır. Bu karışım plastikleştirici içeren MF karışımlarına ıslatıcı, ayırıcı, antidust, antiblok ve sertleştirici (çapraz bağlayıcı ajan) ilavesi ile hazırlanır. Tablo 3.2'de kullanılan bu kimyasalların temin edildikleri firmalar ve kullanım amaçları gösterilmektedir.

Tablo 3.2. Emprenye banyosunda kullanılan malzemeler ve kullanım amaçları

| Malzeme | Temin Edilen Firma | Kullanım Amacı |
|---|---|---|
| ISLATICI | BASF | Yüzey gerilimini düşürerek ham kâğıt içindeki selüloz boşluklarına reçinenin; kapiler bir basınç oluşturarak aşağıdan yukarıya doğru daha hızlı ve kolay emdirilmesini sağlar |

Tablo 3.2. (Devam) Emprenye banyosunda kullanılan malzemeler ve kullanım amaçları

| Malzeme | Temin Edilen Firma | Kullanım Amacı |
|---|---|---|
| AYIRICI | EKSOY KİMYA | Emprenyelendirilen kağıdın presleme işleminde, kağıdın pres sacına yapışmasını önler |
| ANTİDUST | BOĞAZİÇİ KİMYA | Emprenyeleme işleminde kâğıt yüzeyinde patlakların oluşmasını ve tozlaşmayı önler |
| ANTİBLOK | RUGA GUARD KİMYASALI | Emprenyeli kâğıdın alt ve üst yüzeyinde ince bir film tabakası oluşturarak, kâğıtların üstüste istiflendiğinde birbirine yapışmalarını engeller. İstenen yüzey sertliğinin sağlanması için gereklidir |
| SERTLEŞTİRİCİ | KASTAMONU ENTEGRE | Melamin formaldehit reçinesinin kürlendirilmesini sağlar |

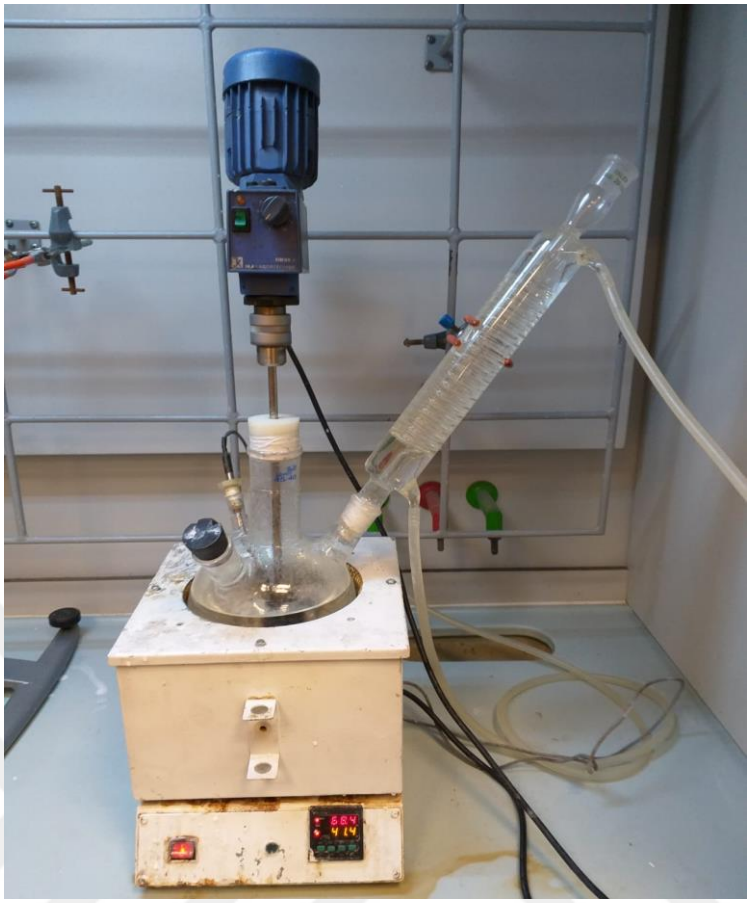
### 3.2. Yöntem

Yüksek lisans tez çalışması temel olarak iki kısımdan oluşmaktadır. İlk kısım, melamin formaldehit reçinesinin üretilmesi, üretilen melamin formaldehit reçinesine farklı yükleme oranlarında (‰2,5, ‰4 ve ‰6) ve farklı türde plastikleştiricilerin (PEG400, Sorbitol ve PEG-POSS) katılmasını içermektedir. Laboratuvar şartlarında üretilen ve plastikleştirici içeren ve içermeyen Melamin formaldehit reçinesinin katı madde (%), yoğunluk, viskozite, pH ve su toleransına bakılmıştır. Plastikleştiriclerin MF reçinelerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerine olan etkisini anlamak amacıyla plastükleştirici içermeyen MF reçineleri de hazırlanmış ve bu reçineler kontrol örneklerini oluşturmuştur. Kontrol örneklerinin ve plastikleştirilen MF reçinelerinin ısıl özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve reolojik özellikleri ise reometre kullanılarak belirlenmiştir. Bununla birlikte, kullanılan plastikleştiriciler ile MF reçineleri arasındaki kimyasal etkileşimler FTIR analizleri ile tespit edilmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında, plastikleştirici içeren MF reçinesi karışımlarına emprenye katkı kimyasalları eklenerek laboratuvar çaplı el-emprenyesi banyosunda desen kâğıtları emprenyelendirilmiştir. Emprenyelendirilen kâğıtların fiziksel ve mekanik özellikleri, gramaj, kalınlık, rutubet, ıslak çekme ve kuru çekme testleri belirlenmiştir. Ayrıca, emprenye edilmiş kâğıtların morfolojik özellikleri SEM ile ve yüzey hidrofili özellikleri ise temas açısı ölçümleri ile tespit edilmiştir.

### 3.2.1. Reçine üretimi

Melamin formaldehit reçine üretimleri laboratuvar şartlarında 2 L'lik 4 boyunlu cam balon reaktörde, sıcaklık kontrollü balon ısıtıcı içerisinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1). Öncelikle formaldehit çözeltisinin konsantrasyonu titrasyon yöntemiyle hesaplanmıştır. Ardından, hesaplanan formaldehit konsantrasyonu ile reçine için gereken formaldehit, melamin ve su miktarları elde edilmiştir. İlk olarak, cam balon reaktöre formaldehit çözeltisi alınmış ve su ile konsantrasyon ayarı için seyreltilmiştir. Cam balon reaktörün bir boynuna eşanjör görevi görmesi amacıyla geri soğutucu takılmıştır. Reaksiyondan buharlaşan gaz, geri soğutucuda yoğunlaştırılarak reaktör içerisine geri gönderilmiştir. Kostik yardımıyla pH 9 ve üzerine ayarlanmış ve melamin yüklemesi yapılmıştır. Karıştırma işlemi 250 rpm'de gerçekleştirilmiştir. Melamin yüklemesi tamamlandıktan sonra, pH kontrolü yapılarak melaminin çözünmesi ve reçine sıcaklığının $90^0$ C üzerine çıkması beklenmiş ve daha sonra melaminin tamamen çözünerek reçine renginin beyazdan şeffafa dönmesi beklenmiştir. Melaminin çözünmemesi durumunda, reaksiyon takibi zorlaşır ve reçine üretimi tamamlandıktan bir süre sonra, çözünmeyen melamin çökme yapar. Bu durumun oluşup oluşmadığı da tüm reaksiyon süresince takip edilmiştir. Melamin çözündükten sonra pH, sıcaklık ve reaksiyon takibi yapılmıştır. Reaksiyon takibinde, reçine içerisinden alınan numunenin buzda bulutlanma yapıp yapmadığı kontrol edilmiştir. Buzda bulutlanma görüldükten sonra, artan sıcaklıklarda (5°C, 10°C ve 15°C gibi) bulutlanma olup olmadığı takip edilmiştir. Yaklaşık 36°C'de bulutlanma görüldükten sonra cam balon reaktör soğutmaya alınmış ve reaksiyon kesilmiştir. Sıcaklık yaklaşık $30^0$ C'ye düştüğünde pH kontrolü yapılmış ve gerektiği durumda tekrar kostik ilavesi ile pH istenen seviyeye olan 9.0 – 9,8'e getirilmiştir. Reçine raf ömrünün uzun olması için 30-$35^0$ C ortama koşullarında üretilen reçineler muhafaza edilmiştir. Reçine üretimi gerçekleştirildikten sonra, reçinenin katı madde oranına, su toleransına ve reçine $20^0$ C'ye getirilerek pH, viskozite ve yoğunluğuna bakılmıştır. Şekil 3.1'de MF reçinelerin üretiminde kullanılan deney düzeneği gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Melamin formaldehit reçine üretiminin yapıldığı deney düzeneği

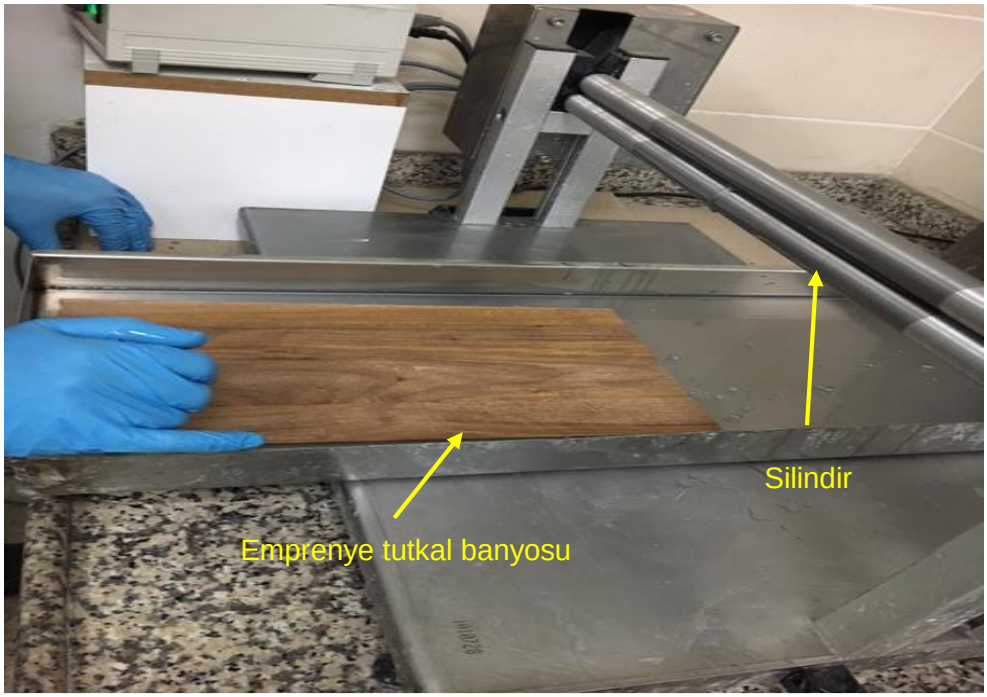
### 3.2.2. Kâğıt emprenyesi işlemi

Kağıt emprenyendirilmesi işleminin ilk adımında, laboratuvar şartlarında üretilen melamin formaldehit reçinesine, kağıt emprenye prosesinde kullanılması gereken yardımcı kimyasallar (ıslatıcı, ayırıcı, antidust ve antiblok) ve reçinenin kürlenmesini hızlandıracak sertleştirici eklenerek Stirrer marka karıştırıcı ile belli bir rpm devir hızında 3 dakika karıştırılmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Emprenye katkı kimyasalları ve reçineyi karıştırmak için kullanılan Stirrer marka karıştırıcı

Elde edilen karışım, Şekil 3.3'te gösterilen laboratuvar çaplı emprenye ünitesinin tutkal banyosuna dökülmüştür. A4 ebatında kesilen dekor kağıt örnekleri banyoya daldırılmış ve her iki yüzü de 45 saniye reçine ile muamele edilecek şekilde, banyoya daldırılarak kronometre ile süre takibi yapılmıştır.




Şekil 3.3. Kağıt emprenyesi için kullanılan tutkal banyosu

Reçine penetrasyonu gerçekleştirilen kağıt, Şekil 3.4'te gösterildiği gibi mandallar yardımıyla fırın aparatı üzerine gerdirilmiştir.



Şekil 3.4. Kağıt gerdirme fırın aparatı

Fresenberger marka fırına (Şekil 3.5) konulan reçinelendirilmiş kağıt, $130^0$ C'de 110 saniye boyunca kürlendirilmiştir. Tüm bu işlemeler hem kontrol hem de plastikleştirici içeren MF reçineleri ile emprenye edilmiş dekor kâğıtlarına uygulanmıştır.

Yüksek lisans tez çalışmasının daha önceki bölümlerinde de bahsedildiği gibi çalışma kapsamında MF reçineleri için plastikleştirici olarak PEG-400, PEG-POSS ve sorbitol kullanılmıştır. Ayrıca, plastikleştirici yükleme oranının MF reçinelerinin reolojik ve ısıl özelliklerine ve emprenye edilmiş dekor kâğıtlarının özelliklerine olan etkisi de tez çalışması kapsamında deneysel parametre olarak ele alınmıştır. Bu amaç doğrultusunda plastikleştirici yükleme oranı olarak ‰ 2,5, ‰ 4 ve ‰ 6 çalışılmıştır.



Şekil 3.5. Fresenberger kağıt emprenyeleme fırını

### 3.2.3. Reçineye uygulanan test yöntemleri

Yüksek lisans tez çalışmasının bu kısmında kontrol örnekleri ve plastikleştirici içeren MF reçineleri için gerçekleştirilen katı madde (%), yoğunluk, viskozite, pH ve su toleransı analizlerinin nasıl yapıldığı detaylıca anlatılmıştır. Ayrıca, hazırlanan tüm reçinelerin FTIR, reoloji ve DSC analizleri ile ilgili bilgiler verilmiştir.

#### 3.2.3.1. Katı madde hesabı

Kontrol örnekleri ve plastikleştirici içeren MF reçineleri alüminyum folyolardan yapılan numune kaplarına alındıktan sonra 120°C'de 2 saat etüvde bekletilerek reçinelerin suyu uçurulmuştur ve geriye kalan suyu uzaklaştırılmış reçinenin kütlesi belirlenmiştir. Her bir örnek için deneyler 3 kere tekrarlanmıştır.

#### 3.2.3.2. Viskozite ölçümü

Kontrol örnekleri ve plastikleştirici içeren MF reçineleri 500 ml'lik bir beher içerisine alınarak, Brookfield marka ve DV-II Pro+ Ekstra modelli viskozimetre ile 50 rpm devir hızında ve 20°C'de vizkozite ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Her bir örnek için deneyler 3 kere tekrarlanmıştır.

#### 3.2.3.3. Yoğunluk ölçümü

Kontrol örnekleri ve plastikleştirici içeren MF reçinelerinin yoğunlukları 20°C'de 1,2 – 1,3 g/cm$^3$ aralığına sahip yoğunlukölçer mezürü içine daldırılmış ve yoğunlukölçerin sabitlendiği seviyedeki değer kaydedilmiştir. Her bir örnek için deneyler 3 kere tekrarlanmıştır.

#### 3.2.3.4. pH'nin belirlenmesi

Kontrol örnekleri ve plastikleştirici içeren MF reçinelerinin pH değerleri 20°C sıcaklıkta Mettler Toledo marka bir pH metre ile belirlenmiştir. Her bir örnek için deneyler 3 kere tekrarlanmıştır.

#### 3.2.3.5. Su toleransı

Kontrol örnekleri ve plastikleştirici içeren MF reçinelerinden 10 gram alınarak 100 m'lik behere 20°C sıcaklığında aktarılmış ve üzerine 20°C'de saf su ilave edilmiştir. Saf sudan ne kadar ilave edildiği reçinenin şeffaf olan rengi bulanık bir hal alıncaya kadar devem edilmiştir. Melamin formaldehit içerisindeki melaminin hidrofobik özelliğinden dolayı reçinenin bünyesine su kabul etmesi sınırlıdır. Reçinenin bünyesine su alma kapasitesi su toleransı testleriyle kontrol edilimiştir.

#### 3.2.3.6. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetre analizleri Şekil 3.6'da görüldüğü gibi Mettler Toledo DSC 1 cihazı kullanılarak yapılmıştır. Örnekler, azot atmosferinde 25 °C'den 200°C'ye 15°C/dak ısıtma hızı ile ısıtılmıştır. Test sonrası elde edilen DSC termogramlarından kontrol MF reçinesi ve plastikleştirilmiş MF reçinelerinin ısıl özellikleri belirlenmiştir.




Şekil 3.6. Tez çalışmasında kullanılan DSC cihazı

### 3.2.3.7. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi analizleri (FTIR), Şekil 3.7'de görüldüğü gibi Perkin Elmer Spectrum 100 model bir infrared spektroskopisi ile yapılmıştır. Numunelerin kimyasal yapılarını ve etkileşimlerini incelemek için 650-4000 $cm^{-1}$ dalga boyu aralığında örneklerim taranmasıyla FTIR spektrumları elde edilmiştir.



Şekil 3.7. Tez çalışmasında kullanılan FTIR cihazı

### 3.2.3.8. Reoloji testleri

Kontrol MF reçinesi ve plastikleştirilmiş MF reçinelerinin reolojik özellikleri stres kontrollü rotasyonel reometre (Anton Paar MCR 102) ile paralel plaka geometrisi kullanılarak örneklerin 10°C/dak ısıtma hızıyla 25°C'den 200°C'ye ısıtılmasıyla incelenmiştir. Deney sırasında ısıtma kompartımanı azot gazı ile sürekli olarak süpürülmüştür. Dinamik frekans taraması testleri 20 Pa'da 10 rad/s açısal frekansta yapılmıştır. Reoloji testleri için ‰ 4 plastikleştirici içeren örnekler baz alınmış ve örneklerin kompleks viskozite, depo ve kaıp modül değerleri kontrol örneklerinin değerleri ile kıyaslanmıştır.

### 3.2.4. Emprenyelendirilmiş kâğıda uygulanan testler

Yüksek lisans tez çalışmasının bu kısmında kontrol örnekleri ve plastikleştirici içeren MF reçineleri ile emprenye edilmiş dekor kâğıtlarının kalınlık, gramaj ve rutubet testleri ile mekanik, morfolojik ve hidrofili özelliklerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen çekme, SEM ve temas analizlerinin nasıl yapıldığı detaylıca anlatılmıştır.

#### 3.2.4.1. Kalınlık

Kontrol örnekleri ve plastikleştirici içeren MF reçineleri ile emprenyelendirilmiş A4 ebatındaki desen kâğıtlarının kalınlıkları, kâğıt endüstrisinde sıklıkla kullanılan Korentzen & Wettre marka cihaz kullanılarak kalınlıkları µm olarak ölçülmüştür. Kalınlık analizleri örneklerin farklı noktalarından gerçekleştirilmiş ve ortalama değerler belirlenmiştir.

#### 3.2.4.2. Gramaj

Her bir ham desen kâğıdı, tutkal banyosunda emprenyelendirildikten sonra fırına alınmıştır. Fırında kürlenme işlemi gerçekleştirildikten sonra, kürlenen kâğıtlar 11,4 cm çapında kesildikten sonra hassas terazide tartılarak ölçüm alınmıştır.

#### 3.2.4.3. Rutubet

Rutubet ölçümleri için 11,4 cm çapında kesilen emprenyelendirilmiş kâğıtlar, 160°C'de 5 dakika etüvde bekletilmiştir. Etüvden çıkarıldıktan sonra, tekrar tartım alınmış ve daha sonra ilk ve son tartımın farkından rutubet miktarları belirlenmiştir.

#### 3.2.4.4. Çekme testi

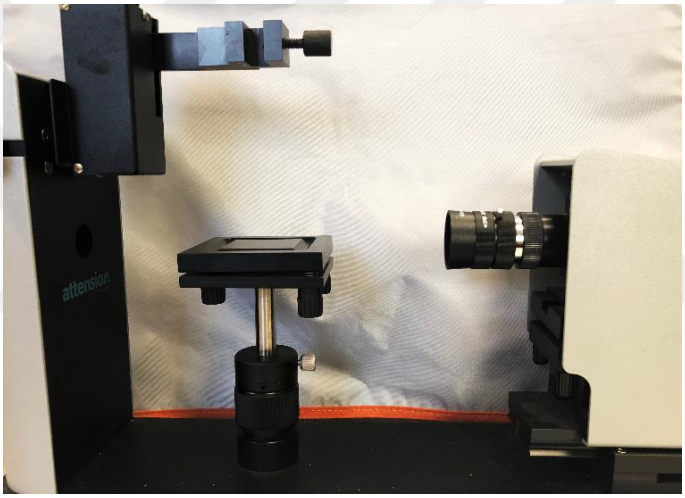
Kontrol MF reçinesi ve plastikleştirici içeren MF reçineleri ile emprenye edilmiş dekor kâğıtları giyotin makas yardımıyla kesilerek 15 cm uzunluğunda ve 2 cm genişliğinde örnekler hazırlanmıştır. Hazırlanan örneklerin çekme testleri ISO 527 standartına göre FRANK-PTI Quality Testing Instruments cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Testler sonucunda örneklerin ıslak ve kuru çekme dayanımları tespit edilmiştir.

### 3.2.4.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Kontrol MF reçinesi ve plastikleştirici içeren MF reçineleri ile emprenye edilmiş dekor kapıtlarının morfolojileri taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Hazırlanan örneklerin çekme testi ile elde edilen kırılma yüzeyleri JEOL JSM 6060 model SEM cihazı ile incelenmiştir. Analizden önce örnekler altın ile kaplanmıştır.

### 3.2.4.6. Temas açısı ölçümü

Örneklerin temas açısı ölçümleri KSV Attension Theta Lite model bir temas açısı ölçüm cihazı (Şekil 3.8) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hidrofili özelliklerinin belirlenmesi amacıyla gösterge sıvısı olarak saf su kullanılmıştır. Ortalama temas açısı değerlerini elde etmek için her bir kâğıt örneğinden 10 adet ölçüm alınmıştır.




Şekil 3.8. Temas açısı ölçüm cihazı

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu yüksek lisans tez çalışmasının elde edilen deneysel sonuçları iki başlık altında toplanmıştır. İlk kısımda, kontrol MF reçineleri ve plastikleştirici ve katkı kimyasalları (ayırıcı, ıslatıcı, antidust, antiblok ve sertleştirici) içeren MF reçinelerinin test sonuçları ve ikinci aşamada ise bu reçineler ile emprenye edilmiş dekor kâğıtlarının özellikleri detaylıca tartışılmıştır.

### 4.1. MF temelli reçinelerine uygulanan test sonuçları

Tablo 4.1, Tablo 4.2 ve Tablo 4.3'de sırasıyla kontrol MF reçinesi ve sırasıyla PEG-POSS, PEG-400 ve Sorbitol ile plastikleştirilmiş MF reçinelerinin katı madde, viskozite, yoğunluk, pH ve su toleransı özelliklerinde plastikleştirici yükleme oranına bağlı olarak meydana gelen değişimler gösterilmektedir.

Tablo 4.1. Kontrol MF reçinesi ve farklı yükleme oranlarında PEG-POSS ile plastikleştirilmiş MF reçinelerinin fiziksel özelliklerinde meydana gelen değişimler

| Özellikler | Referans MF reçine | ‰ 2,5 PEG-POSS içeren MF reçinesi | ‰ 4 PEG-POSS içeren MF reçinesi | ‰ 6 PEG-POSS içeren MF reçinesi |
|---|---|---|---|---|
| **Katı madde (%)** | 55,52 | 55,47 | 55,62 | 55,58 |
| **Viskozite (cPs)** | 30 | 30 | 29 | 30 |
| **Yoğunluk ($g/cm^3$)** | 1,243 | 1,242 | 1,242 | 1,242 |
| **pH** | 9,25 | 9,25 | 9,27 | 9,24 |
| **Su Toleransı (10 gr reçine /x gr su)** | 10gr reçine/18gr su | 10gr reçine/18gr su | 10gr reçine/17gr su | 10gr reçine/17gr su |

Tablo 4.2. Kontrol MF reçinesi ve farklı yükleme oranlarında PEG-400 ile plastikleştirilmiş MF reçinelerinin fiziksel özelliklerinde meydana gelen değişimler

| Özellikler | Referans MF reçine | ‰ 2,5 PEG-400 içeren MF reçinesi | ‰ 4 PEG-400 içeren MF reçinesi | ‰ 6 PEG-400 içeren MF reçinesi |
|---|---|---|---|---|
| **Katı madde (%)** | 55,52 | 54,86 | 55,19 | 55,03 |
| **Viskozite (cPs)** | 30 | 31 | 30 | 31 |
| **Yoğunluk (g/cm$^3$)** | 1,243 | 1,241 | 1,241 | 1,241 |
| **pH** | 9,25 | 9,27 | 9,22 | 9,24 |
| **Su Toleransı (10 gr reçine /x gr su)** | 10gr reçine/18gr su | 10gr reçine/19gr su | 10gr reçine/18gr su | 10gr reçine/18gr su |

Tablo 4.3. Kontrol MF reçinesi ve farklı yükleme oranlarında sorbitol ile plastikleştirilmiş MF reçinelerinin fiziksel özelliklerinde meydana gelen değişimler

| Özellikler | Referans MF reçine | ‰ 2,5 Sorbitol içeren MF reçinesi | ‰ 4 Sorbitol içeren MF reçinesi | ‰ 6 Sorbitol içeren MF reçinesi |
|---|---|---|---|---|
| **Katı madde (%)** | 55,52 | 55,27 | 54,99 | 55,21 |
| **Viskozite (cPs)** | 30 | 31 | 29 | 31 |
| **Yoğunluk (g/cm$^3$)** | 1,243 | 1,242 | 1,242 | 1,242 |
| **pH** | 9,25 | 9,24 | 9,28 | 9,26 |

Tablo 4.3. (Devam) Kontrol MF reçinesi ve farklı yükleme oranlarında sorbitol ile plastikleştirilmiş MF reçinelerinin fiziksel özelliklerinde meydana gelen değişimler

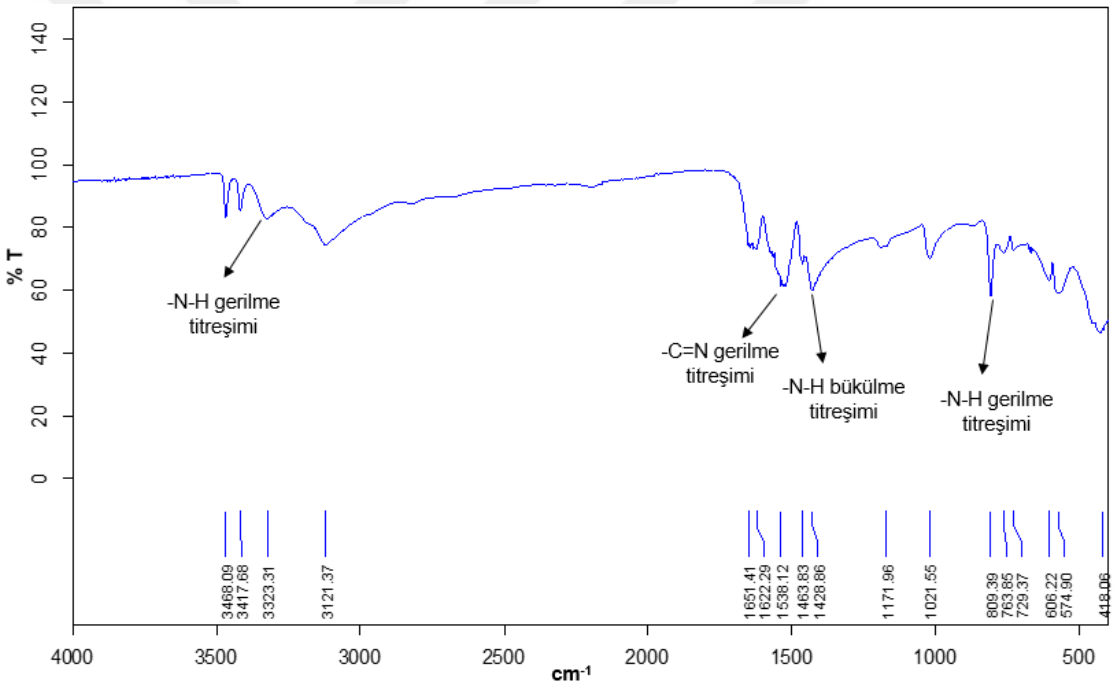
| Özellikler | Referans MF reçine | ‰ 2,5 Sorbitol içeren MF reçinesi | ‰ 4 Sorbitol içeren MF reçinesi | ‰ 6 Sorbitol içeren MF reçinesi |
|---|---|---|---|---|
| **Su Toleransı (10 gr reçine /x gr su)** | 10gr reçine/18gr su | 10gr reçine/17gr su | 10gr reçine/17gr su | 10gr reçine/17gr su |

Tablo 4.1 – Tablo 4.3 arasında görüldüğü gibi, kontrol MF reçinesi ile kıyaslandığında plastikleştirici türünden ve yükleme oranından bağımsız olarak plastikleştirici içeren MF reçinelerinin katı madde (%), viskozite, yoğunluk, pH ve su toleransı değerlerinde herhangi bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Endüstriyel olarak üretilen ve kağıt emprenyelendirilmesinde kullanılan MF reçinelerinin % katı madde miktarının %45-60 aralığında, viskozite değerinin 20-60 cPs aralığında, yoğunluğunun 1.220-1.250 g/cm$^3$ aralığında olması gerekmektedir. Bu sınır değerleri arasında olmayan reçineler emprenye aşamasında kullanılamamaktadır. Yüksek lisans tez çalışması kapsamında kullanılan plastifiyanlar ile plastikleştirilmiş MF reçinelelerinin verilen herhangi bir plastikleştirici yükleme oranında endüstriyel olarak yukarıda belirtilen fiziksel özellikler bakımından istenilen değerleri sergilemesi bu plastifiyanların MF reçineleri için kullanılabilirliğinin bir göstergesi olarak ele alınabilir. Tez çalışması kapsamında kullanılan plastikleştiriciler MF reçinelerine, MF reçinelerinin fiziksel özelliklerini değiştirmeden emprenye edilecek olan dekor kâğıtlarına esneklik kazandırmak için kullanılması tez çalışmasının en önemli amacını oluşturmaktadır. Bununla birlikte, MF reçinelerinin her 10 gramı başına 3 katı kadar maksimum su alma toleransına sahip olması gerekmektedir. Bu durum ahşap panellerin su absorbe etme yeteneklerinin dolaylı bir göstergesidir. Başka bir ifadeyle, MF reçinesi için kullanılan plastikleştiricilerin MF reçinelerinin su absorbe etme yeteneklerini iyileştirmemesi gerekmektedir. Elde edilen test sonuçları incelendiğinde (Tablo 4.1 – Tablo 4.3) kullanılan plastikleştiricilerin tamamının MF'nin su toleransı değerini artırmadığı tespit edilmiştir.

### 4.1.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analiz sonuçları

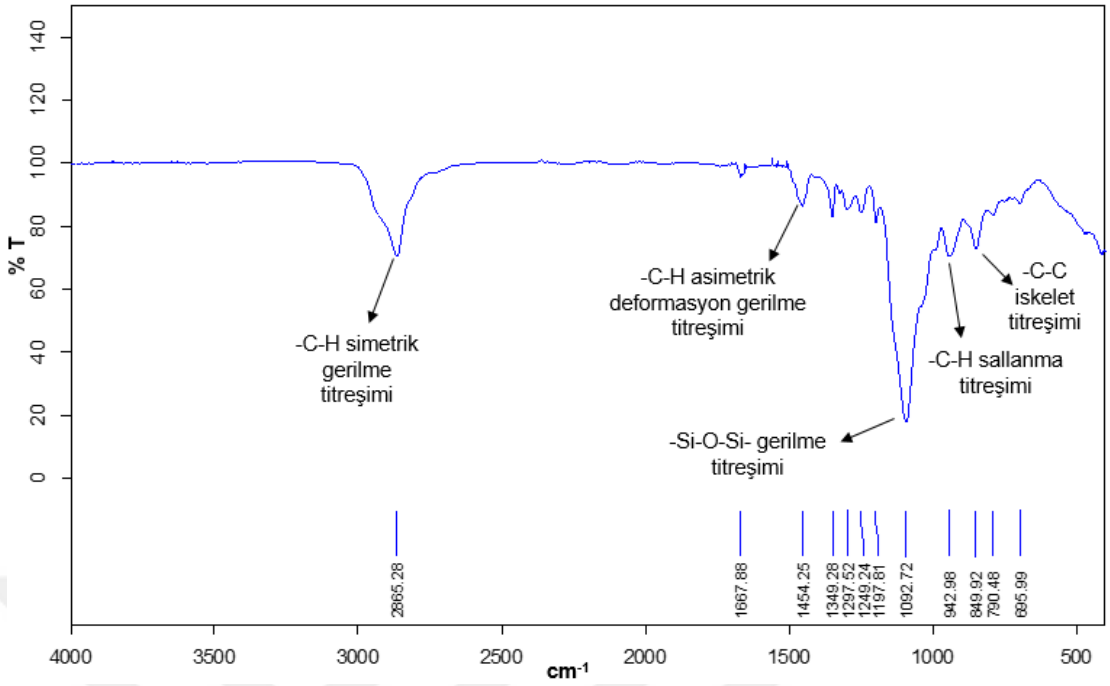
Melamin formaldehit reçineleri ile yüksek lisans tez çalışması kapsamında kullanılan plastikleştiriciler arasındaki muhtemel etkileşimleri incelemek için FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir.

Melamin formaldehit üretiminde kullanılan melaminin FTIR spektrumu Şekil 4.1'de gösterilmektedir. Şekil 4.1'de görüldüğü gibi, 3468 $cm^{-1}$, 3323 $cm^{-1}$ ve 809 $cm^{-1}$'de elde edilen absorpsiyon batları –NH gerilme titreşiminden ve 1538 $cm^{-1}$'de elde edilen absorpdiyon bantı ise - C=N gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır (Zhao ve diğ., 2005). 1428 $cm^{-1}$'de gelen pik ise –NH bükülme titreşimini göstermektedir. 460-850 $cm^{-1}$ bandı ise C-$NH_2$ grubu veya bükülme titreşim modları ile ilişkilendirilebilir (Zhao ve diğ., 2005).

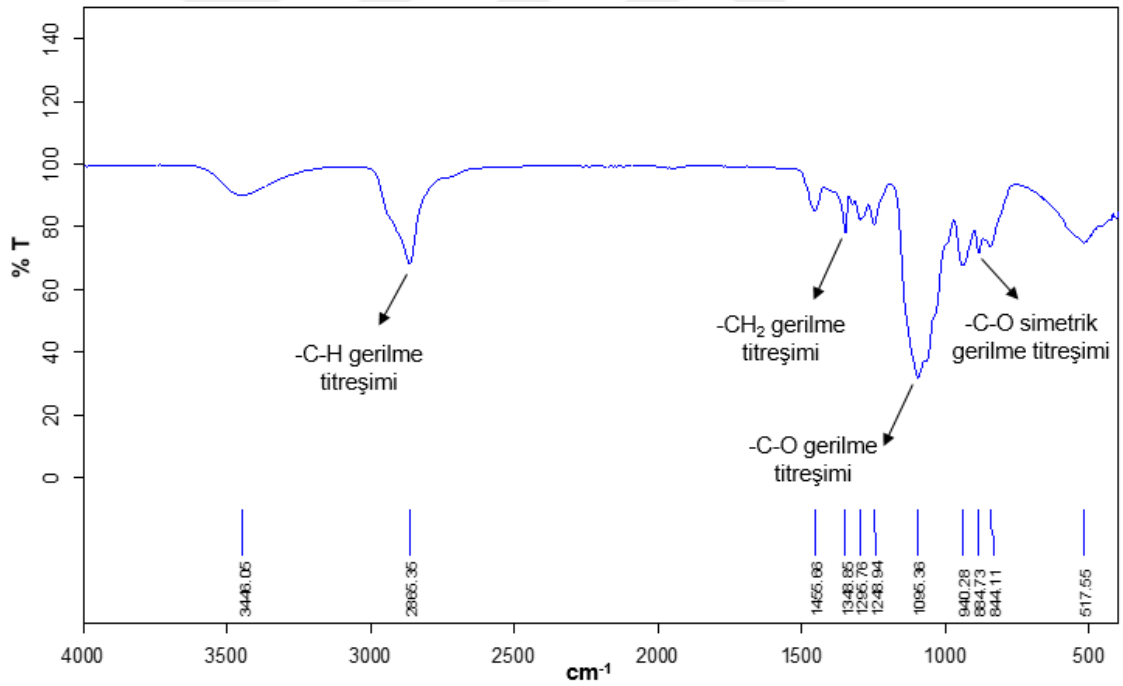



Şekil 4.1. Melaminin FTIR spektrumu

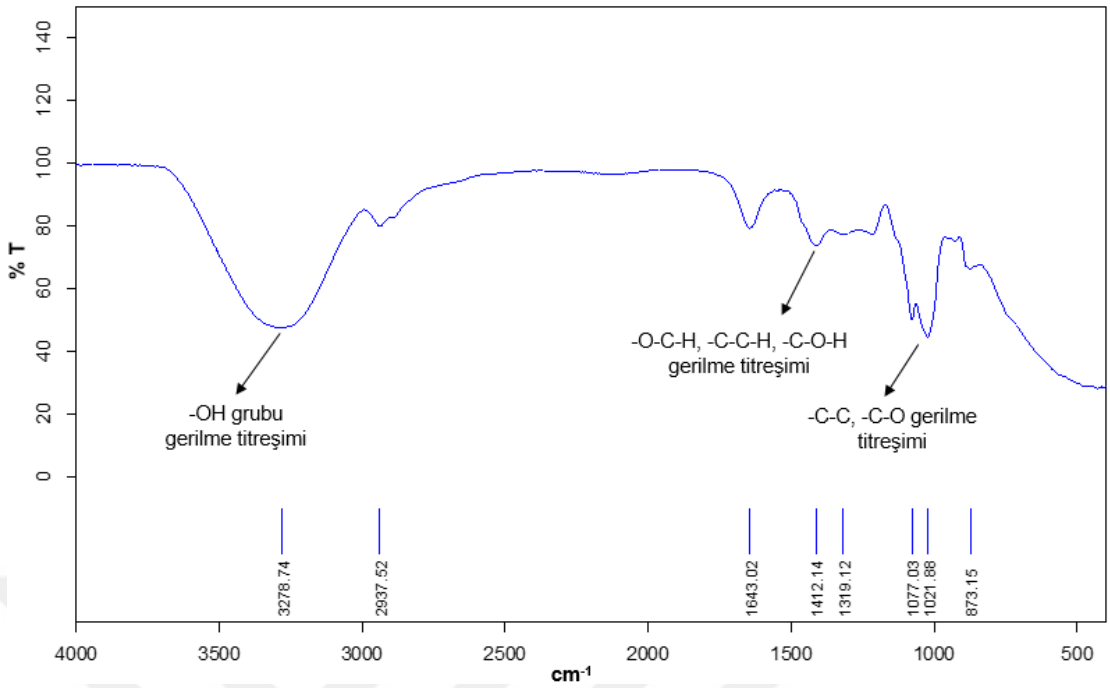
Şekil 4.2 – Şekil 4.4 arasında ise sırasıyla MF reçinesinin plastikleştirilmesinde kullanılan PEG-POSS, PEG-400 ve sorbitol için elde edilen FTIR spektrumları gösterilmektedir. FTIR spektrumlarından elde edilen spesifik absorpsiyon bantları ise Tablo 4.4'de özetlenmiştir.




Şekil 4.2. PEG-POSS'un FTIR spektrumu




Şekil 4.3. PEG-400'ün FTIR spektrumu




Şekil 4.4. Sorbitol'ün FTIR spektrumu

Şekil 4.2'den görüldüğü üzere, 1092 $cm^{-1}$'de konumlanan keskin pik POSS'un yapısında yer alan Si-O-Si grubundan kaynaklanan gerilme titreşimidir. Bununla birlikte, 2865 $cm^{-1}$'de ve 1454 $cm^{-1}$ ve 942 $cm^{-1}$'de elde edilen absorpsiyon bantları ise –CH titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.3'den görüldüğü gibi, PEG-400 için 2865 $cm^{-1}$ ve 1348 $cm^{-1}$'de keskin pikler elde edilmiştir. Bu pikler sırasıyla, -CH gerilme titreşiminden ve $-CH_2$ gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Şekil 4.4'te görüldüğü gibi bir poliol olan sorbitolün yapısında bulunan –OH grupları sorbitolün FTIR spektrumundan görüleceği üzere 3278 $cm^{-1}$'de konumlanmıştır. 1200-1480 $cm^{-1}$ arasında görülen abssorpsiyon bantları, -O-C-H, -C-C-H, C-O-H gruplarından kaynaklanmaktadır (Santanu ve diğ., 2011). Tüm plastikleştiriciler için elde edilen diğer absorpsiyon bantları Tablo 4.4'de gösterilmiştir.

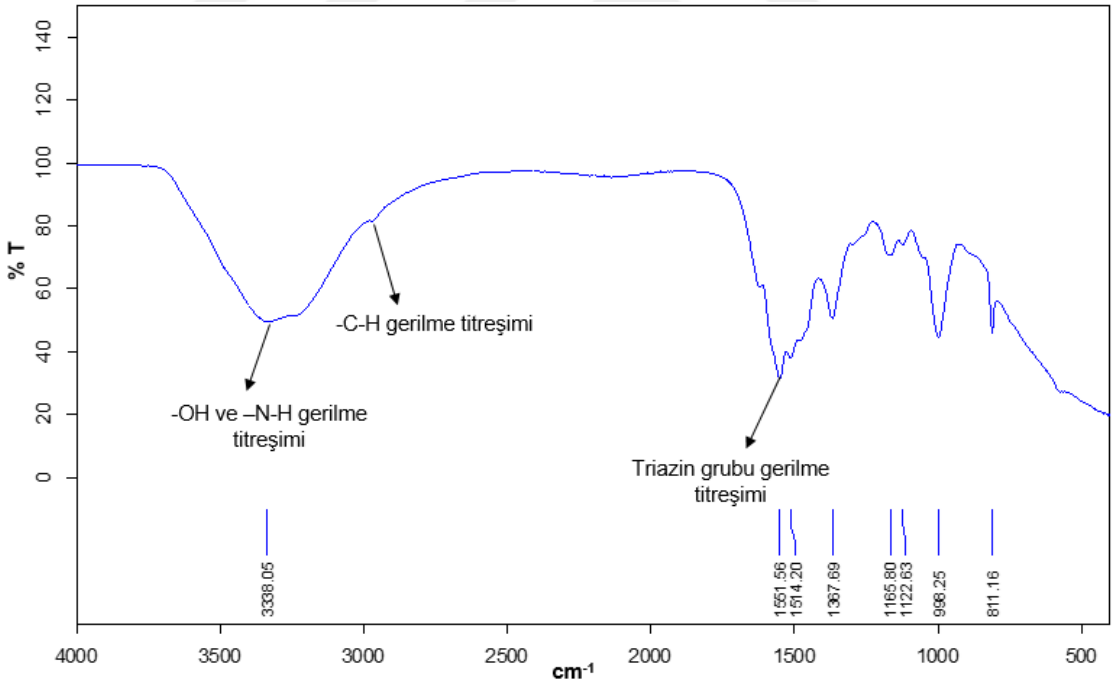
Tablo 4.4. PEG-POSS, PEG-400 ve sorbitol için elde edilen titreşim türleri

| Madde | Dalga Sayısı ($cm^{-1}$) | Titreşim Türü |
|---|---|---|
| PEG-400 | 2835-2880 | $CH_2$ simetrik gerilme titreşimi |
| | 2695-2775 | C-H gerilme titreşimi |
| | 1435-1470 | $CH_2$ simetrik deformasyon titreşimi |
| | 1405-1435 | C-H asimetrik deformasyon titreşimi |
| | 1355-1360 | C-H simetrik deformasyon titreşimi |
| | 1200-1350 | C-H deformasyon titreşimi |

Tablo 4.4. (Devam) PEG-POSS, PEG-400 ve sorbitol için elde edilen titreşim türleri

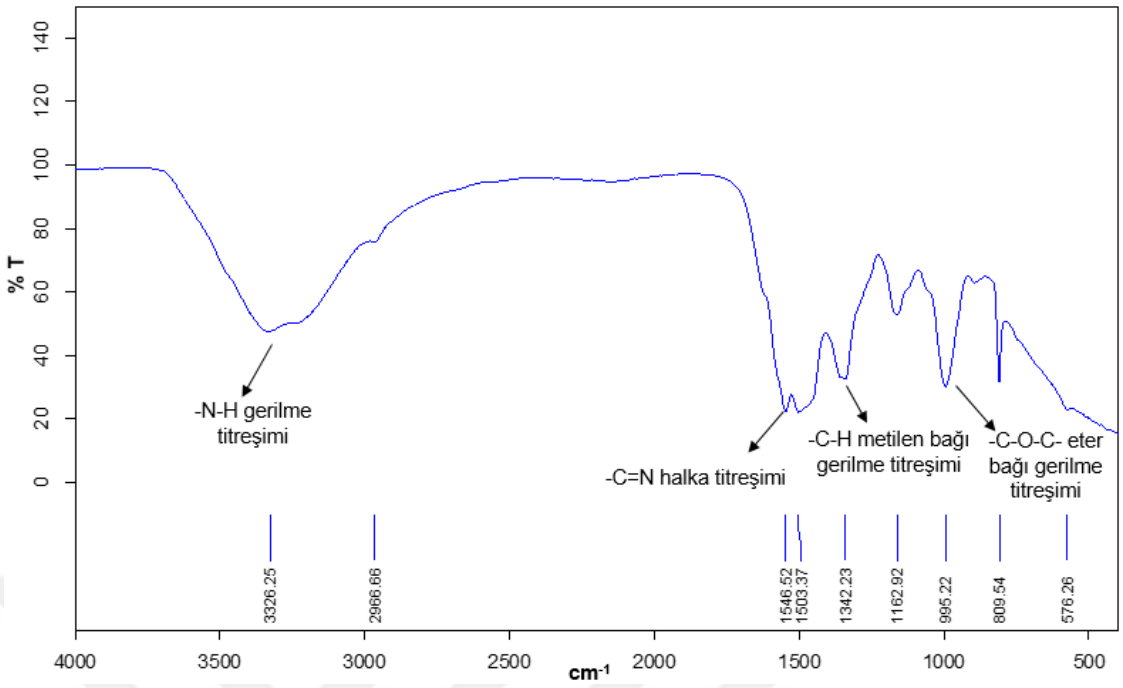
| Madde | Dalga Sayısı ($cm^{-1}$) | Titreşim Türü |
|---|---|---|
| PEG-400 | 1060-1150 | C-O gerilme titreşimi |
| | 1085-1125 | C-O gerilme titreşimi |
| | 820-1140 | C-O simetrik gerilme titreşimi |
| PEG-POSS | 2840-2960 | C-H simetrik gerilme titreşimi |
| | 1440-1465 | C-H asimetrik deformasyon titreşimi |
| | 1325-1440 | C-H sallanma titreşimi |
| | 1165-1225 | C-H iskelet titreşimi |
| | 1030-1110 | Si-O-Si gerilme titreşimi |
| | 830-960 | C-H sallanma titreşimi |
| | 790-840 | C-C iskelet titreşimi |
| | 735-745 | C-C iskelet titreşimi (sallanma) |
| | 610-690 | C-H dalgalanma titreşimi |
| Sorbitol | 900-1150 | C-C, C-O gerilme titreşimi |
| | 3000-3500 | -OH grubu |
| | 1200-1480 | O-C-H, C-C-H, C-O-H gerilme titreşimi |

Şekil 4.5'de melamin formaldehit reçinesinin FTIR spektrumu gösterilmektedir.




Şekil 4.5. MF reçinesinin FTIR spektrumu

3338 $cm^{-1}$'de görülen karakteristik absorpsiyon bandı –OH ve birincil alifatik aminlerdeki –NH gruplarının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır (Şekil 4.5). 2996 $cm^{-1}$'de görülen bant –CH gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. 1551 $cm^{-1}$'de görülen keskin pik ise triazin grubunu göstermektedir (Wang ve diğ., 2012).

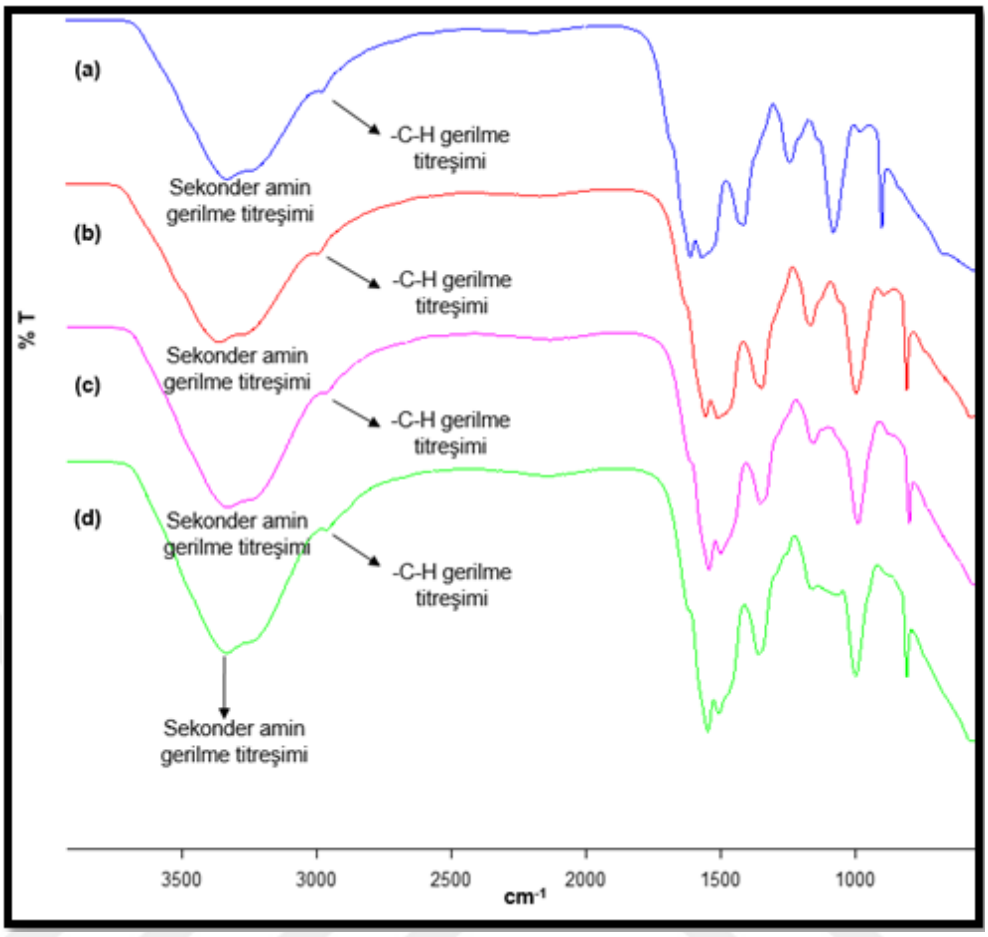



Şekil 4.6. Plastikleştirici içermeyen referans melamin formaldehit reçinesi ve emprenye katkı kimyasalları

Şekil 4.6 ise plastikleştirici içermeyen fakat emprenye yardımcı kimyasalları (antidust gibi) ilave edilmiş MF reçinesinin FTIR spektrumunu ve Şekil 4.7 ise plastikleştirici ve emprenye yardımcı kimyasallarını içeren MF reçinesinin oda sıcaklığında elde edilmiş FIR spektrasını göstermektedir.

Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de görüldüğü gibi, metilolmelamininden kaynaklanan pik 3326 $cm^{-1}$ civarında görülmektedir ve sekonder aminin gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. 2966 $cm^{-1}$'deki pik ise metilol grubunun -C-H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. –C=N halka titreşimi 1500-1550 $cm^{-1}$'de gözlemlenmiştir. 1342 $cm^{-1}$'deki absorpsiyon bandı ise metilendeki C-H eğilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. 1150-1190 $cm^{-1}$ arasındaki absorpsiyon bantları, alifatik -C-N titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1162 $cm^{-1}$ görülen tepe noktası eter grubunun gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. Triazin halkasının bükülme titreşimi 809 $cm^{-1}$'de bulunmuştur.

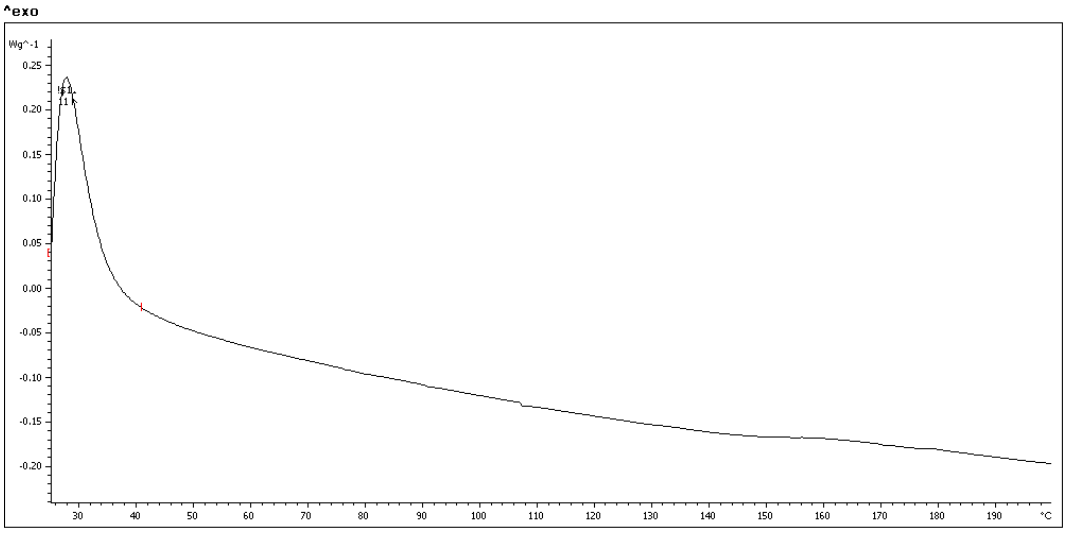
Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'dan görüleceği üzere, hem emprenye yardımcı kimyasallarının hem de plastikleştiriclerin ilavesi sonucu MF reçinesi için elde edilen karakteristik absorbsiyon bantlarında herhangi bir kayma ya da yeni bir pik oluşumu tespit edilmemiştir. Bu bulgular, MF reçinesi - plastikleştiriciler ve MF reçinesi – emprenye yardımcı kimyasalları arasında oda sıcaklığında yapılan karıştırma sonucu herhangi bir kimyasal etkileşim olmadığını göstermektedir.



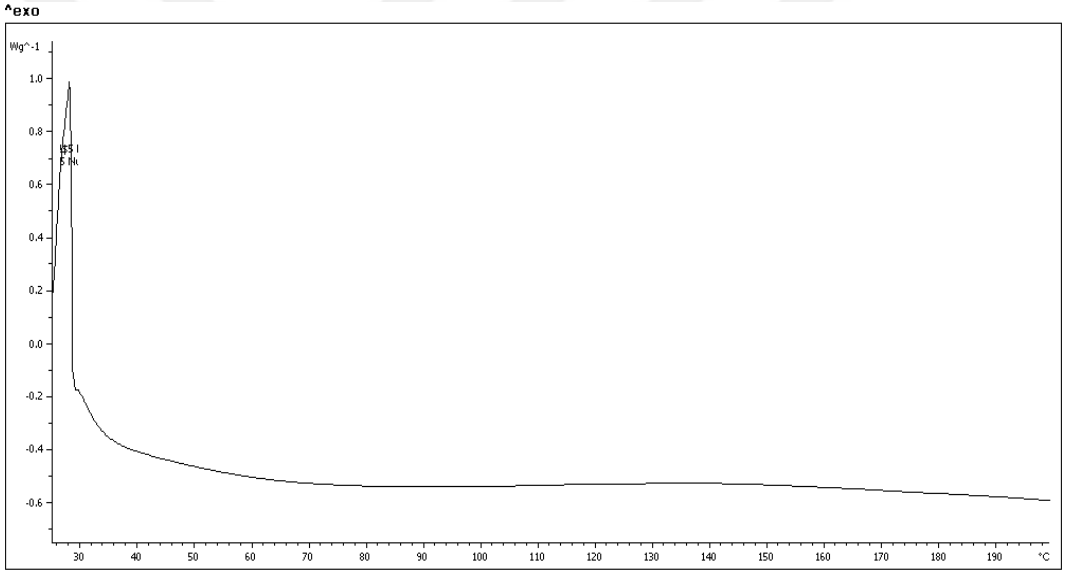

Şekil 4.7. Emprenye katkı kimyasalları ve farklı plastikleştiriciler ile plastikleştirilmiş MF reçinesinin FTIR spektrası; (a) emprenye yardımcı kimyasalları içeren MF reçinesi, (b) ‰ 4 PEG-POSS içeren MF reçinesi, (c) ‰ 4 PEG-400 içeren MF reçinesi, (d) ‰ 4 sorbitol içeren MF reçinesi

### 4.1.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) sonuçları

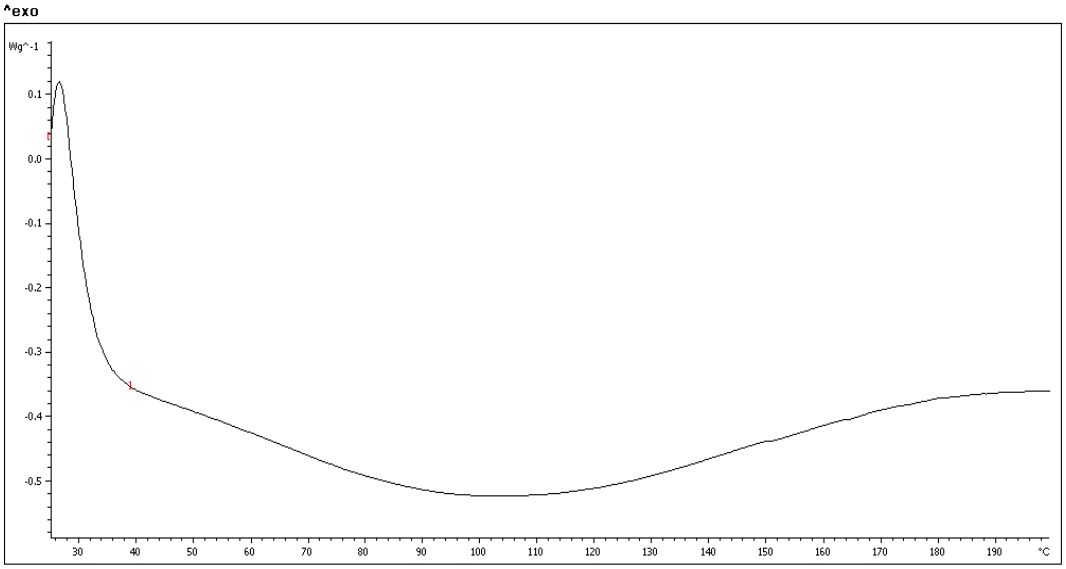
Melamin, melamin formaldehit, PEG-POSS, PEG-400 ve sorbitolün DSC termogramları Şekil 4.8 – Şekil 4.11 arasında gösterilmektedir. Şekil 4.8 – Şekil 4.10'da görüldüğü üzere melamin, PEG-POSS ve PEG-400 25-200°C aralığıda herhangi bir ısıl geçiş sergilememiştir.




Şekil 4.8. Melaminin DSC termogramı

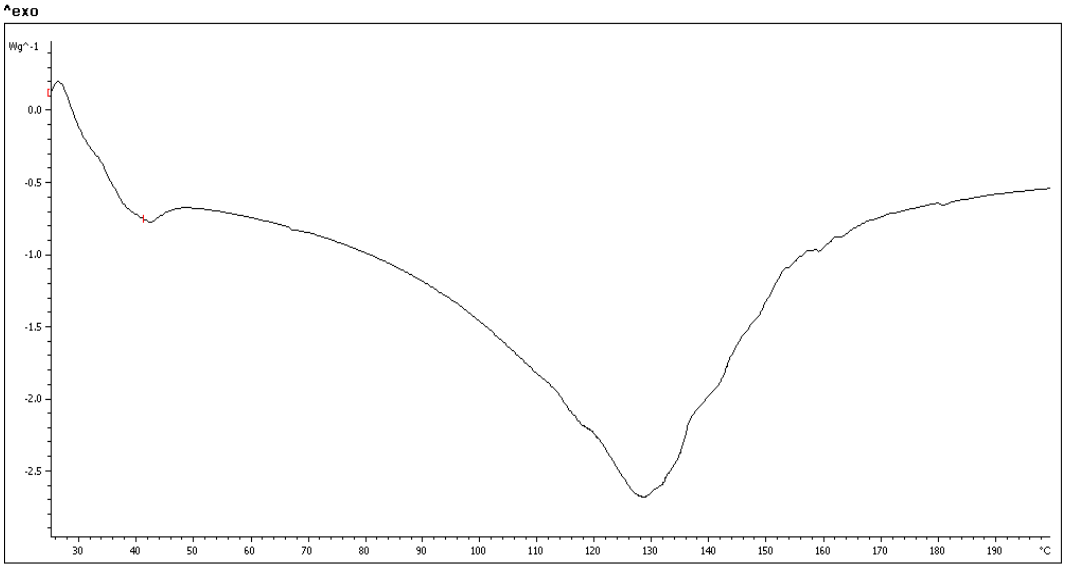



Şekil 4.9. PEG-POSS'un DSC termogramı

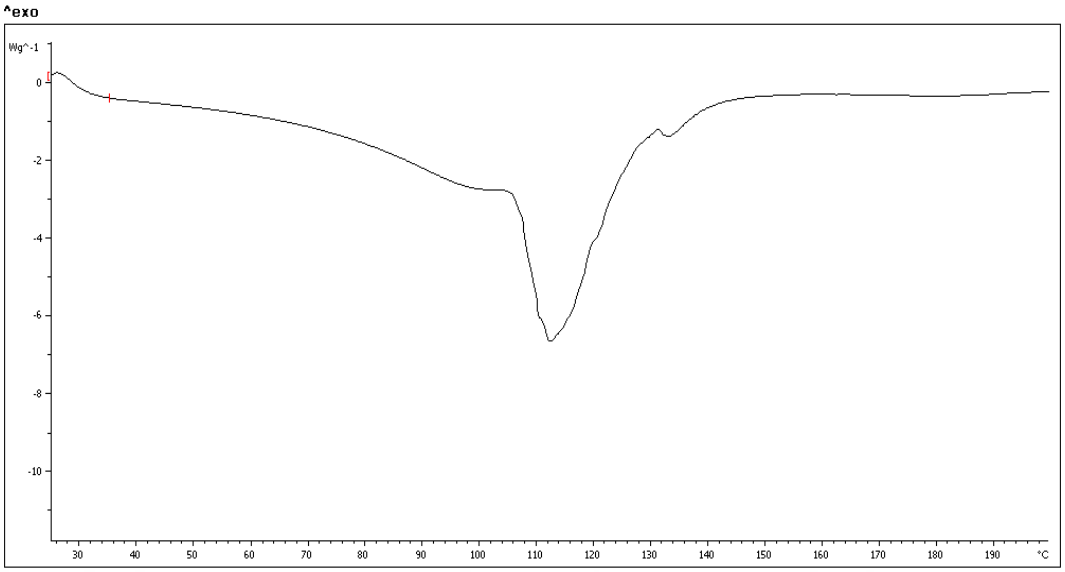



Şekil 4.10. PEG-400'ün DSC termogramı

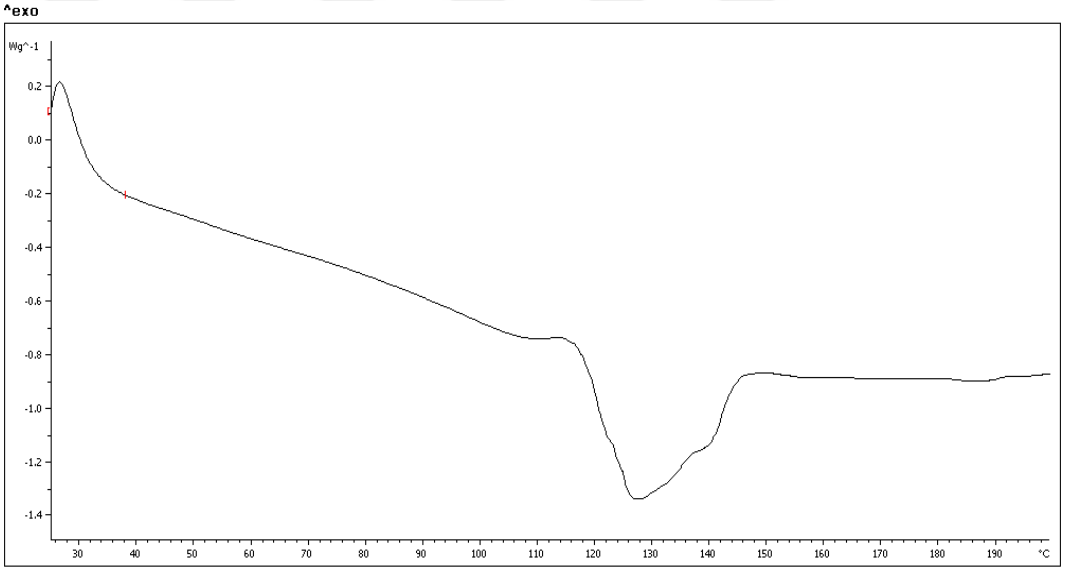
Şekil 4.11'den görüleceği üzere, sorbitolün 40 – 180°C aralığında bir erime endotermi verdiği görülmektedir. Sorbitol üretim prosesine bağlı olarak farklı kristalin türlerine sahiptir. Literatürde, sorbitolün 57°C'de alfa kristallerinin neden olduğu erime endotermine ve 95-105°C aralığında ise gama kristallerinin sebep olduğu erime pikine sahip olduğu ifade edilmiştir (TA Instruments, 2018). Yüksek lisans tez çalışmasında kullanılan sorbitolün bu bilgiler ışığında polimorfik bir yapıda olduğu söylenebilir.



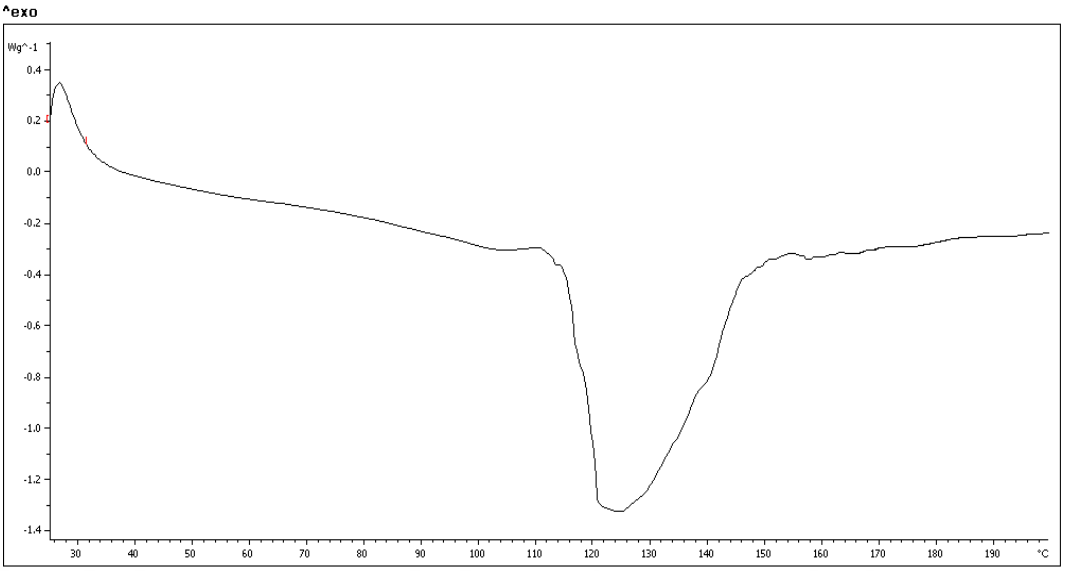

Şekil 4.11. Sorbitolün DSC termogramı




Şekil 4.12. ‰4 PEG-POSS içeren MF reçinesinin DSC termogramı

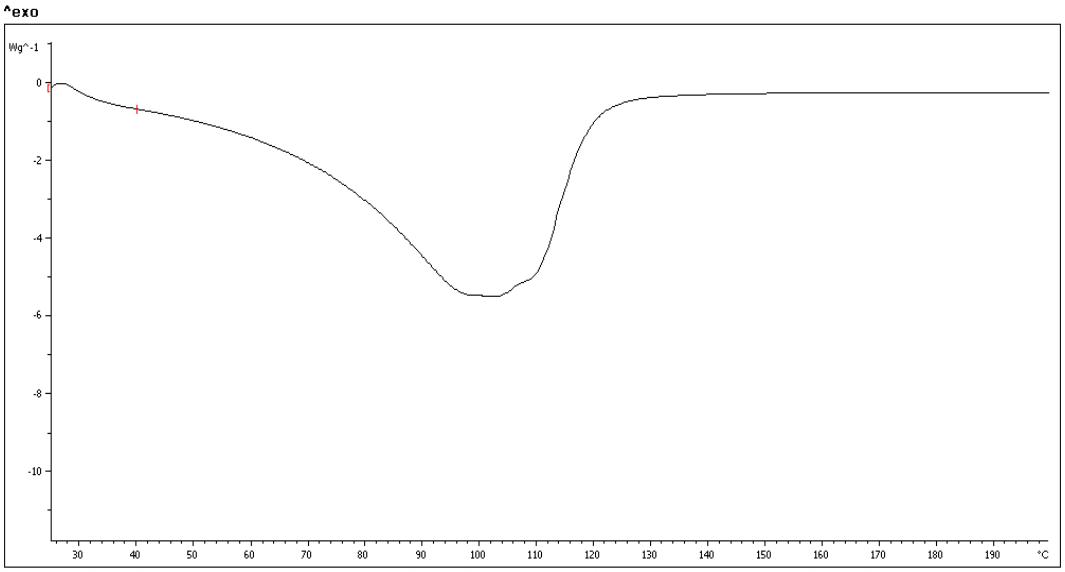



Şekil 4.13. ‰4 PEG-400 içeren MF reçinesinin DSC termogramı

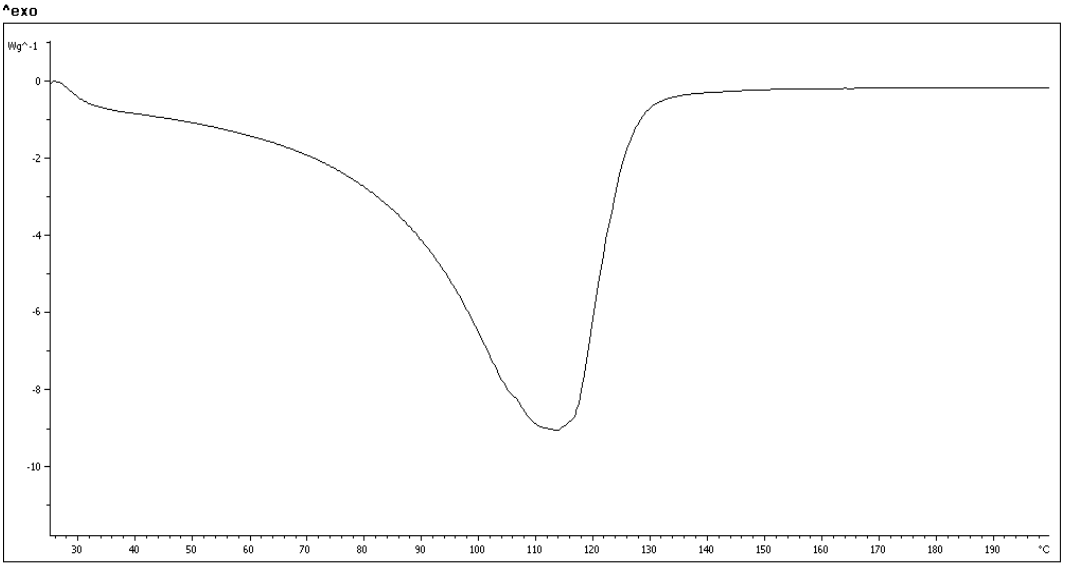



Şekil 4.14. ‰4 sorbitol içeren MF reçinesinin DSC termogramı

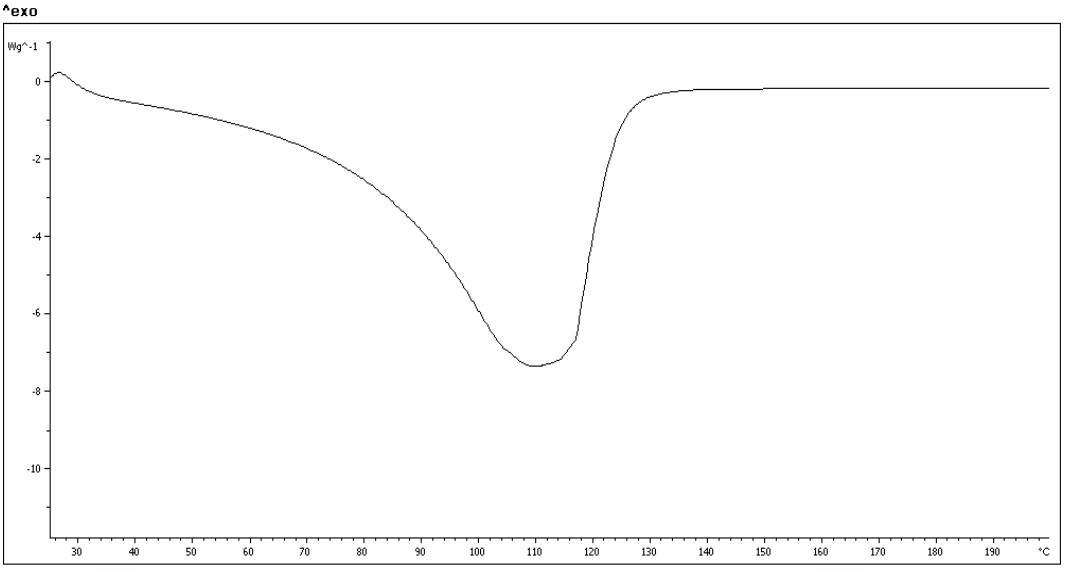
Şekil 4.12 – Şekil 4.14 arasında sırasıyla ‰4 oranında PEG-POSS, PEG-400 ve sorbitol içeren MF reçinesinin DSC termogramları görülmektedir. Şekil 4.12 – Şekil 4.14'ten de görüleceği üzere, plastifiyan türünden bağımsız olarak plastikleştirici varlığında MF reçineleri için herhangi bir ekzoterm elde edilmediği bir başka ifadeyle çapraz bağlanma reaksiyonlarının gerçekleşmediği görülmektedir. Aksine, plastikleştirici içeren tüm MF karışımlarında $100^0$ C civarında başlayan erime endotermleri görülmektedir. Elde edilen bu bulgular, erime endotermlerinin ortamda bulunan suyun buharlaşmasından kaynaklandığını ve çapraz bağlanmayı gösteren ekzotermleri gölgelemesi ile açıklanabilir (Zorba ve diğ., 2008). Ortamda bulunan su, reçine sentezi sırasında meydana gelen kondenzasyon tepkimelerinden kaynaklanmaktadır. Benzer bulgular, plastikleştirici içermeyen bununla birlikte emprenye yardımcı kimyasallarını içeren MF reçinesi (Şekil 4.15) ve hem plastikleştirici hem de emprenye yardımcı kimyasallarını içeren MF reçineleri için de elde edilmiştir (Şekil 4.16 - Şekil 4.18). Bunlara ilaveten, metiolmelaminin kısmen de olsa çapraz bağlanma reaksiyonuna girmemiş olması da DSC analizi sonucu elde edilen DSC eğrilerin herhangi bir ekzoterm elde edilememiş olmasının bir göstergesi olarak kabul edilebilir (Wang ve diğ., 2012).



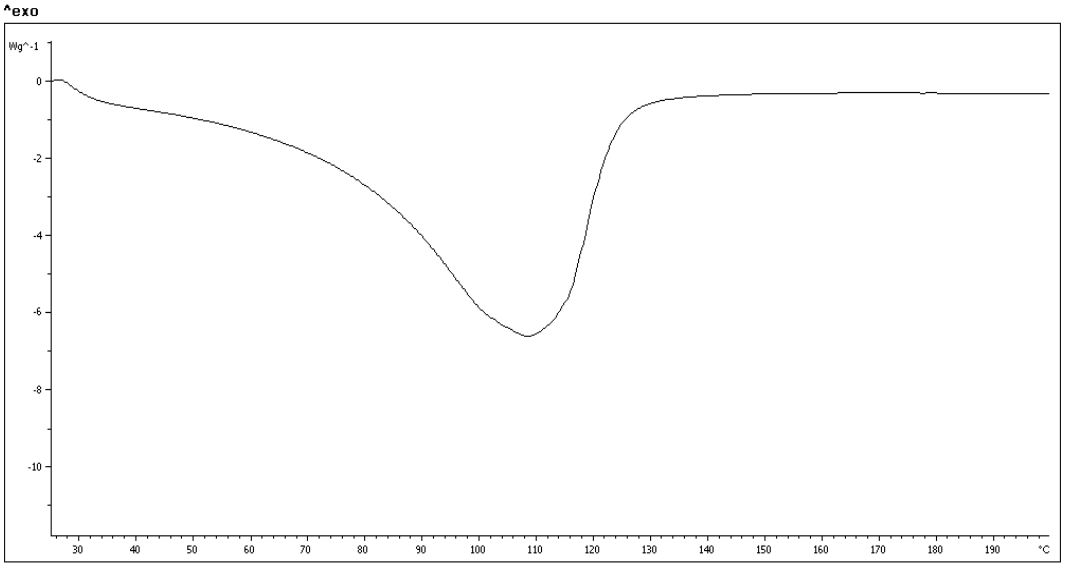

Şekil 4.15. Emprenye yardımcı kimyasalları içeren MF reçinesinin DSC termogramı




Şekil 4.16. ‰4 PEG-POSS ile plastikleştirilmiş emprenye yardımcı kimyasalları içeren MF reçinesinin DSC termogramı




Şekil 4.17. ‰4 PEG-400 ile plastikleştirilmiş emprenye yardımcı kimyasalları içeren MF reçinesinin DSC termogramı




Şekil 4.18. ‰4 sorbitol ile plastikleştirilmiş emprenye yardımcı kimyasalları içeren MF reçinesinin DSC termogramı

### 4.1.3. Reoloji analiz sonuçları

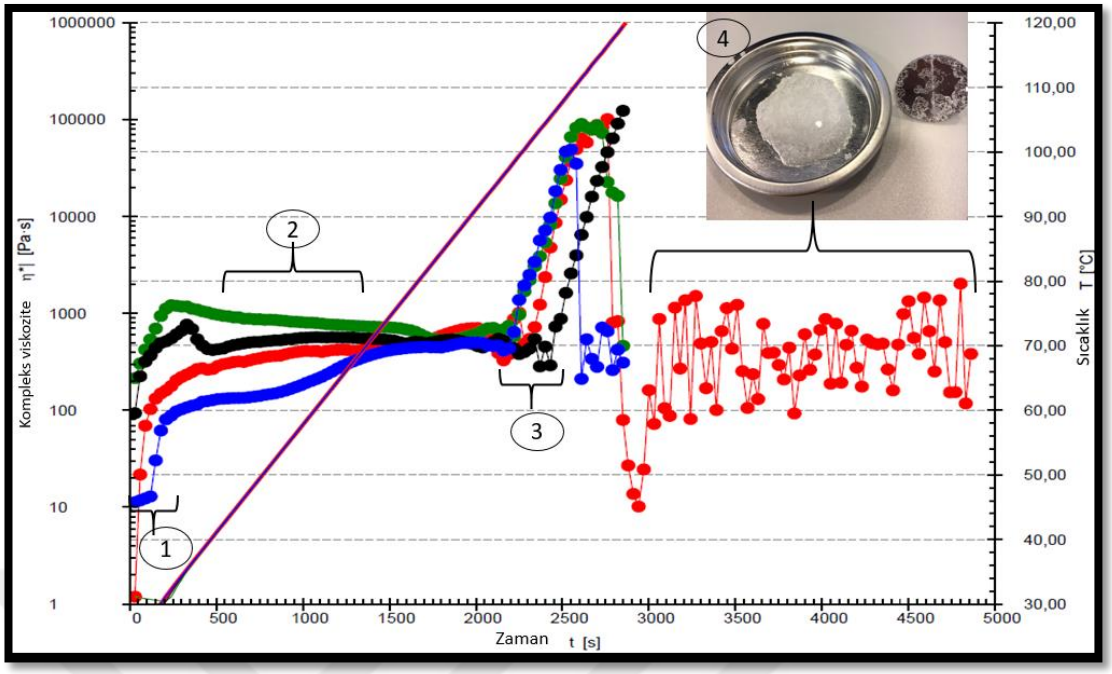
Hazırlanan plastikleştirilmiş MF reçinelerinin ve kontrol reçinesinin kompleks viskozite, depo modülü ve kayıp modül değerleri reoloji analizleri ile belirlenmiştir. Reoloji analizleri için ‰4 plastikleştirici içeren reçineler baz alınmıştır.

Termoset reçinelerin reolojik özellikleri düşük eriyik termoplastik katıdan düşük viskoziteli sıvıya, jel yapıya ve daha sonra pek bir katıya kadar değişim gösterir. Bundan dolayı, başarılı bir proses için özellikler son derece önem arz etmektedir.

Yapısal laminantlarda reçinenin akış özellikleri; porozite, proses ekonomisi ve pişirilen kısmın boyutsal kararlılığını etkilemektedir.

Şekil 4.19'dan görüleceği üzere, kompleks viskozite grafiklerinden elde edilen sıfır kayma viskoziteleri (zero shear viscosity) referans MF reçinesi için ve ‰4 sorbitol ile plastikleştirilmiş MF reçinesinden daha yüksek değerler sergilerken, bu durum PEG-POSS ve PEG-400 varlığında oldukça düşük değerlere kaymıştır. Diğer bir değişle, referans MF reçinesi ve ‰4 sorbitol ile plastikleştirilmiş MF reçinesinin vizkozitesi PEG-POSS ve PEG-400 ile plastikleştirilenlerle kıyaslandığında çalışılan koşullarda son derece yüksektir. 1 numara ile gösterilen bölgede, kompleks viskozitenin zamanla arttığı görülmektedir. Bu durum, MF reçinesinin içermiş olduğu suyun ortamdan uzaklaşması ile açıklanabilir. 2 numaralı bölgede ise kontrol MF reçinesi hariç, PEG-400, sorbitol ve PEG-POSS ile plastikleştirilmiş MF reçinelerinin kompleks viskozite değerlerinin zamanla çok fazla değişmediği ya da nispi artışlar sergilediği görülmektedir. Bu durum, zamanla kayma kalınlaşması davranışının belirgin bir göstergesidir. Bununla birlikte, Şekil 4.19'da gösterilen 3 numaralı bölgede tüm MF reçinelerinin kompleks viskozite değerlerinde kayda değer artışlar gözlemlenmiştir. Bu durum, MF reçinelerinin çapraz bağlanmaya başladığını ve bundan dolayı polimer zincirlerinin akmaya karşı daha fazla direnç göstermelerinden kaynaklanmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla birlikte ise (>105°C) kompleks viskozite değerlerinde meydana gelen keskin azalmalar çapraz bağlı yapıların deforme olmaya başlaması ile açıklanabilir. Genel bir değerlendirme yapılacak olursa, çapraz bağlanma reaksiyonları öncesinde plastikleştirilen MF reçinelerinin MF reçinesi ile kıyaslandığında daha düşük kompleks viskozite değerleri sergilediği tespit edilmiştir. PEG-POSS ve PEG-400 varlığında kompleks viskozite değerlerinde meydana gelen azalmalar emprenye edilecek dekor kağıtlarının yüzeylerinin daha erken sürede kaplanacağı göz önüne alındığında önemli bir bulgu olarak dikkat çekmektedir.

Tablo 4.19'da kontrol MF reçinesi ve ‰4 PEG-POSS, PEG-400 ve sorbitol ile plastikleştirilen MF reçineleri için çapraz bağlanmanın başlaması için gerekli olan süre ve sıcaklık değerleri gösterilmektedir. Tablo 4.10'den görüleceği üzere, kontrol MF reçinesi ile kıyaslandığında PEG-POSS ve PEG-400 ile plastikleştirilen MF reçinelerin daha erken sürede çapraz bağlanmaya başladığı görülmektedir. Bu durum, üretim hızının artması bakımından önem arz etmektedir. Sorbitol ile plastikleştirilen MF reçinesi için ise bu eğilim, hem daha uzun bir sürede çapraz bağlanmaya başlaması hem de çapraz bağlanmanın daha geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşmesi bakımından tersine dönmüştür.



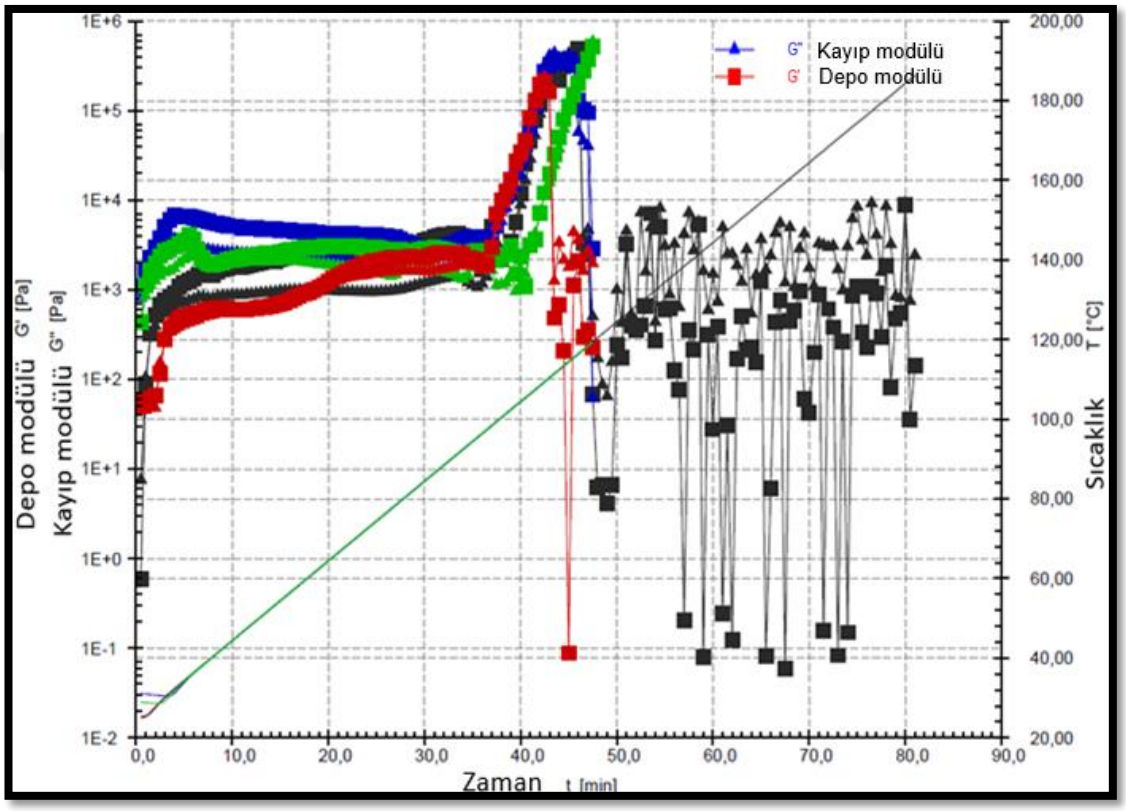

Şekil 4.19. Kontrol MF reçinesi ve ‰ 4 plastikleştirici içeren MF reçinelerinin kompleks viskozite değerlerinin sıcaklık ve zamanla değişimi: (yeşil renk): referans MF reçinesi (siyah renk): Sorbitol ile plastikleştirilmiş MF reçinesi, (kırmızı renk): PEG-POSS ile plastikleştirilmiş MF reçinesi, (mavi renk): PEG-400 ile plastikleştirilmiş MF reçinesi

Tablo 4.5. Kontrol MF reçinesi ve ‰ 4 oranında plastikleştirici içeren MF reçinelerinin çapraz bağlanmaya başladığı ve sıcaklık ve zaman değerleri

| Reçine | t (s) | Çapraz bağlanma sıcaklığı (°C) | |
|---|---|---|---|
| | | $T_o$ | $T_f$ |
| Referans MF reçinesi | 2223 | 72,0 | 98,5 |
| PEG-POSS - MF reçinesi | 2166 | 68,8 | 96,6 |
| PEG-400 - MF reçinesi | 2175 | 70,0 | 96,9 |
| Sorbitol - MF reçinesi | 2435 | 68,4 | 105,6 |

Şekil 4.20'de kontrol MF reçinesi ve plastikleştirilen MF reçineleri için reoloji analiz testlerinden elde edilen depo modülü (G') ve kayıp modül (G'') değerleri gösterilmektedir. Şekil 4.20'den görüleceği üzere, kontol MF reçinesi için çapraz bağlanmanın başladığı noktaya kadar depo modülünün kayıp modülünden daha yüksek olduğu görülmektedir. Benzer bir trend PEG-POSS ile plastikleştirilen MF reçinesi için de görülmektedir. bununla birlikte, PEG-400 ve sorbitol ile plastikleştirilen MF reçineleri için depo ve kayıp modül değerleri arasında belirgin farklılık tespit edilmemiştir.

Çaprazlama geçiş noktası (G'/G'') polimer eriyiklerinin molekül ağırlığı hakkında kalitatif bir kıyaslama şansı tanımakla beraber eriyiklerin gevşeme sürelerinin de bir ölçütüdür. Polimerler polimerin yapısına bağlı olarak belirli frekans sonrasında zincirlerin gevşemesi ile beraber viskoz (sıvı gibi) karakter sergilemektedir. Zincirlerin gevşeme süresi polimerlerin molekül ağırlığını kıyaslama açısından fikir sahibi olabilme şansı tanımaktadır (Dealy ve diğ., 2006). Şekil 4.20'den elde edilen verilerden, PEG-400 ve sorbitol ile plastikleştirilen MF reçinelerinin daha hızlı gevşeme sergilediği söylenebilir.




Şekil 4.20. Kontrol MF reçinesi ve ‰ 4 plastikleştirici içeren MF reçinelerinin depo ve kayıp modül değerlerinin sıcaklık ve zamanla değişimi: (mavi renk): referans MF reçinesi (yeşil renk): Sorbitol ile plastikleştirilmiş MF reçinesi, (kırmızı renk): PEG-400 ile plastikleştirilmiş MF reçinesi, (siyah renk): PEG-POSS ile plastikleştirilmiş MF reçinesi

### 4.2. MF reçineleri ile emprenyelendirilmiş dekor kâğıtlarının test sonuçları

Yüksek lisans tez çalışmasının bu bölümünde MF kontrol reçinesi ve plastikleştirilmiş MF reçineleri ile emprenye edilmiş dekor kâğıtlarının özelliklerindeki değişimler tartışılmıştır.

### 4.2.1. Kalınlık analizi test sonuçları

Dekor kâğıtlarının her bir yüzü 45'şer saniye boyunca MF kontrol reçinesi ve plastikleştirilmiş MF reçinelerine daldırılmış ve dekor kâğıt yüzeylerinin ne kadar reçine ile kaplandığı kalınlık ölçümleri ile belirlenmiştir. Analizler 7'şer örnek için ve dekor kâğıtlarının farklı noktalarından ölçümler yapılarak gerçekleştirilmiş ve ortalama değerler kaydedilmiştir. Elde edilen bulgular, Tablo 4.6 – Tablo 4.8 arasında verilmiştir.

Kontrol MF reçinesi ile kaplanan emprenye kâğıdının 156,2 µm olan kalınlık değeri plastikleştirici türünden bağımsız olarak verilen herhangi bir plastikleştirici yükleme oaranında daha yüksek değerler sergilemiştir. Bununla birlikte, plastikleştirici yükleme oranlarının artmasıyla birlikte emprenye edilmiş dekor kâğıtlarının yüzeylerinde biriken MF reçine miktarı da artmıştır. MF reçinelerinin reolojik özellikleri incelendiğinde kompleks viskozite değerleri sırasıyla (Kontrol MF reçinesi>sorbitol>PEG-POSS>PEG-400) azalmaktadır. Plastikleştirici varlığında MF reçinesinin akış özellikleri iyileştiği için emprenye edilen dekor kâğıtlarının yüzeyini daha fazla kapladığı düşünülmektedir. Bununla birlikte, plastikleştirilen MF reçineleri arasında bir kıyaslama yapılacak olursa, sorbitol ile plastikleştirilen MF reçenesinin dekor kâğıtları yüzeyinde daha fazla yayıldığı görülmektedir. Bu durum, sorbitol içeren MF reçinesinini dekor kâğıtlarının göznekli yapısına daha hızlı penetre olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 4.6. PEG-POSS ile plastikleştirilmiş MF reçinesi ile emprenyelendirilen desen kağıtlarının kalınlık değişimleri

| Örnek adı | Kalınlık (µm) |
|---|---|
| Kontrol MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 156,2 |
| ‰2,5 PEG-POSS içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 157,6 |
| ‰4 PEG-POSS içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 159,8 |
| ‰6 PEG-POSS içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 160,2 |

Tablo 4.7. Sorbitol ile plastikleştirilmiş MF reçinesi ile emprenyelendirilen desen kağıtlarının kalınlık değişimleri

| Örnek adı | Kalınlık (µm) |
|---|---|
| Kontrol MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 156,2 |
| ‰2,5 Sorbitol içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 160,8 |
| ‰4 Sorbitol içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 161,0 |
| ‰6 Sorbitol içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 162,3 |

Tablo 4.8. PEG-400 ile plastikleştirilmiş MF reçinesi ile emprenyelendirilen desen kağıtlarının kalınlık değişimleri

| Örnek adı | Kalınlık (µm) |
|---|---|
| Kontrol MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 156,2 |
| ‰2,5 PEG-400 içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 156,3 |
| ‰4 PEG-400 içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 157,5 |
| ‰6 PEG-400 içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 158,0 |

### 4.2.2. Gramaj analizi sonuçları

Dekor kâğıtlarının yüzeyleri kontrol MF reçinesi ve plastikleştirilen MF reçineleri ile kaplandıktan sonra örnekler kürlendirilmiş ve ağırlık ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bulgular, Tablo 4.9'da verilmiştir. Tablo 4.9'dan görüleceği gibi, plaatikleştirilen MF reçinesi ile emprenye edilmiş dekor kağıtlarının kontrol MF reçinesi ile emprenye edilenlerle kıyaslandığında daha yüksek değerler sergilediği görülmektedir. Elde edilen bu veriler, Bölüm 4.2.1'deki kalınlık ölçüm sonuçları ile örtüşmektedir. Dekor kâğıtlarının yüzeyi ne kadar fazla MF reçinesi ile kaplanırsa ağırlıkları da o ölçüde artmıştır. Gramajı en yüksek dekor kâğıdı ‰6 sorbitol ile plastikleştirilen MF reçinesi ile emprenye edilmiş dekor kâğıdında tespit edilmiştir. Elde edilen bulgular, kalınlık test sonuçları ile örtüşmektedir. Ayrıca, plastikleştiricilerin MF reçinelerinin yoğunluk

değerlerini etkilemediği Bölüm 4.1'de gösterilmiştir. Dolayısıyla, örneklerin gramaj farklılıklarına yoğunluğun herhangi bir etkisi bulunmamaktadır.

Tablo 4.9. Kontrol MF reçinesi ve plastikleştirici içeren MF reçineleri ile emprenyelendirilen desen kağıtlarının ağırlık değişimleri

| Örnek adı | Gramaj (g) |
|---|---|
| Kontrol MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 157,7 |
| ‰2,5 PEG-POSS içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 158,4 |
| ‰4 PEG-POSS içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 159,9 |
| ‰6 PEG-POSS içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 160,3 |
| ‰2,5 Sorbitol içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 159,6 |
| ‰4 Sorbitol içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 161,6 |
| ‰6 Sorbitol içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 161,8 |
| ‰2,5 PEG-400 içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 158,5 |
| ‰4 PEG-400 içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 159,2 |
| ‰6 PEG-400 içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 159,8 |

### 4.2.3. Rutubet analiz sonuçları

Dekor kâğıtlarının yüzeyleri kontrol MF reçinesi ve plastikleştirilen MF reçineleri ile kaplandıktan sonra örnekler kürlendirilmiş ve etüvde 5 dakika 160°C bekletildikten sonra rutubet içerikleri belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.10'da verilmiştir.

Tablo 4.10'dan görüleceği üzere, kontrol MF reçinesi ile emprenye edilmiş dekor kâğıdının %5 olan nem içeriği plastikleştirici türünden bağımsız olarak plastikleştirilen MF reçinesi ile emprenye edilmiş dekor kâğıtlarında daha düşük değerler sergilemiştir. Bununla birlikte, plastikleştirici yükleme oranının artması da bu değerlerin daha düşmesine neden olmuştur. En düşük nem içeriği ‰6 PEG-400 içeren MF reçinesi kaplı desen kâğıdında elde edilmiştir. Endsütriyel olarak emprenye edilen desen kağıtlarının %3,5 - %5 aralığında olması istenmektedir. Elde edilen

veriler yüksek lisans tez çalışması kapsamında kullanılan plastikleştiricilerin MF reçinelerinin endüstriyel panel kaplama uygulamalarında kullanılabilir olduğunun bir başka göstergesidir.

Tablo 4.10. Kontrol MF reçinesi ve plastikleştirici içeren MF reçineleri ile emprenyelendirilen desen kâğıtlarının rutubet yüzdeleri

| Örnek adı | Rutubet (%) |
|---|---|
| Kontrol MF reçinesi kaplı dekor kağıdı | 5,0 |
| ‰2,5 PEG-POSS içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 4,8 |
| ‰4 PEG-POSS içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 4,6 |
| ‰6 PEG-POSS içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 4,5 |
| ‰2,5 Sorbitol içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 4,7 |
| ‰4 Sorbitol içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 4,5 |
| ‰6 Sorbitol içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 4,2 |
| ‰2,5 PEG-400 içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 4,0 |
| ‰4 PEG-400 içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 3,9 |
| ‰6 PEG-400 içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 3,7 |

### 4.2.4. Kuru çekme ve ıslak çekme test sonucu

Kontrol MF reçinesi ve farklı yükleme oranlarında ve farklı türde plastikleştiriciler içeren MF reçinesi ile kaplanmış dekor kâğıtlarının kuru çekme testi sonucu çekme dayanımı ve kopmada uzama (%) değerlerinde elde edilen değişimler Tablo 4.11'de gösterilmiştir.

Esneklik, emprenye edilmiş kâğıtların özelliklerini ve çapraz bağlanmasını gösteren en önemli göstergelerden bir tanesidir. Literatürde, esnekliğin yüksek olduğu kâğıtlarda laminasyon esnasında çapraz bağlanma derecesinin yüksek olduğu ifade edilmektedir (Kandelbauer ve Teischinger, 2010). Diğer taraftan, eğer esneklik çok

düşük olursa MF'nin aktivitesi yüksek verimli bir laminasyon için yetersiz kalmaktadır. Tablo 4.11'den görüleceği üzere, plastikleştirici türünden bağımsız olarak ‰2,5 gibi düşük bir plastikleştirici yükleme oranında dahi PEG-400, PEG-POSS ve sorbitolün MF reçinleri için plastikleştirici etkisinden dolayı çekme dayanımı değerlerinin azaldığı, bununla birlikte kopmada uzama değerlerinin arttığı görülmektedir. Plastikleştirici yükleme oranının ‰2,5'den ‰6'ya çıkarılmasıyla çekme dayanımında azalmalar, bununla birlikte kopmada uzama değerinde artışlar devam etmiştir. Hazırlanan MF reçineleri içinde en yüksek kopmada uzama değeri ‰ 6 PEG-400 ile plastikleştirilen MF reçinesinde elde edilmiştir.

Tablo 4.11. Kontrol MF reçinesi ve plastikleştirici içeren MF reçineleri ile emprenyelendirilen desen kâğıtlarının kuru çekme test sonuçları

| Örnek adı | Çekme dayanımı (N) | Kopmada uzama (%) |
|---|---|---|
| Kontrol MF reçinesi kaplı dekor kağıdı | 80,92 | 0,36 |
| ‰2,5 PEG-POSS içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 78,67 | 0,36 |
| ‰4 PEG-POSS içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 76,06 | 0,39 |
| ‰6 PEG-POSS içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 73,12 | 0,43 |
| ‰2,5 Sorbitol içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 77,03 | 0,37 |
| ‰4 Sorbitol içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 76,73 | 0,38 |
| ‰6 Sorbitol içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 75,18 | 0,41 |
| ‰2,5 PEG-400 içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 77,48 | 0,39 |
| ‰4 PEG-400 içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 76,47 | 0,41 |
| ‰6 PEG-400 içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 74,41 | 0,46 |

Kontrol MF reçinesi ve farklı yükleme oranlarında ve farklı türde plastikleştiriciler içeren MF reçinesi ile kaplanmış dekor kâğıtları 1 dakika suda bekletildikten sonra

(ıslak çekme) çekme dayanımı ve kopmada uzama (%) değerlerinde elde edilen değişimler Tablo 4.12'de gösterilmiştir.

Tablo 4.12'den görüleceği üzere, 1 dakika suda bekletildikten sonra MF reçinesi ile emprenye edilmiş dekor kâğıdının kopmada yüzde uzama değerinin %0,36'dan %0,45'e arttığı görülmektedir. Nem içeriğinin artmasıyla birlikte kopmada uzama değerinde bir başka ifadeyle esneklikte meydana gelen bu artış, MF reçinesinin üç boyutlu ağ yapısında su moleküllerinin esnekleştirici bir madde olarak davranması ile açıklanabilir (Kandelbauer ve Teischinger, 2010). Plastikleştirici içeren MF reçineleri ile emprenye edilmiş dekor kağıtlarında da benzer bir trend elde edilmiştir. Kuru çekme sonucundan elde edilen verilerle kıyaslandığında plastikleştirici varlığında 1 dakika suda bekletilen örneklerin daha yüksek kopmada uzama değerleri sergilediği görülmektedir. Selülozun hidrofilik doğasından dolayı, ortamda bulunan suyun varlığı selülozun molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarının yeniden düzenlenmesine ve disosiyasyonuna neden olur. Bu durum ise selülozun yapısının değişmesine yol açar (Sun ve diğ., 2010; Hatakeyama ve diğ., 1987; Hatakeyama ve 1981). Su moleküllerinin selülozun ara bölgelerine difüze olması sonucunda selüloz molekülleri şişer ve iyi bir şekilde oryente olmamış kristalin bölgeleri bozarak amorf bölgelerin oluşmasına neden olur (Sun ve diğ., 2010; Ray, 1975). Su varlığında kristalin bölgelerdeki hidrojen bağlarının kırılması sonucu selülozun esnekliği artar (Sun ve diğ., 2010; Hatakeyama ve diğ., 1987; Chen ve diğ., 2004). Tablo 4.12'den görüleceği üzere, 1 dakikada suda bekletilen örneklerin özellikle plastikleştiriciler varlığında daha yüksek kopmada uzama değerleri sergilemesi kullanılan plastikleştiricilerin hidrofilik özellikte olmasından dolayı daha fazla suyun desen kâğıdına difüzyonuna müsaade etmesi sonucu selülozun kristalin bölgelerindeki hidrojen bağlarının kırılarak esnek yapıdaki amorf bölgelerin oluşması ile açıklanabilir.

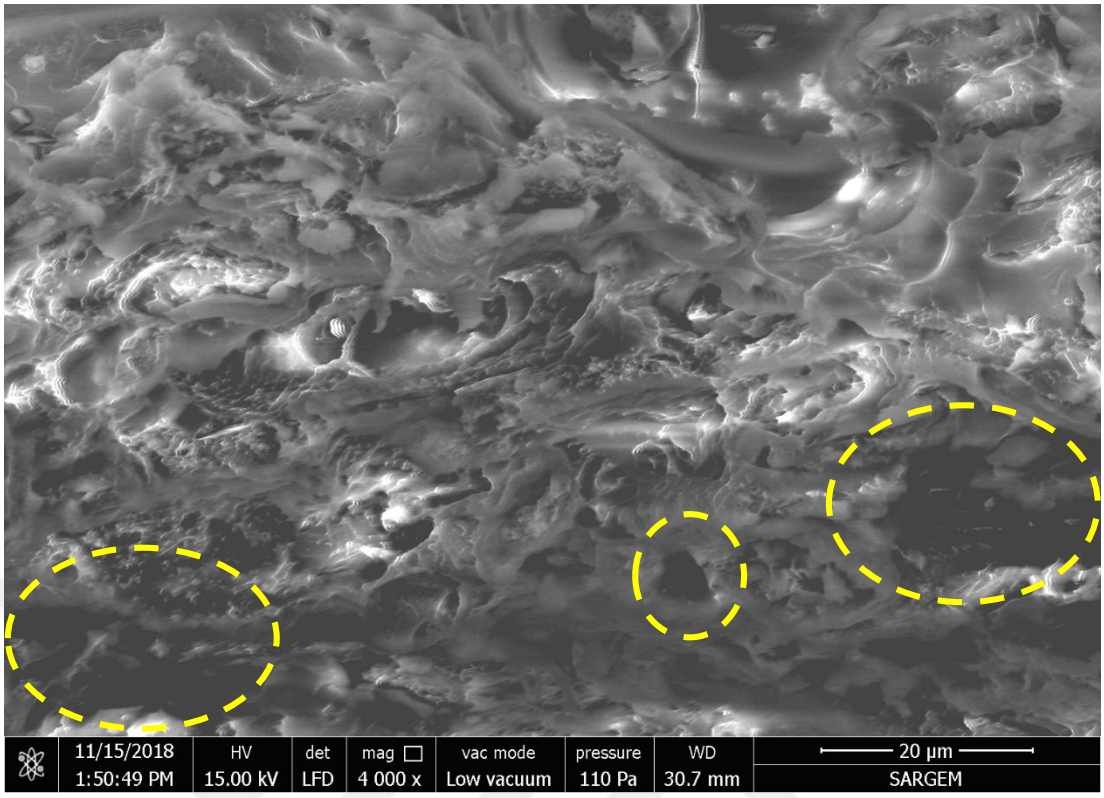
Yüksek lisans tez çalışması kapsamında kullanılan plastikleştiricilerin hidrofilik ve/veya hidrofobik özellikleri Bölüm 4.2.6'da ele alınmıştır. 1 dakikada suda bekletildikten sonra, plastikleştiriciler varlığında çekme dayanımı değerlerinin artması ise çekme testi esnasında selüloz zincirlerinin yeniden organize olarak kristallenmesi (stress induced crystallization) ile açıklanabilir.

Tablo 4.12. Kontrol MF reçinesi ve plastikleştirici içeren MF reçineleri ile emprenyelendirilen desen kâğıtlarının ıslak çekme test sonuçları

| Örnek | Çekme dayanımı (N) | Kopmada uzama (%) |
|---|---|---|
| Kontrol MF reçinesi kaplı dekor kağıdı | 83,78 | 0,45 |
| ‰2,5 PEG-POSS içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 95,60 | 0,49 |
| ‰4 PEG-POSS içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 88,32 | 0,60 |
| ‰6 PEG-POSS içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 80,30 | 0,63 |
| ‰2,5 Sorbitol içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 87,38 | 0,52 |
| ‰4 Sorbitol içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 85,85 | 0,61 |
| ‰6 Sorbitol içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 80,02 | 0,63 |
| ‰2,5 PEG-400 içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 84,48 | 0,53 |
| ‰4 PEG-400 içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 80,12 | 0,64 |
| ‰6 PEG-400 içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 79,45 | 0,69 |

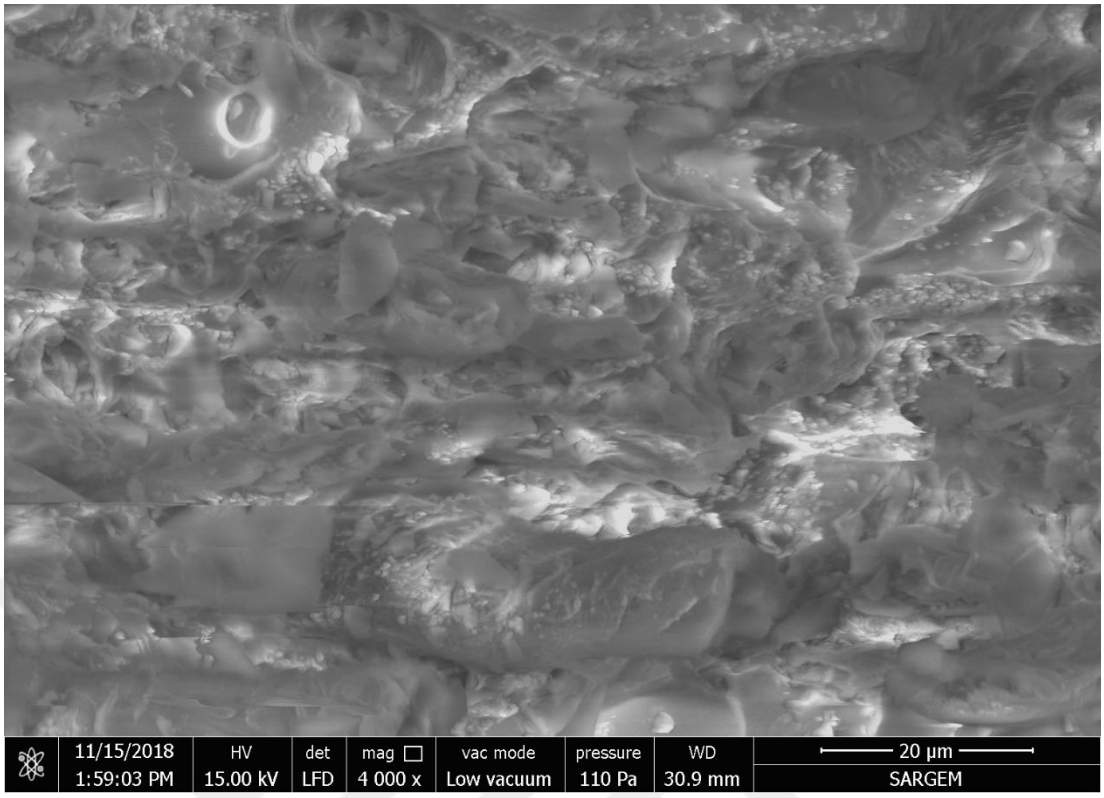
### 4.2.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) sonuçları

Kontrol MF reçinesi ve ‰2,5 ve ‰6 yükleme oranlarında ve farklı türde plastikleştiriciler içeren MF reçinesi ile kaplanmış dekor kâğıtlarının çekme testi ile kırılmış yüzeylerinin morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir ve elde edilen SEM mikrografikleri Şekil 4.21 – Şekil 4.27 arasında gösterilmiştir.

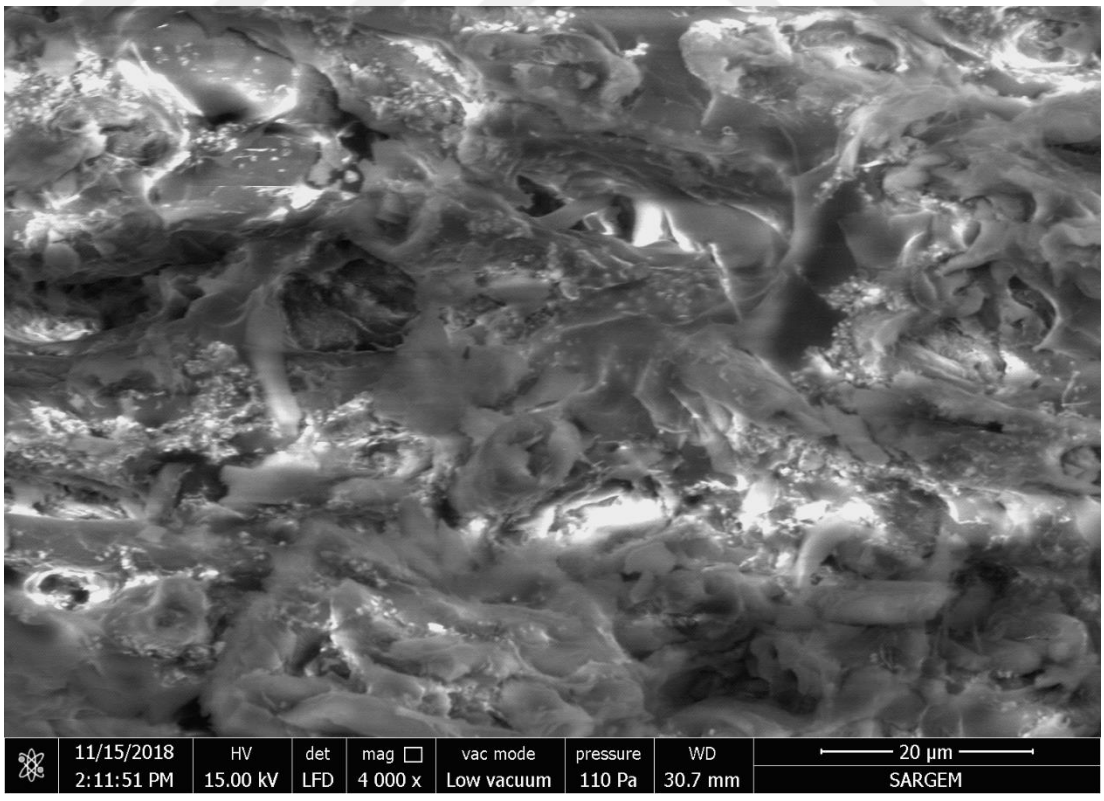



Şekil 4.21. Kontrol MF reçinesi kaplı dekor kâğıdının SEM görüntüsü (x4000, Ölçek: 20 µm)

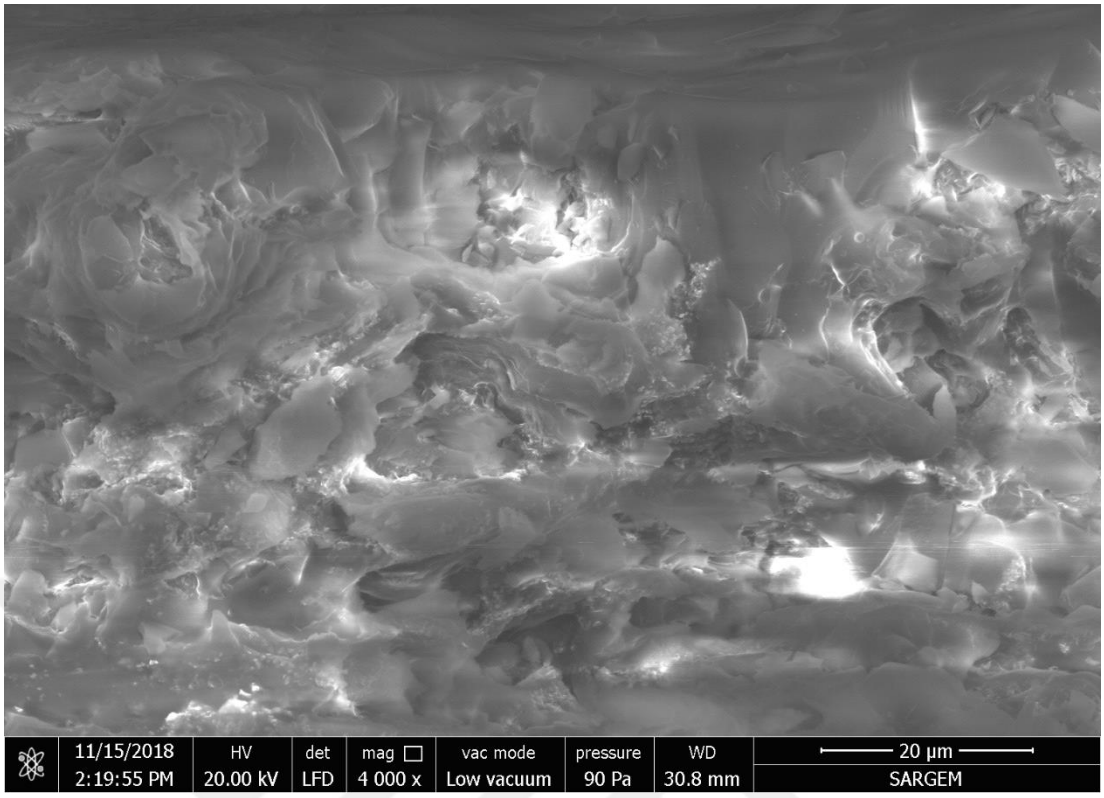
Kontrol MF reçinesi ile emprenye edilen desen kâğıdının SEM görüntüsü Şekil 4.21'de gösterilmiştir. Şekil 4.21'den görüleceği üzere, çekme testi esnasında selüloz zincirlerinin yönlenmesi sonucu plastik bir deformasyon oluşmuştur. Bununla birlikte, sarı renk ile gösterilen boşluklar, kontrol MF reçinesinin desen kâğıdının sadece yüzeyini kapladığını ancak selüloz zincirleri arasına yeterince penetre olamadığını göstermektedir. Diğer taraftan, plastikleştirici türünden ve yükleme oranından bağımsız olarak, plastikleştirilen MF reçinesi ile emprenye edilmiş desen kâğıtlarının SEM resimlerinden bu tür bir bulguya rastlanmamıştır (Şekil 4.22- Şekil 4.27). Bu durum, plastifiyanlar varlığında MF reçinesinin akış özelliklerinin iyileşmesi ve desen kâğıdının porlu yapısına daha kolay difüze olması ile açıklanabilir. Ayrıca, plastikleştiriciler varlığında da örneklerin plastik deformasyon sergiledikleri gözlemlenmiştir. Bu durum özellikle ‰ 6 PEG-400 içeren MF reçinesi ile kaplı desen kâğıdında çok belirgindir. Reoloji analiz sonuçlarında da tartışıldığı üzere PEG-400 içeren örnekler en düşük kompleks viskozite değerleri veya bir başka ifadeyle daha yüksek akış özellikleri sergilemiştir. Bu durum ise, PEG-400'ün daha etkin bir plastikleştirici olmasından kaynaklanan plastik deformasyonunun varlığını net bir şekilde ortaya koymuştur (Şekil 4.23).



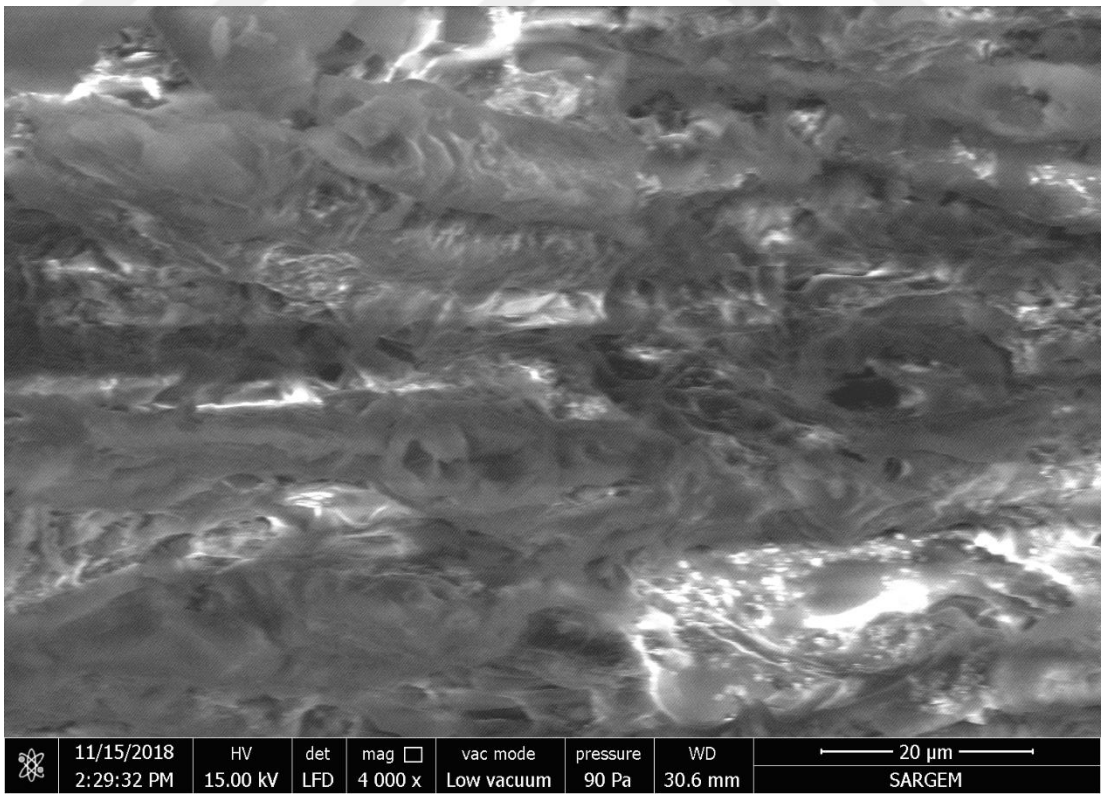

Şekil 4.22. ‰2,5 PEG-400 içeren MF reçinesi kaplı desen kâğıdının SEM görüntüsü (x4000, Ölçek: 20 µm)



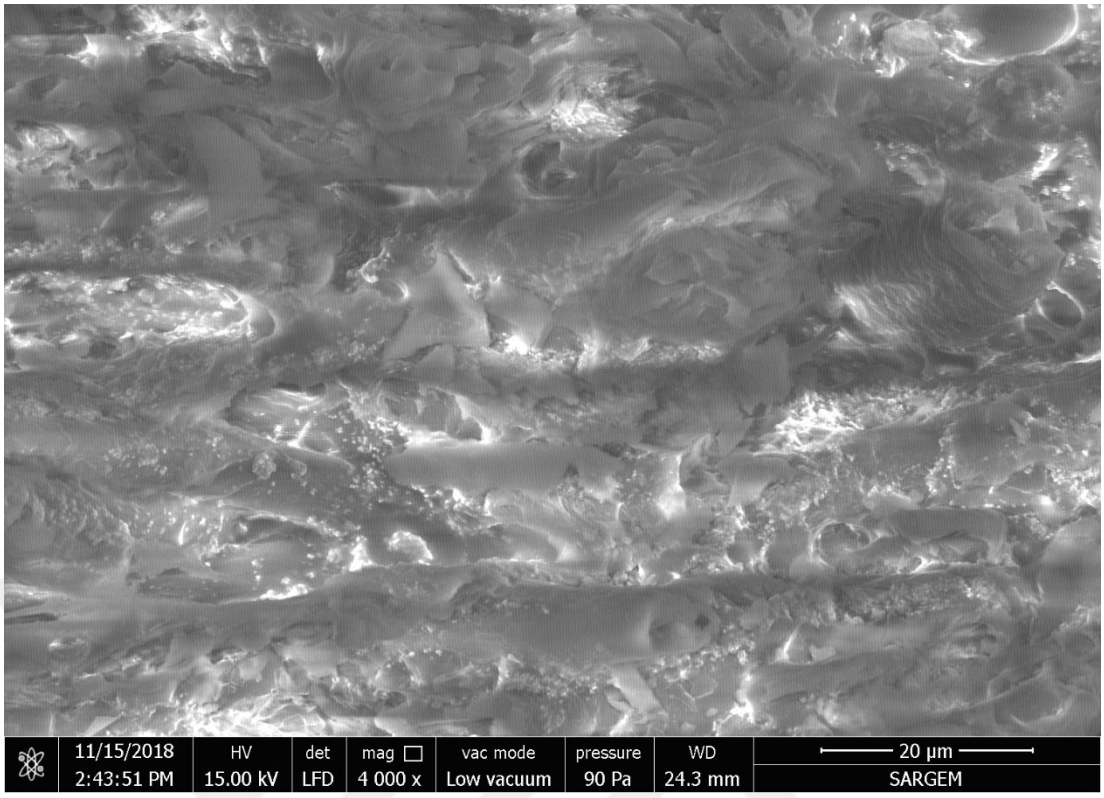

Şekil 4.23 ‰6 PEG-400 içeren MF reçinesi kaplı desen kâğıdının SEM görüntüsü (x4000, Ölçek: 20 µm)



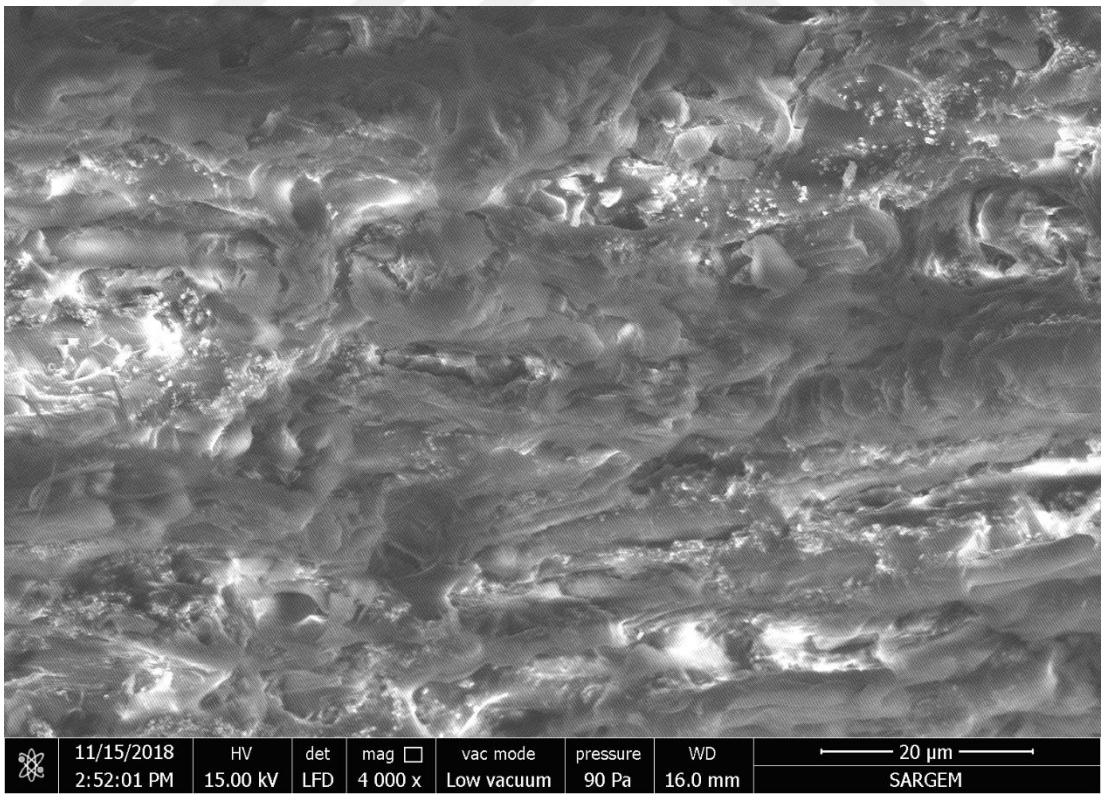

Şekil 4.24. ‰2,5 sorbitol içeren MF reçinesi kaplı desen kâğıdının SEM görüntüsü (x4000, Ölçek: 20 µm)




Şekil 4.25. ‰6 sorbitol içeren MF reçinesi kaplı desen kâğıdının SEM görüntüsü (x4000, Ölçek: 20 µm)




Şekil 4.26. ‰2,5 PEG-POSS içeren MF reçinesi kaplı desen kâğıdının SEM görüntüsü (x4000, Ölçek: 20 µm)

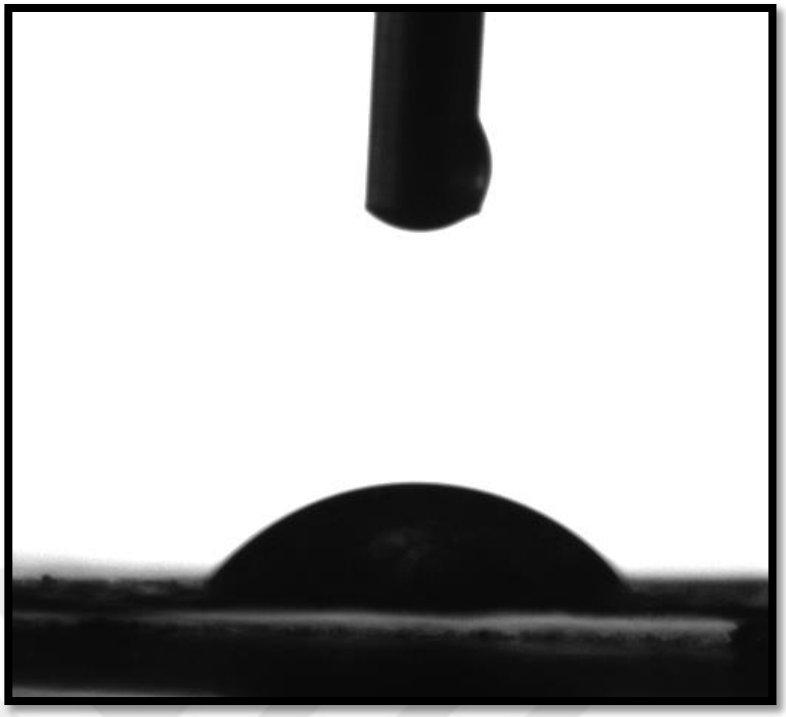



Şekil 4.27 ‰6 PEG-POSS içeren MF reçinesi kaplı desen kâğıdının SEM görüntüsü (x4000, Ölçek: 20 µm)

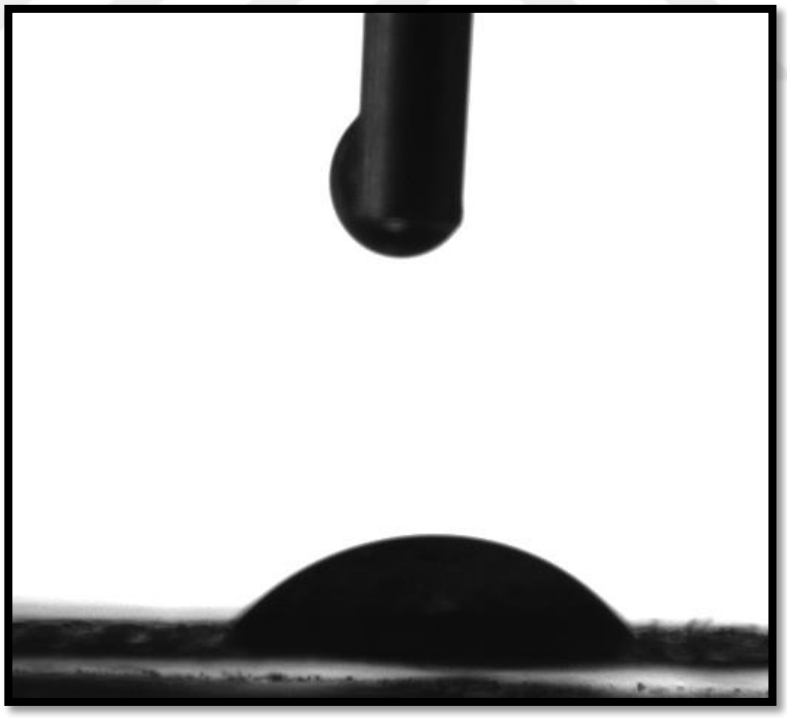
### 4.2.6. Temas açısı ölçümü sonuçları

Kontrol MF reçinesi ve farklı yükleme oranlarında ve farklı türde plastikleştiriciler içeren MF reçinesi ile kaplanmış dekor kâğıtlarının hidrofili özellikleri temas açısı ölçümleri ile belirlenmiştir. Şekil 4.28 – Şekil 4.37 arasında emprenye edilmiş desen kâğıtlarının su ile etkileşimi gösterilmiş ve elde edilen temas açısı değerleri Tablo 4.13'te verilmiştir.

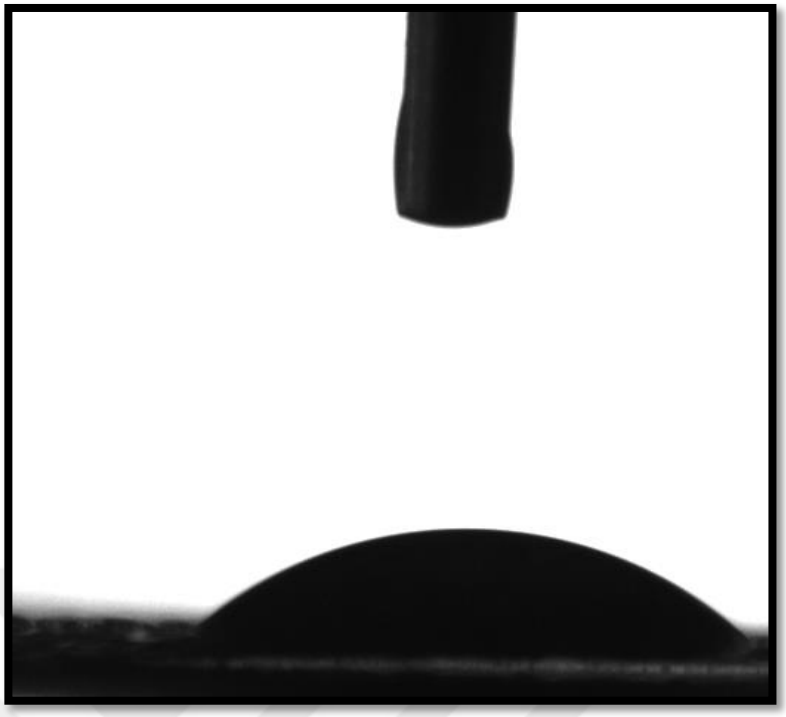
Şekil 4.28'den görüleceği üzere, kontrol MF reçinesi ile kaplı desen kâğıdının su ile çok etkileşmediği ve suyun desen kâğıdı yüzeyine yayılmadığı görülmektedir. Bu durum, yüzeyin hidrofobik olduğunun bir göstergesidir. Tablo 4.13'den da görüleceği üzere, kontrol MF reçinesi ile kaplı olan desen kâğıdının 62,8° olarak elde edilen temas açısı değeri bu durumu doğrulamaktadır. Plastikleştirici türünden bağımsız olarak plastikleştirici içeren MF reçineleri ile kaplı olan desen kağıtlarında ise bu trend tersine dönmüştür. Plastikleştirici türünden bağımsız olarak plastikleştirici yükleme oranının ‰2,5'dan ‰6'ya çıkarılmasıyla suyun desen kâğıdını yüzeyine daha çok yayıldığı yani yüzeyin hidrofilik bir hale geldiği tespit edilmiştir (Şekil 4.29- Şekil 4.37). Tablo 4.13'den de görüleceği üzere en yüksek plastikleştirici yükleme oranında en düşük temas açısı değerleri tespit edilmiştir. Bunlara ilaveten, en düşük temas açısı değeri ‰6 PEG-400 içeren MF reçinesi ile emprenye edilmiş desen kâğıdında elde edilmiştir. Genel bir değerlendirme yapılacak olursa, PEG-400, PEG-POSS ve sorbitol varlığında yapı hidrofilik bir hale gelmiştir.



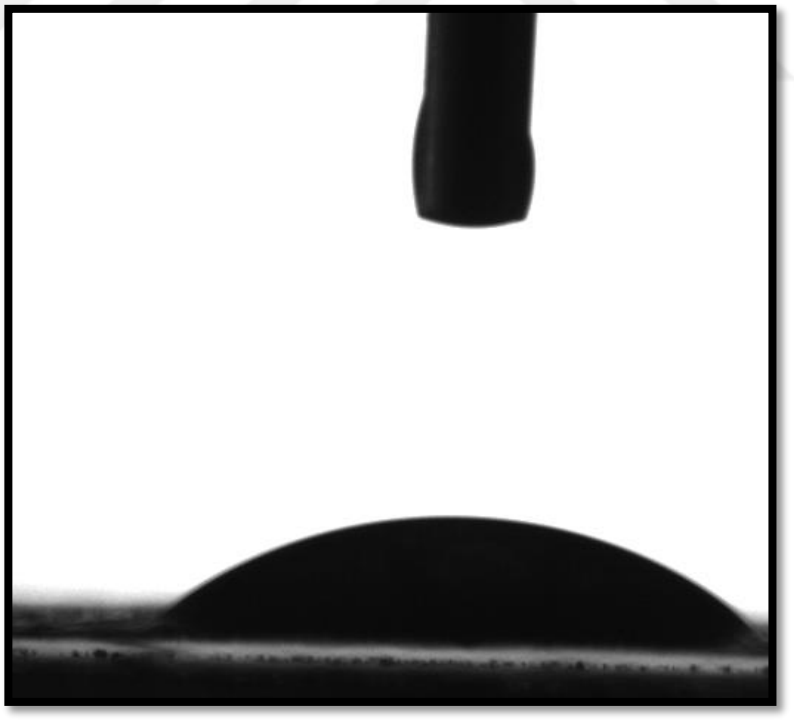
Şekil 4.28. Referans MF reçinesi ile emprenyelendirilen desen kâğıdının su ile etkileşimi



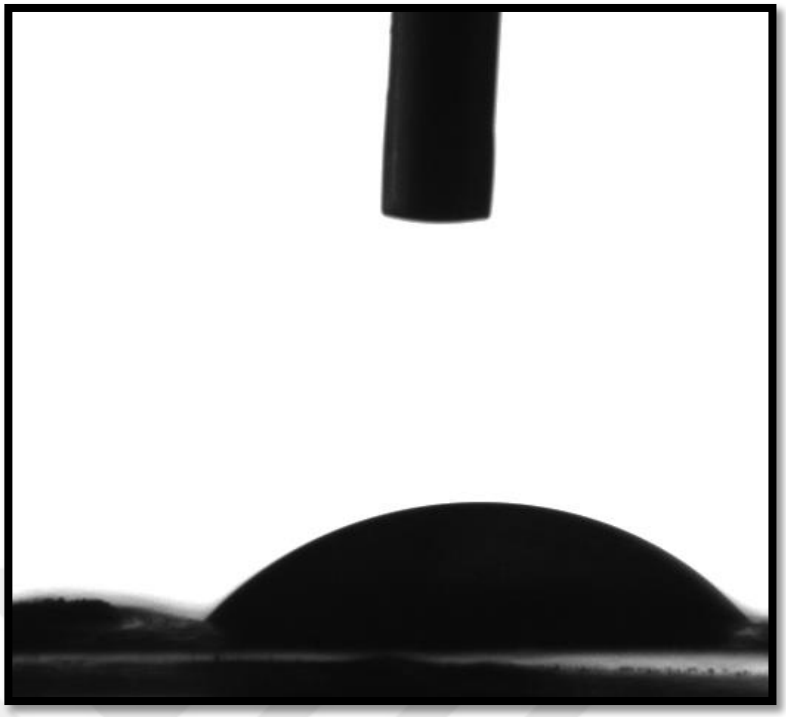
Şekil 4.29. ‰ 2,5 PEG-POSS içeren MF reçinesi ile emprenyelendirilen desen kâğıdının su ile etkileşimi



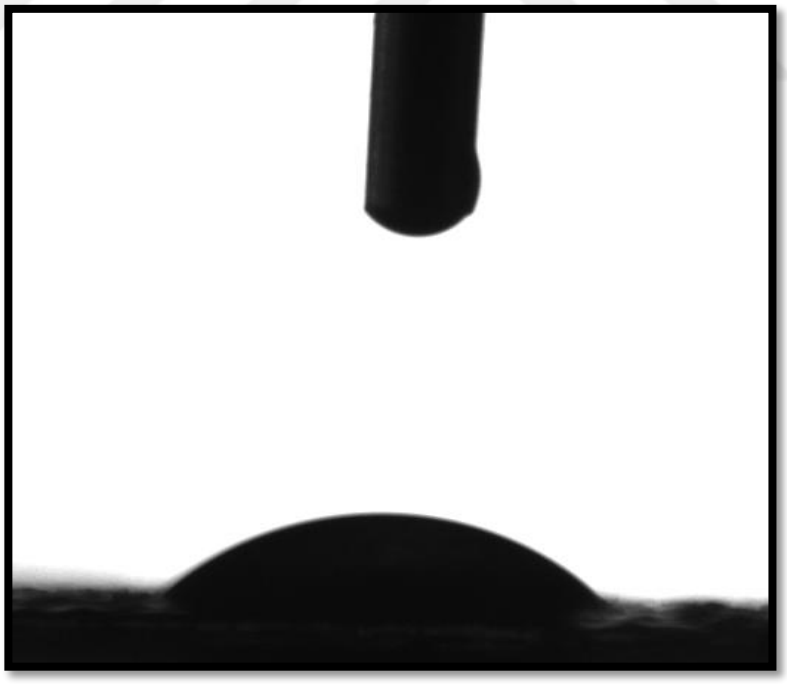
Şekil 4.30. ‰ 4 PEG-POSS içeren MF reçinesi ile emprenyelendirilen desen kâğıdının su ile etkileşimi



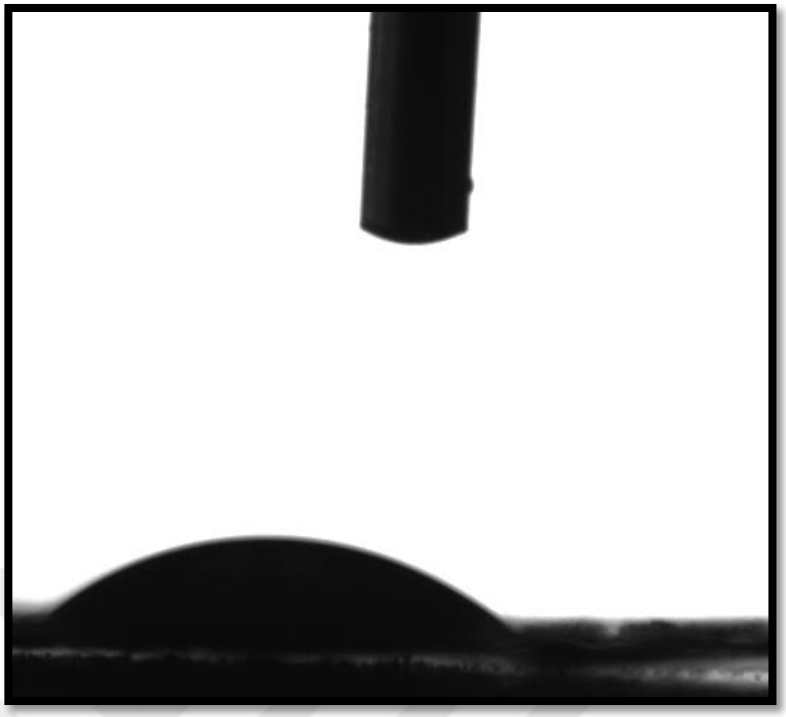
Şekil 4.31. ‰ 6 PEG-POSS içeren MF reçinesi ile emprenyelendirilen desen kâğıdının su ile etkileşimi



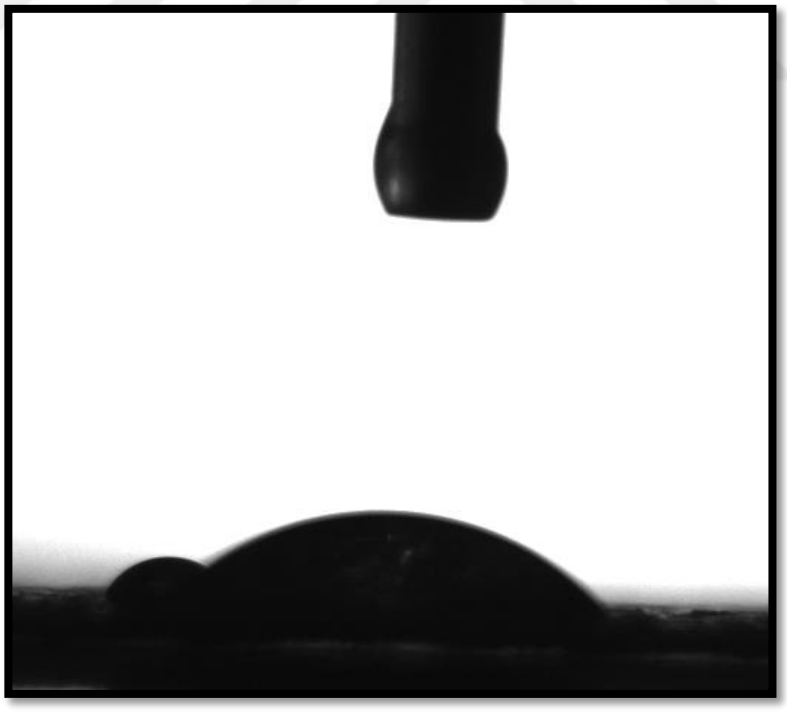
Şekil 4.32. ‰ 2,5 Sorbitol içeren MF reçinesi ile emprenyelendirilen desen kâğıdının su ile etkileşimi



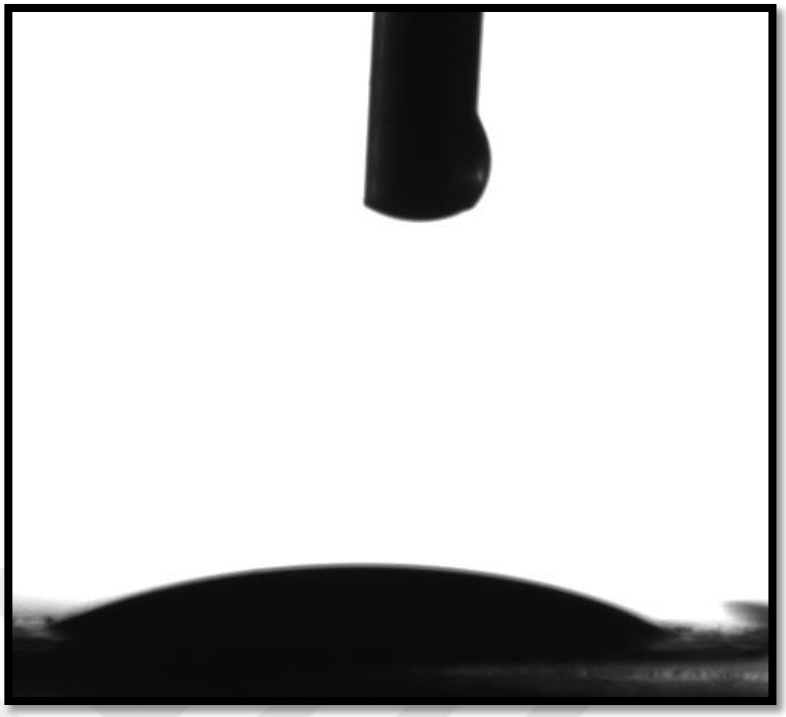
Şekil 4.33. ‰ 4 Sorbitol içeren MF reçinesi ile emprenyelendirilen desen kâğıdının su ile etkileşimi



Şekil 4.34. ‰ 6 Sorbitol içeren MF reçinesi ile emprenyelendirilen desen kâğıdının su ile etkileşimi



Şekil 4.35. ‰ 2,5 PEG-400 içeren MF reçinesi ile emprenyelendirilen desen kâğıdının su ile etkileşimi



Şekil 4.36. ‰ 4 PEG-400 içeren MF reçinesi ile emprenyelendirilen desen kâğıdının su ile etkileşimi



Şekil 4.37. ‰ 6 PEG-400 içeren MF reçinesi ile emprenyelendirilen desen kâğıdının su ile etkileşimi

Tablo 4.13. MF reçineleri ile emprenye edilmiş desen kâğıtlarının temas açısı değerleri

| Örnek | Temas açısı (θ) |
|---|---|
| Kontrol MF reçinesi kaplı dekor kağıdı | 62,8 |
| ‰2,5 PEG-POSS içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 54,1 |
| ‰4 PEG-POSS içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 45,5 |
| ‰6 PEG-POSS içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 39,0 |
| ‰2,5 Sorbitol içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 51,7 |
| ‰4 Sorbitol içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 46,9 |
| ‰6 Sorbitol içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 42,6 |
| ‰2,5 PEG-400 içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 51,6 |
| ‰4 PEG-400 içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 32,2 |
| ‰6 PEG-400 içeren MF reçinesi kaplı desen kağıdı | 25,8 |

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, ağaç bazlı panel sektöründe kullanılan melamin formaldehit reçinesi farklı türde ve farklı yükleme oranlarında plastikleştiriciler ile plastikleştirildikten sonra, plastikleştirici içeren ve içermeyen MF reçineleri ile desen kâğıtları emprenye edilmiştir.

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında melamin formaldehit reçinesi ile emprenye edilmiş desen kâğıtlarına esneklik kazandırmak için plastikleştirici olarak, 400 g/mol molekül ağırlığında poli(etilen glikol) (PEG-400), yan dallarında PEG fonksiyonel grupları içeren ve yeni nesil bir organik/inorganik hibrit nanoparçacık olan poli(hedral oligomerik silseskuiokzan) (PEG-POSS) ve sorbitol kullanılmıştır. Plastikleştirici olarak PEG-POSS kullanılmasındaki temel amaç POSS kafes yapısına bağlı olan her bir PEG'in yaklaşık 650 g/mol olması nedeniyle PEG-400 ile kıyaslanabilir nitelikte olmasıdır. Bununla birlikte, PEG-POSS'un yapısında bulunan inorganik silisyum gruplarının polimerlerin ısıl kararlılıklarını iyileştirilme potansiyeli de bulunmaktadır. Literatürde PEG-POSS ve sorbitol ile plastikleştirilmiş MF reçineleri üzerine herhangi bir çalışma olmaması ve ayrıca bu plastikleştiricilelerin plastikleştirici etkinliğinin PEG ile plastikleştirilenler reçineler ile kıyaslandığı bir çalışmanın olmaması bu yüksek lisans tez çalışmasına özgünlük katmaktadır.

Bu çalışmada plastikleştirici türününün yanında, kullanılan plastikleştiricilerin yükleme oranlarının MF reçineleri ile emprenye edilmiş kâğıtların mekanik, morfolojik ve hidrofili özellikleri üzerine etkisi de incelenmiştir. Bu amaçla kullanılan plastikleştiricilerin yükleme oranı olarak ‰2,5, ‰4 ve ‰6 ele alınmıştır. Plastikleştirici içeren MF reçinelerin reolojik özellikleri reometre ile, ısıl özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile ve reçine ile plastikleştiriciler arasındaki muhtemel etkileşimler ise Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile incelenmiştir. Bununla birlikte, farklı tür plastikleştiriciler içeren MF reçinesi ile emprenye edilmiş kâğıtların mekanik özellikleri çekme testi ile, morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile ve hidrofili özellikleri temas açısı ölçümleri ile belirlenmiştir.

Bu çalışma ile literatürde ilk defa;

- Melamin formaldehit reçineleri ile emprenye edilen desen kâğıtlarının plastikleştirilmesi için PEG-POSS ve sorbitol kullanılmıştır. Bununla birlikte, MF reçinesinin plastikleştirilmesinde sıklıkla kullanıldığı bilinen PEG ile plastikleştirilen MF reçineleri ile sorbitol ve PEG-POSS ile plastikleştirilen MF reçinelerinin özellikleri ilk defa bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında karşılaştırılmıştır.
- PEG-POSS, PEG-400 ve sorbitolün farklı yükleme oranlarında (‰2,5, ‰4 ve ‰6) elde edilen MF reçinelerinin mekanik, ısıl ve morfolojik özelliklerine etkisi ilk defa incelenmiştir.

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir:

1- FTIR analizi sonuçlarından, oda sıcaklığında karıştırılan emprenye yardımcı kimyasalları ile MF reçinesi ve plastikleştiriciler ile MF reçinesi arasında herhangi bir kimyasal etkileşim olmadığı tespit edilmiştir.

2- DSC analiz sonuçlarından, plastifiyan türünden bağımsız olarak plastikleştirici varlığında MF reçineleri için herhangi bir ekzoterm elde edilmediği bir başka ifadeyle çapraz bağlanma reaksiyonlarının gerçekleşmediği görülmektedir. Aksine, plastikleştirici içeren tüm MF karışımlarında $100^0$ C civarında başlayan erime endotermleri tespit edilmiştir. Elde edilen bu bulgular, erime endotermlerinin ortamda bulunan suyun buharlaşmasından kaynaklandığını ve çapraz bağlanmayı gösteren ekzotermleri gölgelemesinden kaynaklanmıştır. Benzer bulgular, plastikleştirici içermeyen bununla birlikte emprenye yardımcı kimyasallarını içeren MF reçinesi ve hem plastikleştirici hem de emprenye yardımcı kimyasallarını içeren MF reçineleri için de elde edilmiştir.

3- Reoloji analizleri sonucu zamana ve sıcaklığa karşı elde edilen kompleks viskozite sonuçlarından, kontrol MF reçinesi ile kıyaslandığında PEG-POSS ve PEG-400 ile plastikleştirilen MF reçinelerinin daha erken sürede çapraz bağlanmaya başladığı gözlemlenmiştir. Sorbitol ile plastikleştirilen MF reçinesi için ise bu eğilim, hem daha uzun bir sürede çapraz bağlanmaya başlaması hem de çapraz bağlanmanın daha geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşmesi bakımından tersine dönmüştür.

4- Reoloji analizleri sonucu zamana ve sıcaklığa karşı elde edilen depo modülü ve kayıp modülü sonuçlarından, kontrol MF reçinesi için çapraz bağlanmanın başladığı noktaya kadar depo modülünün kayıp modülünden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Benzer bir sonuç, PEG-POSS ile plastikleştirilen MF reçinesi için de elde edilmiştir. Bununla birlikte, PEG-400 ve sorbitol ile plastikleştirilen MF reçineleri için depo ve kayıp modül değerleri arasında belirgin farklılık tespit edilmemiştir.

5- Plastikleştirilen MF reçineleri ile emprenye edilen desen kâğıtlarının kalınlık testi sonuçları, sorbitol ile plastikleştirilen MF reçinesinin dekor kâğıtları yüzeyinde daha fazla yayılarak daha kalın bir film tabakası oluşturduğunu göstermiştir. Bu durum, sorbitol içeren MF reçinesinin dekor kâğıtlarının gözenekli yapısına daha hızlı penetre olmasından kaynaklanmıştır.

6- Plastikleştirilen MF reçineleri ile emprenye edilen desen kâğıtlarının gramaj testi sonuçlarına göre, gramajı en yüksek dekor kâğıdının ‰6 sorbitol ile plastikleştirilen MF reçinesi ile emprenye edilmiş dekor kâğıdında tespit edilmiştir. Dekor kâğıtlarının yüzeyi ne kadar fazla MF reçinesi ile kaplanırsa ağırlıklarının da o ölçüde arttığı ve kalınlık test sonuçları ile aynı doğrultuda geldiği görülmüştür.

7- Plastikleştirilen MF reçineleri ile emprenye edilen desen kâğıtlarının kuru çekme testi sonuçlarına göre**,** plastikleştirici türünden bağımsız olarak MF reçinesi ‰2,5 gibi düşük yükleme oranında dahi PEG-400, PEG-POSS ve sorbitol ile plastikleştirildiğinde kullanılan plastikleştiricilerin plastikleştirici etkisinden dolayı emprenye edilen desen kâğıtlarının çekme dayanımı değerlerinin azaldığı, bununla birlikte kopmada uzama değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. Plastikleştirici yükleme oranının ‰2,5'den ‰6'ya çıkarılmasıyla çekme dayanımında azalmalar aynı zamanda da kopmada uzama değerinde artışlar gözlemlenmiştir. ‰ 6 PEG-400 ile plastikleştirilen MF reçinesi ile emprenye edilen desen kâğıdı en yüksek kopmada uzama değeri sergilemiştir.

8- Plastikleştirilen MF reçineleri ile emprenye edilen desen kâğıtlarının ıslak çekme testi sonuçlarına göre**,** 1 dakikada suda bekletilen örneklerin özellikle plastikleştiriciler varlığında daha yüksek kopmada uzama değerleri sergilediği görülmüştür. Bu durum, kullanılan plastikleştiricilerin hidrofilik özellik taşıması nedeniyle daha fazla suyun desen kâğıdına difüze olarak, selülozun kristalin bölgelerindeki hidrojen bağlarının kırılarak esnek yapıdaki amorf bölgelerin oluşmasından kaynaklanmıştır.

9- Plastikleştirilen MF reçineleri ile emprenye edilen desen kâğıtlarının çekme testi ile kopan yüzeylerinin morfolojileri SEM analizleri ile incelenmiştir. Plastikleştiriciler varlığında örneklerin plastik deformasyon sergiledikleri gözlemlenmiştir. Bu durum, özellikle ‰ 6 PEG-400 içeren MF reçinesi ile kaplı desen kâğıdında çok belirgin bir şekilde gözlemlenmiştir.

10- Plastikleştirilen MF reçineleri ile emprenye edilen desen kâğıtlarının temas açısı analizleri, plastikleştirici türünden bağımsız olarak plastikleştirici yükleme oranının ‰2,5'dan ‰6'ya çıkarılmasıyla suyun desen kâğıdını yüzeyine daha çok yayıldığını başka bir ifadeyle plastikleştirici içeren MF reçinesi ile emprenye işlemi sonrası dekor kâğıtlarının hidrofilik bir hale geldiğini göstermiştir. En düşük temas açısı değeri ‰6 PEG-400 içeren MF reçinesi ile emprenye edilmiş desen kâğıdında elde edilmiştir. Özetle, PEG-400, PEG-POSS ve sorbitol varlığında desen kâğıtlarının yüzeyi hidrofilik bir hale gelmiştir.

## KAYNAKLAR


Amin M., Akbar M., Amin S., Hydrophobicity Of Silicone Rubber Used For Outdoor İnsulation, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2007, **16**, 10-26.

Anil K., Vimal K., Modelling And Experimental İnvestigation of Melamine Formaldehyde Polymerization, *Macromolecules*, 1990, **23**, 3729-3736.

Baija S., Sharma R., Baija B., Solid-State Microwave Synthesis of Melamine Formaldhyde Resin. *J. Chem.*, 2009, **6**, 120-124.

Barbu M. C., On The Performance of A Melamine–Urea–Formaldehyde Resin For Decorative Paper Coatings, 2006, **21**, 3424-3426.

Bergo P.V.A., Carvalho R.A., Sobral P.J.A, dos Santos R.M.C., da Silva F.B.R., Prison J.M., Solorza-Feria J., Habitante A. Physical Properties of Edible Films Based On Cassava Starch As Affected By The Plasticizer Concentration, *Packag. Technol. Sci.,* 2008, **21**, 85-89.

Blais J., *Amino resins*, 65, Chapman & Hall Inc, London, 1959.

Bogolitsyn K.G., *Physical-Chemical Analysis Methods*, Archangelsk: ASTU Publishing, Berlin, 2001.

Cadnapaphornechai P., Taher S., Bhathena D., ve ark, Ethylene Glycol Poisoning: Diagnosis Based On High Osmolal And Anion Gaps And Crystalluria. *Ann Emerg Med,* 1981, **12**, 176-182.

Chen W., Lickfield G. C., Yang C. *Q.,* Molecular modeling of cellulose in amorphous state. Part I: model building and plastic deformation study*, Polymer* 2004, **45**(3), 1063-1071.

Chieng B. W., Ibrahim N.A., Wan Yunus W. M. Z., Zobir Hussein M., Plasticized Poly (lactic acid) with Low Molecular Weight Poly (ethylene glycol): Mechanical, Thermal, and Morphology Properties, *Journal of Applied Polymer Science,* 2013, **18**, 47-62.

Christopher W. MacMinn, Gareth H. McKinley, 2004, Tubeless Siphon and Die Swell Demonstration, *Department of Mechanical Engineering Massachusetts Institute of Technology,* Cambridge MA 02139, 2004, **8**, 210-219.

Conner A.H., Urea Formaldehyde Adhesive Resins, Forest Product Laboratory, USA Forest Service, 1985, **18**, 8497-8501.

Cox D. P., The Biodegradation of Polyethylene Glycols, *Advances in Applied Microbiology*, 1978, **23**, 173-194.

Dealy J.M., Daniel J., Larson R.G., Structure and Rheology of Molten Polymers, 2006.

Dipak K. R., Amit J. P. & Bhavi N. N., A Study on Composites From Casein Modified Melamine Formaldehyde Resin. *Poly. Plast. Tech. Eng.,* 2006, **45**, 293-299.

El-Sayed W. S., El-Baz A. F., Othman A. M., Biodegradation of Melamine Formaldehyde By Micrococcus Sp. Strain MF-1 Isolated From Aminoplastic Waste Water Effluent. *Int. Biodeteriorat. Biodegradat.* 2006, **57**, 75-81.

Eric D., Gyllenhaal Cynthia J., Engberts Paul H., Markwick Loren H., Smith and Mark E. Patzkowsky, The Fujita-Ziegler Model: A New Semi-Quantitative Technique For Estimating Paleoclimate From Paleogeographic Maps, *Elsevier Science Publishers* B.V., Amsterdam, 1991, **86**, 41-66.

Feher F. J., Luecke S., Schwab J. J., Lichtenhan J. D., Phillips S. H., Lee A., Hybrid Materials From Epoxide-Substituted POSS Frameworks, *Abst. Pap. Am. Chem. Soc.*, 2000, **219**, 362-366.

Fishman M.L., Coffin D.R., Konstance R.P., Onwulata C.I. Extrusion Of Pectin/Starch Blends Plasticized With Glycerol. *Carbohydr. Polym*. 2000, **41**, 317-325.

Fraser G., Internally Plasticized Melamine Resins And Laminates Made Therewith, *Patent and Trademark Office,* U.S. Patent No: 2817614A, 1957.

Fox T.G., Flory P. J., The Glass Temperature And Related Properties Of Polystyrene. Influence of Molecular Weight. *Journal of Polymer Science*, 1954, **75**, 315-319.

Fu B. X., Yang L., Somani R. H., Zong S. X., Hsiao B. S., Phillips S., Blanski R., Ruth P., Crystallization Studies Of İsotactic Polypropylene Containing Nanostructured Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Molecules Under Quiescent And Shear Conditions, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 2001, **39**, 2727-2739.

Fujita H., Kishimoto A., Matsumoto K., Concentration And Temperature Dependence of Diffusion Coefficients For Systems Polymethyl Acrylate and *n*-Alkyl Acetates, *Trans. Faraday Soc.,* 1960, **56**, 424-437.

Garcia M.A., Martino M.N., Zaritzky N.E. Lipid Addition To Improve Barrier Properties of Edible Starch-Based Films and Coatings. *J. Food. Sci.* 2000, **65**, 941-944.

Gatcher R., Müller H., Plastic Additives Handbook, 4th ed., Hanser Gardner Publications, München, 1993.

Gündüz T., *İnstrümental Analiz*, 5. baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 1999.

Hagstrand P.O., Klason C., Svensson L., Lundmark S., Rheokinetical Behavior of Melamine-Formaldehyde Resins, *Polymer Engineering and Science,* 1999, **6**, 217-222.

Haris P. I., Severcan F., FTIR Spectroscopic Characterization of Protein Structure in Aqueous and Non-aqueous Media, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 1999 **7**, 207-221.

Hatakeyama T., Ikeda Y., Hatakeyama Y., H. *Macromol. Chem. Phys.* 1987, **188**, 1875-1884.

Hırata, T., Kawamoto, S., Okuro, A., Pyrolysis of Melamine – Formaldehyde and Urea – Formaldehyde Resins, *Journal of Applied Polymer Science,* 1991, **42**, 3147-3163.

Höhne G. W. H., Hemminger W. F., Flammersheim H. J., *Diffrential Scanning Calorimetry*, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, 2003, **12**, 201-209.

Inoue M., Ogata S., Kawai S., Rowell R. M., Norimoto M., Fixation of Compressed Wood Using Melamine-Formaldehyde Resin, *Wood and Fiber Science,* 1993, **7**, 126-134.

Jackson M., Mantsch H. H., The use and Misuse of FTIR Spectroscopy in the Determination Of Protein Structure, *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology*, 1995, **30** (2), 95-120.

Karakas İ., Isı ile sertlesen reçinelerin üretimi ve baglayıcı olarak kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 1999.

Karagoz S., Ozkoc G., Effects of a Diisocyanate Compatibilizer On The Properties Of Cirtic Acid Modified Thermoplastic Starch/Poly(Lactic Acid) Blends, *Polymer Engineering and Science,* 2013.

Kandelbauer A., Wuzella G., Mahendran A., Taudes I. & Widsten, P. Using İsoconventional Kinetic Analysis of Liquid Melamine-Formaldehyde Resin Curing To Predict Laminate Surface Properties. *J. Apply. Polym. Sci.*, 2009, **113**, 2649-2660.

Krevelen D.W., Properties of Polymers, Ch 18. Properties Determining Mass Transfer in Polymeric Systems. p. 861, Elsevier Science B.V., Amsterdam, The Netherlands, 1997, **12**, 145-152.

Kodal M., Sirin H., Ozkoc G., Long-and Short-Term Stability Of Plasticized Poly(Lactic Acid): Effects Of Plasticizers Type on Thermal, *Mechanical and Morphological Properties,* Polymer Bulletin, 2018.

Kodal M., Ozkoc G., Micro and Nanofillers in Rubbers, Editors: Visakh P. M., Thomas S., Chandra A. K., Mathew A. P., *Advances in Elastomers I: Blends And İnterpenetrating Networks*, 1st ed., Springer-Verlag, Berlin, 2013, 318-319.

Li G., Wang L., Ni H., Pittman C. U., Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) Polymers and Copolymers: A review, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 2001, **11**, 123-154.

Mali S., Sakanaka L.S., Yamashita F., Grossmann M.V.E., Water Sorption and Mechanical Properties of Cassava Starch Films and Their Relation to Plasticizing Effect. *Carbohydr. Polym.* 2005, **60**, 283-289.

Mercer A.T., Pizzi A., 13C NMR Analysis Method for MF and MUF Resins Strenght and Formaldehyde Emission from Wood Particleboard. I. MUF Resin, *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, **61**, 1687-1695.

Merline D. J., Vukusic S., Abdala A. A., Melamine Formaldehyde: Curing Studies Reaction Mechanism, *Polymer Journal,* 2013, **45**, 413-419.

Mijatowic J., Binder W. H., Kubel F., Kantner W. Studies on the Stability of MF Resin Solutions: İnvestigations on Network Formation. *Macromol. Symp.*, 2002, **181**, 373-382.

Nielsen L. E., Landel R. F., Mechanical Properties of Polymers and Composites, 2nd ed., Marcel Dekker Publishing, New York, 1994, **24**, 312-327.

Okano B. M., Ogata Y., Kinetics of Condensation of Melamine with Formaldehyde, *J. Am. Chem. Soc*., 1952, **74**, 5728-5732.

Otto M., Modern methods of analytical chemistry., Moscow, Technosphere, 2003, **20**, 120-136.

Özcan Ö. B., Karakoyun O., Kodal M., Özkoç G., Grafting of Polystyrene poly(hedral oligomeric silsesquioxane) (POSS) Molecules, *Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry, Special Issue: BIOTEK 2014; Congress of Undergraduate Chemistry Theses*, İstanbul, Türkiye, 20-22 Ağustos 2014.

Park B. D., Jeong H. W., Cure Kinetics of Melamine-Formaldehyde Resin/Clay/Cellulose Canocomposites, *J. Ind. Eng. Chem*., 2010, **16**, 375-379.

Parry M. F., Wallach R. Ethylene Glycol Poisoning, *American Journal of Medicine*, 1974, **57**, 143-150.

Pişkin E., *Polimer Teknolojisine Giriş*, 2. Baskı, İnkilap Kitabevi, Ankara, 1987.

Rahman M., Brazel C. S., The Plasticizer Market: an Assessment of Traditional Plasticizers and Research Trends to Meet New Challenges, *Progrees in Polymer Science*, 2004, **12**, 1223-1248.

Roberts R.J., Evans P.D., Effects of Manufacturing Variables on Surface Quality and Distribution Of Melamine Formadehyde Resin In Paper Laminates, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2005, **36**, 95-104.

Rodriguez M., Oses J., Ziani K., Mate J.I. Combined Effect of Plasticizers and Surfactants on the Physical Properties of Starch Based Edible Films. *Food Res. Int.* 2006, **39**, 840-846.

Rotter B., W. Michaeli, Coupled Rheological and Mechanical Design of Stackable Spiral Dies, IKV, Germany, *ANTEC,* 2002, **17**, 210-231.

Santanu B., Shivhare U.S., Singh T.V., Beniwal V.S., Rheological, Textural and Spectral Characteristic of Sorbitol Substituted Mango Jam, *Journal of Food Engineering*, 2011, **105**, 503-512.

Sanyang M., Sapuan S., Jawaid M., Ishak M., Sahari J., Effect of Plasticizer Type and Concentration on Tensile, Thermal and Barrier Properties of Biodegradable Filma Based on Sugar Palm (arenga pinnata) Starch, *Polymers,* 2015, **7**(6), 1106-1124.

Sing M., Kumar M., Preparation and Characterisation of Melamine-Formaldehyde Polyvinylpyrrolidone Polymer Resin for Better İndustrial Uses Over Melamine Resin. *J. Appl. Poly. Sci*. 2009, **114**, 1870-1878.

Smits A.L.M., Kruiskamp P.H., Van Soest J.J.G., Vliegenthart J.F.G. Interaction Between Dry Starch and Plasticisers Glycerol or Ethylene Glycol, Measured by Differential Scanning Calorimetry and Solid State NMR Spectroscopy. *Carbohydr. Polym.* 2003, **53**, 409-416.

Snoeijer J.H., B. Andreotti, Phys.Fluids, 2008, **20**, 57-101.

Stuart B., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, 1st ed., John Wiley and Sons Inc., New York, 2004, **9**, 27-32.

Sun S., Mitchell J.R., Macnaughtan W., Foster T.J., Harabagiu V., Song Y., Zheng Q., Comparison of the Mechanical Properties of Cellulose and Starch Films, *Biomacromolecules*, 2010, **11**, 126-132.

Tomita B. Melamine-Formaldehyde Resins: Molecular Species Distributions of Methylolmelamines and Some Kinetics of Methylolation. *J. Poly. Sci. Poly. Chem. Edi.* 1977, **15**, 2347-2365.

URL-1 <http://www.polimernedir.com> (Ziyaret tarihi: 27 Mayıs 2017).

URL-2: http://www.sunarmisir.com.tr/urun/sorbitol/, (Ziyaret tarihi: 29 Ekim 2018).

URL-3: http://www.tainstruments.com/pdf/literature/TS82.pdf, (Ziyaret tarihi: 26.12.2018)

Uysal B.Z., *"Akışkanlar Mekaniği*", 1.baskı, Alp yayınevi, Ankara, 2003.

Vrentas J. S., Duda J. L., Diffusion in Polymer-Solvent Systems. I. Reexamination of the Free-Volume Theory. *Journal of Polymer Science*, Polymer Physics Edition, 1977, **15**, 403-416.

Wang D., Zhang X., Luo S., Li S., Preparatipn and Property Analysis of Melamine Formaldehyde Foam, *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 2012, **2**, 63,67.

Wohnsiedler H. P. Polymerisation in Melamine-Formaldehyde Molded Resins. *Ind. Eng. Chem*. 1953, **45**, 2307-2311.

Yuan Y., Lee T. R., Contact Angle and Wetting Properties, Editors: Bracco G., Holts B., *Surface Science Techniques*, 1st ed., Springer-Verlag, Berlin, 2013, **17**, 1-34.

Zeng J., Kumar S., Iyer S., Schiraldi D. A., Gonzalez R. I., Reinforcement of Poly(ethylene terephthalate) Fibers with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS), *High Perform. Polym.*, 2005, **17**, 403-424.

Zhao Y.C., Yu D.L., Zhou H.W., Tian Y.J., Turbostratic Carbon Nitride Prepared by Pyrolysis of Melamine, *Journal of Materials Science*, 2005, **40**, 2645-2647.

Zheng L., Kasi R. M., Farris R. J., Coughlin E. B., Synthesis and Thermal Properties of Hybrid Copolymers of Syndiotactic Polystyrene and Polyhedral Oligomeric Sissesquioxane, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 2002, **40**, 885-891.

Zorba T., Papadopoulou A., Hatjissaak A., Paraskevopoulos K.M., Chrissafis K., Urea-Formaldehyde Resins Characterized by Thermal Analysis and FTIR Method, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2008, **92**, 29-33.

## KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

**Çelik K**., M. Kodal, G. Özkoç., PEG-POSS ile Plastikleştirilmiş Melamin-Formaldehit Reçinelerinin Mekanik, Isıl ve Reolojil Özelliklerinin İncelenmesi, *7. Uluslararası Katılımlı Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, Eskişehir, 11 Eylül 2018.

## ÖZGEÇMİŞ

1992 yılında Trabzon'da doğdu. İlkokulu Samsunda, orta ve lise eğitimini Trabzon'da tamamladı. 2010 yılında Trabzon Yunus Emre Lisesinden mezun olduktan sonra Çanakkale 18 Mart Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde üniversite eğitimine başladı. Lisans eğitimini 2014 yılında tamamladı. Üniversiteden mezun olduktan sonra 2014 yılında staj yaptığı Kastamonu Entegre Ağaç San. ve Tic. A.Ş'de çalışmaya başladı ve AR-GE Uzmanı olarak halen çalışmaya devam etmektedir. 2016 yılında Kocaeli Üniversitesi Polimer Bilimi ve Teknolojisi ana bilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı. 2017 yılından itibaren evliliğini sürdürmektedir.