

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİF VE KAĞIT TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

ÇÖKTÜRÜLMÜŞ VE ÖĞÜTÜLMÜŞ KALSİYUM KARBONAT DOLGU
MADDELERİNİN YÜZEY MODİFİKASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Doğan CANBOLAT

TEMMUZ 2023
TRABZON



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİF VE KAĞIT TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

**ÇÖKTÜRÜLMÜŞ VE ÖĞÜTÜLMÜŞ KALSİYUM KARBONAT DOLGU
MADDELERİNİN YÜZEY MODİFİKASYONU**

Doğan CANBOLAT

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
" YÜKSEK LİSANS (LİF VE KAĞIT TEKNOLOJİSİ)"
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 09/ 06 / 2023

Tezin Savunma Tarihi : 03 / 07 / 2023

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Sedat ONDARAL

Trabzon 2023

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, dolgu maddelerinin (DM) yüzey modifikasyonlarının gerçekleştirilmesi ile kağıt üretiminde oluşturdıkları kağıdın mekanik özelliklerini zayıflatan etkilerini elimine etmek amaçlanmıştır. Kağıt endüstrisinde kullanılan DM'lerin başında kalsitin iki formu; çöktürülmüş kalsiyum karbonat (ÇKK)ve öğütülmüş kalsiyum karbonat (ÖKK) gelmektedir. Nişasta/yağ asidi-kolofan, mikrofibril selüloz (MFS)/poli amin ve karboksimetil selüloz (KMS)/poliamin karışımları kullanılarak kalsit taneciklerinin yüzeyleri modifiye edilmiştir. Bu sayede, yüzeyleri bağ yapabilir fonksiyonel gruplara sahip malzemelerle kaplanmış modifiye dolgu maddeleri (MDM) vasıtası ile kağıt içerisinde lif/dolgu maddesi ara yüzeylerinde bağlanma etkileşimlerinin artırılması amaçlanmıştır

Bu çalışma TÜBİTAK 1505 Üniversite Sanayi İşbirliği Programı kapsamında desteklenmiştir. Eczacıbaşı Tüketim Ürünleri A.Ş. ve KTÜ Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü ortaklığında, sayın Prof. Dr. Sedat ONDARAL yürütücülüğünde “Temizlik Kâğıtlarında Dolgu Maddesi Kullanımının Geliştirilmesi” adlı proje içerisinde yapılan çalışmaların bir bölümünü kapsamaktadır. Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde her soru ve sorununda desteğini hiç esirgemeyen her daim ışıyla yolumu aydınlatan danışman hocam sayın Prof. Dr. Sedat ONDARAL’a, desteklerini ve bilgi birikimlerini paylaşmaktan çekinmeyen hocalarım sayın Prof. Dr. Mustafa USTA’ya, sayın Öğr. Gör. Dr. Meryem ONDARAL’a, sayın Dr. Öğr. Üyesi Kelam ÇAKAR’a, sanayi tarafından paydaşımız Eczacıbaşı Tüketim Ürünleri A.Ş. Ar-Ge merkezine sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Desteğiyle onurlandıran her daim yanımda olan sevgili eşim Güneş’e sonsuz saygı, sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Doğan CANBOLAT

Trabzon 2023

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Çöktürülmüş ve öğütülmüş kalsiyum karbonat dolgu maddelerinin yüzey modifikasyonu” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışman hocam sayın Prof. Dr. Sedat ONDARAL’ın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarında yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 03.07.2023.

Doğan CANBOLAT

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	iii
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ.....	xiii
SEMBOLLER DİZİNİ	xv
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş	1
1.1.2. Dünya’da Kâğıt Sektörünün Durumu	4
1.2. Dolgu Maddeleri ve Özellikleri	5
1.2.1. Kalsiyum Karbonat (CaCO ₃)	8
1.2.2. Kaolin ve Türevleri	9
1.2.3. Talk	10
1.2.4. Titanyum Dioksit	10
1.3. Dolgu Maddesi İlavesi İle Kâğıt Özelliklerinin Değişimi	11
1.3.1. Dolgu Maddesinin Kağıdın Optik Özellikleri Üzerine Etkisi	12
1.3.2. Kağıdın Mekanik Özellikleri Üzerine Dolgu Maddesinin Etkileri.....	12
1.4. Dolgu Maddelerinin Modifikasyonu	12
1.4.1. Dolgu Maddelerinin Yüzey Modifikasyonu	13
1.5. Mikro fibril Selüloz Üretimi ve Genel Özellikleri.....	15
1.5.1. Yüksek Basıncılı Homojenizasyon ile MFS Üretimi.....	15
1.5.2. Mikroakışkanlaştırma ile MFS Üretimi	16
1.5.3. Öğütme Yöntemi ile MFS Üretimi	16
1.5.4. Yüksek Yoğunluklu Ultrasonikasyon ile MFS Üretimi	17
1.5.5. Buhar Patlaması ile MFS Üretimi.....	17
1.5.6. MFS Üretiminde Ön İşlemler	18
1.5.6.1. Dövme ile Ön İşlem.....	18
1.5.6.2. Oksidatif Ön işlem.....	18
1.5.6.3. Enzimatik Ön İşlem	19

1.6. Kağıtçılıkta Nişasta Kullanımı ve Özellikleri.....	19
1.7. Kağıt Üretiminin Elektrokinetiği	20
1.7.1. Elektriksel Çift Tabaka	20
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	22
2.1. Materyaller.....	22
2.2. Metodlar.....	22
2.2.1. Yağ Asitleri ile Dolgu Maddesi Modifikasyonu.....	22
2.2.2. Selülozik Malzemeler ile Dolgu Maddesi Modifikasyonu	23
2.2.3. Materyallerin Partikül Yük Yoğunluğu Tespiti	23
2.2.4. Dolgu Maddelerinin İzoelektrik Noktası Tespiti	24
2.2.5. Kalsit Retansiyonunun Belirlenmesi	24
2.2.6. Dolgu Maddesi Tanecik Boyutu Tespiti	25
2.2.7. Dolgu Maddelerinin Makaslama Kuvvetine Karşı Direnci	25
2.2.8. Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope, SEM)	25
2.2.9. Fourier kızılötesi dönüşüm spektroskopisi (FTIR).....	25
2.2.10. Nişasta/yağ asiti Kompleksinin Dolgu Maddelerince Tüketimi	26
2.2.11. Mikrofibril Selüloz Üretimi	26
2.2.12. Nişasta ve MFS'lerin barındırdığı Karboksil ve Aldehit miktarları	27
2.2.12.1. Karboksil Miktarı.....	27
2.2.12.2. Aldehit Miktarı	27
2.2.13. Test Kâğıtlarının Üretilmesi ve Kâğıt Testleri	28
2.2.13.1. Test Kâğıtlarının Üretilmesi	28
2.2.13.2. Kâğıt Testleri İçin Test Kâğıtlarının Kondisyonlanması	28
2.2.13.3. Kopma Testi.....	28
2.2.13.4. Su Alma ve Emicilik Testi.....	28
2.2.13.5. Kağıt İçerisindeki Dolgu Maddesi Miktarı	29
2.2.13.6. Kağıtların Optik Özellikleri	29
2.3. İstatistik Analizler.....	29
3. BULGULAR ve İRDELEME	31
3.1.1. Nişasta/Yağ Asiti ve Nişasta/Kolofan Kullanılarak ÇKK ve ÖKK Modifikasyonu ve Modifiye Dolgu Maddelerinin Özellikleri	31
3.1.2. FTIR Analizleri.....	40
3.1.3. Yağ Asiti/ Nişasta ile Modifiye Edilen Dolgu Partiküllerinin Yük Yoğunlukları.....	43
3.1.3.1. Dolgu Maddelerinin Adsorpladığı Nişasta Miktarları	45

3.1.4. Nişastalı Karışımlarla Modifiye Edilen Dolgu Maddelerinin Kağıt Özellikleri Üzerine Etkileri ve Selülozik Liflere Absorpsiyonu	47
3.1.4.1. Dolgu Maddesi Retansiyonu.....	47
3.1.4.2. Dolgu Maddesi İlavesi ile Üretilen Kağıtların Kopma Dirençleri.....	52
3.1.4.3. Dolgu Maddelerinin Kağıt İçerisinde Görüntüsü	56
3.2. Selüloz türevleri ile ÇKK ve ÖKK Modifikasyonu ile Üretilen Dolgu Maddelerinin Özellikleri ve Kağıt Özelliklerine Etkisi	59
3.2.1. Selülozik Malzelerle Modifiye edilen Dolgu Maddelerinin Boyut Dağılımı.....	59
3.2.2. Selülozik Malzemelerle Modifiye Edilen Dolgu Maddelerinin Elektro Kinetik Özellikleri	64
3.2.3. Selülozik Malzemelerle Modifiye Edilen Dolgu Maddelerinin Liflere Tutunumu	65
3.2.4. Selülozik Malzemelerle Modifiye Edilen Dolgu Maddeleriyle Üretilen Kağıtların Kopma Dayanımı	68
3.2.5. Selülozik Malzemelerle Modifiye Edilen Dolgu Maddelerinin Kağıt İçerisinde Yerleşimi	70
3.3. Yaş Mukavemet Kimyasalı ile Kopma Mukavemetinde Değişim	72
3.4. Su Alma ve Emicilik Testi.....	73
3.5. Kağıt İçerisinde Dolgu Maddesi Tutunumu	74
3.6. Kağıtların Optik Özellikleri	75
3.7. MFS ve Katyonik Nişastanın Karboksil ve Aldehit Miktarları	75
3.8. Deneysel Çalışmalara Ait İstatistikî Çalışmalar	76
3.8.1. Selülozik maddeler (MFS, KMS) ve polielektrolit kullanılarak modifiye edilen dolgu maddelerinin tutunum davranışlarının istatistikî analizleri	76
3.8.2. Nişasta/Stearik asit-Kolofan kullanılarak modifiye edilen dolgu maddelerinin tutunum davranışlarının istatistikî analizleri	78
3.8.3. MDM Katkılı Kağıtların Kopma Mukavemeti Değerlerinin İstatistikî Analizi	80
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	84
5. KAYNAKLAR.....	87
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÇÖKTÜRÜLMÜŞ VE ÖĞÜTÜLMÜŞ KALSİYUM KARBONAT DOLGU MADDELERİNİN YÜZEY MODİFİKASYONU

Doğan CANBOLAT

Karadeniz Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lif ve Kâğıt Teknolojisi Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Sedat ONDARAL

2023, 86 Sayfa, 0 Ek Sayfa

Bu çalışmada, nişasta/yağ asidi, nişasta/kolofan, mikrofibril selüloz (MFS)/poli amin ve karboksimetil selüloz (KMS)/poliamin karışımlarının farklı oranlarda kullanılması ile çöktürülmüş kalsiyum karbonat (ÇKK)ve öğütülmüş kalsiyum karbonat (ÖKK) dolgu maddelerinin yüzeyleri modifiye edilmiştir. Modifiye edilen dolgu maddelerinin (MDM); partikül yük yoğunlukları, elektriksel zeta potansiyel değerleri, boyut dağılımları, FTIR, SEM görüntüleri, nişasta adsorpsiyonları ve kâğıt özellikleri üzerine etkilerini gösteren testleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, katyonik yük miktarının artması ile dolgu maddesi tutunumunu arttığını göstermiştir. Kalsitin nişastalı karışımı tüketim miktarı; işleme giren kalsit miktarı ve yağ asiti ya da kolofan miktarınca artmaktadır. Bu durumun, dolgu maddesinin tutunumuna etkisinden ziyade kâğıdın kopma mukavemetini geliştirdiği tespit edilmiştir. MFS/poliamin ile modifiye edilen dolgu maddelerinin nişasta/yağ asidi, nişasta/kolofan'lılara göre liflere daha fazla tutunum sergilediği ve kâğıdın dayanım özelliklerini geliştirdiği bulunmuştur. Nişastalı modifikasyonların kâğıdın kopma mukavemetini MFS ve KMS uygulamalarına göre kontrol kâğıdına göre yaklaşık %70 bir artış sağlamakta iken nişastalı modifikasyonlara göre yaklaşık %40 daha fazla dolgu maddesi tutunumu sağladığı tespit edilmiştir. Modifikasyon sonrası dolgu maddelerin boyut dağılımı incelendiğinde işlem sırasında makro bir kümelenmenin gerçekleşmediği bu nedenle ağılımın kullanıma uygun olduğu görülmüştür. MDM'lerin ortalama tutunum değerleri ve kâğıtların kopma mukavemetleri istatistiksel değerlendirmeler sonucu Leven testine göre grupların homojen dağıldığı, Benfori ve SNK testine göre ise gruplar arası anlamlı farklılıklar olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: MFS, ÖKK, ÇKK, Dolgu maddesi, Tutunum, Yüze Modifikasyonu

SUMMARY

Master Thesis

SURFACE MODIFICATION OF PRECIPITATED AND GROUND CALCIUM CARBONATE FILLERS

Doğın CANBOLAT

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences

Fiber and Paper Technology Graduate Program

Supervisor: Prof. Dr. Sedat ONDARAL

2023, 86 Pages, 0 Pages Appendix

In this study, the surfaces of precipitated calcium carbonate (PCC) and ground calcium carbonate (GCC) fillers were modified using different ratios of starch/fatty acid, starch/rosin, microfibrillated cellulose (MFC)/polyamine, and carboxymethyl cellulose (CMC)/polyamine mixtures. Tests were conducted to evaluate the effects of the modified filler materials (MDM) on particle charge densities, electrical zeta potential values, particle size distributions, FTIR, SEM images, starch adsorption, and paper properties. The results indicated that increasing the cationic charge amount enhanced the filler adhesion. Also within the study, starch mixture consumption of calcite increases with the amount of calcite and fatty acid or rosin that enters the mixture. However, it was observed that this phenomenon improved the paper's tensile strength rather than the adhesion of the filler material. It has been determined that starched modifications increase the tensile strength of the paper by approximately 70% compared to the control paper according to MFS and KMS applications, while it provides approximately 40% more filler retention than starched modifications. Fillers modified with MFC/polyamine exhibited greater adhesion to fibers and improved strength properties of the paper compared to starch/fatty acid and starch/rosin mixtures. Analysis of the size distribution of the modified filler materials post-modification revealed that macro-agglomeration did not occur during the process, indicating suitability for use. Statistical evaluations of the average adhesion values of MFM and the paper's tensile strength indicated that the groups were homogeneously distributed according to the Levene test, while significant differences between the groups were observed based on the Benfori and SNK tests.

Key Words: MFC, GCC, PCC, Filler material, Adhesion, Surface Modification

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. 2021 yılında dünya genelinde üretilen kâğıtların türlerine göre dağılımı (FAOSTAT, 2023).....	4
Şekil 2. Dünya kağıt üretimi miktarının kağıt türlerine ve zamana göre değişimi (FAOSTAT, 2023).....	5
Şekil 3. Dolgu maddeleri; a: kaolin, b: kalsine edilmiş kaolin, c: öğütülmüş kalsiyum karbonat, d: çöktürülmüş kalsiyum karbonat (Holik, 2006).	6
Şekil 4. ÇKK'nın farklı morfolojik şekilleri: (a) Kübik, (b) Vaterit, (c) aragonit (Jimoh ve ark., 2018).....	9
Şekil 5. Dolgu maddesi oranı ile kâğıdın bazı özelliklerindeki değişim (Holik, 2013).	11
Şekil 6. Elektrostatik çift tabaka modeli (sol taraf iyon yoğunluğunu sağ taraf iyon dağılımını göstermektedir).....	21
Şekil 7. EDTA tüketimini gösteren standart eğri	25
Şekil 8. Oleik asit /Nişasta karışımının kremleşmesi ve köpürmesi.....	32
Şekil 9. A serisi boyut dağılımları	35
Şekil 10. B serisi boyut dağılımları	36
Şekil 11. C serisi boyut dağılımları	36
Şekil 12. D serisi boyut dağılımları	37
Şekil 13. E serisi boyut dağılımları	38
Şekil 14. F serisi boyut dağılımları.....	38
Şekil 15. I serisi boyut dağılımları.....	39
Şekil 16. ÖKK FTIR spektrumu.....	40
Şekil 17. B4 FTIR spektrumu.....	40
Şekil 18. C4 FTIR spektrumu.....	41
Şekil 19. Katyonik nişasta	41
Şekil 20. ÇKK FTIR spektroskopisi.....	42
Şekil 21. İ4 FTIR spektrumu	42
Şekil 22. İ1 FTIR spektrumu	43
Şekil 23. Stearik Asit/Nişasta ile modifiye edilen ÖKK partiküllerinin yük yoğunluğu değişimi	44
Şekil 24. Kolofan/Nişasta ile modifiye edilen ÖKK partiküllerinin yük yoğunluğu değişimi	44
Şekil 25. Modifiye edilen ÇKK partiküllerinin yük yoğunluğu değişimi	45

Şekil 26. Stearik asit/nişasta ile modifiye edilmiş A grubu dolgu partiküllerinin liflere tutunumu.....	47
Şekil 27. Stearik asit/nişasta ile modifiye edilmiş B grubu dolgu partiküllerinin liflere tutunumu.....	48
Şekil 28. Stearik asit/nişasta ile modifiye edilmiş C grubu dolgu partiküllerinin liflere tutunumu.....	48
Şekil 29. Kolofan/nişasta ile modifiye edilmiş D grubu dolgu partiküllerinin liflere tutunumu	49
Şekil 30. Kolofan/nişasta ile modifiye edilmiş E grubu dolgu partiküllerinin liflere tutunumu	49
Şekil 31. Kolofan/nişasta ile modifiye edilmiş F grubu dolgu partiküllerinin liflere tutunumu	50
Şekil 32. Stearik asit/nişasta ile modifiye edilmiş I grubu ÇKK partiküllerinin liflere tutunumu.....	51
Şekil 33. Kolofan/nişasta ile modifiye edilmiş L grubu ÇKK partiküllerinin life tutunumu	51
Şekil 34. Stearik asit/Nişasta ile modifiye edilmiş A grubu dolgu partiküllerinin ilave edilerek üretilen kâğıtların kopma mukavemeti.....	52
Şekil 35. Stearik asit/Nişasta ile modifiye edilmiş B grubu dolgu partiküllerinin ilave edilerek üretilen kâğıtların kopma mukavemeti.....	53
Şekil 36. Stearik asit/Nişasta ile modifiye edilmiş C grubu dolgu partiküllerinin ilave edilerek üretilen kâğıtların kopma mukavemeti.....	53
Şekil 37. Kolofan/Nişasta ile modifiye edilmiş D grubu dolgu partiküllerinin ilave edilerek üretilen kâğıtların kopma mukavemeti.....	54
Şekil 38. Stearik asit/Nişasta ile modifiye edilmiş I (ÇKK) grubu dolgu partiküllerinin ilave edilerek üretilen kâğıtların kopma mukavemeti.....	55
Şekil 39. Nişasta/kolofan L (ÇKK) grubu dolgu partiküllerinin ilave edilerek üretilen kâğıtların.....	55
Şekil 40. Modifiye edilmemiş kalsit grubu dolgu partiküllerinin ilave edilerek üretilen kâğıtların kopma mukavemeti	56
Şekil 41. Dolgu maddesi ilave edilmemiş lifin SEM görüntüsü	57
Şekil 42. Modifiye edilmemiş ÖKK ilave edilmiş lifin SEM görüntüsü	57
Şekil 43. Modifiye edilmiş ÖKK (B4) ilave edilmiş lifin SEM görüntüsü (polimer ilave edilmemiş).....	58
Şekil 44. Modifiye edilmiş GCC (B4) ilave edilmiş lifin SEM görüntüsü (polimer ilave edilmiş).....	58
Şekil 45. X grubu boyut dağılımları (ÖKK/MFS/Poilamin).....	61
Şekil 46. X grubu boyut dağılımları ÖKK/MFS/Poilamin)	62
Şekil 47. Y grubu boyut dağılımı (ÇKK/MFS/Poilamin).....	62
Şekil 48. Mek-Z serisi boyut dağılımları (ÇKK/KMS/Poilamin)	63

Şekil 49. Mek-W serisi dolgu maddeleri boyut dağılımları	64
Şekil 50. MFS/Polielektrolit/ÖKK X1-X2-X3 grubu dolgu partiküllerinin liflere tutunumu	66
Şekil 51. MFS/Polielektrolit/ÖKK X4-X5-X6 grubu dolgu partiküllerinin liflere tutunumu	66
Şekil 52. MFS/Polielektrolit/ÖKK X7-X8-X9 grubu dolgu partiküllerinin liflere tutunumu	67
Şekil 53. MFS/Polielektrolit/ÖKK ve KMS/Polielektrolit/ÇKK partiküllerinin liflere tutunumu.....	68
Şekil 54. MFS/polielektrolit/ÖKK grubu dolgu partiküllerinin ilave edilerek üretilen kâğıtların kopma mukavemeti	69
Şekil 55MFS/polielektrolit/ÖKK grubu dolgu partiküllerinin ilave edilerek üretilen kâğıtların kopma mukavemeti	69
Şekil 56. MFS/polielektrolit/ÖKK - CMC/polielektrolit/ÇKK üretilen kâğıtların kopma .	70
Şekil 57. Dolgu maddesi ilave edilmemiş lifin SEM görüntüsü	70
Şekil 58. Modifiye edilmemiş ÖKK ilave edilmiş lifin SEM görüntüsü	71
Şekil 59. MFS/polielektrolit/ÖKK (R) ilave edilmiş lifin SEM görüntüsü (polimer ilave edilmemiş).....	71
Şekil 60. MFS/polielektrolit/ÖKK (X1) ilave edilmiş lifin SEM görüntüsü (polimer ilave edilmiş).....	72
Şekil 61. Yaş mukavemet kimyasalı eklenmesi sonrası ıslak ve kuru kopma mukavemetindeki değişim.....	73
Şekil 62. Deneme kâğıtlarının tutukları su miktarı (gram kâğıt/gram su).....	73
Şekil 63. Deneme kâğıtlarında kül miktarı	74
Şekil 64. Deneme kâğıtlarında dolgu maddesi tutunumu.....	74
Şekil 65. Deneme kâğıtlarının beyazlık değerleri (L)	75

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1 Yaygın dolgu maddelerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Holik, 2006).....	7
Tablo 2. Dolgu maddesi modifikasyonunda ilave miktarları	23
Tablo 3. Stearik asit/Niştasta ile ÖKK (GCC) modifikasyonunda ilave miktarları.	31
Tablo 4. Oleik asit/Niştasta Karışımı ile ÖKK modifikasyonunda ilave miktarları.	32
Tablo 5. Niştasta/Kolofan karışımı ile ÖKK modifikasyonunda ilave miktarları.....	33
Tablo 6. Stearik asit/Niştasta ile ÇKK (PCC) modifikasyonunda ilave miktarları.	33
Tablo 7. Kolofan/Niştasta ile ÇKK modifikasyonunda ilave miktarları.	34
Tablo 8. Stearik asit/niştasta ile ÖKK modifikasyonunda oluşan partikül boyutları	34
Tablo 9. Kolofan/niştasta ile ÖKK modifikasyonunda oluşan partikül boyutları	37
Tablo 10. Kolofan/niştasta ile ÇKK modifikasyonunda oluşan partikül boyutları	39
Tablo 11. Niştasta/Stearik asit kompleksinde Dolgu maddesinin tükettiği niştasta miktarı (%)	45
Tablo 12. Niştasta/Kolofan kompleksinde Dolgu maddesinin tükettiği niştasta miktarı (%)	46
Tablo 13. MFS/polielektrolit ile ÖKK (GCC) modifikasyonunda ilave miktarları.	59
Tablo 14. CMC/polielektrolit ile ÖKK modifikasyonunda ilave miktarları.	59
Tablo 15. MFS/polielektrolit ile ÇKK modifikasyonunda ilave miktarları.	60
Tablo 16. KMS/polielektrolit ile ÇKK modifikasyonunda ilave miktarları.....	60
Tablo 17. MFS/Polielektrolit ile ÖKK modifikasyonunda oluşan partikül boyutları	60
Tablo 18. Z grubu dolgu maddelerinin boyut dağılımları (KMS/Polielektrolit/ÇKK)	63
Tablo 19. KMS/polielektrolit ile ÖKK modifikasyonunda oluşan partikül boyutları.....	64
Tablo 20. Selülozik materyaller ile modifiye edilen DM'lerin partikül yük yoğunluğu ve zeta Potansiyeli değişimi	64
Tablo 21. Niştasta ve MFS'lerin Karboksil ve Aldehit miktarları	75
Tablo 22. 0 mg/g polimer ilavesinde selülozik MDM'lerin gruplarının tutunum değerleri ve standart sapmaları.....	76
Tablo 23. 0 mg/g polimer ilavesinde selülozik MDM'lerin gruplarının tutunumlarının varyans homojenlik testi sonucu.	77
Tablo 24. 0 mg/g polimer ilavesinde dolgu maddesi gruplarının tutunum ANOVA önem derecesi.....	77
Tablo 25. 0 mg/g retansiyon polimeri ilavesi ile NK'lı dolgu maddelerinin yüzde tutunumları ve standart sapmaları	78

Tablo 26. 0 mg/g retansiyon polimeri ilavesi ile NK'lı dolgu maddelerinin varyans homojenlik testi sonuçları	79
Tablo 27. 0 mg/g retansiyon polimeri ilavesi ile NK'lı dolgu maddelerinin ANOVA testi sonuçları	80
Tablo 28. %7 DM ve 0 mg/g PAM dozajlı kağıtların kopma mukavemetleri ortalaması ve standart sapmaları.....	81
Tablo 29. %7 DM ve 0 mg/g PAM dozajlı kağıtların kopma mukavemetlerinin varyans analizi.	82
Tablo 30. %7 DM ve 0 mg/g PAM dozajlı kağıtların kopma mukavemetlerinin ANOVA analizi	82



SEMBOLLER DİZİNİ

CPAM: Cationic polyacrlyamide, katyonik poliakrilamid,

ÇKK: Çöktürülmüş kalsiyum karbonat

KMS: Karboksimetil selüloz

MFS: Mikrofibril selüloz

ÖKK: Öğütülmüş kalsiyum karbonat

PAE: Poliamidoamin Epiklorohidrin

SA: Stearik asit²

MDM: Modifiye dolgu maddesi

NK: Nişasta karışımı

DM: Dolgu maddesi

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

İnsan, evrimsel aşamada diğer memelilerden en büyük ayrımı ve gelişimi; bilgi birikimini türün diğer bireylerine ve yeni nesillere aktarma kabiliyeti sayesinde ayrılmaktadır (Richerson, 1978). Bilgiyi aktarma kabiliyeti ve yaşadığı çevresine duyduğu merak insanın bilgi birikimini aktarması ve koruması için çeşitli araçlar geliştirmesine yol açmış ve halen yol açmaktadır (Edel, 1953). Bu araçlardan en önemlilerinden biri de icadından bu güne önemini ve üzerindeki ilgiyi yitirmeyen kâğıt olagelmektedir.

Kâğıdın icadı ve dünya halkları tarafından tanınma, tatbiki ve kullanılmasının uzun bir tarihi ve kıtalar arası bir rotası bulunmaktadır. Çin’de MS. 105 yılı dolaylarında icat edildiği düşünülen kâğıt; kendir lifleri, çeşitli ağaç kabukları, bambu v.b. hammaddeleri kül ile beraber uzunca süre kaynatılmasının ardından, dövülerek bir lifsel bulamaç haline getirilmektedir. Sulu ortam içerisinde açılarak ilkel elekler ile sahifa formu kazandırılıp kurutu işleminden sonra kâğıt haline getirilir (Eroğlu ve Usta, 2004; Hunter, 1978).

Kâğıt imalat tekniği zamanla, ticaret ve savaşlar neticesinde Orta Asya’daki ilk Türk devletlerine, onlar üzerinden Orta Doğuya ve Endülüs Emevi Devletinin 1151 yılında Valencia yakınlarında kurduğu kâğıt imalathanesi ile egemenliği altındaki Endülüs’e taşınır (Hunter, 1978) ve böylece, Avrupa kıtası kâğıt üretim tekniği ile tanışmıştır. Anadolu’da kâğıt üretimi 12. yy kadar takip edilebilmekte olup farklı yüzyıllarda ve farklı bölgelerde dönemin devlet kayıtlarında izleri görülse de bu izler devamlı ve aynı çizgide ilerlememektedir (Demiröz, 2020). Bu kopukluk ve düzensizliğe rağmen, Avrupalı kâğıt üretimini sadece Emevi halifeliği üzerinden öğrenmemiştir. Özellikle ikinci haçlı seferleri sırasında Urfa’nın (Edassa) Türklerin hâkimiyetine geçtiği ve bu sırada esir alınan haçlılardan bazılarının kâğıthanelerde çalıştırıldıkları, özgürlüklerini kazandıklarında memleketlerine dönerek Ambert ve Vidalon şehirlerinde Canson and Montgolfier hanesi adı altında kâğıthaneler kurdukları bilinmektedir. Anadolu’da üretim yapan Pamukkale (Hierapolis), kâğıthanelerinde bu işin inceliklerini öğrenen bazı Avrupalılar orta çağın kâğıt

üretimiyle ünlü ailelerini geliştirmiştir. Osmanlı'da kağıt üretimi konusunda farklı teşebbüsler olsa da kapitülasyonlar ya da Avrupa'dan ihraç edilen kağıt fiyatlarıyla rekabet edememenin sonucunda bu teşebbüsler kısa süreli olduğu görülmektedir. Ülkemizde, modern anlamda ve üretimlerine uzun yıllar boyunca gelişerek devam eden ilk kağıt fabrikaları Cumhuriyet döneminde kurulmuştur. 1934 yılında temeli atılan İzmit kağıt fabrikası zaman içerisinde yeni açılan entegre fabrikalar ile birleşerek Türkiye Selüloz ve Kağıt Fabrikaları A.Ş.'ye (SEKA) dönüşmüştür ve aynı zamanda ülke kağıtçılığı için büyük bir okul işlevi görmüştür. 2000'lere gelindiğinde SEKA özelleştirilerek devlet fabrikaları elden çıkarılmıştır (Usta ve Eroğlu, 2004). Bununla birlikte, Türkiye'nin kağıt hamuru üretim kabiliyetini önemli ölçüde kaybettiği ve hammadde açısından tamamen dış pazara bağımlı kaldığı görülmektedir (URL-1, 2023).

Kağıt üretiminde önemli mihenk taşları mevcut olup teknikte ve hammaddede gerçekleşen atılımlar ve yenilikler bu günün modern kağıt üretim teknolojisini oluşturmuştur. Hollandalıların 1600'lerin ortalarında icat edip geliştirdikleri Hollender sayesinde kağıt üretiminde liflerin dövülerek saçaklandırma işlemini havan-tokmak ikilisinden çıkartması ve lifsel hammaddeyi liflerin serbestleşmesi için su içerisinde çürütme (ilkel bir bakteri/mantar degradasyonu) işlemini kısaltması sayesinde işlem hacmi ve kalite açısından büyük atılım sağlamıştır. Hollanderler, rafinör teknolojisine kadar kâğıtçılık açısından vazgeçilemez bir araç halini almıştır, bugün bile çeşitli amaçlar için halen kullanılmaktadır (Bloom, 2017, Usta ve Eroğlu, 2004). Diğer yandan, safiha oluşturma el yordamıyla çekilmiş kasnaklar ya da çerçeveler kullanılarak yapılan bir işlem iken sanayi devrimi ile birlikte kapasiteyi sınırlayan bu tekniğin yerine makineleşmeye geçilmiştir. İlk olarak, mekanik olarak kesintisiz çalışan kağıt makinesi patendi 1799 yılında Fransa'da Lous Nicols Robert tarafından alınmıştır. Fourdrinier kâğıt makinesi adıyla bilinen makineyi 1801 yılında geliştiren ve ismini verenler İngiliz Fourdrinier kardeşler Henry ve Sealy'dir. Ardından 1818 yılında Canson sonsuz eleğin altına konumlandırılan emici kasaları icat etmiştir. Mortitz İllig tarafından kolofan sabunlaştırılarak kâğıdın iç yapıştırılmasını gerçekleştirerek teknikde o dönem elzem olan ikincil kurutma işlemi çıkartılmıştır (Biermann, 1996; Eroğlu ve Usta, 2004; Hunter, 1978).

Makineleşmeye rağmen, paçavra, pamuk, yıllık bitkiler, çalıların soymuk kabukları vb. hammadde kaynakları artan kağıt talebinin karşılayamaz olmuştur. 18 yy. da ilk defa

odundan kağıt hamuru eldesi fikri ileri sürülmüştür. 1840 yılında alman bilgin Friedrich G. Keller tarafından öğütülmüş odun liflerinden kağıt üreten bir makineye dair patent alınmıştır. Kimyasallar hususunda yaşanan gelişmeler sonucunda, 1774'te klorun bulunmasının ardından klor hamur ağartıcı olarak kullanılmaya başlanmıştır. Mellier, sudkostik ile samanı pişirme üzerine patentini 1845 yılında almıştır. Yine, 19 yy. da İngilterede alkali çözeltisinin lignini çözdüğü keşfedilmiştir. Burgess ve Watt 1851'de soda yöntemi ile hamur eldesini geliştirmiştir. Birbirlerinden bağımsız olarak, 1868-1874 yılları arasında, bisülfite pişirme yöntemi; Amerika'da Tilghman kardeşler, Almanya'da Mitscherlich ve İsviçre'de Eckman tarafından bulunmuştur. Kraft (sülfat) yöntemi; sodyum sülfat'ın sodyum karbonat yerine ekonomik kaygılarla kullanılmasını düşünen Dahl tarafından Mellier'in yöntemini geliştirerek 1879 yılında bulunmuştur (Eroğlu ve Usta, 2004)

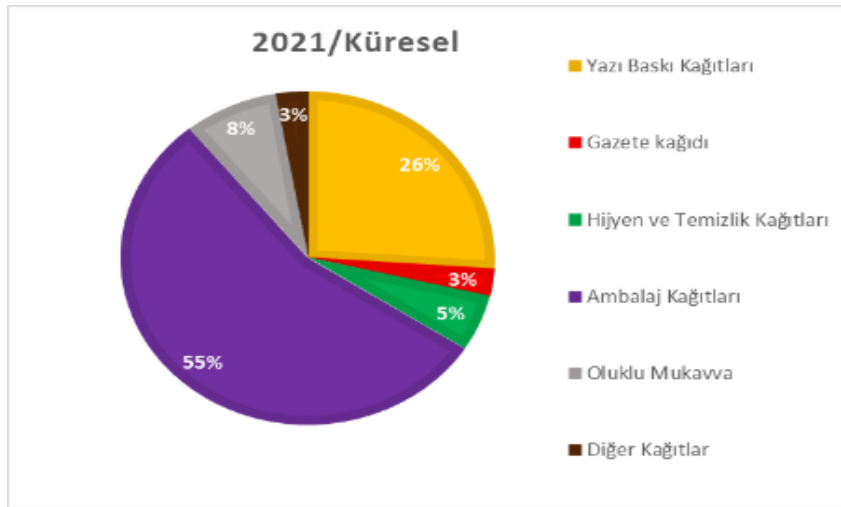
Takip eden yıllarda ve 20. yy. başlarında hem kağıt makinesi ve aksamlarında hem de kağıt hamuru üretim teknikleri ve kimyasallarında gerçekleşen ilerlemeler ve keşifler sayesinde; makine hızları giderek artmaktadır. Proses kimyasallarında, dolgu maddelerinde ve makine teknolojisinde yaşanan gelişmeler sayesinde kağıt üretiminde makine hızları bazı düşük gramajlı kağıt üretimlerinde 1800 m/dak. temizlik kağıdı üretimlerinde 2000 m/dk.'lara kadar ulaşmaktadır (URL-2; Qin vd., 2023). Bununla birlikte, kağıt, değişen ihtiyaçlar doğrultusunda değişim göstermeye ve yeni kullanım alanları için farklı özellikler kazandırılmaya ve çok çeşitli kağıt türleri üretilmeye başlanmıştır. Bilginin kaydını tutmak için papirüs, kil tabletler, deri ve ağaç/ağaç kabuğu yerine keşfedilen kağıt, günümüzde yeme içme araç gereçlerinde, su ve hava filtreleme, gıda ve eşya ambalajında, mal ve eşya taşınması için kutu ve koruyucular, kompozit levhaların yüzey kaplaması, yazı baskı ve kültürel faaliyetlerde ve diğer birçok alanda vazgeçilmez bir ürün olmaktadır.

Bu günün koşullarında kağıt üretimi; global ve yerelde fosil bazlı enerji kaynaklarındaki fiyat dalgalanmaları, hammadde tedarikinde yaşanan darboğazlar ve salgın, savaşlar gibi etmenlerin neticesinde küresel ticarete yaşanan aksamlar ve iklim/çevre krizinin artan etkilerinden kaçınmak adına getirilen yeni düzenlemeler neticesinde gün geçtikçe yeni yasal düzenlemeler ve mevzuatların yer aldığı bir sanayi kolu haline gelmiştir (Worrel Vd., 2009).

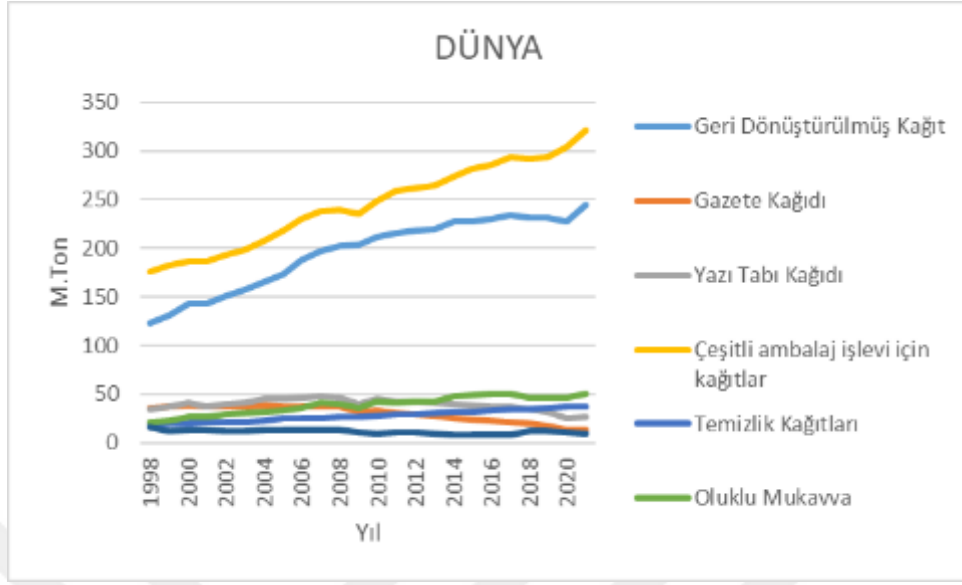
Dolgu maddelerinin kâğıtçılıkta kullanımının uzun bir tarihi bulunmaktadır. Kalsiyum sülfat ve nişasta, 5. ve 7. yy. lar arasında kâğıt dolgu maddesi olarak yüzey düzgünlüğü için kullanılmıştır. 8. yy. dan kalma Arap kâğıtlarında; kalsiyum sülfat, kireç taşı ve talk gibi dolgu maddelerinin kullanıldığı bulunmuştur. Avrupa kâğıtçılığında ise dolgu maddesi kullanımına dair ilk bulgular 1807 yılında İngiltere’yi işaret etmektedir (Hunter, 1978). Avrupa’da erken dönem kâğıt atölyelerinde kalsiyum karbonatın dolgu maddesi olarak kullanıldığı ve İtalyan metodunun içerisinde önemli bir yeri olduğu aktarılmaktadır (Barrow, 1974; Barrett, 1996). Bununla birlikte; dolgu maddeleri özellikle endüstri devrimi ve sonrasında, yazı baskı kâğıtları başta olmak üzere; kâğıdın gramajını, yazı baskı kalitesini, opaklık ve beyazlık değerlerini arttırmak ve ucuz bir hammadde olduğu için yoğun olarak kullanılmaya başlandığı bilinmektedir (Holik, 2010).

1.1.2. Dünya’da Kâğıt Sektörünün Durumu

Yıllar içerisinde değişen tüketim ve satış kültürü, dijitalleşmenin sonucunda; değişen medya yayıncılığı, kurumların arşiv alışkanlıkları ve bilgiye erişim şekli hususunda ciddi değişimler gerçekleşmiştir. Buna bağlı olarak yazı baskı kâğıtlarının hacmi, toplam kâğıt üretiminde tuttuğu payı yıllar içerisinde gerilemiş olup günümüzde Dünya’da üretilen toplam kâğıt içerisinde ambalaj kâğıtları ve oluklu mukavva tür ve türevi ürünler en büyük pay sahibi konumunda olduğu Gıda ve Tarım Örgütü (Food and Agriculture Organization FAO) istatistiklerinden görülmektedir (FAOSTAT, 2023).



Şekil 1. 2021 yılında dünya genelinde üretilen kâğıtların türlerine göre dağılımı (FAOSTAT, 2023).



Şekil 2. Dünya kağıt üretimi miktarının kağıt türlerine ve zamana göre değişimi (FAOSTAT, 2023)

1.2. Dolgu Maddeleri ve Özellikleri

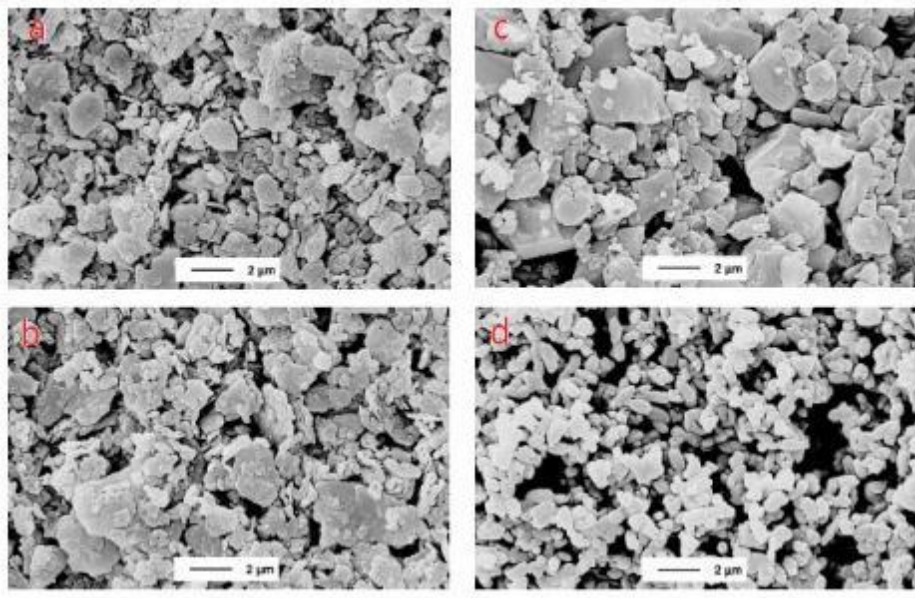
Kağıt üretiminde dolgu maddeleri; günümüzde çok çeşitli kağıt türlerinde kullanılabilmekle beraber, özellikle yazı baskı kağıtları ve bazı mukavva türlerinde özellikle yoğun şekilde yararlanılmaktadır. En çok kullanılan dolgu maddeleri; kalsiyum karbonat (CaCO_3 , öğütülmüş ve çöktürülmüş formda), talk, kaolin ve türevleri (kil), alçı taşı (kalsiyum sülfat), titanyum dioksit, amorf silikat-silika ve alüminyum trihidrat olarak sıralanabilmektedir. Dolgu maddelerinin özellikleri; yansıma indisi, beyazlık, morfoloji, çözülebilirlik, tanecik boyutu-tanecik boyutu dağılımı ve sertlik kullanım alanı ve şekli bakımından kullanım alanlarında önemli belirteçleri olmaktadır (Holik, 2013). Dolgu maddelerinin kağıt üretiminde kullanılmasının belli başlı avantajları aşağıda sıralanmıştır:

- Lifsel hammadde tüketiminin azaltılması, buna bağlı kağıt üretimi için ormandan ağaç ihtiyacını azaltır,
- Optik beyazlatıcı ihtiyacını azaltır,
- Kağıdın kurutulması işleminde dolgu maddesi sayesinde enerji ihtiyacının düşürmektedir (Dong ve ark. 2008),
- Opaklık, beyazlık, gramaj, yüzey kalitesini ve yazı baskı kalitesini yükseltir,
- Kâğıdın ömrünü uzatır (CaCO_3 katkılı, alkali teknikle ile üretilen kâğıtlarda).

Gibi önemli katkıları olmaktadır (Hube ve Gill, 2016). Aynı zamanda dolgu maddelerinin kullanımı aşağıda sıralanan olumsuzluklara yol açmaktadır;

- Lif-lif arası bağ sayısını düşürerek kopma, patlama, yırtılma başta olmak üzere kâğıdın fiziksel direncinde düşürür,
- Yüzey tozlanması yaratır.

Bu durumlar nedeniyle de kâğıt üretiminde dolgu maddesi kullanımından kaynaklı olumsuz etkiler bulunmaktadır. Şekil 3' te çeşitli dolgu maddelerinin taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscopy, SEM) ile elde edilen görüntüleri görülmektedir.



Şekil 3. Dolgu maddeleri; a: kaolin, b: kalsine edilmiş kaolin, c: öğütülmüş kalsiyum karbonat, d: çöktürülmüş kalsiyum karbonat (Holik, 2006).

Tablo 1’de yaygın kullanılan dolgu maddelerine ait kimyasal ve fiziksel yapılarına ve özelliklerine dair bilgi verilmektedir.

Tablo 1. Yaygın dolgu maddelerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Holik, 2006).

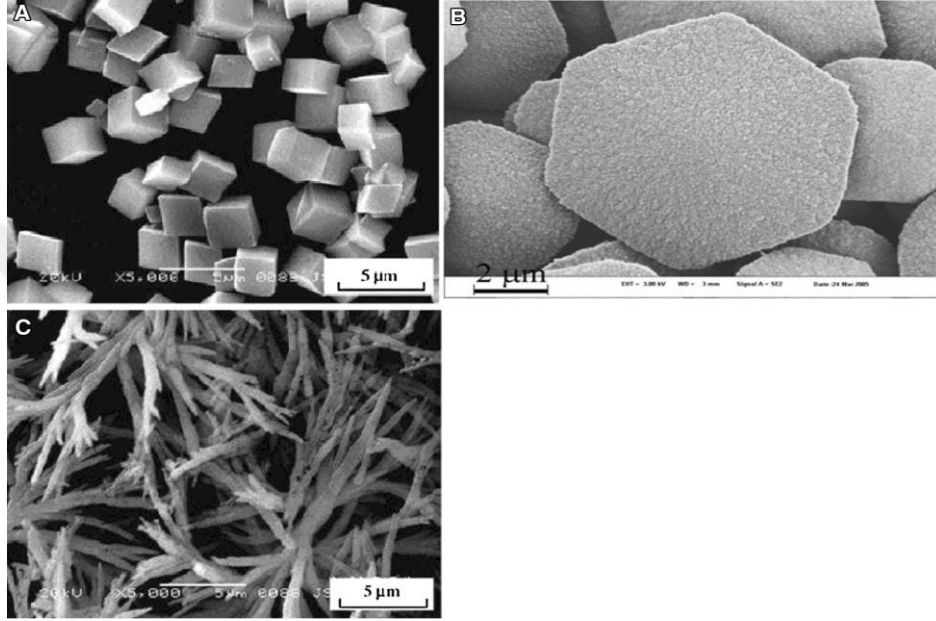
Dolgu maddesi	Kimyasal Bileşim	Kristal Yapı	Morfoloji	İSO Beyazlığı %	Yansıma İndisi	Yoğunluk g cm ⁻³	Spesifik Yüzey Alanı m ² g ⁻¹
Sulu kaolin	Al ₄ (OH) ₈ (Si ₄ O ₁₀)	altıgen	altıgen plaka	70-90	1,56	2,8	10—25
kalsiyum karbonat — doğal	CaCO ₃	(1:1 tabakalı silikat) trigonal	Eşkenar dörtgen prizmatik	80-96	1,58	2,7	2—12
— çöktürülmüş				92-97	1,56	2,7	4—12
talk	Mg.(OH) ₂ (Si ₄ O ₁₀)	hekzogonal (2:1 tabakalı silikat)	aragonit eşkenar dörtgen prizmatik tüm formlar ayrı ayrı oluşabilir,	70-88	1,57	2,7	5—20
alçı taşı	CaSO ₄	monoklinik tetragonal	kümelenmiş veya aglomere edilmiş altıgen tabakalar, iğneler, izomorfik (yuvarlak parçacıklar) kaynaşmış trombositler düzensiz kompozit	88-98	1,54	2,80	2—5
titanyum dioksit	TiO ₂			97-99	2.76/2.255	4.2/3.8	8— 12
rutil, anatoit kalsite kil	AL ₂ O ₃ /SiO ₂	Eşkenar dörtgen prizmatik (1:1 tabakalı silikat)	(yuvarlak parçacıklar) kaynaşmış trombositler düzensiz kompozit	89-93	1,56	2,7	15-25
sentetik, çöktürülmüş silikat, Aleminyum silikat, trihidrat, alüminyum hidrat	çoğunlukla Al yada Mg/ Ca- Silika Al(OH) ₃ /AL ₂ O ₃ x H ₂ O	amorf jel, ön eşkenar prizmatik (pseudo boehmite)	düzensiz kompozit düzensiz kompozit, altıgen tabakalar	93-96	1,55	2,1	40—70
Selüloz				96—98	1,58	2,4	5—9
hava				90	1,60		
Lif					1.00		
Kırıntı lif						ca. 0.7	1—2 6—8

1.2.1. Kalsiyum Karbonat (CaCO₃)

Kalsit, mineraloglar tarafından ‘Karbonatlar’ olarak sınıflandırılan temel bileşeni (CO₃)²⁻ iyonu olan ve çeşitli metallerle birleşerek toprak minerallerini oluşturmaktadır. Bu sınıf içerisinde 250’nin üzerinde mineral sınıflandırılmaktadır (URL-4). Bunlardan belli başlı ve önemli bulunanları; kalsit (CaCO₃), magnezyum karbonat (MgCO₃), rodokrosit (MnCO₃), siderit (FeCO₃), dolomit (CaMg(CO₃)₂), aragonit (CaCO₃), strontianit (SrCO₃) ve baryum karbonat (BaCO₃) söylenebilmektedir. Burada belirtmek gereklidir ki aragonit ve kalsit aynı kimyasal formüle sahip olsa da mineral olarak aragonitin özgül ağırlığı 2,95 g/cm³, kalsitin ise 2,72 g/cm³. Yine aragonitin kristal sistemi ortorombik (kristalin kafes sisteminde her üç ekseninin bir biri ile kesim noktalarının açılarının 90° açı yaptığı sistem), kalsit ise trigonal kristal kafes sistemine (a eksenlerinin her ikisinin eş boyutlu ve c eksenine farklı yüksekliklerde olsa da 120° açı ile kesişmesi) sahiptir ve doğada kolaylıkla bulunabilen yaygın bir mineraldir. CaCO₃ HCL’ile kolaylıkla çözülür. Kalsit (CaCO₃) doğada karbonatlı sedimanter kayaçların (göl, deniz ve okyanus sistemlerinde çökme ve kabuklu deniz canlılarının kabuklarının birikerek fosilleşmesi) ve metamorfik kayaçların (mermer) ana bileşeni olarak bulunmaktadır (Howie vd., 1992; URL-4).

Kalsit, öğütülmüş kalsiyum karbonat (ÖKK) ve çöktürülmüş kalsiyum karbonat (ÇKK) olarak kâğıtçılıkta bu iki tipte kullanılmaktadır. Öğütme işlemine tabi tutulan doğal kalsiyum karbonatın parlaklığı %80-96 arasında iken ayrıca 2 mikronun altındaki tanecik çapına sahip olan miktarı %40-80 arasında değişmektedir. ÖKK, kalsiyum karbonat kayaçlarının kaba öğütme, yıkama, ince öğütme, eleme adımlarının ardından manyetik ayırma ve yüzdürme işlemi ile üretilmektedir. Genellikle sulu formu anyonik ya da katyonik stabilize durumda % 65-72 konsantrasyonda kullanıma sunulur. ÇKK, yüksek oranda saflaştırılmış olarak %97’den daha fazla CaCO₃ içermektedir. İçerdiği kirleticilerin çoğunluğunu ise magnezyum karbonat ve diğer metalik mineral kirleticilerdir. Kireçtaşı 800-900 °C’de kalsine edilerek kalsiyum oksite dönüştürülür. Isı etkisiyle karbondioksit açığa çıkar. Çöktürme işlemine su ilavesi ile başlanır, ekzotermik reaksiyona yol açar ve kalsiyum hidroksite dönüştürülür. Karbondioksitin reaksiyon ortamına ilavesi sonucu CaCO₃ çöktürülerek ÇKK üretilmektedir. Partikül morfolojisi proses şartlarına bağlı olarak değişmektedir; rombohedral (Kübik), skalanohebral (gül şekilli) ya da aragonit (çubuk tip).

Gül şeklindeki ÇKK diğer mineral dolgu maddelerine göre kağıdın yapısını daha hacimli kılmaktadır. Bu durum kağıdın daha gözenekli olmasına yol açarken mukavemet özellikleri düşmektedir. Teknikte, çeşitli morfolojik özellikteki ÇKK harmanlarının kağıt özelliklerinin optimizasyonunda önemli olmaktadır. Asidik koşullarda CaCO_3 dolgu maddeleri çözünür oldukları için nötr ve alkali pH'larda kullanılırlar (Eroğlu ve Usta, 2002; Holik, 2006).



Şekil 4. ÇKK'nın farklı morfolojik şekilleri: (a) Kübik, (b) Vaterit, (c) aragonit (Jimoh vd., 2018).

1.2.2. Kaolin ve Türevleri

Kaolin, mineralogların tabakalı silikatlar sınıfında listeledikleri tabakalı hekzagonal kristal yapıya sahip, sertlik değeri (fiziksel) 2-2,5 arasında öz kütlesi yapısında bulunan suya bağlı olarak 2,61- 2,68 g/cm³ tür ve genel kimyasal bileşimleri $\text{Al}_4[\text{SiO}_{10}](\text{OH})_8$ olarak formüle edilmektedir. Taşınan sedimanter (ikincil) ve yerinde sedimanter (birincil) biçimde oluşan mineraller olarak sınıflandırılmaktadır (Howie vd., 1992; URL-4). Literatürde ve sanayide zaman zaman kaolin ve kil aynı dolgu maddesi (mineral) olarak adlandırılrsa da, temel olarak çeşitli okside silis temelli tabakalı silikatların çeşitli oranlarda Mg, Fe, Mn, Ca, Na ve K ile yaptıkları bağlar ile oluşan tabakalı kil kristalleri olarak sıralanmaktadır. Öğütme, elektro manyetik ayırma, flotasyon, alkali ve asidik kademeler sonucu safsızlığı arttırılan kaolin sulu halde veya kuru halde kullanım için piyasaya sürülür (URL-4).

Kaolin, yüksek parlaklık değerleri vermesi açısından ve ince kenarlı geniş yüzeyli tabakalı yapısından kaynaklı kağıt üretiminde kullanıldığında kalenderlemeden sonra yüksek parlaklık değerleri elde edilmektedir. Bununla birlikte, kaolin hem asidik hem de alkali kağıt proseslerinde rahatlıkla kullanılabilir (Holik, 2006). Ayrıca, kaolinin barındırdığı safsızlıklarla birlikte düşük katyonik yük kapasitesi karşısında bağlı OH⁻ grupları sayesinde yüksek anyonik yük kapasitesine sahip olduğu belirtilmektedir (Deer ve diğerleri, 1992). Kaolinin kalitesi 2 mikron altındaki partikül miktarının toplam kütleye oranı belirlemektedir. Birinci kalite kaolin için bu oran %92-95'den büyüktür (Eroğlu ve Usta, 2004).

1.2.3. Talk

Talk esas olarak başkalaşım geçirmiş ultrabazik kayalarda oluşur. Ayrıca, silisli dolomitlerde ve yüksek dereceli kyanit-talk kayalarında (beyazistler) tremolit ve olivin'in yer değiştirmesiyle oluşur. Sabuntaşları veya steatitler olarak adlandırılan halleri termal ve elektrik yalıtımı amacıyla kullanılmaktadır. Ayrıca seramikte, talk pudrasında, yağlayıcı olarak ve boya, kağıt ve kauçukta dolgu maddesi olarak kullanım alanı bulmaktadır. Mohs sertlik cetvelinde sertliği 1 sertlik derecesinde ölçülmekte, yapısında bulunan bağlı suya göre öz kütlesi 2.6-2.8 arasında değişebilmektedir. Kimyasal bileşimi $Mg_6[Si_8O_{20}](OH)_4$ idealize edilmektedir (Deer vd., 1992; URL-5). Kimyasal olarak durağan, morfolojisi açısından oldukça tabaksı, su içerisinde çözünmeyen, organofil ve hidrofobiklik özelliktedir (Holik, 2006).

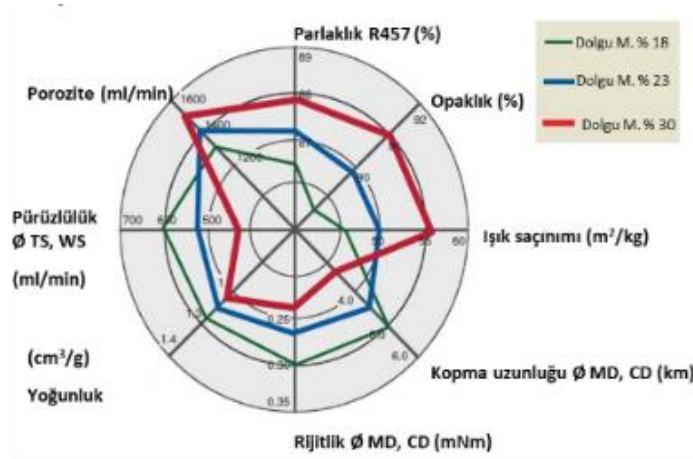
1.2.4. Titanyum Dioksit

Titanyum Dioksit'i doğada bazik metamorfik ve sedimer kayalarda bulunmaktadır ve mineraloglar tarafından 3 farklı mineral ile sınıflandırılmaktadır. Rutil (d : 4.23-5.5 g/cm³ ve sertlik : 6-6.5, sarımtırak, kahverengi-sarı, kırmızı siyah), anataz (d : 3.82-3.97, sertlik: 5.5-6, sarı, kahverengi, siyah), brokit (d : 4.08-4.18, Sertlik: 5.5-6, siyah, kahverengi). Bu mineraller doğal olarak bünyelerinde %95 den fazla TiO₂ barındırırken Fe, Mn, Si, Cr, Nb gibi metaller de çeşitli nispi oranlarda bulunmaktadır. Safsızlıklar giderildiğinde doğal beyaz renk elde edilmektedir. Ayrıca, ilmenit (FeTiO₃) de teknikte büyük bir TiO₂ eldesi kaynağı olmaktadır. Titanyum dioksit, klorit ve sülfat yöntemleri ile üretilen sentetik bir pigmenttir (Howie vd., 1992, Nguyen ve Lee, 2019).

Titanyum Dioksit çok küçük partikül boyutuna sahiptir; ortalama partikül boyutu 0.1-0.3 μm arasında dağılmaktadır (Braun ve Ark., 1992). Bu çok düşük boyutu sayesinde lif ve lifler arası boşluklara kolaylıkla girebilmektedir. Bununla beraber, boyutu sebebiyle uygulamada karmaşık bir kimyasal sistemin ve tutundurucu kimyasalların yardımına başvurmak gerekmektedir. Öte yandan titanyum dioksitin çok az kullanılmasında dahi kağıtta opaklık ciddi derecede artmaktadır. Bu pigmentin sahip olduğu yüksek ışık kırıcılığı kabiliyetinden münhasır olmaktadır. Bununla birlikte, pigmentin yüksek maliyeti sebebiyle genellikle maliyeti düşük diğer dolgu maddeleri ve pigmentler ($\text{Al}(\text{OH})_3$, silikat ve silikalar, baryum sülfat) ile kombinasyonu yararlanmada daha tercih edilir hale gelmiş bulunmaktadır (Holik, 2006).

1.3. Dolgu Maddesi İlavesi ile Kâğıt Özelliklerinin Değişimi

Dolgu maddesi ilavesiyle kağıt özellikleri üzerinde belirgin değişimler olmaktadır. Bu değişimler kullanılan dolgu maddesinin, kullanılan prosesin ve hamurun özelliklerine ve kullanım miktarına bağlı olarak farklı etki ve düzeylerde yaşanmakla birlikte temel fiziksel özellikler üzerine benzer etkileri olduğu gözlenmektedir. Aşağıdaki şekilde farklı oranlarda dozajlanan dolgu maddesinin önemli kağıt özellikleri üzerinde yarattığı değişim izlenebilmektedir.



Şekil 5. Dolgu maddesi oranı ile kâğıdın bazı özelliklerindeki değişim (Holik, 2013).

1.3.1. Dolgu Maddesinin Kağıdın Optik Özellikleri Üzerine Etkisi

Günümüzde kağıdın optik özellikleri sadece yazı tabı kağıtlarında aranan özellikler olmaktan çıkmıştır. Mal ve eşya ambalaj ve kutu kağıtları, gıda sargıları ve gıdayla temas eden kutu ve kağıtlar vb. kağıt türleri başta olmak üzere çok çeşitli kağıtlarda yazı, baskı, marka ve logo gibi ibareler yer almaktadır. Bununla birlikte, yazı ve baskılar sonuç itibari ile insan gözüne hitap etmekte/algılanmaktadır ve bu durum yazı ve baskının gözlemlendiği yüzeyle doğrudan ilişkili olmaktadır. Görme duyusu; algılan ışığın yansıtıcı yüzey ile girdiği ilişki sonucunda gözümüze ulaşması ve önce retinadan geçerek gözün arka kısmında bulunan sinir hücrelerince beynimizde bulunan görme bölgesine aktarılıp işlenmesi sonucunda oluşmaktadır. Işığın yansımaları, dağılması, absorbe olması ve ön yüzden arka yüze geçip gitmesi ışığın dalga boyuna, kağıdı oluşturan liflerin ve kullanılan dolgu maddelerinin optik özelliklerine bağlı olmaktadır. Genel olarak dolgu maddeleri selüloz liflerinden düşük ışık absorpsiyonu ve yüksek ışık saçınımı katsayısına sahip olmaktadır (Ek vd., 2009).

1.3.2. Kağıdın Mekanik Özellikleri Üzerine Dolgu Maddesinin Etkileri

Kağıdın mekanik özellikleri birincil olarak üretimde kullanılan lifsel hammaddenin özelliklerine dayanmaktadır. Kağıt hamurunun mekanik ve kimyasal yöntemlerle elde edilmesine bağlı olarak elde edilen kağıdın direnç özellikleri de değişmektedir. Genel olarak mekanik yöntemlerle elde edilen hamurlardan üretilen kağıtların direnç özellikleri kimyasal yöntemlerle elde edilen hamurların kağıtlarından düşük mekanik direnç özellikleri sergilemektedir. Kısa lif kaynaklarından elde edilen hamurlar da uzun lif kaynaklarından elde edilen hamurlardan üretilen kağıtlardan daha az direnç özellikleri göstermektedir. Bağ yapma kabiliyeti olmayan bütün mineral dolgu maddelerinin kullanımında kağıdın mekanik direnç özelliklerinde düşüşler meydana gelmekte ve bu etki dolgu maddesi oranı arttıkça artmaktadır.

1.4. Dolgu Maddelerinin Modifikasyonu

Genel itibariyle dolgu maddelerinin modifikasyon işlemi literatür incelendiğinde; dolgu maddelerinin kümelenmesi, yüzey modifikasyonu, farklı yapıda ve özellikte dolgu

maddelerinin sentezi ve daha az tercih edilmekle beraber lümen doldurma ve kompozit dolgular gibi sistemler tercih edilmektedir.

1.4.1. Dolgu Maddelerinin Yüzey Modifikasyonu

Yüzey modifikasyonu, kullanılacak materyallerin ve sistemlerin seçiminde belirlenmesi gereken öncelikler bulunmaktadır. Bunlar;

- Üretilen kağıdın kullanım alanı ve buna bağlı olarak kağıdın optik ve mekanik özelliklerindeki beklentiler
- Kullanılacak dolgu maddesinin kimyasal ve morfolojik yapısı
- Yüzey modifikasyonu için kullanılacak organik ve inorganik materyalin seçimi
- Üretim prosesinin pH çalışma aralığı

Bu önceliklere bağlı olarak her sistemin yüzey modifikasyonu işlemi kendine has uygulama kademe ve davranışları içermekle beraber nihayetinde dolgu partiküllerinin yüzeylerinin kaplanarak lif–lif bağ noktalarını azaltıcı etkisine karşın lif-dolgu, lif-dolgu-lif şeklinde bağ yapabilir özellik kazandırmaktır. Bu sayede amaç dolgu maddesi kullanımıyla azalan kopma, katlama, patlama v.b. mekanik özelliklerin iyileştirilmesini sağlamaktır. Bunun yanında yüzey modifikasyonu ile ana amacı pH toleransını yükseltmenin amaçlandığı uygulamalar da bulunmaktadır.

Literatür incelendiğinde dolgu maddelerinin yüzey modifikasyonu için yoğun olarak nişasta ve türevlerinin kullanıldığı görülmektedir. Nişastanın su içerisinde oluşturduğu jel fazı ve dolgu partiküllerini kaplama kabiliyeti ve bağ yapabilir özelliği kullanımından sonra kağıdın mekanik özelliklerinde artış gözlenmiştir (Kurrle, 1996; Yoon ve Deng 2006a)

Zhao ve diğerleri (2005), çöktürülmüş kalsiyum karbonat partiküllerinin doğal nişasta ve modifiye nişasta kullanılarak 90 °C’da 3 saat pişirmişlerdir ardından kurutmuşlardır ve nihayetinde öğütürerek toz haline getirmişlerdir. Bunu elde ettikleri tozun su içerisinde tekrar jelleştiği ve dolgu partiküllerini yapı içerisinde koruduklarını tespit etmişlerdir. Bu nişasta kaplı partikülleri kağıt üretiminde kullanmışlar ve kağıdın mekanik özelliklerinde artışa sağladığını gözlemlemişlerdir. Bu yöntemle oldukça benzer olarak, Yan ve diğerleri (2005) tarafından kil dolgu maddesi ve katyonik, doğal ve amfoterik nişastalar kullanılarak 90 °C’da

30 dakika pişirilen nişastaya farklı dozajlarda kil katılmış ve karıştırılmıştır, vakum altında kurutulan karışım öğütülerek toz haline getirilmiş ve kağıt üretiminde kullanılmıştır, kağıdın direnç özelliklerini artırdığı gözlenmiştir. Bununla birlikte sulu sistem içerisinde dolgu maddesinin yüzeyini nişasta-sabun karışımıyla modifiyesine dair bir patent Kurre (1996) tarafından alınmıştır. Yoon ve Deng (2006b) tarafından yapılan bir çalışmada ise Nişasta-yağ asiti (palmitik asit) kompleksi sulu çözelti içerisinde kaolin partikülleri eklenerek modifikasyon gerçekleştirmişlerdir. Yüzeyi kaplanan kaolin partiküllerini dolgu maddesi olarak kullanmışlar ve modifiye edilmeyen kaolin ile üretilen kağıtlara kıyasla %100 ve üzerinde kopma mukavemetinde artış tespit etmişlerdir. Bununla birlikte nişasta-yağ asiti komplekslerinin bağ yapabilme kapasitesini artırmakla beraber yağ asidinden gelen hidrofobiklikteki artış sayesinde su iticilik özellik de kazandırıldığı raporlanmıştır (Yoon ve Deng, 2008). Wang ve ark. (2008) benzer bir sistemle doğal nişasta ve stearik asit kompleksi ile çöktürülmüş kalsiyum karbonat partiküllerinin yüzeyini kaplamışlardır.

Ayrıca, katyonik çapraz bağlı nişasta-lateks kompleksleri ile kalsiyum karbonatın yüzey modifikasyonuna dair Laleg'in (2009) bir dizi patenti bulunmaktadır. Laleg patendinde; hamur kasasının hemen öncesinde sisteme beslemeyi tavsiye ettiği, pişmiş katyonik nişasta içerisine dolgu maddelerini eklenmesinin ardından anyonik latekslerle (alkil keten dimer ya da alkenil süksinik anhidrit) ile nihai kağıt ağırlığına göre % 3-7 oranında dolgu maddesi kullanımını tavsiye etmektedir. Ayrıca, yüzey kaplama işlemi için latekslerde anyonik, katyonik ve amfoterik çeşitlerinin kullanımını sisteme ve genel kullanılan kağıt kimyasallarına ve prosese göre düzenlenmesi gerektiğini vurgulamıştır.

Dolgu maddelerinin yüzeyini selüloz ve türevleriyle kaplayarak kağıt yapımında kullanma selülozun hidrojen bağı yapma kabiliyetini kullanarak bağ yapma kabiliyeti yüksek dolgu maddesi eldesi için kullanılmaktadır. (Shen vd., 2009). Myllymäki vd., (2009) tarafından alınan patentte: Çözülebilir selüloz, mikrokristalin selüloz, karboksimetil selüloz ve kitin karışımlarından ya da tek birinden oluşan bir selülozik çözelti içerisine 80 °C'de bütülmethylimidazolyum klorür ilavesi ardından seçilen dolgu maddesi ilavesi gerçekleştirilir karıştırma işleminin sonunda yüzeyleri kaplanan dolgu maddeleri çöktürülür ve kalıntı polisakkaritler yıkanarak uzaklaştırılır. Bunun sonucunda elde edilen dolgu maddelerinin kullanıldığı kâğıtlarda opaklık ve beyazlık değerlerinin korunduğu, modifiye TiO₂ kullanılan

kâğıtlarda arttığı, ayrıca kâğıdın kopma mukavemetinin %5 dolgu maddesi ilavesinde korunduğu raporlanmıştır.

1.5. Mikrofibril Selüloz Üretimi ve Genel Özellikleri

Mikrofibril selüloz (MFS), selüloz liflerinin 10-100 nm genişlikte ve çeşitli mikron boylarda fibrillendirilmiş selüloz türevidir (TAPPI WI 3021., 2012). Yüksek yüzey alanı, stabilitesi, termal genleşmeye karşı yüksek dayanımı (10^{-7} K^{-1} boy yönlü) dayanımı ve 138 GPa Young modülüne sahip oluşu, 1.7 GPa kopma mukavemetine sahip (Deepa vd., 2011) üstün özellikleri sayesinde çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır (Turbak vd. 1983). Mekanik yöntemlerle hazırlanan türevlerine mikrofibril selüloz olarak adlandırılmalar ve tanımlamalar (Hii vd., 2012) yapılmakla beraber enzimatik, oksidatif ve yüksek frekans ön işlemlerine tabi tutularak üretilen MFS türevlerini içeren ve nanofibril selüloz (NFS) türevleri şeklinde tanımlamalar ve adlandırılmalar yapılmaktadır (Ankerfors vd., 2014). Bununla birlikte 5-35 nm genişlikte mikrofibril demetinden ayrılmış bireysel fibriller olarak amorf ve kristalin bölgelere sahip nanofibril selülozdan ve yüksek oranda kristalin bölgelerden fibrilleştirilmiş mikrokristalin selüloz ile karıştırmamak büyük önem taşımaktadır. MFS elde edilme yöntemleri ilk ortaya çıkışlarından beri çeşitlendirilmiş ve geliştirilmiştir. Yüksek basınçlı homojenizasyon, öğütme, yüksek yoğunluklu ultrasonikasyon, elektro çekirme ve don-kırım ana MFS üretim yöntemleri olarak kullanılmaktadır. Lakin bu yöntemlerin, selülozik malzeme üzerinde, bir ön işlem olmadan uygulanması yüksek enerji ihtiyacı doğurduğundan enerji ihtiyacını düşürmek açısından; enzimatik, TEMPO-oksidasyonu ve karboksimetilasyon ön işlemler uygulanmaktadır (Dufresne, 2018) .

1.5.1. Yüksek Basınçlı Homojenizasyon ile MFS Üretimi

Yüksek basınçlı homojenizatör cihazı ilk olarak süt ve süt ürünleri gibi süspansiyon halindeki gıda maddelerinin homojen ve stabil formlara getirmek için üretilmiştir ve kullanılmıştır. Teknoloji zamanla birçok sektörde bu özelliği için kullanılmaya başlanmıştır (Osong vd., 2016). Sistem; bir pistonun ters basınç valfi ile sonlanan besleme hunisinden çektiği selülozik lif süspansiyonunu 100 ile 2000 MPa gibi basınç yükleyerek dar bir kanal boyunca akışa zorlar ve bu esnada materyal kendi içerisinde bir birine sürtünmesi sonucunda yüksek makaslama mukavemetine maruz tutulmaktadır. Ayrıca bu dar kanalın sonunda

fibrilleşmenin en yoğun ve makaslama kuvvetinin en yüksek noktaya ulaştığı yüksek basınç bölgesinden düşük basınç bölgesine geçiş açıklığı bulunmaktadır. Selülozik materyalin fibrilleşme düzeyi süspansiyonun cihazdan geçirilme sayısına ve çalışma basıncıyla doğrudan ilgilidir, geçiş sayısı ve çalışma basıncı ne kadar yüksekse lifsel yapının mağruz kaldığı makaslama kuvveti o kadar yüksek olmakta ve boyut azalımı artmaktadır (Kalia vd., 2014)

1.5.2. Mikroakışkanlaştırma ile MFS Üretimi

Mikroakışkanlaştırma, kozmetik, biyoteknoloji ve ilaç endüstrilerinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Selülozik lifleri, bilyeli valf sistemleri ile donatılmış homojenizatöre kıyasla, kanal ve odacık sistemi ile çalışan bir mikroakışkanlaştırıcıda tıkanma sorunları çok daha az meydana gelmektedir. Selülozik lif süspansiyonu bir yoğunlaştırıcı pompadan geçirilir bu, basıncı 276 MPa'ya (40.000 psi) yükseltir, lifler kesme kuvvetleri ve kanal duvarlarına çarparak ve akış içerisinde materyal bir biri ile çarpışarak karşı darbelerle yüksek makaslama kuvvetine maruz kalır ardından basıncı düşüren bir etkileşim odasında malzeme fibrilleşmiş halde toplanmaktadır (Spence vd., 2011). Mikroakışkanlaştırıcı, sabit hacimde çalışan yüksek basınçlı homojenizatör sistemine kıyasla aynı hacimde sabit bir kesme hızında çalışır. İşlem kanalı, farklı ebatlarda malzemeler üretmek için farklı geometrilerle Z ya da Y şekilli kanallar biçiminde tasarlanabilir ve odadan ters akış kullanılarak tıkanma çözülebilir. Ayrıca kanallar istenilen malzeme boyutunu elde etmek için farklı genişliklerde seçilebilmektedir. Mikrofibril selülozun boyut dağılımı mikroakışkanlaştırıcı yöntemde; kanal şekline, kanal genişliği daraltıldıkça, basıncın büyüklüğüne, tekrar sayısına, bağlı olarak düşecektir (Tahari ve Samyn., 2016)

1.5.3. Öğütme Yöntemi ile MFS Üretimi

Öğütme işlemi diskli rafinör sisteminin prensibine benzemekle beraber temel farklılıkları; öğütücü disklerin seramikten mamul olması ve disk açıklıklarının çok daha düşük aralıklarda olmasından kaynaklanmaktadır. Fibrilleştirme ağırlıklı olarak değirmen taşları üzerinde işlenen kanallardan merkez kaç kuvvetinden yararlanarak çevreye saçılmak için atalete yenik düşmesi esnasında rotor ile statör arasında yüksek makaslama kuvvetlerine maruz kalmasından kaynaklanmaktadır. Geçiş sayısı ve değirmen diskleri arasındaki açıklık

fibrilleşme düzeyini ve boyut dağılımını doğrudan etkilemektedir (Taniguchi ve Okamura, 1998). Homojenizasyon sistemlerinden %2-5 gibi yüksek katı maddeli süspansiyonlarda çalışabilme kapasitesi, kullanımının kolay ve işlemin hızlı oluşu ve selülozik liflere ön muamele işlemlerine gerek duymayacak kadar etkili olan bir mekanik sistem oluşuyla ayrılmaktadır (Osong vd., 2016).

1.5.4. Yüksek Yoğunluklu Ultrasonikasyon ile MFS Üretimi

Yüksek yoğunluklu ultrasonikasyon; 25-125 nm genişliğinde çeşitli mikron uzunluğunda geniş yüzey alanlı muntazam nano ve mikro tabakalı selüloz fibril oluşturmada kabiliyeti ve etkili bir yöntem oluşuyla öne çıkan mekanik bir yöntem kendini göstermektedir (Wang ve Cheng 2009; Zhao vd., 2007). Bu işleme tekniğinin fibrilasyon verimliliği; lif süspansiyonu konsantrasyonu, güç, sıcaklık, işlem süresi, lif boyutu ve sonik propun mesafesine göre değişir (Wang ve Cheng 2009). Kimyasal ön işleme birleştirilmiş teknik, çok çeşitli kaynaklardan gelen selüloz tabanlı lifleri fibrilleştirmek için kullanılmıştır. Teknik, lifleri fibrillere ayırmak için ses enerjisi kullanmaktadır. Yüksek yoğunluklu ultrasonikasyonun sonucu olarak aniden nano ve mikron boyutlu hava kabarcıkları oluşmaktadır. Bu kabarcıklar daha sonra büyür ve sonunda akustik kaviteasyona neden olan sıcak noktalar üretmek üzere patlamaktadır. Kaviteasyonel sürecin enerjisinin yaklaşık 10–100 kJ/mol olduğunu ve hidrojen bağının enerjisi aralığında olması nedeniyle de selüloz fibril demetlerini oluşturan hidrojen bağlarını koparacak etkiyi oluşturmaktadır.

1.5.5. Buhar Patlaması ile MFS Üretimi

Buhar patlaması tekniği; enzimatik, alkali, TEMPO oksidatif, asidik ön işlemlere tabi tutulmuş selülozik lif süspansiyonu 170 °C ile 250 °C arasındaki sıcaklıklarda 10-60 bar basınca tabi tutulurlar, yüksek basınç odasından düşük basınç odasına yönlendirilen materyal ani basınç düşmesinden kaynaklı ani genleşmenin ve ön işlemler sonucu gevşeyen bağ noktalarından fibril demetleri nm genişlikte ve çeşitli mikron boylarda saçılarak nano ve mikrofibril selüloz elde edilmektedir (Osong vd., 2016). Ön işlemin çeşidine göre mikrofibril selülozun yüzeyinde oluşan fonksiyonel grupların miktar ve birbirlerine oranı değişmektedir.

1.5.6. MFS Üretiminde Ön İşlemler

MFS üretiminde kullanılan yöntemle bağılı olarak değişmekle birlikte duyulan enerji ihtiyacı 3000-20000 kWh/Ton Lif olmaktadır (Ang vd., 2019). MFS üretiminde ön işlemlerin kullanılmasının ana amaçları; mekanik işlemlerde ihtiyaç duyulan enerji ihtiyacını azaltması ve homejenizasyon yöntemlerinde meydana gelen tıkanma sorunlarını en aza indirmeyi amaçlamaktır. (Eriksen vd., 2008).

1.5.6.1. Dövme ile Ön İşlem

Çeşitli tip ve düzenekte diskli rafinörler, PFI tip lif dövücüler, Hollander tip lif dövücüler kullanılarak mekanik olarak dövülmesi homojenizasyon işleminden önce enerji ihtiyacını azaltmak için kullanılmaktadır (Andresen vd., 2006; Nakagaito ve Yano., 2005). Dövme işlemi ekseriyetle seyrek lif süspansiyonunu rotor ve stator disklerinin ya da silindirlerinin arasından çok defa geçirmek suretiyle disk ve ya silindir ve stator yüzeylerinde bulunan tepe ve çukur kısımları arasında lif üzerine kesme ve ezme kuvvetleri uygulanmaktadır. Bunun sonucunda lif yapısında geri dönüşü olmayan değişimler vuku bulmaktadır. Mekanik dövme ve kesme etkisi altında kalan lif hücrelerinin dış kısmında bulunan birincil ve ikincil tabakaların fibrilasyonuna neden olmaktadır.

1.5.6.2. Oksidatif Ön İşlem

TEMPO (2,2,6,6 tetra-metil-priperidin-1-oksil) selüloz lifleri içerisinde fibril paketlerinin birbirine bağlayan C6 hidroksil gruplarını seçici olarak karboksil gruplarına ve kısmen aldehitlere oksitlemektedir (Carlsson vd., 2015; Saito vd., 2007). Selülozik yapının yüzeyindeki negatif yüklü fibriller, bitişik fibril birimleri arasındaki elektrostatik itme nedeniyle birbirini iter ve böylece liflerin nano ve mikro fibrillere parçalanmasını kolaylaştırır (Carlsson vd., 2015; Baez vd., 2014). TEMPO katalizörlüğünde sodyum bromür (NaBr) ve sodyum hipoklorit (NaOCl) eşliğinde oda sıcaklığında pH 10'da uygulanabilmektedir, burada primer oksitleyici NaOCl olmaktadır. Bununla beraber TEMPO/NaOCl/NaOCl₂ asitik koşullarda (pH 4-6,8 aralığında ve 40 ile 60 °C da)'da da etkili çalışılmaktadır. TEMPO oksidasyonu sonucunda ortalama eni 3-5 nm ve çeşitli mikron boylarda gayet tek düze nano-mikro fibril yapılar elde edilebilmektedir (Tanaka vd., 2012; Carlsson vd., 2015). Seçici özelliği sayesinde TEMPO oksidasyonu ön işlemi ürünün

özelliklerini belirleyecek şekilde kurgulamak ve yürütmek mümkün olmaktadır. Bununla beraber bu durumun yarattığı dar yüzey alanı istenilen geniş yüzey alanına sahip mikrofibril selüloz ürünlerini vermemektedir.

1.5.6.3. Enzimatik Ön İşlem

Selülozun enzimatik hidrolizi hakkında geniş kabul gören üç mekanizma bulunmaktadır (Henrissat, 1994; Liu vd., 2009). Dufresne (2012), yapısal durumlarına bağlı olarak selülazları (selülozu parçalayan enzimler) üç gruba ayırmaktadır:

- Endoglukanaz ya da β -1,4-endoglukanaz, selüloz liflerinde erişebilir intramoleküler sahada β -1,4-glukozidik bağlarını gayri nizami bir karakterde koparmaktadır, bu sonuçta, çok çeşitli uzunluklarda oligosakkaritler oluşturmaktadır (Zhang vd., 2006; Liu vd., 2009)
- Eksoglukanazlar, zincir termini üzerinde etkili olurken çözülebilir sellobiyoz üniteleri ve glukoz monomerleri vermektedirler (Zhang vd., 2006)
- β -glukozidlerin sellobiyoz ünitelerini glukoz monomerlerine parçalamaktadır (Zhang vd., 2006; Liu vd., 2009).

MFS üretimi için enzimatik ön işlem kullanımı (Paakkö vd., 2007; Henrikson ve ark., 2007; Siqueira vd., 2011) çeşitli araştırmacılar tarafından araştırılmaya devam etmektedir. Enzimlerin genel olarak aktif oldukları belirli bir pH aralılığı ve sıcaklık bulunmaktadır. Ayrıca enzimatik ön işlem asittik ön işlemlere göre daha ılımlı bir parçalama sağladığı bildirilmektedir (Paakkö vd. 2007). Enzimatik ön işlem sonucunda özellikle amorf bölgelerden başlayan degradasyon neticesinde MFS üretiminde basınç esasına dayanan mekanik işlemlerde işlemenin kolaylaştığı aktarılmaktadır (Hellström vd., 2014).

1.6. Kağıtçılıkta Nişasta Kullanımı ve Özellikleri

Nişasta; kağıt hamuru ve dolgu maddesinden sonra kâğıt üretiminde kullanılan üçüncü en önemli hammaddedir. Amiloz ve amilopektin olarak adlandırılan iki polimerize karbonhidratın birleşiminden oluşmaktadır. Amiloz, doğrusal glukoz monomer birimlerinin alfa-1,4 bağları yaparak uç uca eklenmesinden oluşur. Amilopektinde, amilozdan farklı olarak dallanma vardır. Alfa-1,6 bağlantısı ile her ana 24-30 glukoz monomerinden birinde bir yan zincir başlar (Roberts, 2007). Ülkemizde özellikle mısır nişastası modifiye edilerek

kağıt üretiminde kullanılmaktadır. Kağıt üretiminde ise genellikle bünye katkısı olarak kationik nişasta kuru sağlamlığı geliştirici madde olarak tercih edilmektedir. Kağıt endüstrisinde kullanılan nişastalar kontrollü hidroliz, oksidasyon veya türevlendirme işlemleriyle modifiye edilen özel kimyasallardır.

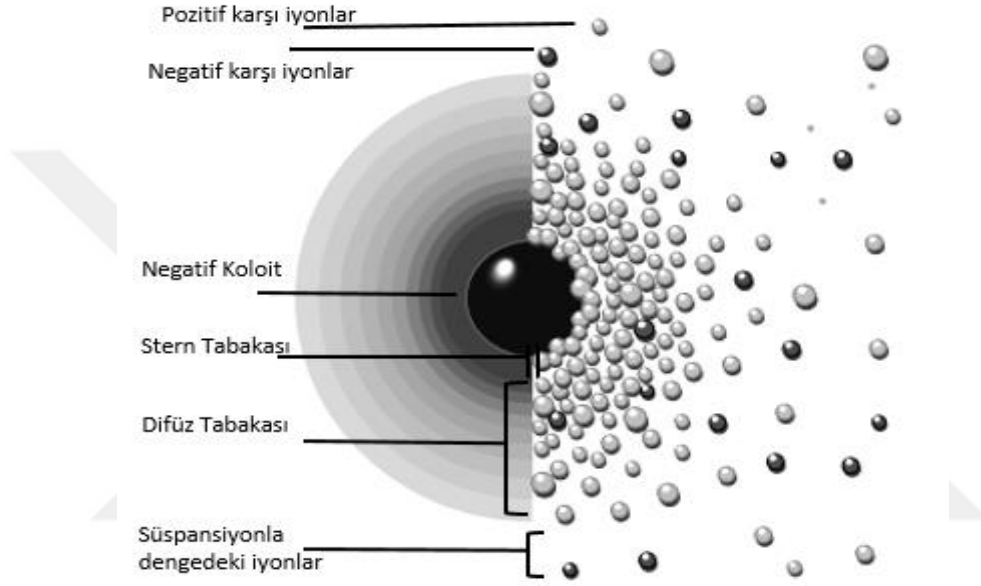
1.7. Kağıt Üretiminin Elektrokinetiği

1.7.1. Elektriksel Çift Tabaka

Kağıt üretiminde hamur süspansiyonu içerisinde dağılmış katı partiküller (dolgu maddeleri, lif) negatif yük taşımaktadırlar (Eklund, 1991). Negatif koloitin çekim kuvveti ile süspansiyon içerisinde bulunan pozitif iyonlar koloit yüzeyine çekilirler ve yüzey ile çevresinde sıkıca yapışmış bir tabaka oluşturulur. Zıt iyonların (pozitif) oluşturduğu bu tabaka stern tabakası olarak bilinmektedir. Yine, bu tabakanın dışında olan pozitif iyonlar negatif koloit tarafından çekilirken aynı anda tabakayı oluşturan pozitif iyonlar tarafından itilirler. Bu dinamik denge durumu, difüz tabakası denilen zıt yüklü iyonların oluşturduğu çeperi meydana getirmektedir. Difüz tabakası, koloit çevresinde yüksek, solüsyon içerisinde zıt iyonların etkisiyle koloitten uzaklaştıkça yavaşça azalan bir yoğunluğa sahiptir. Bu davranıştan kaynaklı, negatif iyonlar ise negatif koloit tarafından itildikleri için yüzey etrafında bulunmamaktadırlar. Koloit ile aynı yüke sahip iyonlara koiyon (co-ion) olarak adlandırılmaktadırlar. Koloitin itme kuvveti süspansiyon içerisindeki pozitif iyonlarca elimine edildiğinden solüsyon içerisinde negatif yük yavaş yavaş artacaktır taki dengeye ulaşılan kadar (Ravina ve Moramarco, 1993).

Yüzey ötesinde herhangi bir noktada, pozitif ve negatif iyonların konsantrasyonundaki fark o noktanın yük yoğunluğunu oluşturmaktadır. Yük yoğunluğu kolloite yaklaştıkça artmakla birlikte en hızlı şekilde sıfıra doğru azalışı da bu noktalarda gösterir. Stern tabakası ile difüz tabakası içindeki uzay çift tabaka olarak isimlendirilmektedir. Süspansiyon içerisindeki iyonların tipi ve yoğunluğu çift tabakanın uzamsal kalınlığını etkilemektedir. İyon seviyesi yüksek ise koloitti nötralize etmek için daha çok pozitif iyonun bulunması gerekir ve bu durumda çift tabaka kalınlığı azalır. İyonik konsantrasyonu düşürmek (süspansiyonu seyreltme vb.) pozitif iyon sayısını birim hacimde azaltır ve buna bağlı olarak çift tabaka kalınlığı artar. Kağıt üretiminde süspansiyonun pH'ı da önemli olmaktadır. Karboksil gruplarını aktif hale getiren asidik pH'lar koloit yüzeyinde yeni negatif yük

gruplarını aktifleştireceğinden dolayı bu durumda süspansiyonun pH'da önemli bir durum olmaktadır (Hubbe ve Rojas, 2008). İyon karakteri (tipi), karşıt iyonun (pozitif iyon) valans değerine karşılık gelmektedir. Örneğin, eş konsantrasyonlarda Al^{+3} iyonlarının Na^{+} iyonlarına göre koloidal yükü nötralize etme kapasitesi daha fazla olacaktır ve çift tabakanın kalınlığını azaltacaktır. İyon konsantrasyonunun çift tabakanın kalınlığına etkisi şekilde verilmiştir (Ravina ve Moramarco, 1993).



Şekil 6. Elektrostatik çift tabaka modeli (sol taraf iyon yoğunluğunu sağ taraf iyon dağılımını göstermektedir).

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Materyaller

MFS üretiminde uzun lifli ağaçlardan elde edilen ağartılmış magnezyum bisülfid hamuru (Biocel Paskov, Çekya) kullanılmıştır. Enzimatik ön işlem için 1,4-β-D-Glukoz enzimi Novozymes (Danimarka) firmasından temin edilmiştir. MFS ve dolgu maddesi arasında ara yüze oluşturmak için poliamin polielektroliti Boz Kimya A.Ş. firmasından temin edilmiştir. Enzimatik ön işlem için pH tamponu olarak asetat tamponu (1 M, pH=5) >%99'luk sodyum asetat (CH_3OONa) ve >%99.7'lik asetik asit ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) Sigma Aldrich tedarikçisinden satın alınmıştır. Nişastalı deneyler için katyonik mısır nişastası temin edilmiştir. Stearik asit ve oleik asit (kimden ve saflık değeri yazılacak). Yağ asidi ile modifikasyonlarda pH'ı ayarlamak üzere sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmıştır. Hidroklorik asit (HCl) hem dolgu maddelerinin yağ asitli deneylerde çöktürülmesinde hem de süzöntü suyunda tutunmayan Kalsiyum karbonatların (CaCO_3) çözündürülerek iyonlarına ayırtmak için kullanılmıştır. Dolgu maddesi adsorpsiyonlarında katyonik retansiyon polimeri olarak katyonik poliakrilamid (CPAM), yağ mukavemet kimyasalı olarak Poliamidoamin Epiklorohidrin (PAE) kullanılmıştır. Süzöntü suyunda liflere tutunmayan dolgu maddesinin miktarını tayin etmek için EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve titrasyon için gerekli diğer kimyasallar analitik kesinlikle olacak şekilde seçilmiştir. Öğütülmüş (ortalama 2 µm tanecik boyunda) ve Çöktürülmüş (kalsiyum karbonat 1,1 µm tanecik boyunda) (CaCO_3) OMYA TÜRKİYE firmasından satın alınmıştır. Çalışmalarda kullanılan kolofan yüksek kristalite seviyesinde DİPER KİMYA A.Ş. firmasından temin edilmiştir.

2.2. Metodlar

2.2.1. Yağ Asitleri ile Dolgu Maddesi Modifikasyonu

Dolgu maddelerinin (ÇKK ve ÖKK) modifikasyon işleminde nişasta %3'lük süspansiyon olacak şekilde su ile karıştırılıp 95°C'de 60 dakika süreyle pişirilmiştir. Süspansiyonun pH'ı sodyum hidroksit ilavesiyle 10'a ayarlanmıştır. Ardından nişasta solüsyonuna seçilen yağ asidi veya kolofan ilave edilmiştir. Dolgu maddesi/NK oranı 1/1-5/1 arasında olacak şekilde ilaveler yapılmıştır. NK yüksek hızlı karıştırıcı ile 20000 rpm hızda 5 dakika süreyle karıştırılarak homojenize edilmiştir. Bu karışım 80 °C'de 30 dakika

daha pişirildikten sonra hazırlanmış olan dolgu maddesi süspansiyonu ilave edilmiştir. Karışım 80°C’de 15 dakika karıştırmadan sonra karıştırma hızı düşürülerek hidroklorik asit ile nötralize edilmiştir. Tablo 2’de karışım oranları verilmiştir.

Tablo 2. Dolgu maddesi modifikasyonunda ilave miktarları

Nişasta (g)	Yağ asidi veya Kolofan (g)	Dolgu maddesi (g)
5	0.25	5.25
		10.50
		15.75
		21.0
5	0.50	5.25
		10.50
		15.75
		21.0
5	0.75	5.25
		10.50
		15.75
		21.0

2.2.2. Selülozik Malzemeler ile Dolgu Maddesi Modifikasyonu

Dolgu maddelerinin (ÇKK ve ÖKK) modifikasyon işleminde, nihai süspansiyon %6’lık olacak şekilde kalsit, mikrofibril selüloz (MFS) ve Seçilen polielektrolit (poliamin) 10000 rpm de 15 dakika süre ile karıştırılarak üretilmiştir. Dolgu maddesine oranla %1-2 arasında MFS ve %0,5-4 arasında polielektrolit yüklemesi yapılmıştır. Sırası ile deiyonize su içerisinde MFS açılmış dolgu maddesi ilave edilmiş 5 dakika 3000 rpm’de karıştırmanın ardından polielektrolit ilave edilerek karıştırma hızı 10000 rpm’e çıkarılarak 15 dakika karıştırmadan sonra karıştırma hızı düşürülerek hidroklorik asit ile nötralize edilmiştir.

2.2.3. Materyallerin Partikül Yük Yoğunluğu Tespiti

Dolgu maddelerin ve kullanılacak diğer malzemelerin ve lif süspansiyonlarının yük yoğunluğu değeri Partikül Yük Belirleyicisi (PCD III, MÜETEK GmbH, Herrsching) kullanılarak potansiyometrik titrasyon ile belirlenmiştir. 10 ml süspansiyon örneği cihazın ölçüm hücresine ilave edildikten sonra uygun polielektrolit kullanılarak titrasyon gerçekleştirilmiştir. Polielektrolit ilavesiyle örneğin elektriksel potansiyelindeki (streaming potential, mV) değişim kaydedilmiştir ve sıfır potansiyele kadar tüketilen standart

polielektrolit miktarı tespit edilmiştir. Numunelerin yük miktarı aşağıdaki formüle göre çalışılmıştır.

$$q = \frac{N \cdot V}{m} \cdot 1000 \quad (1)$$

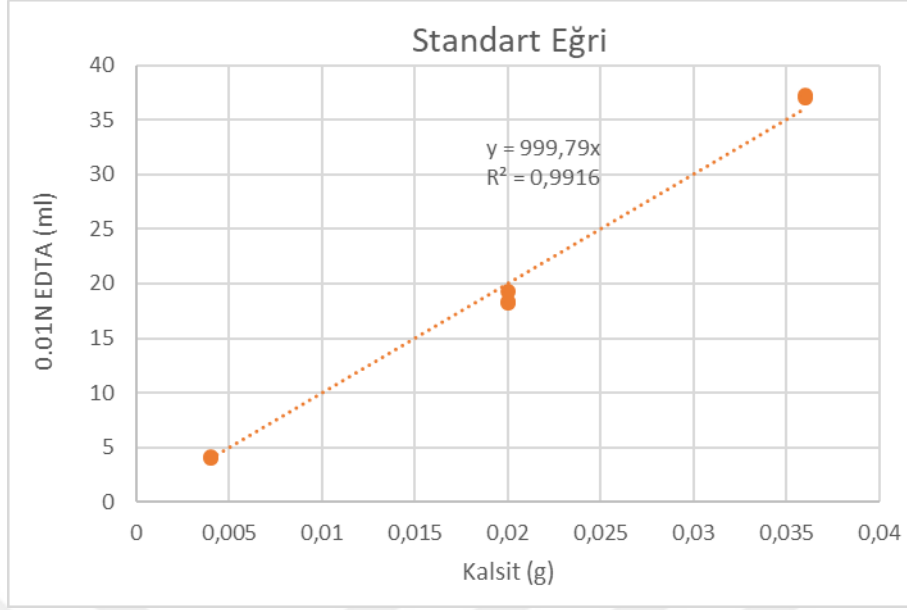
Formülde, q örneğin yükünü ($\mu\text{eq/g}$), N titrasyonda kullanılan polielektrolitin konsantrasyonunu (mol/l), V harcanan polielektrolit miktarını (ml), m ise 10 ml içerisindeki örnek miktarını (mg) ifade etmektedir. Titrasyon işleminde katyonik poli-dialildimetilamonyum klorür ve anyonik sodyum polietilensülfonat standart polielektrolitler olarak kullanılmıştır.

2.2.4. Dolgu Maddelerinin İzoelektrik Noktası Tespiti

Modifikasyon öncesi ve sonrası dolgu maddelerinin pH'a (uygulama pH'ı 7,5-8) bağlı olarak izoelektrik noktası Partikül Yük Belirleyicisi (PCD III, MÜETEK GmbH, Herrsching) cihazında akış potansiyelinin (mV) ölçülmesi ile belirlenmiştir.

2.2.5. Kalsit Retansiyonunun Belirlenmesi

ÇKK, ÖKK ve Modifiye ÇKK, Modifiye ÖKK'nın selülozik lif üzerine tutunumu EDTA titrasyonu ile belirlenmiştir. Çalışmada 0.5 g lif 200 ml deiyonize su içerisinde süspansiyon haline getirilmiştir ardından ve 0,1 g kalsit lif süspansiyonuna eklenmiştir. Farklı oranlarda polimer ilave edilmiş 15 dk karıştırmadan sonra 200 meshlik elek üzerinden süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Süzüntü içerisindeki kalsit miktarı EDTA titrasyonu ile aşağıdaki standart grafik kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 7. EDTA tüketimini gösteren standart eğri

2.2.6. Dolgu Maddesi Tanecik Boyutu Tespiti

Doldu maddelerinin ve üretilen MFS'nin tanecik boyutu dağılımı ve ortalama tanecik boyutu Malvern Mastersizer Hydro 2000 MU cihazında tespit edilmiştir.

2.2.7. Dolgu Maddelerinin Makaslama Kuvvetine Karşı Direnci

Modifiye edilen dolgu maddelerinin makaslama kuvvetine karşı direnci 1000 rpm de 30 dk ve 2000 rpm'de 60 dk mekanik karıştırıcıda karıştırılırken 10 dk arayla Malvern Mastersizer Hydro 2000 MU cihazında boyut analizi ile incelenmiştir.

2.2.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electrom Microscobe,SEM)

Üretilen MFS'lerin ve dolgu maddelerinin işlem öncesi ve sonrası yapısal değişiklikleri, kağıt içerisindeki konumlanması SEM ile görüntü alınarak incelenmiştir. Görüntüleme öncesi örnekler 40 mA akım, 50 mbar basınçta altın-paladyum ile kaplanmıştır.

2.2.9. Fourier Kızılötesi Dönüşüm Spektroskopisi (FTIR)

Dolgu modifikasyonunda, nişasta reaksiyonlarında ve kağıt üretiminde kullanılan malzemelerin yapısındaki değişimler Perkin Elmer UATR ile donatılmış FT-IR ile

incelenmiştir. Taramalar, 400-4000 cm⁻¹ spektrum aralığında 2 cm⁻¹ çözünürlükte olup sonuçlar Spectrum One yazılımı (Spectrum One, sürüm 5.3) ile değerlendirilmiştir.

2.2.10. Nişasta/yağ asiti Kompleksinin Dolgu Maddelerince Tüketimi

Modifiye dolgu maddelerinden ve ana nişasta/yağ asiti/kolofan (Nişasta Karışımı, NK) kaynaklarından alınan numuneler 15000 rpm’de santrifüj işlemine tabi tutulmuş ardından süzüntü sularından örnekler alınmıştır. Alınan numunelerin PCD III MUTEK yük ölçme cihazında içeriğindeki yükler tespit edilmiştir. Her bir modifiye dolgu maddesinin süzüntü suyunda tespit edilen yükün kendi Nişasta/yağ asiti/kolofan kaynağının süzüntü suyunda tespit edilen yüküne oranlanması sonucu dolgu maddesinin nişasta/yağ asiti, nişasta/kolofan ile ilişkilendirme oranına ulaşılmıştır. N_k

$$\%NT = \frac{N_0 - N_k}{N_0} * 100 \quad (2)$$

Burada; %NT: NK’nın dolgu maddelerinde modifikasyon işlemi tüketimi, N_0 : NK’nın dolgu maddeleri eklenmeden önce süpernatanda tespit edilen yük miktarı, N_k : Dolgu maddesi modifikasyonu sonrası süpernatanda tespit edilen yük miktarıdır.

2.2.11. Mikrofibril Selüloz Üretimi

MFS üretimi için, yaklaşık 20 gram fırın kurusu çözünmüş hamur deiyonize su ile birlikte 210 ml’ye tamamlanmış ardından yaklaşık 30 °SR serbestlik derecesine ulaşılan kadar PFI ile dövülmüştür. Burada amaç, enzimatik ön işlem için substrat yüzey alanını artırmaktır. % 3 ‘lük süspansiyonu hazırlanmıştır ve lif süspansiyonu pH’ı 5’e ayarlanmıştır, ardından % 1,5 lik endoglukanaz enzimi süspansiyona ilave edilmiştir. Burada amaç lifleri amorf bölgelerinden parçalayarak bireysel hale gelmesine yardımcı olmaktır. Ayrıca, enzim hidrojen bağlarını arttırarak liflerin şişmesine katkı sağlayarak mikrofibrilleşmenin kolay şekilde gerçekleşmesine olanak verir. Böylece, hem enerji tüketimi azaltılır hem de liflere daha az zarar verilir. Lifler, 50 °C etüvde 2 saat boyunca enzimle muamele edilmiştir. Enzimi inaktive etmek için bir miktar deiyonize su eklenip 30 dakika 80° C sıcaklıkta bekletilmiştir. Bu işlem sonunda enzim etkisine bırakılan lifler deiyonize su ile yıkanıp süzgeç kâğıdı ile süzölmüştür. Süspansiyon bol miktarda deiyonize su ile yıkanıp süzöldükten sonra tekrar

PFI da 80 SR oluncaya kadar dövülmüş ardından % 1 lik süspansiyon haline getirilerek yapısı gevşeyen lifsel malzeme APV-Gaulin yüksek basınçlı homojenizatör kullanılarak MFS ye dönüştürülmüştür. Üretimde yüksek basınçlı homojenleştirici basıncı ve geçiş sayıları ile iki farklı boyutta MFS'ler üretilerek kullanılacaktır.

2.2.12. Nişasta ve MFS'lerin barındırdığı Karboksil ve Aldehit miktarları

2.2.12.1. Karboksil Miktarı

Karboksil grubu miktarları kondüktometrik titrasyon ile belirlenmiştir. 50 mg nişasta 250 ml deiyonize su içerisinde açıldıktan sonra 15 ml 0,01 M HCl ilave edilerek 10 dakika karıştırılmıştır. Karıştırma işlemini takiben nişasta 0,01 M NaOH ile titre edilmiştir ve karboksil miktarı titrasyon sırasında tüketilen NaOH miktarından elde edilen zayıf asit eğrisinden hesaplanmıştır (Saito vd., 2007).

2.2.12.2. Aldehit Miktarı

Hidroksil amin hidroklorür ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$), HCl oluşturmak üzere aldehit grupları ile reaksiyona girer. Örnek 0,65 g kuru hammadde olarak alınarak 40 ml izopropanol ilave edilecektir. Bu karışımın homojen olması için belirli bir süre karıştırılacak ve karışım pH' ı konsantre HCl ile 2-3 arasında ayarlanacaktır. Bu işlemi takiben karışım pH'ı 0,1 N NaOH ilave edilerek 3,5' e ayarlanmıştır. % 10 ağırlıkça hazırlanmış $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ çözeltisi bu karışıma ilave edilmiştir ve karışım 10 dakika süreyle reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyondan serbest kalan HCl 0,5 N NaOH ile ilgili karışımın pH' ı 3,5' e ulaşınca dek titre edilmiştir (Tejado vd., 2012). Aldehit içeriği aşağıdaki eşitlik ile belirlenmiştir.

$$\text{Aldehit içeriği (mmol/g)} = V (\text{NaOH}) \cdot N / m \quad (3)$$

Burada; V Titrasyonda tüketilen NaOH miktarı (ml), N Titrasyonda kullanılan NaOH Normalitesi (mol/l), m: Titrasyonda kullanılan tam kuru örnek miktarı (g).

2.2.13. Test Kâğıtlarının Üretilmesi ve Kâğıt Testleri

2.2.13.1. Test Kâğıtlarının Üretilmesi

Kâğıt üretiminde yaklaşık 30 °SR'ye sahip uzun ve kısa lifli ağaç ağartılmış kraft kâğıt hamurları kullanılmıştır. Her bir dolgu maddesi ve ilave polimer konsantrasyonu için 5'er adet test kâğıdı TAPPI om-205 standartına uygun olarak Rapit-Köhten laboratuvar tipi kâğıt makinesinde üretilmiştir. Üretilen test kâğıtlarının gramajları 35 g/m² olacak şekilde kâğıt hamurları lif karıştırıcısında de-iyonize su kullanılarak açılmış, hamur-dolgu maddesi-polimer ilaveleri gerçekleştirilerek nihai hacim 2500 ml'ye ve lif süspansiyonu pH'ı 7.5-8 aralığına ayarlanarak ardından 300 rpm'de 10 dk karıştırmanın ardından Rapit-Köhten cihazında kâğıda dönüştürülmüştür.

2.2.13.2. Kâğıt Testleri İçin Test Kâğıtlarının Kondisyonlanması

Üretilen test kâğıtları TAPPI 402-om-88 standartına uygun olarak; 23±1 °C'de sıcaklıkta ve %50±2 bağıl neme sahip ortam içerisinde 24 bekletilmesinin ardından teste tabi tutulmuşlardır.

2.2.13.3. Kopma Testi

Kâğıtların kopmaya karşı direnci gram kuvvet biriminde TAPPI 404-om-87 standardına uygun olarak Karl-Frank-800 pendulum tipi kopma cihazı ile ölçülmüştür. Islak kopma mukavemeti kâğıt şeritlerinin 15 saniye suda bekletilmesinden sonra belirlenmiştir.

2.2.13.4. Su Alma ve Emicilik Testi

Emicilik ve su tutma kapasitesi ölçümleri ISO 12625-8 standardı kapsamındaki basket yöntemi ile ölçülmüştür. 5 ± 0.2 g kâğıt numunesi ağırlığı bilinen tel basket içerisine yerleştirilerek 25 ± 5 mm yükseklikten oda sıcaklığındaki saf su ile 100 mm yüksekliğe kadar doldurulmuş tank içerisine bırakılmış ve tam olarak suya batana kadar geçen zaman süre ölçer yardımı ile tespit edilmiştir. Bu süre, numunenin emicilik süresini vermektedir. 30 saniye süreyle su içerisinde bekletildikten sonra; dışarıda ~45 °'lik açı ile 60 saniye süresince suyu süzdürülen tel basket içerisindeki kâğıt numunesi tekrar tartılarak, ilk alınan

ölçüm ile arasındaki farkın numunenin kuru ağırlığına oranı (gr/gr), su tutma kapasitesi olarak kaydedilmiştir.

2.2.13.5. Kağıt İçerisindeki Dolgu Maddesi Miktarı

Kağıdın kül fırınında TAPPI211 om-07 standardına uygun şekilde yakılması ile içerisindeki inorganik madde miktarı belirlenmiştir. Dolgu maddesi tutunumu aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

$$\text{Dolgu tutunumu (\%)} := ((M_d - M_o) \times 100) / M_i \quad (4)$$

Burada; M_d dolgu maddesi ilave edilmiş kâğıt içerisindeki kül miktarı, M_o dolgu maddesi ilave edilmemiş kâğıt içerisindeki kül miktarı, M_i ilave edilen dolgu maddesi miktarıdır.

2.2.13.6. Kağıtların Optik Özellikleri

Dolgu maddelerinin kağıdın optik özellikleri üzerine etkisi TS EN ISO 12625-7 standardına uygun olarak D65/10° değerinde ColorQUEST XE model HunterLab marka test cihazında kağıtların her iki yüzeyinden farklı noktalardan toplam 10'ar adet ölçüm yapılarak ortalama değerleri alınmıştır. Kağıtların üç boyutlu renk modellemesi L^* , a^* , b^* renk değerleri ile ölçülmektedir. L^* parametresi ışıklılık olarak ifade edilmekte olup parlaklık değerleri ile bağlantılıdır. $L=0$ siyah, $L=100$ tam beyaz anlamına gelmektedir (Çetinkaya 2011). a^* parametresi kırmızı-yeşil rengi tanımlamaktadır. Pozitif a^* değerleri kırmızılığı ve negatif a^* değerleri yeşilliği göstermektedir. b^* parametresi sarı-mavi rengi tanımlar, pozitif b^* değerleri sarılığı ve negatif b^* değerleri maviliği göstermektedir (Good, 2002).

2.3. İstatistik Analizler

Deneyisel çalışma sonucunda elde edilen veriler, SPSS istatistik paket programı kullanılarak %95 güven düzeyi esas alınarak analiz edilmiştir. Kullanılan çalışma dolgu maddeleri tutunumları üzerinde gerekli kıyaslamaları yapmak amacıyla basit varyans analizi (BVA) yapılmıştır. Ardından Levene testine tabi tutularak varyansların homojen dağılıp dağılmadıkları incelenmiştir, (önem derecesi $0,819 > 0,05$) ise birbirlerinden farklı olmadığı

anlamına gelmektedir. Levene testi sonucu ANOVA tablo önem derecesi (Sig.) değeri incelenmiştir grup ortalamaları arasında istatistiksel olarak anlamlı fark (Sig.<0,05 ise anlamlı farklar olduğu anlamına gelmektedir) olup olmadığı incelenmiştir. Tespit edilen bu anlamlı farklılıklar Bonferroni ve Student-Newman-Keuls (SNK) testi ile değerlendirilmiştir. S-N-K testi ile farklı oranlarda üretilen dolgu maddelerinin bu karakteristiklerinin izlenen tutunum derecelerinin istatistiksel anlamı araştırılmıştır. Böylelikle retansiyon kimyasalı kullanılmadan ve farklı oranlarda retansiyon kimyasalı kullanılarak MFS, KMS, polielektrolit, ÖKK ve ÇKK kombinasyonlarının değişen süspansiyon dinamiklerindeki davranışları incelenmiştir.



3. BULGULAR VE İRDELEME

3.1.1. Nişasta/Yağ Asiti ve Nişasta/Kolofan Kullanılarak ÇKK ve ÖKK Modifikasyonu ve Modifiye Dolgu Maddelerinin Özellikleri

Nişasta, yağ asiti ve kolofan karışımları farklı oranlarda kullanılarak modifiye edilen dolgu maddelerinin; partikül yük yoğunluğu, zeta potansiyeli, lif yüzeyin tutunumu, tanecik boyutu aşağıdaki tablolarda verilmiştir.

Tablo 3. Stearik asit/Nişasta ile ÖKK (GCC) modifikasyonunda ilave miktarları.

Nişasta (g)	Stearik asit (g)	Dolgu maddesi (g)	Durumu	Çalışma adı
5	0.25	5.25	Kullanıma Uygun	A-1
		10.50	Kullanıma Uygun	A-2
		15.75	Kullanıma Uygun	A-3
		21.0	Kullanıma Uygun	A-4
5	0.50	5.25	Kullanıma Uygun	B-1
		10.50	Kullanıma Uygun	B-2
		15.75	Kullanıma Uygun	B-3
		21.0	Kullanıma Uygun	B-4
5	0.75	5.25	Kullanıma Uygun	C-1
		10.50	Kullanıma Uygun	C-2
		15.75	Kullanıma Uygun	C-3
		21.0	Kullanıma Uygun	C-4

ÖKK modifikasyonu farklı oranlarda nişasta ve stearik asit karışımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Modifikasyon sonrasında oluşan sulu süspansiyonun gayet akışkan ve kullanılabilir olduğu görülmüştür.

Oleik asit ve nişasta karışımı ile ÖKK modifikasyonu için yapılan denemelerde Şekil 1.'de de görüldüğü üzere süspansiyonun patlaşıp kremi bir hal aldığı tespit edilmiştir. Bu nedenle bu çalışma da gerçekleştirilen dolgu modifiyeleri kullanıma uygun bulunmamıştır.

Tablo 4. Oleik asit/Nişasta Karışımı ile ÖKK modifikasyonunda ilave miktarları.

Nişasta (g)	Oleik asit (g)	Dolgu maddesi (g)	Durumu	Çalışma adı
5	0,25	5,25	Uygun değil	X-1
		10,50	Uygun değil	X-2
		15,75	Uygun değil	X-3
		21,0	Uygun değil	X-4



Şekil 8. Oleik asit /Nişasta karışımının kremleşmesi ve köpürmesi

Kolofanın nişastaya ilavesiyle hazırlanan karışım ÖKK modifikasyonunda kullanılarak dispersiyonlar hazırlanmıştır. Karışım oranları Tablo 5.'de verilmiştir.

Tablo 5. Nişasta/Kolofan karışımı ile ÖKK modifikasyonunda ilave miktarları.

Nişasta (g)	Kolofan (g)	Dolgu maddesi (g)	Durumu	Çalışma adı
5	0.25	5.25	Kullanıma Uygun	D-1
		10.50	Kullanıma Uygun	D-2
		15.75	Kullanıma Uygun	D-3
		21.0	Kullanıma Uygun	D-4
5	0.50	5.25	Kullanıma Uygun	E-1
		10.50	Kullanıma Uygun	E-2
		15.75	Kullanıma Uygun	E-3
		21.0	Kullanıma Uygun	E-4
5	0.75	5.25	Kullanıma Uygun	F-1
		10.50	Kullanıma Uygun	F-2
		15.75	Kullanıma Uygun	F-3
		21.0	Kullanıma Uygun	F-4

ÖKK modifikasyonlarına ilaveten ÇKK modifikasyonları da gerçekleştirilmiş olup karışım oranları aşağıda Tablo 6.'da verilmiştir.

Tablo 6. Stearik asit/Nişasta ile ÇKK (PCC) modifikasyonunda ilave miktarları.

Nişasta (g)	Stearik asit (g)	Dolgu maddesi (g)	Durumu	Çalışma adı
-------------	------------------	-------------------	--------	-------------

Tablo 6'nın devamı

5	0,75	5,25	Kullanıma Uygun	I-1
		10,50	Kullanıma Uygun	I-2
		15,75	Kullanıma Uygun	I-3
		21,0	Kullanıma Uygun	I-4

Kolofan/Nişasta karışımları ile gerçekleştirilen ÇKK modifikasyonlarına ve dispersiyon durumları Tablo 7.'de verilmiştir.

Tablo 7. Kolofan/Nişasta ile ÇKK modifikasyonunda ilave miktarları.

Nişasta (g)	Kolofan asit (g)	Dolgu maddesi (g)	Durumu	Çalışma adı
5	0,75	5,25	Kullanıma Uygun	L-1
		10,50	Kullanıma Uygun	L-2
		15,75	Kullanıma Uygun	L-3
		21,0	Kullanıma Uygun	L-4

Dolgu maddelerinin uygulamada performansını etkileyen en önemli özelliklerden birisi partikül boyutudur. Aşağıdaki grafik ve tablolarda modifikasyon öncesi ve sonrası Mastersizer cihazı maharetiyle belirlenen partikül boyutu dağılımı ve ortalama partikül boyutları verilmiştir.

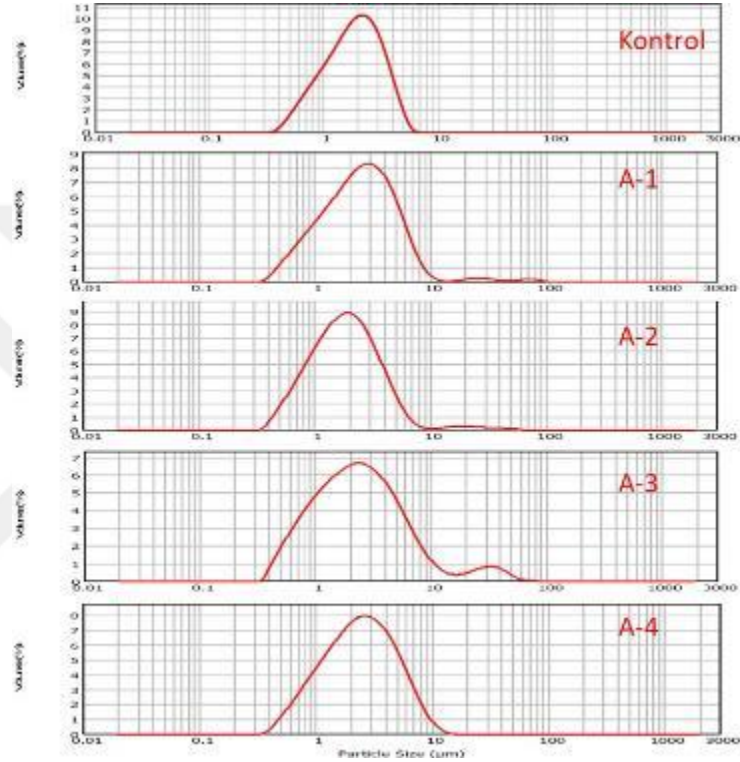
Stearik asit/nişasta modifikasyonu sonrası ÖKK partiküllerinin boyut dağılımını Şekil 6-7-8.'den ve ortalama partikül boyutu Tablo 8.'de verilmiştir.

Tablo 8. Stearik asit/nişasta ile ÖKK modifikasyonunda oluşan partikül boyutları.

Örnek Adı	Ortalama Boyut
Kontrol	1,5
A-1	1,8
A-2	1,6
A-3	1,7
A-4	1,8

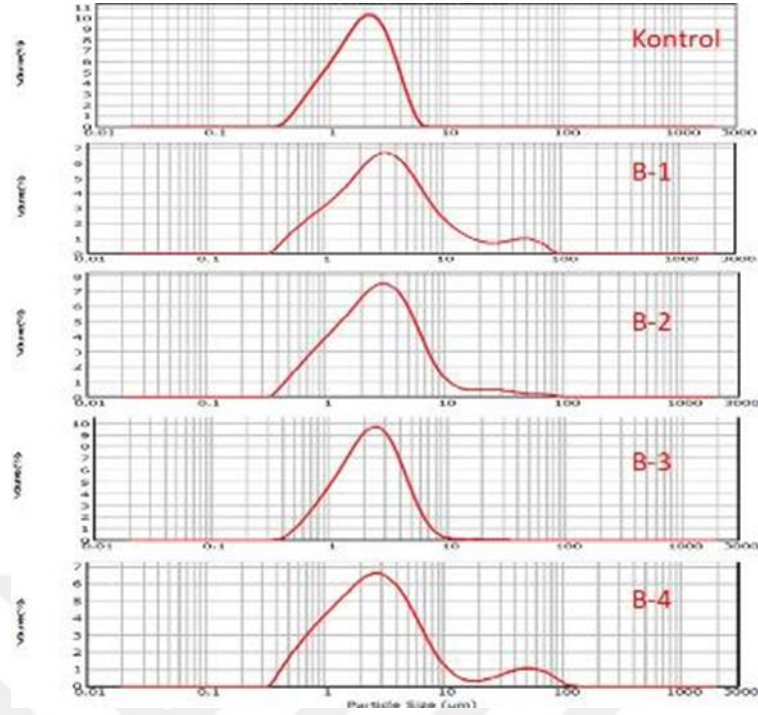
Tablo 8'in devamı

B-1	2,2
B-2	1,9
B-3	1,8
B-4	1,9
C-1	2,1
C-2	2,0
C-3	1,8
C-4	2,0

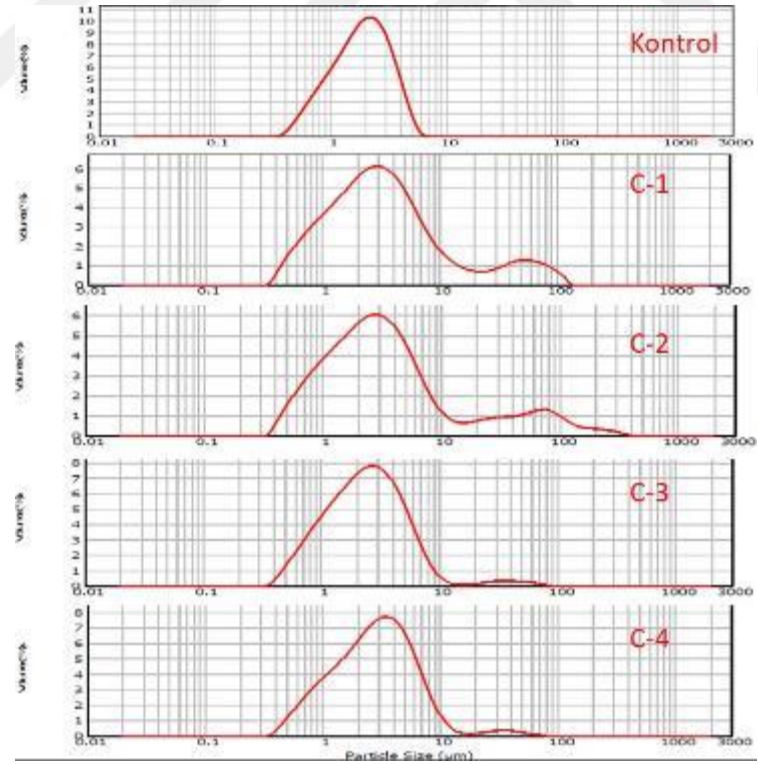


Şekil 9. A serisi boyut dağılımları

Şekil 9'dan da görüldüğü üzere modifikasyon sonrası tek tepeli tanecik boyut dağılımının korunduğu, Tablo 8'de verilen ortalama boyut dağılımları sonucu ise modifiye dolgu maddelerinin boyut artımı kümelenmelerden daha çok sterik bir tabakalaşmaya işaret etmektedir.



Şekil 10. B serisi boyut dağılımları



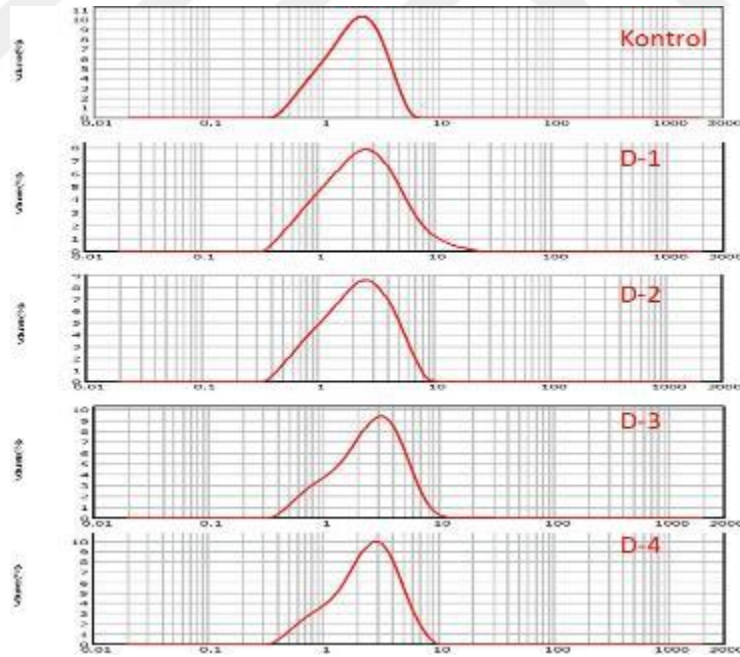
Şekil 11. C serisi boyut dağılımları

Kolofan nişasta ile oluşturulan matrisin ÖKK modifikasyonunda kullanılması sonrası oluşan partikül boyut dağılımı Tablo 9.'da verilmiştir.

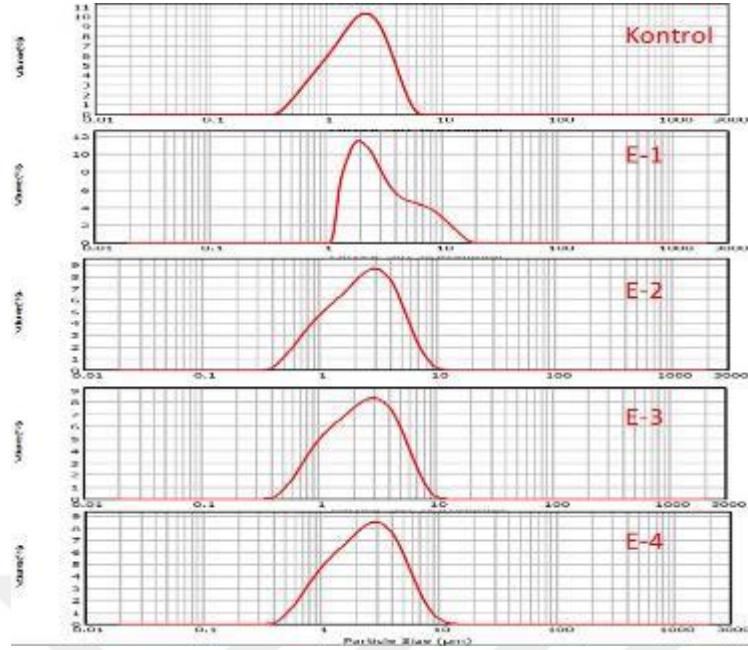
Tablo 9. Kolofan/nişasta ile ÖKK modifikasyonunda oluşan partikül boyutları.

Örnek Adı	Ortalama Boyut
Kontrol	1,5
D-1	1,8
D-2	1,7
D-3	1,9
D-4	1,9
E-1	2,7
E-2	1,8
E-3	1,9
E-4	1,9
F-1	1,8
F-2	2,0
F-3	1,6
F-4	2,0

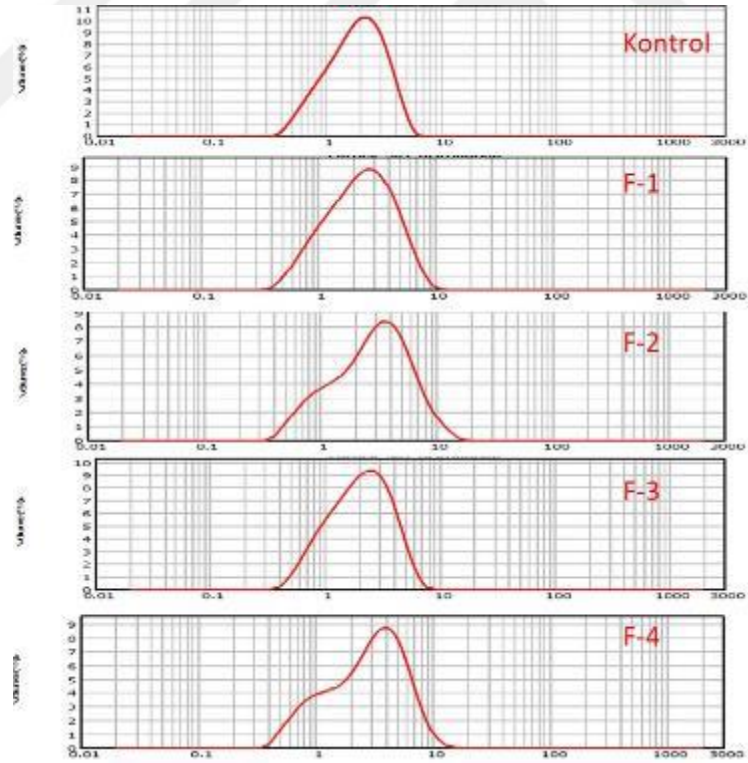
Şekil 9-10-11.'de ise gruplar arası boyut dağılımının diyagramları verilmiştir. Tek tepeli üniform dağılım kolofan ile gerçekleştirilen modifikasyonlarda da gözlemlenmiştir.



Şekil 12. D serisi boyut dağılımları



Şekil 13. E serisi boyut dağılımları

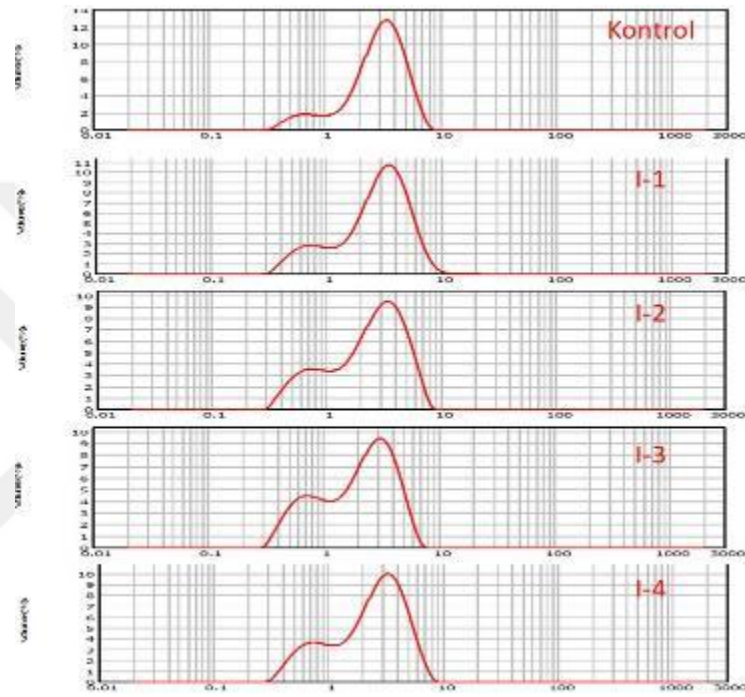


Şekil 14. F serisi boyut dağılımları

ÇKK partiküllerinin stearik asit/nişasta karışımı ile modifiye edilmesinin ardından partikül boyutunda oluşan değişim Tablo 10.'da, dağılım grafiği ise Şekil 12.'de verilmiştir.

Tablo 10. Kolofan/nişasta ile ÇKK modifikasyonunda oluşan partikül boyutları.

Örnek Adı	Ortalama Boyut
Kontrol	1,5
I-1	1,8
I-2	1,6
I-3	1,7
I-4	1,6

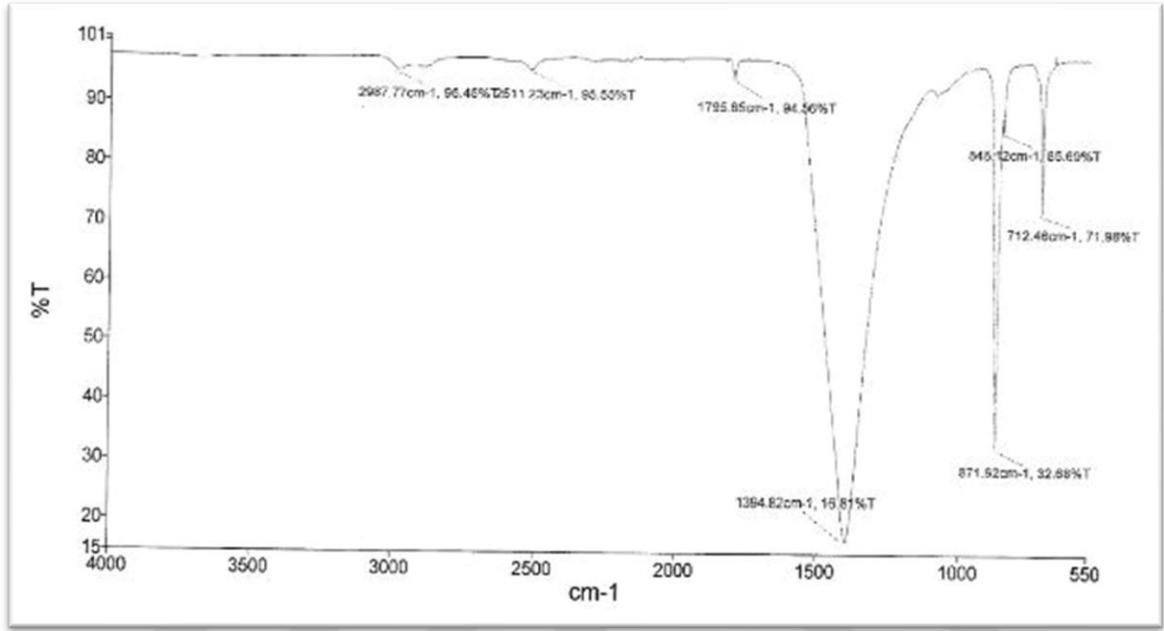


Şekil 15. I serisi boyut dağılımları

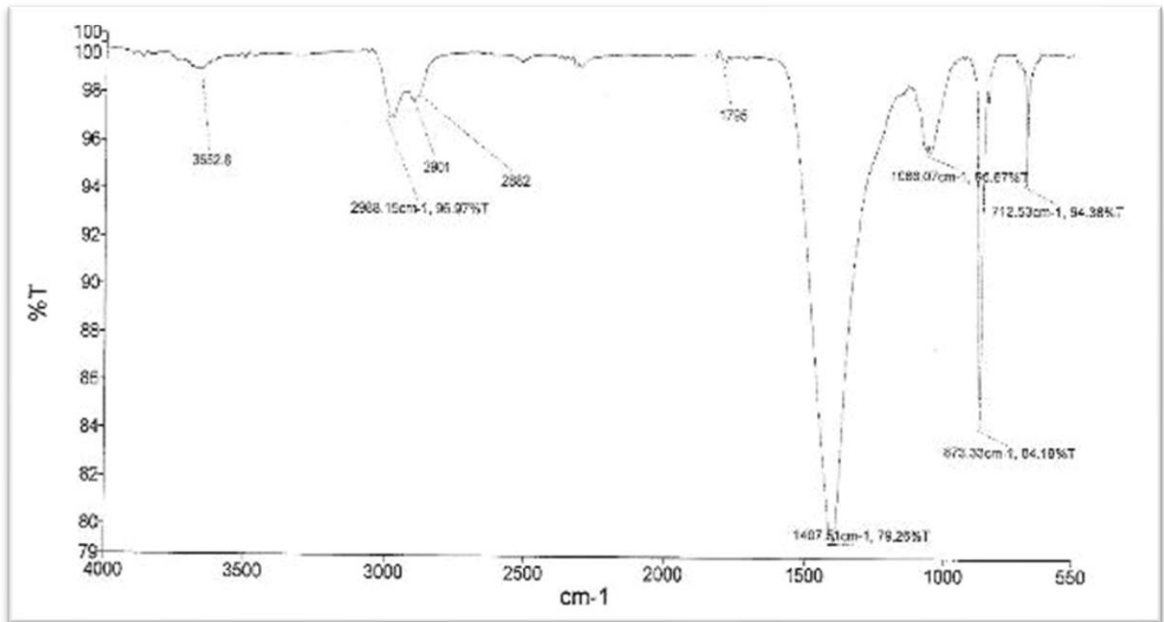
ÖKK ve ÇKK'nın modifikasyon öncesi ortalama 1.5 μm olan tanecik boyutu, modifikasyon sonrası ortalama olarak 1.9 μm ölçülen tanecik boyutlarından anlaşıldığı ve boyut artışıdaki tespit sonucu görülmektedir ki katyonik nişasta, yağ asiti ve kolofanın dolgu maddesi etrafında oluşturduğu dispersiyon ve siterik katman bu boyut artımında etkili olmaktadır. Bununla birlikte kümelenmeler sonucu da boyut artımının olabileceği göz ardı edilmemelidir. Yine boyut dağılımında üniform tek tepeli bir tanecik dağılımının NK'lı çalışmalarda yaygın bir davranış olarak gözlemlenmekte ve ÇKK özelinde ise modifiye edilmemiş ÇKK'da gözlenen çift tepeli dağılımın modifikasyon sonrası da devam etmesi ve bu düzenli değişimin katyonik nişastanın sağladığı sterik bir stabilizasyonun varlığına da ışık tutmaktadır.

3.1.2. FTIR Analizleri

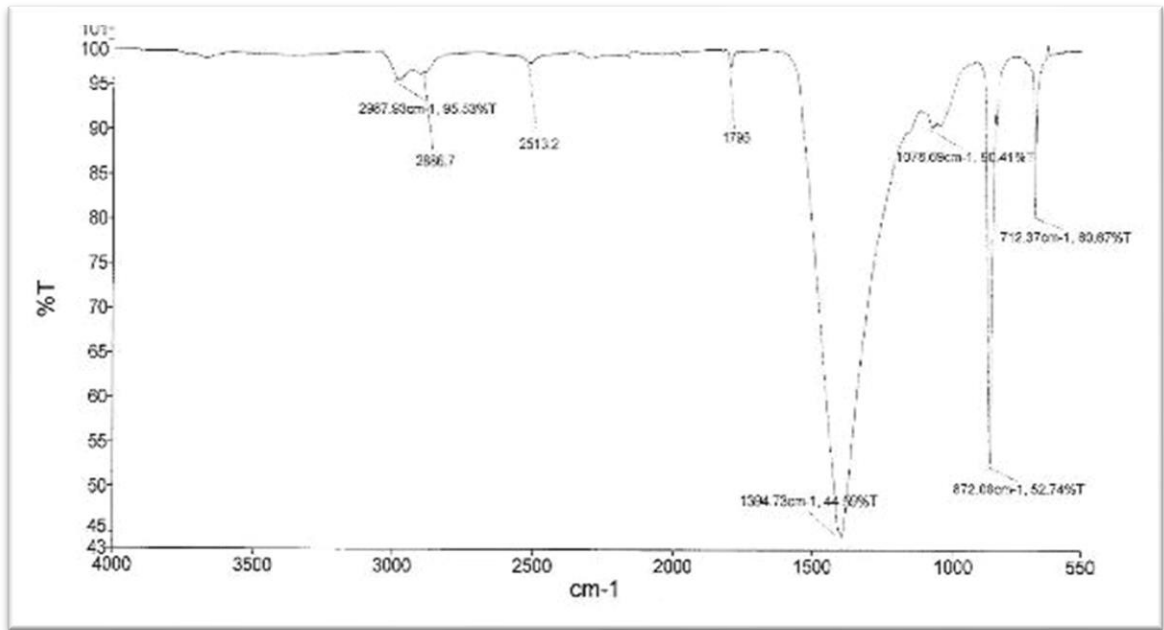
Modifikasyon işlemlerinde kimyasal etkileşimleri izlemek için FTIR spektroskopisinden yararlanılmıştır. Aşağıdaki şekillerde nişasta ve modifikasyon öncesi ve sonrası kalsiyum karbonat partiküllerine ait FTIR spektrumları verilmiştir.



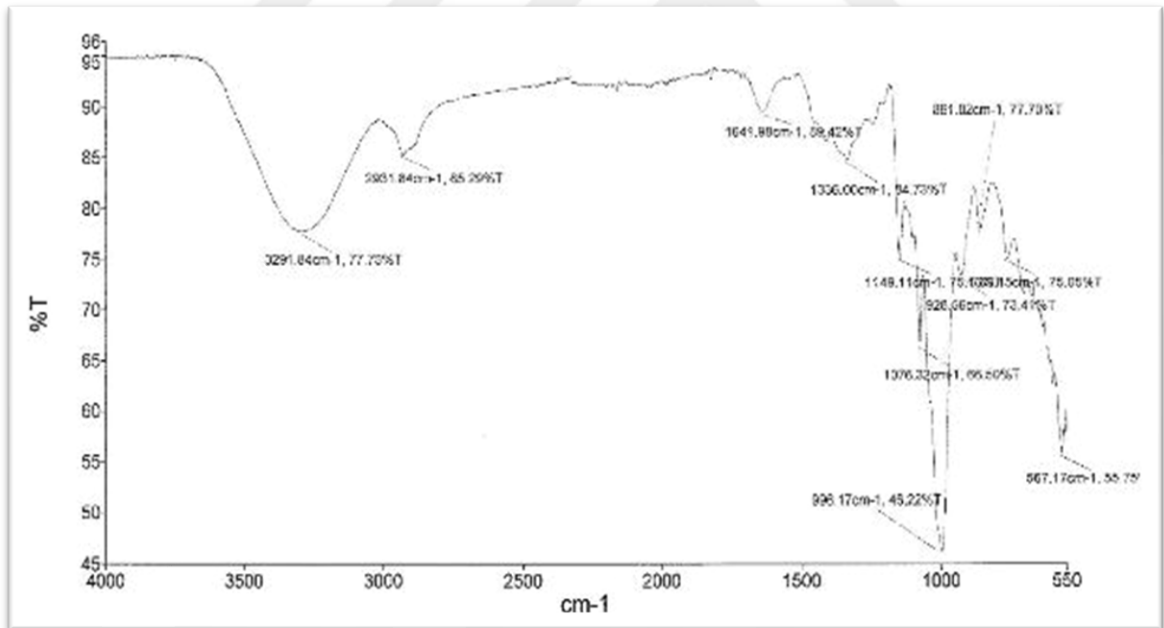
Şekil 16. ÖKK FTIR spektrumu



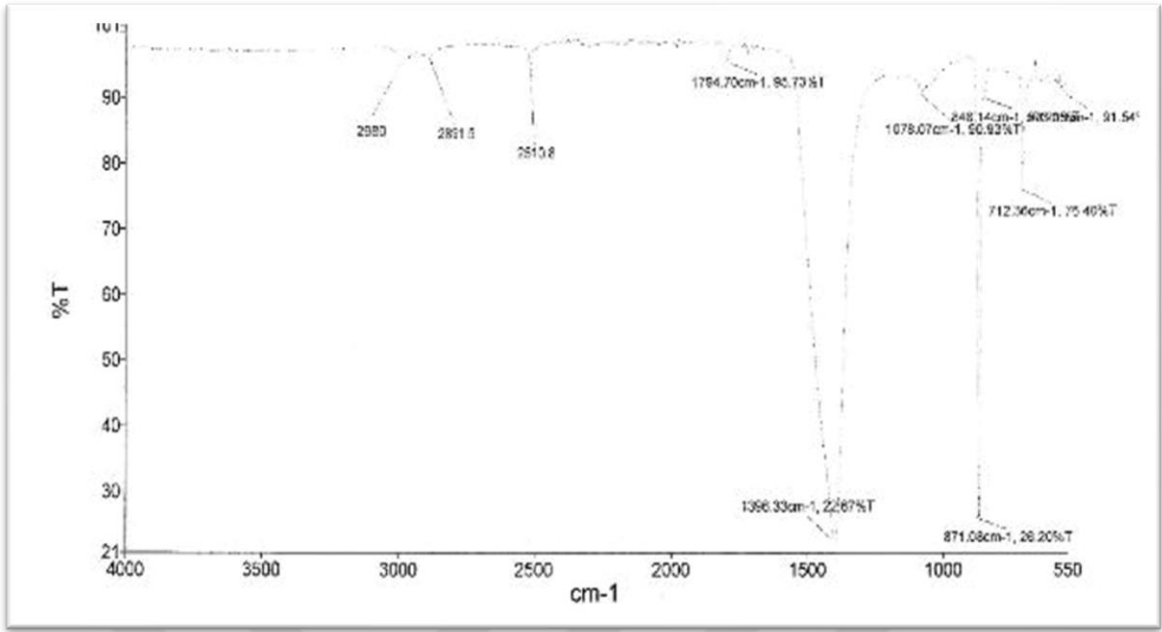
Şekil 17. B4 FTIR spektrumu



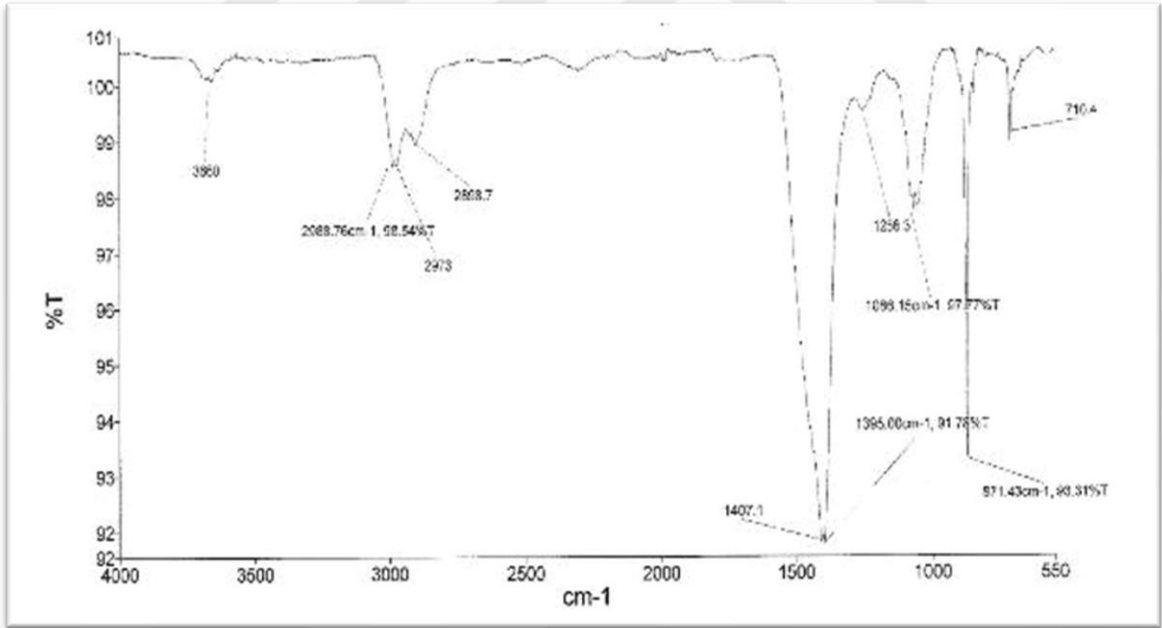
Şekil 18. C4 FTIR spektrumu



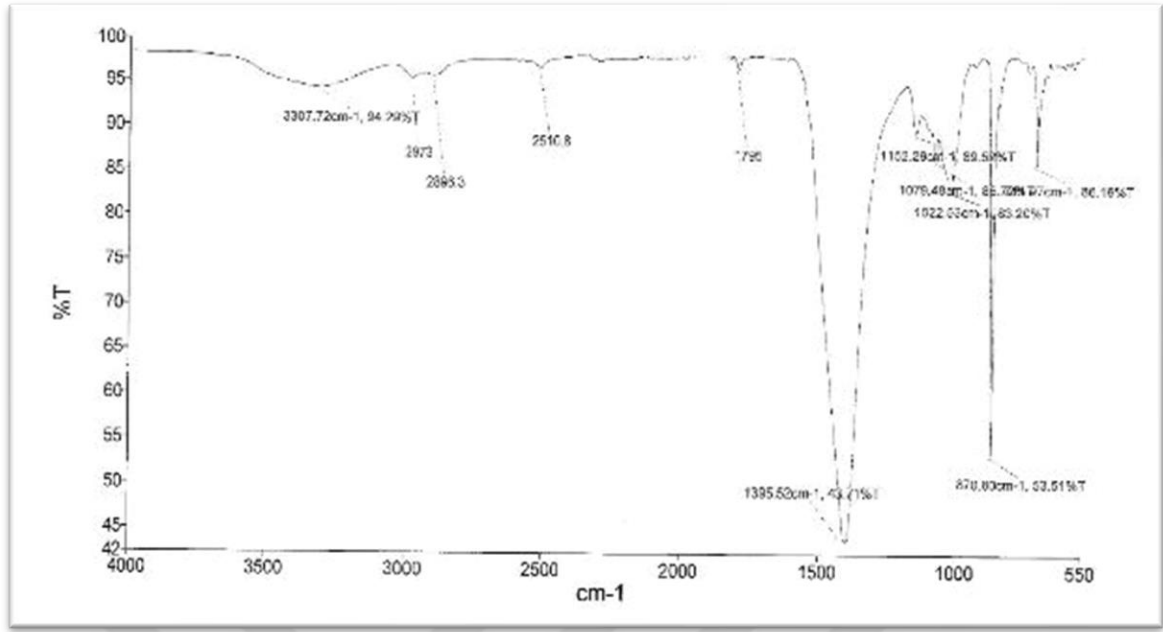
Şekil 19. Katyonik nişasta



Şekil 20. ÇKK FTIR spektroskopisi



Şekil 21. İ4 FTIR spektrumu

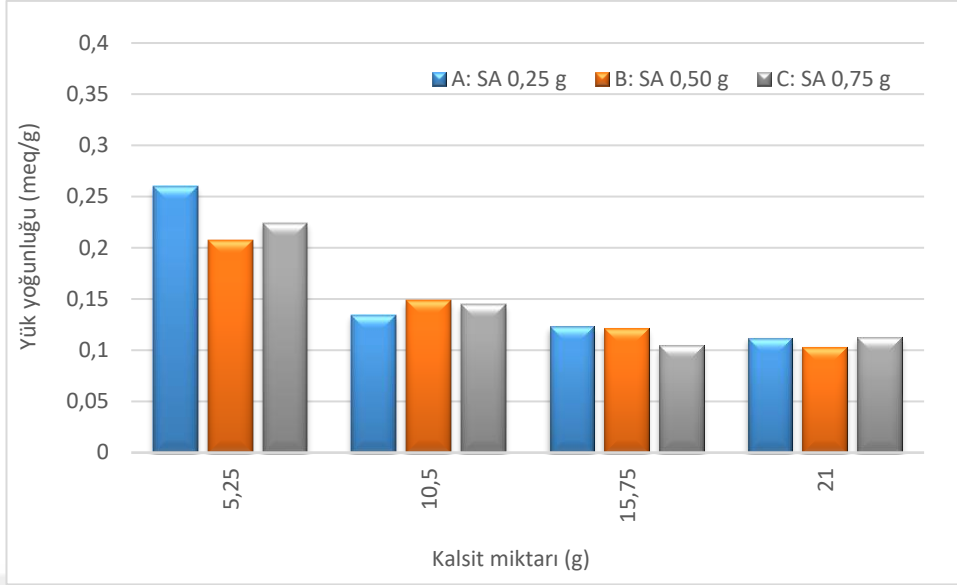


Şekil 22. 11 FTIR spektrumu

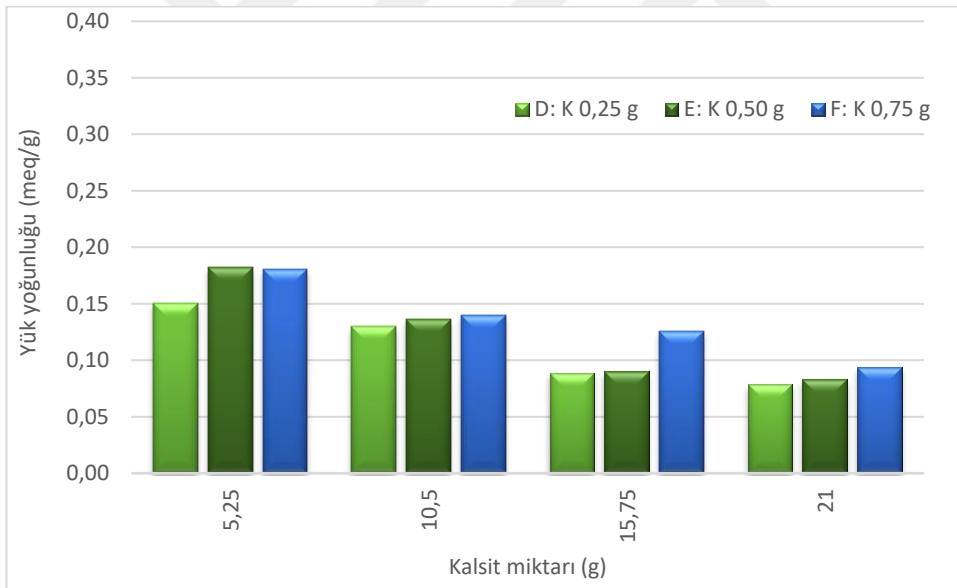
FTIR spektrumları çöktürülen dolgu partiküllerinden alınmış olup adsorplanan nişastalar 3300-3600 cm^{-1} bandında OH geriliminden fark edilmektedir. Bununla birlikte, 1060-1070 cm^{-1} bandında ise $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ gerilimini işaret eden pik değişimi de nişasta adsorpsiyonunun kanıtı olarak ifade edilebilir.

3.1.3. Yağ Asiti/ Nişasta ile Modifiye Edilen Dolgu Partiküllerinin Yük Yoğunlukları

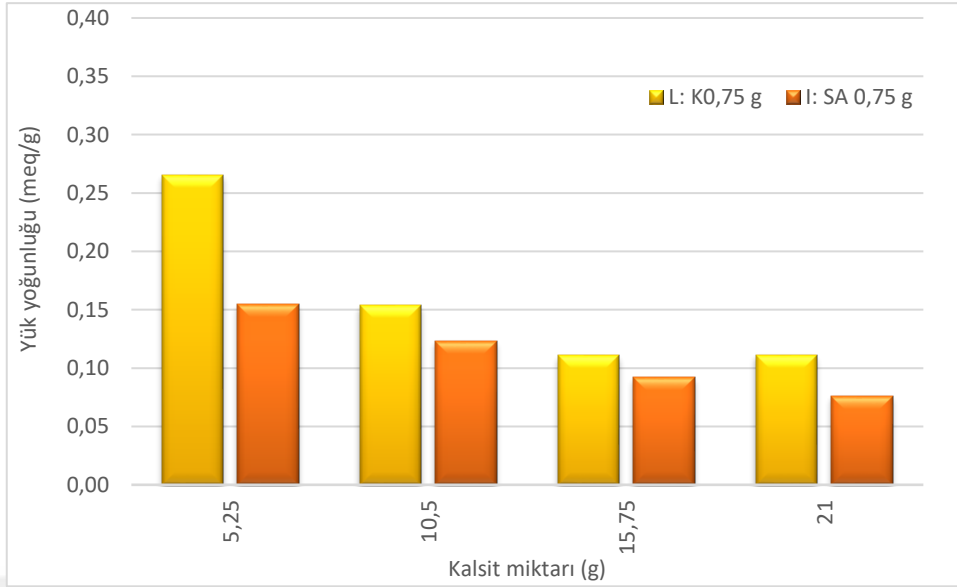
Öğütülmüş kalsiyum karbonat (GCC) ve çöktürülmüş kalsiyum karbonat (PCC) partiküllerinin modifikasyon öncesi ve sonrası iyonikliğindeki değişim partikül yük analiz cihazı ile çalışılmış sonuçlar aşağıda verilmiştir.



Şekil 23. Stearik Asit/Nişasta ile modifiye edilen ÖKK partiküllerinin yük yoğunluğu değişimi, SA: Stearik asit (Nişasta miktarı: 5 g)



Şekil 24. Kolofan/Nişasta ile modifiye edilen ÖKK partiküllerinin yük yoğunluğu değişimi, K: Kolofan (Nişasta miktarı: 5 g).



Şekil 25. Modifiye edilen ÇKK partiküllerinin yük yoğunluğu değişimi

Sonuçlardan görüldüğü üzere kalsit oranı arttıkça yük yoğunluğu düşmektedir. Bu durum nişasta yük yoğunluğunun kalsit partiküllerinden fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Kullanılan kalsitin türünün (ÖKK-ÇKK) modifikasyon sonrası dolgu maddesinin yüküne etkisinde fark yaratmadığı eğilimin ve yük durumunun benzer olduğu görülmüştür.

3.1.3.1. Dolgu Maddelerinin Adsorpladığı Nişasta Miktarları

Dolgu partikülleri modifikasyonunda partiküllerin Adsorpladığı nişasta miktarının belirlenmesi modifikasyon işleminin verimliliği ile son derece ilişkilidir. Partiküllerin modifikasyon sonrası santrifüj ile çöktürülmesi sonrası çözelti içerisinde kalan nişasta belirlenerek tüketilen nişasta miktarı hesaplanmıştır. Tablo 11.'de Stearik asit/ nişasta karışımı ile modifikasyon sonrası adsorplanan nişasta miktarı verilmiştir.

Tablo 11. Nişasta/Stearik asit kompleksinde dolgu maddesinin tükettiği nişasta miktarı. Karışım içerişindeki miktarları N/SA/DM sırası ile verilmiştir. DM:ÖKK.

Örnek	Süzüntü suyu yük miktarı(meq/l)	DM'nin NK tüketimi %
A0(Nişasta karışımı)	0,0127	-
A1(5/0,25/5,25)	0,01065	%16,14
A2(5/0,25/10,50)	0,0095	%25,20

Tablo 11'in devamı

A3(5/0,25/15,75)	0,0095	%25,20
A4(5/0,25/21,0)	0,0074	%41,73
B0(Nişasta karışımı)	0,0119	-
B1(5/0,50/5,25)	0,0114	%42,00
B2(5/0,50/10,50)	0,0087	%26,89
B3(5/0,50/15,75)	0,0073	%38,66
B4(5/0,50/21,0)	0,0067	%43,70
C0(Nişasta karışımı)	0,0112	-
C1(5/0,75/5,25)	0,0093	%16,96
C2(5/0,75/10,50)	0,0063	%43,75
C3(5/0,75/15,75)	0,0073	%34,82
C4(5/0,75/21,0)	0,0059	%47,32

Tablo 12. Nişasta/Kolofan kompleksinde Dolgu maddesinin tükettiği nişasta miktarı. Karışım iirişindeki miktarları N/K/DM sırası ile verilmiştir. DM:ÖKK

Örnek	Süzüntü suyu yük miktarı(meq/l)	DM'nin NK tüketimi %
D0 (Nişasta karışımı)	0,01297	-
D1(5/0,25/5,25)	0,01151	11,26%
D2(5/0,25/10,50)	0,01048	19,20%
D3(5/0,25/15,75)	0,01072	17,35%
D4(5/0,25/21,0)	0,00951	26,68%
E0 (Nişasta karışımı)	0,01276	-
E1(5/0,50/5,25)	0,01181	7,45%
E2(5/0,50/10,50)	0,01072	15,98%
E3(5/0,50/15,75)	0,00988	22,57%
E4(5/0,50/21,0)	0,00918	28,06%
F0 (Nişasta karışımı)	0,01197	-
F1(5/0,75/5,25)	0,00936	21,34%
F2(5/0,75/10,50)	0,00858	28,57%
F3(5/0,75/15,75)	0,00684	42,52%
F4(5/0,75/21,0)	0,00634	46,72%

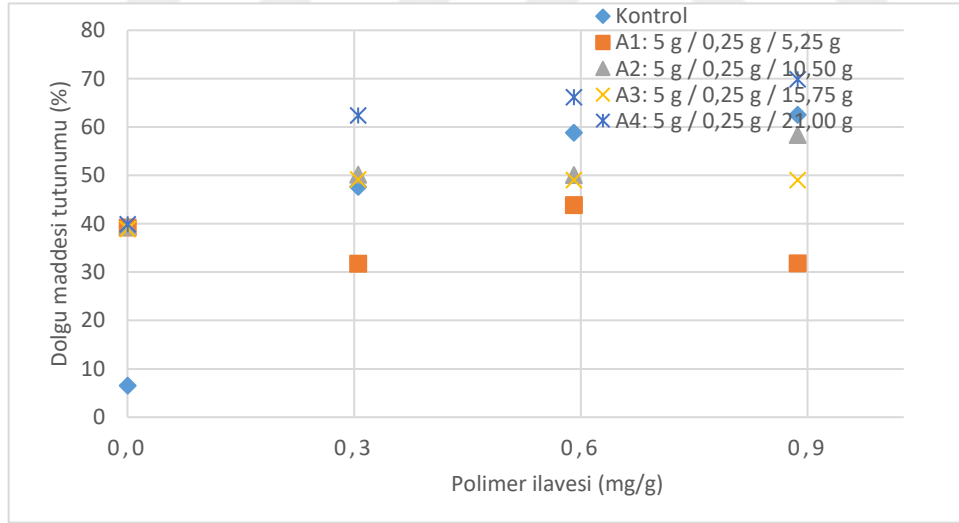
Tablo 10. ve Tablo 11.'den de görüldüğü üzere Nişasta/yağ asiti/kolofan karışımına (NK) eklenen kalsit miktarı arttıkça süzüntü suyu içerisinde tespit edilen yük miktarında azalma gözlemlenmiştir. NK'nın içinde stearik asit/Kolofan miktarının artması ile de dolgu partikülleriyle olan ilişkilenmenin arttıkı buna bağlı süzüntü suyu içerisinde kalan yük miktarında azalma tespit edilmiştir. Süzüntü suyunun içerisindeki katyonik yükün kaynağı katyonik nişastadan gelen quanterner amin gruplarının varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

3.1.4. Nişastalı Karışımlarla Modifiye Edilen Dolgu Maddelerinin Kağıt Özellikleri Üzerine Etkileri ve Selülozik Liflere Absorsiyonu

Dolgu maddelerinin kağıt üretimi sırasında kağıt içerisinde kalması (tutunum,retansiyon) uygulama açısından son derece önemlidir. Modifikasyon ile gerçekleşen tutunma değişimi üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Modifikasyon için kullanılan maddelerin tutunma üzerine etkileri karşılaştırılmıştır.

3.1.4.1. Dolgu Maddesi Retansiyonu

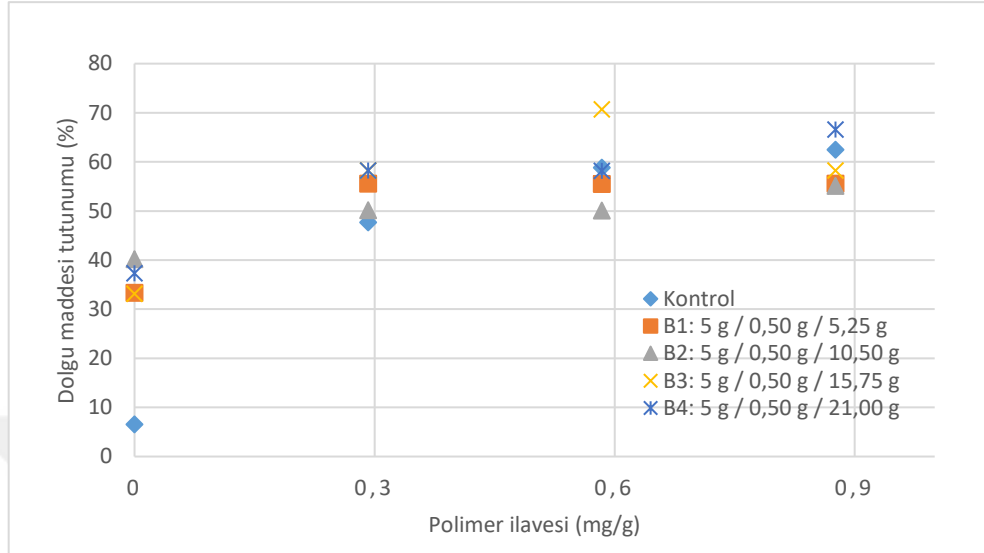
ÖKK'ın lif üzerine tutunumu EDTA titrasyonu ile belirlenmiştir. Çalışmada mekanik tutunmayı en aza indirmek için lif+dolgu maddesi konsantrasyonu %0.3 olacak şekilde 0.5 g lif ve 0,1 g kalsiyum karbonat 200 ml deiyonize su içerisinde süspansiyon haline getirilmiştir. Farklı oranlarda polimer ilave edilmiş 15 dk 300 rpm'de karıştırmadan sonra 200 meshlik elek üzerinden süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Süzüntü içerisindeki kalsiyum karbonat miktarı EDTA titrasyonu ile standart grafik kullanılarak belirlenmiştir.



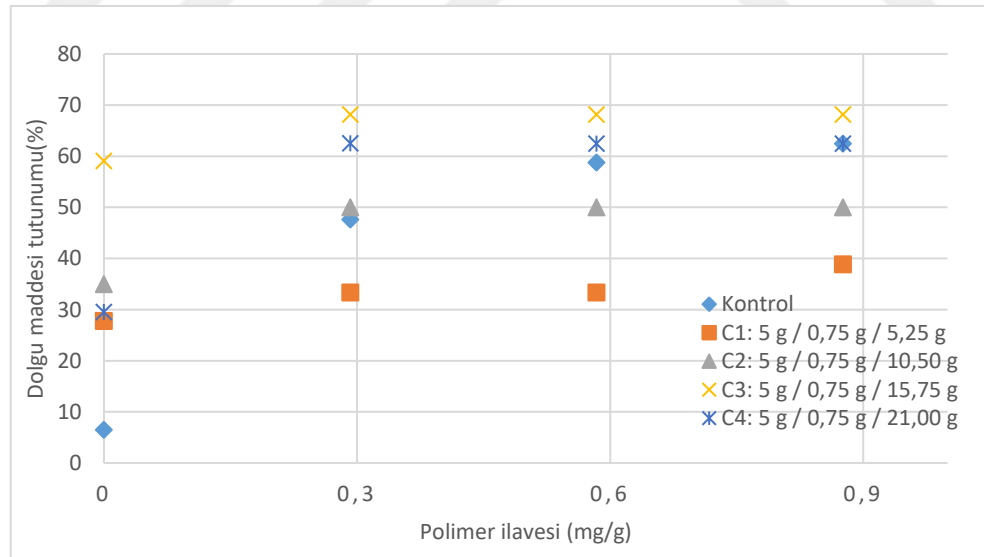
Şekil 26. Stearik asit/nişasta ile modifiye edilmiş A grubu dolgu partiküllerinin liflere tutunumu

Şekilden görüldüğü üzere dolgu maddesinin modifikasyonu ile dolgu maddesi tutunumu yükselmiştir. Bununla birlikte, retansiyon kimyasalının miktarının artması ile birlikte dolgu tutunumu artmıştır.

Bir diğer önemli bilgi ise modifikasyonda kullanılan yağ asiti/nişasta kompleksinin oranının artması ile dolgu tutunumu yüzdesinin artmış olmasıdır.



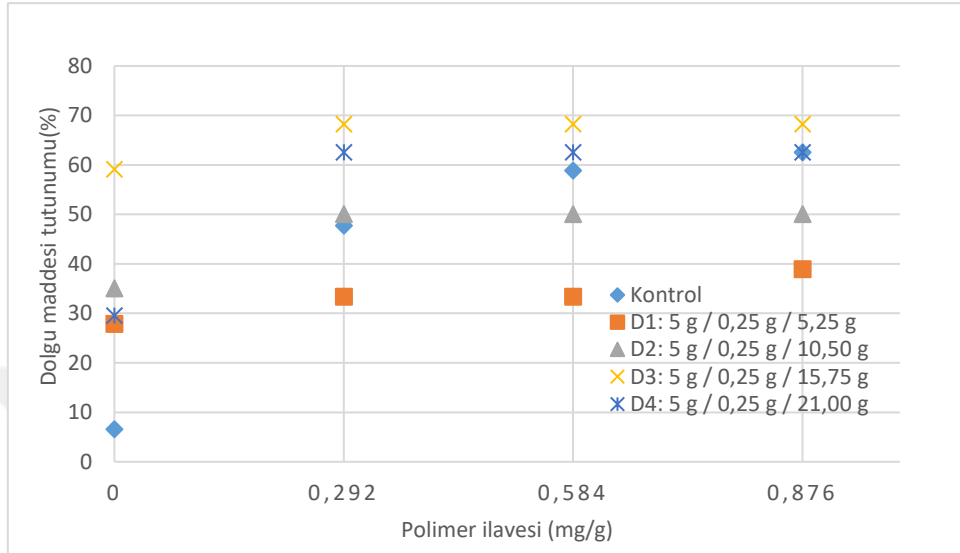
Şekil 27. Stearik asit/nişasta ile modifiye edilmiş B grubu dolgu partiküllerinin liflere tutunumu.



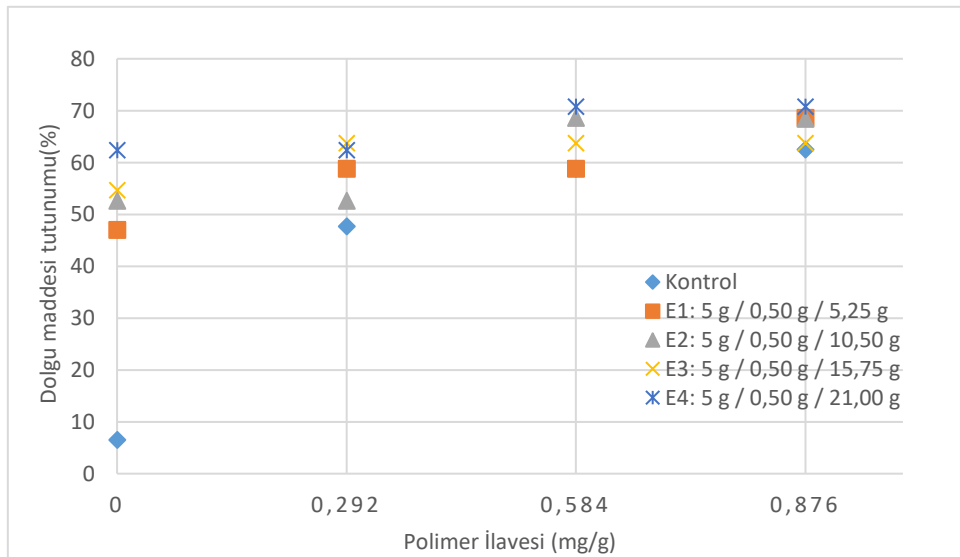
Şekil 28. Stearik asit/nişasta ile modifiye edilmiş C grubu dolgu partiküllerinin liflere tutunumu.

B ve C grubu dolgu maddeleri için de genel itibari ile modifikasyonla ve artan polimer ilavesiyle birlikte dolgu tutunumu yüzdeleri arttığı görülmektedir.

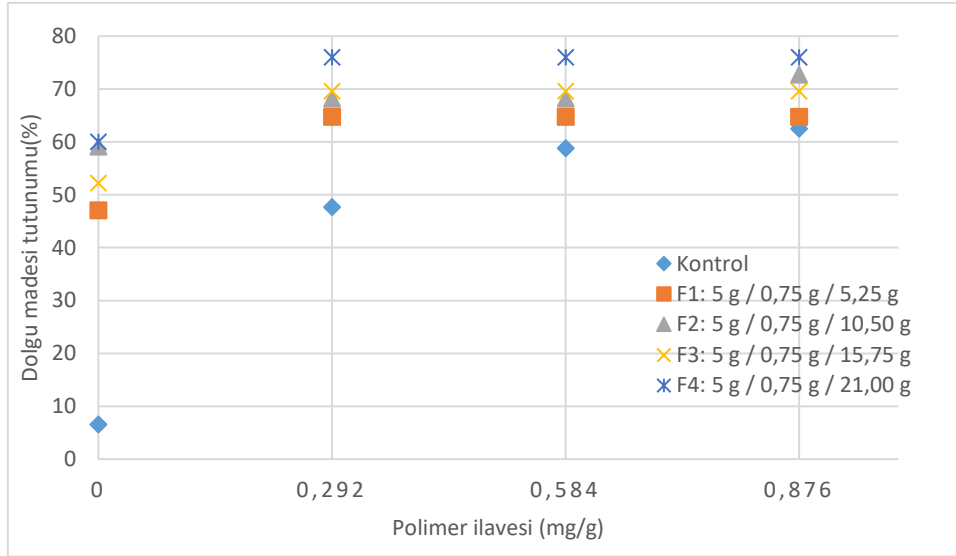
Kolofan ve nişasta karışımı ile hazırlanan kompleksler ile gerçekleştirilen modifikasyonlar sonucu üretilen dolgu partiküllerinin (ÖKK) lifler üzerine tutunumu ve bu tutunumunun polimer dozajlarına göre değişimi aşağıdaki şekillerde verilmiştir.



Şekil 29. Kolofan/nişasta ile modifiye edilmiş D grubu dolgu partiküllerinin liflere tutunumu.



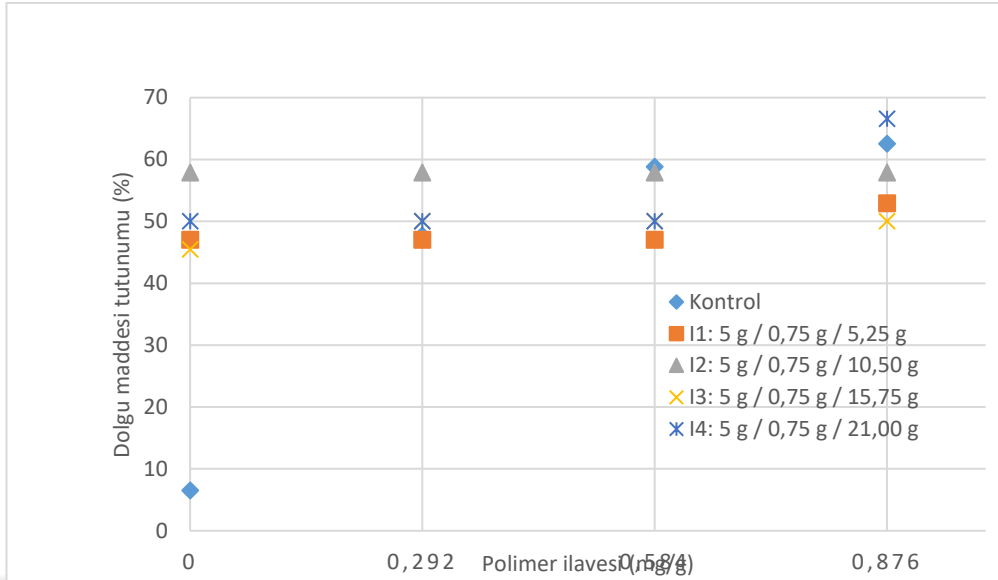
Şekil 30. Kolofan/nişasta ile modifiye edilmiş E grubu dolgu partiküllerinin liflere tutunumu.



Şekil 31. Kolofan/nişasta ile modifiye edilmiş F grubu dolgu partiküllerinin liflere tutunumu

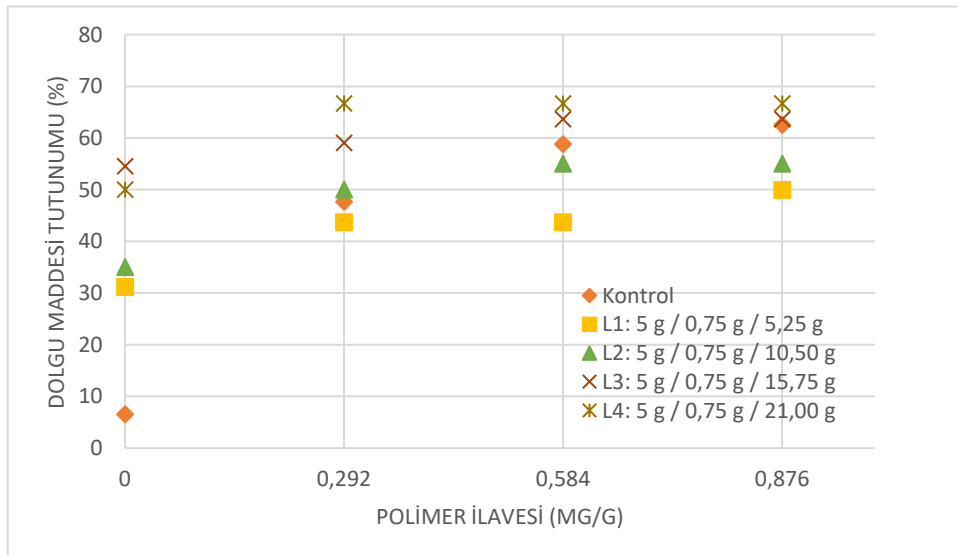
Gerçekleştirilen modifikasyon sonucu dolgu partiküllerinin polimer ilave edilmeden bile tutunumunun artışı görülmektedir. Modifiyesiz dolgu partiküllerinin tutunumu %6 civarında iken modifikasyonla bu değer %63'e kadar yükseltilmiştir. Polimer ilavesi ile birlikte gerçekleşen tutunum artışı D ve E grupları için çok az iken F grubu için daha belirgindir.

Kolofan/nişasta ve Stearik asit/nişasta kompleksleri ile modifiye edilen ÇKK partiküllerinin tutunum karakteristiği yağ asiti ve kolofan kullanılmış gruplarla örtüşmektedir. Kendi aralarında ise Kolofanlı ÇKK partiküllerinin tutunum kabiliyeti polimerli ve polimersiz ilavelerde öne geçtiği noktaların fazlalığı özellikle L3 ve L4 gruplarında belirgin olarak görülmektedir.



Şekil 32. Stearik asit/nişasta ile modifiye edilmiş I grubu ÇKK partiküllerinin liflere tutunumu

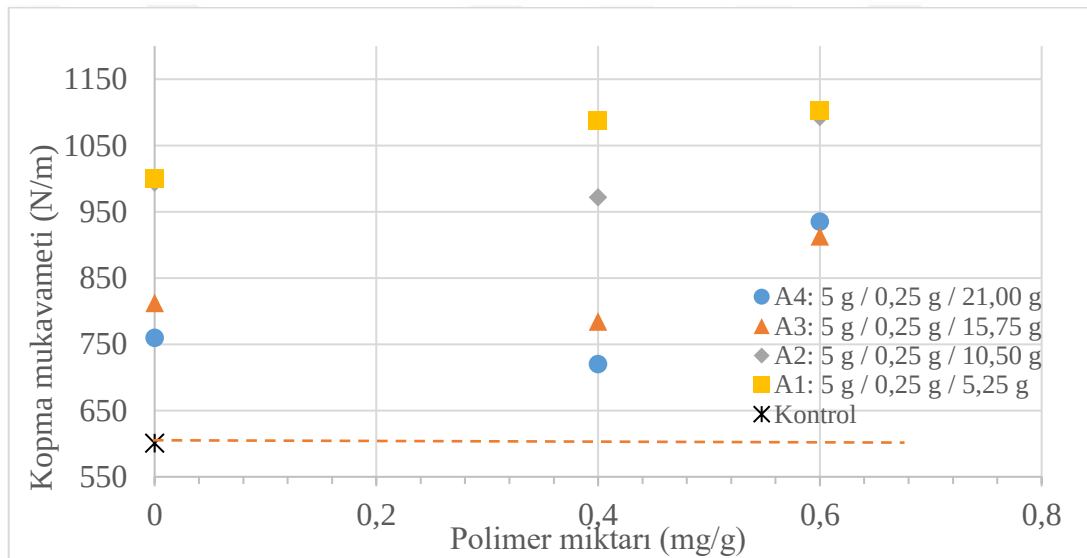
Kolofan/nişasta ile modifikasyonda diğer modifikasyonlarda olduğu gibi tutunmada artış gözlenmiştir. Modifiye ÇKK partikülü tutundurucu polimer ortamı ile daha yüksek oranda liflere tutunmuştur.



Şekil 33. Kolofan/nişasta ile modifiye edilmiş L grubu ÇKK partiküllerinin life tutunumu

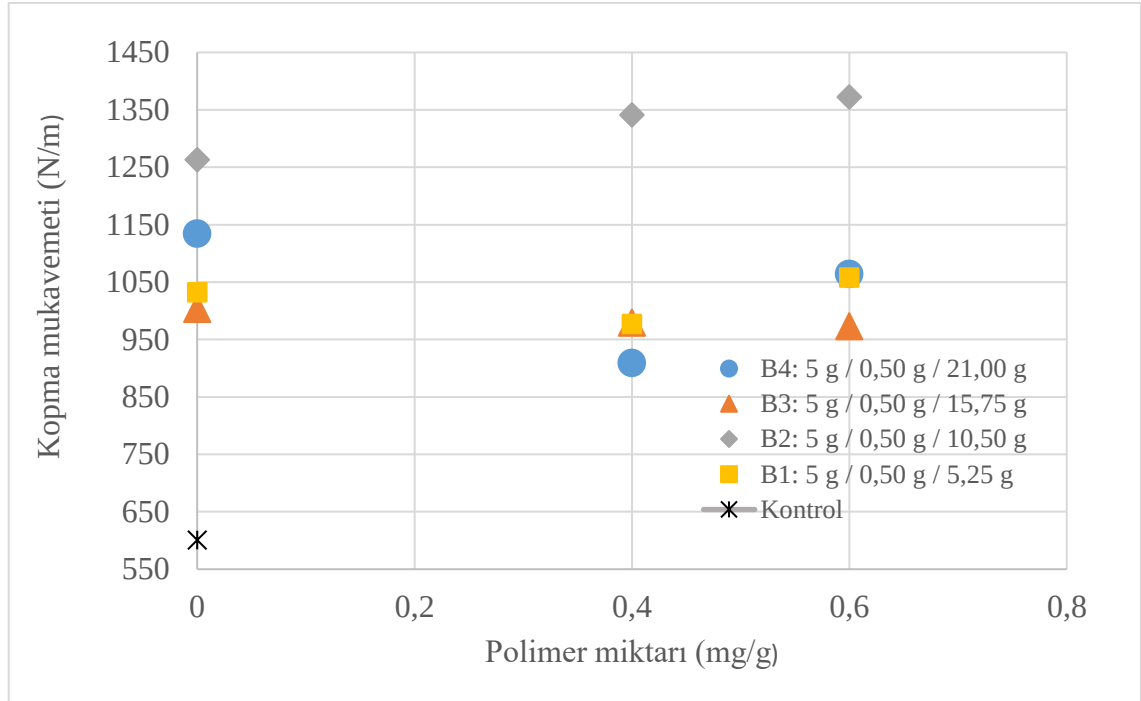
3.1.4.2. Dolgu Maddesi İlavesi ile Üretilen Kağıtların Kopma Dirençleri

Aşağıda grafiklerde görüldüğü üzere; modifiye dolgu maddeleri ile üretilen kağıtların kopma mukavemetlerinin kontrol grubuna kıyasla ciddi bir artış olduğu görülmektedir. Yine Modifiye edilmemiş dolgu maddeleriyle üretilen kağıtların kopma değerleri 600 N/m iken katyonik poliakrilamid ilavesiyle bu değer 775 N/m dolaylarına çekilse de aynı polimer ilavesiyle üretilen modifiye dolgu maddesi ilavesi ile üretilen kağıtların dayanımları ise 950-1550 N/m arasında olmaktadır. Genel olarak kağıdın kopma direncinde, kolofanlı ÖKK'larla üretilen kağıtların kopma mukavemetlerindeki artış diğer stearik asitli dolgu maddelerinden daha yüksek grupsal değerler verdiği tespit edilmiştir.



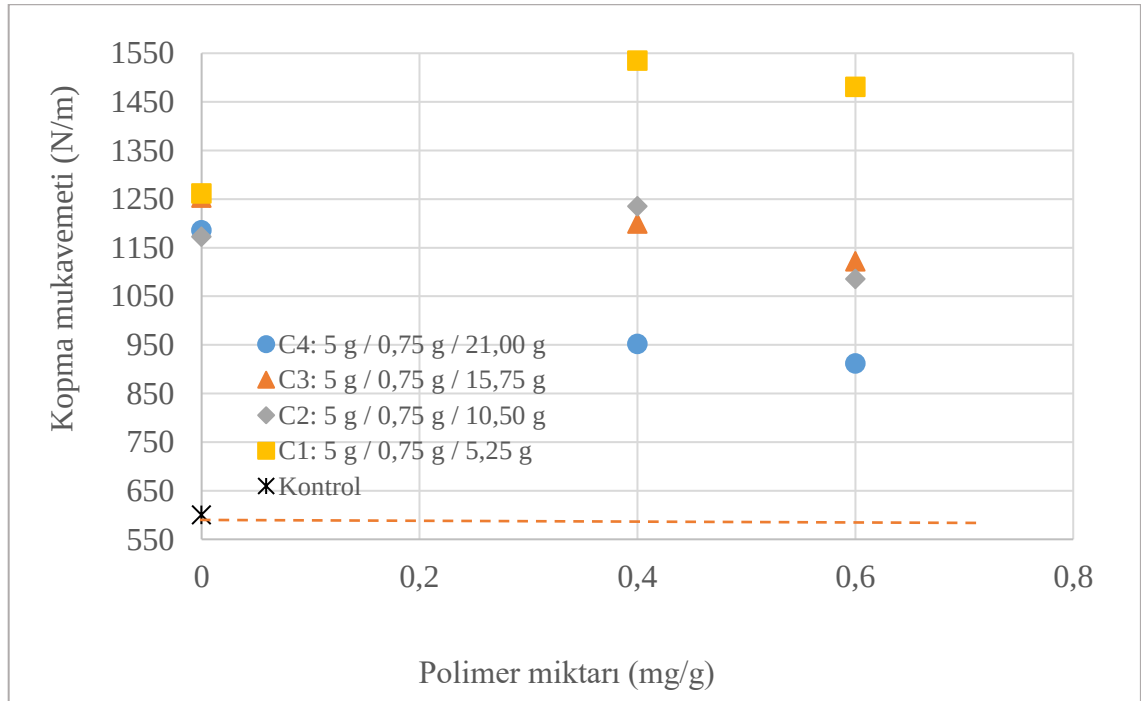
Şekil 34. Stearik asit/Nişasta ile modifiye edilmiş A grubu dolgu partiküllerinin ilave edilerek üretilen kağıtların kopma mukavemeti

Stearik asit/nişasta kompleksi ile modifiye edilen ÖKK partikülleri kağıt üretiminde kullanılmış ve elde edilen kağıtların modifiye edilmeden kağıt üretiminde kullanılan kalsiyum karbonat dolgu maddesine göre çok ciddi kopma mukavemetine dayanım kazandırdığı tespit edilmiştir. Mukavemet artışının özellikle nişastanın kuru sağlamlığı geliştirici lif lif bağını düşüren dolgu maddesinin yüzeyinde kaplanmış olması sebebiyle lif-modifiye partikül-lif bağı yapması sebebiyle sağlandığı düşünülmektedir. Ayrıca dolgu maddesine tutunmayan artık nişastanın lif yüzeylerine tutunarak komşu liflerle yapılan bağ seviyesini artırması kağıdın kuruma işleminde nişastanın sertleşmesi ve kağıt matrisini rijit ve çok bağlı bir yapı haline getirmesinden de etkileneceği göz ardı edilmemelidir.



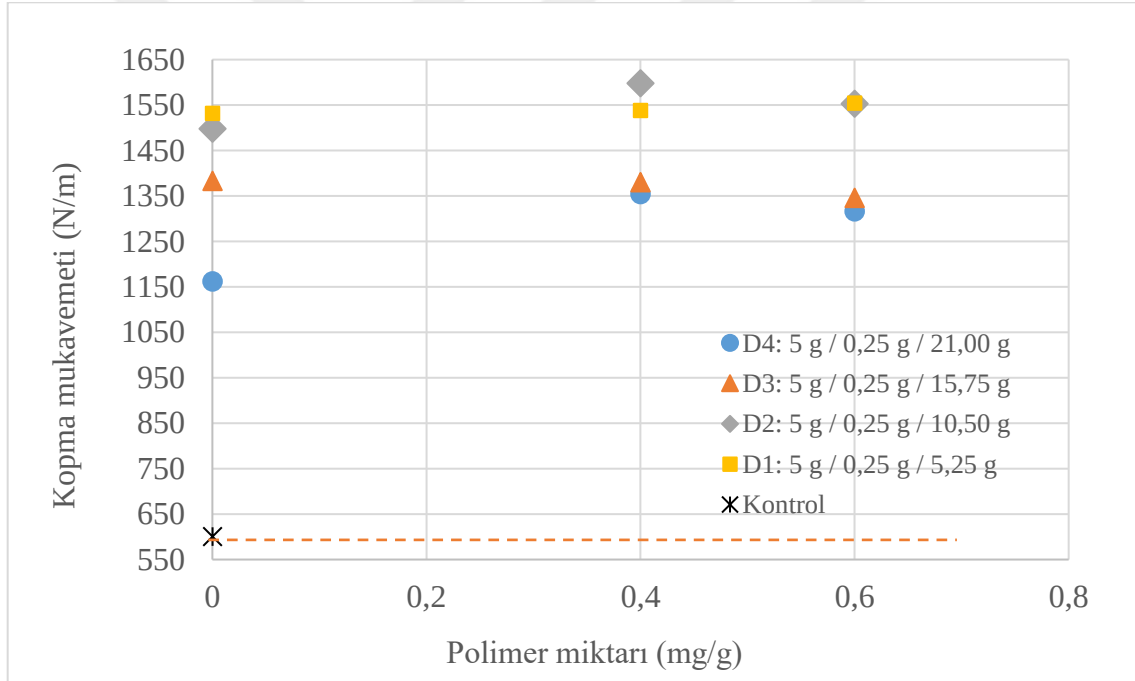
Şekil 35. Stearik asit/Nişasta ile modifiye edilmiş B grubu dolgu partiküllerinin ilave edilerek üretilen kâğıtların kopma mukavemeti

Modifikasyon kompleksinde artan yağ asiti oranıyla birlikte bu modifiye dolgu maddeleriyle üretilen kâğıtların kopma mukavemetlerinin de artış gösterdiği görülmektedir.

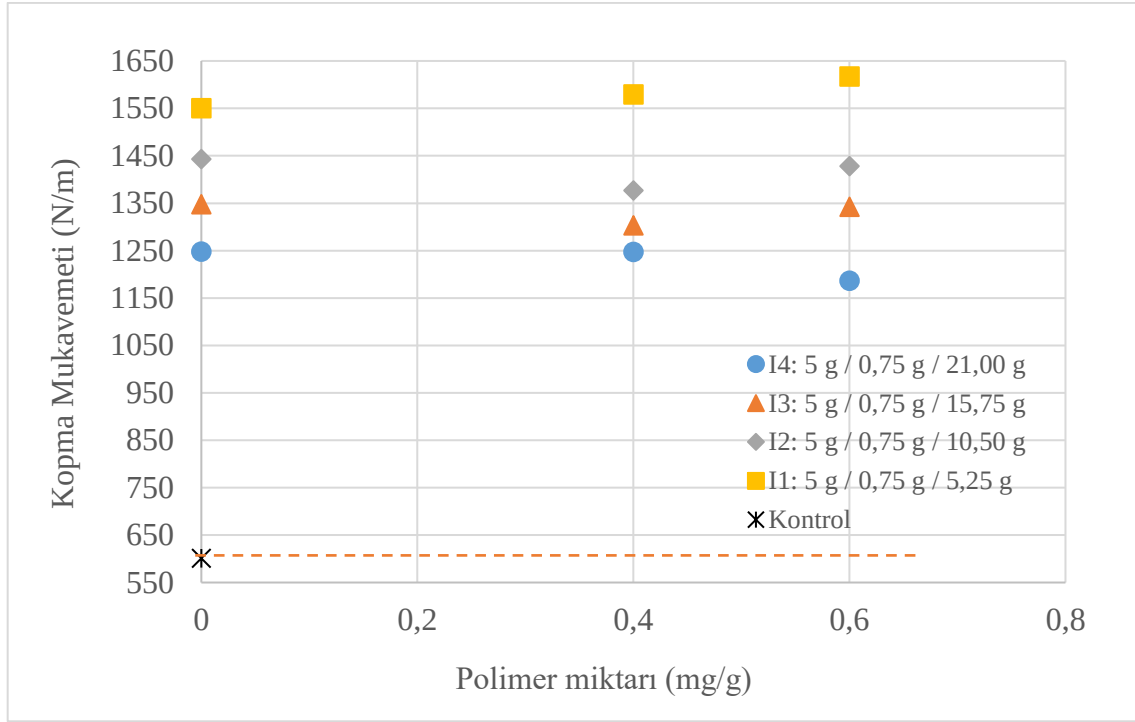


Şekil 36. Stearik asit/Nişasta ile modifiye edilmiş C grubu dolgu partiküllerinin ilave edilerek üretilen kâğıtların kopma mukavemeti

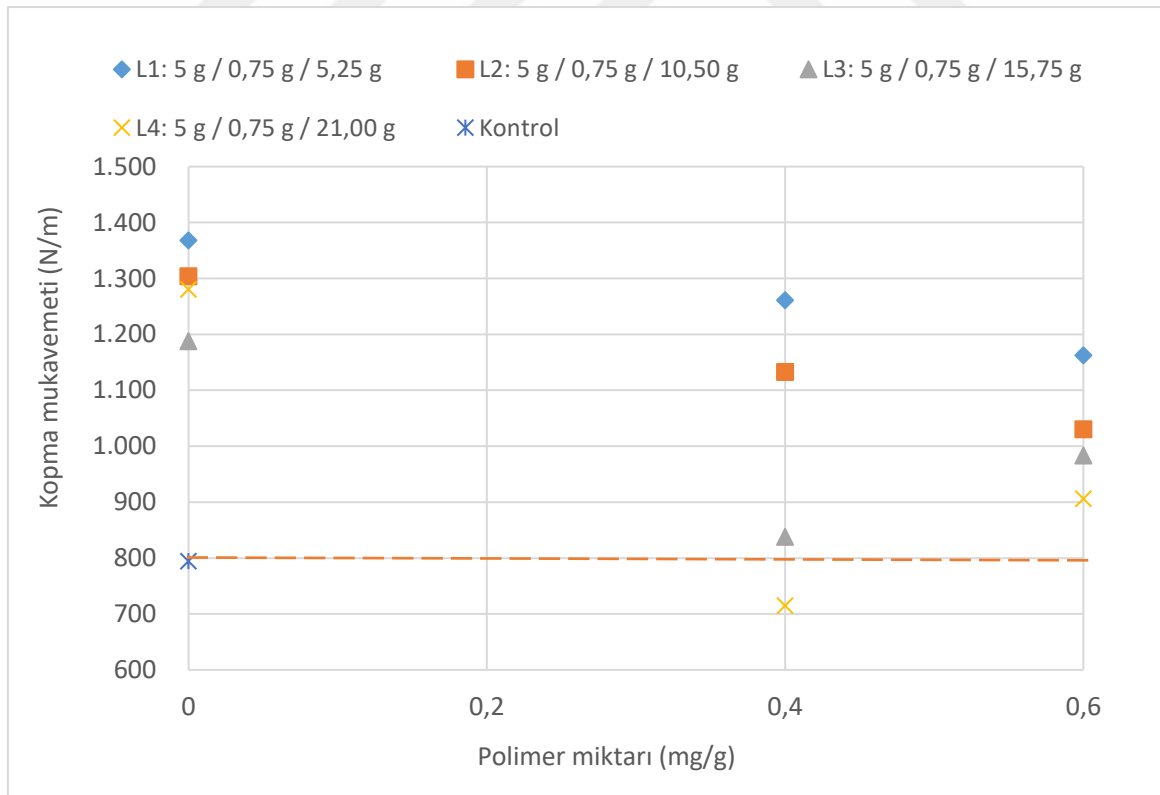
Kolofan/nişasta kompleksleri ile modifikasyona tabi tutulan kalsiyum karbonat (ÖKK) partiküllerinin kağıt üretiminde kullanılmıştır. Üretilen kağıtların kopma mukavemetleri çalışıldığında görülmüştür ki aynı dozajda üretilen stearik asit/nişasta ile kaplanan partiküllerle üretilen kağıtların kopma değerlerine göre ciddi farklar olduğu, A4 (stearik asit/nişasta) grubu polimer ilavesiyle ulaştığı en iyi kopma mukavemeti 1100 N/m’iken, D4 (kolofan/nişasta) grubu için aynı polimer ilavesinde bu değer 1350 N/m olarak tespit edilmiştir. Bu durum kolofanın kağıdın iç yapıştırmasına olan katkısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bilindiği üzere kolofan modern kağıt üretiminin ilk evrelerinden başlayarak çok uzunca bir süre özellikle kağıdın iç yapıştırmasını artıran özelliğinden dolayı yoğun kullanılmıştır oysa stearik asittin tek başına kağıdın iç yapışmasına katkı yaptığına dair bir bulguya ulaşılamamıştır.



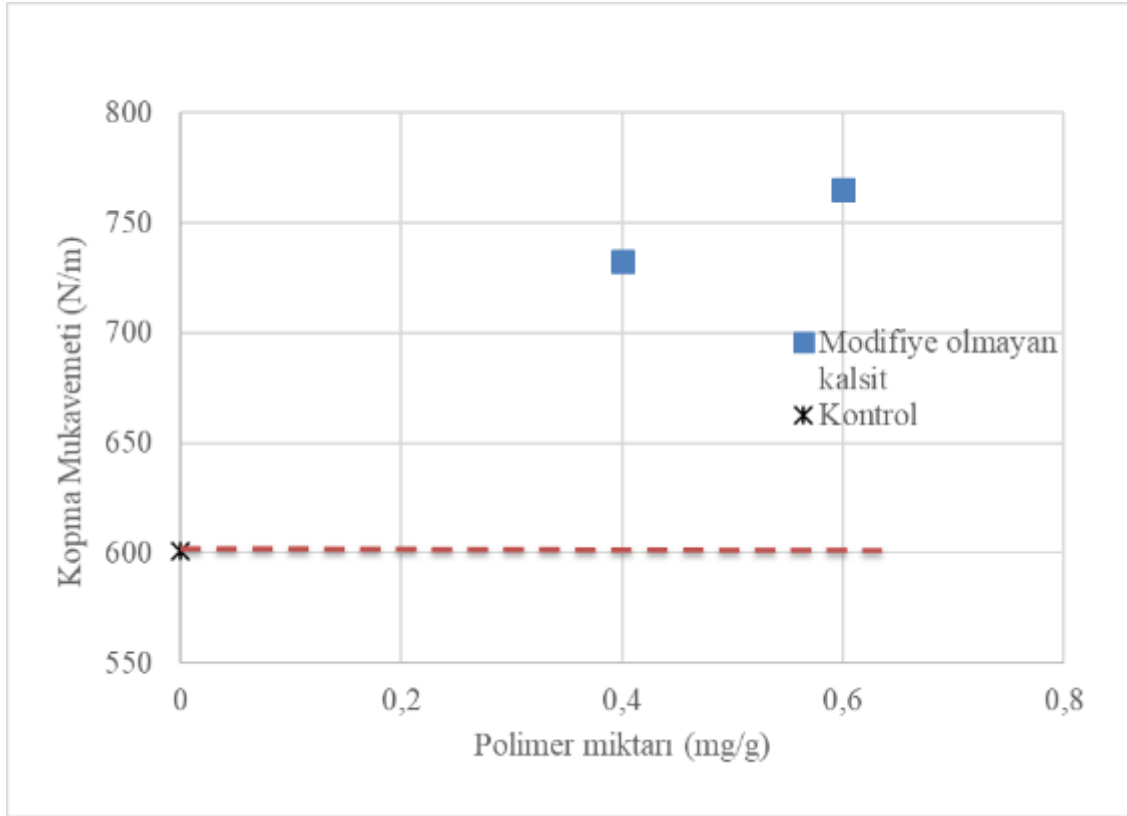
Şekil 37. Kolofan/Nişasta ile modifiye edilmiş D grubu dolgu partiküllerinin ilave edilerek üretilen kâğıtların kopma mukavemeti



Şekil 38. Stearik asit/Nişasta ile modifiye edilmiş I (ÇKK) grubu dolgu partiküllerinin ilave edilerek üretilen kâğıtların kopma mukavemeti



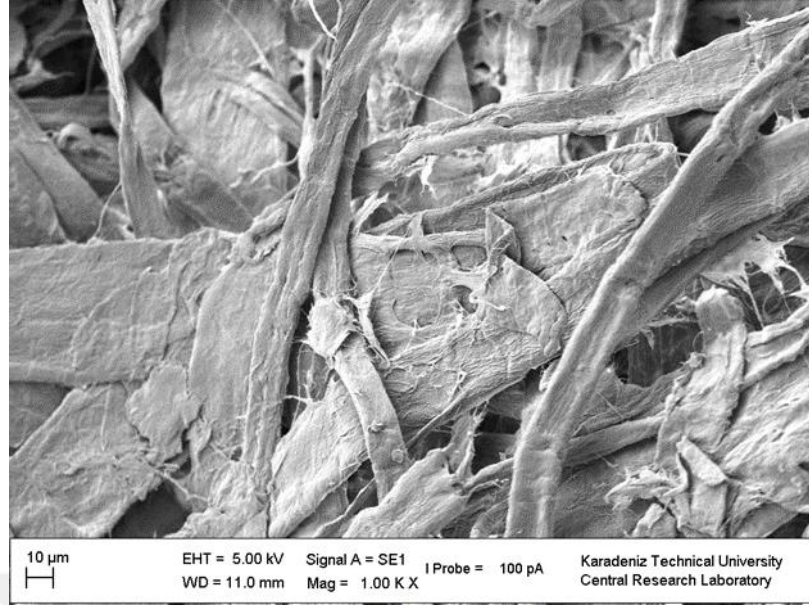
Şekil 39. Nişasta/kolofan L (ÇKK) grubu dolgu partiküllerinin ilave edilerek üretilen kâğıtların



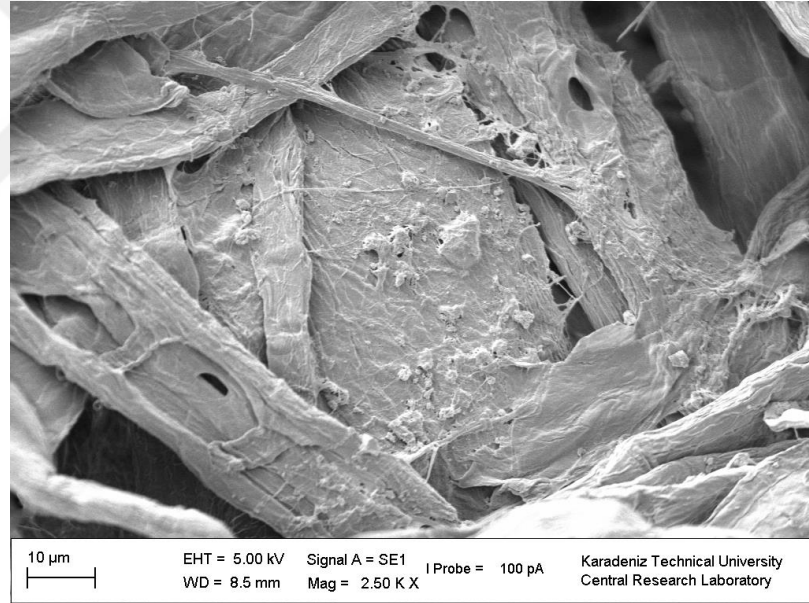
Şekil 40. Modifiye edilmemiş kalsit grubu dolgu partiküllerinin ilave edilerek üretilen kâğıtların kopma mukavemeti

3.1.4.3. Dolgu Maddelerinin Kağıt İçerisinde Görüntüsü

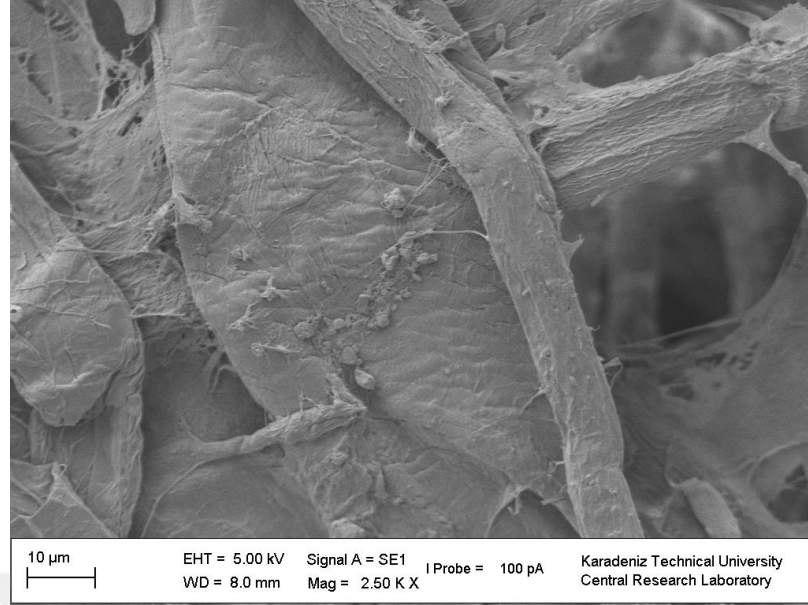
Modifiye dolgu maddelerinin kağıt içerisindeki bulunuşu B4 numunesi ile üretilmiş kağıtlar ile çalışılmıştır. Lifler arası ve lif yüzeylerinde tutunumun gerçekleştiği SEM görüntülerinden görülmektedir. Tutunum davranışının bir noktada kümelenmesinden çok homojene yakın bir dağılım göstermesi kağıtın mekanik ve optik özellikleri üzerine etkisini olumlu ve homojen kılınması açısından olumlu durmaktadır.



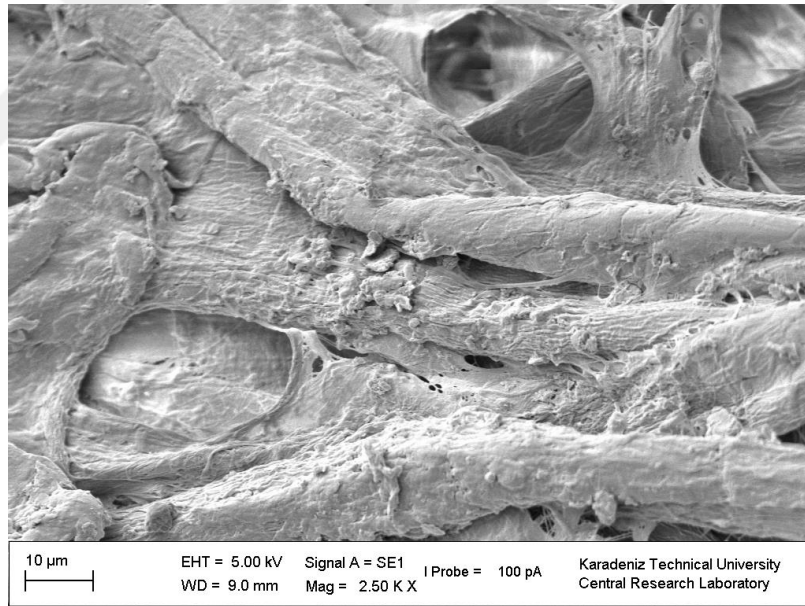
Şekil 41. Dolgu maddesi ilave edilmemiş lifin SEM görüntüsü



Şekil 42. Modifiye edilmemiş ÖKK ilave edilmiş lifin SEM görüntüsü



Şekil 43. Modifiye edilmiş ÖKK (B4) ilave edilmiş lifin SEM görüntüsü (polimer ilave edilmemiş).



Şekil 44. Modifiye edilmiş GCC (B4) ilave edilmiş lifin SEM görüntüsü (polimer ilave edilmiş).

3.2. Selüloz türevleri ile ÇKK ve ÖKK Modifikasyonu ile Üretilen Dolgu Maddelerinin Özellikleri ve Kağıt Özelliklerine Etkisi

3.2.1. Selülozik Malzelerle Modifiye edilen Dolgu Maddelerinin Boyut Dağılımı

MEK-R dolgu maddesi katyonik poliamin yerine tutundurucu polimer olarak kalsit retansiyonu ve kağıt üretiminde kullanılan katyonik poliakrilamit'in sistemsel sterik davranışını kontrol amacıyla üretilmiştir.

Tablo 13. MFS/polielektrolit ile ÖKK (GCC) modifikasyonunda ilave miktarları.

Dolgu maddesi (g)	MFS (g)	Polielektrolit (g)	Durumu	Çalışma adı
5	0,05	0,09	Kullanıma Uygun	X-1
		0,135	Kullanıma Uygun	X-2
		0,18	Kullanıma Uygun	X-3
5	0,075	0,09	Kullanıma Uygun	X-4
		0,135	Kullanıma Uygun	X-5
		0,18	Kullanıma Uygun	X-6
5	0,1	0,09	Kullanıma Uygun	X-7
		0,135	Kullanıma Uygun	X-8
		0,18	Kullanıma Uygun	X-9
5	0,05	0,09	Kullanıma Uygun	R

Tablo 14. CMC/polielektrolit ile ÖKK modifikasyonunda ilave miktarları.

Dolgu maddesi (g)	MFS (g)	Polielektrolit (g)	Durumu	Çalışma adı
5	0,05	0,09	Kullanıma Uygun	W-1
		0,135	Kullanıma Uygun	W-2

Tablo 15. MFS/polielektrolit ile ÇKK modifikasyonunda ilave miktarları.

Dolgu maddesi (g)	MFS (g)	Polielektrolit (g)	Durumu	Çalışma adı
5	0,05	0,09	Kullanıma Uygun	Y

Tablo 16. KMS/polielektrolit ile ÇKK modifikasyonunda ilave miktarları.

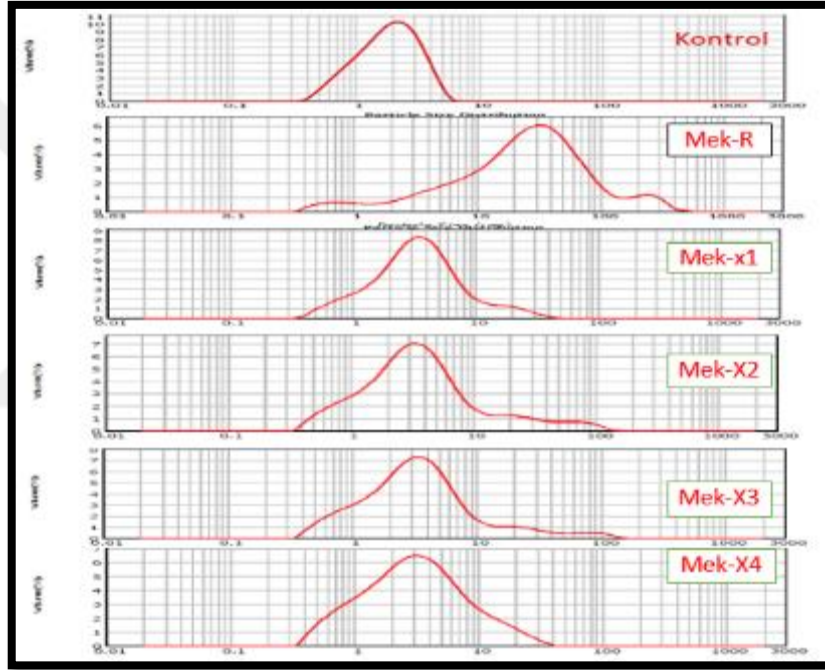
Dolgu maddesi (g)	MFS (g)	Polielektrolit (g)	Durumu	Çalışma adı
5	0,05	0,09	Kullanıma Uygun	Z-1
		0,135	Kullanıma Uygun	Z-2
		0,18	Kullanıma Uygun	Z-3

MFS/polielektrolit kompleksi ile ÖKK modifikasyonunda elde edilen partikül boyutu aşağıda tablo ve şekillerde verilmiştir. Partikül boyutunda oluşan artım MFS/Polielektrolit ikilisi tarafından kalsit partiküllerinin yüzeyini sararak ve kümenle davranışı sergilediği düşünülmektedir.

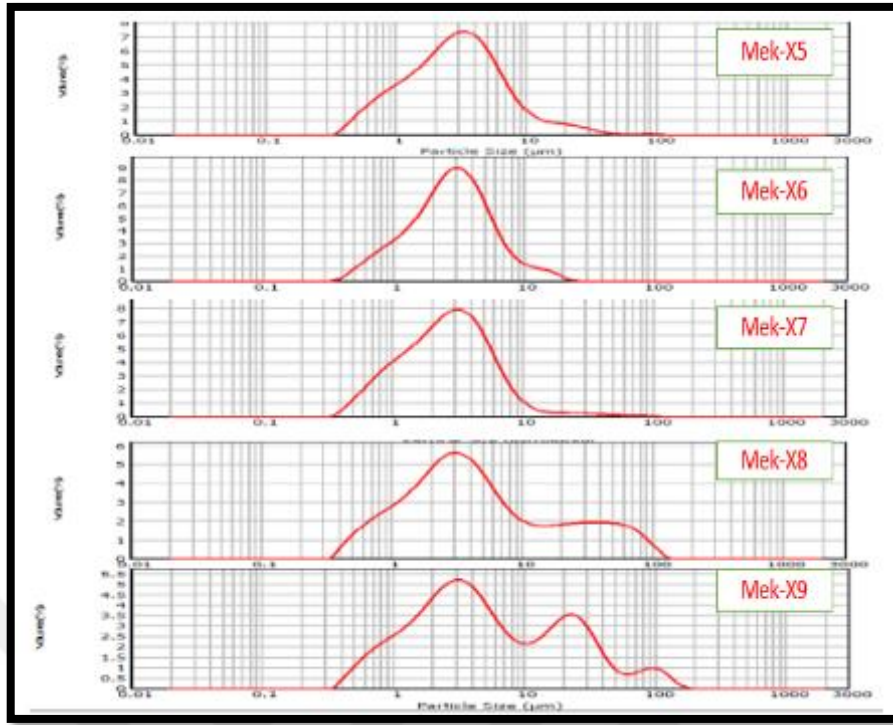
Tablo 17. MFS/Polielektrolit ile ÖKK modifikasyonunda oluşan partikül boyutları

Örnek Adı	Ortalama Boyut (µm)
Kontrol	1,5
MFS-1	20,8
X-1	3,3
X-2	3,3
X-3	3,2
X-4	3
X-5	2,9
X-6	2,8
X-7	2,6
X-8	3,8
X-9	4,3
R	25,9
Y	2,9

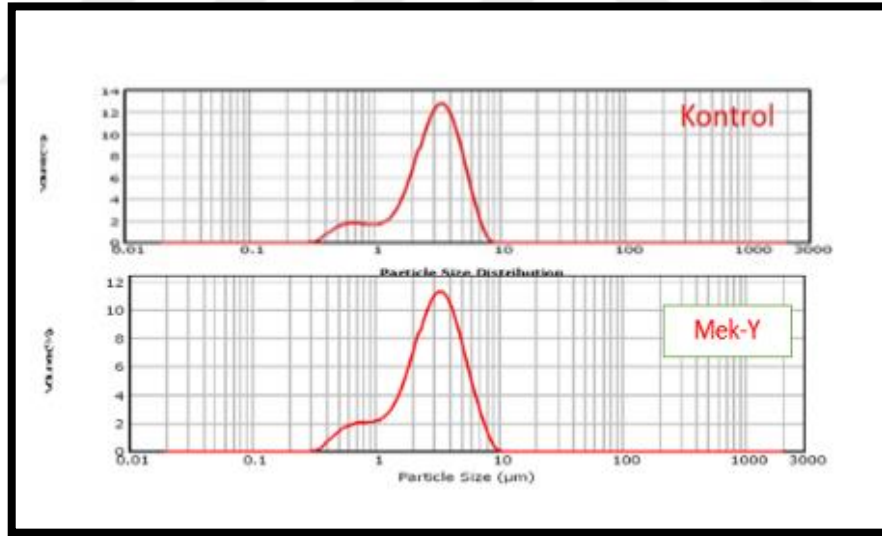
Aşağıda modifiye dolgu partiküllerinin boyut dağılımlarına dair şekiller verilmiştir. Dağılım eğrileri incelendiğinde görülmektedir ki çoğunlukla tek tepeli homojen bir partikül boyut dağılımı görülmektedir. Bu dağılımın düzenli oluşu kağıt üretimi esnasında kağıt içerisinde ekstrem noktaların oluşmaması ve homojen bir kağıt kütle ve yüzey ilişkisi hususunda önemli bir gösterge mahiyetinde olmaktadır. Bununla beraber artan MFS ve polimer ilavesiyle partikül boyutu artışı gözlenmiştir. Bu durum MFS geniş yüzeyi ve büyük boyutlu yapısından SEM fotoğraflarından da görüldüğü üzere MFS'nin farklı noktalarında aynı anda bir veya birkaç dolgu maddesini polimerin yardımıyla kaplamış olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 45. X grubu boyut dağılımları (ÖKK/MFS/Poilamin)



Şekil 46. X grubu boyut dağılımları (ÖKK/MFS/Poilamin)

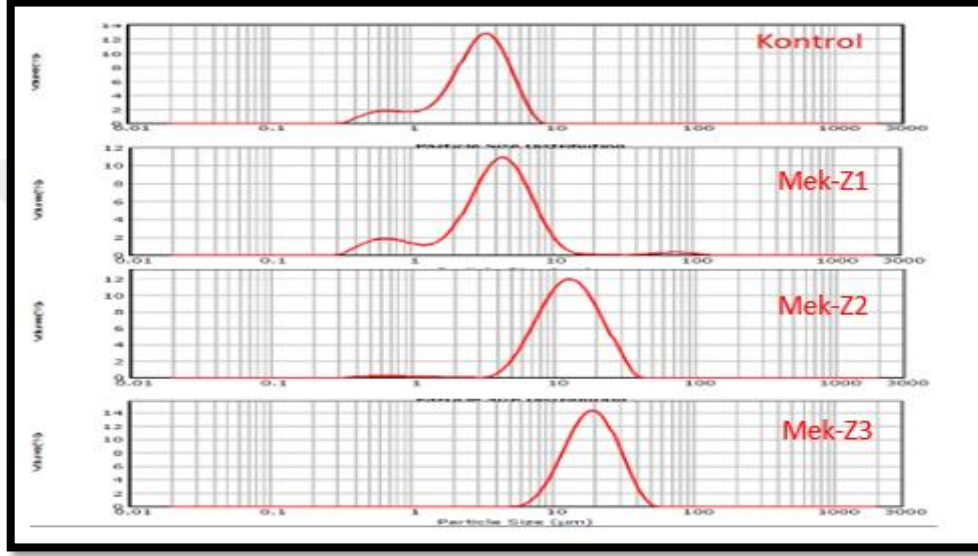


Şekil 47. Y grubu boyut dağılımı (ÇKK/MFS/Poilamin)

KMS/poliamin ile modifiye edilen ÇKK partiküllerinin ortalama partikül boyutu ve partikül boyut dağılımı aşağıdaki tabloda ve şekilde verilmiştir. Boyut dağılımı tek tepeli ve homojen iken ortalama partikül boyutu poliamin ilavesinin artmasıyla arttığı tespit edilmiştir.

Tablo 18. Z grubu dolgu maddelerinin boyut dağılımları
(KMS/Polielektrolit/ÇKK)

Örnek Adı	Ortalama Boyut (μm)
Kontrol	1,5
MEK-Z1	4
MEK-Z2	12.7
MEK-Z3	19

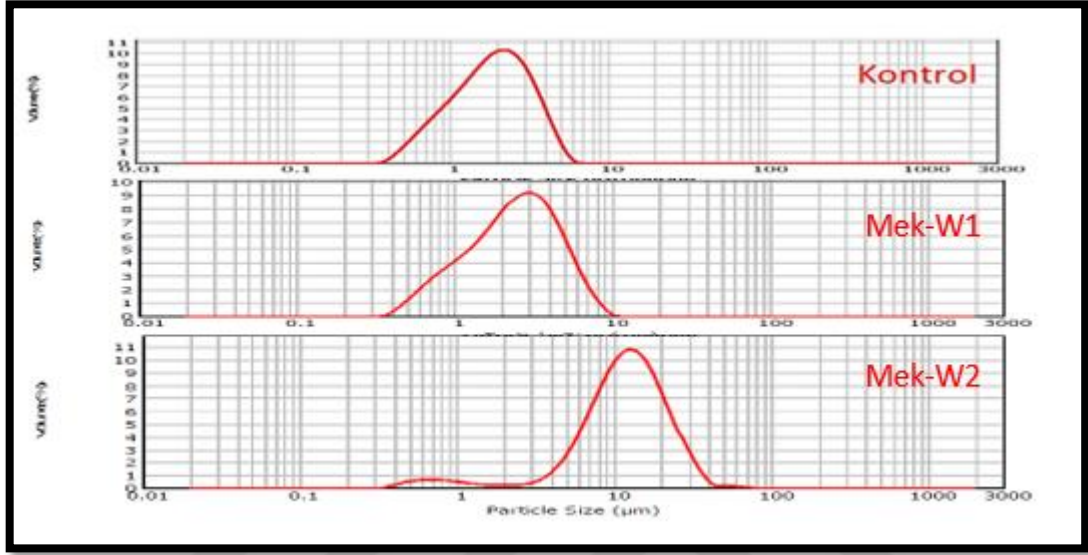


Şekil 48. Mek-Z serisi boyut dağılımları (ÇKK/KMS/Poliamin)

KMS/poliamin kompleksi ile modifikasyona tabi tutulan ÖKK partiküllerinin modifikasyon sonucunda ortalama partikül boyutunda ve partikül boyut dağılımındaki değişimler tespit edilmiş aşağıda tablo ve şekillerde verilmiştir. Modifikasyon sonucunda artan polimer seviyesiyle birlikte partikül boyutu artmıştır bununla beraber tek tepeli dengeli partikül boyutu dağılım karakteristiği korunduğu tespit edilmiştir. KMS anyonik yük kapasitesi oldukça yüksek olan geniş bir sterik tabaka oluşturma kabiliyetine sahip bir selüloz türevidir bu yapısı ve katyonik polimerin etkisiyle dolgu partiküllerinin etrafını sarma ve dispersiyon içerisinde diğer bir kümeyle etkileşim içerisine girme hususunda dinamik bir davranış göstermeye meyilli olmaktadır bu davranış sebebiyle kümelenmeler halinde de boyut artırımını sağladığı düşünülmektedir.

Tablo 19. KMS/polielektrolit ile ÖKK modifikasyonunda oluşan partikül boyutları

Örnek Adı	Ortalama Boyut (μm)
Kontrol	1,5
Mek-w1	3,8
Mek-w2	10,7



Şekil 49. Mek-W serisi dolgu maddeleri boyut dağılımları

3.2.2. Selülozik Malzemelerle Modifiye Edilen Dolgu Maddelerinin Elektro Kinetik Özellikleri

Dolgu maddelerinin modifikasyonunda katyonik polimerin dozajı artıkça elde edilen dolgu maddelerinin de katyonik yükü artmaktadır bu poliaminden gelen katyonik kuaterner amin gruplarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 20. Selülozik materyaller ile modifiye edilen DM'lerin partikül yük yoğunluğu ve zeta Potansiyeli değişimi

Örnek Adı	Yük yoğunluğu (meq/g)	Zeta potansiyel (mV)
GCC	0,0024	248
KMS	-3,7348	-1362
MFC-1	-0,0376	-317
Mek-X1	0,0135	618
Mek-X2	0,0507	769
Mek-X3	0,0812	790
Mek-X4	0,0234	593

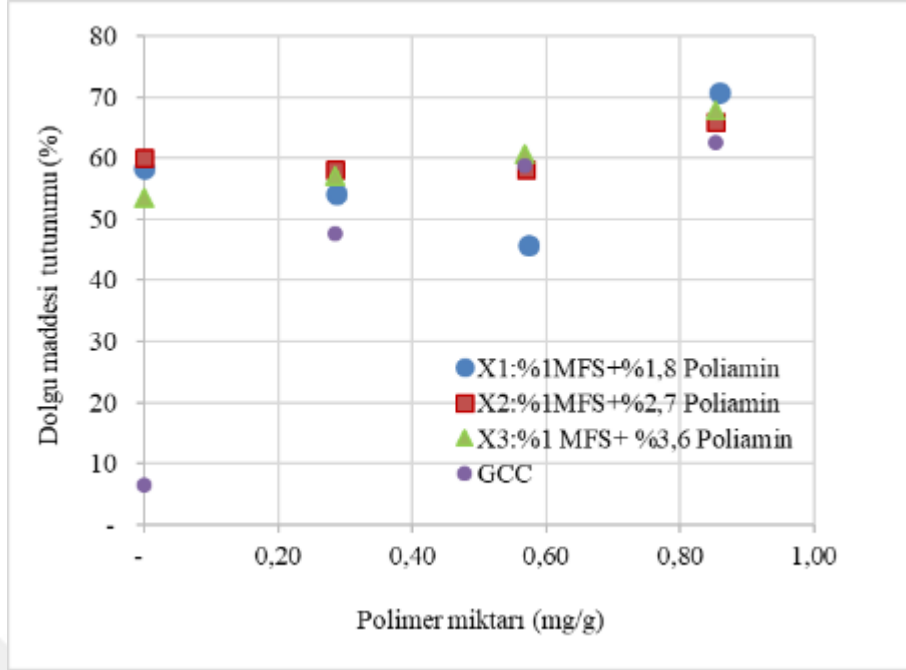
Tablo 20.'nin devamı

Mek-X5	0,0608	776
Mek-X6	0,091	780
Mek-X7	0,0173	734
Mek-X8	0,0499	824
Mek-X9	0,0435	785
Mek-Z1	-0,0273	-449
Mek-Z2	0,0775	174
Mek-Z3	0,0306	448
Mek-W1	-0,0236	-446
Mek-W2	0,0298	547
Mek-Y	0,0218	644

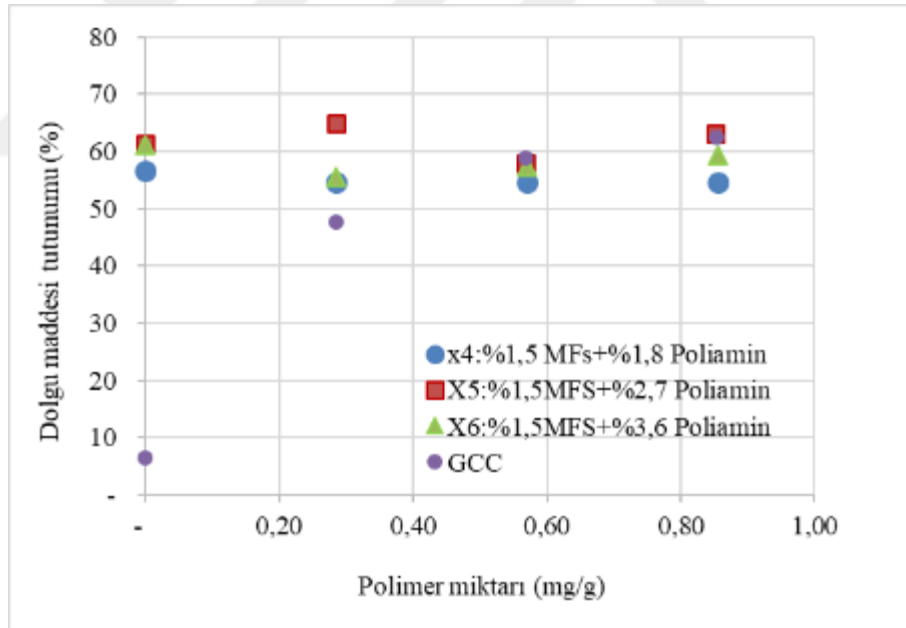
3.2.3. Selülozik Malzemelerle Modifiye Edilen Dolgu Maddelerinin Liflere Tutunumu

Aşağıda verilen grafiklerde görüldüğü üzere; ek bir tutundurucu polimer ilavesi olmadan ve 0,28-0,57-0,85 mg/g arasında üç farklı dozajda katyonik poliakrilamit ilavesi ile dolgu maddelerinin tutunumları araştırılmıştır. Polimer ilaveleriyle gerçekleşen tutunumun önce azalış ardından artışa geçtiği noktalarda süspansiyon içerisinde sterik kuvvetlerin etkileri ve partikül yüzey yüklerinde ikincil minimum noktası arasında kalan bir alanda yük dengesinin tutunmaya etkilediği düşünülmektedir. Ayrıca süspansiyon içerisindeki lifsel kırıntı materyale adsorbe olan bir kısım ilave polimerin de görevini yerine getirememesinin bu davranışa neden olduğu düşünülmektedir. Bununla beraber, retansiyon polimeri kullanılmadan gerçekleşen tutunum seviyeleri çoğu modifikasyon açısından olumlu sayılabilecek %50 ve üzerinde yüksek değerler vermiştir.

Şekil 50. ve 51.den de görüldüğü üzere, artan poliamin seviyesi retansiyon kimyasalı olmadan gerçekleşen tutunumu artırmaktadır. Retansiyon kimyasalı ilaveleriyle tutunumun seyrinin çok etkilenmediği belli iyonik konsantrasyonlarda azalış ve artan iyonik konsantrasyonlarda ise tutunma davranışında artma görülmektedir.



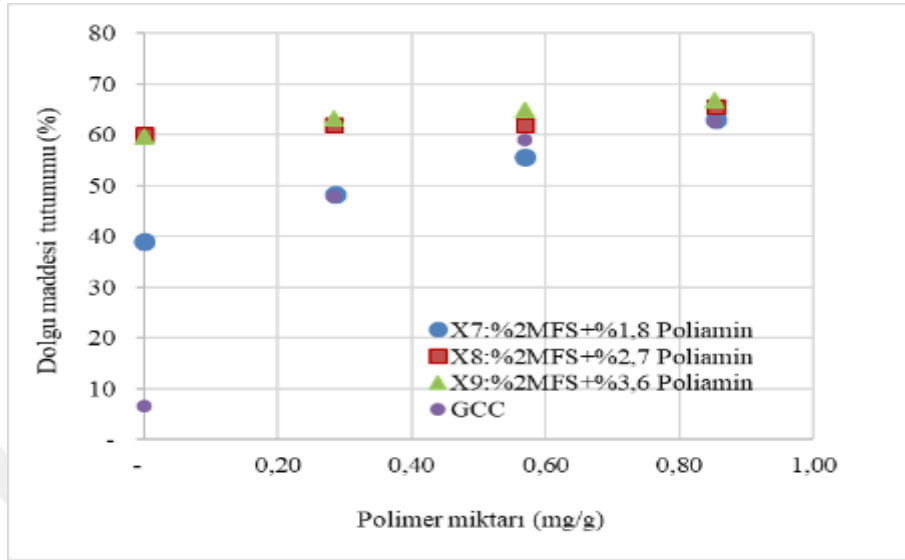
Şekil 50. MFS/Polielektrolit/ÖKK X1-X2-X3 grubu dolgu partiküllerinin liflere tutunumu



Şekil 51. MFS/Polielektrolit/ÖKK X4-X5-X6 grubu dolgu partiküllerinin liflere tutunumu

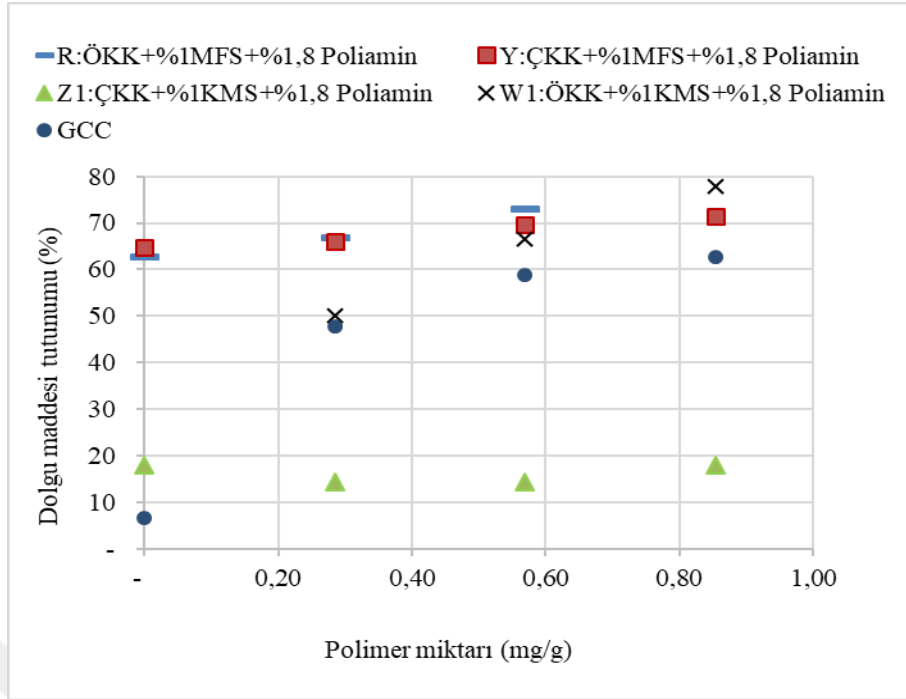
MFS katkısının artması ile X7 örneğinin retansiyon kimyasalı kullanılmadan gerçekleşen tutunumunun grubun diğer bireylerine göre ciddi oranda düştüğü görülmüştür. Bu durum MFS'den gelen anyonik yük artışının poliamin'den gelen kationik yükün etkisini

düşürmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Artan poliamin seviyesiyle bu durumun tersine döndüğü saptanmıştır.



Şekil 52. MFS/Polielektrolit/ÖKK X7-X8-X9 grubu dolgu partiküllerinin lifelere tutunumu

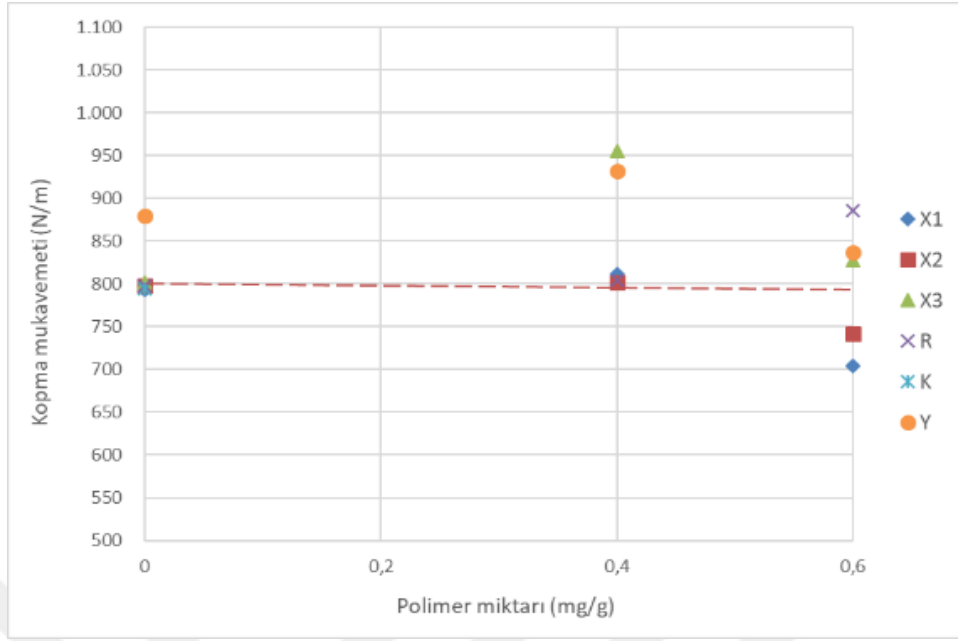
KMS kullanılan örneklerin anyonik yapıya sahip olan örneklerinin (Z1 ve W1) tutunum davranışının negatif ayrıldığı tespit edilmiştir. Budurumu gösteren şekil aşağıda verilmiştir. Oldukça yakın eşdeğer yüklere sahip olmalarına rağmen. Katyonik retansiyon polimeri ilavesiyle ÖKK kullanılan W1 örneğinin tutunumu ciddi derecede geliştirilebilmiştir. Lakin, ÇKK kullanılan Z1 örneğinin tutunması geliştirilememiştir. Bu durum Z1 örneğinin partikül boyut dağılımında oldukça geniş bir ince materyale sahip olmasından dolayı süspansiyonun iyonik yoğunluğunu artırarak daha dar bir düfüz tabakasına neden olduğu düşünülmektedir. Bu sonuç ile retansiyon polimeri daha kolay ulaştığı ve etkileşime girdiği lif yüzeyine yönelmiş olduğu düşünülmektedir.



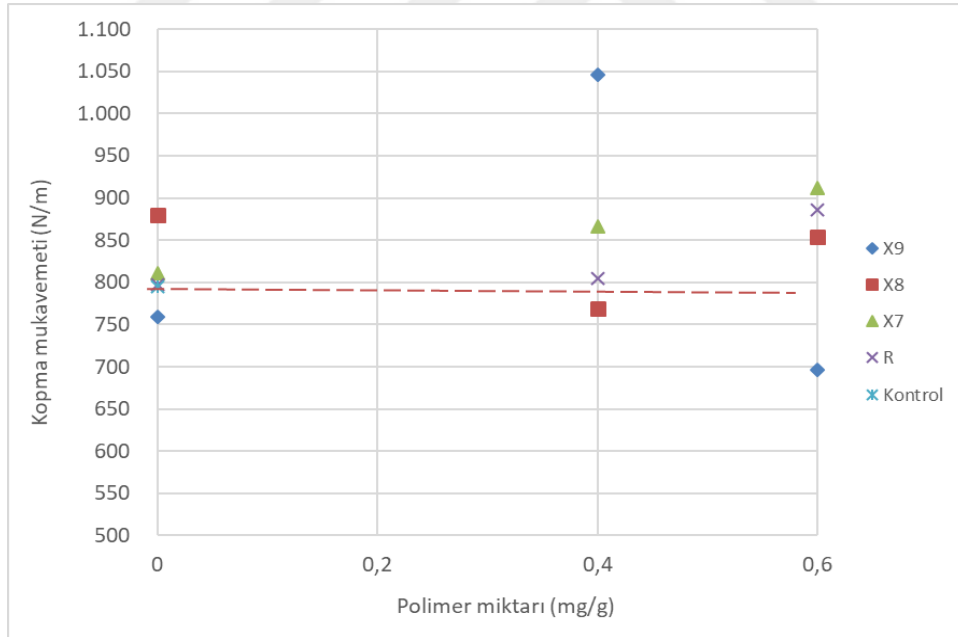
Şekil 53. MFS/Polielektrolit/ÖKK ve KMS/Polielektrolit/ÇKK partiküllerinin liflere tutunumu

3.2.4. Selülozik Malzemelerle Modifiye Edilen Dolgu Maddeleriyle Üretilen Kağıtların Kopma Dayanımı

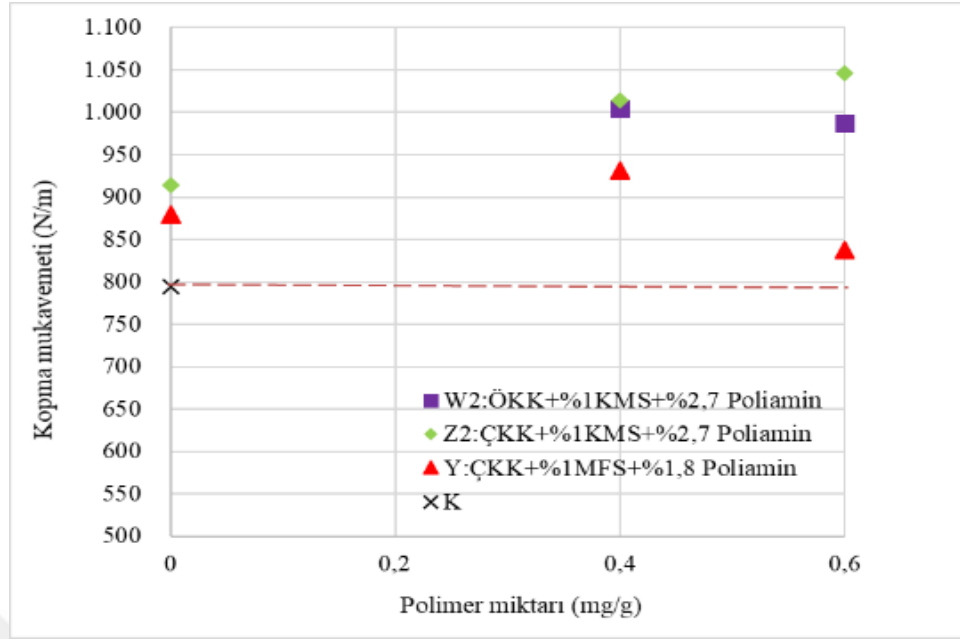
Dolgu maddeleriyle üretilen kağıtların kopma değerlerini gösteren grafikler aşağıda sıralanmıştır. Grafikler incelendiğinde görülmektedir ki; Selülozik malzemeler ile modifiye edilen dolgu maddelerinin kullanıldığı kağıtlar kontrol grubuna yakın değerlerde kopma mukavemeti göstermektedir. Ayrıca polimer ilavesi ile kontrol grubunun mukavemetinin altına düşen örneklerde artan kalsit tutunumu etkisiyle lif-MDM-lif bağının lif-lif bağından zayıf kalmasından ve azalan lif-lif bağ miktarından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 54. MFS/polielektrolit/ÖKK grubu dolgu partiküllerinin ilave edilerek üretilen kâğıtların kopma mukavemeti



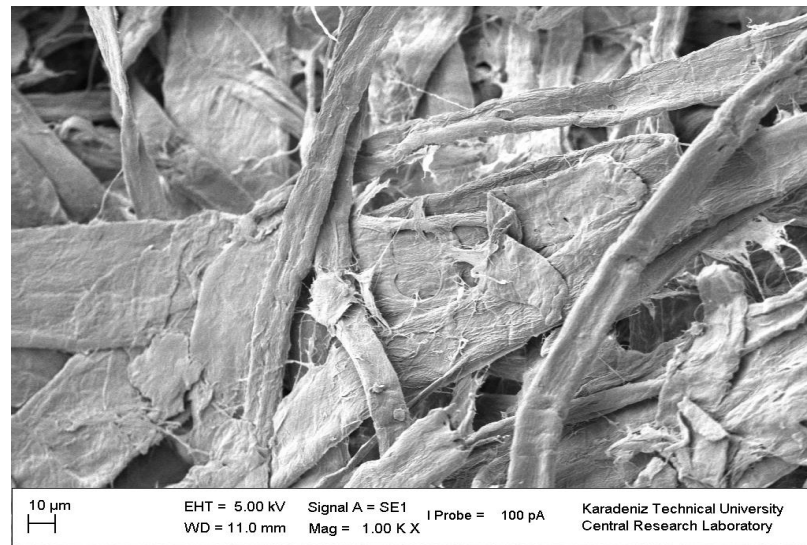
Şekil 55. MFS/polielektrolit/ÖKK grubu dolgu partiküllerinin ilave edilerek üretilen kâğıtların kopma mukavemeti



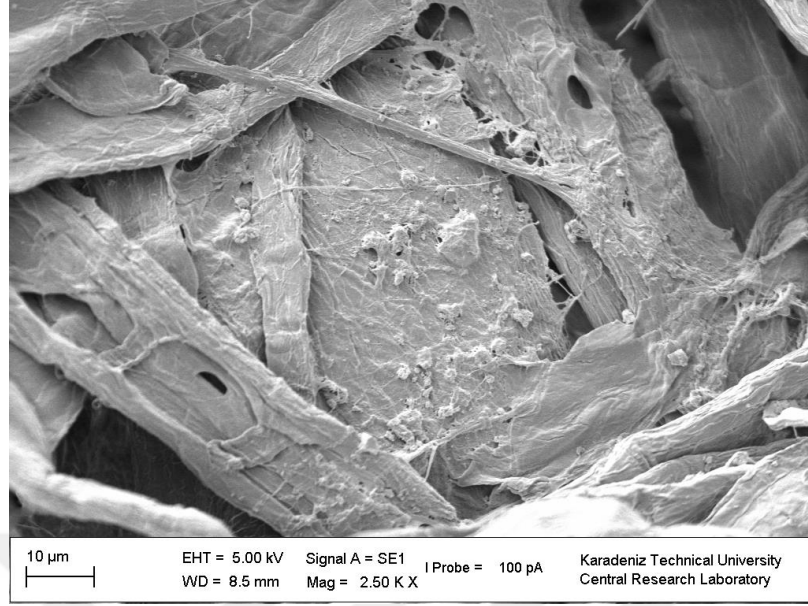
Şekil 56. MFS/polielektrolit/ÖKK - CMC/polielektrolit/ÇKK üretilen kâğıtların kopma

3.2.5. Selülozik Malzemelerle Modifiye Edilen Dolgu Maddelerinin Kağıt İçerisinde Yerleşimi

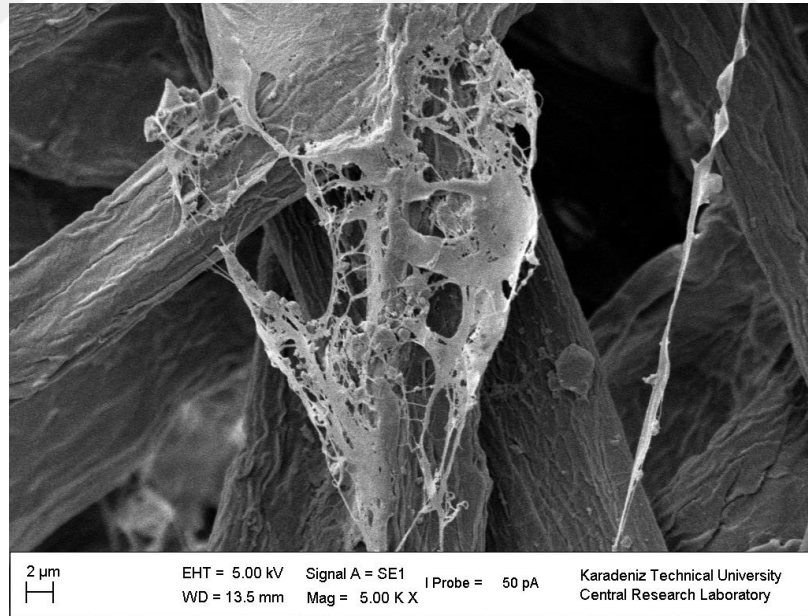
Dolgu maddelerinin kağıt içerisinde yerleşimi SEM görüntülemesi vasıtasıyla incelenmiştir. MFS'nin ağsı yapısı ile kalsit partiküllerinin yüzeyini çevrelediği ve boşta kalan fibril uçları ile de komşu selüloz lifleriyle bir çok noktadan bağ kurduğu görüntülenmektedir.



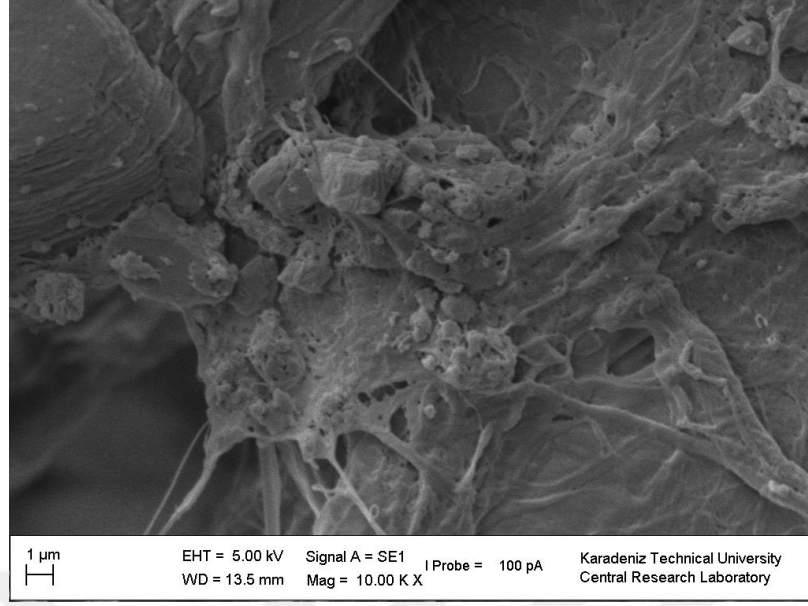
Şekil 57. Dolgu maddesi ilave edilmemiş lifin SEM görüntüsü



Şekil 58. Modifiye edilmemiş ÖKK ilave edilmiş lifin SEM görüntüsü



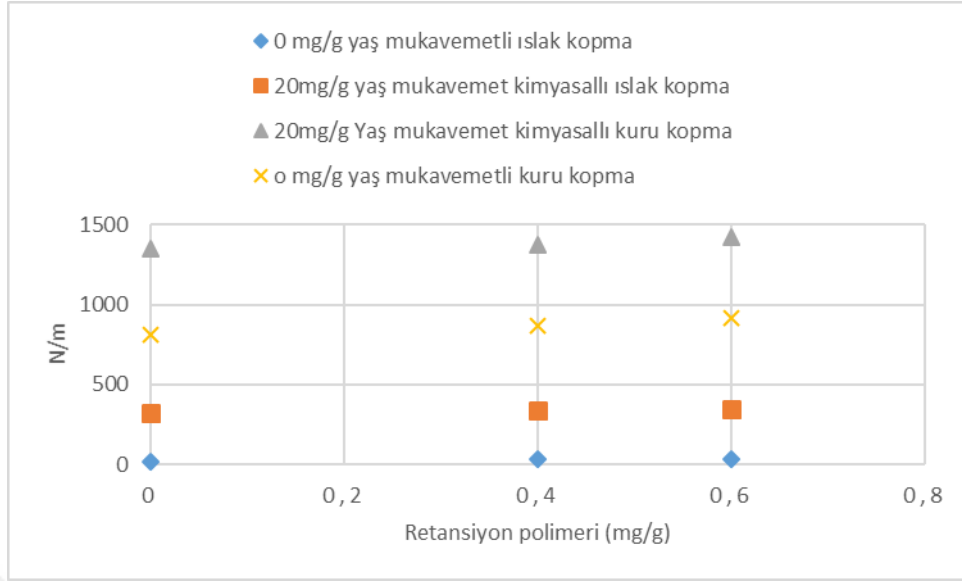
Şekil 59. MFS/polielektrolit/ÖKK (R) ilave edilmiş lifin SEM görüntüsü (polimer ilave edilmemiş).



Şekil 60. MFS/polielektrolit/ÖKK (X1) ilave edilmiş lifin SEM görüntüsü (polimer ilave edilmiş)

3.3. Yaş Mukavemet Kimyasalı ile Kopma Mukavemetinde Değişim

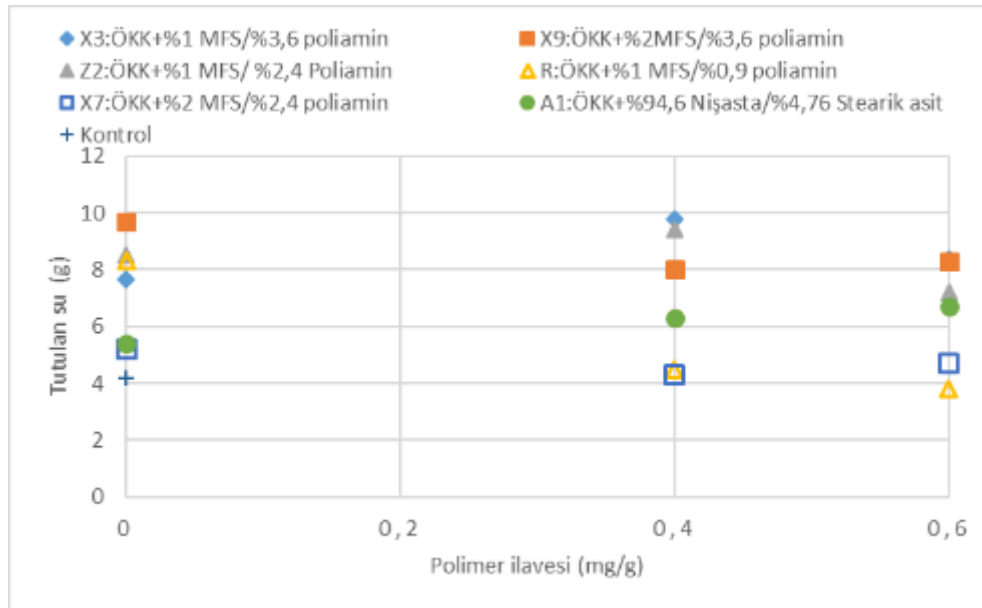
Deneme kağıtlarının yaş mukavemet kimyasalı kullanılmadan üretilen örneklerinde genel ıslak kopma mukavemeti 20-70 N/m düzeylerinde iken X7-(ÖKK + % 2 mfs/% 2,7 poliamin) örneğine 20 mg/g'lık yaş mukavemet kimyasalı olan poliamin-epiklorohidrin (PAE) ilavesi ile elde edilen kağıtların ıslak kopma değerleri ortalama olarak 335 N/m düzeyine çıkarılmıştır.



Şekil 61. Yaş mukavemet kimyasalı eklenmesi sonrası ıslak ve kuru kopma mukavemetindeki değişim

3.4. Su Alma ve Emicilik Testi

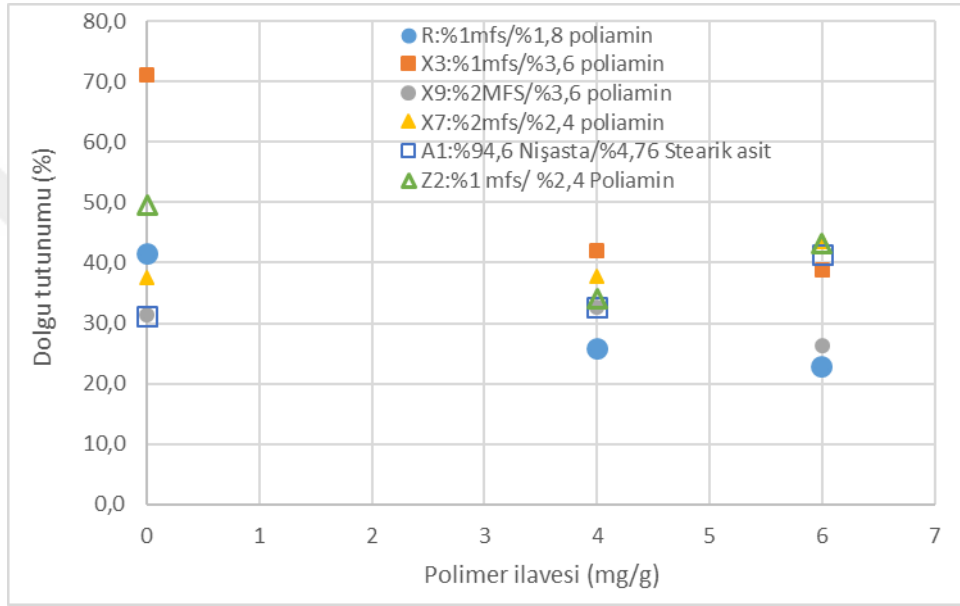
Retansiyon polimeri ilavesiyle su tutma kapasitesinin polimer ilavesi kullanılmayan denemelere göre düşüş trendinde olduğu görülmektedir. Bu Durum dolgu maddesi adsorpsiyonu sonuçlarıyla kıyaslandığında retansiyon kimyasalı ilavesi ile artan dolgu maddesinin su ile ilişkilennememesinden kaynaklanmaktadır.



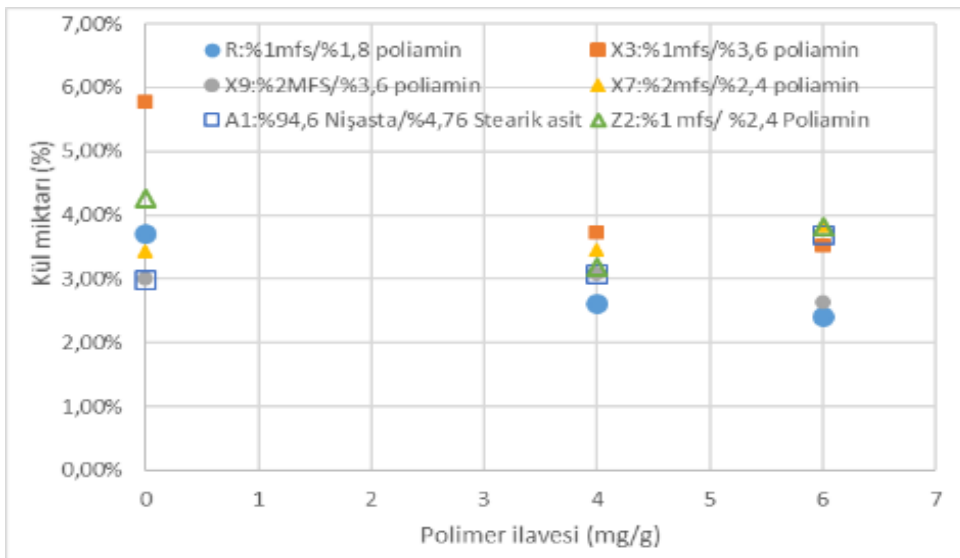
Şekil 62. Deneme kağıtlarının tutukları su miktarı (gram kağıt/gram su)

3.5. Kağıt İçerisinde Dolgu Maddesi Tutunumu

Kül testinin sonuçlarına bakıldığında gerçek dolgu tutunumunun polimer ilavesiyle azaldığı görülmektedir. Kağıt üretimi sırasında ilave polimer eklenmeden üretilen kağıtlarda Nişasta/stearik asit ile modifiye edilen dolgu maddelerinin en az tutunduğu buna karşılık MFS/poliamin ile modifiye edilen dolgu maddesinin %70 oranında tutunduğu tespit edilmiştir.



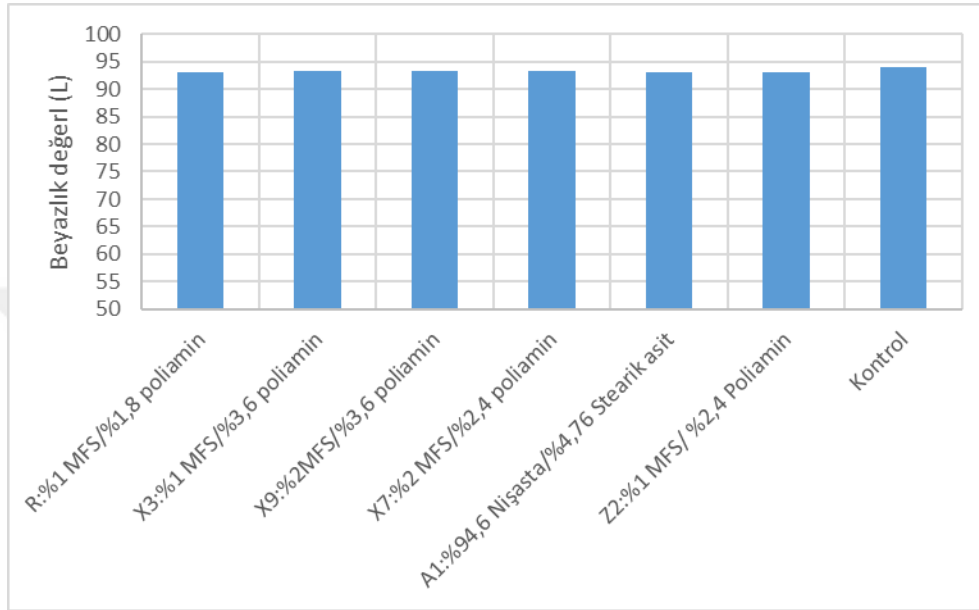
Şekil 63. Deneme kağıtlarında kül miktarı



Şekil 64. Deneme kağıtlarında dolgu maddesi tutunumu

3.6. Kağıtların Optik Özellikleri

Deneme Kağıtlarından elde edilen beyazlık (L) değerleri incelendiğinde genel eğilimin 92 beyazlık düzeylerinde bulunduğu bu durumun ÖKK ve PCC nin beyazlık değeriyle uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 65. Deneme kağıtlarının beyazlık değerleri (L)

3.7. MFS ve Katyonik Nişastanın Karboksil ve Aldehit Miktarları

Sonuçlardan görüldüğü üzere; enzim ile inkübasyon süresinin selüloz liflerinin uğradığı degradasyon derecesine ve yeni oluşan bağ noktalarına ve fonksiyonel bağ kabiliyetine etkisini görmek mümkündür. MFS-2'nin dövme derecesi aynı iken enzimle inkübasyon süresi MFS-1'den $\frac{1}{2}$ kat fazla tutulmuştur. Homojenizatörden geçiş sürecinde ise MFS-1 15 geçiş sonucu jelleşme tamamlanmıştır. MFS-2 ise 10 geçiş ardından jelleşmiştir. Aldehit ve karboksil miktarında artış enzimin özellikle fibriler tabakalar arasına ve amorf bölgelere saldırarak degradasyona yol açmasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 21. Nişasta ve MFS'lerin Karboksil ve Aldehit miktarları

Numune	Karboksil Miktarı (mmol/gr)	Aldehit Miktarı (mmol/gr)
Nişasta	1,628	-
MFS-1	0,968	1,375
MFS-2	1,165	1,625

3.8. Deneysel Bulgulara Ait İstatistiki Çalışmalar

3.8.1. Selülozik Malzemeler (MFS, KMS) ve polielektrolit kullanılarak Üretilen MDM'lerin Tutunum Davranışlarının İstatistiki Analizleri

Deneysel çalışma sonucunda elde edilen veriler, SPSS istatistik paket programı kullanılarak %95 güven düzeyi esas alınarak analiz edilmiştir. Kullanılan çalışma dolgu maddeleri tutunumları üzerinde gerekli kıyaslamaları yapmak amacıyla basit varyans analizi (BVA) yapılmıştır. Levene testine göre varyansların homojen dağıldığı, (önem derecesi $0,819 > 0,05$) birbirlerinden farklı olmadığı görülmektedir. Bu durumda ANOVA tablo önem derecesi (Sig.) değerine bakıldığında grup ortalamaları arasında istatistiksel olarak anlamlı fark olduğu görülmektedir (Sig. $< 0,05$). Ortaya çıkan bu anlamlı farklılıklar Bonferroni ve Student-Newman-Keuls (SNK) testi ile değerlendirilmiştir. S-N-K testi ile farklı oranlarda üretilen dolgu maddelerinin bu karakteristiklerinin retansiyon polimeri kullanılmadan ve farklı oranlarda retansiyon polimeri kullanılarak izlenen tutunum derecelerinin istatistiksel anlamı araştırılmıştır. Böylelikle retansiyon kimyasalı kullanılmadan ve farklı oranlarda retansiyon kimyasalı kullanılarak MFS, KMS, polielektrolit, ÖKK ve ÇKK kombinasyonlarının değişen süspansiyon dinamiklerindeki davranışları çözümlenmiştir.

Selülozik malzemeler ve polielektrolit ile ÖKK ve ÇKK modifikasyonunda polimer ilavesiz durumda farklı polimer dozajlarında tutunma performansları için ortalama tutunan kalsit yüzdeleri (%) ve standart sapmaları aşağıdaki tabloda gösterilmiştir:

Tablo 22. 0 mg/g polimer ilavesinde selülozik MDM'lerin gruplarının tutunum değerleri ve standart sapmaları.

Çalışma Adı	Polimer (mg/g)	Tutunan Kalsit (%)	Std. Sapma
0 kontrol	0	6,225	,357939
1 MEK X1	0	62,490	,459619
2 MEK X2	0	58,740	,372374
3 MEK X3	0	51,240	,401762
4 MEK X4	0	56,866	,591834
5 MEK X5	0	58,741	,457526
6 MEK X6	0	60,615	,445225
7 MEK X7	0	38,110	,674129
8 MEK X8	0	58,742	,485343
9 MEK X9	0	56,865	,536249
10 MEK W2	0	58,741	,624063

Tablo 22.'nin devamı

11 MEK W1	0	13,732	,618270
12 MEK R	0	66,323	,357939
13 MEK Y	0	64,369	,886344
14 MEK Z1	0	13,729	,480994
15 MEK Z2	0	68,119	,567124
16 MEK Z3	0	54,991	,680040

Kullanılan çalışma dolgu maddeleri tutunumları üzerinde gerekli kıyaslamaları yapmak amacıyla basit varyans analizi (BVA) yapılmıştır.

Tablo 23. 0 mg/g polimer ilavesinde selülozik MDM'lerin gruplarının tutunumlarının varyans homojenlik testi.

Test of Homogeneity of Variances			
Levene Statistic	df1	df2	Sig.
,653	15	64	,819

Levene testine göre varyansların homojen dağıldığı, (önem derecesi $0,819 > 0,05$) birbirlerinden farklı olmadığı görülmektedir.

Tablo 24. 0 mg/g polimer ilavesinde dolgu maddesi gruplarının tutunum ANOVA önem derecesi.

ANOVA					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	20780,598	15	1385,373	4480,151	,000
Within Groups	19,790	64	,309		
Total	20800,388	79			

Bu durumda anova tablo önem derecesi (Sig.) değerine bakıldığında grup ortalamaları arasında istatistiksel olarak anlamlı fark olduğu görülmektedir ($\text{Sig.} < 0,05$). Ortaya çıkan bu anlamlı farklılıklar Bonferroni ve Student-Newman-Keuls (SNK) testi ile değerlendirilmiştir. Tabloda üzerinde çalışılan maddelerin ortalamaları en düşük ortalama dan en yükseğe doğru sıralanmıştır. S-N-K testi sonucunda ise 14(ÇKK/%1MFS+%0,9Poliamin)-11(ÖKK/%1MFS+%0,9Poliamin)

(ÖKK/%2MFS+%3,6Poliamin)-4 (ÖKK/%1,5MFS+%2,4Poliamin) ; 2- 5-10-8 gruplarının istatistiksel olarak farksız olduğu görülmektedir

3.8.2. Nişasta/Stearik Asit-Kolofan Kullanılarak Üretilen MDM'lerin tutunum Davranışlarının İstatistik Analizleri

Deneyisel çalışma sonucunda elde edilen veriler, SPSS istatistik paket programı kullanılarak %95 güven düzeyi esas alınarak analiz edilmiştir. Kullanılan çalışma dolgu maddeleri tutunumları üzerinde gerekli kıyaslamaları yapmak amacıyla basit varyans analizi (BVA) yapılmıştır. Levene testine göre varyansların homojen dağıldığı, (önem derecesi $0,819 > 0,05$) birbirlerinden farklı olmadığı görülmektedir. Bu durumda ANOVA tablo önem derecesi (Sig.) değerine bakıldığında grup ortalamaları arasında istatistiksel olarak anlamlı fark olduğu görülmektedir (Sig.<0,05). Ortaya çıkan bu anlamlı farklılıklar Bonferroni ve Student-Newman-Keuls (SNK) testi ile değerlendirilmiştir. S-N-K testi ile farklı oranlarda üretilen dolgu maddelerinin bu karakteristiklerinin retansiyon polimeri kullanılmadan ve farklı oranlarda retansiyon polimeri kullanılarak izlenen tutunum derecelerinin istatistiksel anlamı araştırılmıştır. Böylelikle retansiyon kimyasalı kullanılmadan ve farklı oranlarda retansiyon kimyasalı kullanılarak farklı oranlarda hazırlanan nişasta, yağ asiti kolofan karışımları ile modifiye edilen ÖKK ve ÇKK partiküllerinin değişen süspansiyon dinamiklerindeki davranışları istatistik olarak analiz edilmiştir.

Nişasta ve yağ asiti/kolofan ile modifiye edilen dolgu maddeleri modifikasyonunda polimer ilavesiz durumda farklı madde çalışmaları için ortalama tutunan kalsit yüzdeleri (%) ve standart sapmaları (Std.) aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 25. 0 mg/g retansiyon polimeri ilavesi ile NK'lı dolgu maddelerinin yüzde tutunumları ve standart sapmaları

Benferroni Test no	Çalışılan Madde	İlave Polimer (mg/g)	Tutunan Kalsit (%)	Std. Sapma
1	A0	0,00	6,5320	,72946
2	A1	0,00	39,2426	,01795
3	A2	0,00	39,3512	,81555
4	A3	0,00	38,3288	,76534
5	A4	0,00	39,8786	,79189
6	B1	0,00	33,3356	,80641
7	B2	0,00	40,1812	,77474
8	B3	0,00	33,1608	,49209

Tablo 25.'in devamı

9	B4	0,00	37,3396	,78202
10	C1	0,00	27,8026	,82394
11	C2	0,00	35,0182	,84130
12	C3	0,00	59,1002	,68980
13	C4	0,00	29,5454	,52577
14	D1	0,00	38,9048	,55246
15	D2	0,00	47,6216	,65972
16	D3	0,00	60,8770	,52201
17	D4	0,00	62,5074	,66308
18	E1	0,00	47,0252	,54623
19	E2	0,00	52,6198	,61334
20	E3	0,00	54,6910	,67022
21	E4	0,00	62,4134	,70551
22	F1	0,00	47,0738	,72583
23	F2	0,00	59,1030	,59052
24	F3	0,00	52,1850	,54181
25	F4	0,00	60,0118	,31881
26	I1	0,00	47,0218	1,00451
27	I2	0,00	57,8790	,87066
28	I3	0,00	45,4554	,74263
29	I4	0,00	50,0086	,65764
30	L1	0,00	31,2324	,46971
31	L2	0,00	35,0188	,73234
32	L3	0,00	54,5446	,51042
33	L4	0,00	50,0112	,54992

Kullanılan çalışma kimyasal maddeleri üzerinde gerekli kıyaslamaları yapmak amacıyla basit varyans analizi (BVA) yapılmıştır.

Tablo 26. 0 mg/g retansiyon polimeri ilavesi ile NK'lı dolgu maddelerinin varyans homojenlik testi sonuçları

Test of Homogeneity of Variances			
nisasta_tutunum_000			
Levene Statistic	df1	df2	Sig.
,726	32	132	,853

Levene testine göre varyansların homojen dağıldığı, (önem derecesi $0,853 > 0,05$) birbirlerinden farklı olmadığı görülmektedir.

Tablo 27. 0 mg/g retansiyon polimeri ilavesi ile NK'lı dolgu maddelerinin ANOVA testi sonuçları

ANOVA					
nisasta_tutunum_000					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	24732,292	32	772,884	1692,525	,000
Within Groups	60,277	132	,457		
Total	24792,569	164			

Bu durumda anova tablo önem derecesi (Sig.) değerine bakıldığında grup ortalamaları arasında istatistiksel olarak anlamlı fark olduğu görülmektedir (Sig.<0,05). Ortaya çıkan bu anlamlı farklılıklar Bonferroni ve Student-Newman-Keuls (SNK) testi ile değerlendirilmiştir. Benferroni testine göre farklılıklar anlamlı bulunmuştur. S-N-K testi sonucunda ise 6-8 ; 11-31 ; 4-14-2-3 ; 14-2-3-5 ; 2-3-5-7 ; 26-18-22-15 ; 29-33 ; 24-19 ; 32-20 gruplarının istatistiksel olarak farksız olduğu görülmektedir.

3.8.3. MDM Katkılı Kağıtların Kopma Mukavemeti Değerlerinin İstatistiki Analizi

Kuru kopma mukavemeti ile ilgili yapılan deneysel çalışma sonucunda elde edilen veriler, SPSS istatistik paket programı kullanılarak %95 güven düzeyi esas alınarak analiz edilmiştir. Deneysel çalışma sonucunda elde edilen veriler, SPSS istatistik paket programı kullanılarak %95 güven düzeyi esas alınarak analiz edilmiştir. Kullanılan çalışma dolgu maddeleri tutunumları üzerinde gerekli kıyaslamaları yapmak amacıyla basit varyans analizi (BVA) yapılmıştır. Levene testine göre varyansların homojen dağıldığı, (önem derecesi $0,819 > 0,05$) birbirlerinden farklı olmadığı görülmektedir. Bu durumda ANOVA tablo önem derecesi (Sig.) değerine bakıldığında grup ortalamaları arasında istatistiksel olarak anlamlı fark olduğu görülmektedir (Sig.<0,05). Ortaya çıkan bu anlamlı farklılıklar Bonferroni ve Student-Newman-Keuls (SNK) testi ile değerlendirilmiştir. S-N-K testi ile farklı oranlarda üretilen dolgu maddelerinin bu karakteristiklerinin retansiyon polimeri kullanılmadan ve farklı oranlarda retansiyon polimeri kullanılarak izlenen tutunum derecelerinin istatistiksel anlamı araştırılmıştır. Böylelikle retansiyon kimyasalı kullanılmadan ve farklı oranlarda retansiyon kimyasalı ile nişastalı ve selülozik maddelerle modifiye dolgu maddeleri

kullanılarak üretilen kağıtların ölçülen kopma mukavemet değerleri istatistiki olarak analiz edilmiştir.

Dolgu maddesi miktarı %7 iken 0,00 mg/l polimer ilavesi durumunda farklı dolgu maddesi çalışmaları için kopma direnci değerleri (N/m) aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.

Tablo 28. %7 DM ve 0 mg/g PAM dozajlı kağıtların kopma mukavemetleri ortalaması ve standart sapmaları.

No	Numune	İlave Polimer	Kopma Direnci	Std. Sapma
1	KONTROL	0,00	697,0000	17,39732
2	X1	0,00	792,9750	19,23557
3	X2	0,00	797,8800	19,87102
4	X3	0,00	801,1500	69,52115
5	A4	0,00	759,2500	59,20234
6	B4	0,00	1134,0000	24,11086
7	C4	0,00	1186,0000	42,55193
8	D4	0,00	1162,5000	62,38322
9	E4	0,00	1126,0000	36,47830
10	F4	0,00	1052,5000	65,83565
11	L4	0,00	1280,7500	55,05982
12	I4	0,00	1247,5000	27,53785
13	X9	0,00	696,5100	60,29047
14	X7	0,00	810,9600	34,62626
15	X5	0,00	879,6300	14,60496
16	W2	0,00	1164,1200	36,99583
17	Z2	0,00	913,9650	33,93035
18	R	0,00	797,8800	10,67978
19	Y	0,00	879,6300	67,86071
20	A3	0,00	812,5000	39,47573
21	A2	0,00	995,0000	47,95832
22	A1	0,00	1000,0000	33,66502
23	B3	0,00	1003,2500	28,37105
24	B2	0,00	1265,0000	26,45751
25	B1	0,00	1033,0000	51,91018
26	C3	0,00	1250,7500	46,21237
27	C2	0,00	1174,0000	50,83306
28	C1	0,00	1262,0000	56,23759
29	E3	0,00	1197,5000	49,91660
30	E2	0,00	1361,5000	60,95627
31	E1	0,00	1351,5000	41,58125
32	F3	0,00	1150,5000	55,38652

Tablo 28.'in devamı

33	F2	0,00	1194,5000	46,05432
34	F1	0,00	1185,5000	68,22267
35	L3	0,00	1187,5000	63,96614
36	L2	0,00	1303,5000	58,11196
37	L1	0,00	1367,5000	60,40695
38	I3	0,00	1347,5000	58,68276
39	I2	0,00	1442,2500	55,85920
40	I1	0,00	1550,0000	59,44185
41	D3	0,00	1382,5000	17,07825
42	D2	0,00	1497,5000	38,62210
43	D1	0,00	1532,2500	58,65364

Kullanılan çalışma kimyasal maddeleri üzerinde gerekli kıyaslamaları yapmak amacıyla basit varyans analizi (BVA) yapılmıştır.

Tablo 29. %7 DM ve 0 mg/g PAM dozajlı kağıtların kopma mukavemetlerinin varyans analizi.

Test of Homogeneity of Variances			
kurukopma_cekmedirenci_00			
Levene Statistic	df1	df2	Sig.
1,351	42	129	,103

Levene testine göre varyansların homojen dağıldığı, (önem derecesi 0,103>0,05) birbirlerinden farklı olmadığı görülmektedir.

Tablo 30. %7 DM ve 0 mg/g PAM dozajlı kağıtların kopma mukavemetlerinin ANOVA analizi

ANOVA					
kurukopma_cekmedirenci_00					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	9478653,889	42	225682,235	98,300	,000
Within Groups	296165,620	129	2295,858		
Total	9774819,509	171			

Bu durumda anova tablo önem derecesi (Sig.) değerine bakıldığında grup ortalamaları arasında istatistiksel olarak anlamlı fark olduğu görülmektedir (Sig.<0,05). Ortaya çıkan bu anlamlı farklılıklar Student-Newman-Keuls (SNK) testi ile değerlendirilmiştir. SNK

analizine göre; üzerinde çalışılan maddelerin ortalamaları en düşük ortalamadan en yükseğe doğru sıralanmıştır. S-N-K testi sonucunda ise 13-1-5 ; 5-2-3-18-4-14-20 ; 2-3-18-4-14-20-15-19 ; 15-19-17 ; 21-22-23-25 ; 9-6-32-8-16-27-34-7-35-33-29 ; 32-8-16-27-34-7-35-33-29-12-26-28 ; 8-16-27-34-7-35-33-29-12-26-28-24 ; 27-34-7-35-33-29-12-26-28-24-11 ; 26-28-24-11-36-38-31 ; 36-38-31-30 ; 38-31-30-37-41 ; 30-37-41-39 ; 42-43-40 gruplarının istatistiksel olarak farksız olduğu görülmektedir. İçeriklerinden bağımsız olarak kopma değerini etkilerindeki işleyiz bakımından farksız bulunan gruplar bir biri yerlerine kullanımı aynı hususu doğuracaktır.



4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, nişasta/yağ asiti, nişasta/kolofan, MFS/polielektrolit ve KMS/polielektrolit karışımları ile ÖKK ve ÇKK dolgu partiküllerinin yüzeyleri modifiye edilerek kağıt üretiminde kullanılmıştır. Üretilen modifiye dolgu maddelerinin (MDM) karakterizasyonu yapılmış ve kullanımları sonrası kağıt özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır.

Nişastanın stearik asit ve kolofan ile oluşturduğu karışımların dolgu maddelerinin yüzeyini başarılı şekilde modifiye ettiği belirlenmiştir. Yağ asiti ve kolofanın karışım konsantrasyonunda artmasıyla kalsit yüzeyine etkileşim artmıştır. Aynı zamanda nişasta karışımının (NK) dolgu maddelerince tüketilmesine bakıldığında artan dolgu maddesi konsantrasyonu sonucunda farklı yağ asiti veya kolofan miktarında NK tüketimi artmıştır. Bu durumun başlıca nedeni ÖKK ve ÇKK partiküllerinin yüzeylerindeki iyonlaşan grupların sayısının artmasıdır. Başka bir ifadeyle, NK karışımı içerisine dolgu maddesi yüklemesinin artması ile daha fazla iyonlaşma kabiliyeti yüksek partikülün sisteme dahil olmasıyla NK tüketimi artmaktadır. Bununla beraber, hem yağ asidi ve kolofanın nişasta üzerindeki katyonik grupları kapatması hem de artan partikül sayısı ile birim partikül başına düşen nişasta miktarının azalması dolgu maddelerinin üzerindeki modifikasyon tabakasının katyonik yük miktarını düşürmüştür. Bu da ek bir tutundurucu polimer ilavesi olmadan liflere tutunum değerini %25-30 bandında sınırlamıştır. 0,025-0,055-0,085 mg/g katyonik PAM ilavesi ile MDM tutunum değerleri %50-75 seviyelerine çıkartılabilmektedir. Bu durum da partikül yüzeyinde modifikasyon sonrasında bağ yapmadan kalan anyonik yüzeylere işaret etmekle birlikte dolgu maddesi süspansiyonu içerisinde bulunan tutunmamış nişasta komplekslerinin lif yüzeyini kapatması da benzer bir düşüğe neden olacağı düşünülmektedir. Bunlara ilaveten, farklı doymuş yağ asitleri ile sistemin etkinlik seviyesi ve boşta kalan nişasta komplekslerinin etkileri araştırılmalıdır. Böylece en uygun yağ asitleri bulunarak dolgu maddesi yüzeylerinin kaplanma oranının artacağı hem de lif-dolgu maddesi etkileşimine dair kısıtlayıcı parametreler üzerinde aydınlatıcı veriler sağlanacaktır. Stearik asit ve kolofan için farklı kimyasal yapıdaki nişasta türevlerinin ve nişastanın farklı molekül ağırlıklarına sahip olduğu durumlar için etkileri araştırılmalıdır

NK ile üretilen MDM'lerin ÖKK ve ÇKK bazlı oluşu genel olarak liflere tutunuma ve kağıt özellikleri üzerine etkileri benzer olmaktadır. Bu duruma iki dolgu maddesinin aynı ortalama boyuta sahip olması ve iyonlaşma kabiliyetinin benzeşmesinden kaynaklanmaktadır. Modifikasyon ardından boyut dağılımlarındaki benzer artış ve kullanılan stearik yağ ya da kolofan için de farklılıkların yakın ve gruplar içi eşleşmelerin yüksek oluşu bu açıdan bir farklılık doğurmamaktadır. Islak kopma değerlerinde de gruplar bir birleri arasında yakın sonuçlar vermiştir. 20-70 N/m arasında ölçülen ıslak kopma değerleri 20 mg/g katyonik PAE (ıslak mukavemet kimyasalı) eklenmesi ile 350 N/m dolaylarına çıkarılmıştır. Böylece, MDM ile birlikte PAE kullanımının uygun olduğu ve performansının yeterli olduğu belirlenmiştir. Ayrıca nişastadan gelen kuru sağlamlık etkisi ile NK'lı MDM katkısı ile üretilen kağıtların kuru kopma mukavemetleri selülozik malzemelerle üretilenlerden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Tutunma değerleri incelendiğinde selülozik katkılarla üretilen MDM'lerin kağıt içerisinde daha çok tutunduğu, böylece kağıdın kopma mukavemetini düşürdüğü, buna rağmen selülozik katkılarla üretilen MDM'lerin kontrol grubunun üzerinde kopma değerleri vererek kağıdın kopma mukavemetini geliştirdikleri tespit edilmiştir.

NK karşımı ile modifiye edilen dolgu maddelerinin kağıt içerisinde tutunumu kül tayini ile belirlenmiştir. A1 örneği üzerinde yapılan çalışmalarda ilave retansiyon kimyasalı kullanılmadan üretilen kağıtlarda ortalama %30 dolgu maddesi tutunumu saptanmıştır. Ayrıca, iki farklı dozajda katyonik PAM (CPAM) ilavesi ile üretilen kağıtlarda ortalama dolgu maddesi tutunumu 4 mg/g CPAM için %30 iken 6 mg/g CPAM için %40 seviyesine çıktığı tespit edilmiştir. Burada, ilave retansiyon kimyasalı ile yapılan kalsit adsorpsiyonundan elde edilen tutunum değerlerinden düşük sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçları doğuran nedenlerin kağıt üretimi sürecinde makineye lif süspansiyonu beslenirken azalan kesafetin, sterik bir itme gösteren katyonik nişasta ve katyonik polimerin, akış içerisinde kırıntı materyalle tutunan ve elekten geçebilecek seviyede kümelenen dolgu partiküllerinin sistemden yıkanarak beyaz suya geçmesinden kaynaklanmaktadır. Nişastalı MDM'lere kıyasla MFS ve KMS ile üretilen MDM'lerin kağıt içerisinde tutunumları genel olarak daha yüksek tutunum sonuçları vermiştir. CPAM ile üretimlerde ise katyonikliği yüksek olan MDM'lerin tutunumunda ciddi düşüş ve gruplar içinde ortalama düzeyde katyonikliğe sahip MDM ler ise CPAM ilavesi olmayan tutunum değerlerini korumaktadır. Modifiye dolgu maddelerinin yüzey modifikasyonuna ve kağıt özellikleri üzerine etkisi

bakımından MFS'nin boyut ve spesifik yüzey alanının etkileri farklı boyut ve yüzey alanına sahip MFS'ler ile üretilen dolgu maddeleri ile araştırılmalıdır. Ayrıca farklı molekül ağırlığında ve farklı molekül uzunluğunda polielektrolitler üretimler de araştırılarak modifiye dolgu maddelerinin yük ve izoelektrik noktalarına etkileri incelenmelidir böylece en uygun sistemin geliştirilmesine olanak sağlanacaktır.

İSO beyazlığı hususunda NK'lı dolgu maddeleri ile üretilen numunelerin ölçülen L beyazlık değeri ortalama olarak %92 seviyesinde selüloz türevleriyle üretilen dolgu maddeleriyle oldukça yakın sonuçlar vermiştir. ÖKK ve ÇKK dolgu maddelerinin % 90 ve üzerinde olan beyazlığı sayesinde üretilen kağıtların beyazlığına etkisi olumlu olmuştur. Yüksek beyazlık istenilen kağıtlarda uygun bir dolgu maddesi olmakla beraber beyazlığın önemli olmadığı kağıt çeşitlerinde ya da ÖKK'nın görece daha az elenmiş ve yıkanmış düşük beyazlık seviyelerine ve buna bağlı farklı oranlarda beyazlık derecesini düşüren çeşitli kirleticiler barındıran türevleri için ayrıca modifikasyon işlemlerinin etkinliği araştırılmalıdır.

5. KAYNAKLAR

- Andresen, M., Johansson, L. S., Tanem, B. S., & Stenius, P. (2006). Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose. *Cellulose*, 13, 665-677.
- Ankerfors, M., Lindström, T., & Söderberg, D. (2014). The use of microfibrillated cellulose in fine paper manufacturing—Results from a pilot scale papermaking trial. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 29(3), 476-483.
- Barrett, T. (1996). Coded messages in historical handmade papers. In *IPH Congress Book* (Vol. 11, pp. 86-91).
- Barrow, W. J. (1974). Permanence/Durability of the Book—VII. Physical and Chemical Properties of Book Papers 1507-1949. *Virginia: Richmond*.
- Biermann, C. J. (1996). *Handbook of pulping and papermaking*. Elsevier.
- Bloom, J. M. (2017). Papermaking: the historical diffusion of an ancient technique. *Mobilities of Knowledge*, 51-66.
- Braun, J. H., Baidins, A., & Marganski, R. E. (1992). TiO₂ pigment technology: a review. *Progress in organic coatings*, 20(2), 105-138.
- Carlsson, D. O., Lindh, J., Strømme, M., & Mihranyan, A. (2015). Susceptibility of I α - and I β -dominated cellulose to TEMPO-mediated oxidation. *Biomacromolecules*, 16(5), 1643-1649.
- Deepa, B., Abraham, E., Cherian, B. M., Bismarck, A., Blaker, J. J., Pothan, L. A., ... & Kottaisamy, M. (2011). Structure, morphology and thermal characteristics of banana nano fibers obtained by steam explosion. *Bioresource technology*, 102(2), 1988-1997.
- Demiröz, E. (2020). *İslam Coğrafyasında Kağıt Üretimi: Bir Tipoloji Çalışması* (Master's thesis, Fatih Sultan Mehmet Vakıf Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü).
- Dong, C., Song, D., Patterson, T., Ragauskas, A., & Deng, Y. (2008). Energy saving in papermaking through filler addition. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(21), 8430-8435.
- Dufresne, A. (2018). Nanocellulose: from nature to high performance tailored materials. *Walter de Gruyter GmbH & Co KG*.
- Edel, M. M. (1953). *The Story of People: Anthropogy for Young People*, Boston Little&Brown.
- Ek, M., Gellerstedt, G., & Henriksson, G. (Eds.). (2009). *Paper products physics and technology* (Vol. 4). Stockholm: Walter de Gruyter.

- Eriksen, Ø., Syverud, K., & Gregersen, Ø. (2008). The use of microfibrillated cellulose produced from kraft pulp as strength enhancer in TMP paper. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 23(3), 299-304.
- Eroglu, H., & Tutus, A. (2004). The history and current status of the paper and paperboard industry in Turkey. *Appita: Technology, Innovation, Manufacturing, Environment*, 57(4), 268-273.
- Eroğu, H., Usta, M. (2004). Kağıt ve Karton Üretim Teknolojisi, Selüloz ve Kağıt Sanayii Vakfı.
- Hellström, P., Heijnesson-Hultén, A., Paulsson, M., Håkansson, H., & Germgård, U. (2014). The effect of Fenton chemistry on the properties of microfibrillated cellulose. *Cellulose*, 21, 1489-1503.
- Hii, C., Gregersen, Ø. W., Chinga-Carrasco, G., & Eriksen, Ø. (2012). The effect of MFC on the pressability and paper properties of TMP and GCC based sheets. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 27(2), 388-396.
- Holik, H. (Ed.). (2010). *Handbook of paper and board*. John Wiley & Sons. p. 109.
- Holik, H. (Ed.). (2013). *Handbook of paper and board*. Second edition., John Wiley & Sons. P. 109.
- Howie, R. A., Zussman, J., & Deer, W. (1992). *An introduction to the rock-forming minerals* (p. 696). London, UK: Longman.
- Hubbe, M. A., & Gill, R. A. (2016). Fillers for Papermaking: A Review of their Properties, Usage Practices, and their Mechanistic Role. *BioResources*, 11(1).
- Hunter, D. (1978). *Papermaking: the history and technique of an ancient craft*. New York, Courier Corporation.
- Jimoh, O. A., Ariffin, K. S., Hussin, H. B., & Temitope, A. E. (2018). Synthesis of precipitated calcium carbonate: a review. *Carbonates and Evaporites*, 33, 331-346.
- Kalia, S., Boufi, S., Celli, A., & Kango, S. (2014). Nanofibrillated cellulose: surface modification and potential applications. *Colloid and Polymer Science*, 292, 5-31.
- Kurrle, F. L. (1996). *U.S. Patent No. 5,514,212*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Laleg, M. (2009). *U.S. Patent No. 7,625,962*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Myllymäki, V., Aksela, R., Sundquist, A., & Karvinen, S. (2009). *U.S. Patent Application No. 11/886,648*.
- Nakagaito, A. N., & Yano, H. (2005). Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure. *Applied Physics A*, 80, 155-159.

- Nguyen, T. H., & Lee, M. S. (2019). A review on the recovery of titanium dioxide from ilmenite ores by direct leaching technologies. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 40(4), 231-247
- Osong, S. H., Norgren, S., & Engstrand, P. (2016). Processing of wood-based microfibrillated cellulose and nanofibrillated cellulose, and applications relating to papermaking: a review. *Cellulose*, 23, 93-123.
- Qin, Tong, Liqin Liu, Haibing Cao, Shuangxi Nie, Bin Lu, Zhengbai Cheng, Hongbin Liu, and Xingye An. "Creping technology and its factors for tissue paper production: a review." *European Journal of Wood and Wood Products*, (2023): 1-17.
- Richerson, P. J., & Boyd, R. (1978). A dual inheritance model of the human evolutionary process I: Basic postulates and a simple model. *Journal of Social and Biological Structures*, 1(2), 127-154.
- Shen, J., Song, Z., Qian, X., & Liu, W. (2009). Modification of Papermaking Grade Fillers: a Brief Review. *BioResources*, 4(3).
- Spence, K. L., Venditti, R. A., Rojas, O. J., Habibi, Y., & Pawlak, J. J. (2011). A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods. *Cellulose*, 18, 1097-1111.
- Taheri, H., & Samyn, P. (2016). Effect of homogenization (microfluidization) process parameters in mechanical production of micro-and nanofibrillated cellulose on its rheological and morphological properties. *Cellulose*, 23(2), 1221-1238.
- Tanaka, R., Saito, T., & Isogai, A. (2012). Cellulose nanofibrils prepared from softwood cellulose by TEMPO/NaClO/NaClO₂ systems in water at pH 4.8 or 6.8. *International Journal of Biological Macromolecules*, 51(3), 228-234.
- Taniguchi, T., & Okamura, K. (1998). New films produced from microfibrillated natural fibres. *Polymer International*, 47(3), 291-294.
- TAPPI WI 3021 (2012). "Proposed new TAPPI standard: Standard terms and their definition for cellulose nanomaterial (3rd committee draft)," TAPPI Press, Atlanta, GA, USA.
- Turbak, A. F., Snyder, F. W., & Sandberg, K. R. (1983, January). Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential. In *J Appl Polym Sci Appl Polym Symp*, 37(9), 815-827.
- URL-1. (02.04.2023) <https://www.sozcu.com.tr/2021/ekonomi/turkiyenin-kagit-isyani-seka-kapandi-disa-bagimli-olduk-fabrika-kuracak-babayigit-lazim-6641456/> adresinden alınmıştır.
- URL-2. (11.04.2023). <https://www.valmet.com/insights/articles/all-articles/the-worlds-best-paper-machine-uwf-speed-record-of-1808-mmin/> adresinden alınmıştır.
- URL-3 (21.04.2023), <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/karbonatlar> adresinden alınmıştır.

- URL-4.(21.04.2023), <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/kaolin> adresinden alınmıştır.
- URL-5. (21.04.2023), <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/talk> adresinden alınmıştır.
- Wang, S., & Cheng, Q. (2009). A novel process to isolate fibrils from cellulose fibers by high-intensity ultrasonication, Part 1: Process optimization. *Journal of applied polymer science*, 113(2), 1270-1275
- Worrell, E., Bernstein, L., Roy, J., Price, L., & Harnisch, J. (2009). Industrial energy efficiency and climate change mitigation. *Energy efficiency*, 2, 109-123.
- Yoon, S. Y., & Deng, Y. (2006a). Clay–starch composites and their application in papermaking. *Journal of Applied Polymer Science*, 100(2), 1032-1038.
- Yoon, S. Y., & Deng, Y. (2006b). Starch-fatty complex modified filler for papermaking. In *Proceedings of the Korea Technical Association of the Pulp and Paper Industry Conference* (pp. 79-84). Korea Technical Association of the Pulp and Paper Industry.
- Zhao, H. P., Feng, X. Q., & Gao, H. (2007). Ultrasonic technique for extracting nanofibers from nature materials. *Applied physics letters*, 90(7), 073112.
- Ravina, L., & Moramarco, N. (1993). Everything you want to know about Coagulation & Flocculation. *Zeta-Meter, Inc*, 1-37.
- Hubbe, M. A., & Rojas, O. J. (2008). Colloidal stability and aggregation of lignocellulosic materials in aqueous suspension: A review. *BioResources*, 3(4), 1419-1491.

ÖZGEÇMİŞ

Doğın CANBOLAT, Liseyi İzmir’de Karşıyaka Havva Özişbakan Lisesi’nde tamamlamıştır. Lisans eğitimini KTÜ Orman Endüstri Mühendisliğı bölümünde 2015-2019 yılları arasında tamamlamıştır. Yüksek lisans eğitimine 2021 yılında başladığı KTÜ FBE Lif ve Kağıt Teknolojisi Anabilim Dalı’nda devam etmektedir.

