KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

KAĞIT ÜRETİMİNDE YÜZEYİ FARKLI KSİLAN TÜREVLERİ İLE İŞLENMİŞ KALSİYUM KARBONAT KATKILARIN ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

ONUR ÜNLÜ

KOCAELİ 2025

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

KAĞIT ÜRETİMİNDE YÜZEYİ FARKLI KSİLAN TÜREVLERİ İLE İŞLENMİŞ KALSİYUM KARBONAT KATKILARIN ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

ONUR ÜNLÜ

Prof. Dr. Ayşe AYTAÇ
Danışman, Kocaeli Üniversitesi .....
Prof. Dr. Celil ATİK
Jüri Üyesi, İstanbul Üniversitesi .....
Prof. Dr. Nalan TEKİN
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi .....
Prof. Dr. Başar UYAR
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi .....
Doç. Dr. Filiz UĞUR NİGİZ
Jüri Üyesi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 23.01.2025

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ

Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında,

- Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu,
- Çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı,
- Bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi,
- Bu çalışmanın Kocaeli Üniversitesi'nin abone olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun olduğunu,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı,

beyan ederim.

☐ Bu tez çalışmasının herhangi bir aşaması hiçbir kurum/kuruluş tarafından maddi/alt yapı desteği ile desteklenmemiştir.

☒ Bu tez çalışması kapsamında üretilen veri ve bilgiler TÜBİTAK tarafından 118C137 no'lu proje maddi desteği alınarak gerçekleştirilmiştir.

Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Onur ÜNLÜ

YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI

Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda belirtilen koşullarla kullanıma açma izninin Kocaeli Üniversitesi'ne verdiğimi beyan ederim. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin/projemin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanımı bana ait olacaktır. Tezin/projenin kendi özgün çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin/projenin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.
Yükseköğretim kurulu tarafından yayınlanan "***Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge***" kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi/ Kocaeli Üniversitesi Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

☐ Enstitü yönetim kurulu kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 2 yıl ertelenmiştir
☒ Enstitü yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 6 ay ertelenmiştir.
☐ Tezim ile ilgili gizlilik kararı verilmemiştir.

Onur ÜNLÜ

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat (ÇKK) minerali, yüksek beyazlık, parlaklık, yüzey alanı, düşük safsızlık özellikleri yanında, doğada kolay bulunabilir ve ulaşılabilir olması, kararlı bir üretim süreci ile de dar tanecik boyut dağılımı ve kontrol edilebilir tanecik şekli sunması ile, kâğıt üretiminde tercih edilen önemli bir dolgu maddesidir. ÇKK minerali, kâğıt, plastik, boya, inşaat gibi birçok sektörde kullanılan bir dolgu maddesi olmakla birlikte, kâğıt endüstrisinde, kâğıt ürünlerine yüksek beyazlık ve opaklık sağlar, kâğıt ürününden beklenen yüksek beyazlık talebine karşı, optik beyazlatıcı kimyasalların kullanımını elemine eder, mürekkep emilim kapasitesine de olumlu katkılar sunar. Bununla birlikte, kâğıt üretiminde, selüloz kullanım miktarını azaltırken, kâğıdın kurutma işlemi sırasında harcanan enerji maliyetlerini düşürmeye yardımcı olur. Kâğıt üretiminde önemli bir katkı maddesi olarak bilinen ÇKK dolgu maddesinin, bahsi geçen katkıları ürüne yansıtabilmesi için, selüloz liflerine iyi oranda tutunması ve üretim sırasında, kâğıt hamuru içerisinde selüloz matrisinde kalıcılığını sürdürmesi, önemli bir kriterdir. Yapılan literatür çalışmalarından bilindiği üzere, yüzeyi uyumlaştırılmamış dolgu maddeleri, selüloz lifleri arasına yerleşerek selüloz-selüloz etkileşimlerini olumsuz yönde etkiler ve kâğıdın dayanıklılık özelliklerini düşürürler. Bu sebeple, dolgu maddeleri yüzeylerinin, doğru tekniklerle, selüloz lifleri ile uyumlulaştırılması oldukça önemlidir. Tez kapsamında, dolgu maddesi olarak tercih edilen ÇKK yüzeyi, bir hemiselüloz türevi olan ve selüloz yapısı ile uyumlu olabilecek Ksilan (KS) ve KS'dan türevlendirilmiş katyonik Ksilan (KKS) ve karboksimetil Ksilan (KMK) ile işlenmiştir. Yüzeyi, selüloz lifleri ile uyumlaştırılan ÇKK dolgu maddelerinin, farklı katkı oranlarının kâğıt hamurunda kullanımının etkileri araştırılmıştır. Üretilen kâğıt örneklerinin fiziksel, kimyasal ve karakterizasyon testleri gerçekleştirilmiş, sonuçlar literatür ile karşılaştırmalı olarak yorumlanmıştır. Doktora çalışması ile elde edilen sonuçlar çeşitli bilimsel platformlarda sunulmuştur.

Doktora tez çalışmamda, öncelikle danışmanlığımı kabul ederek, araştırma konusu seçimimde ve yürütülmesinde, ilgisini ve desteğini esirgemeyen, her aşamasında bilgi ve tecrübeleriyle, tez çalışmamın tamamlanmasında önemli pay sahibi olan, dinleyen, öğreten, yönlendiren, sonsuz saygı duyduğum, çok kıymetli, değerli danışmanım Prof. Dr. Ayşe AYTAÇ'a; üzerimdeki emeği sayesinde bana kattığı ve akademik kariyerime kazandırdığı her şey için sonsuz şükran ve teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tez izleme komite üyelerimden, kıymetli bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım çok saygı değer hocalarım Prof. Dr. Celil ATİK'e, İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa Orman Fakültesi, Orman ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalı laboratuvarında tanımış olduğu imkanlar ve Prof. Dr. Nalan TEKİN'e, tüm değerli fikir, katkı, destek ve yönlendirmeleri için çok teşekkür ederim.

Doktora tez çalışmalarım için gerekli olan, laboratuvar çalışma altyapısı, malzeme temini, gerekli analizler ve kongre ile konferans katılımları için destek ve imkân oluşturan Hayat Kimya A.Ş. şirketi Ar&Ge Tüketici Grubu Başkan Yardımcılığı'na ve projenin sürdürülmesinde maddi destek sağlayan "Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu" 118C137 proje numaralı TÜBİTAK 2244 Sanayi Doktora Programı'na teşekkür ederim.

Yoğun doktora çalışma sürecimi benimle paylaşan, sonsuz desteği ve varlığıyla hep yanımda olduklarının hissettiren, kıymetli bilgi ve tecrübeleri ile beni her zaman güçlendiren, bugünlere getiren, kıymetli ailem; ANNEM, BABAM ve KARDEŞİM'e en içten teşekkürlerimi ve sonsuz minnetlerimi sunarım. İyi ki varsınız.

Ocak – 2025 Onur ÜNLÜ

İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ i
YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR iii
İÇİNDEKİLER v
ŞEKİLLER DİZİNİ viii
TABLOLAR DİZİNİ xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xvi
ÖZET xix
ABSTRACT xx
1. GİRİŞ 1
2. GENEL BİLGİLER 8
2.1. Kâğıt 8
2.2. Odunun Yapısı ve Özellikleri 9
2.2.1. Selüloz 11
2.2.2. Lignin 13
2.2.3. Hemiselüloz 14
2.2.4. Ekstraktifler 15
2.3. Selüloz ve Kâğıt Üretimi 16
2.3.1. Selüloz Üretimi 16
2.3.2. Kâğıt Üretimi 23
2.4. Kâğıt Üretiminde Dolgu Maddesi Kullanımı ve Diğer Yardımcı Katkılar 25
2.4.1. Dolgu Maddesi Kullanımı 25
2.4.2. Diğer Yardımcı Katkılar 26
2.5. Kâğıt Üretiminde Dolgu Maddesi Kullanımına Yönelik Yüzey İşlemleri 27
2.6. Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat ve Kâğıt Üretiminde Kullanımı 29
2.7. Kâğıt Üretiminde ÇKK Kullanımına Yönelik Yüzey İşlemleri 31
2.8. Kâğıt Üretiminde Ksilan ve Türevleri'nin Kâğıt Özelliklerine Etkisi 41
2.9. Fiziksel Testler 44
2.9.1. Drenaj Özelliği 44
2.9.2. Gramaj 44
2.9.3. Nem Miktarı 45
2.9.4. Kalınlık 45
2.9.5. Yoğunluk 46
2.9.6. Çekme Direnci ve Çekme İndisi 46
2.9.7. Patlama Direnci ve Patlama İndisi 46
2.9.8. Yırtılma Direnci ve Yırtılma İndisi 47
2.10. Optik Özellik Testleri 47
2.11. Kül Miktarı Tayini ve Dolgu Maddesin Kâğıt Matrisine Tutunumu Testi …. 51
2.12. Karakterizasyon Testleri 51
2.12.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) 51
2.12.2. Termal Gravimetrik Analiz (TGA) 53
2.12.3. Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi (NMR) 54
2.12.4. X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) 56
2.12.5. X-Işınları Kırınımı Spektrometresi (XRD) 57

2.12.6.Yüzey Morfolojisi Görüntüleme ve Elementel Analiz 59
3. MALZEME VE YÖNTEM 61
3.1. Kullanılan Malzemeler 61
3.1.1. Selüloz 61
3.1.2. Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat 62
3.1.3. Ksilan 62
3.1.4. Diğer Malzemeler 63
3.2. Ksilan'dan Katyonik ve Karboksimetil Ksilan Üretimi 64
3.2.1. Katyonik Ksilan (KKS) üretimi 64
3.2.2. Karboksimetil Ksilan (KMK) Üretimi 66
3.3. ÇKK Dolgu Maddesi Yüzeyinin Ksilan ve Türevleri ile Uyumlaştırılması 67
3.4. Laboratuvarda Hamur ve Kâğıt Hazırlama 70
3.4.1. Selüloz ve Dolgu Maddelerinin Nem Tayini 70
3.4.2. Dövme İşlemi 71
3.4.3. Laboratuvar Tipi El Kâğıdı Üretimi 71
3.4.4. Harman 75
3.5. Fiziksel Testler 75
3.5.1. Drenaj Özelliği 75
3.5.2. Gramaj 76
3.5.3. Kalınlık 77
3.5.4. Yoğunluk 77
3.5.5. Çekme Direnci ve Çekme İndisi 78
3.5.6. Patlama Direnci ve Patlama İndisi 79
3.5.7. Yırtılma Direnci ve Yırtılma İndisi 80
3.6. Optik Özellik Testleri 80
3.7. Kül Miktarı Tayini ve Dolgu Maddesinin Kâğıt Matrisine Tutunum Testi … 81
3.7.1. 525 °C'de Kül Miktarı Tayini 82
3.7.2. 900°C'de Kül Miktarı Tayini 82
3.7.3. Dolgu Maddesi Tutunum Oranının Belirlenmesi 83
3.8. Kullanılan Karakterizasyon Testleri 83
3.8.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) 83
3.8.2. Termogravimetrik Analiz (TGA) 84
3.8.3. Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi (NMR) 84
3.8.4. X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) 85
3.8.5. X-Işını Difraktometresi (XRD) 86
3.8.6. Yüzey Morfolojisi Görüntüleme ve Elementel Analiz 86
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 88
4.1. Selülozun Dövülme Derecesinin Belirlenmesi 88
4.2. Kâğıt Hamuruna ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK Katkısının Kâğıdın Fiziksel Özellikleri Üzerine Etkisi 97
4.3. ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK'nın Optik Özellikleri ile Kâğıt Hamuruna Katkısının Kâğıdın Optik Özellikleri Üzerine Etkisi 108
4.3.1. ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK'nın Optik Özellikleri 108
4.3.2. Kâğıt Hamuruna ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK Katkısının Kâğıdın Optik Özellikleri Üzerine Etkisi 109

4.4. ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK'nın Kül Miktarı ve Kâğıt Hamuruna Katkısının Kâğıttaki Tutunum Oranı Özellikleri Üzerine Etkisi 113
4.4.1. ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK'nın Kül Miktarı 113
4.4.2. Kâğıt Hamuruna ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK Katkısının Kağıttaki Tutunum Oranı Özellikleri Üzerine Etkisi 114
4.5. KS, KKS, KMK ile ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK Dolgu Maddelerinin Spektroskopik Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi 117
4.5.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) 117
4.5.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi (NMR) 124
4.5.3. X Işının Kırımı Spektrometresi (XRD) 129
4.5.4. X-Ray fotoelektron Spektroskopisi (XPS) 131
4.6. KS, KKS, KMK ile ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK Dolgu Maddelerinin Termogravimetrik Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi 149
4.7. ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK ile Dolgu Maddesi Katkılı Kâğıt Örneklerinin FE-SEM ve EDS Analizleri 160
4.7.1. ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK, KMK-ÇKK'nın FE-SEM Görüntüleri 160
4.7.2. Katkısız ve ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK, KMK-ÇKK Katkılı Kâğıt Örneklerinin FE-SEM Görüntüleri 164
4.7.3. KS, KKS ve KMK'nın EDS Analizi 169
4.7.4. ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK, KMK-ÇKK Dolgu Maddelerinin EDS Analizi 171
4.7.5. ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK, KMK-ÇKK Katkılı Kâğıt Örneklerinin EDS Analizi 176
5. MALİYET ANALİZİ 180
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 181
KAYNAKLAR 185
EKLER 204
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 232
ÖZGEÇMİŞ 233

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Cyperus (papyrus) bitkisi (a) ve kağıdından (b) bir görünüm 8
Şekil 2.2. Ağaç gövdesinin anatomisi 10
Şekil 2.3. Odun dokusunun yapısı; (a) bitişik hücreler, (b) hücre çeperinin tabakaları (S1, S2, S3: sekonder çeperin tabakaları, P: primer çeper, ML: orta lamel), (c) sekonder çeperdeki selüloz, lignin ve hemiselülozun dağılımı 10
Şekil 2.4. Bitki hücre duvarı yapısındaki selüloz, lignin ve hemiselüloz yapıları 11
Şekil 2.5. Selüloz yapısının doğada odundan oluşum aşamaları 12
Şekil 2.6. Selüloz molekülün kimyasal yapısı 12
Şekil 2.7. Selüloz zincirleri, mikrofibriller, makrofibril molekülün kimyasal yapısı 13
Şekil 2.8. Lignin molekülün kimyasal yapısı 14
Şekil 2.9. Kâğıt üretimi için odun kaynağı olarak kullanılan endüstriyel ağaçlar 16
Şekil 2.10. Tomrukların belirli boyutlarda kesilmesi işlemi 18
Şekil 2.11. Tomrukların genel yonga boyutu (a) ve yongalanması (b) işlemi 19
Şekil 2.12. Yongaların (a) ve açık alanda (b) depolanması 20
Şekil 2.13. KS maddesinin görünümü 42
Şekil 2.14. Sert ağaçtaki Ksilan molekülünün yapısı 42
Şekil 2.15. Elektromanyetik spektrum 48
Şekil 2.16. Renk ölçer bir cihazın temel bileşenleri (a) ve ışık kaynağından gelen bir ışığın örnek ile etkileşimi sonucu sinyal oluşumu (b) 49
Şekil 2.17. CIE L*, a*, b* renk skalası 50
Şekil 2.19. NMR cihazına ait temel bileşenler 56
Şekil 2.20. XPS sistemi (a) ve cihazının temel bileşenleri (b) 58
Şekil 3.1. Ağartılmış ibreli ağaç kraft selülozu görseli 61
Şekil 3.2. ÇKK dolgu maddesi 62
Şekil 3.3. KS maddesinin görünümü 63
Şekil 3.4. KS'nin katyonikleştirilme reaksiyonu 65
Şekil 3.5. KS'nin katyonikleştirilmesi ile KKS malzemesi üretim aşamaları 65
Şekil 3.6. KS'nin karboksimetilizasyonu tepkimesi (a) ve istenmeyen yan ürün tepkimeleri (b) (R: H veya CH_2COONa) 66
Şekil 3.7. KS'ın karboksimetilizasyonu ile KMK üretim aşamaları 67
Şekil 3.8. KS'den elde edilen KKS (a) ve KMK görünümü (b) 67
Şekil 3.9. %10'luk ÇKK (a) ve %1'lik KS ve türevleri (KKS veya KMK) (b) çözeltilerinin hazırlanması aşamaları 69
Şekil 3.10. KS-ÇKK, KKS-ÇKK, KMK-ÇKK dolgu maddesi üretim aşamaları 69
Şekil 3.11. KS-ÇKK (a), KKS-ÇKK (b), KMK-ÇKK (c) dolgu maddeleri görünümü 70
Şekil 3.12. Binder marka ED model etüv (a) ve Mettler Toledo marka HC-103 model nem ölçer cihazı (b) 70
Şekil 3.13. PTA Group marka PFI dövücü laboratuvar cihazı 71

Şekil 3.14. PTA Group marka Rapid Köthen el tipi laboratuvar kâğıdı üretim cihazı 72
Şekil 3.15. Kâğıt hamuru (a) ve desintegratör cihazı (b) 73
Şekil 3.16. Kâğıt hamurunun Rapid Köthen el tipi laboratuvar kâğıdı üretim cihazına aktarılması ve üretilen kâğıt örneği 74
Şekil 3.17. El tipi laboratuvar kâğıdı üretim aşamaları 74
Şekil 3.18. PTA Group marka Schopper-Riegler drenaj belirleme ekipmanı 76
Şekil 3.19. Kern marka EW 220-ENM model hassas terazi (a) ve Mettler Toledo marka XSR205DU model analitik terazi (b) 77
Şekil 3.20. PTA Universal marka mikrometre cihazı 78
Şekil 3.21. PTA Group marka yatay dayanım ölçüm cihazı (a) ve kâğıt örneğinin çeneler arasına yerleştirilmesi (b) 79
Şekil 3.22. Zwick/Roell marka Z 2.5 model patlama direnci ölçüm cihazı 79
Şekil 3.23. Textest marka FX 3750 model yırtılma direnci ölçüm cihazı 80
Şekil 3.24. Konica Minolta marka CM-3630A model (a) ve Elrepho marka (b) spektrofotometre cihazı 81
Şekil 3.25. Nabertherm marka LT 5/11/P330 model kül fırını cihazı 82
Şekil 3.26. Perkin Elmer marka Spectrum 100 model FT-IR cihazı 83
Şekil 3.27. Mettler Toledo marka TGA cihazı 84
Şekil 3.28. Bruker Biospin marka Avance III 400 MHz model NMR cihazı 85
Şekil 3.29. Thermo Scientific marka K-Alpha model XPS cihazı 85
Şekil 3.30. Malvern Panalytical marka Empyrean model XRD cihazı 86
Şekil 3.31. ZEISS GeminiSEM 500 görüntüleme cihazı 87
Şekil 4.1. Farklı derecelerde dövülmüş kâğıt hamuru örneklerinin SR° değerleri değişimi 89
Şekil 4.2. Farklı derecelerde dövülmüş kâğıt hamuru örneklerinden üretilmiş kâğıt örneklerinin gramaj değerleri değişimi 90
Şekil 4.3. Farklı derecelerde dövülmüş kâğıt hamuru örneklerinden üretilmiş kâğıt örneklerinin çekme indisi değerleri değişimi 91
Şekil 4.4. Farklı derecelerde dövülmüş kâğıt hamuru örneklerinden üretilmiş kâğıt örneklerinin patlama indisi değerleri değişimi 92
Şekil 4.5. Farklı derecelerde dövülmüş kâğıt hamuru örneklerinden üretilmiş kâğıt örneklerinin yırtılma indisi değerleri değişimi 93
Şekil 4.6. Farklı derecelerde dövülmüş kâğıt hamuru örneklerinden üretilmiş kâğıt örneklerinin ISO Parlaklık değerleri değişimi 94
Şekil 4.7. Farklı derecelerde dövülmüş kâğıt hamuru örneklerinden üretilmiş kâğıt örneklerinin opaklık değerleri değişimi 95
Şekil 4.8. Farklı derecelerde dövülmüş kâğıt hamuru örneklerinden üretilmiş kâğıt örneklerinin kalınlık değerleri değişimi 96
Şekil 4.9. Farklı derecelerde dövülmüş kâğıt hamuru örneklerinden üretilmiş kâğıt örneklerinin yoğunluk değerleri değişimi 97
Şekil 4.10. Farklı oranlarda ve ayrı ayrı ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt hamurlarının karşılaştırmalı SR° değerleri değişimi 99
Şekil 4.11. Farklı oranlarda ve ayrı ayrı ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin karşılaştırmalı gramaj değerleri değişimi 100

Şekil 4.12. Farklı oranlarda ve ayrı ayrı ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin karşılaştırmalı çekme indisi değerleri değişimi 102
Şekil 4.13. Farklı oranlarda ve ayrı ayrı ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin karşılaştırmalı patlama indisi değerleri değişimi 103
Şekil 4.14. Farklı oranlarda ve ayrı ayrı ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin karşılaştırmalı yırtılma indisi değerleri değişimi 105
Şekil 4.15. Farklı oranlarda ve ayrı ayrı ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin karşılaştırmalı kalınlık değerleri değişimi 106
Şekil 4.16. Farklı oranlarda ve ayrı ayrı ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin karşılaştırmalı yoğunluk değerleri değişimi 108
Şekil 4.17. Farklı oranlarda ve ayrı ayrı ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin karşılaştırmalı ISO Parlaklık değerleri değişimi 111
Şekil 4.18. Farklı oranlarda ve ayrı ayrı ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin karşılaştırmalı opaklık değerleri değişimi 113
Şekil 4.19. Farklı oranlarda ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkısı içeren kâğıt örneklerindeki dolgu maddesi tutunum oranlarının karşılaştırmalı değişimi 117
Şekil 4.20. KS örneğinin FT-IR spektrumları 118
Şekil 4.21. KS, ÇKK ve KS-ÇKK örneklerinin FT-IR spektrumları 119
Şekil 4.22. ÇKK ve KS-ÇKK örneklerinin FT-IR spektrumları 119
Şekil 4.23. KS ve KKS örneklerinin FT-IR spektrumları 121
Şekil 4.24. ÇKK ve KKS-ÇKK örneklerinin FT-IR spektrumları 121
Şekil 4.25. KS ve KMK örneklerinin FT-IR spektrumları 123
Şekil 4.26. ÇKK ve KMK-ÇKK örneklerinin FT-IR spektrumları 123
Şekil 4.27. KS örneğinin ^{13}C NMR (a) ve ^{1}H NMR (b) spektrumları 125
Şekil 4.28. KKS örneğinin ^{13}C NMR (a) ve ^{1}H NMR (b) spektrumları 126
Şekil 4.29. KMK örneğinin ^{13}C NMR (a) ve ^{1}H NMR (b) spektrumları 128
Şekil 4.30. ÇKK ve KS-ÇKK örneklerinin XRD spektrumları 129
Şekil 4.31. ÇKK ve KKS-ÇKK örneklerinin XRD spektrumları 130
Şekil 4.32. ÇKK ve KMK-ÇKK örneklerinin XRD spektrumları 130
Şekil 4.33. ÇKK (a) ve KS-ÇKK (b) dolgu maddelerinin O 1s, Ca 2p, C 1s orbitallerine ait XPS genel tarama spektrumları 132
Şekil 4.34. ÇKK (a) ve KS-ÇKK (b) dolgu maddelerinin C 1s orbitaline ait XPS tarama spektrumları 133
Şekil 4.35. ÇKK (a) ve KS-ÇKK (b) dolgu maddelerinin Ca 2p orbitaline ait XPS tarama spektrumları 134
Şekil 4.36. ÇKK (a) ve KS-ÇKK (b) dolgu maddelerinin O 1s orbitaline ait XPS tarama spektrumları 135
Şekil 4.37. ÇKK (a) ve KKS-ÇKK (b) dolgu maddelerinin O 1s, Ca 2p, C 1s orbitallerine ait XPS genel tarama spektrumları 138

Şekil 4.38. ÇKK (a) ve KKS-ÇKK (b) dolgu maddelerinin C 1s orbitaline ait XPS tarama spektrumları 139
Şekil 4.39. ÇKK (a) ve KKS-ÇKK (b) dolgu maddelerine ait Ca 2p orbitaline ait XPS tarama spektrumları 140
Şekil 4.40. ÇKK (a) ve KKS-ÇKK (b) dolgu maddelerine ait O 1s orbitaline ait XPS tarama spektrumları 141
Şekil 4.41. ÇKK (a) ve KMK-ÇKK (b) dolgu maddelerinin O 1s, Ca 2p, C 1s orbitallerine ait XPS genel tarama spektrumları 144
Şekil 4.42. ÇKK (a) ve KMK-ÇKK (b) dolgu maddelerinin C 1s orbitaline ait XPS tarama spektrumları 145
Şekil 4.43. ÇKK (a) ve KMK-ÇKK (b) dolgu maddelerinin Ca 2p orbitaline ait XPS tarama spektrumları 146
Şekil 4.44. ÇKK (a) ve KMK-ÇKK (b) dolgu maddelerinin O 1s orbitaline ait XPS tarama spektrumları 147
Şekil 4.45. KMK-ÇKK dolgu maddesinin Na 1s orbitaline ait XPS tarama spektrumu 148
Şekil 4.46. KS örneğinin TGA ve DTG eğrileri 150
Şekil 4.47. ÇKK dolgu maddesinin TGA ve DTG eğrileri 151
Şekil 4.48. ÇKK ve KS-ÇKK dolgu maddelerinin TGA eğrileri 152
Şekil 4.49. ÇKK ve KS-ÇKK dolgu maddelerinin DTG eğrileri 153
Şekil 4.50. KS ve KKS örneklerinin TGA ve DTG eğrileri 154
Şekil 4.51. KKS, ÇKK ve KKS-ÇKK örneklerinin TGA eğrileri 155
Şekil 4.52. KKS (a), ÇKK (b) ve KKS-ÇKK (b) örneklerinin DTG eğrileri 156
Şekil 4.53. KS ve KMK örneklerinin TGA ve DTG eğrileri 158
Şekil 4.54. KMK, ÇKK VE KMK-ÇKK örneklerinin TGA eğrileri 159
Şekil 4.55. KMK, ÇKK ve KMK-ÇKK örneklerinin DTG eğrileri 160
Şekil 4.56. ÇKK ve KS-ÇKK dolgu maddelerinin farklı yakınlaştırma ölçeklerinde (a-1, 2; 0,5 K, b-1, 2; 1 K, c-1, 2; 5 K; d-1, 2: 10 K) FE-SEM görüntüleri 161
Şekil 4.57. ÇKK ve KKS-ÇKK dolgu maddelerinin farklı yakınlaştırma ölçeklerinde (a-1, 2; 0,5 K, b-1, 2; 1 K, c-1, 2; 5 K; d-1, 2: 10 K) FE-SEM görüntüleri 162
Şekil 4.58. ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerinin farklı yakınlaştırma ölçeklerinde (a-1, 2; 0,5 K, b-1, 2; 1 K, c-1, 2; 5 K; d-1, 2: 10 K) FE-SEM görüntüleri 163
Şekil 4.59. Katkısız (a) ve farklı oranlarda (b; %1, c; %4, d; %5, e; %7, f; %10, g; %15, h; %20) ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin FE-SEM (1 K) görüntüleri 165
Şekil 4.60. Farklı oranlarda ÇKK ve KS-ÇKK (ÇKK ve KS-ÇKK için sırasıyla; a-1,2; %1, b-1,2; %5, c-1,2; %10, d-1,2; %20) katkılı kâğıt örneklerinin FE-SEM (1 K) görüntüleri 166
Şekil 4.61. Farklı oranlarda ÇKK ve KKS-ÇKK (ÇKK ve KKS-ÇKK için sırasıyla; a-1,2; %1, b-1,2; %5, c-1,2; %10, d-1,2; %20) katkılı kâğıt örneklerinin FE-SEM (1 K) görüntüleri 167
Şekil 4.62. Farklı oranlarda ÇKK ve KMK-ÇKK (ÇKK ve KMK-ÇKK için sırasıyla; a-1,2; %1, b-1,2; %5, c-1,2; %10, d-1,2; %20) katkılı kâğıt örneklerinin FE-SEM (1 K) görüntüleri 168

Şekil 4.66. ÇKK ve KS-ÇKK dolgu maddeleri yüzeyi genel elementel (ÇKK ve KS-ÇKK için, sırasıyla; a-1, b-1) ve C, O, Ca (ÇKK ve KS-ÇKK için, sırasıyla; a-2, b-2) elementlerine ait EDS tarama görüntüleri 172
Şekil 4.67. ÇKK ve KKS-ÇKK dolgu maddeleri yüzeyi genel elementel (ÇKK ve KKS-ÇKK için, sırasıyla; a-1, b-1) ve C, O, Ca (ÇKK ve KKS-ÇKK için, sırasıyla; a-2, b-2) elementlerine ait EDS tarama görüntüleri 174
Şekil 4.68. ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddeleri yüzeyi genel elementel (ÇKK ve KMK-ÇKK için, sırasıyla; a-1, b-1) ve C, O, Ca (ÇKK ve KMK-ÇKK için, sırasıyla; a-2, b-2) elementlerine ait EDS tarama görüntüleri 175
Şekil 4.69. %20 ÇKK katkılı kâğıt örneği yüzeyi genel elementel (a) ve C, O, Ca elementlerine ait EDS tarama görüntüleri (b) 176
Şekil 4.70. %20 KS-ÇKK katkılı kâğıt örneği yüzeyi genel elementel (a) ve C, O, Ca elementlerine ait EDS tarama görüntüleri (b) 177
Şekil 4.71. %20 KKS-ÇKK katkılı kâğıt örneği yüzeyi genel elementel (a) ve C, O, Ca elementlerine ait EDS tarama görüntüleri (b) 177
Şekil 4.72. %20 KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneği yüzeyi genel elementel (a) ve C, O, Ca elementlerine ait EDS tarama görüntüleri (b) 178
Şekil A.1. ÇKK (a) ve KS-ÇKK (b) dolgu maddelerinin C 1s orbitaline ait çözümlenmiş XPS tarama spektrumları 205
Şekil A.2. ÇKK (a) ve KS-ÇKK (b) dolgu maddelerinin Ca 2p orbitaline ait çözümlenmiş XPS tarama spektrumları 206
Şekil A.3. ÇKK (a) ve KS-ÇKK (b) dolgu maddelerinin O 1s orbitaline ait çözümlenmiş XPS tarama spektrumları 207
Şekil B.1. ÇKK (a) ve KKS-ÇKK (b) dolgu maddelerinin C 1s orbitaline ait çözümlenmiş XPS tarama spektrumları 208
Şekil B.2. ÇKK (a) ve KKS-ÇKK (b) dolgu maddelerinin Ca 2p orbitaline ait çözümlenmiş XPS tarama spektrumları 209
Şekil B.3. ÇKK (a) ve KKS-ÇKK (b) dolgu maddelerinin O 1s orbitaline ait çözümlenmiş XPS tarama spektrumları 210
Şekil C.1. ÇKK (a) ve KMK-ÇKK (b) dolgu maddelerinin C 1s orbitaline ait çözümlenmiş XPS tarama spektrumları 211
Şekil C.2. ÇKK (a) ve KMK-ÇKK (b) dolgu maddelerinin Ca 2p orbitaline ait çözümlenmiş XPS tarama spektrumları 212
Şekil C.3. ÇKK (a) ve KMK-ÇKK (b) dolgu maddelerinin O 1s orbitaline ait çözümlenmiş XPS tarama spektrumları 213
Şekil D.1. Katkısız (a) ve farklı oranlarda (b; %1, c; %4, d; %5, e; %7, f; %10, g; %15, h; %20) ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin FE-SEM (0,5 K) görüntüleri 214
Şekil D.2. Katkısız (a) ve farklı oranlarda (b; %1, c; %4, d; %5, e; %7, f; %10, g; %15, h; %20) ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin FE-SEM (5 K) görüntüleri 215
Şekil D.3. Katkısız (a) ve farklı oranlarda (b; %1, c; %4, d; %5, e; %7, f; %10, g; %15, h; %20) ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin FE-SEM (10 K) görüntüleri 216

Şekil E.1. Farklı oranlarda ÇKK ve KS-ÇKK (ÇKK ve KS-ÇKK dolgu maddeleri için sırasıyla; a-1,2; %1, b-1,2; %5, c-1,2; %10, d-1,2; %20) katkılı kâğıt örneklerine ait FE-SEM (0,5 K) görüntüleri 217
Şekil E.2. Farklı oranlarda ÇKK ve KS-ÇKK (ÇKK ve KS-ÇKK dolgu maddeleri için sırasıyla; a-1,2; %1, b-1,2; %5, c-1,2; %10, d-1,2; %20) katkılı kâğıt örneklerine ait FE-SEM (5 K) görüntüleri 218
Şekil E.3. Farklı oranlarda ÇKK ve KS-ÇKK (ÇKK ve KS-ÇKK dolgu maddeleri için sırasıyla; a-1,2; %1, b-1,2; %5, c-1,2; %10, d-1,2; %20) katkılı kâğıt örneklerine ait FE-SEM (10 K) görüntüleri 219
Şekil F.1. Farklı oranlarda ÇKK ve KKS-ÇKK (ÇKK ve KKS-ÇKK için sırasıyla; a-1,2; %1, b-1,2; %5, c-1,2; %10, d-1,2; %20) katkılı kâğıt örneklerinin FE-SEM (0,5 K) görüntüleri 220
Şekil F.2. Farklı oranlarda ÇKK ve KKS-ÇKK (ÇKK ve KKS-ÇKK için sırasıyla; a-1,2; %1, b-1,2; %5, c-1,2; %10, d-1,2; %20) katkılı kâğıt örneklerinin FE-SEM (5 K) görüntüleri 221
Şekil F.3. Farklı oranlarda ÇKK ve KKS-ÇKK (ÇKK ve KKS-ÇKK için sırasıyla; a-1,2; %1, b-1,2; %5, c-1,2; %10, d-1,2; %20) katkılı kâğıt örneklerinin FE-SEM (10 K) görüntüleri 222
Şekil G.1. Farklı oranlarda ÇKK ve KMK-ÇKK (ÇKK ve KMK-ÇKK için sırasıyla; a-1,2; %1, b-1,2; %5, c-1,2; %10, d-1,2; %20) katkılı kâğıt örneklerinin FE-SEM (0,5 K) görüntüleri 223
Şekil G.2. Farklı oranlarda ÇKK ve KMK-ÇKK (ÇKK ve KMK-ÇKK için sırasıyla; a-1,2; %1, b-1,2; %5, c-1,2; %10, d-1,2; %20) katkılı kâğıt örneklerinin FE-SEM (5 K) görüntüleri 224
Şekil G.3. Farklı oranlarda ÇKK ve KMK-ÇKK (ÇKK ve KMK-ÇKK için sırasıyla; a-1,2; %1, b-1,2; %5, c-1,2; %10, d-1,2; %20) katkılı kâğıt örneklerinin FE-SEM (10 K) görüntüleri 225
Şekil H.1. %5 KS-ÇKK katkılı kâğıt örneği yüzeyi genel elementel (a) ve C, O, Ca elementlerine ait EDS tarama görüntüleri (b) 226
Şekil H.2. %7 KS-ÇKK katkılı kâğıt örneği yüzeyi genel elementel (a) ve C, O, Ca elementlerine ait EDS tarama görüntüleri (b) 226
Şekil H.3. %10 KS-ÇKK katkılı kâğıt örneği yüzeyi genel elementel (a) ve C, O, Ca elementlerine ait EDS tarama görüntüleri (b) 227
Şekil I.1. %5 KKS-ÇKK katkılı kâğıt örneği yüzeyi genel elementel (a) ve C, O, Ca elementlerine ait EDS tarama görüntüleri (b) 228
Şekil I.2. %7 KKS-ÇKK katkılı kâğıt örneği yüzeyi genel elementel (a) ve C, O, Ca elementlerine ait EDS tarama görüntüleri (b) 228
Şekil I.3. %10 KKS-ÇKK katkılı kâğıt örneği yüzeyi genel elementel (a) ve C, O, Ca elementlerine ait EDS tarama görüntüleri (b) 229
Şekil K.1. %5 KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneği yüzeyi genel elementel (a) ve C, O, Ca elementlerine ait EDS tarama görüntüleri (b) 230
Şekil K.2. %7 KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneği yüzeyi genel elementel (a) ve C, O, Ca elementlerine ait EDS tarama görüntüleri (b) 230
Şekil K.3. %10 KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneği yüzeyi genel elementel (a) ve C, O, Ca elementlerine ait EDS tarama görüntüleri (b) 231

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. KK ve ÇKK'nın fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikleri 30
Tablo 3.1. Selülozun fiziksel ve kimyasal özellikleri 61
Tablo 3.2. ÇKK dolgu maddesinin özgün ürün bilgileri..... 62
Tablo 3.3. ÇKK dolgu maddesinin kimyasal bileşimi 62
Tablo 3.4. KS'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri..... 63
Tablo 3.5. Deneysel çalışmalarda tercih edilen diğer malzemeler ve genel özellikleri 63
Tablo 3.6. Deneysel çalışmalarda kullanılan kâğıt hamurundaki selüloz ve dolgu maddeleri türleri ve oranları 75
Tablo 4.1. ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerinin CIE L*, a*, b* (C/2°) renk değerleri..... 109
Tablo 4.2. ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerin CIE Beyazlık (C/2°), ISO Parlaklık ve sarılık indisi değerleri 109
Tablo 4.3. ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddeleri kül oranları 114
Tablo 4.4. ÇKK ve KS-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin kül miktarları ile kâğıt örneklerindeki tutunum oranı değerleri 115
Tablo 4.5. ÇKK ve KKS-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin kül miktarları ile kâğıt örneklerindeki tutunum oranı değerleri 116
Tablo 4.6. ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin kül miktarları ile kâğıt örneklerindeki tutunum oranı değerleri 116
Tablo 4.7. ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerindeki tutunum oranı değerleri 116
Tablo 4.8. ÇKK ve KS-ÇKK dolgu maddelerinin C 1se, Ca 2p ve O 1s orbitallerine ait XPS genel tarama spektrumları değerleri..... 135
Tablo 4.9. ÇKK ve KS-ÇKK dolgu maddelerinin C 1s, Ca 2p ve O 1s orbitallerine ait çözümlenmiş XPS tarama değerleri 136
Tablo 4.10. ÇKK ve KKS-ÇKK dolgu maddelerinin C 1s, Ca 2p ve O 1s orbitallerine ait XPS genel tarama spektrumları değerleri..... 141
Tablo 4.11. ÇKK ve KKS-ÇKK dolgu maddelerinin C 1s, Ca 2p ve O 1s orbitallerine ait çözümlenmiş XPS tarama değerleri 142
Tablo 4.12. ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerinin C 1s, Ca 2p ve O 1s orbitallerine ait XPS genel tarama spektrumları değerleri..... 148
Tablo 4.13. ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerinin C 1s, Ca 2p ve O 1s orbitallerine ait çözümlenmiş XPS tarama değerleri 149
Tablo 4.14. ÇKK ve KS-ÇKK dolgu maddelerinin TGA bozunma değerleri 153
Tablo 4.15. KS ve KKS örneklerinin TGA bozunma değerleri 154
Tablo 4.16. ÇKK ve KKS-ÇKK dolgu maddelerinin TGA bozunma değerleri 156
Tablo 4.17. KS ve KMK örneklerinin TGA bozunma değerleri..... 158
Tablo 4.18. ÇKK ve KMS-ÇKK dolgu maddelerinin TGA bozunma değerleri 160
Tablo 4.19. KS yüzeyine ait EDS taraması ağırlıkça elementel değişimi..... 169
Tablo 4.20. KKS yüzeyine ait EDS taraması ağırlıkça elementel değişimi..... 170
Tablo 4.21. KMK yüzeyine ait EDS taraması ağırlıkça elementel değişimi 171

Tablo 4.22. ÇKK ve KS-ÇKK dolgu maddeleri yüzeyine ait EDS taraması ağırlıkça elementel değişimi 173
Tablo 4.23. ÇKK ve KKS-ÇKK dolgu maddeleri yüzeyine ait EDS taraması ağırlıkça elementel değişimi 173
Tablo 4.24. ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddeleri yüzeyine ait EDS taraması ağırlıkça elementel değişimi..... 174
Tablo 4.25. ÇKK ve KS-ÇKK katkılı kâğıt örnekleri yüzeyine ait EDS taraması ağırlıkça elementel değişimi..... 178
Tablo 4.26. ÇKK ve KKS-ÇKK katkılı kâğıt örnekleri yüzeyine ait EDS taraması ağırlıkça elementel değişimi..... 178
Tablo 4.27. ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örnekleri yüzeyine ait EDS taraması ağırlıkça elementel değişimi..... 179

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

C : Karbon
Ca : Kalsiyum
Cl : Klor
g : Gram
kg : Kilogram
kN : Kilo Newton
kPa : Kilo Paskal
m^2 : Metrekare
m^3 : Metreküp
mN : MiliNewton
N : Azot
Na : Sodyum
O : Oksijen
s : Saniye
SR° : Schopper Riegler derecesi
ºC : Santigrat derece
µm : Mikrometre
$: Dolar
% : Yüzde

Kısaltmalar

A_{525} : 525 ºC'de yakılan dolgu maddesinin kül miktarı, (g)
A_{900} : 900 ºC'de yakılan dolgu maddesinin kül miktarı, (g)
ASA : Alkil Süksinik Anhidrit
AKD : Alkil Keten Dimer
CMX : Carboxymethylated Xylan (Karboksimetil Ksilan)
CMX-PCC : Carboxymethylated Xylan-Precipitated Calcium Carbonate (Karboksimetil Ksilan-Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat)
CXS : Cationic Xylan (Katyonik Ksilan)
CXS-PCC : Cationic Xylan-Precipitated Calcium Carbonate (Katyonik Ksilan-Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat) Karbonat
ÇKK : Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat
DTG : Differential Thermogravimetric Analysis (Diferansiyel Termogravimetrik Analiz)
D : Dolgu maddesi miktarı, (g)
D_f : Fırın kurusu dolgu maddesi miktarı, (g)
$D_{\%}$: Kâğıt hamuru içerisindeki dolgu maddesi yüzdesi, (%)
FE-SEM : Field Emission Scanning Electron Microscopes (Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu)

FE SEM
EDS : Field Emission Scanning Electron Microscopes Energy Dispersive Spectroscopy (Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu Enerji Dağılımlı X Işını spektrometresi)
Işınları Spektroskopisi
FT : Fourier Transform (Fourier Dönüşüm)
FT-IR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
GTAC : Glycidyltrimethylammonium Chloride (Glisidiltrimetilamonyum Klorür)
IGC : Inverse Gas Chromatography (Ters Gaz Kromatografisi)
IR : Infrared (Kızılötesi)
ISO : International Organization for Standardization (Uluslararası Standartlar Teşkilatı)
Kİ : Kitosan
KK : Kalsiyum Karbonat
KKİ : Katyonik Kitosan
KKS : Katyonik Ksilan
KKS-ÇKK : Katyonik Ksilan-Çöktürüşmüş Kalsiyum Karbonat
KMK : Karboksimetil Ksilan
KMK-ÇKK : Karboksimetil Ksilan-Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat
KMKİ : Karboksimetil Kitosan
KMS : Karboksimetil Selüloz
KPA : Katyonik Poliakrilamid
KS : Ksilan
KS-ÇKK : Ksilan-Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat
K_f : Kuru madde oranı, (g)
K_{bf} : Numune içermeyen fırın kurusu tartım kabı ağırlığı, (g)
K_{df} : Numune içeren fırın kurusu tartım kabı ağırlığı, (g)
K_h : Kâğıt hamuru içerisindeki madde miktarı, (g)
K_{hf} : Kâğıt hamuru içerisindeki fırın kurusu madde miktarı, (g)
K_{hfd} : Kâğıt hamuru içerisindeki fırın kurusu dolgu maddesi miktarı, (g)
K_m : Kuru madde yüzdesi, (%)
$K_ü$: Kül ağırlığı, (g)
L_f : Dolgu maddesinin ağırlık kaybı, (g)
LR_{Ca} : $CaCO_3$ dolgu maddesindeki kayıp (CO_2) miktarı, (g)
M : Numune ağırlığı, (g)
M_0 : Boş kroze ağırlığı, (g)
M_1 : Kül dolu kroze ağırlığı, (g)
M_c : Dolgu maddesi içermeyen kâğıt örneğinin kül miktarı, (g)
M_f : Kâğıt örneğindeki dolgu maddesi miktarı, (g)
M_t : Dolgu maddesi içeren kâğıt örneğinin toplam kül miktarı, (g)
MF : Melamin Formaldehit
MPCC : Yüzeyi işlenmiş Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat
NMR : Nuclear Magnetic Resonance (Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi)
N : Nem içeriği, (%)
N_s : Selülozun nem içeriği, (%)

N_d : Dolgu maddesinin nem içeriği, (%)
NTU : Nephelometric Turbidity Unit (Nefelometrik Bulanıklık Birimi)
PA : Poliakrilamid
PAE : Polyamide-Epichlorohydrin (Poliamid-Epiklorohidrin)
PAK : Polialüminyum Klorür
PFI : Paper Fiber Institute (Kâğıt ve Elyaf Araştırma Enstitüsü)
Poly DADMAC : Polydiallyldimethylammonium Chloride (Poli(dialildimetilamonyum) Klorür)
R_f : Kâğıt örneği içerisinde tutunan dolgu maddesi oranı, (%)
S : Selüloz miktarı, (g)
S_f : Frın kurusu selüloz miktarı, (g)
SEM : Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
SHMF : Sodyum Heksametafosfat
TGA : Thermal Gravimetric Analysis (Termo-Gravimetrik Analiz)
TG : Thermal Gravimetric (Termo Gravimetrik)
T_{km} : Tam kuru madde miktarı, (g)
UF : Üre Formaldehit
X : Numunenin kül miktarı, (%)
XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy (X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi)
XRD : X-ray Diffraction Analysis (X-Işını Floresans Spektroskopisi)
XS : Xylan (Ksilan)
XS-PCC : Xylan-Precipitated Calcium Carbonate (Ksilan-Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat
YİÇKK : Yüzeyi işlenmiş Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat

KAĞIT ÜRETİMİNDE YÜZEYİ FARKLI KSİLAN TÜREVLERİ İLE İŞLENMİŞ KALSİYUM KARBONAT KATKILARIN ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Doktora tezi çalışmasında, yüksek saflık ve parlaklık özelliklerindekie sahip çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat (ÇKK) dolgu maddesinin yüzeyi, selüloz lifleri ile uyumlu bir malzeme ile işlenerek, yüzeyi işlenmiş ÇKK (YİÇKK) dolgu maddesi üretimi yapılmış, üretilen dolu maddeleri, kâğıt hamuru içerisinde farklı katkı oranlarında kullanılarak kâğıt örnekleri hazırlanmıştır. YİÇKK katkılı kâğıt örneklerinin, ÇKK katkılı kâğıt örneklerine karşılık, dayanım (çekme, yırtılma, patlama) ve optik (parlaklık, opaklık) özellikler gibi, bir kâğıt ürününden beklenen önemli ürün özelliklerine etkisi incelenmiştir. Saf ÇKK dolgu maddesinin selüloz lifleri ile yeterli uyumlulukta olmadığı, bunun sonucu olarak da kâğıt ürünlerinin dayanım, optik ve üründen beklenen temel özelliklerinin olumsuz etkilendiği bilinmektedir. Bu nedenle çalışmada, ÇKK dolgu maddesinin yüzeyi değiştirilmiştir. Bunun için bir hemiselüloz türevi olan Ksilan'ın (KS) katyonizasyon reaksiyonu ile KKS ve karboksimetilazasyonu tepkimesi ile KMK malzemeleri üretilmiş ve selüloz liflerine tutunumu incelenmiştir. Yüzeyi uyumlaştırılan KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerinin, farklı katkı oranlarında kâğıt üretiminde kullanımı ile, saf ÇKK katkısına kıyasla, kâğıt ürünlerinin dayanım ve optik özellikleri üzerine olumsuz etkisini azaltarak, iyileştirmesi hedeflenmiştir. Bununla birlikte, yüzeyi selüloz lifleri ile uyumlaştırılmış KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerinin selüloz liflerine tutunması sonucu, kâğıt hamurunda, özellikle yüksek katkı oranlarında kullanımı ile, birim kâğıt üretimi başına selüloz tüketimi ile, kâğıt üretiminde harcanan enerji maliyetlerini (örneğin kurutma işleminde) düşürmeye önemli katkılar yapabileceği ön görülmüştür. KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerinin üretimi için, en etkili yüzey uyumlaştırma tekniği olarak, adsorpsiyon tekniği kullanılmıştır. Literatürde, ÇKK dolgu maddesi yüzeyinin çeşitli bileşik ve tekniklerle işlenerek, farklı dolgu maddesi katkı oranlarında, kâğıt hamuru içerisinde kullanıldığı birçok çalışma olmasına karşın, KS, KKS ve KMK bileşikleri ile yüzeyi işlenmiş ÇKK dolgu maddesi kullanımına yönelik bir çalışma bulunmamıştır. Çalışmada, yüzeyi, ayrı ayrı KS, KKS ve KMK bileşikleri ile işlenmiş ÇKK dolgu maddeleri, kâğıt hamurunda %1'den %20'ye değişen farklı katkı oranlarında kullanılmıştır. Üretilen kâğıt örneklerinin fiziksel, kimyasal ve optik testleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, KS, KKS, KMK, ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK örneklerinin Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), Termal Gravimetrik Analiz (TGA), Nükleer Manyetik Rezonans (NMR), X-Ray Fotoelektron (XPS) ve X-Işınları Kırınımı Spektroskopisi (XRD) ile Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM EDS) analiz yöntemleri ile karakterizasyon testleri gerçekleştirilerek sonuçlar, literatür ile karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Doktora çalışması kapsamında elde edilen sonuçlardan, üretilen YİÇKK dolgu maddelerinin, selüloz liflerine etkin tutunduğu, bunun sonucu olarak da kâğıdın dayanım ve optik özelliklerini iyileştirdiği, kâğıt üretiminde, üretim ve enerji maliyetlerini de olumlu katkı sağlayacağı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat, Dolgu Maddesi, Dolgu Maddesi Yüzey İşlemi, Kâğıt, Ksilan.

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF CALCIUM CARBONATE ADDITIVES SURFACE-TREATED WITH DIFFERENT XYLAN DERIVATIVES ON PAPERMAKING

ABSTRACT

In this doctoral thesis study, the surface of the Precipitated Calcium Carbonate (PCC) filler with high purity and brightness properties was treated with a material compatible with cellulose fibers. The surface-modified PCC (MPCC) filler was produced, and the produced fillers were used in different filler additive dosages in the paper pulp to prepare paper samples. The effect of the MPCC filler-added paper samples was investigated on the important product properties expected from a paper product, such as strength (tensile, tear, bursting) and optical (brightness, opacity) properties in comparison to the pure PCC filler-added paper samples. It is known that pure PCC filler is not sufficiently compatible with cellulose fibers, and as a result, the strength, optics, and basic properties expected from the product of paper products are negatively affected. Therefore, the surface of the PCC filler was changed in the study. For this purpose, Xylan (XS), which is a hemicellulose derivative, CXS that was produced by the cationization reaction of XS and CMX was produced by the carboxymethylation reaction of XS, were examined for compatibility with cellulose fibers. The use of surface-modified XS-PCC, CXS-PCC, and CMX-PCC at different additive dosages in papermaking aims to improve the strength and optical properties of paper products by reducing their negative effects compared to the usage of pure PCC filler additives. Besides, it has been predicted that XS-PCC, CXS-PCC, and CMX-PCC fillers whose surfaces modified are compatible with cellulose fibers, can make significant contributions to reducing cellulose consumption per unit of paper production and energy costs (e.g. in the drying process) in paper production, especially when used at high additive rates, because of their adhesion to cellulose fibers. The XS-PCC, CXS-PCC, and CXS-PCC fillers were produced using the adsorption technique, which is the most effective surface modification process. Although there are many studies performed in the literature in which the surface modification of the PCC filler with various compounds and techniques and used in the paper pulp at different filler additive dosages, no study has been found on the surface-modified PCC filler performed with XS, CXS and CMX compounds. In the study, PCC filler surfaces were modified with XS, CXS, and CMX compounds separately, and were used in paper pulp at different additive dosages ranging from 1% to 20%. Physical, chemical and optical tests of the paper samples produced were performed. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Thermal Gravimetric Analysis (TGA), Nuclear Magnetic Resonance (NMR), X-ray photoelectron (XPS) and X-Ray Diffraction Spectroscopy (XRD) and Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM EDS) analysis tests of XS, CXS, CMX, PCC, XS-PCC, CXS-PCC and CMX-PCC samples were performed, and the results found were reported comparatively with the literature. From the results obtained within the scope of the doctoral study, it was determined that the produced MPCC fillers effectively adhere to the cellulose fibers, because of which they improve the strength and optical properties of the paper and will also contribute positively to the production and energy costs in paper production.

Keywords: Precipitated Calcium Carbonate, Filler, Filler Surface Modification, Paper, Xylan.

1. GİRİŞ

Geçmişten bugüne, Dünya'mızın gelişmesi ile, birçok alanda yeni ihtiyaçlar ve beklentiler oluşmuştur. Dünya'nın bir bölgesinde üretilen bir bilginin bir başka bölgeye taşınmasında, kağıtlar oldukça önemli bir rol oynamış olup, geçen zamanla birlikte insanoğlu yaşamında çok önemli değişimlere de yol açmıştır (Huang ve diğ., 2013; Alp, 2015). Kâğıt, eski Mısırlılar, Yunanlılar ve Romalılar'da bir bilgiyi saklamak için ("papirüsler"; kâğıt benzeri malzemeler) kullanılmıştır. Antik Çin'de, hidrojen bağları ile birbirine tutunan selüloz liflerinin keşfi ile, modern kâğıt icadı başlatılmış ve günümüze kadar ulaşmıştır. 18. yüzyıla kadar, doğal kaynaklardan elde edilen kâğıt ürünlerinde, sanayi devrimi ile birlikte de kimyasal katkı maddeleri kullanılarak kâğıdın dayanım, yazma, baskı, optik gibi çeşitli özellikleri geliştirilerek endüstriyel kâğıt üretiminde önemli yollar kat edilmiştir (Zemljic ve diğ., 2017; Tanpihai ve diğ., 2020).

Kâğıt keşfedilmesinden bu yana orijinal işlevlerinden biri olan yazı yazma malzemesi olarak kullanımının yanı sıra, para, temizlik, paketleme ve ambalajlama gibi insan hayatındaki önemli alanlarda kullanılmıştır. Bunun yanı sıra filtreler, elektrik yalıtkanları, hafif yapı malzemeleri, ısı yalıtım membranları, çimento torbaları, dekorasyon kâğıtları gibi önemli bir endüstriyel kaynak halini almıştır. Yine bu kullanımların yanında kâğıtlar, son zamanlarda biyoteknolojideki önemli gelişmelerle birlikte sağlık uygulamalarında düşük maliyetli ve tek kullanımlık analitik test kâğıtlarının üretimi, esnek elektronikler, kâğıt tabanlı biyosensörler ve en son olarak hücre kültürü platformları gibi çeşitli biyomedikal uygulamalarda da kullanılmaktadır (Shen ve diğ., 2010b; Booshehri ve diğ., 2015; Li ve diğ., 2016a; Tsai ve diğ., 2017; Wu ve diğ., 2018; Tanpihai ve diğ., 2020).

Kâğıt, esas olarak, yinelenebilir, doğal, biyolojik kaynaklardan, odun veya odun olmayan lignoselülozik maddelerin selülozik hamur liflerinin işlenmesiyle elde edilir (Sabah ve Erkan, 2004; Shen ve diğ., 2010b; Tanpihai ve diğ., 2020). Selüloz kâğıtları, ilk olarak, ağaç veya bitki hücre duvarının çoğunu oluşturan lignin ve polyosun, selüloz liflerinin su içerisinde ayrıştırılması ve dağıtılması ile bilinen başlangıç aşamasında (hamur hazırlama) uzaklaştırıldığı mekanik, kimyasal veya kimyasal-mekanik işlemler ile hazırlanmaktadır. Hazırlanan kâğıt hamurları seyreltilir ve çeşitli kâğıt katkı maddelerinin de eklenmesi ile bir dizi işleme (karıştırma, boşaltma, presleme, kurutma, yuvarlama, şekillendirme gibi) tabii tutularak kâğıt formuna dönüştürülürler. Böylelikle, kâğıtlarının

ağaçlardan veya diğer bitki türlerinden üretilebilir olması, bu ürünleri sürdürülebilir ve düşük maliyetli olmasını sağlamaktadır (Withiam ve diğ., 1989; Engin, 2021a, b, c, 2022).

Kâğıdın ana girdisi olan selüloz, ağaç (kısa veya uzun lif yapılı), tohum lifleri (pamuk vb.), sak lifleri (keten, kenevir, jüt, rami, vb.), çimenler (küspe, bambu vb.), deniz hayvanları, algler, mantarlar, omurgasızlar ve bakteriler gibi birçok kaynaktan elde edilebilir. Selülozun yanı sıra polyos, lignin ve nispeten az miktarda özütlenmiş madde ve inorganik tuz da yapı içerisinde bulunmaktadır (Roy ve diğ., 2009; Huang ve diğ., 2014; Özdemir, 2017).

Mikro-lif yapıda, kristal ve amorf bölgeleriyle yarı kristalin yapıda olan selüloz, zincirindeki hidroksil grupları, glikoz halkalarıyla bir polisakkarittir ve kolayca işlevselleştirilir (Gharehkhani ve diğ., 2015; Nechyporchulk ve diğ., 2016; Oliva ve diğ., 2020). Hidroksil grupları, kâğıt yüzeyine iyi bir hidrofilik özellik sağlar ve bu nedenle, suda çözünen fonksiyonel moleküller veya polimerler, selüloz yapıları üzerine fonksiyonel katmanlar oluşturmak için birikebilir veya kaplanabilir. Bununla birlikte, selüloz zinciri üzerindeki bu hidroksil grupları, fonksiyonel yüzeyler oluşturmak için kâğıt hamuruna eklenen benzer yapıdaki (veya uyumlaştırıcılar varlığında) bileşenlerle kovalent bağlar, iyonik bağlar veya hidrojen bağları da oluşturabilirler (Engin ve Atik, 2018; Ratajczak ve Stobiecka, 2020).

Bir kâğıt ürününde, selülozun ana girdi olmasının yanı sıra, bir kâğıt hamuru içerisinde de en yüksek kullanım oranına da sahiptir. Bununla birlikte, bir kâğıt hamurunda, genel olarak, dolgu maddeleri, boyar maddeler, optik parlatıcılar, tutkallama maddeleri, kuru ve yaş dayanım artırıcılar, tutunum ve drenaj arttırıcıları, düzenleme yardımcıları, köpük önleyiciler ve biyositler gibi katkı malzemeleri de kullanılmaktadır (Song ve diğ., 2009; Diab ve diğ., 2015; Pedrosa ve diğ., 2016). Katkı maddeleri, bitmiş kâğıdın kendisini geliştirmek veya kâğıt yapım sürecine yardımcı olmak için kullanılan malzemelerdir ve kâğıda belirli nitelikleri kazandırmak veya kâğıt özelliklerini geliştirmek için kullanılırlar. Biyositler, drenaj yardımcıları, tutma yardımcıları ve köpük önleyiciler gibi katkı maddeleri, kâğıt yapım sürecini iyileştirmek için eklenir, ancak ürünü doğrudan etkilemezler ve ürün üzerinde tutulmaları gerekmez (Li ve diğ., 2019).

Kâğıt endüstrisinde, bir kâğıt ürünün ana maliyetini önemli bir kısmını, kâğıt hamuru içerisinde yüksek oranda kullanılması sebebiyle selüloz oluşturmaktadır. Bununla birlikte, kâğıt hamuru içerisinde kullanılan diğer yardımcı kimyasallar, dolgu maddeleri ile, üretim maliyetleri (enerji ve makine giderleri gibi), işçilik gibi kalemler oluşturmaktadır. Selüloz tüketiminin yanında, kâğıt üretiminde dolgu maddesi kullanımı da önemli tüketim oranları ile ön plana çıkmaktadır. Bu katkılar, selülozun birim maliyeti ile kıyaslandığında, selülozdan daha uygun olması sebebiyle, kâğıt üretiminde selüloz tüketim oranlarını düşürerek maliyet azaltmada önemli katkılar sunmaktadırlar. Kâğıt üretiminde, dolgu maddesi kullanımı ile hem kâğıt özelliklerini iyileştirmek hem de üretim maliyetlerini düşürmek amacıyla çeşitli çalışmalar mevcuttur (Chen ve diğ., 2005; Pedrosa ve diğ., 2016; Engin ve Atik, 2018).

Dolgu maddeleri, kâğıt üretiminde, selüloz tüketimi dikkate alındığında, kâğıt hamuru içerisinde belirli bir oranda selülozun yerini alarak selüloz tüketimini azaltarak girdi maliyetlerini düşürmeye yardımcı, bununla birlikte, selüloz ile kıyasla, dolgu maddelerinin su emme ve tutma kabiliyetlerin daha düşük olması sonucu, kâğıdın kurutma işleminde daha az enerji tüketimine ve böylelikle üretim maliyetlerini düşürmeye yardımcı olmaktadır. Ayrıca, kâğıdın parlaklık, opaklık, beyazlık gibi optik özellikleri ile, baskı, mürekkep emilim kapasitesi, hacim arttırma (hacimlilik), kalınlık, yüzey pürüzlülüğü gibi diğer aranan özellikleri de iyileştirmede önemli katkılar sunmaktadır (Erdoğan ve diğ., 2017; Atik, 2018). Kâğıt endüstrisinde kullanılan dolgu maddeleri organik ve inorganik olarak iki gruba ayrılmaktadır. Organik dolgu maddeleri de kendi içinde iki gruba ayrılırlar; içi boş mikro küreler ve gözenekli olanlar. Kâğıt üretiminde bu tip dolgu maddeleri, yüksek fiyatları ve özel uygulamalarda kullanılmaları sebebiyle pek tercih edilmezler. Geleneksel dolgu maddelerinin yanında mikro boyutta organik dolgu maddelerinin kâğıt endüstrisinde kullanımı üzerine literatürde yapılan çalışmalarda vardır (Koivuen ve diğ., 2009; Shen ve diğ., 2011; Pedrosa ve diğ., 2016; Yang ve diğ., 2017).

Kâğıt endüstrisinde en çok kullanılan dolgu maddeleri inorganik dolgu maddeleridir (Subramanian ve diğ., 2007; Huang ve diğ., 2013). İnorganik dolgu maddeleri içerisinde, Kalsiyum Karbonat (KK), kil, Titanyum Dioksit (TiO_2), talk (Hidratlamış Magnezyum Silikat), başlıca tercih edilen dolgu maddeleri olarak karşımıza çıkmaktadır. Bunlar

içerisinde, kolay bulunabilirliği ve ucuz olması sebebiyle, KK ve sentetik olarak üretilen Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat (ÇKK) ön plana çıkmaktadır. ÇKK, KK'ya kıyasla, yüksek saflık derecesi, yüzey alanı, sertlik (tokluk), parlaklık, beyazlık ve parlaklık değerleri ile, kontrol edilebilir üretim süreci boyunca, dar tanecik boyutu dağılımı ve kontrollü kristal yapıda üretilebilir olması gibi nedenlerle KK'a oranla ÇKK bir adım öne çıkmaktadır (He ve diğ., 2015; Ghosh ve diğ., 2018; Ritonga ve diğ., 2022). Bu özelliklerinden de görüleceği üzere, kâğıt ürünlerinde ÇKK dolgu maddesi kullanımı ile, kâğıt ürünlerinden beklenen yüksek parlaklık, opaklık, düzgün bir yüzeyin oluşması ile baskı kalitesinin iyileşmesi gibi çeşitli özelliklerin kazandırılması mümkün olmaktadır (Koivuenve diğ., 2009; Song ve diğ., 2009; Huang ve diğ., 2015; Engin, 2022).

Kâğıt üretiminde dolgu maddesi kullanımı, avantajlarının yansıra, bazı dezavantajları da getirmektedir. Kâğıt hamurunda dolgu maddesi oranı arttıkça, dolgu maddeleri selüloz lifleri arasında yerleşerek selüloz-selüloz etkileşimlerini yani selüloz lifleri arası hidrojen bağı etkileşimlerini düşürmektedir. Kâğıdın dayanım özelliklerini olumsuz yönde etkilediği, literatürde yapılan çalışmalarda bildirilmektedir (Gaudreault ve diğ., 2015; He ve diğ., 2015). Bu dezavantajı sınırlamak veya ortadan kaldırmak, buna ek olarak, kâğıdın parlaklık, beyazlık, opaklık gibi optik özelliklerini iyileştirirken de hammadde kullanım ve enerji tüketim maliyetlerini de düşürmek amacıyla, literatürde birçok çalışma yapılmıştır (Chen ve diğ., 2005; Shen ve diğ., 2011; Mousavipazhouh ve diğ., 2018).

Literatürde, ÇKK minerali yüzeyinin, kâğıt hamurunda etkin kullanımı ve selüloz liflerine uyumunu arttırmaya yönelik, organik veya inorganik bileşiklerle işlendiği çalışmalar mevcuttur. Bunlar içerisinde; inorganik bileşiklerle (zayıf asitler, sodyum silikat, yağ asitleri, alüminyum tuzları, çinko klorür gibi) veya selüloz lifleri ile uyumlu doğal polimerlerle (nişasta ve türleri, selüloz ve türleri, kitin veya kitosan (Kİ) veya türleri, ksantan sakızı veya anyonik guar sakızı, konjac sakızı, doğal disakkaritler gibi) yapılan yüzey işlemleri çalışmaları ön plana çıkmaktadır (Chen ve diğ., 2005; Shen ve diğ., 2011; Chen ve diğ., 2011).

Bu çalışmalarda üretilen yüzeyi işlenmiş dolgu maddelerine; Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), Termal Gravimetrik Analiz (TGA), X-Ray Fotoelektron (XPS) ve X-Işınları Kırınımı Spektroskopisi (XRD) ile Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) gibi çeşitli analiz yöntemleri karakterizasyon

için uygulanmıştır. Katkısız ve katkılı kâğıt örneklerine de gramaj, kalınlık, yoğunluk, dayanım (çekme, yırtılma ve patlama), optik (parlaklık ve opaklık), dolgu tutunumu gibi fiziksel ve kimyasal testler ile yine, TGA, FE-SEM gibi ısıl ve morfolojik karakterizasyon yöntemleri gerçekleştirmiştir (Ren ve diğ., 2009; Gamelas ve diğ., 2011; He ve diğ., 2016a, b).

Bu doktora tez çalışması, kâğıt hamurunda, farklı oranlarda dolgu maddesi kullanımı ve kâğıt özellikleri üzerine etkisini incelemek için diğer dolgu maddelerine kıyasla önemli avantajlar sunan ÇKK minerali ile gerçekleştirilmiştir. Mineral yüzeyi, selüloz kimyası ile uyumlu olabilecek, selüloz liflerine tutunumunu mümkün kılabilecek bir hemiselüloz türevi olan, ksilan (KS) ve türevleri (katyonik ksilan (KKS), karboksimetil ksilan (KMK)) ile işlenerek kâğıt hamurunda çeşitli dolgu maddesi oranlarında kullanılmasının kâğıt özellikleri üzerine etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Tez çalışması kapsamında, KS'nin ÇKK yüzeyine tutunumu adsorpsiyon tekniği ile gerçekleştirilmiş ve literatür ile desteklenmiştir (Ghosh ve diğ., 2018). Bununla birlikte, KS'nin türevleri de katyonik KS, KS'nin katyonizasyonu ile KMK'da KS'nin karboksimetilizasyon tepkimesi ile üretilerek, benzer adsorpsiyon tekniği ile, ÇKK yüzeyine adsorplanmıştır. Farklı katkı oranlarda, YİÇKK dolgu maddesi içeren kâğıt örneklerine gramaj, kalınlık, yoğunluk, dayanım, optik özellikler, kül miktarı gibi testlerin yanında, yine hem kâğıt örneklerinde hem de üretilen KS ve türevleri ile dolgu maddelerine Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), Termal Gravimetrik Analiz (TGA), Nükleer Manyetik Rezonans (NMR), X-Ray Fotoelektron (XPS) ve X-Işınları Kırınımı Spektroskopisi (XRD) ile Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) karakterizasyon testleri gerçekleştirilerek, sonuçlar literatür ile karşılaştırmalı olarak yorumlanarak sunulmuştur.

Doktora tezi 4 bölümden oluşmaktadır;

1. Bölüm: Kâğıt üretimi süreci için kullanılacak selülozun optimum dövülme derecesinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, selülozun dövülme derecesi belirlenmiştir. Çalışma kapsamında, üretilecek kâğıt örnekleri için, ağartılmış ibreli ağaç kraft (uzun selüloz lif yapılı) tipi selüloz seçilmiştir. Selüloz, laboratuvar koşullarında, PFI tipi bir dövücü ekipman kullanılarak, 0'dan 10500'e değişen devir derecelerinde dövülmüştür. Dövülme işlemi ile, farklı oranlarda saçaklandırılan selüloz örneklerinden, katkısız, sadece selülozdan oluşan kâğıt hamurları hazırlanmıştır. Farklı derecelerde dövülen

selülozlar ile hazırlanmış kâğıt hamurlarının drenaj özellikleri ölçülmüştür. Yine bu kâğıt hamurlarından üretilen kâğıt örneklerinin, gramaj, kalınlık, yoğunluk, dayanım (çekme, patlama ve yırtılma) ve optik (parlaklık ve opaklık) özelliklerin ölçümü yapılmıştır. Elde edilen drenaj, dayanım ve optik özellikler dikkate alındığında, deneysel çalışmalarda kullanılacak selüloz örneklerinin en uygun dövülme derecesi 5500 devir olarak belirlenmiştir. Diğer bölümlerde gerçekleştirilen çalışmalarda kullanılan kâğıt hamurlarında, 5500 devir derecesinde dövülmüş selüloz örnekleri kullanılmıştır.

2. Bölüm: ÇKK dolgu maddesinin selüloz lifleri ile yüzey uyumlaştırma işlemi, KS ve türevlerinin (KKS ve KMK) hazırlanması amaçlanmıştır. KS'nin katyonikleştirilme tepkimesi ile KKS, karboksimetilizasyonu ile de KMK malzemelerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. KKS üretimi, literatürden referans alınan çalışmalardaki üretim tekniği ve kimyasallar kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Kataja-aho ve diğ., 2012; Wang ve diğ., 2012; Wang ve diğ., 2021). Benzer şekilde, KMK üretimi için de yine literatürden referans alınan çalışmalara göre gerçekleştirilmiştir (Petzold ve diğ., 2006a; Konduri ve Fatehi, 2016; Sousa ve diğ., 2016). Üretilen KKS ve KMK örneklerinin doğrulama testleri için, FT-IR, TGA ve NMR analiz teknikleri kullanılmıştır. KS, KKS ve KMK örneklerinin FT-IR, TGA ve NMR analiz sonuçlarına göre, KS'den üretilen KKS'nin katyonik, KMK'nın da karboksimetil yapısında üretildiği doğrulanmıştır. KS, KKS ve KMK örnekleri, 3. Bölüm'de anlatılan ÇKK dolgu maddesinin yüzey işlemlerinde kullanılmıştır.

3. Bölüm: ÇKK dolgu maddesi yüzeyinin KS, KKS ve KMK ile uyumlaştırılarak, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, %10'luk ÇKK ve %1'lik KS veya türevlerinin (KKS ve KMK) çözeltileri hazırlanmıştır (Ghosh ve diğ., 2018). Çözeltilerden 1:0,8 (v/v) oranlarında ağzı şilifli bir balonda, 45 °C'ye ayarlanmış, çalkalamalı ısıtmalı bir su banyosunda, 150 devir/dakika çalkalama hızında, 5 saat karışması sağlanmıştır. 5 saatin sonunda süzülen ve kurutulan dolgu maddelerinin, yüzey uyumlaştırma işleminin gerçekleşip gerçekleşmediğini belirlemek amacıyla FT-IR, TGA, XPS, FE-SEM, EDS, kül miktarı ve optik özelliklerin ölçüm testleri gerçekleştirilmiştir. FT-IR, TGA, XPS, kül miktarı ve optik değerleri sonuçlarından, KS, KKS ve KMK örneklerinin ÇKK dolgu maddesi yüzeyine tutunduğu

raporlanmıştır. Yüzey yapısı değiştirilen KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddeleri, kâğıt hamuru içerisinde kullanılmıştır.

4. Bölüm: Dolgu maddelerinin kâğıt hamuru içerisinde selüloz lifleri ile uyumunu anlamak amacıyla, ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddeleri, %0'dan %20'ye değişen oranlarda eklenmiştir. Katkılı kâğıt hamurlarından üretilen kâğıt örneklerinin, fiziksel ve optik özellikleri ölçülmüştür. Kâğıdın önemli fiziksel özelliklerden biri olanda, dayanım değerleri incelenmiş, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin dayanım değerlerinin, ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin dayanım özelliklerinden daha iyi olduğu raporlanmıştır. Bu durumun, literatürde yapılan benzer çalışmalar ile uyumlu olduğu, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddesi yüzeyinde kullanılan KS, KKS ve KMK'nın selüloz lifleri ile uyumlu olmasının sonucu olarak dolgu maddelerinin lifler üzerinde tutunması ile gerçekleştiği yorumu yapılmıştır. Benzer şekilde, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin parlaklık ve opaklık değerlerinin, ÇKK katkılı kâğıt örneklerinden daha iyi olduğu raporlanmıştır. KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerinin selüloz liflerine tutunumu doğrulamak amacıyla, kâğıt örneklerinin FE-SEM ile yüzey morfolojileri incelenmiştir. Ayrıca, kâğıt örneklerindeki dolgu maddelerinin selüloza tutunum oranları hesaplanmıştır. FE-SEM ve tutunum oranları sonuçlarından, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerinin, ÇKK katkılı kâğıt örneklerinden selüloz yüzeyine daha iyi tutunum gösterdiği raporlanmıştır.

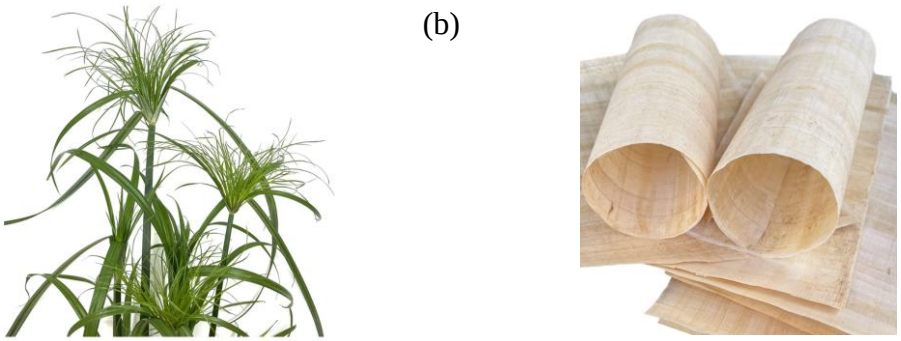
2. GENEL BİLGİLER

2.1. Kâğıt

İnsanoğlunun kâğıda olan gereksinimi, ilk insanların mağara duvarları üzerine, önce çeşitli resimler çizmesi ile başladığı ve bir yerden bir başka yere aktarılabilir olmaması sebebiyle, ilerleyen zamanlarda, hayvan kemikleri, havyan derileri, odun parçaları, ağaç kabukları, yumuşak taşlar, kil tabletler, metal levhalar gibi çeşitli malzemeler üzerine çizdiği çeşitli figür ve ifadeler ile devam ettiği bilinmektedir (Özdemir, 2014; Özomay, 2016).

Kâğıt, M.Ö. 4000'li yıllarda, Mısırlılar tarafından, *Cyperaceae* ailesine ait ve genellikle nehir kıyılarında bulunan papirüs (*Cyperus papyrus*) adı verilen bir bitkinin (Şekil 2.1), saplarının uygun boyutlarda kesilerek bir tahta üzerine belir bir sırada dizilmesi, üzerine su dökülerek veya belli bir su ortamı içerisinde bir süre boyunca tokmaklanması ve sonrasında güneş altında kurutulması sonucu üretilmekteydi. Günümüzle kıyaslandığında, yapılış tekniği ve özellikleri bakımından, günümüz kâğıt ve karton ürünlerinden farklı olmakla birlikte, kâğıt ismi "papirüs" kağıdından kalmıştır (Özdemir, 2014; Li ve diğ., 2016a; Özomay, 2016; Engin ve Atik, 2018; Mustak, 2019).

(a) (b)



Şekil 2.1. Cyperus (papyrus) bitkisi (a) ve kağıdından (b) bir görünüm (Özdemir, 2014)

İlerleyen süreçlerde kâğıt, otsu veya odunsu bitkisel liflerin özel cihazlarla su emdirilerek şişirilmesi, dövülmesi, liflerin saçaklandırılarak açılması ve çeşitli mekanik etkiler sonucu kesilmesinden sonra, kâğıt üretime uygun süzgeç üzerine safihanın oluşturulması, kurutulması ve selüloz lifleri arası yeni etkileşimler sonucu hidrojen bağları oluşmasıyla belirli bir sağlamlık kazanan düzgün bir safiha olarak tanımlanmıştır (Shen ve diğ., 2010b; Tsai ve diğ., 2017; Gitti, 2019; Engin ve diğ., 2021a, b, c).

Kâğıt, günlük hayatımızda yer tutan önemli temel ürünlerden biridir. Temel olarak, kültürel kâğıt ve kartonlar ile, endüstriyel kâğıt ve kartonlar olarak iki ana grubu ayrılırlar. Kültürel kâğıt ve kartonlara, gazete, dergi, kitap, yazı kâğıdı örnek verilebilir. Endüstriyel kâğıt ve kartonlara da ambalaj, kutu, temizlik kağıtları, elektriksel izolasyon kağıtları, fotoğraf kâğıdı gibi ürünler verilebilir (Gitti, 2019; Özhan, 2019).

Genel olarak, kâğıdın sınıflandırılması 1 m² kâğıdın ağırlığı gram olarak esas alınarak yapılmaktadır. Bu kapsamda değerlendirildiğinde, kâğıt (10-150 g/m², karton (150-400 g/m²) ve mukavva (400-1200 g/m²) olarak 3 ürün grubu altında toplanmaktadır (Li ve diğ., 2016a; Gitti, 2019; Engin, 2022).

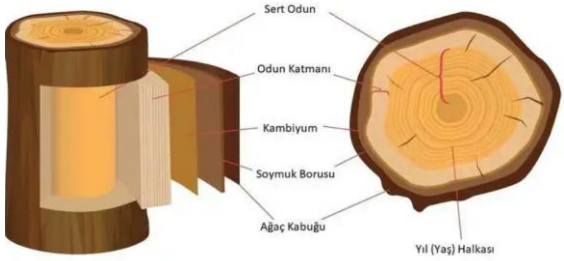
2.2. Odunun Yapısı ve Özellikleri

Kâğıt üretiminin ana girdisi selülozun üretiminde, çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip odun ürünleri kullanılmaktadır. Selüloz ve beraberinde kâğıt üretimini daha iyi anlamak amacıyla, odunun genel olarak fiziksel ve kimyasal yapısını anlamak büyük önem kazanmaktadır. Odunun fiziksel yapısı denilince, öncelikle akla ilk gelenler; renk, parlaklık, doku, koku ve lif yapısıdır. Bununla birlikte, odunun su ve rutubet alma özellikleri de diğer fiziksel özellikleri yanında önemlidir. Odunun mekanik özellikleri fiziksel özellikleri arasında yer almakta olup, dayanım, esneme, sertlik odunun başlıca mekanik özellikleri olarak ifade edilmektedir. Odunun dayanım özellikleri dikkate alındığında, lif dizilimi yönüne dik olarak uygulanan kuvvete karşı daha az dayanıklı bir özellik gösterirken, lif dokusu yönünde uygulanan kuvvete karşı daha yüksek bir dayanım özelliği göstermektedir. Ayrıca, odunun diğer fiziksel özellikleri de aşağıda kısaca özetlenmiştir (Arslan, 2017).

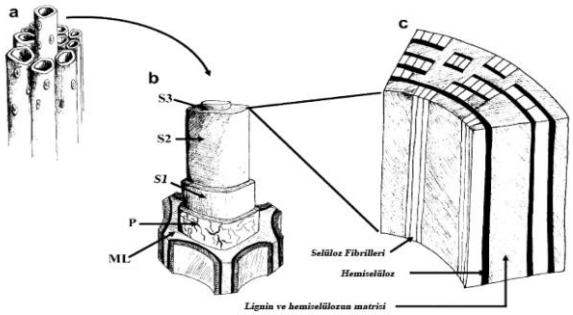
- Odun hammaddesi yanıcı bir maddedir. 275 °C'de kendiliğinden yanma özelliği gösterir.
- Odun, ısı, ses ve elektriği çok az oranda iletir.
- Odun, paslanma özelliği göstermediği gibi, soğuk ortamda, seyreltik baz ve asit çözeltilerinden zarar görmez.
- Odun, çeşitli zaman dilimlerinde maruz kaldığı kuvvetler ve gerilmeler durumunda, metal bileşikleri gibi kristalleşmekte ve gevrek bir hale dönüşmektedir.

- Odun, uzun süreli ve oldukça düşük sıcaklık ortamlarında kohezyon özelliğini koruma eğiliminde davranır.

Odunun, fiziksel özellikleri yanında, kimyasal özellikleri de oldukça önemlidir. Odunun kimyasal yapısı oldukça kompleks bir yapıya sahiptir. Odunsu doku, düzenli bir dağılım göstermeyen, çok sayıda kimyasal bileşiklerin bir karışımı halindedir. Odun maddesinin iç yapısı yani odunsu doku, yüksek molekül ağırlığına sahip çok sayıda bileşenin bir arada olduğu, iç içe nüfuz ettiği bir polimer sistemi olarak da tanımlanan kompleks yapıdadır. Odun maddesinden selüloz ve sonrasında kâğıt üretimine giden bu uzun yolda, önemli kısım, yapısal değişimler olmaksızın, bu polimerlerin birbirinden ayrılması ve izole edilerek saf selüloza ulaşılmasıdır (Şahin, 2012; Adıgüzel, 2013). Odunun yapısında, odun gövdesinde bulunan kabuk ile, odun kısmında bulunan, kambiyum adı verilen bir doku yer almaktadır. Kambiyum, her yıl iç tarafa doğru bölünerek ksilem, dış tarafa doğru da bölünerek floem dokusunu oluşturmaktadır. Daha sonra, bu yeni gelişen odunsu dokuların ligninleşmesi sonucu da iç tarafta odun, dış tarafta kabuk oluşumu meydana gelmektedir (Arslan, 2017). Ağaç gövdesinin anatomisi Şekil 2.2'de odun dokusunun yapıları da Şekil 2.3'te gösterilmiştir.

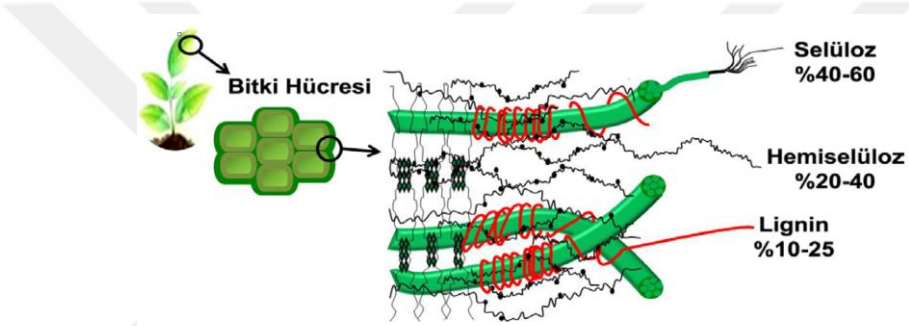


Şekil 2.2. Ağaç gövdesinin anatomisi (Erentürk, 2014)



Şekil 2.3. Odun dokusunun yapısı; (a) bitişik hücreler, (b) hücre çeperinin tabakaları (S1, S2, S3: sekonder çeperin tabakaları, P: primer çeper, ML: orta lamel), (c) sekonder çeperdeki selüloz, lignin ve hemiselülozun dağılımı (Altunbaş, 2018)

Lignoselülozik maddelerin en önemli bileşenleri selüloz, lignin ve hemiselüloz olarak üç gruba ayrılabilir. Selüloz yapısı, glukoz anhidrit birimlerinden, lignin yapısı aromatik bir polimer fenil propandan ve hemiselüloz yapısı da farklı şeker türlerinin bir ara gelmesi ile oluşmaktadır. Bu biyopolimerlerin bileşimi ve oranları, ağacın yaşı, büyüme kademesi, yetişme hızı ve koşullarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Şekil 2.4'te gösterildiği gibi, lignoselülozik hücre çeperi, hemiselüloz ve lignin mikrolifler ile doldurulmuş, hücre çeperine katı bir form kazandırmış maddelerdir. Hücre çeperi, ayrıca, suda ve organik çözücülerde çözünebilen ekstraktif maddeleri ve külü oluşturan inorganik maddeler de içerir. Bu bileşenlerin oranları selüloz, hemiselüloz ve lignine kıyasla, daha düşüktür (Ruzene ve diğ., 2008; Roy ve diğ., 2018; Li ve diğ., 2019; Dalvi ve diğ., 2020).



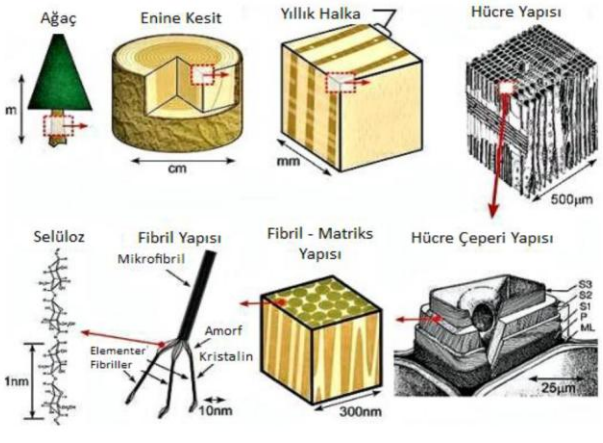
Şekil 2.4. Bitki hücre duvarı yapısındaki selüloz, lignin ve hemiselüloz yapıları (Adıgüzel, 2013)

2.2.1. Selüloz

Selüloz, $(C_6H_{10}O_5)_n$ genel formülüne sahip, dünyada en fazla bulunan biyopolimerlerden biridir. Bitki hücre duvarının temel yapısını oluşturan ve doğal olarak oluşan glikoz temelli bir polimerdir. Kokusuz, tatsız yapıda bir biyopolimer olan selüloz, uzun zincirli hidrojen bağlı molekül yapısı ile, suda ve çoğu organik çözücülerde çözünmez, sadece konsantre asitlerle, yüksek sıcaklık altında glikoz birimlerine ayrışabilmektedir (Buranov ve diğ., 2010; Booshehri ve diğ., 2015; Roy ve diğ., 2018).

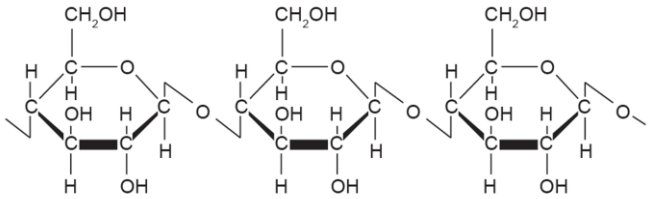
Selüloz yapısı, bitkiden bitkiye farklılık göstermektedir. Odunun kuru ağırlığının yaklaşık %45'ini oluşturmaktadır. Selüloz, keten bitkisinde %70-75, kenevirde %75-80, bambuda %40-55, buğdayda %49-54, pirinçte %43-49 ve yulafta %44-53 oranında bulunabilmektedir. Selüloz, en fazla ve en saf oranda (%90-99) pamuk tohumu tüylerinde bulunaktadır. Selüloz, pamuk, odun ve diğer lignoselülozik bitkisel maddeler dışında

algler, deniz canlıları ve bazı bakteriler tarafından da sentezlenebilmektedir (Engin ve diğ., 2021a, b, c; Al, 2024). Selülozun doğada bir odun kaynağından oluşum aşamaları, Şekil 2.5'te verilmiştir.



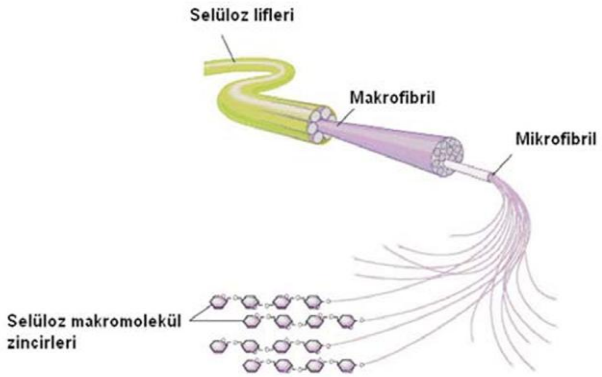
Şekil 2.5. Selüloz yapısının doğada odundan oluşum aşamaları (Al, 2024)

Selüloz, moleküler yapı olarak, pek çok hidroksil grubunu bir arada bulundurmaktadır. Bu hidroksil grupları, farklı moleküllerle hidrojen bağları oluşumu ile yeni bir yapıları da meydana getirebilmektedir. Özellikle, O-, N- ve S- grupları ile hidrojen bağı aracılığı ile bağlanma yeteneği de ön plana çıkmaktadır (Ruzene ve diğ., 2008; Buranov ve diğ., 2010; Oliva ve diğ., 2020). Doğrusal zincir yapısında bir biyopolimer olan selüloz, sellobioz molekülerini oluşturan β-1,4 glikozidik bağlar ile bağlanmış D-glikoz birimlerinden oluşmaktadır. Bu birimler, hidrojen bağları ve Van Der Waals etkileşimleri ile birbirine bağlı elementel fibril adı verilen uzun zincir yapılarını oluştururlar. Oluşan bu yapılar, hemiselüloz ve lignin mikroliflerin etrafını çevirir, selüloz liflerini örtenken, çapraz bağlı bir matris oluşturarak bitkiye sıkı ve kompakt bir yapı sağlarlar. Mikroliflerin boyuna eksen ile yaptığı açılar, hücre duvarının her bir tabakasında farklılık gösterir (Atik, 1999; Buranov ve diğ., 2010; Khalil ve diğ., 2014; Dalvi ve diğ., 2020). Selüloz molekülünün kimyasal yapısı Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6. Selüloz molekülün kimyasal yapısı (Swift, 2008)

Şekil 2.7’de gösterilen selüloz makromolekül zincirleri bir araya gelerek mikrofibril yapıları, mikrofibril yapıların bir araya gelmesi ile makrofibril yapıları ve makrofibril yapılarda bir araya gelerek de selüloz liflerini oluşturmaktadır (Khalil ve diğ., 2014; Nechyporchulk ve diğ., 2016; Li ve diğ., 2019; Ratajczak ve Stobiecka, 2020).



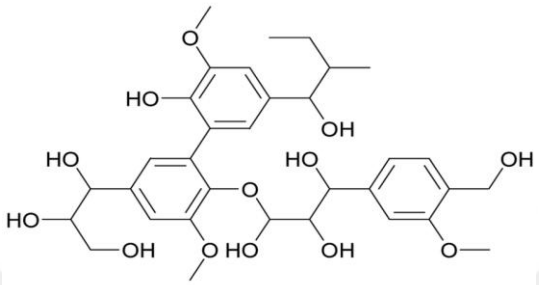
Şekil 2.7. Selüloz zincirleri, mikrofibriller, makrofibril molekülün kimyasal yapısı (Swift, 2008)

Selüloz lifleri, kâğıt ürünlerinin yapımında büyük öneme sahiptirler. Uygulanan işlemlere ve diğer değişkenlere bağlı olarak da son ürün kâğıda kazandırılacak nitelikleri önemli derecede etkilemektedir. İstenilen nitelikte bir kâğıt ürünü üretilirken, lif boyu, gerginliği ve çeper kalınlığı kâğıt özellikleri üzerine önemli oranda etki göstermektedir. Buna ek olarak, kâğıt üretimi için lif esnekliği ve lif kaynağı da önemli bir unsurdur (Boufi ve diğ., 2016; Nechyporchulk ve diğ., 2016; Ratajczak ve Stobiecka, 2020).

2.2.2. Lignin

Lignin, bitki hücre çeperi içerisinde bulunan, selülozla birlikte bitkinin odunsu yapısını ve dayanıklılığını oluşturan önemli bir yapıdır. Odunun kuru ağırlığının yaklaşık olarak %20-30’unu oluşturmaktadır. Bitki hücre çeperi dokusunda, amorf yapıda ve yüksek molekül ağırlıklı bir polimer olup, oldukça karmaşık bir kimyasal yapıya sahiptir. Canlı bir bitkide, ligninin biyolojik rolü, hücre duvarının selüloz ve diğer karbonhidratlarla güçlü bir direnç ve dayanıklılık kazanmasıdır. Şekil 2.8’de verilen lignin kimyasal yapısına göre, birbirine yakın üç aromatik bileşikten meydana gelmekte olup, bunlar, sırasıyla; koniferli alkol, sinapil alkol ve p-kumar alkolüdür (Arslan, 2017). Lignin, sanayide, selülozik yapıda olmayan malzemelerin üretiminde kullanılır. Kâğıt yapımında zamanla bozularak kâğıdın ömrünü azalttığından, kâğıt ürünlerinde kullanımı pek tercih

edilmez, selüloz üretiminde de hemiselüloz bileşikleri gibi yan ürün olarak elde edilirler. Lignin içeren selüloz hamurları genellikle, 2. veya 3. sınıf olarak nitelendirilen teksttir kağıtları, saman kâğıdı, gazete kâğıdı gibi ürünlerin üretiminde tercih edilirler. Lignin, odundan selüloz üretimi sırasında, odun yapısından, sodyum hidroksit, sodyum sülfit veya kükürt dioksit bileşiklerinin yardımıyla ayrıştırılırlar (Adıgüzel, 2013; Kuştaş, 2014; Yurdakurban, 2016; Arslan, 2017;).



Şekil 2.8. Lignin molekülün kimyasal yapısı (Erentürk, 2014)

2.2.3. Hemiselüloz

Hemiselülozlar, tek ve çok yıllık bitkilerin hücre duvarlarında, selüloz ve lignin ile bulunur ve bu bileşiklerin tamamına da lignoselülozik maddeler adı verilir. Hemiselülozlar, odunun kuru ağırlığının %25 ile %30'unu oluşturmaktadırlar. Hemiselülozlar, odundaki selüloz olmayan lignin gibi, bir başka yapı grubu olup, bir polisakkarittirler. Selülozlardan daha düşük molekül ağırlığına sahip polisakkaritler olarak da bilinmektedirler. Hemiselüloz, amorf yapısından kaynaklı, su içerisinde çözünebilir ve şişirilebilir yapıdadır. Hemiselülozlar, selülozlar ve ligninlerle kıyaslandığında, odunsu yapıdaki üç ana bileşen içerisinde, ısıya dayanıklığı en hassas yapılar olarak da bilinmektedirler. Hemiselülozlar, 200 ile 206 ℃ sıcaklık arasında bozunurlar. Selülozların tersine kolayca hidrolize edilebilen polimerik yapıdadırlar (Şahin, 2012; Kuştaş, 2014; Arslan, 2017).

Bir bitki hücre çeperindeki hemiselüloz içeriği, türden türe değişkenlik gösterse de temel olarak, glukoz, ksiloz, arabinoz, galaktoz, fruktoz, mannoz ve glukronik asit bileşikleri içermektedir. Hemiselüloz yapısı, selüloz lifleriyle bir hidrojen bağı etkileşimi ile bitki hücre çeperinin iskeletini oluştururlar. Hemiselüloz, selüloz yapısının aksine, kimyasal olarak homojen yapıda değildirler. Sert odun yapılarında bulunan hemiselüloz, yapısı bol

miktarda KS içerirken, yumuşak odunlarda bulunan hemiselülozlar da ise daha çok glukomannan yapıları bulunur (Şahin, 2012; Arslan, 2017; Yurdakurban, 2016). KS ise, çoğu bitkide bulunan, bir tür heteropolisakkarittir. Bu yapılar, *β*-D-ksilopiranoz birimlerinin 1,4 bağlı homopolimerik zincirlerini içerirler. Ksilozun aksine ksilanlar; arabinoz, glukronik asit ya da glikronik asitin 4-O-metil eteri ve asetik, ferulik ve p-kumarik asit yapıları içerirler. KS yapısının dallanma şekilleri ve sıklıkları ise KS kaynağına bağlıdır. KS yapısının omurgası, O-asetil, α-L-arabinofranozil, α-1.2 bağlı glukronik ya da 4-0- metil glukronik asiti yer değişimli olarak içerir ve bundan dolayı, lineer homoksilan, arabinoksilan, glukronoksilan ve glukronoarabinoksilan olarak da sınıflandırılabilir. KS'ler, çim, tahıl, yumuşak odunlu ya da sert odunlu bitkiler gibi farklı kaynaklardan elde edilebilirler (Adıgüzel, 2013; Kuştaş, 2014).

2.2.4. Ekstraktifler

Ekstraktif maddeler, odunda bulunan düşük moleküler ağırlıklı trigliseritler, vakslar, steril esterler, steroller, serbest uzun zincirli yağ asitleri ve reçine asitlerden oluşan lipofilik bileşenler olarak ifade edilirler. Odun ekstraktif maddeleri, üç gruba ayrılırlar; koruyucu reçineler, depo reçineleri ve bitki hormonlarıdır. Koruyucu reçineler; terpenler, reçine asitleri ve fenolik bileşiklerden oluşur ve ağacı biyolojik zararlara karşı koruyan yapılardır. Depo reçineleri, ağacın yedek besin kaynakları olarak adlandırılır. Bitki hormonları ise fitosterolle alkoller olarak tanımlanır. Odun ekstraktiflerinin bileşimi ve oranı, odun türleri arasında değiştiği gibi aynı ağaç türünde, coğrafi konumda ve ağacın farklı bölgelerinde de değişiklik gösteren yapılardır (Erdönmez, 2010; Erentürk, 2014).

Bir odun ekstraktifi olan lipofilik ise, yağ asitleri, reçine asitleri, vakslar, alkoller, terpenler, steroller, sterol esterler ve gliserit yapılarının bir araya gelmesinden oluşmaktadır. Selüloz üretimi sırasında, asidik yöntemlerde lipofilik ekstraktifleri uzaklaştırmak oldukça zor bir işlem olup, kraft yöntemi gibi alkali yöntemlerde, çeşitli kimyasalların kullanımıyla uzaklaştırılması, yüksek saflıkta selüloz üretiminin başarısı ile de doğrudan ilişkilendirilmektedir. Kraft hamur üretimi sırasında, gliserol esterler tamamen sabunlaşırken, yağ ve reçine asitleri ise çözünürler. Buna karşılık, steroller, sterol esterler ve vakslar, kraft yöntemin alkali şartlarında çözünebilen sabunlar oluşturamazlar. Bu yapılar, selüloz üretim sürecinde birikinti oluşturmaya meyilli olup, üretim sırasında zift problemine neden olurlar (Adıgüzel, 2013; Hatıl, 2019).

2.3. Selüloz ve Kâğıt Üretimi

Kâğıt üretimi, ağaç veya bitki kaynağından ürüne dönüşene kadar çeşitli aşamalardan oluşmaktadır. Bir kâğıdın üretilmesi için, öncelikle, üretilecek kâğıt ürünü özelliklerine uygun selülozun, belirlenen ağaç veya bitki kaynaklarından, çeşitli üretim teknikleri vasıtasıyla elde edilmesi gerekir. İstenilen niteliklerde hazırlanan selülozun, bir kâğıt hamurunda kullanılması ve çeşitli yardımcı malzemeler yardımı ile de kâğıt üretimi gerçekleşir.

2.3.1. Selüloz Üretimi

Kâğıdın ana hammaddesi olan selüloz, günümüzde, yapraklı ve iğne ağaçlı odunlar ile çok yıllık ağaç kaynaklarından üretilmektedir (Şekil 2.9). Yapraklı ağaç odunlarından elde edilen selülozun kullanılması ile üretilecek kağıtlara kaba kâğıt adı verilirken, bu tip selülozların kısa lif boyutlarına sahip olması ile kâğıt yüzeyindeki boş hacimleri doldurması daha olanaklıdır. Bu durumda, kâğıdın daha opak ve baskıya uygun olması ile, daha düşük dayanım özelliklerine sahip kâğıt ürünleri üretilmesi olarak karşımıza çıkmaktadır. İğne yapraklı ağaç odunlarından yararlanılarak üretilen selülozların kâğıt ürünlerinde kullanılması ile de daha dayanıklı ürünler üretilebilmektedir. Kâğıt üretiminde, selüloz kaynağı olarak; bambu, pamuk, odun, keten, saman ve diğer bitkisel kaynakların hücre çeperlerinin temel bileşeni olup, özellikle, yapraklı, iğne ve yıllık ağaç odunu hücre çeperlerinde %40 ile %60 oranında bulunabilmektedir (Mustak, 2019).



Şekil 2.9. Kâğıt üretimi için odun kaynağı olarak kullanılan endüstriyel ağaçlar

Kâğıt üretiminin başlıca hammaddesi selülozdur. Birincil selüloz üretiminde, odun veya bitki kaynakları kullanılır. Odun kullanımında yongalama makineleri ile, diğer bitki kaynakları kullanılması durumunda da kesme makineleri ile parçalama işlemi yapılarak küçük kısımlara ayrılır. Daha sonra bu parçalar kimyasal ve/veya mekanik işlemler

yardımıyla işlenerek selüloz hamuru haline getirilmesi, kurutulması sonrası, Şekil 2.10.'da gösterildiği gibi, istenilen özellikte selülozlar kâğıt ürünlerinde tüketilmektedir (Tozluoğlu, 2007; Ataç, 2009). Bununla birlikte, günümüzde, çevrenin korunması ve sürdürülebilirlik için, atık kağıtlarda, selüloz kaynağı olarak değerlendirilebilmektedir (Okan, 2010; Kazaskeroğlu, 2012; Karataş, 2013).

Selüloz kaynağı olarak kullanılan odun veya yıllık bitkilerin hücre çeperlerinde, selüloz, orta lameldeki bir polimer olan ligninin bağlayıcı kuvvet etkisi ile bulunur. Selüloz üretimindeki temel amaç, selüloz liflerine zarar vermeden, ekonomik çevresel açıdan en uygun yöntemlerle, selülozun ligninden ve diğer bileşenlerden ayrıştırılarak serbest kalmasına olanak tanımaktır. Ligninin, selüloz liflerinin birbiri ile olan etkileşimlerini zayıflatması veya tümüyle yok etmesinin birkaç yolu mevcuttur. Bunlardan biri kimyasal tepkimeler olup, lignini kimyasal olarak bir ortamda çözmek veya bir alkali kimyasal yardımıyla hücre çeperinin şişirilmesi ile selüloz liflerinin daha serbest hale geçirilmesini sağlamaktır. Isıl enerji de sıcaklık uygulanması ile, hücre çeperindeki lignin yumuşaması sonucu, serbest kalmasına olanak sağlar. Yine bu teknikler arasında, mekanik kuvvetlerin etkisi ile de odun veya yıllık bitki hücre çeperindeki ligninin selülozdan ayrılarak ortamdan uzaklaştırılması, uygulanan önemli işlemler arasındadır (Kuştaş, 2014; Gürün, 2019; Hatıl, 2019).

Selüloz üretiminde, selüloz kaynağı ağaç ürünlerine çeşitli ön işlemler uygulanmaktadır. Bu işlemler, temel olarak, baş kesme, kabuk soyma, yongalama, yongaların temizlenmesi, elenmesi ve yongaların depolanması olarak sıralanabilir. Bir selüloz üretim testine gelen ağaç hammaddelerinin bir diğer adı ile tomrukların, makinelerde işlenebilir hale gelmesi amacıyla uygun boyutlara getirilmesi gerekmektedir. Bu işlem için, tomruklar, uygun boyutlarda kesilir. Uzun boy uzunluklarına sahip tomruklar kısaltılır ve çap boyutları da büyük olan odunlar birkaç parçaya ayrılarak bir sonraki işlem için hazır hale getirilirler (Şekil 2.10) (Altunbaş, 2018).

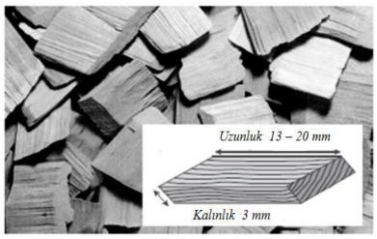


Şekil 2.10. Tomrukların belirli boyutlarda kesilmesi işlemi

Belirli boyutlarda hazırlanan tomruklar, kabuk soyma işlemine tabii tutulurlar. Selüloz üretiminde, hamur pişirme işlemi sırasında kabuk kısmının da pişirilmesi, üretim tesislerinin tercih ettiği bir işlem olmayıp, pişirme işlemi sırasında fazla çözeltinin kullanılmasına da neden olarak hamur verimini düşürür. Bu sebeple, kaliteli bir selüloz üretimi istenildiğinde, tesise gelen ağaçların kabuklarının soyulması önemli bir işlemdir. Tomrukların kabukları, mekanik, hidrolik ve kimyasal yöntemler ile soyulurlar. Kabuklar, mekanik işlem sırasında, kesici, parçalayıcı ve aşındırıcı ekipmanlar vasıtasıyla soyulurlar. Kimyasal işlem ile kabuk soymada, kabuğun kambiyum kısmına kimyasal verilerek, kabuğun gövdeden ayrılması başlatılır, bir hidrolik sistem ile, soyulma işlemi devam ettirilip yüksek basınç kazandırılmış su yardımıyla kabuğun odun gövdesinden ayrılması sağlanır. Tüm bu işlemler yanında, selüloz üretim tesislerinde, tamburlu kabuk soyma makineleri kullanılmaktadır. Tamburlu kabuk soyucu ekipmanından çıkan, kabuklarından ayrılmış tomruklar bir sonraki işlem olan yongalama işlemine alınır (Gürün, 2019).

Yongalama işlemi, kimyasal selüloz hamuru üretiminde, çözeltinin oduna nüfusunu kolaylaştırmak ve etkinliğini arttırmak için uygulanır (Tozluoğlu, 2007; Bülbül, 2009). Selüloz üretiminde, Şekil 2.11'de gösterildiği gibi, rafinör kullanılan mekanik hamur üretimi işleminde, rafinöre uygun şekilde yonga beslemesi yapılması, su ve buharın odun hammaddesine yeterli etkinlikte nüfus etmesi için de odunun yonga haline getirilmesi önemli bir işlemdir (Karataş, 2013; Kuştaş, 2014). Genel olarak, kimyasal veya bir mekanik odun hamuru üretimi olan rafinörde kullanılacak yonga boyutlarının 3 mm kalınlık ve 13 ile 20 mm uzunlukta olmaları tercih edilir (Kazaskeroğlu, 2012).

(a)



(b)



Şekil 2.11. Tomrukların genel yonga boyutu (a) ve yongalanması (b) işlemi

Belirli boyutlara getirilen kum, yonga, toprak, taş, metal, plastik gibi safsızlıklarından ayıklanması ve temizlenmesi için, eleme, metal tutucu gibi bir sıra işleme tabii tutulur (Keşmer, 2013; Altunbaş, 2018). Odunsu olmayan safsızlıklar, selüloz üretimi sırasında, özellikle vanalar, pompalar ve rafinörlerde aşınma ve ekipmanların hasar görmelerine yol açabilirler. Bu sebeple, üretim sisteminden uzaklaştırılması oldukça önemlidir (Kazaskeroğlu, 2012; Karataş, 2013).

Safsızlıklarından uzaklaştırılan yongalar, hamur üretimine yani pişirme işlemine alınabilmesi için uygun boyutlarda olması, uygulanan kimyasal işlemlerin etkinliği için önemlidir (Ataç, 2009; Aytekin, 2011). Bu sebeple, arındırmadan sonra eleme işlemine tabii tutulara boyutlandırılır (Tozluoğlu, 2007; Yurdakurban, 2016).

Selüloz üretiminde kullanılacak yongalar, bir dizi işlemden geçtikten sonra, hamur pişirme kazanlarına sürekli beslenebilmeleri için, üretim sisteminde duraklama durumlarının oluşmaması amacıyla, Şekil 2.12'de gösterildiği gibi, ambar, silo gibi kapalı ortamlarda veya açık alanlarda depolanırlar (Okan, 2010; Şahin, 2012). Çeşitli işlemlerden geçirilen ve depolanan yongalar, selüloz üretiminde kullanılırlar. Yongalardan selüloz eldesi için, yongalara temel olarak, mekanik (taşlı veya rafinatör sistemleri kullanılan yöntemler gibi) ve kimyasal işlemler (soda, kraft, sülfit gibi) uygulanmaktadır (Gürün, 2019; Hatıl, 2019).

(a)  (b) 

Şekil 2.12. Yongaların (a) ve açık alanda (b) depolanması

Mekanik işlemler, odunun mekanik olarak öğütülerek "öğütülmüş odun hamuru" haline getirilmesi işlemi olarak tanımlanmaktadır. Bu işlem, kimyasal gerektirmez ama beraberinde de lignin, selüloz ile birlikte olmasına neden olur. Kâğıt üretiminde, kullanılan selüloz kaynağının hücre duvarlarında bulunan lignin, nitelikli kâğıt üretiminde kullanılacak selüloz üretimi için pek tercih edilmez ve selüloz üretimi için de bir yan üründür.

Lignin içeren selülozlar, genellikle 2. veya 3. kalite ürünlerinin yapımında (gazete kâğıdı gibi) kullanılmaktadır. Lignin kâğıtta bulunması ile, zamanla bozunması sonucu ürünün renginin değişmesi ve ürünün ömrünün kısalmasına neden olur. Bu sebeple, selüloz kaynağı olarak kullanılan odun veya bitkilerden, lignin uzaklaştırılması amacıyla, kimyasal yöntemlerden biri olan, Kraft yöntemi kullanılmaktadır (Kuştaş, 2014).

Kimyasal olarak parçalanmış kâğıt hamuru "kimyasal hamur" olarak adlandırılmaktadır. Selüloz kaynağı odun veya bitkinin, çeşitli kimyasallar ile bir hamur haline getirilmesindeki temel sebep, daha kaliteli kâğıt ürünleri üretiminde yüksek saflıkta selüloz kaynağı oluşturulması, ortamdan ligninin parçalanıp, çözülmesi ve uzaklaştırılması esasına dayanmaktadır (Yurdakurban, 2016).

Bu işlem için, genellikle, sülfat, sülfit ve alkali çözeltiler kullanılırken, bu kimyasallar hem lignini çözülerek ortamdan uzaklaştırması hem de uygun maliyetli kimyasallar olmaları sebebiyle üretim maliyetlerini de olumlu yönde etkilemektedir. Böylelikle, selüloz lifleri zarar görmeden, hücreler yumuşayarak, yüksek kalitede hamur yapımına elverişli selüloz üretimi olanaklı olmaktadır. Daha beyaz, parlak, sağlam ve ışığa dayanıklı kâğıt ürünleri üretilebilmektedir (Gürün, 2019).

Selülozun kimyasal yöntemle üretiminde, odun yongasından ve yıllık bitki sap ve yonlarından lignin uzaklaştırılması (delignifikasyon), temel olarak üç aşamada meydana gelmektedir. İlk aşama, delignifiasyonun başlangıç aşamasıdır ve lignini çözmek için gerekli kimyasalların yonga içerisine girerek lignini parçalamaya başladığı evredir. Bu evrede, lignoselülozik bileşenlerden lignin uzaklaştırılma miktarı düşüktür. İkinci aşama ise, odun yongasında delignifasyon tepkimesinin hızlandığı ve lignoselülozik bileşenlerin yüksek oranda, yongadan çözelti (kimyasal) ortamına geçtiği bir aşamadır (Gürün, 2019). Delignifikasyon işlemin sonuna doğru da orta lameldeki lignin tükendiğinden lifler mekanik güce ihtiyaç duymadan serbest hale geçme eğilimindedir. Üçüncü aşamada ise, odun yongasından lignin uzaklaştırılmasının hızı giderek azalır. Pişirme işlemi tamamlandığında, yongaların, özellikle kalın yongaların merkezide pişerek hamura dönüşmemiş odunsu kısımlar kalabilmektedir. Bu kısımlar, pişirme kazanında bir eleğe alınarak, süzülerek ayrılır ve süzüntü elek artığı olarak adlandırılır (Hatıl, 2019).

Pişirme işlemi süresinin arttırılması ile hücre çeperindeki daha fazla ligninin uzaklaştırılması mümkün olabilmektedir. Fakat, pişirmede kullanılan kimyasalların bir süre sonra bozunarak, selüloz ve hemiselüloz kısımlarını da bozmaya başlarlar. Selüloz molekülleri de fazla süre ve aşırı kimyasal maruziyeti ile, zincir bozulmaları ve tahribi oluşur. Bu sebeple, selüloz hamurunun sağlamlık özelliklerini korumak amacıyla, pişirme süresinin en uygun sürelerde ayarlanması önemlidir (Karataş, 2013; Kuştaş, 2014). Kimyasal yöntemde, alkali kimyasalların kullanılması ile selüloz üreten ilk fabrikalar, yaklaşık olarak benzer yıllarda geliştirilen sülfit yöntemi ile bir rekabet içindeydiler. Sülfit yöntemi ile üretilen selülozların kullandığı kağıtların açık renkte, daha sağlam ve daha ucuza üretildikleri bilinmekteydi. Bu sebeple, soda yöntemiyle üretim yapan fabrikalar, üretim süreçlerinde düşük oranda Sodyum sülfit kullanımına başlayarak yapraklı ağaç odunlarını ve yıllık bitkileri işlemiş, ürettikleri selülozların kalitesini biraz daha arttırmışlardı. II. Dünya Savaşı sonrası, modern geri kazanma fırınlarının geliştirilmesi ile Klordioksit'in keşfi, sülfat yöntemiyle çalışan fabrikaların sayısı ve üretim kapasitelerini arttırmıştır (Kazaskeroğlu, 2012). Sülfat yöntemiyle, çoğu odun türleri, selüloz üretimine hammadde olarak değerlendirilebilmekte, pişirme süresi kısa ve yüksek hamur dayanım özelliklerine ulaşılabilmektedir. Bununla birlikte, atık çözelti adı verilen siyah çözelti içinden de pişirmede kullanılan kimyasalların geri kazanımı kolaydır (Şahin, 2012).

Sülfat yöntemi, ilk olarak, 1879 yılında, Alman bir kimyager olan Dahl tarafından geliştirilmiştir. Dahl, soda yönteminde, sodyum karbonatın sodyum sülfat ile yer değiştirebildiğini ve böylelikle selüloz üretimi sırasında alkali kaynağı kullanımında Sodyum sülfatın sülfüre indirgendiğini keşfetmiştir. Bu yöntem ile elde edilen selülozların daha iyi fiziksel dayanım gösterdiği görülmüş ve sebeple, bu yönteme Almanca'da "sağlam" anlamına gelen "kraft" adı verilmiştir (Tozluoğlu, 2007; Ataç, 2009; Bülbül, 2009). Kâğıt üretimi literatüründe, kraft yöntemine sülfat yöntemi de denilmektedir. Bu işleme sülfat yöntemi denilmesindeki temel sebep, pişirme çözeltisinin geri kazanılması esnasında Sodyum sülfatın, Sodyum sülfüre indirgenmesidir. Bu yöntemde, Sodyum sülfür (Na_2S) ve Sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmakta olup, Sodyum sülfür, ligninin uzaklaştırılmasını kolaylaştırmaktadır. Kraft kâğıt hamuru koyu renkli ve son derece dayanıklı bir kâğıt ürünüdür. Pişirme kazanı içerisine koyulan yongaların 160-170 °C sıcaklık altında pişirme çözeltisi ile muamelesi, modern pişirme kazanları kullanılarak gerçekleştirilir (Bülbül, 2009).

Kraft yönteminde, yongaların kimyasallarla pişirilmesi sırasında, odun yapısındaki ligninin büyük bir kısmı uzaklaştırılsa da safsızlıklarından arındırılmış, temiz ve açık renkli bir hamur elde etmek oldukça güçtür. Açık renkli ve temiz bir selüloz elde etmek için, ağartma işlemi uygulanması oldukça önemlidir (Ataç, 2009; Bülbül, 2009). Bu işlem için, tek bir ağartıcı kullanılarak selülozun bozunmadan tüm kimyasal yapılarının oksitlenmesi ile renginin açılması pek mümkün değildir. Bu sebeple, kraft yöntemi ile elde edilen selülozun ağartılması için birçok kademede işlemler uygulanır (Okan, 2010; Karataş, 2013).

Çok kademeli ağartma işleminde, selülozdaki kalan lignin oksitlenmesi, çözülmesi ve rengin açılması, kullanılan kimyasallara ve etkinliğine bağlıdır. Genellikle, klorlu ağartıcılar tercih edilir. Klorlu bileşikler, ligninin aromatik halkalı yapısı ile tepkimeye girerek bir oksidasyon maddesi oluştururlar. Oksijen delignifikasyonu ile, selülozdaki kalıntı ligninin oranı belli bir oradan azaltılır. Bununla birlikte, Sodyum hipoklorit (NaClO), Sodyum hidroksit (NaOH), Klordioksit (ClO_2), Ozon (O_3), Hidrojen peroksit (H_2O_2)'de kullanılmaktadır (Altunbaş, 2018).

2.3.2. Kâğıt Üretimi

Kâğıt, içerisinde büyük oranda selüloz içeren, beraberinde üretilecek kâğıdın özelliklerine göre de ilave edilmiş farklı nitelikte kimyasallar ve katkıları bulunduran bir kâğıt hamuru oluşturularak üretilmektedir. Günümüzde, kâğıt üretimi için, kâğıt hamurlarının büyük bir çoğunluğu; yaklaşık %90-95'i odundan elde edilen selülozların kullanılması ile hazırlanmaktadır (Bierman, 1996). Bunun yanı sıra, kâğıt üretiminde birincil selüloz kullanım maliyetlerinin düşürülmesi amacıyla, atık kâğıt ürünlerinden geri dönüştürülmüş, mürekkebi alınarak belirli işlemlerden geçirilmiş ikincil sınıf selülozlarda, birincil sınıf selülozların kullanımı yanında, kâğıt hamuru içerisinde, belli bir oranda kullanılabilmektedir (Mustak, 2019). Kâğıt üretiminde, %100 kraft ağartılmış selüloz kullanılabileceği gibi, atık kağıtların da mürekkebi giderilmek suretiyle, belli bir oranda saf selüloz kullanımına dahil edilebilir (Boufi ve diğ., 2016). Bu gibi harmanlarda, üretilmesi planlanan kâğıt ürünün özelliklerinden çok uzaklaşmadan, üretim maliyetlerini biraz düşürmek mümkün olabilmektedir (Dong ve diğ., 2008; Gharehkhani ve diğ., 2015).

Kâğıt üretiminde, öncelikle, dış saha da balyalar halinde istiflenmiş selülozlar, fabrika selüloz besleme kısmına alınır. Selüloz balyaları, hamur hazırlama ünitesinde, kısa lif ve uzun lif yapılarına göre sınıflandırılır. Selüloz hamuru hazırlamasında, uzun lif ve kısa lif yapısına göre, besleme hatları ayrı ayrı bulunmaktadır. Selüloz balyaları, çelik teller ile sıkıca sarılı durumdadırlar. Üretim hattına verilmeden önce, bu teller kesilerek besleme hatlarına sadece selüloz tabakaları halinde verilmektedir (Ayata, 2008).

Kâğıt üretiminde ilk aşama, selülozun su ile açılması işlemidir. Bu işlem, liflendirici (hidropulper) adı verilen bir kısımda gerçekleştirilir. Bu kısımda, üretimi yapılacak kâğıt türüne göre, uzun lif veya kısa lif yapıda selüloz veya her ikisinden belirli oranlarda karışım olacak şekilde bir selüloz harmanı yapılır. Hazırlanan harmanın genellikle belirli bir kesafette olması istenir. Kesafet, su içerisindeki lif miktarın yüzde biriminde ifade edilmesinde kullanılan bir ifadedir. Ayrıca bu kısımda, selülozun su ile açılması esnasında çeşitli kimyasallar ve katkılar da eklenir (Keşmer, 2013). Hazırlanan harman, hamur stok silolarına alınır. Bu silolarda, belirli kesafette ayarlanan selüloz hamurları, üretimi sürekli besleyecek şekilde stok halinde tutulur. Hamur stok silolarında, birer adet karıştırıcı bulunmaktadır. Bu karıştırıcılar, pompanın selüloz hamurunu bir sonraki üretim aşamasına rahatça iletebilmesi için, karışımı homojen tutmaya yardımcı olurlar.

Ayrıca, hamur stok silolarının çıkış hatlarında, kesafet ayarlatıcı ekipmanlar mevcut olup, hamur kesafetinin sürekli kontrol altında tutulması ve istenilen kesafette üretimin yapılabilmesini sağlanmaktadır (Aytekin, 2011).

Selüloz hamuru, kâğıt yapım makinesine beslenmeden önce, su ortamında açma, karıştırma ve rafinasyon işlemine tabii tutulur. Bu işlem için, öğütücüler (rafinörler) kullanılmaktadır. Kâğıdın fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde en önemli basamak olan öğütme, selüloz liflerinin saçaklanması ve istenilen dayanım özelliklerinin elde edilmesi için selüloz liflerinin birbiri ile etkileşimlerinin arttırılması amacıyla yapılır. Genel olarak, kâğıdın dayanıklılığı, içerdiği lif uzunluğu ve liflerin yeteri kadar saçaklanmasına bağlıdır. Selüloz liflerinin saçaklanması, hücre çeperi şişmeden meydana gelmemektedir. Bu sebeple, rafinasyon işleminin birincil işlevi, lif çeperinin en dış katmanını yırtarak su girişini sağlamak ve selüloz liflerini ezerek daha esnek hale getirmesini sağlamaktır. Böylece, selülozik lifler, kâğıdın kurutulması aşamasında yüzey gerilimi kuvvetleri ile daha kolay bir araya gelir.

Kâğıt üretiminde harman adı verilen, kısa ve uzun lif yapılı selülozlar bir arada, istenilen kâğıt ürününü özelliklerine göre farklı oranlarda kullanılır. Bu selüloz lifleri için ayrı ayrı öğütücüler kullanılır, daha sonrasında, kâğıt makinesine verilmeden önce, katkılarla birlikte harmanlanırlar.

Öğütücülerden geçen kısa ve uzun lif yapıdaki selülozlar, temizleme ve eleme işlemlerinden de geçirilerek kâğıt safihasının oluşması için makineye beslenir. Kâğıt makinesi, elek, pres ve kurutma olmak üzere, temel olarak üç ana kısımdan oluşmaktadır. Kurutma kısmı “yankee silindiri” ve “hood” adı verilen bölümlerden oluşmaktadır.

Yankee silindiri adı verilen kısımda, silindirin iç kısmına basınçlı buhar verilir ve selüloz matrisin silindir üzerine yapışarak hareket etmesi ve hareket eden silindirin tam bir turunu tamamlamasına kadar matrisin kurutulması sağlanır. Silindir yüzeyinde kuruyan ve yapışık halde olan kâğıt, bir raspa ile silindirden kazınır. Silindir yüzeyinden kazınan kâğıt bir sarıcıya aktarılır. Sarıcıda bir bobine sarılan kâğıt, ebatlama, paketleme gibi işlemlerden sonra nihai ürüne dönüştürülür (Ayata, 2008).

2.4. Kâğıt Üretiminde Dolgu Maddesi Kullanımı ve Diğer Yardımcı Katkılar

2.4.1. Dolgu Maddesi Kullanımı

Kâğıt özelliklerini iyileştirmek veya geliştirmek üzere selüloz lif keçesine "dolgu maddeleri" adı verilen katkılar eklenir. Dolgu maddeleri, kâğıt dokusundaki boşluklara yerleşerek kâğıdın özgül ağırlığını arttırırlar (Song ve diğ., 2009; Gamelas ve diğ., 2011). Buna ek olarak, dolgu maddeleri, kâğıt yüzeyinin istenilen pürüzsüzlükte olmasını sağlayarak kâğıdın kalınlık özelliklerini de kontrol etmede yardımcı olurlar. (Gaudreault ve diğ., 2015; Yang ve diğ., 2017; Engin ve Atik, 2018).

Kâğıt endüstrisinde dolgu maddeleri, maliyet ve enerji düşüşü sağlamak ve buna ek olarak, kâğıt optik özelikleri (ISO Parlaklık, opaklık gibi), şekillenebilirlik, baskı (pürüzsüzlük, boya adsorpsiyonu gibi), boyut kararlılığı, görünüm gibi özellikleri iyileştirmek amacıyla kullanılmaktadırlar (Dong ve diğ., 2008; Koivuen ve diğ., 2009; Chen ve diğ., 2014; Huang ve diğ., 2014). Bu amaçların dışında özellikli uygulamalar olarak kabul edilen deodorant kâğıt (Tsuru ve diğ., 1997), antimikrobiyal kâğıt (Pan ve diğ., 2016; Tsai ve diğ., 2017; Tanpihai ve diğ., 2020), antibakteriyel kâğıt (Wang ve diğ., 2013; Booshehri ve diğ., 2015; Zemljic ve diğ., 2017; Wu ve diğ., 2018; Tanpichai ve diğ., 2020; Xu ve diğ., 2020), alev geciktirici kâğıt (Withiam ve diğ., 1989; Wang ve diğ., 2017a, b, c) ve manyetik kâğıt (Marchessault ve diğ., 1992; Zakaria ve diğ., 2004) üretimlerinde de dolgu maddeleri kullanımına yer verilmiştir.

Birçok kâğıt türü için, dolgu maddeleri, kâğıt üretiminde kâğıt hamurlarında selüloz tüketimini azaltmaya yardımcı ikinci en önemli girdi olarak karşımıza çıkmaktadır. Selüloz tüketimin azaltılmasının yanında, dolgu maddesinin düşük maliyetine ve kâğıt yapımı işlemi sırasında meydana gelen enerji tasarrufuna bağlı olarak oluşan maliyet tasarrufu, özellikle kâğıt yapımının (drenaj, presleme ve buharlaştırma (kurutma)) bir susuzlaştırma süreci olduğu düşünülürse, kâğıt hamurundaki katı içeriğinin yani dolgu maddesinin artışı ile tam tersi oranda su çekme kabiliyeti, yüksek selüloz oranın azaltılması, buna ek olarak, kurutma hızının iyileştirilmesi ve kurutmanın enerji maliyetini düşüşü ile doğrudan ilişkili olacağı literatürde raporlanmıştır (Chen ve diğ., 2005; Subramanian ve diğ., 2007; Dong ve diğ., 2008; Ritonga ve diğ., 2022).

Bu kapsamda, kâğıt ürünlerinde özellikle yazı kâğıtlarında dolgu maddeleri uzun bir süredir kullanılmaktadır. Çeşitli avantaj ve dezavantajlarına göre, kâğıt endüstrisinde kullanılan dolgu maddeleri organik ve inorganik olarak iki gruba ayrılmaktadır. Organik dolgu maddeleri de kendi içinde iki gruba ayrılırlar; içi boş mikro küreler ve gözenekli olanlar olmak üzere. Kâğıt üretiminde bu tip dolgu maddeleri, yüksek fiyatları ve özel uygulamalarda tercih edilmeleri sebebiyle pek tercih edilmezler. Geleneksel dolgu maddelerinin yanında mikro boyutta organik dolgu maddelerinin kâğıt endüstrisinde kullanımı üzerine yapılan çalışmalarda vardır (Koivuen ve diğ., 2009; Gaudreault ve diğ., 2015; Engin ve diğ., 2021a, b, c). Kâğıt endüstrisinde en çok kullanılan dolgu maddeleri inorganik dolgu maddeleridir. Bunlar içinde en çok kullanılanları; KK, ÇKK, kil veya kaolin kil, Titanyum dioksit ve talk tozu (Hidratlamış Magnezyum Silikat) olarak sıralanabilir.

2.4.2. Diğer Yardımcı Katkılar

Kâğıt üretiminde, selüloz ve dolgu maddesi kullanımı dışında, istenilen özelliklerde kâğıt ürünleri üretebilmek amacıyla, çeşitli kimyasallar ve katkı maddeleri de kullanılmaktadır.

Pigmentler, nihai ürüne renk vermek için kâğıt hamuruna eklenen, suda çözünür kâğıt katkı maddeleridir. Lif yüzeylerinde emilerek renklerini kâğıt liflerine verir ve görsellik sağlarlar. Kâğıt lifleri ile etkileşimine bağlı olarak asidik, bazik ve direkt olmak üzere üç tip boyar madde tipi kullanılmaktadır (Bajpai, 2018).

Optik parlatıcılar, kâğıdı parlatmak için kullanılan bir diğer kâğıt katkı maddelerindendir. Renksizdirler ve görünmez UV ışığını daha düşük enerjili görünür ışığa, özellikle de kâğıdın doğal sarılığını maskeleyen mavi ışığa dönüştürürler (Bierman, 1996).

Tutkallama maddeleri, kâğıdın selüloz matrisini daha hidrofobik hale getirerek kâğıt tabakalarındaki dolgu maddeleri, liflerin susuzlaştırılmasını ve tutulmasını sağlayarak su, mürekkep, meyve suyu, zeytinyağı, süt, gibi sıvıların selüloz tabakalarına geçişini geciktiren ya da engelleyen kimyasal maddelerdir. Alkil Süksinik Anhidrit (ASA), Alkil Keten Dimer (AKD) ve reçineler bu amaçla kullanılan bazı iç tutkallama maddeleridir (Holik, 2006).

Kâğıt üretiminde, kuru dayanım arttırıcı katkı maddeleri olarak farklı sakızlar ve sentetik polimerler kullanılmaktadır. Poliakrilamidler (PA), hidrojen bağı ile kâğıtların kuru dayanımını arttırmak için kullanılırlar. Bunun dışında, nişasta, guar sakızı, karboksimetil selüloz (KMS), Metil Selüloz gibi kimyasal maddelerde kullanılmaktadır. Yaş dayanım ise kâğıdı bir arada tutan selüloz lifi ağının, kâğıt ıslakken yırtılma kuvvetine ne kadar iyi direnebileceğinin bir ölçüsüdür ve bu dayanımı iyileştirmek için Üre-Formaldehit (UF), Melamin-Formaldehit (MF), Poliamid-Epiklorohidrin (PAE) reçineleri ile ASA, AKD gibi kimyasal maddeler kullanılmaktadır (Lee ve diğ., 2015).

Tutunum arttırıcılar, kâğıt hamuruna eklenen, selüloz lifleri gibi ince taneciklerin kâğıt tabakaları oluşumu sırasında bir arada tutulmasını sağlayan, verimliliğini artıran çok yüksek molekül ağırlıklı, suda çözünür polimerler olarak tanımlanabilir (örneğin; anyonik PA). Drenaj artırıcılar ise, kâğıt hamuru içerisindeki suyun, kâğıt üretim sisteminden uzaklaştırılmasını hızlandıran ve filtrasyonunu iyileştiren kimyasal maddelerdir (Hubbe ve diğ., 2009; Diab ve diğ., 2015).

Düzenleme yardımcıları, kâğıt hamuru içerisinde selüloz liflerinin daha düzgün dağılmasına sağlayan kâğıt katkı maddeleridir. En iyi düzenleme yardımcıları, ultra yüksek moleküler ağırlıklı lineer, suda çözünür polielektrolitlerdir (örneğin; anyonik PA). Köpük kesiciler, kâğıt hamurundan kâğıt tabakaları oluşumuna kadar olan sürede oluşabilecek köpürmeleri engellemek amacıyla kullanılırlar (Bajpai, 2018). Su temelli kâğıt hamuru ve kâğıt üretiminde mikroorganizmalar, özellikle bakteri ve mantarlar, üretim hatlarında büyüyerek proteinler ve polisakkaritlerden oluşan balçıkların oluşmasına neden olabilmektedir. Bu yapılar, makine ekipmanlarında tıkanmalar, kâğıt yapısında çukurlaşma, delikler ve hatta selüloz ağı yapısında kırılmalara yol açabilirler. Bu durumları azaltmak ve önüne geçmek için kâğıt hamurlarında belli oranlarda biyositler kullanılmaktadır (Bierman, 1996; Ullah, 2011; Bajpai, 2018).

2.5. Kâğıt Üretiminde Dolgu Maddesi Kullanımına Yönelik Yüzey İşlemleri

Kâğıt üretiminde, selülozdan sonra, dolgu maddesi kullanımı, selüloz liflerinin kullanımı azaltarak hem maliyet avantajı sağlaması hem de ürün kalitesini iyileştirmesi (dayanım, optik özellikler gibi) amacıyla önemli bir katkı sunarken, dolgu maddesinin kâğıt hamuru içerisinde, selüloz lifleri ile uyumlu olması ve lif yüzeyinde tutunması da önemli çalışma

alanlarından biridir (Gamelas ve diğ., 2011). Dolgu maddesinin arttırılması ile kâğıdın ISO Parlaklık, opaklık, pürüzsüzlük, yazdırılabilirlik gibi birtakım özellikleri iyileşme gösterse de artan dolgu maddesi ile selüloz lifleri arası etkileşimler (lifler arası hidrojen bağları) azalmakta ve bunun sonucu olarak da kâğıt dayanım değerlerinde azalmalar gözlenmektedir (He ve diğ., 2016a, b; Hubbe ve Gill, 2016) Uzun yıllardır, araştırmacılar tarafından, bu sorunu aşmak için önerilen yaklaşımlardan biri de dolgu maddesinin yüzeyini çeşitli bileşikler ve karmaşık ajanlar ile işlenmesidir. Bilindiği üzere, yüzey işleme tekniği, maddelerin işlevselliğini geliştirmek için uygulanan önemli bir tekniktir (Mousavipazhouh ve diğ., 2018). Bu teknikle, kâğıdın ana bileşeni selüloz lifleri ile uyumlu dolgu maddesi elde edilirken aynı zamanda kâğıdın ISO Parlaklık, opaklık, dayanım, gramaj, pürüzlülük gibi özelliklerinin de geliştirilmesi sağlanabilmektedir (Sabah ve Erkan, 2004; Subramanian ve diğ., 2007).

Dolgu maddeleri yüzeyleri, bazı asitlerle (oleik asitler, alüminyum tuzları, kalsiyum şelatlayıcı ajanlar, Fosforik asit gibi) veya doğal polimerler ve türevleri ile (nişasta ve türevleri (katyonik nişasta), selüloz ve türevleri (KMS, Kuaterner Amonyum KMS), Kitin veya Kİ ve türevleri (karboksimetil Kİ), Ksantan sakızı, anyonik Guar sakızı, suda çözülebilir sentetik polimerler (PA, Vinil Alkol polimerler, katyonik Melamin-Formaldehit reçinesi, Poliamino amid gibi), yüzey aktifler ve polimer lateksler ile işlenerek kâğıt üretiminde kullanılabilmektedir.

Özellikle, yazı kâğıtlarında dolgu maddesi olarak tercih edilen ÇKK ise organik ve inorganik bileşiklerle yüzey işlemlerine tabii tutulmaktadır. Bu kapsamda, literatürde, selüloz ve türevleri, hemiselüloz ve türevleri, nişasta ve türevleri, kitosan ve türevleri ksantan ve guar sakızı, silika, çeşitli polimerler (Koivuen ve diğ., 2009; Shen ve diğ., 2009c; Shen ve diğ., 2011; Chen ve diğ., 2014; Huang ve diğ., 2015; Hubbe ve Gill, 2016) ve polisakkaritler ile yüzeyi işlenmiş ÇKK (YİÇKK) dolgu maddelerine rastlamak mümkündür. Bunun yanı sıra, kalsiyum şelatlayıcılar, zayıf asitler, alüminyum tuzları, fosforik asit, yağ asitleri gibi inorganik bileşiklerle yapılan yüzey işlemleri de mevcuttur (Song ve diğ., 2009; Shen ve diğ., 2010a, b, 2011; Huang ve diğ., 2013). Genellikle çözelti ortamında, karıştırma, ısıtma, süzme, durulama, kurutma gibi bir seri yöntemle hazırlanan, işlenen dolgu maddeleri, temel olarak, dolgu maddesi yüzeyine, selüloz lifleri ile uyumu ve tutunumu arttıracak bir veya birkaç bileşiğin kompleks haliyle çöktürülmesi

yani adsorpsiyonu ile yüzeylerinde çeşitli değişiklikler yapılır. Literatürde, ÇKK yüzeyi yine benzer tekniklerle işlenerek kâğıt hamuru içerisinde dolgu maddesi olarak kullanılmıştır.

Mousavipazhouh ve diğ. (2018), yapmış oldukları bir çalışmada, selüloz lifleri ile benzer yapıda olan, doğal bir biyopolimer KSM'nin ÇKK yüzeyine enkapsülasyonunu, belli konsantrasyonda hazırlanan çözeltilerin, belli bir sırada, belirlenen miktarda, yine belirlenen bir karıştırma süresi (15 ve 40 dakika), sıcaklık (60 °C) ve 700 devir ve hızda, yuvarlak tabanlı bir balon içerisinde birleştirmesi, kalan çözeltiyi de bir filtre kâğıdı yardımıyla süzülerek, süzüntünün 4 gün boyunca etüvde kurutulması ile gerçekleştirmişlerdir.

Ghosh ve diğ. (2018), yapmış oldukları bir çalışmada, KS'ın ÇKK yüzeyine adsorpsiyonunu yine çözelti ortamında çalışmış, yüzey işlemine etkisi olabileceğini düşündüğü farklı sıcaklık, temas süresi, pH, çöktürücü (katyonik Poliakrilamid (KPA), Polialüminyum Klorür (PAK) konsantrasyonu gibi kritik parametreleri, hazırlanan çözeltilerin adsorplanmayan (berrak) kısımlarının Karbon elementel analizini tayini ile, birim ÇKK yüzeyine tutunan maksimum KS ve uygun yardımcı bileşen miktarını belirleyerek karakterizasyon testleri ile de raporlamışlardır.

Lourenço ve diğ. (2015), yapmış oldukları bir çalışmada, ÇKK yüzeyini, bir seri çözelti ile işleyerek tabaka-tabaka kaplama yöntemiyle, birkaç farklı katmanda kaplamış ve yapmış oldukları yüzey işlemini Zeta potansiyeli ve dolgu maddesi içeriği gibi karakterizasyon teknikleri ile doğrulamaya çalışmışlardır.

2.6. Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat ve Kâğıt Üretiminde Kullanımı

Yapı olarak KK veya kalsiyum karbonat ($CaCO_3$)/magnezyum karbonat ($MgCO_3$) bileşiklerini bileşik halde bulunduran karbonatlı tortul kayaç ve fosillere genel olarak kireçtaşı veya kalker adı verilir. Bu bileşenler saf olabileceği gibi içerisinde farklı oranlarda kükürt, alüminyum, demir ve silisyum gibi safsızlıklara da rastlanabilir. Kalsiyum, karbonat ve oksijen atomlarının kendi aralarında üç farklı yönde düzenlenmesi ile kimyasal formülü $CaCO_3$ olan bir mineraldir. Kalsit formdaki KK, öğütülüp mikronize boyutlara getirildikten sonra boya, kâğıt, plastik gibi farklı sektörlerde maliyet düşürme,

beyazlık ve diğer kazandırdığı farklı özellikler nedeniyle sıklıkla kullanılan bir dolgu maddesidir (Koltka ve diğ., 2012; Chen ve diğ., 2014). Kâğıt üretiminde dolgu maddesi olarak ÇKK kullanımı sayesinde elde edilen ürünün opaklığı, suya karşı dayanımı ve beyazlık değerleri de iyileşmektedir. Rombohedral veya kübik kristallerden oluşan ÇKK, taneciklerin ışığı daha iyi yansıtması sebebiyle, iğne uçlu aragonit ve vaterit kristal formdakilere göre daha çok tercih edilmektedir. ÇKK dolgu maddesi ise, saflaştırılmış, rafine veya sentetik KK anlamına gelmektedir. ÇKK üretim tekniği, farklı şekillerde kristallerin oluşmasına (skalenohedral, rombohedral, prizmatik, ortorombik) izin vermektedir (Kılıç, 2015; Kıllı, 2017).

Tane şekillerinin biçimlendirilmesi, tepkime süresi, sıcaklık, karıştırma veya çalkalanma devri, basınç, karbondioksit ilave oranı ile mümkün olmaktadır (Dong ve diğ., 2008; Koltka ve diğ., 2012; Gaudreault ve diğ., 2015; Kuperkar, 2018). ÇKK, kararlı bir üretim tekniği ile üretilebilmesi ile ince başlangıç tane boyutuna sahip olması, üretimi sırasında kontrol edilebilir tanecik boyutu dağılımına imkân sağlaması, istenilen kristal yapılarda üretilebilmesi, yüzey alanı özelliklerinin değiştirilebilmesi, yüksek $CaCO_3$ içeriğine, beyazlık, parlaklık değerine sahip olması ile düşük safsızlıklar içermesi, diğer yüksek maliyetli dolgu maddeleri yanında kâğıt endüstrisinde tercih edilen önemli bir dolgu maddesi olarak karşımıza çıkmaktadır (Shi ve diğ., 2010; John ve diğ., 2012; Kılıç, 2015; Kıllı, 2017; Charde ve diğ., 2018; Patel ve Kuperkar, 2018). KK ve ÇKK dolgu maddelerinin karşılaştırmalı olarak fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikleri de Tablo 2.1'de özetlenmiştir.

Tablo 2.1. KK ve ÇKK'nın fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikleri

	KK	**ÇKK**
Kimyasal bileşim	$CaCO_3$	$CaCO_3$
Mineralojik bileşim	Kalsit, tebeşir, kireç taşı, mermer	Kalsit, tebeşir, kireç taşı, mermer
Kristal yapı	Romboedrik	Skalenodrik
Yoğunluk (g/cm³)	~ 2,7	~ 2,7
Yüzey alanı (m²/g)	3-4	3-10
Beyazlık (%)	82-92	95-98
Kırılma indeksi	~ 1,58	~ 1,56
Tanecik boyutu aralığı (µm)	1-5	0,2-0,5
Çözünebilirlik	Asidik ortamda	Asidik ortamda
Çözünebilirlik (mg/l)	~ 15	~ 15

Sentetik, bir diğer adı ile çöktürülmüş KK üretiminin çeşitli yöntemleri olması rağmen en çok tercih edilen yöntemlerden biri, saf kireç taşlarının kalsinasyonudur. ÇKK üretim tekniği kısaca üç ana aşamadan oluşmaktadır; kalsinasyon, hidratasyon ve çöktürme. Silisli, düşük kireç taşları belirli sıcaklıkta yakılarak (kalsinasyon) önce kalsiyum oksit (CaO) elde edilir. Daha sonra su ile karıştırılır ve oluşan kireç sütünden bir reaktör içerisinde, belirli bir basınç altında Karbondioksit (CO_2) gazı beslenerek tanecik büyüklüğü (1-3 µm boyutlarında) ve kristal şekli kontrol edilebilen suni, yüksek beyazlık değerinde saf kalsit yani ÇKK kristalleri oluşturulmaktadır. Kireç taşı (kalsit), kireç fırınlarında 950 ile 1000 ℃ sıcaklık aralığında kalsinasyon işlemine tabii tutulur. Kireç (CaO) yapısı, su ile hidrat haline getirilir ve Kalsiyum hidroksit $Ca(OH)_2$ çamuru elde edilir. Bu Kalsiyum hidroksit çamura Karbondioksit gazı verilir. Karbondioksit gazı ile Kalsiyum hidroksit tepkimeye girerek bir çökelti meydana getirir. Bu çökeltiye ÇKK adı verilir. Çöktürülen KK (ÇKK) ürünü filtrelerden geçirilir, yıkanır ve kurutulur. Yüksek saflıkta ve istenilen kristal yapı ve tanecik boyutu dağılımında üretilen ÇKK, toz veya süspansiyon halinde, kâğıt üretimi endüstrisinde dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır (Holik, 2006; Shi ve diğ., 2010; Koltka ve diğ., 2012; Kılıç, 2015).

2.7. Kâğıt Üretiminde ÇKK Kullanımına Yönelik Yüzey İşlemleri

Bu doktora tez çalışmasında, ÇKK yüzeyinin, selüloz lifleri ile uyumlu bir malzeme ile işlenerek, kâğıt hamurunda dolgu maddesi olarak kullanılabilirliği araştırılmaktadır. Bu nedenle, literatürde ÇKK'ın farklı bileşenlerle yüzey işlemi ile kâğıt ürününde kullanıldığı çalışmalar incelenerek aşağıda özetlenmiştir.

Zhao ve diğ. (2006), yapmış oldukları bir çalışmada, mısır ve patatesten elde ettikleri nişastayı, geleneksel yöntemlerden (ticari, tamamı pişirilmiş nişasta) farklı olarak, karıştırma, susuzlaştırma, pişirme, öğütme ve ayırma gibi işlemleri uygulayarak jel haline getirdikleri çalışmalarında, kâğıt üretiminde kullanmak üzere; ÇKK dolgu maddesi yüzeyini kaplamışlardır. "TAPPI T 419 om-2 Starch in Paper" yöntemi ve dolgu maddesi yüzey morfolojisini görüntülemek için kullandıkları optik mikroskop ile karakterize etmişlerdir. Hazırlanan YİÇKK dolgu maddelerinden tanecik boyutu dağılımı ve çözünürlük (suda, kütlece yüzde) değerleri belirlenmiştir. YİÇKK kullanımı ile elde ettikleri kâğıt örneklerinin dayanım (çekme, yırtılma ve katlama) ve optik özellik (ISO Parlaklık ve opaklık) değerleri ölçülmüştür. Farklı dolgu maddesi içeriğinde (%5 ile %20

arasında) hazırlanan kâğıt örneklerinin, geleneksel yöntemle hazırlanan ve YİÇKK içeren kâğıt örneklerine kıyasla, artan dolgu maddesi oranıyla daha iyi dayanım değerleri sergilediği, optik özelliklerin önemli oranda değişmediği, ISO Parlaklık değerinin opaklık değerine kıyasla daha iyi olduğu belirlenmiştir. Çalışmada, ÇKK dolgu maddesinin kâğıt üretim endüstrisinde etkin olarak kullanılabilmesi amacıyla, ham nişastanın düşük maliyete sahip olmasının bir avantaj olduğu vurgulanmış ve ÇKK yüzey işleminde uygulanabilecek alternatif yüzey işleme potansiyelinin olduğu raporlanmıştır.

Shen ve diğ. (2010a), yapmış oldukları bir çalışmada, kâğıt hamurunda kullanmak üzere, ÇKK dolgu maddesi yüzeyini, selüloz lifleri ile uyumlu ve yapısal olarak da benzer karbohidrat polimerlerden biri KMS ile çöktürücü ajan kâğıtçı şapı (Alüminyum sülfat) eşliğinde enkapsülasyon/kaplama metoduyla işleyerek, hazırladıkları yüzeyi işlenmiş yeni nesil dolgu maddesinin kağıdın optik ve dayanım özelikleri üzerine etkisini incelemişlerdir. ÇKK yüzey işleminde, uygun kâğıtçı şapı dozajı, farklı kâğıtçı şapı çözelti derişimlerinde (%0 ile %22 arasında) hazırlanmış YİÇKK sulu çözeltilerinin türbidimetrik (bulanıklık/berraklık) gözlemleri ve bu oranlardan hazırlanan YİÇKK katkılı kâğıt örneklerinin karakterizasyon testleri ile özellikleri belirlenmiştir. Çalışmada, dolgu maddesi etkisi, çekme, patlama, yırtılma dayanımı ile ISO Parlaklık, opaklık, hava geçirgenliği ve yoğunluk değerleri ölçümleri ile incelenmiştir. Türbidimetrik analiz ile KMS-ÇKK çözeltisinde, YİÇKK yüzeyinde en iyi KMS tutunumunun bir yorumu olarak, en berrak sulu çözeltinin %12 kâğıtçı şapı dozajı ile hazırlanan KMS-ÇKK çözeltisinde gözlemlendiği, kâğıt lifleri üzerinde YİÇKK tutunumunun da yine en yüksek bu oranda gerçekleştiği yorumlanmıştır. Dolgu maddesinin kuru ağırlığının %4'üne denk gelen oranda KMS ile YİÇKK'nın (kâğıt hamuru ve dolgu maddesinin toplam kuru ağırlığı üzerinden) kâğıt hamurunda %20 olarak kullanılması hedeflenmiş, bu kapsamda hazırlanan kâğıt örneklerinin, ÇKK katkılı kâğıt örneklerine göre, ISO Parlaklık ve opaklık değerlerinde iyileşme, çekme dayanımı, patlama ve yırtılma dayanımı değerlerinde ise önemli bir değişim gözlemlenmediği raporlanmıştır. Artan dolgu maddesi ile kâğıt örneklerinin hava geçirgenliği değerlerinde artış olduğu, bu durum lifler arasına konumlanan dolgu maddelerinin hava geçişine pozitif katkı sağladığı şeklinde açıklanmıştır. YİÇKK dolgu maddesinin XPS karakterizasyon tekniği analizinde, malzeme yüzeyinin KMS-Al(III) karışımıyla kaplandığı, bu durumun da hem dolgu hem de hazırlanan kâğıt örneklerinin SEM görüntüleri ile uyumlu olduğu yorumlanmıştır.

Gamelas ve diğ. (2011), yapmış oldukları bir çalışmada, sol-gel metodu yardımıyla, alkali koşullar altında, su-etanol karışımında Tetraetil ortosilikat'ın (Silika öncüsü) hidrolizi ile ÇKK yüzeyine silikanın tutunumu sağlamış, yapmış oldukları Termogravimetrik analiz ile de belirlenen silikat içeriğinin %4 ile %25 arasında değiştiği, silikanın ÇKK yüzeyine tutunduğunu belirleyerek, sol-gel metodu ile hazırlanan %25'lik silika içeriğine sahip ÇKK dolgu maddelerinin, kâğıt üretiminde yeni bir dolgu maddesi olarak kullanımının mümkün olabileceğini bildirmişlerdir.

Fan ve diğ. (2012), yapmış oldukları bir çalışmada, kâğıt üretim teknolojilerinde dolgu maddelerinin kullanımının, kâğıdın optik özellikleri, baskı yapılabilirlik, şekillenebilirlik, boyut kararlılığı ve görünüm gibi özelliklerinin iyileştirilebilmesi ve buna ilaveten, enerji tasarrufundan kaynaklı maliyet azaltımı sağladığını vurgulamışlardır. Çalışmada, ÇKK yüzeyini, her glikoz monomer biriminde 3 hidroksil grubu bulundurmasıyla, selüloz lifleri ile uyumlu olabilecek nişasta (mısır) ile Sodyum Stearat kullanarak, her iki bileşiği çapraz bağlayacak Sodyum Heksametafosfat (SHMF) ile işleme tabii tutmuştur. Bu kapsamda, nişasta ve Sodyum Stearat'ın, ÇKK yüzeyinde, suda düşük çözünürlüğü ile kolayca kaplanabileceği, SHMF'nin de nişastanın sudaki çözünürlüğünü düşürerek ÇKK yüzeyine kolayca tutunabileceği ifade edilmişlerdir. Hazırlanan YİÇKK dolgu maddesinin morfolojik yapısı (SEM analizi) ve tanecik büyüklüğü dağılımı karakterize edilmiş ve kâğıt özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Çözelti yöntemiyle hazırlanan ÇKK'ın yüzey işleminde, öncelikle SHMF'ın etkisi araştırılmış, kuru ÇKK'nın %20'si kadar nişasta, kuru selüloz lifi ağırlığının %15'i kadar dolgu maddesi ve farklı oranlarda SHMF (%0 ve %1) içeren ÇKK'dan hazırlanan kâğıt örneklerinin ISO Parlaklık, opaklık, çekme dayanımı, patlama dayanımı ve yırtılma dayanımı değerleri ölçülmüştür. %1 SHMF ile işlenmiş ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin opaklık değerlerinde (%86,35'ten %85,72'ye) bir azalma görülse de ISO Parlaklık (%87,97'den %89,05'e), çekme indisi (19,89 N.m/g'dan 23,12 N.m/g'ye), patlama indisi (1,04 kPa.m²/g'dan 1,21 kPa.m²/g'a) ve yırtılma indisi (5,75 mN.m²/g'dan 6,62 mN.m²/g'a) değerlerinde bir iyileşme görülmüştür. 1:0,15 ve 1:0,20 (ÇKK-nişasta) oranlarında hazırlanan YİÇKK, kâğıt optik özeliklerini (ISO Parlaklık ve opaklık), ÇKK katkılı kâğıt örneklerine göre (%5'ten %15'e artan farklı oranlarda) artan dolgu maddesi ile daha iyi sonuçlar verdiği belirtilmiştir. Benzer etkinin çekme, yırtılma, patlama dayanımı test sonuçlarından da görüldüğü, YİÇKK'ın, ÇKK'a oranla daha iyi bir tanecik boyutu dağılımı olduğu ve SEM

görüntülerinden de YİÇKK'ın daha düzgün ve daha küçük kristal görüntüler verdiği raporlanmıştır.

Huang ve diğ. (2013), yapmış oldukları bir çalışmada, kâğıt dayanımında dolgu maddesinin negatif etkisini azaltmak ve kâğıt hamuru içerisinde dolgu maddesinin tutunumu arttırmak amacıyla, dolgu maddesi ile selüloz lifleri arasında tutunum arttırarak hidrojen bağı oluşturabilecek nişasta gibi biyopolimerler veya kompozitlerden yararlanmışlardır. Çalışmalarında, ÇKK yüzeyini, çöktürücü ajan Kalsiyum iyonları eşliğinde nişasta/oleik asit kompleksi ile işlemişlerdir. Burada Kalsiyum iyonlarının, dolgu maddesi yüzeyine nişasta birikiminin sağlanmasında önemli bir rol oynadığını raporlamışlardır. Oleik asit kaynağı Sodyum oleat ve nişastanın en uygun işlem dozajı, hazırlanan dolgu maddesi çözeltilerinden türbidimetrik yöntemle, yüzey birikiminin daha iyi olduğunun bir göstergesi berrak çözeltilerin derişim oranları değerlendirilerek belirlenmiştir. Bu amaçla kullanılan türbidimetrik metodun da belirlenen bir yüzeye tutunum oluşturma ve birikim sağlamada etkili bir değerlendirme yöntemi olduğu ve düşük türbidimetrik değerlerde (Nefelometrik Bulanıklık Birimi (NTU)) belirlenen yüzeyde yüksek tutunumun bir ölçütü olduğu vurgulanmıştır. Yine bu çalışmaya ek olarak hazırlanan kâğıt örneklerinde dolgu maddesi oranı analizleri yapılarak selülozik liflere yüzeyi işlenmiş dolgu maddelerinin ve işlem şartlarının etkisi incelenerek yorumlanmıştır. nişasta-ÇKK (%20, kuru ÇKK oranı üzerinden ve sabit) yüzey işleminde en uygun Sodyum oleat dozajını belirlemek için farklı Sodyum oleat (%0 ile %1,2 arasında) dozajlarında hazırlanan çözeltilerin NTU değerleri ölçülmüş, en düşük NTU değerine karşılık gelen %0,4 Sodyum oleat'lı çözelti, en uygun oran olarak belirlenmiştir. Bu oranlarda hazırlanan YİÇKK'nın SEM görüntüleri incelendiğinde, ÇKK'a oranla, yüzeyinin farklılaştığı ve kümeleşmelerle birikimlerin olduğu raporlanmıştır. Ağartılmış kâğıt hamuru kullanılan çalışmada sabit dolgu maddesi (%20) içeriğiyle hazırlanan kâğıt örneklerinin, ÇKK'a oranla, dolgu maddesi tutunum oranında, çekme dayanımı, opaklık değerlerinde iyileşme gözlemlendiği bildirilmiştir. Yüzey işleminin, kâğıt örneklerinin ISO Parlaklık değerlerinde önemli bir değişime neden olmadığı, kâğıt gramajında da dolgu maddesi yüzey işleminin bir etkisinin görülmediği yorumlanmıştır.

Yang ve diğ. (2013), yapmış oldukları bir çalışmada, kâğıt üretiminde, kâğıdın optik özelliklerini iyileştirmek ve selüloz kullanım maliyetini azaltarak, üretimde enerji

tasarrufu sağlamayı amaçlayarak, dolgu maddelerinin kullanımı ve selülozik lifler ile de uyumlaştırılmasında dolgu maddelerinin yüzeyinde gerçekleştirilen uyumlaştırma işlemlerinin önemli olduğunu ifade etmişlerdir. Literatürde yapılan katyonik-anyonik polimer etkileşimlerinin kâğıt dayanımını önemli derecede iyileştirdiği sonuçlarından yola çıkarak, iki tip iyonik biyopolimer bileşimi ile ÇKK'nın yüzeyini işleyerek kâğıt hamurunda dolgu maddesi olarak kullanmayı amaçlamışlardır. Çalışma kapsamında ÇKK yüzeyine, katyonik nişasta-anyonik KMS, yalnız katyonik nişasta ve yalnız KMS maddelerinin tutunumu sağlanmıştır. Farklı nişasta ve KMS katkılı ÇKK sulu çözeltilerinde, türbidimetrik gözlem (berraklık/bulanıklık) yöntemini kullanarak kuru ÇKK kütlesi başına uygun dozaj miktarlarını, sırasıyla; nişasta-KMS için %5- %0,5, yalnız nişasta ve KMS için de %5 olarak belirlemiş, ÇKK'nın farklı bileşimlerinde (KMS-nişasta, yalnız nişasta, yalnız KMS) hazırlanan sulu çözeltilerin berrak görünümlerinin daha iyi bir yüzey birikiminin bir sonucu olduğu yorumu yapılmıştır. Belirlenen uygun KMS ve nişasta oranları ve bileşimlerinde YİÇKK dolgu maddelerinden %20'lik dolgu maddesi katkısı ile hazırlanan kâğıt örneklerinin dolgu maddesi oranı, çekme dayanımı, ISO Parlaklık, opaklık, yoğunluk ve kalınlık özelikleri elde edilmiştir. ÇKK katılı kâğıt örneklerine göre, ISO Parlaklık değerlerinde hafif düşme gözlenmiş ve bu azalışa rağmen, dolgu tutunumu, opaklık ve çekme dayanımı değerlerinde iyileşme gözlemlendiği bildirilmiştir. KMS-nişasta karışımı ile YİÇKK katkılı kâğıt örneklerinin daha iyi sonuçlar gösterdiği, her zaman daha yüksek dayanım özellikleri gösteren katkısız kâğıt örneklerine alternatif oluşturmanın, kâğıt üretiminde selüloz maliyetini azaltarak dolgu maddesi kullanımı arttırmak ve aynı zamanda kâğıdın optik özelliklerini iyileştirmenin literatürde yapılan önemli çalışmalar olduğu, bu çalışmanın da bu alanda alternatif çalışmalardan biri olduğu raporlanmıştır.

Chen ve diğ. (2014), yapmış oldukları bir çalışmada, kâğıt üretiminde dolgu maddesi kullanımı üzerine, ÇKK yüzeyini, kitosanın (Kİ) katyonik ve karboksimetil türevlerini kullanarak çözelti ortamında işlemiş ve kâğıt hamuru içerisinde YİÇKK'dan %10'dan %50'ye varan çeşitli oranlarında ekleyerek kâğıt örnekleri hazırlamışlardır. ÇKK'ın katyonik ve KMKİ ile yüzey işleminde, anyonik/katyonik etkileşimi anlamak ve en uygun yüzey işleme oranlarına erişmek için türbidimetrik analiz yöntemi kullanılmıştır. Farklı derişimlerde (80, 90 ve 95 mg/l) hazırladıkları katyonik ve karboksimetil Kİ çözeltileri karışımlarının Spektrofotometre cihazı ile NTU ölçümleri alınarak, anyonik çözeltideki

maksimum katyonik çözelti derişimini hesaplanmış ve anyonik-katyonik etkileşimin en yüksek olduğu nokta belirlenmiştir. Bu nokta ÇKK yüzey işlemi için hazırlanacak anyonik/katyonik karışımı çözeltisi için referans noktası olarak seçilmiştir. Farklı anyonik/katyonik polimer oranları (örneğin; 15 ml KKİ + 30 ml KMKİ + 30 ml saf su) ile yüzeyi işlenen ÇKK çözeltisinin bulanıklığı NTU cinsinden ölçülmüş, NTU değeri en düşük yani ÇKK çözeltisinin en berrak olduğu KKİ ve KMKİ derişimleri, dolgu maddesi için yüzey işleme tekniğinin en uygun dozajları (30 ml deiyonize suda 15ml KKİ ve 30ml KMKİ; 1:2) olarak seçilmiştir. Bu yöntem ile hazırlanan YİÇKK dolgu maddelerine tanecik boyutu ve SEM analizi testleri yapılmıştır. SEM görüntülerinde dolgu maddesi yüzey işlemi sonrası ÇKK yüzeyinin KKİ ve KMKİ kümeleri ile kaplandığı, yüzeyi işlenmemiş ÇKK'a göre lifler arası birikimlerin gözlemlendiği, bununda dolgu maddesi yüzeyinde iyi bir tutunumun sonucu olduğu raporlanmıştır. Hazırlanan kâğıt örneklerine, dolgu maddesi oranı, dayanım, ISO Parlaklık ve opaklık değerleri gibi karakterizasyon testleri gerçekleştirilmiş, yüzeyi işlenmemiş ÇKK katkılı kâğıt örneklerine oranla, YİÇKK ile hazırlanmış kâğıt örneklerinin dolgu maddesi oranı değerlerinin, artan (%10'dan %50'ye) dolgu maddesi içeriği ile arttığı (%34'ten %48'e karşı %52'den %73'e) gözlemlenmiştir. Benzer durumun ISO Parlaklık, opaklık ve çekme dayanımı değerlerinde de görüldüğü ifade edilerek, yapılan çalışmanın, kâğıt üretiminde YİÇKK dolgu maddesinin kullanım zorluğu ve oluşturduğu negatif etkiye karşı, elde edilen sonuçların bu alanda alternatif bir çalışma oluşması açısından önemli olduğu bildirilmiştir.

Gamelas ve diğ. (2014), yapmış oldukları bir çalışmada, kâğıt üretiminde YİÇKK dolgu maddesinin düşük maliyeti ve selüloz lifleri arası etkileşimi iyileştirme kabiliyetini belirlemek üzere; ÇKK yüzeyini selüloz esteri türevleri Selüloz asetat ve Selüloz Asetat Butirat ile işleyerek kâğıt hamurunda dolgu maddesi olarak değerlendirmeyi amaçlamışlardır. Hazırladıkları dolgu maddelerine FT-IR, XRD, Karbon Elementel, TGA, SEM gibi karakterizasyon testleri yaparak, yüzey işleme çalışmalarının ÇKK'ya etkisini incelemişlerdir. Yapmış oldukları XRD analizine göre; yüzey işlemi öncesi ve sonrası ÇKK'ın kristal yapısında bir değişikliğin oluşmadığı, FT-IR analizine göre; yüzey işlemi sonrası dolgu maddesi yüzeyinde selüloz esterleri türevlerinden gelen karakteristik elementel bağ piklerinin oluştuğu ve literatür ile uyumlu olduğu, Karbon Elementel

analizi ile YİÇKK ve ÇKK dolgu maddesindeki karbon oranları hesaplanarak, artan karbon sayısının yüzey işleminin bir sonucu olduğu yorumlanmıştır. TGA ile selüloz ester türevleri ile yüzeyi işlenmiş dolgu maddesinin, ÇKK'dan farklı kütle kaybı eğrileri sergilediği ve sonuçların karbon elementel analizi ile de uyumlu olduğu, çekilen SEM görüntülerinde yüzey işleminde kullanılan selüloz türevlerinin, ÇKK yüzeyinde kümeleşmelere neden olarak toplandığını raporlamışlardır. Ağartılmış ibreli ağaç kraft kâğıt hamuru içinde, YİÇKK dolgu maddesi haricinde (%10), boyutlandırma ajanı ASA, nişasta ve farklı zincir yapılarında tutunum arttırıcı ajanlar da (lineer ve çapraz bağlı KPA) ilave edilmesi ile hazırlanan kâğıt örneklerinin dayanım (çekme, patlama ve yırtılma) ve hava geçirgenliği değerlerinde iyileşme, ISO Parlaklık gibi optik özelliklerin de ise değişim olmadığı raporlanmıştır.

Huang ve diğ. (2015), yapmış oldukları bir çalışmada, kâğıt üretiminde ÇKK dolgu maddesinin kullanılabilirliğini sağlamak ve selüloz liflerine tutunumunu geliştirmek üzere, mısır nişastasının, ÇKK tanecikleri yüzeyine enkapsülasyon ile selülozik liflerle uyumluluğunun iyileştirilmesi, sonucunda da kâğıdın önemli karakteristik özeliklerini korurken kâğıt ürünlerinde dolgu maddesi içeriğinin arttırılmasını hedeflemişlerdir. Bu kapsamda; alkali kâğıt üretim endüstrisinde iç boyutlandırma ajanı olarak kullanılan reçine türü AKD'nin, nişasta ile hazırlanan karışımın (nişasta/AKD) ÇKK yüzeyine kalsiyum iyonları (Kalsiyum klorür) yardımıyla çöktürülmesi ve elde edilen YİÇKK dolgu maddesinin, ağartılmış ibreli ağaç kâğıt hamuru içerisinde tutunum arttırıcı KPA ve Bentonit eşliğinde kullanılması ile kâğıt örneklerinin hazırlanmıştır. ÇKK yüzey işlemine reçine oranının etkisini incelemek amacıyla, kuru nişasta ağırlığı üzerinden farklı AKD (reçine) (%0 ile %10 arasında) oranlarında hazırlanmış ÇKK-nişasta/reçine/Kalsiyum klorür karışımının bulanıklık (türbidimetrik) durumları fotoğraflanmış ve NTU değerleri ölçülmüştür. En düşük NTU yani berrak görünüm değerinin %3'lük AKD oranı ile sağlandığı, bunun da ÇKK yüzeyine en iyi nişasta birikimini oluşturduğu raporlanmıştır. 4:1 (selüloz lifleri: dolgu maddesi) oranında hazırlanan kâğıt hamurlarından elde edilen kâğıt örneklerine dolgu maddesi oranı faktörü, dolgu maddesi oranı, çekme dayanımı, ISO Parlaklık, opaklık ve boyutlandırma derecesi testlerini uygulamışlardır. YİÇKK katkılı kâğıt örneklerine göre, dolgu maddesi oranı (%62'den %74'e) ve çekme değeri (%11,8'den % 14,6'ya) değerlerinde artış gözlemlendiği, en yüksek çekme dayanımı değerinin (%52) dolgu maddesiz kâğıt

örneklerinde gözlemlendiği, yüzeyi işlenmemiş ÇKK katkılı örneklere göre YİÇKK katkılı kâğıt örneklerinin daha iyi çekme dayanımı (%42'den %45'e) sergilediği, opaklık (%82'den %84'e) ve ISO Parlaklık değerlerinde (%79'dan %78'e) önemli bir değişikliğin olmadığı, fakat ÇKK katkısız kâğıt örneklerine göre (%75) iyileşme olduğu raporlanmıştır.

Lourenço ve diğ. (2015), yapmış oldukları bir çalışmada, kâğıt yapımında, dolgu maddelerinin yüzey işleminin, selülozik liflerle uyumlu ve lifler üzerinde tutunmayı destekleyen bileşiklerle gerçekleştirilmesinin, günümüzde dayanım özelliklerinden ödün vermeden kâğıttaki dolgu içeriğini artırmaya yönelik kullanılan yöntemlerden biri olduğunu vurgulamışlardır. Bu kapsamda, ÇKK yüzeyini, tabaka-tabaka kaplama yöntemi ile ara bağlanma oluşturucu anyonik polielektrolit Sodyum aljinat ve yine bir başka katyonik polielektrolit Poli(dialil dimetil amonyum klorür (PolyDADMAC) kullanarak işlemiş, her iki polielektrolidin ÇKK yüzeyindeki birikimlerini, Zeta potansiyeli ve XPS karakterizasyon teknikleri ile incelemişlerdir. ÇKK yüzeyinde katman-katman birikme sırasında, yüzey enerjilerinin negatif ve pozitif değişime uğradığı, yine yüzeyde küçük miktarlarda organik iyon değiştiricilerin varlığı, yapılan karakterizasyon testleri ile doğrulanmıştır. İkili katmanla (her bir polielektrolit bir katman) ve altılı katmanla (her bir anyonik ve katyonik polielektrolitten değişen üç katman) yüzeyi kaplanmış ÇKK dolgu maddeleri kâğıt hamuruna farklı dozajlarda (%17 ile %30 arasında) eklenmiş, iç boyutlandırma ajanı ASA, stabilizasyon ajanı nişasta ve tutunum arttırıcı KPA eşliğinde kâğıt hamurları hazırlanarak laboratuvar ölçekli kâğıt örnekleri elde etmişlerdir. Hazırladıkları kâğıt örneklerinden çekme, yırtılma ve patlama dayanımı değerleri ile ışık saçılması, ISO Parlaklık ve opaklık optik özellikleri, iç bağlanma dayanımı için dolgu maddesi içeriği (Kül tayini; 525 °C ve 16 saat) tayini gerçekleştirilmiştir. Altı katmanla yüzeyi kaplanmış ÇKK dolgu maddesi ile hazırlanan kâğıt örneklerinin, yalnız ÇKK katkılı örneklere göre dayanım özelliklerinde iyileşme gözlemlendiği (%17 ile %20 arasında), optik özelliklerde ise önemli bir değişimin olmadığı, uygulanan yüzey işlemin ucuz ve basit bir yöntem olması sebebiyle de kâğıttaki ÇKK dolgu maddesi içeriğinin arttırmaya referans bir yöntem olabileceği yorumlanmıştır.

Pedrosa ve diğ. (2016), yapmış oldukları bir çalışmada, kâğıt üretiminde dolgu maddesi olarak kullanmak üzere, ÇKK yüzeyini sol-gel metodu yardımıyla, silika ile işlemiş ve selüloz matrisi ile uyumluluğunu araştırmışlardır. Yüzeyi işlenmiş ve işlenmemiş dolgu maddelerini FT-IR, NMR, XRD, FE-SEM, EDS ve TGA yöntemleri ile karakterizasyonu yapılmıştır. ÇKK'ın fizikokimyasal yüzey özelliklerini incelemek için de XPS ve Ters Gaz Kroma Kromatografisi Tomografisi (IGC) yöntemlerini kullanarak, silika-ÇKK yüzey etkileşimlerini incelemeyi de amaçlamışlardır. Çalışma kapsamında, uyguladıkları sol-gel metodunun, silika taneciklerinin ÇKK yüzeyine tutunumunda önemli tekniklerden biri olduğu, genellikle hidroliz ve bir silika oluşumu öncüsünün kullanıldığı kondenzasyon tepkimeleri esasına dayandığı belirtilmiştir. Tepkimelerin sulu bir ortamda veya daha sık olarak su-alkol çözücü karışımlarında, asidik veya alkali koşullarda, sıcaklık, tepkime süresi, pH, H_2O/Si molar orana karşı duyarlı olduğu ifade ederek, selüloz matrisi üzerine silika taneciklerinin oluşma olasılığının önceki çalışmalarda incelendiği, ÇKK yüzeyinin benzer yöntemle işlenerek ÇKK'a önemli optik ve kimyasal özelliklerin kazandırılabileceği raporlanmıştır. Çalışma sonucunda, kâğıt üretiminde, ÇKK'a kıyasla, silika ile yüzeyi işlenen ÇKK'ın selüloz lifleri ile daha iyi uyumlu olduğu, Lewis asit-baz etkileşimlerinden kısmen etkilendiği, bununla birlikte, silikanın silanol grupları ve selülozun hidroksil grupları arasındaki hidrojen bağının hala öncü etkiye sahip olduğu bildirilmiştir. Bu etkileşimleri incelemek için tercih edilen IGC tekniği ile bu etkileşimlerinin ayırt edilmesinin zor olduğu, ancak selüloz matrisi dışında, başka matris yapılardaki uyumluluğu tahmin etmek için faydalı olabileceği yorumu yapılmıştır.

Xie ve diğ. (2016), yapmış oldukları bir çalışmada, ÇKK dolgu maddesinin yüzeyini, suda çözünür, kimyasal olarak zincirinde hidroksil grupları bulunduran, gıda endüstrisinde kıvam verici olarak kullanılan bir polisakkarit türü guar sakızı ile, ÇKK-guar sakızı arasında hidroksil gruplarını çapraz bağlayıcı organik Titanyum iyonları varlığında yüzeyini işleyerek kâğıt hamuru içerisinde dolgu maddesi olarak kullanmışlardır. YİÇKK, tutunum arttırıcı KPA eşliğinde kâğıt hamurunda kullanılarak kâğıt tabakaları üretilmiş hem yüzeyi işlenmiş dolgu maddelerine hem de hazırlanan kâğıt örneklerine karakterizasyon testleri yapılarak sonuçlar karşılaştırmalı olarak yorumlanmıştır. Hazırlanan yüzeyi işlenmiş ve işlenmemiş ÇKK dolgu maddelerinden yapılan FT-IR analizine göre, yüzeyin, işlem öncesine göre Guar sakızı yapısından gelen C-H karakteristik pikleri ile kaplandığı, yüzey işlemi öncesine göre ÇKK yüzeyinin bu

bölgesinde benzer piklerin görülmediği, FT-IR analizi ile de ÇKK yüzeyinin guar sakızı ile kaplandığı, XPS analizi ile, YİÇKK yüzeyinde Titanyum iyonlarının var olduğu, XRD analizi ile kristal yapıda olan ÇKK'ın yüzey işlemi sonrasında da yapısal değişikliğe uğramadığı, SEM analizi görüntüleri ile, hem ÇKK'ın hem de YİÇKK'ın benzer bir morfoloji sergilediği belirlenmiştir. Bununla birlikte YİÇKK'ın yüzey morfolojisinde orijinal ÇKK'a göre daha yuvarlak ve büyük boyutlu kümeleşmeler sergilediği, bunun da yüzey işlemimin bir sonucu olduğu raporlanmıştır. Çözelti ortamında, farklı ÇKK (%20 ile %50 arasında), guar sakızı (%0,025 ile %3 arasında) ve Titanyum iyonu dozajları (%0,5 ile %8 arasında) ile sıcaklık (20 °C ile 80 °C arasında) ve karıştırma süresi (15 dakika ile 90 dakika arasında) şartlarında hazırladıkları, YİÇKK dolgu maddelerini, tutunum arttırıcı %0,05 KPA katkılı ağartılmış ibreli ağaç kâğıt hamuru içerisine uygulayarak hazırladıkları kâğıt örneklerine çekme dayanımı testleri uygulamışlardır. %20 dolgu maddesi ilavesine kadar dayanım değerlerinde, aynı oranda saf ÇKK katkılı kâğıt örneklerine oranla, YİÇKK katkılı örneklerde iyileşme görüldüğü, %20 dolgu maddesi ilavesinden sonra düşüşler görüldüğü belirtilmiştir. Artan guar sakızı oranı ile kâğıt dayanımı değerlerinin iyileştiği, en yüksek dayanım değerinin %0,75 guar sakızı dozajında elde edildiği ve %1'in üzerinde bir değişimin olmadığı görülmüştür. %1,5 organik Titanyum dozajında da en yüksek çekme dayanımı değerlerinin elde edildiği, daha yüksek dozajlarda kâğıt dayanımında bir artışın gözlemlenmediği, yine artan sıcaklık ve işlem süresi ile çekme dayanımı değerlerinde iyileşme görüldüğü, yüksek sıcaklık ile guar sakızının ÇKK yüzeyine jelleştiği ve kaplama oluşumu için (80 °C) ihtiyaç duyulan bir endotermik bir durum olduğu raporlanmıştır. İşlem süresinin artması ile dayanımın de belli bir noktaya kadar arttığı (60 dakika), daha da artan süre (90 dakika) ile dayanım değerlerinde düşüşlerin başladığı, en uygun jelleşme ve kaplama süresinin de 60 dakikada olduğu raporlanmıştır. Belirlenen en uygun koşullarda hazırlanan YİÇKK katkılı kâğıt örneklerinin, ÇKK katkılı el tipi laboratuvar kâğıt örneklerine göre daha iyi bir çekme dayanımı özelliği ve ISO Parlaklık değerleri gösterdiği, sonuçların kâğıt üretiminde yüksek dolgu maddesi kullanımı için önemli olduğunu raporlamışlardır.

Ghosh ve diğ. (2018), yapmış oldukları bir çalışmada, KS maddesin ÇKK yüzeyine, farklı katkılar eşliğinde (sönmüş kireç, PAK, KPA, Kİ, KPA-Kİ, Kİ-PAK, PAK-KPA) adsorpsiyon etkinliğini değerlendirmiş, uygun çalışma sıcaklığı, adsorpsiyon süresi, ÇKK yüzeyine adsorplanan maksimum KS miktarı ve bunun için gerekli uygun PAK ve KPA

miktarlarını hesaplayarak, hazırladıkları YİÇKK'ın kâğıt üretimi endüstrisinde dolgu maddesi olarak kullanılabilmesinin mümkün olabileceğini raporlamışlardır.

Kong ve diğ. (2018), yapmış oldukları bir çalışmada, KS'nin farklı katyonik polielekroitlerle hazırladıkları türevlerini, kâğıt hamuru içerisinde dayanım arttırıcı ajan olarak kullanmışlardır. Hazırladıkları KKS'ların FT-IR ve NMR karakterizasyon testlerini yaparak sonuçların literatür ile uyumlu olduğunu raporlamışlardır. KS yüzeylerinin pozitif yüklendiğini, kâğıt hamurundan kâğıt örneklerinin hazırlanması sırasında, negatif yüklü selüloz lifleri ile KKS ile iyi bir etkileşim oluşturduklarını bildirmiş, yapmış oldukları çekme, yırtılma ve patlama dayanımı testleri ile de olumlu bulgularını raporlamışlardır. Hazırlanan katyonik KS'nın kâğıt üretiminde ıslak dayanım arttırıcı olarak kullanılabileceği raporlamışlardır.

Mousavipazhouh ve diğ. (2018), yapmış oldukları bir çalışmada, kâğıt endüstrisinde için tercih edilen inorganik dolgu maddelerinden ÇKK yüzeyini, çöktürme ajanı PAK eşliğinde, selüloz türevi KMS ile enkapsüle ederek kâğıt hamurunda dolgu maddesi olarak kullanmışlardır. ÇKK'ın yüzey enkapsülasyonunda uygun yüzey işlemi parametrelerini (pH, KMS ve PAK dozajı) belirlemek amacıyla, her bir parametre için yüzeyi işlenmiş dolgu maddeleri hazırlanmış ve kâğıt hamurunda kullanılarak kâğıt örnekleri üretmiştir. Üretilen kâğıt örneklerinin çekme, yırtılma, patlama dayanım değerleri ile, dolgu maddesi oranı, ISO Parlaklık ve opaklık özellikleri belirlenmiştir. ÇKK yüzey işleme sürecinin en uygun parametreleri sırasıyla; pH 7,5, %4 KMS, %0,8 PAK olarak belirlenmiştir. Belirlenen parametrelerle yüzeyi KMS ile işlenmiş ÇKK dolgu maddesi kâğıt hamuruna %20, %25 ve %30 oranlarında eklenmiş, artan dolgu maddesi oranı ile kâğıdın optik özelliklerinde iyileştiği, fakat dayanım değerlerinde azalma olduğu raporlanmıştır. Yüzeyi KMS ile işlenmiş ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin SEM analizi ile de dolgu maddesinin, ÇKK'a kıyasla selüloz liflerine daha iyi tutunduğunu ifade etmişlerdir.

2.8. Kâğıt Üretiminde Ksilan ve Türevleri'nin Kâğıt Özelliklerine Etkisi

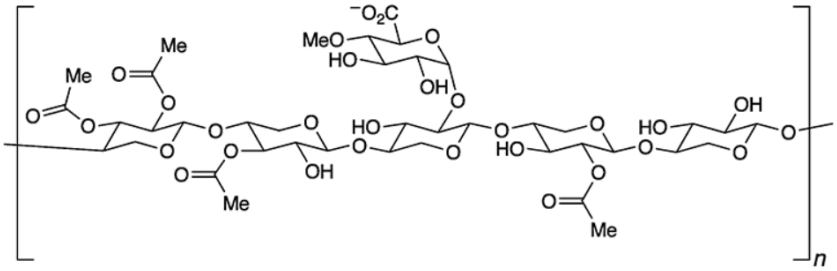
KS, Dünya'da en bol bulunan, üçüncü biyopolimeri temsil eden bir polyos türüdür. Ağaç ve bitki hücre duvarı, selüloz, polyos (heterojen bir polisakkarit grubu), pektin ve glikoproteinlerden oluşur ve polyos, selüloz liflerini birbirine bağlayan glikanları çapraz

bağlayarak başka bir polisakkarit birikimini engelleyerek ağsı bir yapı oluştururlar (Peng ve diğ., 2009; Köhnke, 2010; Petzold-Welcke ve diğ., 2014). KS, molekül zinciri üzerinde bulundurduğu hidroksil gruplarıyla da selüloza benzer bir yapıdadır (Frang ve diğ., 2019; Fu ve diğ., 2020; Heinonen ve diğ., 2022). KS'nin görünümü Şekil 2.13'te, kimyasal yapısı da Şekil 2.14'te gösterilmiştir.



Şekil 2.13. KS maddesinin görünümü

KS, günlük hayatımızın bir parçası olarak farklı şekillerde kullanılmaktadır. Örneğin, tahıl unlarının kalitesi ve hamurun sertliği, büyük oranda, buğday içerisindeki KS miktarı ile doğru orantılıdır (Lee ve diğ., 2015; Dai ve diğ., 2016; Konduri ve Fatehi, 2017). Diyabetik hastalar için şeker yerine kullanılan tatlandırıcılarda da KS'den sentezlenmiş ksiloz (odun şekeri) mevcuttur (Frang ve diğ., 2019; Xu ve diğ., 2020). Kanatlı hayvan yemleri, yüksek oranda KS içerdiğinden, hayvancılık endüstrisi için de birçok uygulamaya kapı açmaktadır (Bigand ve diğ., 2011; Wang ve diğ., 2018). KS'den üretilen Ksilo-oligosakkaritler'de potansiyel bir prebiyotik olmaları sebebiyle, diyet lifleri olarak da kabul edilirler (Petzold ve diğ., 2006a, b; Simkovic ve diğ., 2014).



Şekil 2.14. Sert ağaçtaki Ksilan molekülünün yapısı (Ghosh ve diğ., 2018)

KS'nin katyonik hali; katyonik Ksilan (KKS), tekstil endüstrisi atık sularından boyar madde giderimi için çöktürücü bileşen olarak kullanılmaktadır (Kong ve diğ., 2018). Bunun gibi günlük yaşantımızın farklı alanlarında yer alan KS'nin, kâğıt endüstrisinde henüz ticarileşmiş bir uygulaması (dolgu maddesi, yardımcı malzeme gibi)

bulunmamakla birlikte, literatürde, KS'nin selüloz ile benzer molekül yapıda olması sebebiyle, kâğıt endüstrisi için selülozik lifler üzerine adsorpsiyonu hali hazırda çalışılan konular arasındadır (Frang ve diğ., 2019). Şimdiye kadar, KS'nın kâğıt yapım endüstrisinde kullanımı, suda çözünürlüğünün düşük olması, düşük yüzey yük yoğunluğu gibi birtakım özellikleri sebebiyle sınırlamalar getirse de genellikle bir malzemenin işlevselliğini arttırmak amacıyla tercih edilen yüzey işlemi, KS için de geçerlidir (Simkovic ve diğ., 2014). Sülfonasyon, karboksi metilazasyon ve katyonizasyon gibi kimyasal işlemler yoluyla, KS ve türevleri, farklı uygulamalar için katma değerli bileşiklere dönüştürülebilmektedir. Bazı katyonik polielektrolitler yardımıyla yüzey yükü değiştirilebilen KS'nin (Lee ve diğ., 2015), yine hidroksil (-OH) grupları oluşturmada önemli kimyasal işleme tekniklerinden biri olan karboksimetilizasyon, yüksek oranda hidroksil (-OH) grubu içeren selüloz lifleri ile KS'nin uyumunu ve tutunumu arttırmada tercih edilen işlemlerden biridir (Xue ve diğ., 2020; Wang ve diğ., 2021).

Literatürde, KS'nin kâğıt hamuru içerisinde kuru dayanım attırıcı olarak kullanıldığı çalışmalar mevcuttur (Heinonen ve diğ., 2022). Bu çalışmalarda, KS'nin selüloz lifleri ile uyumlu çalıştığı, benzer molekül uç grup yapılarına sahip olması sebebiyle, selüloz liflerine iyi tutunmasının bir sonucu olarak, üretilen kâğıt örneklerinin dayanım özelliklerine olumlu bir katkı yaptığı raporlanmıştır. Dalvi ve diğ. (2020), yapmış oldukları bir çalışmada, KS'nin selüloz lifleri ile benzer uyumundan bahsetmişlerdir. KS'nın kâğıt hamurunda dayanım attırıcı olarak kullanılabileceği ve selüloz-selüloz lif etkileşimlerini olumlu olarak etkilediğini raporlamışlardır.

Lee ve diğ. (2015), KS'nin katyonik polielektrolitler yardımıyla selüloz lifleri üzerine adsorpsiyonunu incelemek üzere yaptıkları çalışmada, kâğıt hamuru içerisinde KS'nin bir dayanım arttırıcı bir unsur olabileceğinden, ancak KS'nin selüloz lifleri üzerine adsorpsiyonunun, selüloz lifleri ile benzer negatif yük sergilemelerinden dolayı zor bir işlem olduğundan bahsederek, katyonik polielektrolit eşliğinde, KS'nin selüloz lifi üzerine adsorpsiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Yapılan çalışmanın kâğıt dayanımı üzerine etkisini araştırdıkları bir dizi testte, yüzey yükü değiştirilmiş KS'nin selüloz lifleri üzerine adsorpsiyonu ile kâğıdın çekme, yırtılma ve iç bağlanma dayanımı değerlerinde iyileşme görüldüğü, bu artışın, polielektrolit-KS tabakalarının yapısına bağlı olduğu, daha kalın ve

viskoz tabaka oluşumlarının kâğıt dayanım değerlerini olumlu etkilediği bunun da lifler arası temasın artmasının bir sonucu olduğu raporlanmıştır.

Kong ve diğ. (2018), KS'nin farklı katyonik polielekroitlerle hazırladıkları KT türevlerini, kâğıt hamuru içerisinde dayanım arttırıcı olarak kullanmışlardır. Hazırladıkları KT'lerin FT-IR ve Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR) spektroskopisi karakterizasyon testlerini yaparak sonuçların literatür ile uyumlu olduğunu ve KS yüzeylerinin pozitif yüklendiğini, kâğıt hamurundan kâğıt örneklerinin hazırlanması sırasında, negatif yüklü selüloz lifleri ile KT'nin iyi bir etkileşim kurduğunu yapmış oldukları çekme, yırtılma ve patlama dayanımı testleri ile görüldüğünü ve hazırlanan KS'nin kâğıt üretiminde ıslak dayanım arttırıcı olarak kullanılabileceği raporlamışlardır.

2.9. Fiziksel Testler

2.9.1. Drenaj Özelliği

Drenaj, kâğıt üretiminde, yerçekimi veya mekanik yollarla, kâğıt hamuru süspansiyonundaki selüloz liflerinden, suyun uzaklaştırılma hızı kabiliyeti olarak tanımlanmaktadır (Atik, 1995; Biricik, 2009). Drenaj hızı ile, yüzey koşulları ve liflerin genleşmesi ile ilgili olup, kâğıt hamuru süspansiyonundaki selülozun kâğıt üretimi sırasında maruz kaldığı mekanik işlem (selüloz liflerinin inceltme/incelme derecesini) miktarının da bir göstergesi olarak kullanılan önemli bir tekniktir (Ezici, 2010). Bir kâğıt hamurunun drenaj özelliği için farklı serbestlik ölçüm teknikleri kullanılmaktadır. Schopper-Riegler (SR°) süzülebilirlik tayini, bu amaçla kullanılan önemli ölçüm tekniklerinden biridir (Aksoy, 2015). SR° metodu, hızlı bir şekilde, seyreltilmiş kâğıt hamuru süspansiyonunun drenajının hızı ile ilgili rafinaj derecesi hakkında bir fikir sağlar. Metodun birimi SR° olup, bu metot için kullanılan ekipmana da SR° test cihazı adı verilmektedir (Bülbül, 2019).

2.9.2. Gramaj

Gramaj, kâğıt endüstrisinde, üretilen bir kâğıt ürününün alan yoğunluğudur, yani birim alan başına düşen kütlesi olarak tanımlanmaktadır ve birimi g/m²'dir (Ezici, 2010; Engin, 2017). Kâğıdın bazı fiziksel özellikleri, kâğıt gramajına bağlı olarak değişim gösterir. Bu

nedenle, kâğıdın baskı ve kullanım kalitesini etkilememesi amacıyla üretim esnasında kâğıt gramajının belirli bir hedef gramajda devam etmesi sağlanılır. Ortalama olarak, gazete kağıtları 45 g/m², otokopili kâğıt (makbuz gibi) 60 g/m², fotokopi kağıtları 75-80 g/m², kartvizitler 300-400 g/m² ve zarflar 70-110 g/m² ağırlığındadırlar (Atik, 1999; Biricik, 2009; Aksoy, 2015).

2.9.3. Nem Miktarı

Nem, kâğıdın bünyesinde bulundurduğu su miktarıdır. Bir kâğıt hamuru içerisindeki hem selüloz hem de diğer katkılardaki nem miktarı, kâğıt üretimi maliyetini ve kalitesini etkileyen önemli bir parametredir (Biricik, 2009; Erdönmez, 2010). Kâğıdın nem içeriği, kâğıdın baskı kalitesi üzerine de önemli bir etkiye sahiptir. Nem içeriği çok düşük bir kâğıt, daha kırılgan bir yapıdadır ve baskıda statik elektrik üretmesi de kolay olacaktır. Tam tersine, nem içeriği çok yüksekse, baskının yapılması zorlaşacak, kurutma işlemi de hem daha uzun zaman alacak hem de maliyetli olacaktır. Bununla birlikte, kağıttaki nem içeriğinin değişmesi, kâğıdın çekme dayanımı, esnekliği ve katlama direnci özelliği değiştirerek, kâğıt boyutunu küçülecek, hatta kıvrılma, kenar bükülme, buruşma gibi istenemeyen sonuçlara da yol açacaktır. Bu sebeple, kâğıt ürünlerindeki nem, kâğıt kalitesi için önemli bir rol oynamaktadır. Nem, laboratuvarda farklı ekipmanlarla ve standart metotlar yardımıyla ölçülmekte olup, birimi yüzde (%) olarak ifade edilmektedir (Aksoy, 2015).

2.9.4. Kalınlık

Kalınlık, kâğıdın alt ve üst yüzeyleri arasındaki mesafenin mikrometre cinsinden ölçümünün bir sonucu olup, birimi µm'dir. Kâğıdın kalınlık değeri, ürünün belirli bir kalitede üretilmesi için uygulanan fiziksel özelliklerden biridir (Atik, 1995). Kâğıdın kalınlığının hem aynı tabakada hem de art arda gelen tabakalarda homojen olması gerekir. Kalınlık değerleri arasında oluşabilecek farklar baskı sırasında kırışmalara ve mürekkep alımının farklı olması ve dolayısıyla ton farklılıklarının oluşmasına sebep olur (Engin 2010; Aksoy, 2015).

2.9.5. Yoğunluk

Yoğunluk, kâğıdın birim hacimdeki ağırlığı olarak tanımlanmakta olup, birimi g/cm³'tür. Bir kâğıda, baskıda mürekkep alan yüzünün arka yüzü etkileyip etkilememesi, kâğıt yoğunluğunun en önemli göstergesidir (Atik, 1999; Aksoy, 2015). Yeterli yoğunluğa sahip olmayan kağıtlar, bir yüzeyine uygulanmış baskıları arka yüzüne yansıtırlar. Yoğunluk, kâğıdın kalınlık ve gramaj özellikleri ile doğrudan ilişkili olan, önemli fiziksel özelliklerden biridir. Kalınlık değeri yüksek olan kâğıdın dokusunda daha fazla selülozik lifler bulunur ve bu lifler, ışık geçirgenliğini de azaltarak kâğıdın yoğunluğunu arttırır (Biricik, 2009; Özdemir, 2014).

2.9.6. Çekme Direnci ve Çekme İndisi

Çekme direnci, kâğıdın gerilime direnme yeteneğini ifade eder. Bir başka deyişle, belirli bir birim genişliğindeki bir kâğıt şeridinin, belirtilen test yöntemi koşulları altında, yırtılmadan önceki dayanabileceği maksimum çekme kuvveti olarak tanımlanmaktadır ve birimi N/m'dir (Biricik, 2009; Engin, 2010). Çekme direnci değerinin kâğıt örneği gramajına bölünmesi ile de çekme indisi değeri hesaplanır ve birimi N.m/g olarak ifade edilmektedir. Kâğıt ürünlerinin önemli fiziksel özelliklerinden biri olan çekme direncini, kâğıt hamurunda kullanılan selüloz türü/selüloz çeşitleri, hamurda kullanılan diğer bileşenler ve oranları, üretim sürecindeki değişiklikler gibi unsurlar etkilemektedir. Genellikle, yatay çekme direnci ölçüm cihazı kullanılarak ölçülür. Kâğıt örneği, cihazın çeneleri arasına yerleştirilir. Kâğıt örneğinin bir ucu sabit çene üzerinde, diğer ucu hareketli çenede olmak üzere, sabit hızda çekilmesiyle kopma anındaki maksimum kuvvet değeri ölçülür ve ölçülen değer çekme direnci, kâğıt örneğinin birim ağırlığına bölünmesiyle de çekme indisi değerleri hesaplanır (Gücüş, 2013; Aksoy, 2015).

2.9.7. Patlama Direnci ve Patlama İndisi

Patlama direnci, kâğıdın çekme direnci gibi, kâğıt örneğinin belirli bir basınç altında, maksimum dayanabildiği kuvvetti ifade etmektedir. Bir başka deyişle, dikey patlama cihazı altına yerleştirilen kâğıt örneğinin, yırtılması için gereken, dikey yönde kâğıt yüzeyine uygulanan maksimum kuvvet olarak tanımlanmaktadır ve birimi kPa'dır (Atik, 1995; Bülbül, 2019) Bir kâğıdın patlama direncinin belirlenmesinde, patlama cihazının

iki çenesi arasına yerleştirilmiş ve sıkıştırılmış kâğıt örneğinin, uygulanan kuvvet ile, kâğıt yüzeyinin önce gerilmesi ve sonrasında bir bombe oluşturarak patlaması esasına dayanmaktadır. Patlama direnci değerinin kâğıt örneği gramajına bölünmesi ile de patlama indisi değeri hesaplanır ve birimi kPa.m²/g olarak ifade edilmektedir. Patlama direnci de kâğıdın önemli fiziksel özelliklerinden olup, dikey tipte patlama cihazları kullanılarak ölçülmektedir (Biricik, 2009; Aksoy, 2015).

2.9.8. Yırtılma Direnci ve Yırtılma İndisi

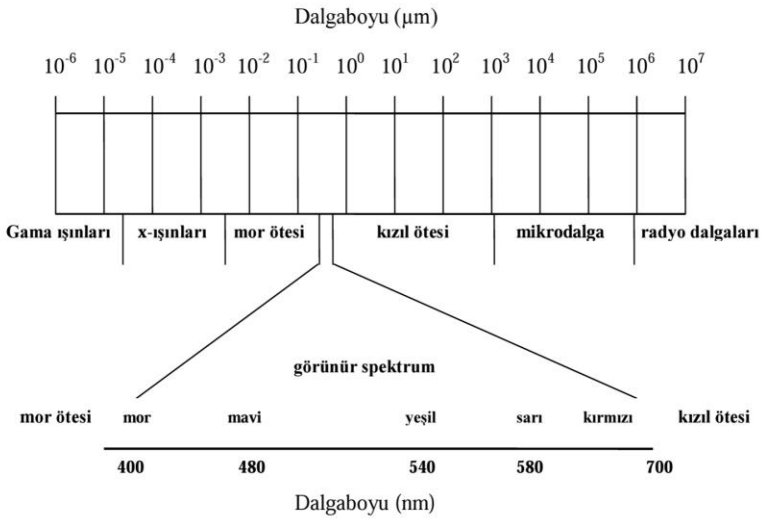
Yırtılma direnci, kâğıdın çekme ve patlama direnci gibi, önemli fiziksel dayanım özelliklerinden biridir. Kâğıt örneğinin belirli boyutlarda kesilmesinden sonra, cihaz çenesine yerleştirilmesi sonrası, kısa kenar üzerine atılan bir kesik sonrası, belirlenmiş bir yük altında yırtılmanın devam etmesiyle ölçülen kuvvetin ölçüsü olarak tanımlanır ve birimi mN'dir. Yırtılma direnci değerinin kâğıt örneği gramajına bölünmesi ile de yırtılma indisi değeri hesaplanır ve mN.m²/g olarak ifade edilmektedir. Yırtılma direnci, Elmendorf tipi yırtılma test cihazları kullanılarak ölçülür (Gücüş, 2013).

2.10. Optik Özellik Testleri

Kâğıdın optik özelliği, temel olarak, ışığı yansıtma veya soğurma (absorplama) yeteneği olarak tamamlanmaktadır. Optik özelliklerden bahsedildiğinde, parlaklık, opaklık başlıca optik özelliklerdendir. Kâğıdın parlaklığı, ışığın yansıması veya yayılması ile ilgilidir. Kâğıdın parlaklığı, okunabilirliği etkilediğinden oldukça önemlidir. Opaklık ise, kâğıdın ışığı geçirme veya emme kapasitesi olarak tanımlanmaktadır (Engin, 2010). Kâğıt ürünün ışığı emme derecesi ne kadar yüksekse, kâğıt o kadar opaktır. Kâğıdın basılabilirlik açısından opaklığı, kâğıdın diğer yüzündeki yazı veya görsel elementlerin görünmemesi veya anlaşılmaması için kâğıdın mümkün olduğu kadar az ışık geçirmesini ya da hiç geçirmemesini ifade etmektedir (Gücüş, 2013). Işığın kâğıda vurması ile, ışığın bir kısmı kâğıdın içinden geçerken, bir kısmı kâğıtta emilir, büyük bir kısmı da dağılır ve geri yansır. Kâğıdın opaklık değerini belirmede etken ışığın kırılması, kâğıdın selülozik lif dağılımı, hava boşlukları, dolgu maddesi ve pigmentler içeriği ile miktarına bağlı değişiklik gösterir. Kâğıt yüzeyi üzerinde, ışığın yansıtma derecesi ne kadar yüksekse, kâğıdın opaklığı da o derece de iyidir (Ezici, 2010).

Kâğıdın parlaklık ve opaklık ölçütleri yanında, renk değerinin de belirlenmesi, önemli optik özelliklerden biri olarak karşımıza çıkmaktadır. Renk, ışığın değişik dalga boylarının gözün retinasına ulaşması ile ortaya çıkan bir algılamadır. Bu algılama, ışığın maddeler üzerine çarpması, bir kısmının emilmesi, bir kısmının da yansıması ile sonuçlanır, bu da renk tonu veya renk olarak adlandırılır. İnsan gözü, 380 nm ile 780 nm arasındaki dalga boylarını algılayabilir. Bundan dolayı, elektromanyetik spektrumun bu bölgesine görünür ışık adı verilir (Ezici, 2010; Gücüş, 2013; Alp, 2015, Engin, 2017). Elektromanyetik spektrum Şekil 2.15'te verilmiştir.

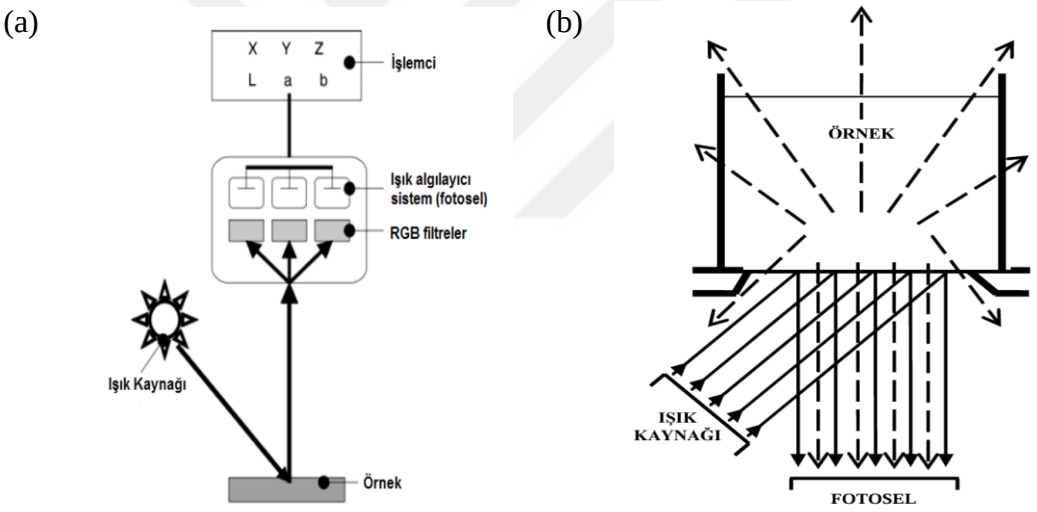
Rengin tanımlanması amacıyla çeşitli sistemlerden yararlanılmaktadır. İlk zamanlarda, gözlenen rengin sayısal olarak ifade edilmesinde renk atlasları kullanılırken, günümüzde, spektrofotometrik yaklaşımlardan yararlanılarak geliştirilmiş cihazlar kullanılmaktadır (Tekke, 2022). Renk ölçer olarak adlandırılabilecek bu cihazlar, insan gözünün renkleri algılamasını taklit etmek yani canlandırmak temelinde çalışabilmektedir (Atik, 1999; Engin, 2010; Erdönmez, 2010). İnsan gözü retinasında, çubuk ve koni şeklinde iki farklı, duyarlılıkta hücre bulunmaktadır. Çubuk şeklinde olan duyarlı hücreler, karanlık ve aydınlığa, konik şeklinde olanlar ise, renklere karşı duyarlı hücrelerdir. Bu hücreler değişik dalga boyları ve renklere (Kırmızı, Yeşil, Mavi) karşı duyarlı olup, sensör gibi çalışan bu hücrelerin beyne gönderdiği sinyaller renk algısı oluşturmaktadır. Diğer renkler ise, bu sensörlerin farklı düzeyde tepki vermesi ve buna bağlı olarak farklı düzeyde sinyal göndermesiyle meydana gelmektedir (Bülbül, 2019; Ertürk, 2019).



Şekil 2.15. Elektromanyetik spektrum

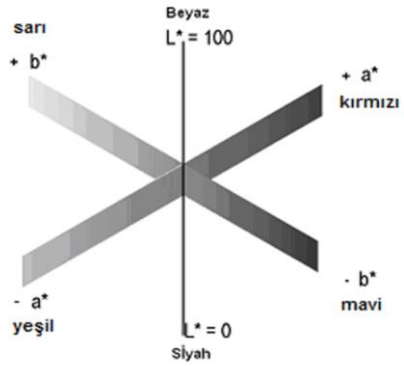
Renk ölçer cihaz, Şekil 2.16'da gösterildiği gibi, temel olarak, ışık kaynağı, filtreler ve fotoselden meydana gelmektedir. Işık kaynağından gelen bir ışığın, örneğe çarpması ve örnekten yansıyarak cihaz içerisindeki fotosele ulaşması ile renk değerleri belirlenmektedir. Bununla birlikte, örneğe çarpan ışığın bir kısmı, örnek tarafından emilir veya yansıyan ışığın bir kısmı cihaz içerisindeki fotosele ulaşamayabilir. Bu nedenle, renk ölçer cihazlar, sadece fotosele geri dönen ışığa göre bir ölçüm gerçekleştirirler.

Son zamanlardaki teknolojik gelişmeler ve çalışmalar neticesinde, bir nesnenin renk değeri ölçümünde kullanılan spektrofotometrelerde sisteme entegre edilmiş bir küre içerisine ışık gönderilir. Örnekten yansıyan ışık, bir filtre sistemi yerine ışık dağıtma spektroskopuna gönderilir. Ölçülen tüm dalga boyu spektrumu 10 veya 20 nm'lik bileşenlere ayrılır. Her bir bileşen, dedektörde analiz edildikten sonra, elde edilen değerler bir işlemci aracılığıyla verilere dönüştürülmektedir (Atik, 1999; Gücüş, 2013).



Şekil 2.16. Renk ölçer bir cihazın temel bileşenleri (a) ve ışık kaynağından gelen bir ışığın örnek ile etkileşimi sonucu sinyal oluşumu (b)

Renk ve renk ölçüm sistemleri ile ilişkili uluslararası kuruluş olan Commission Internationale de I'Éclariace (The International Commission on Illumination) tarafından geliştirilen CIE LAB, yaygın olarak kullanılmaktadır. CIE L*, a*, b* veya kısaca "Lab renk alanı" olarak bilinen bir renk uzayıdır. L*, a* ve b*'nin genel özellikleri aşağıdaki gibi ifade edilmekte olup, CIELAB renk skalası Şekil 2.17'de gösterilmiştir.



Şekil 2.17. CIE L*, a*, b* renk skalası

- L*, rengin açıklığı temsil eder. 0 mükemmel bir siyahtır ve %0 yansıtma veya geçirgenlik ile, %50'lik bir derecelendirme orta griyi, %100 derecelendirme ise mükemmel beyazı gösterir. Bu, %100 yansıma ve mükemmel netlik anlamına da gelmektedir.
- a*, rengin kırmızı-gri koordinatlarını temsil eder ve +a* değeri kırmızıyı, -a* değeri de yeşili belirtir.
- b*, rengin sarı-mavi koordinatlarını temsil eder ve +b* değeri sarıyı, -b* değeri ise maviyi belirtir.

CIELAB renk skalaları, delta değerleri ile (ΔL*, Δa*, Δb*) ilişkilendirilmiştir. Referans (standart) olarak belirlenen bir örneğin L*, a*, b* renk değerleri ile, yine bir işlem görmüş başka bir örneğin L*, a*, b* renk değerleri arasındaki farkları göstermede, Denklem (2.1)'de gösterilen ΔL*, Δa* ve Δb* renk skalası farkları kullanılır. Örneğin, referansa göre daha kırmızı veya daha yeşil olduğu, delta değerinin "+" veya "-" işareti ile anlaşılır. Örneğin, Δa* değeri pozitif ise, örnek standarttan daha kırmızıdır. Denklem (2.4)'de gösterilen ΔE* ile, iki örnek arasındaki toplam renk farkı hesaplanır, ΔE* değeri ne kadar büyük ise, karşılaştırılan renklerin arasındaki farkın da o kadar büyük olduğu anlamını taşır.

$$\Delta L^* = L^*_{\text{Refereans}} - L^*_{\text{Örnek}} \tag{2.1}$$

$$\Delta a^* = a^*_{\text{Refereans}} - a^*_{\text{Örnek}} \tag{2.2}$$

$$\Delta b^* = b^*_{\text{Refereans}} - b^*_{\text{Örnek}} \tag{2.3}$$

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \tag{2.4}$$

2.11. Kül Miktarı Tayini ve Dolgu Maddesin Kâğıt Matrisine Tutunumu Testi

Kül, temel olarak, organik maddelerin belirli bir sıcaklık altında yakılması ile kalan inorganik madde oksitlerinin oluşturduğu kalıntı olarak ifade edilir. Özellikle yapısında organik madde içeren malzemelerin inorganik madde içeriğini belirlemede tercih edilen önemli bir tekniktir. Dolgu maddelerinin ve üretilen kâğıt örneklerinin kül miktarı tayini, prensip olarak, numunenin, sabit tartıma getirilmiş bir krozede, 525 ve 900 ℃'de sıcaklıklarda yakılmasından sonra kalan miktarın hesaplanmasına dayanmaktadır. Dolgu maddelerinin 525 ºC'de yakılması ile, yapısındaki inorganik madde içeriği belirlenerek yüzey işlemi sürecinin ne oranda gerçekleştiği tespit edilmektedir. Bununla birlikte, yüzeyi işlenmemiş ve işlenmiş dolgu maddelerinin kâğıt hamurundaki selüloz yapısına tutunum oranını belirlemede de yine kâğıt örneklerinin 525 ve 900 ℃'de sıcaklıklarda yakılmasından elde edilen kül miktarları kullanılmaktadır (Atik, 1995, 1999; Engin, 2017).

2.12. Karakterizasyon Testleri

2.12.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)

Katı, sıvı ve çözelti halindeki organik bileşiklerin yapılarındaki fonksiyonel grupların, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik ya da alifatik olup olmadığı belirlemede bir dalga boyu ölçüm tekniği olan Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) kullanılmaktadır (Toyran, 2008; Ertürk, 2019; 2022). FT-IR tekniği, iki farklı malzemenin, yapısındaki fonksiyonel grupların kıyaslanması ve farklılıklarının yorumlanması ile ilgili yaygın olarak kullanılan, önemli bir karakterizasyon tekniğidir (Engin 2010; İşgen, 2024).

FT-IR spektroskopisi, polimerler, kauçuklar, boyalar, yapışkanlar, ilaç, adli analiz için kullanılırken, malzeme bilimleri, kimya ve seramik sektöründe yaygın olarak kullanılan bir karakterizasyon tekniğidir (Naumann, 1991; Engin, 2017). Endüstride, çok çeşitli organik ve inorganik numunelerin nitel ve nicel olarak analizine imkân sunan FT-IR tekniği, gaz veya sıvı kromatografisi, kütle spektroskopisi gibi diğer analitik yöntemlere kıyasla da oldukça hızlı ve etkili bir tanımlama imkânı sunar. Diğer kullanım alanları da aşağıda özetlenmiştir (Eren, 2007; Gümüş, 2010).

- Malzeme tanımlama ve doğrulama
- Kopolimer ve harman değerlendirme
- Katkı tanımı ve miktarı
- Moleküler parçalanma değerlendirmesi
- Temel ilaç araştırması ve yapısal açıklama
- Formül geliştirme ve doğrulama
- Malzemelerin kalite kontrol işlemleri

FT-IR, bir tür titreşim spektroskopisi yöntemidir. FT-IR, matematiksel Fourier dönüşümü yöntemi ile, ışığın infrared yoğunluğuna karşı dalga sayısını ölçen bir malzeme karakterizasyon tekniğidir. Elektromanyetik ışık dizisinin kızıl ötesi bölgesi 14000 cm^{-1} ile 10 cm^{-1} arasında olup, yakın dalga boyu bölgesi 4000-14000 cm^{-1}, orta dalga boyu bölgesi 400-4000 cm^{-1} ve uzak dalga boyu bölgesi ise 4-400 cm^{-1} arasında olmak üzere, üç ana bölgeden oluşmaktadır (Durmaz, 2023). Spektroskopi, çeşitli tipte ışınların madde ile etkileşimini inceleyen bir bilim dalı için kullanılan genel bir terimdir. Kızılötesi (IR) spektroskopisi de bunlardan biri olup, IR spektroskopisi, IR ışınının molekül üzerinde oluşturduğu titreşimlerin neden olduğu karakteristik frekans değişimlerini moleküler düzeyde analiz etmeye olanak sağlayan bir analiz tekniğidir (Naumann, 1991). Bu titreşim şekilleri, bağ açısına (makaslama salınma, burkulma vb.) ve uzunluğuna (simetrik ve asimetrik gerilme) göre farklılık gösterebilir ve bu farklar da frekans değerlerine yansıyarak karakteristik bir IR spektrumunun oluşmasına neden olur. Fourier dönüşüm (FT) matematiksel bir işlem olup, bir sinyal fonksiyonunun zaman serileri şeklindeki gösteriminin bazı algoritmalar ile, matematiksel olarak analiz edilebilecek frekans spektrumuna dönüştürülmesi olarak ifade edilmektedir (Karaağaç, 2019). FT-IR spektroskopisi cihazı, temel olarak 3 kısımdan oluşur; ışık (IR) kaynağı, interferometre ve algılayıcı (dedektör). Bunlara ek olarak, ışın ayırıcı, örnek yüklenen kısım ve verilerin işlendiği bir bilgisayar da vardır (Tekke, 2022). Numunenin FT-IR spektrumunu oluşturmak için, öncelikle, malzemenin iç yapısından, ayarlanan dalga boyutu aralığında, kızıl ötesi ışınlar geçirilir (Engin, 2017). Kızılötesi ışınlar, malzeme yapısı içerisinden belirlenen bir frekans bandından geçer ve her bir frekans için malzemenin absorpladığı fraksiyonlar belirlenerek FT-IR spektrumu ortaya çıkar. Elde edilen spektrumlar aracılığı ile malzeme hakkında karakteristik değerlendirmeler yapılır (Engin 2010; Şahin, 2022).

2.12.2. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

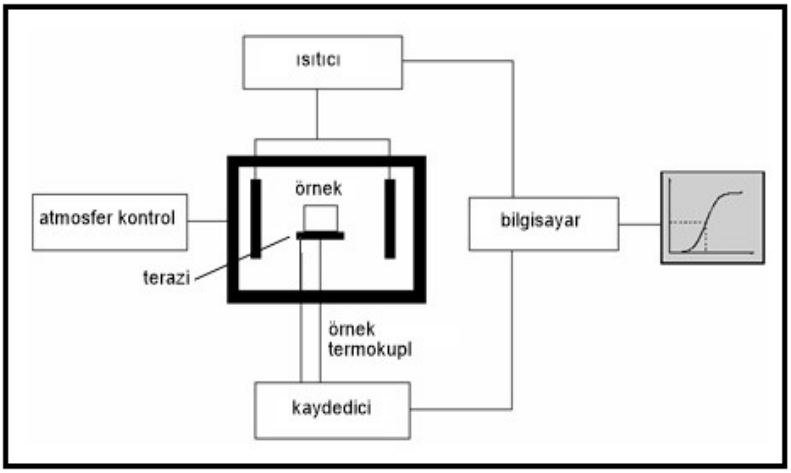
Bir malzemenin, kontrollü bir ortamda, kontrollü bir program yardımıyla, sıcaklık artışına bağlı olarak yapısındaki ağırlık değişimleri, termal gravimetrik analiz (TGA) yöntemi kullanılarak ölçülebilir (Gökçek, 2023). TGA, maddenin kütlesinin sıcaklık veya zamanın bir fonksiyonu olarak izlendiği bir karakterizasyon tekniğidir (Karaağaç, 2019). Başka bir ifade ile TGA tekniği, bir malzemenin ısıtıldığı zaman ağırlığının arttığı veya azaldığı yani malzemeye özgü değişimlere yer veren bir karakterizasyon tekniğidir (Tekke, 2022).

Ağırlık değişimi, yüksek sıcaklıklarda, malzemenin fiziksel veya kimyasal bağlarının kopması sonucunda meydana gelmektedir. Malzemedeki bu ağırlık değişimi, yapıdaki uçucu bileşenlerin buharlaşması, dehidrasyonu, termal bozunma, kimyasal tepkimeler ve piroliz gibi sebeplerden dolayı meydana gelebilir (Özcan, 2022). Bunlarla birlikte, malzemede sıcaklık artışının meydana getirdiği kütle kaybı mümkün olsa da oksidasyon ile de uçucu olmayan oksitlerin malzeme üzerinde oluşması sonucunda da kütle artışları da gözlenebilmektedir. Malzeme üzerindeki bütün bu değişimlerin, kütlenin veya kütle yüzdesinin sıcaklığa bağlı olarak ifade edildiği grafiklere termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır (Ertürk, 2019).

TGA tekniği, faz geçişleri, absorpsiyon ve desorpsiyon gibi fiziksel olayların yanı sıra termal ayrışma ve katı-gaz tepkimeleri (örneğin oksidasyon veya redüksiyon gibi) gibi kimyasal olaylar hakkında bilgi edinmeye yardımcı olur (Şahin, 2022). Bununla birlikte, ısıl kararlılık, korozyon çalışmaları, dolgu maddesi içeriğinin belirlenmesi, yaşlanmanın etkisi, plastikleştirici içeriğinin ve diğer katkı maddelerinin belirlenmesi, nem içeriğinin belirlenmesi, kül içeriğinin belirlenmesi TGA'nın diğer uygulama alanları olarak sıralanabilir (Gümüş, 2010). Bir TGA cihazı Şekil 2.18'de gösterildiği gibi, temel olarak, dört ana bölümden oluşmaktadır.

- Yüksek sıcaklıklara kadar ısıtma sağlayan ve ısı kaybına karşı dayanıklı fırın bölümü
- Mikrogram hassasiyetinde değişimleri algılayabilen yüksek hassasiyette numune tartım bölümü
- Termal analiz prosedürünün oluşturulduğu ve tartım bölümünden gelen anlık verilere göre termogramın çizildiği yazılım programı bölümü

- Termal analiz atmosferini oluşturmak için gaz giriş bölümü (hava, azot, helyum veya oksijen gibi)



Şekil 2.18. TGA cihazına ait temel bileşenler (İşgen, 2024)

TGA cihazı, yüksek hassasiyette tartım yapabilen, fırın haznesi içerisinde konumlandırılmış, bir terazi kefesi içerir. TGA yapılacak örnek, darası alınmış bir porselen kroze içerisine alınır ve kroze cihaz içerisindeki terazi kefesi üzerine dikkatlice yerleştirilir. Terazi kefesine yerleştirilen örnek bilgileri, programa girildikten sonra fırın kapağı kapatılır, terazi tartımlarının bir dengeye gelmesi beklenilir. Bilgisayar sistemine bağlı olan TGA cihazı, örnek için belirlenen ısıtma hızıyla (ºC/dk) kontrollü olarak ısıtılır. Artan sıcaklık ile, örneğin ısıl bozunma verileri, örnekteki ağırlık değişimine bağlı olarak, bir TGA termogramına aktarılarak bilgisayar ortamına kaydedilir.

2.12.3. Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi (NMR)

Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi, organik ve inorganik bileşiklerin yapılarını belirlemede kullanılan önemli bir karakterizasyon tekniğidir (Özen, 2011; Gören, 2015). Bir molekülün yapısındaki atomların bağlı oldukları ve bunların uzayda birbirlerine göre göreceli olarak bulundukları noktaların tespit edilmesi sağlayan NMR spektroskopisi ile, bir bileşiğin yapı niteliği, yapı şekli ve bağlanma özellikleri, atomik bileşim, molekül formülü ve ağırlığı, polimer bileşimi ve polimer düzeni, moleküler hareket, moleküller arası değişim ile molekül içi değişimler hakkında bilgi edinilebilmektedir (Yılmaz, 2010; Ertürk, 2017). Bununla birlikte, NMR spektroskopisi tekniği ile, bir molekülde hidrojen içeren grupların sayıları yanında, bu gruba komşu olan

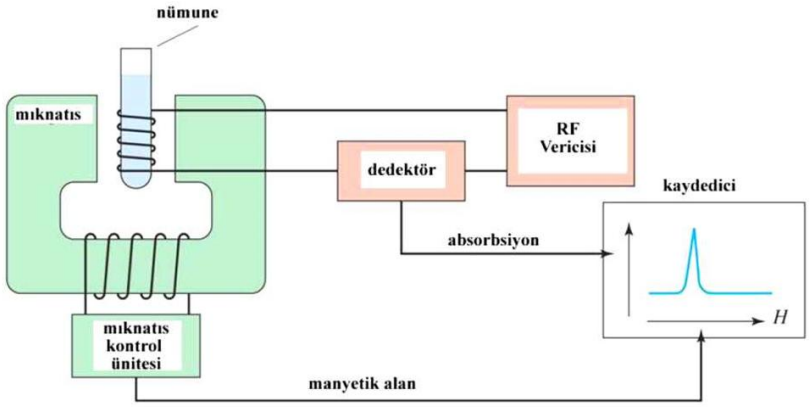
gruplar da tespit edilebilmekte, diğer spektroskopik yöntemlerle elde edilen bulgular ile de değerlendirildiğinde, aydınlatılmak istenilen kimyasal yapıya ulaşmakta önemli katkılar sunmaktadır (Tezer, 2011; Sağlam, 2014).

NMR spektroskopi, organik, inorganik ve biyokimya gibi birçok kimya alanında kullanılır. Bu tekniğin uygulama alanları; malzeme yapılarının aydınlatılması, polimer araştırmaları, sentetik kimya, petrokimya, biyokimya, tekstil, gıda, boya, ilaç, tarım endüstrileri, organik ve metalorganik maddelerin analizleri olarak sıralanabilir (Kazaz, 1995; Sağlam, 2014). NMR spektroskopisi, kuvvetli bir manyetik alan içerisine yerleştirilmiş bir molekülde bulunan bazı atom çekirdeklerinin radyo frekansı alanındaki elektromanyetik ışınları absorplaması ve radyo frekanslarına yanıt verme yeteneği üzerine oluşturulmuş bir "yapı aydınlatma" tekniğidir (Tezer, 2011; Çetin, 2013).

NMR spektroskopisinde, absorpsiyon bantları "pik", absorbsiyon sonucu oluşan piklere karşı frekansların işaretlenmesi ile elde edilen grafik "NMR spektrumu" olarak adlandırılır (Özen, 2011). NMR spektroskopisi, diğer spektroskopik yöntemlerden farklı bir tekniktir. UV ve IR spektroskopilerinde, organik molekülün fonksiyonel grupları, elementel analizde ise moleküldeki C, H, O, N, S atomlarının yüzdeleri belirlenir. NMR spektroskopisi, atom çekirdeğinin manyetik karakterine bağlı olarak, molekülün iskeleti yani yapısı hakkında bilgi verirken, diğer spektroskopik yöntemler, elektronlarla ilgili bilgi veren karakteristik tekniklerdir. NMR spektroskopisi, molekülü parçalamaya yönelik bir yöntem değildir ve analiz örnekleri UV ve IR spektroskopilerinde olduğu gibi tekrar kullanılabilir (Yılmaz, 2010).

NMR spektroskopisi, Şekil 2.19'da gösterildiği gibi, homojen ve sürekli dış manyetik alanı oluşturan bir mıknatıs, radyo frekansı vericisi, radyo frekansı alıcısı, dedektör, integratör ve kaydediciden oluşmaktadır (Kazaz, 1995; Ertürk, 2017). Analiz yapılacak numune, Şekil 2.19'da gösterilen NMR tüpü içerisine yerleştirilerek güçlü manyetik alan içerisine yerleştirilir. Örnek, atomik çekirdeklerin manyetik momentlerini (nükleer manyetik moment) etkiler. Bu manyetik moment, dış bir manyetik alana (manyetik alan şiddeti, genellikle Tesla birimi ile ölçülür) paralele veya karşı yönde hizalanır. Radyo frekansları, çekirdeklerin manyetik alanlara verdiği yanıtı ölçmede kullanılır (Tezer, 2011; Özgür 2014).

NMR spektroskopisi cihazında, manyetik alan şiddeti, düşük (1-2 Tesla) olan cihazlarda doğal mıknatıs veya elektromıknatıs ile sağlanırken, manyetik alan şiddeti 20 Tesla'ya kadar çıkabilen cihazlarda ise süper iletken elektromıknatısların kullanımı ile sağlanmaktadır (Yılmaz, 2010; Ertürk, 2017) Süper iletken elektromıknatısların kullanıldığı NMR spektroskopisinde, cihazın kullanım ömrü doluncaya kadar, süper iletkenlik özelliğin korunabilmesi amacıyla, mıknatısın sürekli olarak sıvı helyum sıcaklığında (4 ºK=-269 ºC) tutulması gereklidir. Genellikle, 6 ayda bir sıvı helyum yenilenir, uzun süre korunabilmesi için de her hafta, cihaza, sıvı azot (-196 ºC) yüklemek gerekmektedir (Çetin, 2013; Özgür 2014).



Şekil 2.19. NMR cihazına ait temel bileşenler (Gören, 2015)

2.12.4. X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

Yüksek performanslı malzemelere olan talep arttıkça, yüzey mühendisliğinin önemi de artış göstermiştir. Malzemenin yüzeyi, dış ortam ve diğer malzemelerle etkileşimi, ıslanabilirlik, temas potansiyeli, yapışkan özellikler gibi faktörleri de etkilenmektedir (Sadık, 2011) Bu özellikleri değiştirmek veya geliştirmek için malzeme yüzeyinin işlenmesi, önemli tekniklerden biridir. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi, bir malzemenin yüzey karakterizasyonu için kullanılan önemli karakterizasyon tekniklerinden biridir (Sezen, 2008; 2011). XPS analizi, metaller ve alaşımların yüzeylerinin mikro analizi, mineral yüzey çalışmaları, polimer çalışmaları, tıbbi amaçlı kullanılan malzemelerin analizi gibi önemli uygulama alanlarında kullanılır. Bununla birlikte, katalizörlerin, cam ve seramik malzemelerin, boya ve mürekkeplerin, selülozik

yapıdaki malzemelerin, diş, kemik gibi örneklerinin ve medikal protez malzemelerinin analizinde de kullanılmaktadır (Türksoy, 2010).

XPS, çekirdek seviyelerin incelenmesi ve bunu takiben yayılan çekirdek fotoelektronların analiz edilmesiyle numune yüzeyinin bileşimi ve elektrostatik seviyesi hakkında bilgi vermektedir. XPS analizi ile, incelenen yüzeydeki atom ya da moleküllerin X-ışını bombardımanına tutulmasıyla yüzeyden sökülen elektronların (fotoelektronların) elektron analizöründe kinetik enerjisinin ölçülerek elektron bağlanma enerjileri ölçümüne dayanan bir metottur. Bu, elementin ve kimyasal durumunun özelliğinin bir sonucudur. Bunula birlikte, numune yüzeyinde hangi elementlerin bulunduğu, bu elementlerin hangi seviyelerinin mevcut olduğu, farklı seviyelerde bulunan farklı elementlerden ne kadar mevcut olduğu, malzemelerin üç boyuttaki dağılımı ile ilgili karakteristik bilgiler edinmek mümkündür (Sezen, 2008; Sezen, 2011).

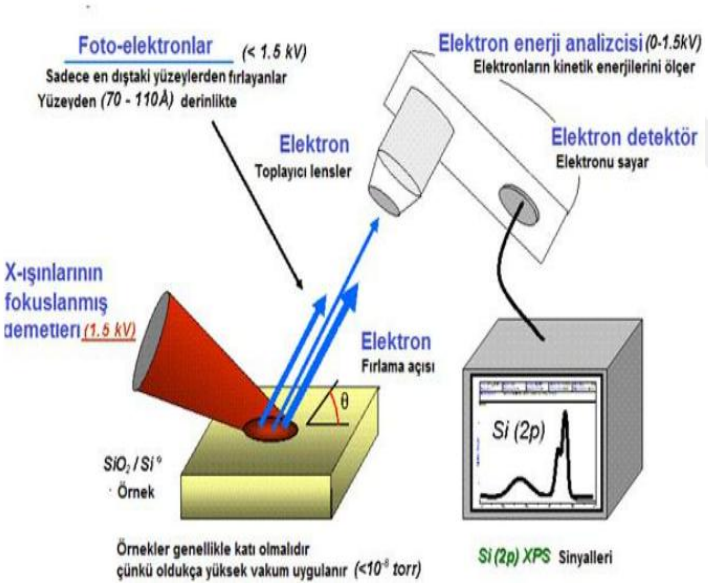
XPS cihazı sistemi Şekil 2.20a'da, cihazın temel bileşenleri de Şekil 2.20b'de gösterilmektedir. XPS cihazı, X-ışını kaynağı, örneğin olduğu plaka, analiz edici kristal, odaklayıcılar, dedektör, elektronik devreler ve bir bilgisayar sisteminden oluşmaktadır. XPS cihazında bir malzemenin örnekleme derinliği yaklaşık 10 nm'dir. Cihaza yerleştirilen numuneler tipik olarak yaklaşık 1 inç çapında ve ½ inç veya da az yüksekliktedir. XPS cihazı, yüksek vakum veya ultra yüksek vakum altında çalışır (Türksoy, 2010; Sezen, 2011).

2.12.5. X-Işınları Kırınımı Spektrometresi (XRD)

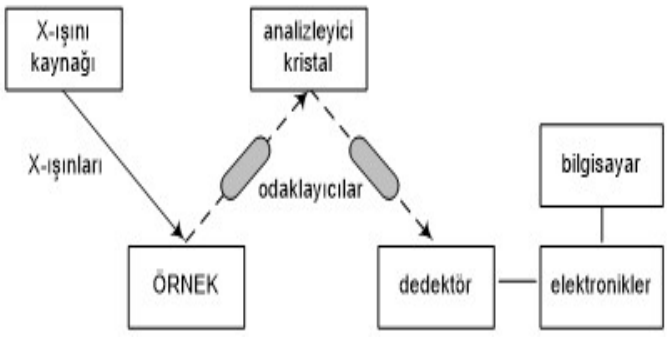
X-ışınları kırınımı (XRD), temel olarak, her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, x-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. X ışınınınım numune ile etkileşimi sonucunda elde edilen saçılma desenine göre, malzemenin yapısal analizi hakkında bilgi veren bir karakterizasyon tekniğidir (Türkçü, 2004; Çelik, 2022). Her bir kristal faz için bu kırınım profilleri karakteristik olup, o kristal yapıyı tanımlamaktadır. Bu yöntem, katı ve toz numunelerin nitel ve nicel analizleri, yapı çözümlenmesi, ince film malzemelerin faz analizleri ve kalınlıklarının belirlenmesi, fazların miktarı, kristal boyutu, atım pozisyonları, latis parametreleri ve kristal yönlenmesi gibi karakteristik bilgilerinin tayini için kullanılmaktadır (Güzel, 2006; Sadık, 2011).

X-ışınları kırınımı yöntemi, fizik, kimya, biyoloji, biyokimya, malzeme ve metalurji, jeoloji, madencilik, çimento, seramik ve teknoloji uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Şişman, 2006; Eren, 2007). Uygulama alanları olarak ise; temel fizik araştırmalarında ve malzeme biliminde, metalurjide metal ve alaşımların analizinde, ince metal ve film kaplama kalınlıkları tayininde, jeolojide kayaçların, killerin ve minerallerin tanımlanmasında ve miktarının belirlenmesinde, seramik ve çimento sanayinde yapısı ve özellikleri hakkında bilgi elde edinmede, kömürde kül, kükürt ve nem tayinin yapılmasında, maden filizleri ve radyoaktif cevher analizlerinde, endüstride plastik, lastik, kağıt ve cam gibi maddelerdeki safsızlık analizlerinde, petrol ürünleri, boya ve ince film analizlerinde, çeşitli bitki türlerinin yapısını incelemede, ilaç endüstrisinde malzeme içerisindeki yapıların ve safsızlıkların belirlenmesinde, arkeoloji alanında yapıları oluşturan malzemelerin tayini gibi birçok bilimsel araştırma ve geliştirme alanlarında tercih edilmektedir (Türkçü, 2004; Güzel, 2006; Çelik, 2022).

(a)



(b)



Şekil 2.20. XPS sistemi (a) ve cihazının temel bileşenleri (b) (Sadık, 2011)

2.12.6. Yüzey Morfolojisi Görüntüleme ve Elementel Analiz

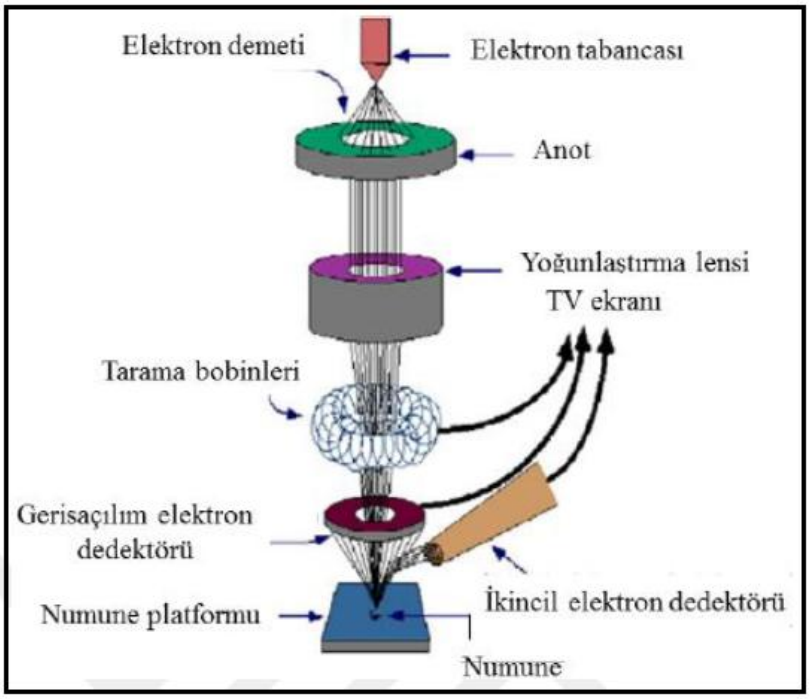
Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM), odaklanmış bir elektron demeti ile, numune yüzeyini tarayarak, yüksek çözünürlükte görüntü elde eden bir elektron mikroskobudur. Elde edilen bu yüzey görüntüleri ile, malzeme yüzeyi hakkında önemli bilgiler edinmek mümkün olur (Croft, 2006; Gökçek, 2023).

FE-SEM analizi, birçok araştırma ve geliştirme çalışmalarında yaygın olarak kullanılan bir karakterizasyon tekniğidir. Sanayinin farklı kollarında kullanılan FE-SEM, jeoloji ve madencilik alanında her tür kayaç, maden ve mineral örneklerin, biyolojik örneklerin, tıp ve diş hekimliği alanındaki malzemelerin ve örneklerin, nanoteknolojik madde ve malzemelerin mineralojik, morfolojik, topografik, mikro analitik ve kristalografik incelme ve analizleri ile hassas ölçüm, görüntüleme ve mikro analiz gerektiren tüm incelemeler ve araştırmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Şişman, 2006).

FE-SEM cihazında görüntü, temel olarak, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli etkileşimler sonucu meydana gelen etkilen uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ısınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilerek numunelerin yüzey morfolojisi görüntüleri oluşturulur (Croft, 2006; Özcan, 2022).

FE-SEM cihazının temel bileşenleri Şekil 2.21'de verilmiştir. FE-SEM cihazında, elektronlar, sistemin en tepesinde bulunan elektron tabancası yardımıyla üretilmektedir. Üretilen elektronlar, dikey yönde ve vakum altında hareket ettirilir, elektromanyetik bölgeden geçen elektronlar, toplayıcı mercek üzerinden geçerek, numunenin yüzeyi üzerine çarpar ve yüzey üzerinden elektron kopartır (Özdemir, 2016; Uzbaş, 2019). Böylece, numune uyarılmış olur. Uyarılan numune yüzeyinde, gelen ışınla bir ışınım meydana gelir. Dedektör sayesinde ışınımlar toplanır ve sinyallere dönüştürülür. Sinyaller bir monitöre yansır. Böylece, üç boyutlu, yüksek çözünürlüklü görüntüler elde edilir (Özcan, 2022; Durmaz, 2023). Yüzey atomlarından saçılan ikincil elektronlar örnek yüzeyi hakkında bilgi verirken geri saçılan elektronlar farklı kimyasal kompozisyonlara sahip bölgeler arsındaki kontrast farkı vasıtasıyla örnek yüzeyindeki elementer

farklılıkları tespit etmede kullanılmaktadır (Uzbaş, 2019; Gökçek, 2023). Ayrıca, örnekte elektron demetinin etkileşmesi sonucu ortaya çıkan x-ışınları ise bir Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi (EDS) dedektörü tarafından toplanarak, EDS olarak kullanılmaktadır (Şişman, 2006; İşgen, 2024).



Şekil 2.21. FE-SEM cihazına ait temel bileşenler (Uzbaş, 2019)

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Malzemeler

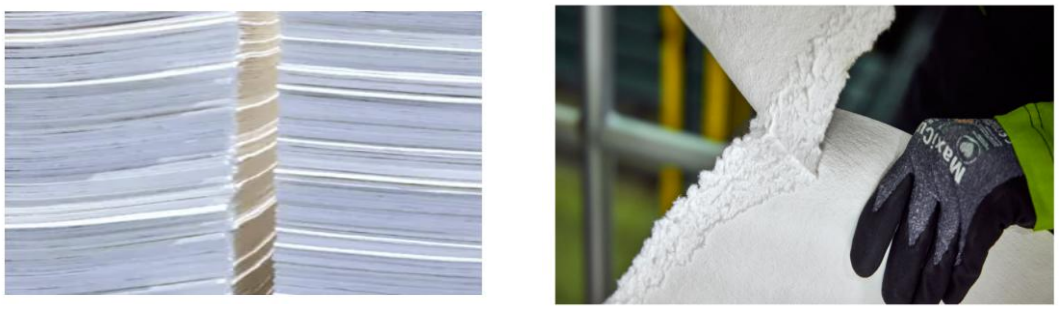
Doktora tezi deneysel çalışmalarında kullanılan malzemeler ve genel özellikleri, bölüm 3.1.1 ile bölüm 3.1.4 arasında detaylı olarak verilmiştir.

3.1.1. Selüloz

Tez çalışmaları kapsamında üretilen el tipi laboratuvar kağıtlarının kâğıt hamurunda, temel bileşen olan selüloz, Metsa Fibre Botnia Nordic firmasından temin edilmiş olup, ağartılmış ibreli ağaç kraft selüloz (uzun selüloz lif yapılı) yapısındadır. Tabaka halinde, hava kurusu selülozun ağaç türleri ladin (%90-100) ve çam (%0-10)'dır. Deneysel çalışmalarda kullanılan selülozun fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 3.1'de, görseli ise Şekil 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Selülozun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Lif uzunluğu (mm) (minimum)	2,2
Schopper Riegler (SR°) (ortalama)	~ 14
ISO Kül içeriği (%)	0,2-0,5
Hava geçirgenliği (s) (Gurley)	70,1
ISO Yoğunluk (kg/m³) (ortalama)	~ 573
ISO pH	5,0-7,0
Çekme indisi (mN/g) (ortalama)	~ 30
Yırtılma indisi (mN.m²/g)	23,6
ISO Parlaklık (%)	89,1
Opaklık (%)	70,1



Şekil 3.1. Ağartılmış ibreli ağaç kraft selülozu görseli

3.1.2. Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat

Tez çalışması kapsamında, kâğıt hamuru içerine dolgu maddesi olarak kullanılan ÇKK (CAS:471-34-1), Merck firmasından temin edilmiş olup, malzemenin ürün bilgileri ve kimyasal özellikleri Tablo 3.2 ve 3.3'te, görseli de Şekil 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2. ÇKK dolgu maddesinin özgün ürün bilgileri

Molekül formülü	$CaCO_3$
Molekül kütlesi (g/mol)	100,09
Fiziksel hal	Katı, toz
Renk	Beyaz
Tanecik boyutu (µm) (d50)	~ 14
Nem (%)	~ 0,45
ISO Parlaklık (%)	~ 85

Tablo 3.3. ÇKK dolgu maddesinin kimyasal bileşimi

Kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) (%)	99,8
Sodyum (Na) (%)	≤ 0,2
Stronsiyum (Sr) (%)	≤ 0,1
Sülfat (SO_4) (%)	≤ 0,03
Magnezyum (Mg) (%)	≤ 0,02
Klorür (Cl) (%)	≤ 0,005
Alüminyum (Al) (%)	≤ 0,005
Potasyum (K) (%)	≤ 0,005
Kurşun (Pb) (%)	≤ 0,002
Demir (Fe) (%)	≤ 0,001



Şekil 3.2. ÇKK dolgu maddesi

3.1.3. Ksilan

Tez çalışması kapsamında, ÇKK'nın yüzey uyumlaştırma işleminde kullanılan KS (CAS:9014-63-5) malzemesi, Carl Roth firmasından temin edilmiştir. Kayın ağacından elde edilmiş olan KS'ye ait fiziksel ve kimyasal özellikler Tablo 3.4'te, malzeme görseli ise Şekil 3.3'te verilmiştir.

Tablo 3.4. KS'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Molekül formülü	$(C_5H_8O_4)_n$
Molekül kütlesi (g/mol)	$(132)_n$, 20.000-30.000
Fiziksel hal	Katı, toz
Renk	Açık bej, kahverengi
Koku	Kendine özgü
Suda çözünürlük	Düşük
Erime noktası (°C)	> 300
Kuruma kaybı (%) (3 saat, 110 °C)	≤ 10

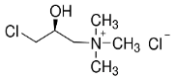
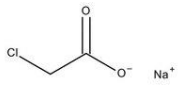
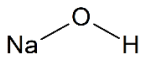


Şekil 3.3. KS maddesinin görünümü

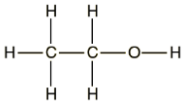
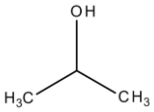
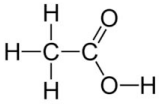
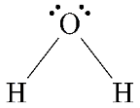
3.1.4. Diğer Malzemeler

Doktora tezi deneysel çalışmalarda tercih edilen diğer malzemeler ve genel özellikleri Tablo 3.5.'de listelenmiştir.

Tablo 3.5. Deneysel çalışmalarda tercih edilen diğer malzemeler ve genel özellikleri

Malzeme	**Cas Numarası**	**Temin Edilen Firma, Ticari İsim**	**Kimyasal Yapısı**	**Genel Özellikleri**
3-kloro-2-hidroksipropil trimetil amonyum klorür (%99)	101396-91-2	Sigma-Aldrich, CHMAC		Molekül kütlesi: 188,1 g/mol Erime noktası: 210 ºC Optik aktivite: [α]25/D −29º, c=1 (H_2O) Saflık: %99 (m/m)
Sodyum mono kloroasetat	3926-62-3	Merck, Kloroasetik asidin sodyum tuzu		Molekül kütlesi: 116,48 g/mol Parlama noktası: 270 ºC Erime noktası: 199 ºC pH: 4,5-9,0 (50 g/l, H_2O, 20 ºC) Buhar basıncı: <0,1 hPa (20 ºC) Yığın yoğunluk: 850 kg/m³ Çözünürlük: 820 g/l
Sodyum Hidroksit (%99-100)	1310-73-2	Merck, Sodyum Hidroksit		Molekül kütlesi: 40g/mol Yoğunluk: 2,13 g/cm³ (20 ºC) Erime noktası: 318 ºC pH: >14 (100 g/l, H_2O, 20 ºC) Çözünebilirlik: 1090 g/l Saflık: %99-100 (m/m)

Tablo 3.5. (Devam) Deneysel çalışmalarda tercih edilen diğer malzemeler ve genel özellikleri

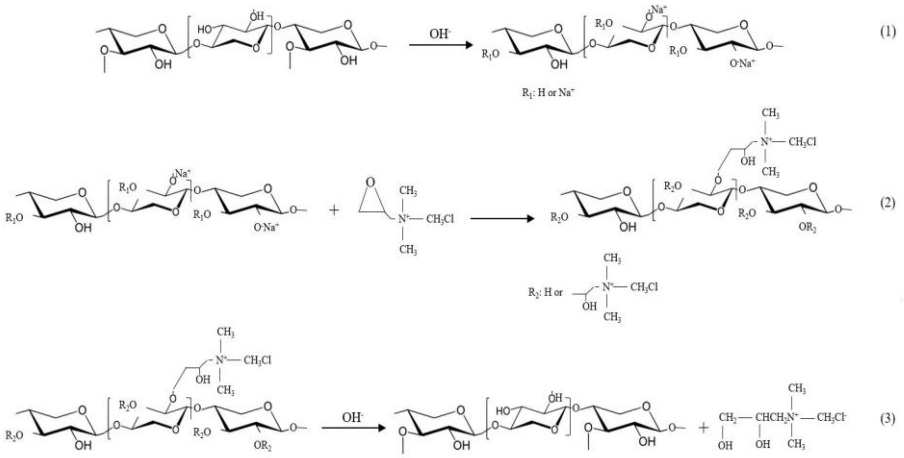
Malzeme	Cas Numarası	Temin Edilen Firma, Ticari İsim	Kimyasal Yapısı	Genel Özellikleri
Etil Alkol	64-17-4	Merck, Etanol		Molekül kütlesi: 188,1 g/mol Buhar basıncı: 44,6 mmHg (20 ºC) Tutuşma sıcaklığı: 367,22 ºC Saflık: ≥ %99,2 (m/m)
İzopropil alkol	67-63-0	Merck, 2-Propanol		Molekül kütlesi: 60,1 g/mol Kaynama noktası: 82,4 ºC (1013 hPa) Yoğunluk: 0,78 g/cm³ (20 ºC) Parlama noktası: 12 ºC Tutuşma noktası: 425 ºC Erime noktası: -89,5 ºC Buhar basıncı: 43 hPa (20 ºC)
Asetik asit	64-19-7	Merck, Etanoik asit		Molekül kütlesi: 60,05 g/mol Kaynama nok.: 116-118 ºC (1013 hPa) Yoğunluk: 1,04 g/cm³ (25 ºC) Parlama noktası: 39 ºC Tutuşma sıcaklığı: 485 ºC Erime noktası: 16,64 º pH: 2,5 (50 g/l, H_2O, 20 ºC) Buhar basıncı: 20,79 hPa (20 ºC) Kinematik viskozite:1,17 mm²/s (20ºC) Çözünürlük: 602,9 g/l
Saf su	-	Hayat Kimya A.Ş., Ar&Ge, Kâğıt Laboratuvarı		Molekül kütlesi: 18,015 g/mol Yoğunluk: 0,99-1,01 g/cm³ (20 ºC) İletkenlik: ≤10 µs pH: 5,0-8,0 (20 ºC) Donma noktası: 0 ºC Erime noktası: 0 ºC Kaynama noktası: 100 ºC Dinamik viskozite: 1,0 mPa.s (20 ºC)

3.2. Ksilan'dan Katyonik ve Karboksimetil Ksilan Üretimi

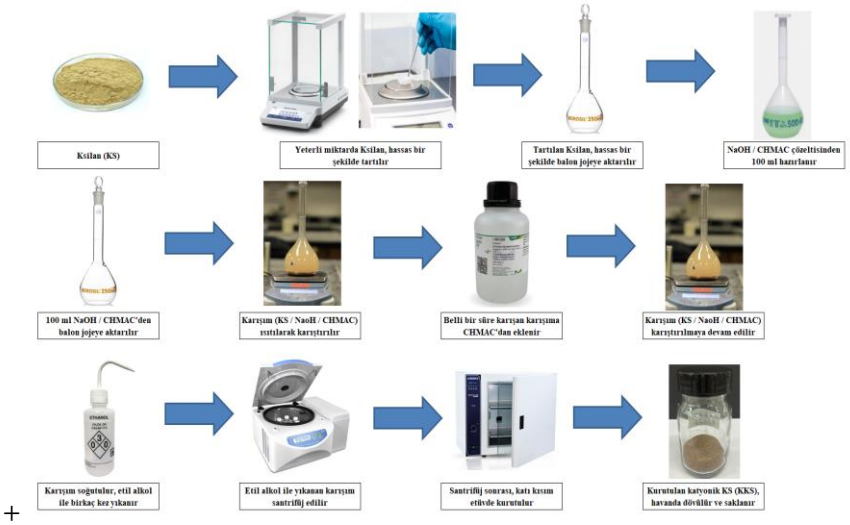
3.2.1. Katyonik Ksilan (KKS) üretimi

ÇKK dolgu maddesi yüzeyinin katyonik KS (KKS) malzemesi ile yüzey işlemi için, öncelikle, Şekil 3.4'teki tepkimeye göre KS, katyonik forma (KKS) dönüştürülmüştür (Liu ve diğ., 2011; Kataja-aho ve diğ., 2012; Wang ve diğ., 2012; Kong ve diğ., 2014, 2018; Wang ve diğ., 2021). Şekil 3.5'teki KKS üretim aşamalarına göre, öncelikle, 13,2 g (0,1 mol) KS katısı hassas bir şekilde tartılarak 250 ml'lik bir balon joje içerisine aktarılmıştır. Üzerine 100 ml Sodyum Hidroksit (NaOH) / 3-Kloro-2-hidroksipropil trimetilamonyum klorür (CHMAC) çözeltisinden (4,8 g (0,12 mol) NaOH katısının 27,17 ml (0,17 mol) CHMAC'de çözülüp saf su ile 100 ml'ye tamamlanması ile hazırlanmıştır)

çözeltisinden eklenmiştir. Daha sonra, karışım 30 dakika oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Karışımın üzerine, 54,33 ml (0,33 mol) katyonikleştirme ajanı CHMAC eklenerek, karışımın 60 °C'de 3 saat kadar karışması sağlanmıştır. 3 saatin sonunda, karışım oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Oda sıcaklığına kadar soğutulan karışım, tepkimeye girmeyen kimyasalların uzaklaştırılması amacıyla, 4 kez, 200 ml'lik %95'lik Etil alkol çözeltisi ile yıkanmıştır. Her bir yıkama işlemi sonrası, çözelti, santrifüjlenmiştir. Yıkama işlemi ile, tepkimeye girmeyen bileşenler çözücü ortamına alınarak uzaklaştırılmıştır. 4. santrifüj işlemi sonrası, katı kısım cam bir petri kabına aktarılmış, daha önce 40 °C sıcaklığa ayarlanmış bir etüvde 2 gün boyunca kurutulmuştur. 2 günün sonunda, kurutulan KKS katısı bir havana alınarak dövülmüş, ince toz haline getirilmiştir. Şekil 3.8a'da gösterilen KKS katısı, ÇKK'nın yüzey işleminde kullanılmıştır.



Şekil 3.4. KS'nin katyonikleştirilme reaksiyonu (Kong ve diğ., 2018)

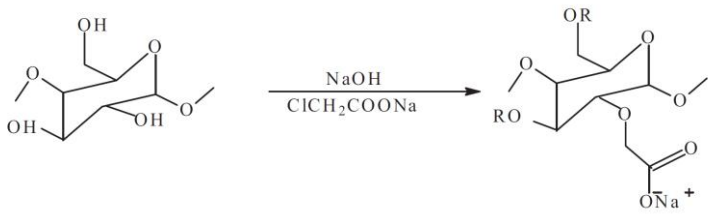


Şekil 3.5. KS'nin katyonikleştirilmesi ile KKS malzemesi üretim aşamaları

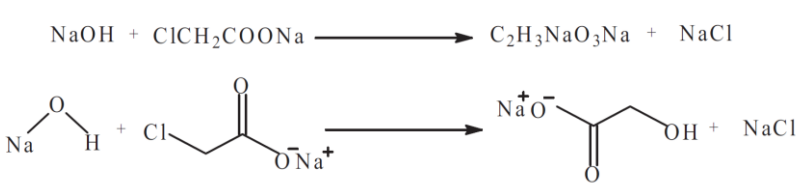
3.2.2. Karboksimetil Ksilan (KMK) Üretimi

ÇKK dolgu maddesi yüzeyinin KMK malzemesi ile yüzey işlemi için, öncelikle, Şekil 3.6'daki tepkimeye göre KS, karboksimetil forma (KMK) dönüştürülmüştür (Petzold ve diğ., 2006a; Konduri ve Fatehi, 2016; Sousa ve diğ., 2016; Liu ve diğ., 2018). Şekil 3.7'deki KMK üretim aşamalarına göre, öncelikle, 5 g (0,04 mol) KS katısı hassas bir şekilde tartılarak 250 ml'lik bir balon jojeye aktarılmıştır. Üzerine 100 ml %25'lik Sodyum Hidroksit (NaOH) çözeltisinden eklenmiştir. Bu karışım üzerine, 35 ml (0,46 mol) 2-propanol'dan eklenmiş, karışımın 30°C'de 1 saat kadar karışması sağlanmıştır. 1 saatin sonunda, karışıma 4,39 gram (37,8 mol) Sodyum monokloroasetat eklenmiş, karışımın sıcaklığı 70°C'ye çıkartılarak 1,5 saat kadar karışması sağlanmıştır. KS'nin karboksimetilizasyon tepkimesi sonrası, karışım oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve pH değeri ölçülmüştür. Karışımın pH değeri, 7 ile 8 arasında olacak şekilde, %30'luk Asetik asit çözeltisi ile ayarlanmıştır. Daha sonra, karışım, 100 ml %65'lik Etil alkol çözeltisi ile 4 kez yıkanmıştır. Yıkama işlemi ile, tepkimeye girmeyen bileşenler çözücü ortama alınarak uzaklaştırılmıştır. Sıvı kısmından ayrılan karışım, cam bir petri kabına aktarılmış, daha önce sıcaklığı 40°C'ye ayarlanmış etüvde 2 gün boyunca kurutulmuştur. Kurutulan KMK katısı, bir havanda dövülmüş ve toz haline getirilmiştir. Şekil 3.8b'de gösterilen KMK katısı, ÇKK'nın yüzey işleminde kullanılmıştır.

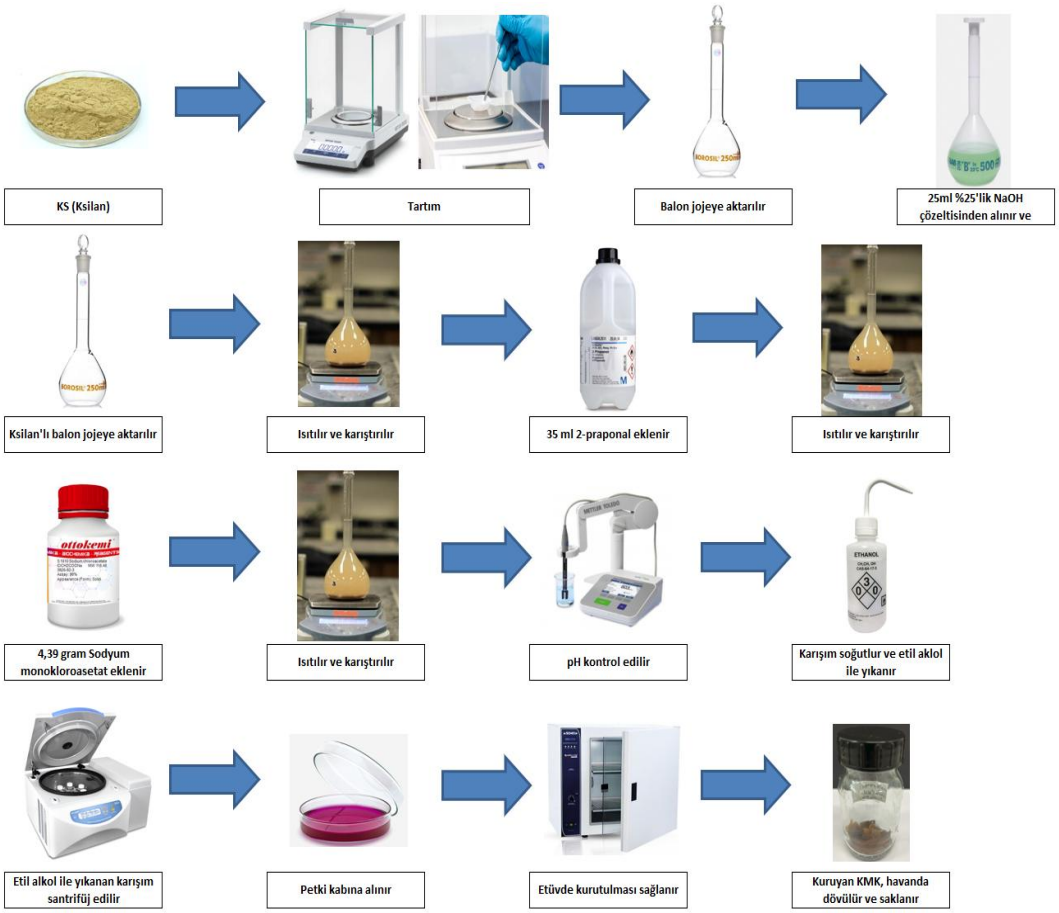
(a)



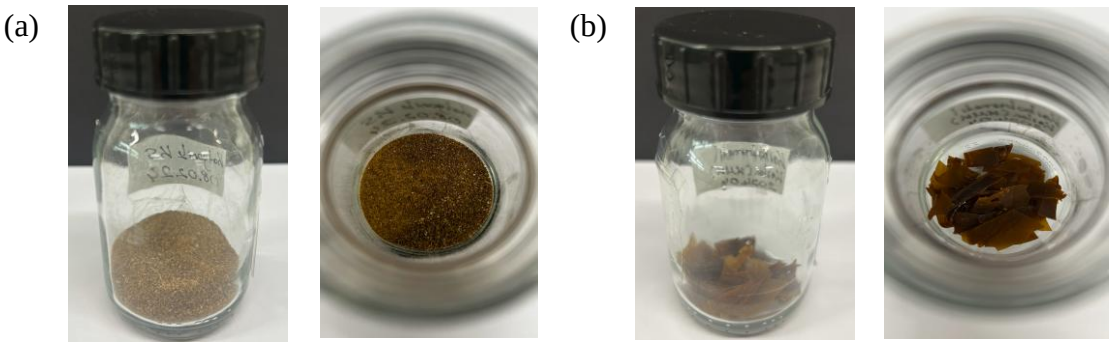
(b)



Şekil 3.6. KS'nin karboksimetilizasyonu tepkimesi (a) ve istenmeyen yan ürün tepkimeleri (b) (R: H veya CH_2COONa) (Mohan ve diğ. 2016)



Şekil 3.7. KS'ın karboksimetilizasyonu ile KMK üretim aşamaları



Şekil 3.8. KS'den elde edilen KKS (a) ve KMK görünümü (b)

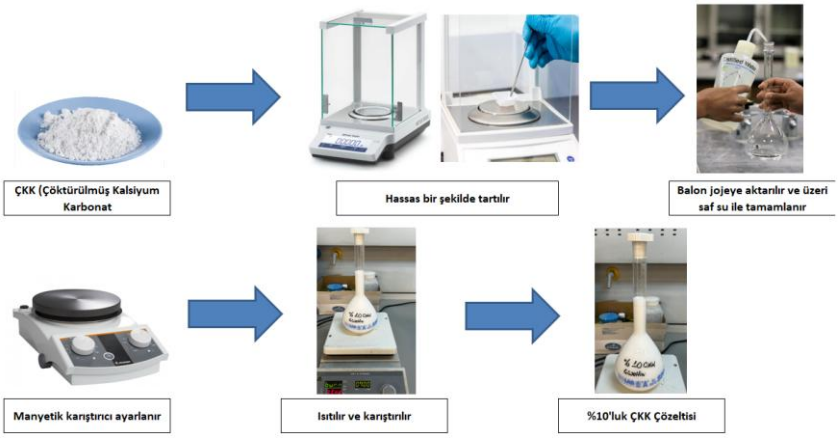
3.3. ÇKK Dolgu Maddesi Yüzeyinin Ksilan ve Türevleri ile Uyumlaştırılması

ÇKK dolgu maddesinin yüzey işlemi 3 aşamada gerçekleştirilmiştir. 1. aşamada, öncelikle %10'lik ÇKK çözeltisi hazırlanır. Şekil 3.9a'da gösterildiği gibi, 50 g ÇKK katısı hassas bir şekilde tartılarak 500 ml'lik bir balon joje içerisine aktarılmış, üzeri saf su ile tamamlanmıştır. Karışım, ısıtıcılı, manyetik bir karıştırıcı üzerinde 30 °C'de ve 500

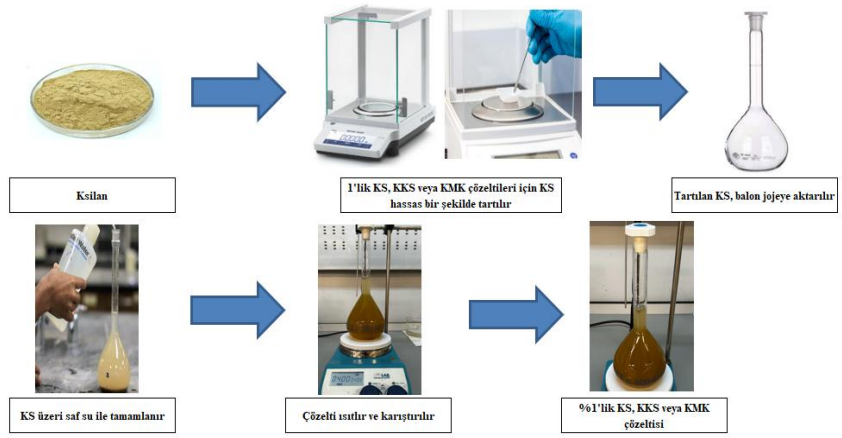
devir/dakika karıştırma hızında 2 saat karıştırılmıştır. 2 saatin sonunda, karışım oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra ÇKK yüzey işleminde kullanılmıştır. 2. aşamada, yüzeyi KS ile işlenmiş ÇKK dolgu maddesi (KS-ÇKK) üretimi için %1'lik KS, yüzeyi KKS ile işlenmiş ÇKK dolgu maddesi (KKS-ÇKK) üretimi için %1'lik KKS ve yine benzer şekilde, yüzeyi KMK ile işlenmiş ÇKK dolgu maddesi (KMK-ÇKK) üretimi için de %1'lik KMK çözeltileri hazırlanmıştır. Şekil 3.9b'de gösterildiği gibi, 5 g KS katısı hassas bir şekilde tartılarak 500 ml'lik bir balon joje içerisine aktarılmış, üzeri saf ile tamamlanmıştır. Karışım, ısıtıcılı, manyetik bir karıştırıcı üzerinde 60 °C'de ve 500 devir/dakika karıştırma hızında 1 saat karıştırılmıştır. 1 saatin sonunda, karışım oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra ÇKK yüzey işleminde kullanılmıştır. 3. aşamada ise, ÇKK dolgu maddesinin KS veya türevleri (KKS, KMK) ile yüzey işlemleri, adsorpsiyon tekniği kullanılarak (Ghosh ve diğ., 2018), Şekil 3.10'da gösterildiği gibi gerçekleştirilmiştir.

KS-ÇKK dolgu maddesi üretimi için %10'luk ÇKK ve %1'lik KS çözeltisinden, KKS-ÇKK dolgu maddesi üretimi için %10'luk ÇKK ve %1'lik KKS çözeltisinden, yine benzer şekilde, KMK-ÇKK dolgu maddesi üretimi için de %10'luk ÇKK ve %1'lik KMK çözeltisinden 1:0,8 (v/v) oranlarında alınarak, ağzı şilifli 500 ml'lik bir balona aktarılmıştır. Daha sonra, karışımın pH değeri kontrol edilmiş, pH değeri 7-7,5 arasında olacak şekilde ayarlanmıştır. Balonun ağzı sıkı bir şekilde kapatıldıktan sonra, sıcaklığı daha önceden 45 °C'ye ayarlanmış, çalkalamalı ısıtmalı bir su banyosuna yerleştirilmiştir. 150 devir/dakika çalkalama hızında, 5 saat karışması sağlanmıştır. 5 saatin sonunda, YİÇKK dolgu maddesi çözeltisi su banyosundan alınarak, vakum altında çalışan bir sistemde süzgeç kağıdına dikkatlice süzülmüştür. Süzgeç kâğıdı üzerinde toplanan yüzeyi işlenmiş ÇKK dolgu maddesi katısı, kurutulması için bir petri kabına alınmıştır. YİÇKK katısı, sıcaklığı daha önceden 40 °C'ye ayarlanmış bir etüvde 2 gün kurutulmuştur. Kurutulan dolgu maddesi, havanda iyice dövülerek toz hale getirilmiştir. Şekil 3.11'de gösterildiği gibi, toz taline getirilen KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddeleri, deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere saklanmıştır.

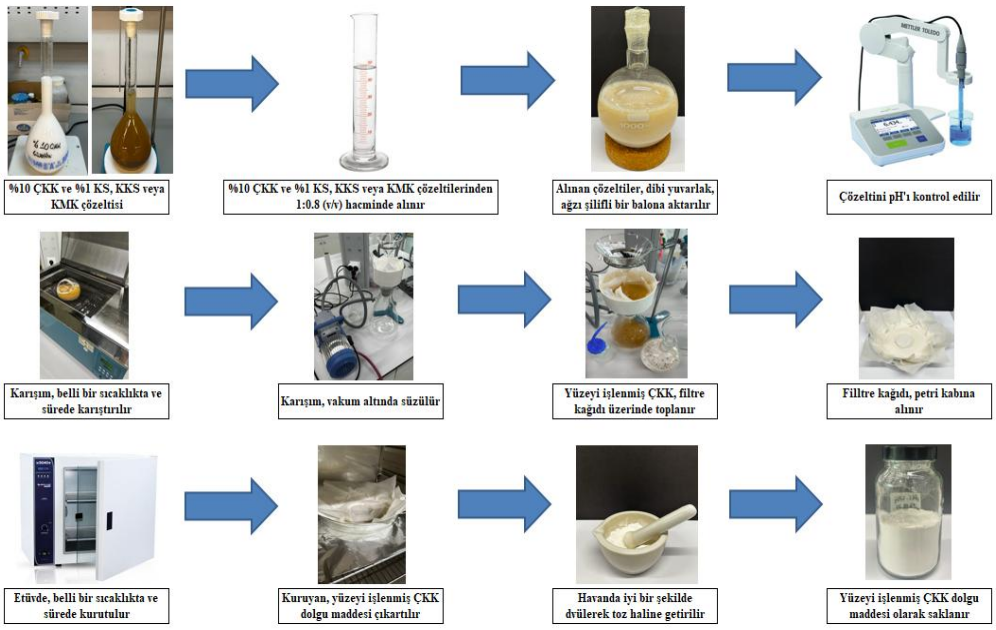
(a)



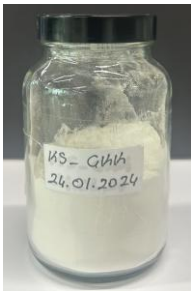
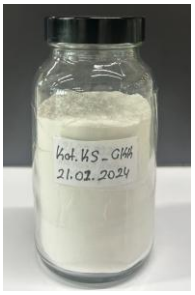
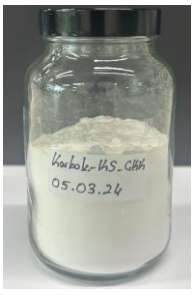
(b)



Şekil 3.9. %10'luk ÇKK (a) ve %1'lik KS ve türevleri (KKS veya KMK) (b) çözeltilerinin hazırlanması aşamaları



Şekil 3.10. KS-ÇKK, KKS-ÇKK, KMK-ÇKK dolgu maddesi üretim aşamaları

(a)  (b)  (c) 

Şekil 3.11. KS-ÇKK (a), KKS-ÇKK (b), KMK-ÇKK (c) dolgu maddeleri görünümü

3.4. Laboratuvarda Hamur ve Kâğıt Hazırlama

3.4.1. Selüloz ve Dolgu Maddelerinin Nem Tayini

Doktora tezi deneysel çalışmalarının önemli bir kısmını oluşturan, laboratuvar hamur hazırlama ve kâğıt üretimi için, öncelikle selüloz ve kullanılacak dolgu maddelerinin nem miktarları ölçülmüştür. Malzemelerin nem değerleri ölçümleri ISO 287:2018 Kâğıt ve Tahta-Çok Fazla Nem İçeriğinin Belirlenmesi-Fırında Kurutma Yöntemi standardına göre, Şekil 3.12'de gösterilen, Binder marka ED model etüv ve Mettler Toledo marka HC-103 model otomatik nem ölçer cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örneklerinin nem miktarları, Denklem (3.1) ve (3.2)'ye göre hesaplanmış olup, % biriminde raporlanmıştır.

$$N = 100 - K_f \tag{3.1}$$

$$K_f = (K_{df} - K_{bf})/M \tag{3.2}$$

(a)  (b) 

Şekil 3.12. Binder marka ED model etüv (a) ve Mettler Toledo marka HC-103 model nem ölçer cihazı (b)

3.4.2. Dövme İşlemi

Kâğıt hamuru hazırlamada, selülozun dövme işlemi, ISO 5264-2:2011 Kâğıt Hamurları-Laboratuvarda Öğütme Bölüm:2 PFI Öğütme yöntemi standardına göre, Şekil 3.14'te gösterilen, Hayat Kimya A.Ş. Ar&Ge merkezi Kâğıt laboratuvarındaki PTA Group marka PFI tipi dövücü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.13'te gösterilen PFI tipi dövücü, Valley tipi dövücüler gibi araştırma laboratuvarlarında selüloz hamurunun dövülme performansını belirlemede yaygın olarak kullanılan cihazlardandır. Selülozun dövme işlemi için, selüloz hamuru, Büchner hunisinde süzülmüş, sulu hamur konsantrasyonunun %10'una denk gelen 300 ±5 g olacak şekilde, su ile seyreltilmiş ve cihaz haznesi içerisine aktarılmıştır. Dövme cihazı haznesinde, olabildiğince homojen bir şekilde duvarlara dağıtılarak haznenin zemininde sulu hamur kalmamasına dikkat edilmiştir. PFI dövücüde, öğütücü ekipmanlarının ve kesafeti arttırılmış hamur süspansiyonunun sıcaklığının da 20±5 °C'de olmasına da ayrıca dikkat edilerek, selülozun dövülme testleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.13. PTA Group marka PFI dövücü laboratuvar cihazı

3.4.3. Laboratuvar Tipi El Kâğıdı Üretimi

Laboratuvar tipi el kâğıdı örnekleri, ISO 5269-2:2004 Hamurlar-Fiziksel Testler İçin Laboratuvar Kâğıtlarının Hazırlanması-Bölüm 2: Rapid-Köthen standardında belirtilen şartlar ve ekipmanlara göre hazırlanmıştır. El tipi laboratuvar kağıtları örneklerinin üretimi, Şekil 3.14'te gösterilen, Hayat Kimya A.Ş. Ar&Ge merkezi Kâğıt laboratuvarındaki PTA Group marka Rapid Köthen kâğıt üretim makinesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kâğıt gramajı için, 60 g/m² hedef seçilmiştir. Kâğıt örneklerinin üretiminde kullanılan kâğıt hamurunda, optik özellik ölçümlerini etkilememesi ve belli bir standart oluşturması amacıyla, saf su tercih edilmiştir.



Şekil 3.14. PTA Group marka Rapid Köthen el tipi laboratuvar kâğıdı üretim cihazı

Laboratuvar tipi el kâğıtları üretim aşamaları, ISO 5269-2:2004 standardından da yararlanılarak, Şekil 3.17'de özetlenmiştir. Kâğıt üretimi örnekleri için, öncelikle, kâğıt hamurunda kullanılacak selülozların % nem değerleri ölçülmüştür. Daha sonra, 60 g/m² hedef kâğıt gramajı elde etmek için, selüloz tartımlarına, % nem değeri de tartıma dahil edilerek, ortalama 32 ±0,5 g hassasiyette selüloz tartımları yapılmıştır. Tartılan selüloz örneği, ISO 5263-1:2004 Kâğıt Hamurları-Laboratuvarda Yaş Elyaf Açma standardına göre, 4 saat boyunca, 500 ml saf suda bekletilmiştir. 4 saatin sonunda, hacimleri 2000 ±25 ml'ye tamamlanmıştır. Şekil 3.15a'da gösterilen kâğıt hamuru, yine Şekil 3.15b'de gösterilen, ISO 5263-1:2004 Kâğıt Hamuru-Laboratuvar Islak Parçalanması standardına göre, 30000 devir tamamlanıncaya kadar açılması sağlanmıştır. Selülozun desintegratör cihazında açılması sonrasında, kâğıt hamuru Büchner hunisine alınarak süzülmüştür. Yeteri kadar süzülerek, sulu kısmından ayrılan selüloz, dövme işlemine tabii tutulur.

Dövme işlemi ile, selüloz, belirlenen dövme derecesine göre, az veya çok olmak üzere saçaklandırılabilir. Dövme işlemi için suyu uzaklaştırılmış selüloz örneği, ISO 5264-2:2011 Kâğıt Hamurları-Laboratuvarda Öğütme Bölüm:2 PFI Öğütme standardına göre, 300 ml %10 kesafette olacak şekilde saf su ile tamamlanır, el ile yoğrularak homojen hale getirilir ve Şekil 3.13'te gösterilen PFI dövücünün iç haznesine özenle yerleştirilir. Belirlenen dövme derecesinde dövülen selüloz örneği, dereceli bir kap içerisine alınarak hacmi 2000 ±25 ml'ye saf su ile tamamlanmıştır. Dövülen kâğıt hamuru, desintegratör cihazının kabına aktarılmış, ISO 5263-1:2004 Kâğıt Hamurları-Laboratuvarda Yaş Elyaf Açma standardına göre, 5000 devir tamamlanıncaya kadar karıştırılmıştır.

Kâğıt hamuruna dolgu maddesinin ekleneceği durumda, Denklem (3.3), (3.4), (3.5), (3.6) ve (3.7)'den yararlanılarak, eklenecek dolgu maddesi miktarı hesaplanmış ve kâğıt hamuruna, yine bu aşamada eklenerek, ISO 5263-1:2004 standardına göre, desintegratör cihazında 5000 devir tamamlanıncaya kadar karıştırılmıştır. Bu aşamaya kadar, Şekil 3.17'de özetlendiği gibi hazırlanan kâğıt hamurundan, hedef 60 g/m² kâğıt gramajına denk gelecek şekilde, yeterli kesafette örnekler alınmış, Şekil 3.16'da gösterildiği gibi, Rapid Köthen el tipi laboratuvar kâğıdı yapma makinesi aktarılarak katkısız ve katkılı (ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK) kâğıt örnekleri üretimi gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan kâğıt örnekleri, ISO 187:2022 Kâğıt, Karton ve Hamurları-Deneyler ve Kondisyonlama İçin Standard Atmosfer Şartları ve Numunelerin Kondisyonlanması ve Atmosfer Şartlarının Gözlenmesi İşlemi standardına uygun 50 ±2 % bağıl nem ve 23 ±1 ºC sıcaklık koşullarında saklanmış ve planlanan testler kapsamında kullanılmıştır. Laboratuvar çalışmalarında, ISO 14487 Kâğıt Hamuru-Fiziksel Test İçin Standart Su standardına uygun nitelikte su kullanılmıştır.

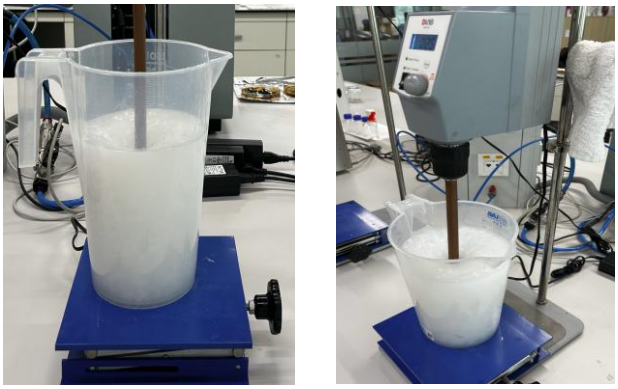
$$S_f = S \times N_s \tag{3.3}$$

$$D_f = D \times N_d \tag{3.4}$$

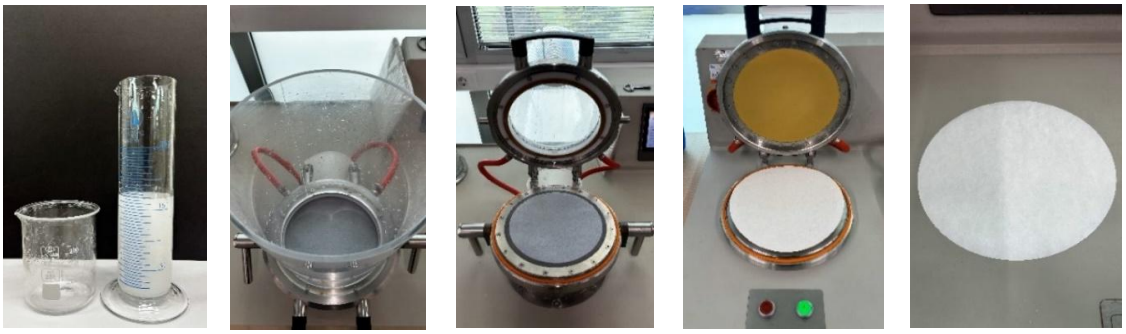
$$Kh = S + D \tag{3.5}$$

$$Kh_f = S_f + D_f \tag{3.6}$$

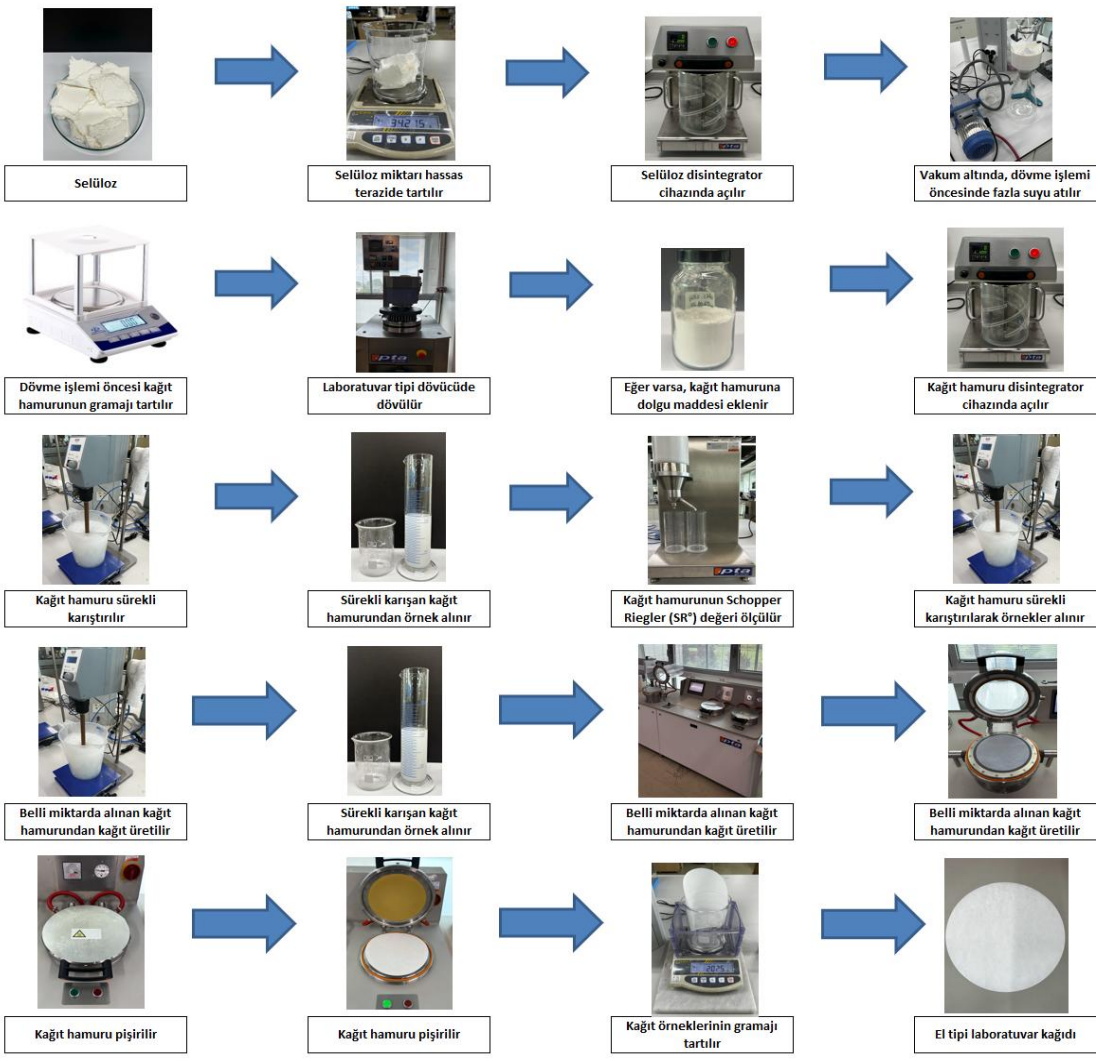
$$Kh_{fd} = S_f - (S_f \times \frac{D_{\%}}{100}) \tag{3.7}$$

(a)  (b) 

Şekil 3.15. Kâğıt hamuru (a) ve desintegratör cihazı (b)



Şekil 3.16. Kâğıt hamurunun Rapid Köthen el tipi laboratuvar kâğıdı üretim cihazına aktarılması ve üretilen kâğıt örneği



Şekil 3.17. El tipi laboratuvar kâğıdı üretim aşamaları

3.4.4. Harman

Doktora tezi deneysel çalışmalarında, öncelikle %1'den %20'ye değişen saf ÇKK oranları ile el tipi laboratuvar kâğıdı örnekleri üretilmiştir. Daha sonra %1'den %20'ye değişen yüzeyi işlenmiş dolgu maddesi oranları ve türlerinde üretimi planlanmış el tipi laboratuvar kâğıdı örnekleri için, kâğıt hamuru selüloz ve dolgu maddesi içerikleri Tablo 3.6'da özetlenmiştir.

Tablo 3.6. Deneysel çalışmalarda kullanılan kâğıt hamurundaki selüloz ve dolgu maddeleri türleri ve oranları

No	**S, %**	**ÇKK, %**	**No**	**S, %**	**KS-ÇKK, %**	**No**	**S, %**	**KKS-ÇKK, %**	**S, %**	**KMK-ÇKK, %**
1.1	100	-	**2.1**	100	-	**3.1**	100	-	**4.1**	-
1.2	99,0	1,0	**2.2**	99,0	1,0	**3.2**	99,0	1,0	**4.2**	1,0
1.3	98,0	2,0	**2.3**	98,0	2,0	**3.3**	98,0	2,0	**4.3**	2,0
1.4	97,0	3,0	**2.4**	97,0	3,0	**3.4**	97,0	3,0	**4.4**	3,0
1.5	96,0	4,0	**2.5**	96,0	4,0	**3.5**	96,0	4,0	**4.5**	4,0
1.6	95,0	5,0	**2.6**	95,0	5,0	**3.6**	95,0	5,0	**4.6**	5,0
1.7	93,0	7,0	**2.7**	93,0	7,0	**3.7**	93,0	7,0	**4.7**	7,0
1.8	90,0	10,0	**2.8**	90,0	10,0	**3.8**	90,0	10,0	**4.8**	10,0
1.9	85,0	15,0	**2.9**	85,0	15,0	**3.9**	85,0	15,0	**4.9**	15,0
1.10	80,0	20,0	**2.10**	80,0	20,0	**3.10**	80,0	20,0	**4.10**	20,0

3.5. Fiziksel Testler

3.5.1. Drenaj Özelliği

Tablo 3.6'da özetlendiği gibi, doktora tez çalışması kapsamında hazırlanmış kâğıt hamurları süspansiyonlarının, ISO 5267-1:2011 Kâğıt Hamurları-Süzülebilirlik Tayini-Bölüm 1: Schopper-Riegler (SR°) Metodu standardına göre, drenaj özellikleri ölçülmüş ve SR° birimi cinsinden raporlanmıştır. Kâğıt hamurlarının drenaj özelliği testi, Şekil 3.18'de gösterilen, PTA Group marka SR° cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. ISO 5267-1:2011 standardına göre, öncelikle, 20 ±0,5 °C sıcaklıkta saf su kullanılarak %0,2 kesafette bir kâğıt hamuru süspansiyonu hazırlanmıştır. Hazırlanan kâğıt hamuru, SR° ekipmanının üst tarafından boşaltılır. Süspansiyon, kalibre edilmiş elekten geçer ve arkasında bir elyaf tabakası bırakır. Bu arada kalan su açma vanasına dökülür. Suyun musluktan geçme hızına bağlı olarak ağızlardan birinden daha çok, diğerinden de daha az su geçer. Sol yan ağızdan süzülen su, Şekil 3.18'de gösterilen özel derecelendirilmiş

silindir mezür içerisine dökülür, akış durduktan sonra SR° değeri silindir üzerinden okunmuştur. Hazırlanan kâğıt hamurları süspansiyonlarının drenaj özellikleri, 3 tekrarlı olmak üzere test edilmiştir. Ölçüm sonrası, düzeltme tablosu vasıtasıyla, okunan SR° değerleri, kâğıt hamuru kesafet değeri hesaplanarak düzeltmiştir. Bunun için, ekipman eleği üzerinde biriken kâğıt hamuru toplanmış, ağırlığı daha önceden bilinen bir cam petri kabı içerisine alınmış ve etüvde 40 ºC sıcaklıkta 2 gün kurutulmuştur. Petri kabındaki fırın kurusu selüloz miktarı belirlenerek SR° düzeltme tablolarına göre drenaj ölçümleri düzeltilmiştir.



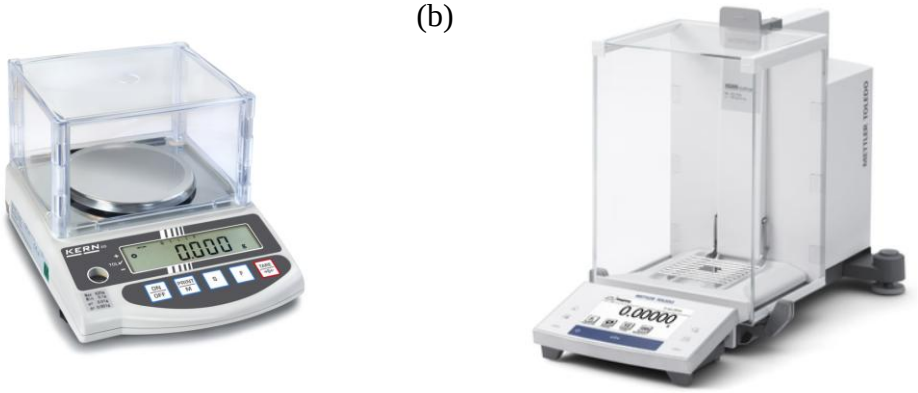
Şekil 3.18. PTA Group marka Schopper-Riegler drenaj belirleme ekipmanı

3.5.2. Gramaj

Tablo 3.6'da özetlenen kâğıt hamurlarından hazırlanan el tipi laboratuvar kâğıdı örneklerinin gramaj değerlerinin, hedef 60 g/cm² değerinde olup olmadığının kontrolü, ISO 536:2020 Kâğıt ve Karton-Gramaj Tayini standardına göre yapılmıştır. Üretilen kâğıt örneklerinin gramaj ölçümleri, Şekil 3.19a'da gösterilen, Kern marka EW 220-ENM model hassas terazi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üretilen kâğıt örneklerinin gramaj değerleri, örneklerin hassas terazide tartılmasından sonra, Denklem (3.8)'den yararlanılarak hesaplanmıştır. Diğer laboratuvar test çalışmalarında ise, Şekil 3.19b'de gösterilen Mettler Toledo marka XS205DU model analitik terazi kullanılmıştır.

$$\text{Gramaj } (\text{g/m}^2) = \frac{\text{Kağıdı örneğinin ağırlığı (g)}}{\pi \text{ x (Kâğıt örneğinin yarı çapı (m))}^2} \quad (3.8)$$

(a) (b)



Şekil 3.19. Kern marka EW 220-ENM model hassas terazi (a) ve Mettler Toledo marka XSR205DU model analitik terazi (b)

3.5.3. Kalınlık

Üretilen el tipi laboratuvar kâğıdı örneklerinin kalınlık değerleri ölçülmüştür. Kâğıt örneklerinin kalınlık değerleri ölçümü, ISO 534:2011 Kâğıt ve Karton-Kalınlık, Yoğunluk ve Özgül Hacim Tayini standardına göre, Şekil 3.20'de gösterilen, PTA Group Universal marka mikrometre cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. ISO 534:2011 standardına göre, ilgili çalışmaya ait 10 adet el tipi laboratuvar kâğıdı örneği üst üste konularak ölçüm yapılmıştır. Ölçümler, ilgili test standardında belirtildiği gibi, kâğıt kenarından 2 cm iç kısımda, rastgele 10 farklı noktasından yapılmış olup, sonuçların ortalaması alınarak µm birimi ile raporlanmıştır.

3.5.4. Yoğunluk

Üretilen el tipi laboratuvar kâğıdı örneklerinin yoğunluk değerleri ölçülmüştür. Kâğıt örneklerinin yoğunluk değerleri ölçümü, ISO 534:2011 Kâğıt ve Karton-Kalınlık, Yoğunluk ve Özgül Hacim Tayini standardına göre, Şekil 3.20'de gösterilen, PTA Group Universal marka mikrometre cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kâğıt örneklerinin yoğunluk ölçümleri, numunenin rastgele 5 farklı noktasından yapılmış olup, sonuçların ortalaması alınarak g/cm³ birimi ile raporlanmıştır.



Şekil 3.20. PTA Universal marka mikrometre cihazı

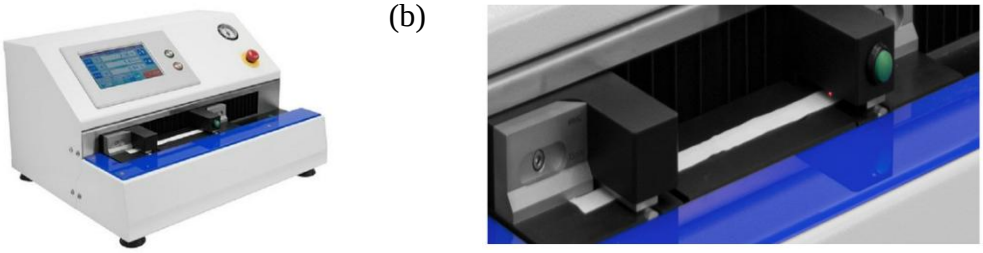
3.5.5. Çekme Direnci ve Çekme İndisi

Üretilen el tipi laboratuvar kâğıdı örneklerinin çekme direnci ve çekme indisi değerleri ölçülmüştür. Kâğıt örneklerinin çekme direnci ve çekme indisi değerleri ölçümü, ISO 1924-2:2008 Kâğıt ve Karton-Çekme Özelliklerinin Tayini-Bölüm 2: Sabit Hızda Uzama Yöntemi (20 mm/dakika) standardına göre, Şekil 3.21a'da gösterilen, Hayat Kimya A.Ş. Ar&Ge merkezi Kâğıt laboratuvarındaki PTA Group marka yatay dayanım ölçüm cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. ISO 1924-2:2008 standardına göre, kâğıt örnekleri 15 mm genişlikte olacak şekilde kesilmiştir. Daha sonra, dayanım değeri ölçülecek kâğıt numunesi, Şekil 3.21b'de gösterildiği gibi, cihaz çeneleri arasına yerleştirilmiştir. Çeneler arasına yerleştirilen kâğıt örneğinin, cihaz tarafından bir çekme kuvvetine maruz bırakılmasıyla örneğin koptuğu anda kaydedilen değer "çekme direnci" olarak ifade edilmiş ve birimi de kN/m olarak kaydedilmiştir. Çekme direnci değerinin de kâğıt gramajına bölünmesi ile "çekme indisi" değeri hesaplanmış ve N.m/g biriminden raporlanmıştır. Kâğıt örneklerinden çekme indisi değerleri için, numunenin 5 farklı noktasından çekme direnci değerlerinin ölçümü ile, Denklem (3.10)'dan yararlanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçların ortalaması alınmıştır.

$$\text{Çekme direnci (N/m)} = \frac{\text{Çekme direnci (N)}}{15\ (\text{mm}) * \frac{1\ (\text{m})}{1000\ (\text{mm})}} \tag{3.9}$$

$$\text{Çekme indisi (N.m/g)} = \frac{\text{Çekme direnci (N/m)}}{\text{Gramaj (g/m}^2)} \tag{3.10}$$

(a) (b)

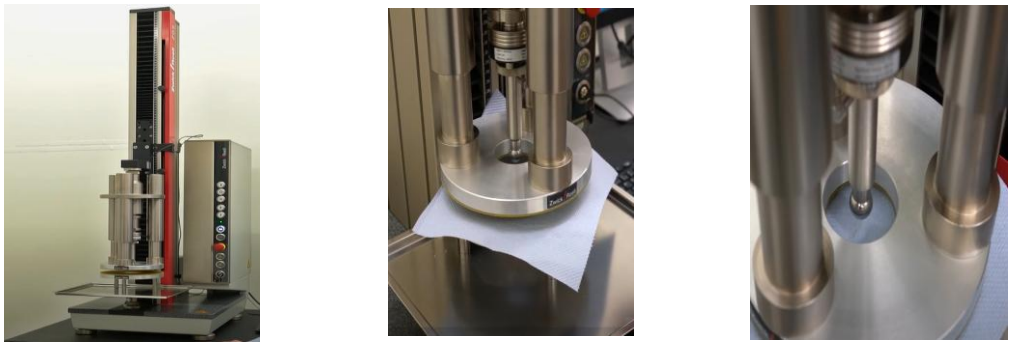


Şekil 3.21. PTA Group marka yatay dayanım ölçüm cihazı (a) ve kâğıt örneğinin çeneler arasına yerleştirilmesi (b)

3.5.6. Patlama Direnci ve Patlama İndisi

Üretilen el tipi laboratuvar kâğıdı örneklerinin patlama direnci ve patlama indisi değerleri ölçülmüştür. Kâğıt örneklerinin patlama direnci ve patlama indisi değerleri ölçümü, ISO 2758:2014 Kâğıt-Patlama Dayanımı Tayini standardına göre, Şekil 3.22'de gösterilen, T.C. İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi laboratuvarındaki Zwick/Roell marka Z 2.5 model patlama dayanımı cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yönteme göre, sıkıştırılan kâğıt, kauçuk zara uygulanan hidrolik basınç yardımıyla patlatılır. Test sırasında basınç kuvvetinin düşey yönde ve zar üzerinde eşit olacak şekilde uygulanması önemli bir husustur. Patlama sırasında belirlenen direnç, kâğıdın çekme direnci ve uzama nitelikleriyle ilişkili olup kPa birimi ile ifade edilmektedir. Patlama direnci değerinin de kâğıt gramajına bölünmesi ile "patlama indisi" değeri hesaplanmış ve kPa.m²/g biriminden raporlanmıştır. Kâğıt örneklerinden patlama indisi değerleri, numunenin 5 farklı noktasından patlama direnci değerlerinin ölçülmesi ile, Denklem (3.11)'den yararlanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçların ortalaması alınmıştır.

$$\text{Patlama indisi } (\text{kPa.m}^2/\text{g}) = \frac{\text{Patlama direnci (kPa)}}{\text{Gramaj } (\text{g/m}^2)} \qquad (3.11)$$



Şekil 3.22. Zwick/Roell marka Z 2.5 model patlama direnci ölçüm cihazı

3.5.7. Yırtılma Direnci ve Yırtılma İndisi

Üretilen el tipi laboratuvar kâğıdı örneklerinin patlama direnci ve patlama indisi değerleri ölçülmüştür. Kâğıt örneklerinin yırtılma direnci ve yırtılma indisi değerleri ölçümü, ISO 1974:2012 Kâğıt-Yırtılma Direncinin Belirlenmesi-Elmondorf standardına göre, Şekil 3.23'te gösterilen, Hayat Kimya Ar&Ge merkezi Kâğıt laboratuvarındaki Textest marka FX 3750 model yırtılma dayanımı cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yönteme göre, cihaz üzerine uygun ağırlık (2000 mN) takılmıştır. Daha sonra 43 ±0,5 cm (boy)'ye 50 ±1 cm (en) ölçülerinde kesilen kâğıt örneği, cihaz çenesine yerleştirilerek üzerine bir kesit atılmıştır. Cihaz sarkaç kollarının her iki taraftan aynı anda serbest bırakılması ile, kâğıtta başlangıçta atılan kesiğin yırtılmaya devam ederek ürettiği kuvvet, örneğin yırtılma direnci değeri olarak mN biriminde cihaz ekranı üzerinden okunmuştur. Yırtılma direnci değerinin de kâğıt gramajına bölünmesi ile "yırtılma indisi" değeri hesaplanmış ve $mN.m^2/g$ biriminden raporlanmıştır. Kâğıt örneklerinden patlama indisi değerleri, numunenin 4 farklı noktasından patlama direnci değerlerinin ölçülmesi ile, Denklem (3.12)'den yararlanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçların ortalaması alınmıştır.

$$\text{Yırtılma indisi } (\text{mN}.\text{m}^2/\text{g}) = \frac{\text{Yırtılma direnci (mN)}}{\text{Gramaj } (\text{g}/\text{m}^2)} \quad (3.12)$$



Şekil 3.23. Textest marka FX 3750 model yırtılma direnci ölçüm cihazı

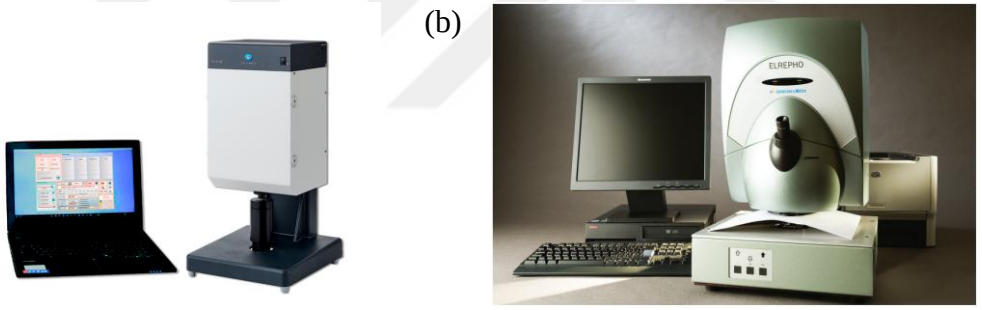
3.6. Optik Özellik Testleri

Tablo 3.6'da özetlendiği gibi, üretilen el tipi laboratuvar kâğıdı örneklerinin optik özelliklerini belirlemek için parlaklık ve opaklık değerleri ölçümleri yapılmıştır. Kâğıt örneklerinin parlaklık değerleri ölçümü, ISO 2470-1:2016 Kâğıt, Karton ve Hamurları-Dağınık Mavi Yansıtma Faktörü Ölçümü Bölüm 1: Açık Gün Işığı Koşulları (ISO Parlaklık) standardına göre, opaklık değerleri ölçümü ise, ISO 2471:2008 Kâğıt ve

Karton-Opaklık Tayini (kâğıdın arka vermesi)-Yayılan Yansıtma standardına göre, C/2° aydınlatma koşullarında, Şekil 3.24a'da gösterilen, Hayat Kimya A.Ş. Ar&Ge merkezi Kağıt laboratuvarındaki Konica Minolta marka CM-3630A model masa üstü spektrofotometre cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Dolgu maddelerinin CIE L*, a*, b* renk değerleri ISO 5631-1:2022 Kâğıt ve karton Dağınık yansıtma metodu ile renk tayini- Bölüm 1: Kapalı gün ışığı koşulları (C/2°), CIE Beyazlık değerleri ISO 11476:2010 Kâğıt ve karton - CIE beyazlığının belirlenmesi, C/2º derece (iç mekan aydınlatma koşulları), ISO Parlaklık ISO 2470-1:2016 Kâğıt, Karton ve Hamurları-Dağınık Mavi Yansıtma Faktörü Ölçümü Bölüm 1: Açık Gün Işığı Koşulları (ISO Parlaklık) ve sarılık indisi değeri DIN 6167:1980-01 Beyaza Yakın veya Renksize Yakın Malzemelerin Sarılığının Tanımı standardına göre, Şekil 3.24b'de gösterilen, T.C. İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi laboratuvarındaki Elrepho marka masa üstü spektrofotometre cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

(a) (b)



Şekil 3.24. Konica Minolta marka CM-3630A model (a) ve Elrepho marka (b) spektrofotometre cihazı

3.7. Kül Miktarı Tayini ve Dolgu Maddesinin Kâğıt Matrisine Tutunum Testi

Doktora tez çalışmasında kullanılan dolgu maddelerinin (ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK, KMK-ÇKK) farklı sıcaklıklarda yakılmasından hesaplanan kül miktarları ile, dolgu maddeleri yüzey işleminin gerçekleşip gerçekleşmediği anlaşılmaya çalışılmıştır. Bununla birlikte, Tablo 3.6'da özetlendiği gibi, doktora tez çalışması kapsamında hazırlanmış kâğıt hamurlarındaki dolgu maddelerinin (ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK, KMK-ÇKK), teorik ve deneysel oranları, farklı dolgu maddesi ve oranları içeren kâğıt örneklerinin farklı sıcaklıklarda yakılması sonucu oluşturduğu kül miktarlarından yararlanılarak hesaplanmıştır.

3.7.1. 525 ℃'de Kül Miktarı Tayini

Deneysel çalışmalar kapsamında üretilen el tipi laboratuvar kâğıdı örneklerinin kül miktarı değerleri ölçülmüştür. Kâğıt örneklerinin kül miktarı değerleri ölçümü, ISO 1762:2021 Kâğıt, Karton ve Hamurları ve Selüloz Nano-Malzemeler-525 ℃'de Yakmada Kalıntı (Kül İçeriği) Tayini standardına göre, Şekil 3.25'te gösterilen, Nabertherm marka LT 5/11/P330 model kül fırını cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Farklı dolgu maddesi ve oranlarında hazırlanan kâğıt örneklerinin kül miktarı değerleri, her bir çalışmaya ait 4 farklı kâğıt örneğinin 525 ℃'de yakılması ile, Denklem (3.14)'den yararlanılarak hesaplanmıştır. Örneklere ait kül miktarları yüzdesi de Denklem (3.15)'den yararlanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçların ortalaması alınmıştır.

3.7.2. 900℃'de Kül Miktarı Tayini

Deneysel çalışmalar kapsamında üretilen el tipi laboratuvar kâğıdı örneklerinin kül miktarı değerleri ölçülmüştür. Kâğıt örneklerinin kül miktarı değerleri ölçümü, ISO 2144:2019 Kâğıt, Karton ve Hamurları ve Selüloz Nano-Malzemeler-900 ℃'de Yakmada Kalıntı (Kül İçeriği) Tayini standardına göre, kül fırını cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Farklı dolgu maddesi ve oranlarında hazırlanan kâğıt örneklerinin kül miktarı değerleri, her bir çalışmaya ait 4 farklı kâğıt örneğinin 900 ºC'de yakılması ile, Denklem (3.14)'den yararlanılarak hesaplanmıştır. Örneklere ait kül miktarları yüzdesi de Denklem (3.15)'den yararlanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçların ortalaması alınmıştır.

$$T_{km} = M \times (K_m) \tag{3.13}$$

$$K_{ü} = M_1 - M_0 \tag{3.14}$$

$$X = \frac{Kü}{T_{km}} \times 100 \tag{3.15}$$



Şekil 3.25. Nabertherm marka LT 5/11/P330 model kül fırını cihazı

3.7.3. Dolgu Maddesi Tutunum Oranının Belirlenmesi

Üretilen el tipi laboratuvar kâğıdı örneklerinin 525 ve 900 °C'de yakılmaları ile elde edilen kül miktarı değerlerinden yararlanılarak, dolgu maddelerinin kâğıt örnekleri içerisindeki tutunum oranları, Denklem (3.16) ve (3.17)'ye göre hesaplanarak % birimi ile raporlanmıştır. Dolgu maddesi tutunum oranı hesabı için, Tablo 3.6'da özetlenen her bir çalışmaya özgü olarak, ölçümler 4 tekrarlı olacak şekilde yapılmıştır. Elde edilen sonuçların ortalaması alınmıştır.

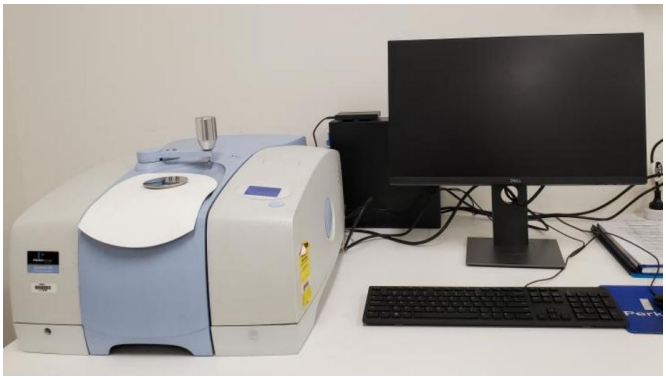
$$R_f = \frac{M_t - M_c}{M_f \times (1 - L_f) \times 100} \tag{3.16}$$

$$KK\ (\%) = \frac{(A_{525} - A_{900})}{LR_{Ca}} \times 100 \times \frac{100}{A_{525}} \tag{3.17}$$

3.8. Kullanılan Karakterizasyon Testleri

3.8.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)

Doktora tez çalışmalarında kullanılan KS, KKS, KMK malzemeleri ile, ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerine, yapılarındaki fonksiyonel grupların belirlenmesi, örneklere uygulanan işlemlerin etkinliğini anlamak ve yorumlamak amacıyla, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) analizi yapılmıştır. FT-IR analizleri, Şekil 3.26'da gösterilen, T.C. Kocaeli Üniversitesi Polimer Laboratuvarı'ndaki, ATR üniteli Perkin Elmer marka Spectrum 100 model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örneklerin, FT-IR analizi, 400-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında yapılmıştır.



Şekil 3.26. Perkin Elmer marka Spectrum 100 model FT-IR cihazı

3.8.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Doktora tez çalışmalarında kullanılan KS, KKS, KMK malzemeleri ile, ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerinin, karakteristik bir özellik olan ısıl bozunma özellikleri, TGA tekniği ile belirlenmiştir. TGA analizleri, Şekil 3.27'de gösterilen, Mettler Toledo marka TGA cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TGA analizleri, KS, KKS, KMK malzemeleri için 25 °C ile 700 °C, ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK, KMK-ÇKK dolgu maddesi örnekleri için de 25 °C ile 00 °C aralığında, 10 °C/dakika ısıtma hızında ve inert Azot gazı altında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.27. Mettler Toledo marka TGA cihazı

3.8.3. Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi (NMR)

Doktora tez çalışmalarında kullanılan KS, KKS, KMK malzemelerinin elementel yapı tayinleri için, NMR analizleri yapılmıştır. NMR analizleri, Şekil 3.28'de gösterilen, T.C. Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (BİTAM) laboratuvarındaki, Bruker Biospin marka Avance III 400 MHz model NMR spektroskopisi cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizde, örnekler ağır su veya döteryum suyu olarak bilinen döteryum oksit içerisinde çözülerek gerçekleştirilmiştir. NMR analiz sisteminin mıknatısı, sıvı azot ve sıvı helyum soğutmalı, 9,397 Tesla gücünde süperiletken 400 MHz 400'54 Ascend ULH magnet içermekte olup, ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F, ^{31}P vb. gibi çekirdekler için uygun olan proba sahiptir.



Şekil 3.28. Bruker Biospin marka Avance III 400 MHz model NMR cihazı

3.8.4. X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK, KMK-ÇKK dolgu maddelerinin, dolgu maddeleri yüzeyine KS, KKS ve KMK malzemelerinin bağlanma durumlarını belirlemek amacıyla, X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) analizi yapılmıştır. XPS analizleri, Şekil 3.29'da gösterilen, T.C. Dokuz Eylül Üniversitesi Elektronik Malzemeler Üretim ve Uygulama Merkezi laboratuvarındaki, Thermo Scientific marka K-Alpha model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. XPS analiz sisteminde, 128 kanallı dedektörlü 180° çift odaklamalı yarım küre analizör, X-ışını kaynağı olarak değişken nokta boyutuna sahip Al Ka mikro odaklı monokromatör kullanılmıştır. İyon tabancası enerji aralığı ise 100-4000 eV olup şarj telafisi için çift ışın kaynağından yararlanılmıştır. Numunelerin XPS analizlerinde, 60×60 mm numune alanı ve 20 mm maksimum numune kalınlığı olacak şekilde örneklemeler hazırlanarak testler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.29. Thermo Scientific marka K-Alpha model XPS cihazı

3.8.5. X-Işını Difraktometresi (XRD)

Doktora tez çalışmalarında kullanılan ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK, KMK-ÇKK dolgu maddelerinin, kristal yapı özelliklerini belirlemek ve dolgu maddelerine uygulanan yüzey işlemleri ile, malzemelerin kristal yapılarında bir değişiklik olup olmadığını anlamak amacıyla, dolgu maddelerine, X-Işını Difraktometresi (XRD) analizleri yapılmıştır. XRD analizleri, Şekil 3.30'da gösterilen, T.C. Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (BİTAM) laboratuvarındaki, Malvern Panalytical marka Empyrean model XRD cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.30. Malvern Panalytical marka Empyrean model XRD cihazı

3.8.6. Yüzey Morfolojisi Görüntüleme ve Elementel Analiz

KS, KKS, KMK malzemeleri ile, ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerinin, yüzey morfolojilerini incelemek ve yüzeylerdeki C, O ve Ca elementlerine ait yüzdesel (%) içeriği belirlemek amacıyla, Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) ile Enerji Dağılımlı X-Işın Spektroskopi (EDS) analizleri yapılmıştır. FE-SEM ve EDS analizleri, Şekil 3.31'de gösterilen, T.C. Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (BİTAM) laboratuvarındaki, ZEISS marka Gemini SEM 500 model FE-SEM EDS cihazı kullanılarak yapılmıştır. KS, KKS, KMK malzemeleri ile, ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerinin yüzey morfolojileri görüntülemeleri için, örnekler altın/paladyum ile kaplanmış, farklı büyütme oranlarında (0,5K, 1K, 5K, 10K, 20K) analizler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.31. ZEISS GeminiSEM 500 görüntüleme cihazı

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

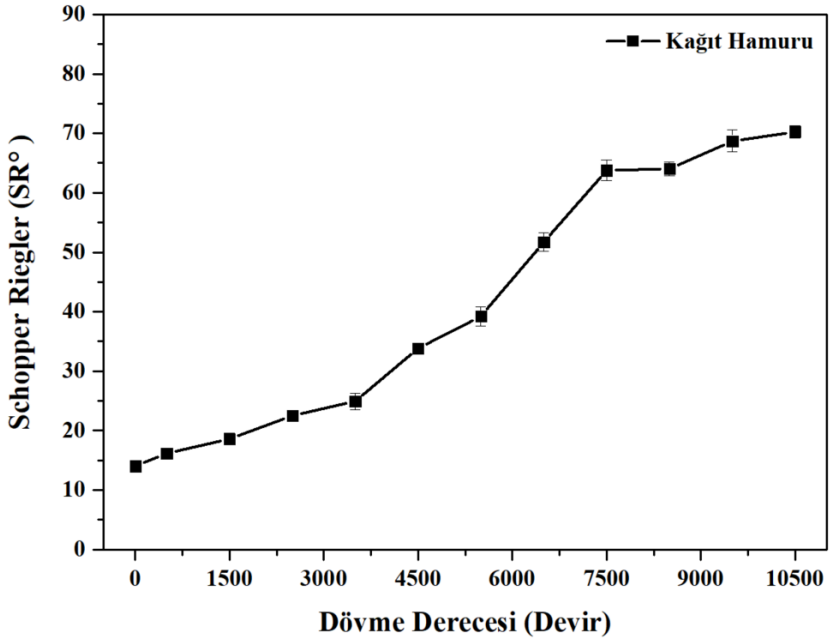
4.1. Selülozun Dövülme Derecesinin Belirlenmesi

Selülozun dövülme işlemi, selülozun kâğıt ürünü haline getirildiği rafinasyon işleminde, liflere uygulanan mekanik işlemlerden biri olarak tanımlanmaktadır. Dövülmemiş selüloz hamurundan üretilen kâğıt ürünleri, düşük dayanım özelliklerine ve boşluklu yüzeylere sahip, hacimli safiha yapısına sahiptirler. Bu durum, ticari kağıtlar için düşük kalite özellikleri anlamına gelir. Bu nedenle, selüloz liflerinin istenilen özelliklerde kâğıt yapısına getirilmesi için, selülozun dövülme işlemi ile, selüloz liflerinin daha düzenli hale getirilmesi, önemli bir kâğıt üretim işlemidir. Herhangi bir işlem görmemiş selüloz liflerinin, su ortamında dövülmesiyle, selülozik liflerin birbirlerine etkileşimlerinin yani bağlanma potansiyelinin arttırılması, bir kâğıt ürünün dayanım özelliklerinin arttırılması için kolay ve etkili bir yaklaşımdır (Şahin, 2013). Dövülmüş selülozdan elde edilen kâğıtların, dövülmemiş selülozdan elde edilen kâğıtlara göre daha sağlam, yoğun, sert dokulu ve iyi su tutma derecesi olduğu bilinmektedir. İyi dövülmüş liflerden, kolay şekillenebilen, homojen yapıda kâğıtlar elde etmek mümkündür (I'Anson ve diğ., 2006).

Doktora tez çalışmasının bu bölümünde, el tipi laboratuvar kâğıdı örneklerinin üretiminde kullanılacak selüloz örneklerinin en uygun dövme derecesi belirlenmiştir. Selüloz örnekleri, Bölüm 3.5.3'te belirtilen standartlara göre, saf suda açılıp hamur süspansiyonu haline getirildikten sonra, en uygun dövme derecesinin saptanabilmesi amacıyla ön çalışmalara tabii tutulmuştur. Yapılan çalışmalarda, selüloz hamuru, Şekil 4.1'de gösterildiği gibi, 0 ile 10500 devir aralığında dövülmüştür. Kâğıt hamuru örneklerinin drenaj özelliğinin belirlenmesi için de dövülme derecesi ile ilişkili SR° değerleri de ölçülmüştür. 0 ile 10500 devir aralığında dövülmüş kâğıt hamurları kullanılarak el tipi laboratuvar kâğıdı örnekleri üretilmiştir. Üretilen kâğıt örnekleri, ISO 187:2022 standardına uygun olarak, 50 ±2 % bağıl nem ve 23 ±1 °C sıcaklık koşullarında, testlerde kullanılmak üzere saklanmıştır.

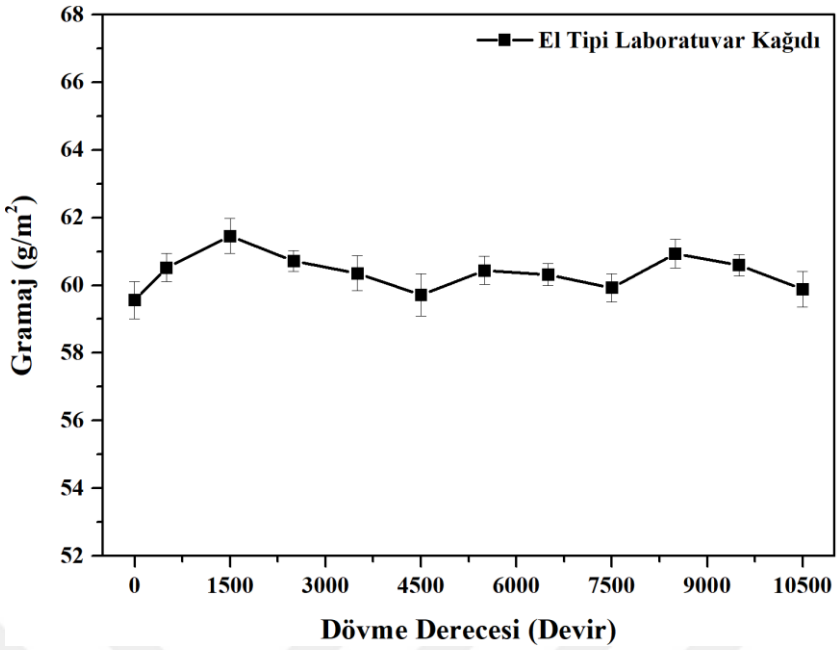
Kâğıt hamurundaki selülozun, farklı dövme derecelerinde dövülmesine karşılık SR° değerleri ölçümleri Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Şekil 4.1'de gösterildiği gibi, dövülmemiş selülozdan hazırlanan kâğıt hamurlarının SR° değeri 14,01, 2500 dövme derecesinde 22,5, 5500 dövme derecesinde 39,23, 8500 dövme derecesinde 64,03 ve 10500 dövme

derecesinde 70,23 olarak ölçülmüştür. Dövme derecesinin 0'dan 2500'e arttırılması ile kâğıt hamurunun SR° değerinde %60,6, 2500'den 5500'e arttırılması ile %74,36, 5500'den 8500'e arttırılması ile %63,23 ve 8500'den 10500'e arttırılması ile de %9,68 oranında artış gözlemlenmiştir. Şekil 4.1'den de görüleceği üzere, selülozun 3500 devir ile 7500 devir derecesi arasında dövülmesiyle hazırlanan kâğıt hamurlarının SR° değerlerinde önemli bir artış gözlenirken 7500 dövme derecesinden sonra kâğıt hamurlarının SR° değerlerinde önemli bir değişim gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.1. Farklı derecelerde dövülmüş kâğıt hamuru örneklerinin SR° değerleri değişimi

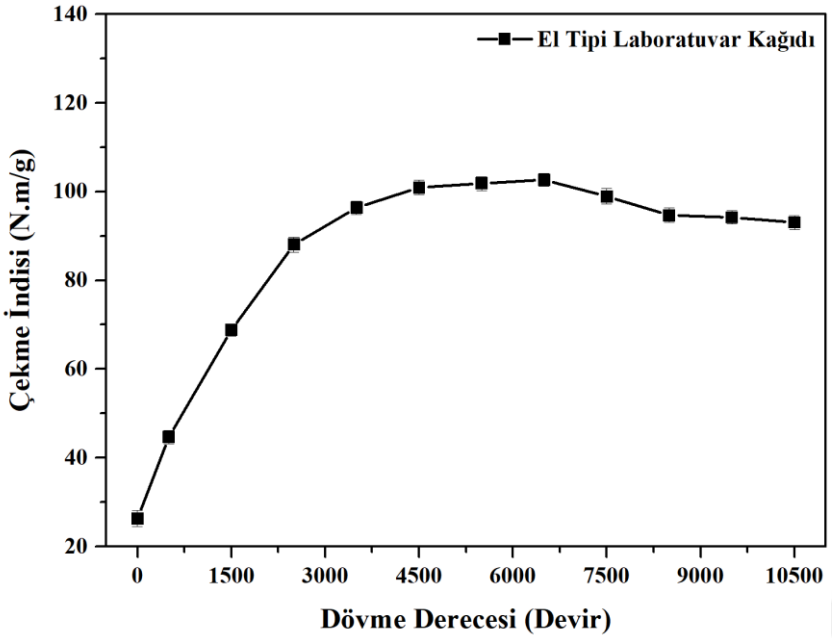
Selülozun farklı derecelerde dövülmesi ile hazırlanan kâğıt hamurlarından üretilmiş kâğıt örneklerinin, değişen dövme derecelerine karşılık gramaj değerleri ölçülerek Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Kâğıt örnekleri için 60 ±2 g/m² kâğıt gramajı hedeflenmiş, Şekil 4.2'de gösterildiği gibi, farklı devir derecelerinde dövülen selüloz örneklerinden üretilmiş kâğıt örneklerinin hedeflenen gramaj değeri aralığında olduğu (dövülmemiş selülozdan üretilmiş kâğıt örneğinin gramaj değerinin 59,56 g/m², 2500 dövme derecesinde 60,71 g/m², 5500 dövme derecesinde 60,44 g/m², 8500 dövme derecesinde 60,93 g/m² ve 10500 dövme derecesinde 59,88 g/m²) belirlenmiştir. Hedef gramaj değerlerinde üretilen kâğıt örnekleri, fiziksel, kimyasal ve karakterizasyon testlerinde kullanılmıştır.



Şekil 4.2. Farklı derecelerde dövülmüş kâğıt hamuru örneklerinden üretilmiş kâğıt örneklerinin gramaj değerleri değişimi

Kâğıt ürünlerinde önemli fiziksel özelliklerinden biri olan dayanım özelliği, kâğıdın kullanım sırasında belirli bir asgari kuvvete maruz bırakıldığında kopmaya karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanmakta olup, temel olarak, kâğıdın çekme, yırtılma ve patlama dayanımı özellikleri ölçümlerine göre değerlendirilmiştir. Selülozun farklı derecelerde dövülmesi ile hazırlanan kâğıt hamurlarından üretilmiş kâğıt örneklerinin, dövme derecesi değişimine karşılık çekme indisi değerleri ölçülerek Şekil 4.3'te verilmiştir. Dövülmemiş selülozdan hazırlanan kâğıt örneklerinin çekme indisi değeri 26,32 N.m/g, 2500 dövme derecesinde 88,04 N.m/g, 5500 dövme derecesinde 101,82 N.m/g, 6500 dövme derecesinde 102,64 N.m/g, 8500 dövme derecesinde 94,66 N.m/g ve 10500 dövme derecesinde 93,03 N.m/g olarak ölçülmüştür. Dövme derecesinin 0'dan 2500'e arttırılması ile kâğıt örneklerinin çekme indisi değerinde %234,55, 2500'den 5500'e arttırılması ile %15,65, 5500'den 6500'e arttırılması ile %0,81 oranında artış gözlemlenirken, 6500'den 8500'e arttırılması ile %7,78 ve 8500'den 10500'e arttırılması ile de %1,72 oranında azalma gözlemlenmiştir. Şekil 4.3'ten de görüleceği üzere, selülozun dövme derecesinin 500'den 5500'e kadar arttırılması ile kâğıt örneklerinin çekme indisi değerlerinde önemli bir artış gözlemlenmiştir. 5500'den 6500'e arttırılması ile de örneklerinin çekme indisi değerlerindeki artış oranı azalmıştır. 6500 ve sonrasındaki dövme derecelerinde ise, örneklerinin çekme indisi değerlerinde azalma

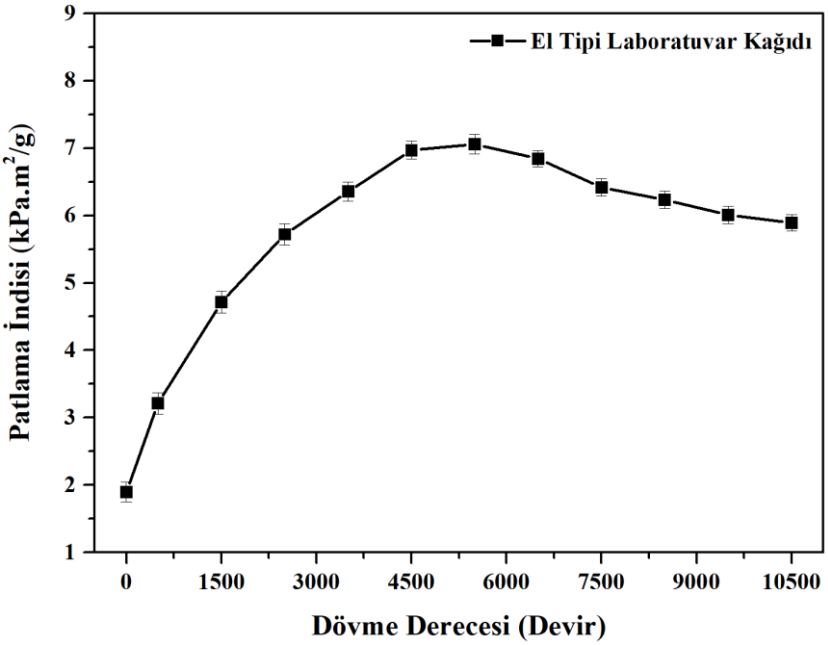
görülmüştür. Bu durum, artan dövme derecesine karşılık, selüloz liflerinin saçaklanması, belli bir dövme derecesi sonrası da selüloz liflerinin kırılarak daha ince yapılar halinde parçalanması sonucu, kâğıt matris yapısı içerisindeki selüloz-selüloz etkileşimlerini düşürerek kâğıdın çekme dayanım özelliklerini de olumsuz yönde etkilediği olarak yorumlanmıştır (Engin, 2010).



Şekil 4.3. Farklı derecelerde dövülmüş kâğıt hamuru örneklerinden üretilmiş kâğıt örneklerinin çekme indisi değerleri değişimi

Selülozun farklı derecelerde dövülmesi ile hazırlanan kâğıt hamurlarından üretilmiş kâğıt örneklerinin, dövme derecesi değişimine karşılık patlama indisi değerleri ölçülerek Şekil 4.4'te verilmiştir. Dövülmemiş selülozdan hazırlanan kâğıt örneklerinin patlama indisi değeri 1,89 kPa.m²/g, 2500 dövme derecesinde 5,72 kPa.m²/g, 5500 dövme derecesinde 7,06 kPa.m²/g, 8500 dövme derecesinde 6,23 kPa.m²/g ve 10500 dövme derecesinde 5,89 kPa.m²/g olarak ölçülmüştür. Dövme derecesinin 0'dan 2500'e arttırılması ile kâğıt örneklerinin patlama indisi değerinde %201,99, 2500'den 5500'e arttırılması ile %23,41 oranında artış gözlemlenirken, 5500'den 8500'e arttırılması ile %11,72 ve 8500'den 10500'e arttırılması ile de %5,48 oranında azalma gözlemlenmiştir. Selülozun dövme derecesinin 500'den 5500'e kadar arttırılması ile kâğıt örneklerinin yırtılma indisi değerlerinde gözle görülür bir artış görülürken, 5500 ve sonrasındaki dövme derecelerinde ise, kâğıt örneklerinin yırtılma indisi değerlerinde azalma gözlemlenmiştir. Bu durumun, artan dövme derecesine karşılık, selüloz liflerinin saçaklanması ile, belli bir

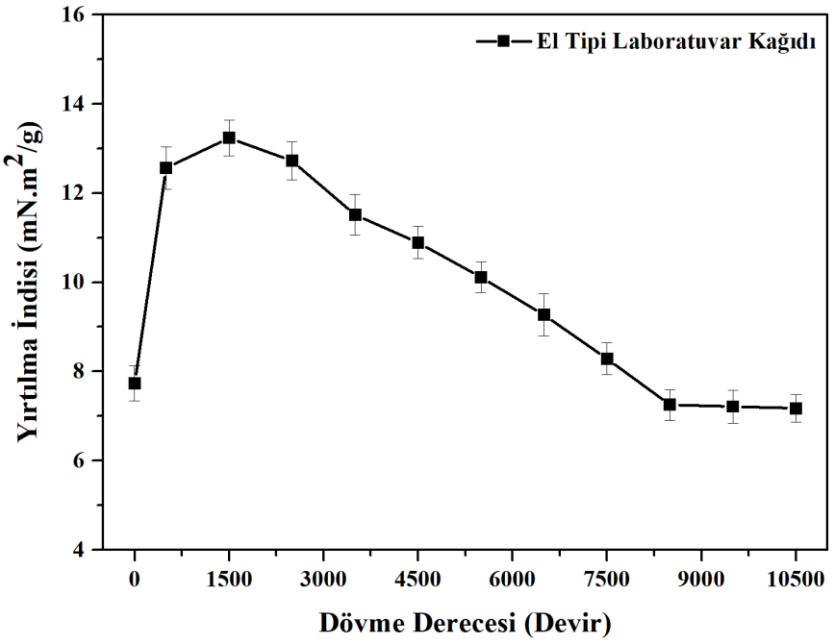
dövme derecesi sonrası liflerin kırılarak daha ince yapılar halinde parçalanmasından kaynaklandığı bildirilmiştir. Selüloz-selüloz etkileşimlerinin azalması sonucu düşük patlama dayanımı değerleri elde edilmiştir.



Şekil 4.4. Farklı derecelerde dövülmüş kâğıt hamuru örneklerinden üretilmiş kâğıt örneklerinin patlama indisi değerleri değişimi

Selülozun farklı derecelerde dövülmesi ile hazırlanan kâğıt hamurlarından üretilmiş kâğıt örneklerinin, dövme derecesi değişimine karşılık yırtılma indisi değerleri ölçülerek Şekil 4.5'te verilmiştir. Dövülmemiş selülozdan hazırlanan kâğıt örneklerinin yırtılma indisi değeri 7,73 mN.m²/g, 1500 dövme derecesinde 13,23 mN.m²/g, 2500 dövme derecesinde 12,72 mN.m²/g, 5500 dövme derecesinde 10,11 mN.m²/g, 8500 dövme derecesinde 7,25 mN.m²/g ve 10500 dövme derecesinde 7,18 mN.m²/g olarak ölçülmüştür. Dövme derecesinin 0'dan 1500'e arttırılması ile kâğıt örneklerinin yırtılma indisi değerinde %71,17 oranında artış gözlemlenirken, 1500'den 2500'e arttırılması ile %3,87, 2500'den 5500'e arttırılması ile %20,52, 5500'den 8500'e %28,27 ve 8500'den 10500'e arttırılması ile de %1,05 oranında azalma gözlemlenmiştir. Selülozun dövme derecesinin 500'den 1500'e kadar arttırılması ile kâğıt örneklerinin yırtılma indisi değerlerinde bir artış gözlemenmiş, 1500 devir derecesinden sonra bir düşüş başlamış ve 8500 devir dövme derecesine kadar örneklerin yırtılma indisi değerlerinde azalma devam etmiştir. Artan dövme derecesine karşılık, selüloz liflerinin saçaklanması ile, liflerin kırılarak daha ince

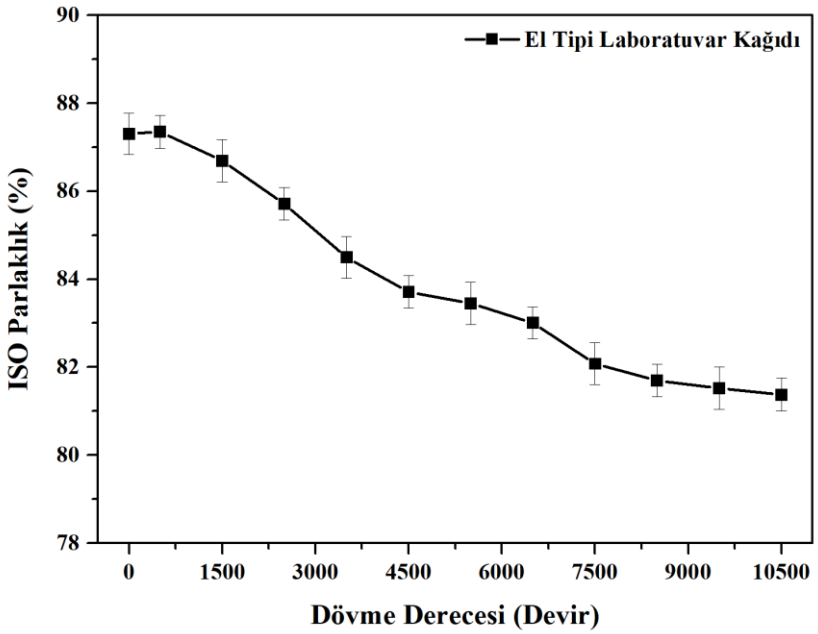
yapılar haline gelmesi ve selüloz-selüloz etkileşimlerinin azalmasının bir sonucu olarak yırtılma indisi değerlerinde de düşüş gözlemlenmiştir (Engin, 2010).



Şekil 4.5. Farklı derecelerde dövülmüş kâğıt hamuru örneklerinden üretilmiş kâğıt örneklerinin yırtılma indisi değerleri değişimi

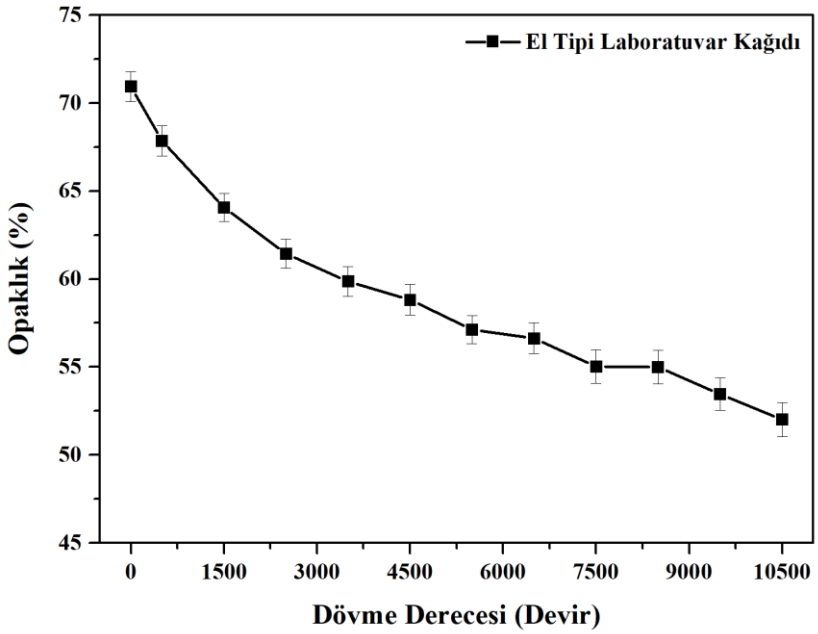
Kâğıt ürünlerinde aranan önemli özelliklerden biri de optik özellikler olup, kâğıdın kullanım alanına göre, ışığı yansıtması veya geçirgenliği ile ilgilidir. Parlaklık ve opaklık, kâğıdın temel optik özellikleri olarak değerlendirilmiştir. Selülozun farklı derecelerde dövülmesi ile hazırlanan kâğıt hamurlarından üretilmiş kâğıt örneklerinin, dövme derecesi değişimine karşılık ISO Parlaklık değerleri ölçülerek Şekil 4.6'da verilmiştir. Şekil 4.6'da gösterildiği gibi, dövülmemiş selülozdan hazırlanan kâğıt örneklerinin ISO Parlaklık değeri %87,31, 2500 dövme derecesinde %85,71, 5500 dövme derecesinde %83,45, 8500 dövme derecesinde %81,7 ve 10500 dövme derecesinde %81,38 olarak ölçülmüştür. Dövme derecesinin 0'dan 2500'e arttırılması ile kâğıt örneklerinin ISO Parlaklık değerinde %1,83, 2500'den 5500'e arttırılması ile %2,35, 5500'den 8500'e arttırılması ile %2,1 ve 8500'den 10500'e arttırılması ile de %0,39 oranında azalma gözlemlenmiştir. Selülozun dövme derecesinin arttırılması ile, örneklerin ISO Parlaklık değerlerinde bir azalma gözlemlenmiştir. Bu durum, artan dövme derecesi ile selüloz liflerinin saçaklanması, birbirinden ayrılarak kırılan liflerinin, kâğıt matrisi oluşumunda boşluklar oluşturması ve büyük boşlukların oluşması ile de kâğıt örneğinin yüzeyine

gelen ışığın daha az yansıtması sonucu düşük parlaklık değerlerinin gözlemlenmesinin sonucu olarak yorumlanmıştır.



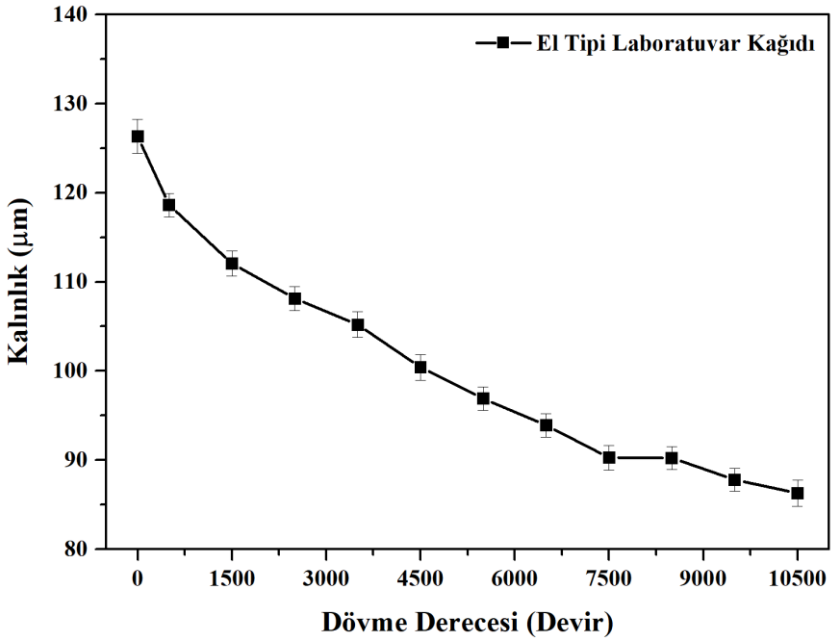
Şekil 4.6. Farklı derecelerde dövülmüş kâğıt hamuru örneklerinden üretilmiş kâğıt örneklerinin ISO Parlaklık değerleri değişimi

Selülozun farklı derecelerde dövülmesi ile hazırlanan kâğıt hamurlarından üretilmiş kâğıt örneklerinin, dövme derecesi değişimine karşılık opaklık değerleri ölçülerek Şekil 4.7'de verilmiştir. Dövülmemiş selülozdan hazırlanan kâğıt örneklerinin opaklık değeri %70,94, 2500 dövme derecesinde %61,44, 5500 dövme derecesinde %57,12, 8500 dövme derecesinde %54,99 ve 10500 dövme derecesinde %52,01 olarak ölçülmüştür. Dövme derecesinin 0'dan 2500'e arttırılması ile kâğıt örneklerinin opaklık değerinde %13,39, 2500'den 5500'e arttırılması ile %7,02, 5500'den 8500'e arttırılması ile %3,73 ve 8500'den 10500'e arttırılması ile de %5,43 oranında azalma gözlemlenmiştir. Şekil 4.7'den de görüleceği üzere, selülozun dövme derecesinin arttırılması ile, kâğıdın opaklık değerlerinde azaltma gözlemlenmiştir. Bu durum, artan dövme derecesi ile selüloz liflerinin daha da saçaklanması, birbirinden ayrılıp incelmesi, liflerinin, kâğıt matrisi oluşumu sırasında boşluklar oluşturması ile, kâğıt örneğinin yüzeyine gelen ışığı daha az yansıtmasının bir sonucu olarak yorumlanmıştır.



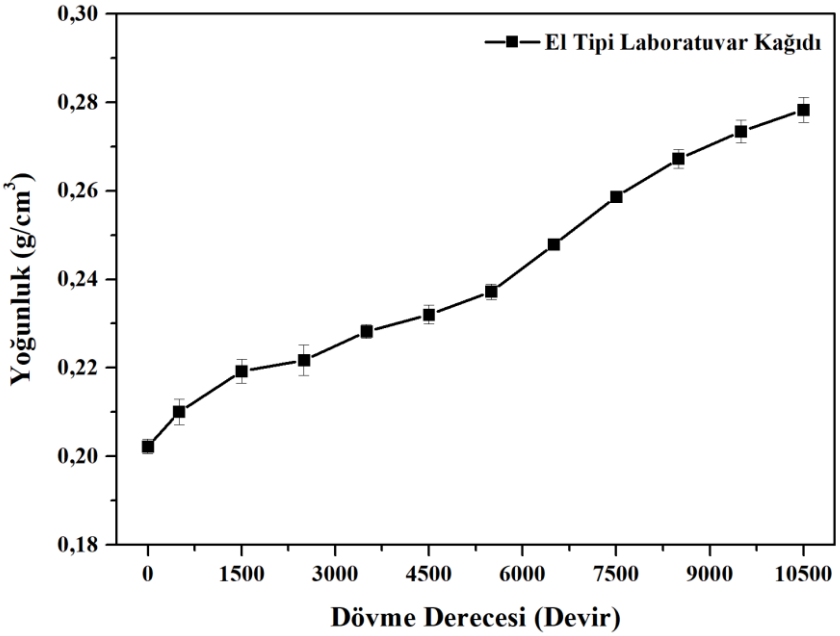
Şekil 4.7. Farklı derecelerde dövülmüş kâğıt hamuru örneklerinden üretilmiş kâğıt örneklerinin opaklık değerleri değişimi

Selülozun farklı derecelerde dövülmesi ile hazırlanan kâğıt hamurlarından üretilmiş kâğıt örneklerinin, dövme derecesi değişimine karşılık kalınlık değerleri ölçülerek Şekil 4.8'de verilmiştir. Dövülmemiş selülozdan hazırlanan kâğıt örneklerinin kalınlık değeri 126,33 µm, 2500 dövme derecesinde 108,13 µm, 5500 dövme derecesinde 96,89 µm, 8500 dövme derecesinde 90,23 µm ve 10500 dövme derecesinde 86,28 µm olarak ölçülmüştür. Dövme derecesinin 0'dan 2500'e arttırılması ile kâğıt örneklerinin kalınlık değerinde %14,4, 2500'den 5500'e arttırılması ile %10,4, 5500'den 8500'e arttırılması ile %6,87 ve 8500'den 10500'e arttırılması ile de %4,38 oranında azalma gözlemlenmiştir. Selülozun dövme derecesi arttıkça, örneklerin kalınlık değerlerinde azaltma gözlemlenmiştir. Bu durum, artan dövme derecesi ile liflerinin birbirinden ayrılması, incelmesinin bir sonucu olarak, kâğıt matrisi oluşumunda daha ince bir kâğıt yapısı oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.8. Farklı derecelerde dövülmüş kâğıt hamuru örneklerinden üretilmiş kâğıt örneklerinin kalınlık değerleri değişimi

Selülozun farklı derecelerde dövülmesi ile hazırlanan kâğıt hamurlarından üretilmiş kâğıt örneklerinin, dövme derecesi değişimine karşılık yoğunluk değerleri ölçülerek Şekil 4.9'da verilmiştir. Şekil 4.9'da gösterildiği gibi, dövülmemiş selülozdan hazırlanan kâğıt örneklerinin yoğunluk değeri 0,202 g/cm³, 2500 dövme derecesinde 0,222 g/cm³, 5500 dövme derecesinde 0,237 g/cm³, 8500 dövme derecesinde 0,267 g/cm³ ve 10500 dövme derecesinde 0,278 g/cm³ olarak ölçülmüştür. Dövme derecesinin 0'dan 2500'e arttırılması ile kâğıt örneklerinin yoğunluk değerlerinde %9,64, 2500'den 5500'e arttırılması ile %6,98, 5500'den 8500'e arttırılması ile %12,64 ve 8500'den 10500'e arttırılması ile de %4,15 oranında artış gözlemlenmiştir. Selülozun dövme derecesin arttırılması ile, örneklerin yoğunluk değerlerinde artış görülmüştür. Bu durum, selüloz liflerinin birbirinden ayrılması ile daha hacimli bir kâğıt yapısı oluşturmasının sonucu olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 4.9. Farklı derecelerde dövülmüş kâğıt hamuru örneklerinden üretilmiş kâğıt örneklerinin yoğunluk değerleri değişimi

Kâğıt hamuruna, yüzey işlem görmemiş ve yüzeyi işlem görmüş dolgu maddesinin farklı oranlarda eklenmesi ve kâğıt özellikleri üzerine etkisini incelemeden önce, Doktora tez çalışmanın ilk kısmını oluşturan, selülozun dövme derecesinin belirlenmesine yönelik çalışmalarda, bir kâğıttan beklenen önemli fiziksel özelliklerden biri olarak sayılabilecek dayanım özellikleri dikkate alınmıştır. Bu kapsamda, 5500 dövme derecesi ve sonrasında, kâğıdın çekme indisi değerlerinde önemli bir değişiklik (kazanım) gözlemlenmemesi, benzer durumun yine aynı kâğıt örneklerinin değişen dövme derecesi değişimine karşılık ölçülen patlama indisi ile yırtılma indisi değerlerinde de görülmesi sebebiyle, kâğıt üretimi çalışmalarında tercih edilen ağartılmış ibreli ağaç kraft selülozu için, PFI tipi laboratuvar dövücüsünde, en uygun dövme derecesi 5500 olarak belirlenmiştir.

4.2. Kâğıt Hamuruna ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK Katkısının Kâğıdın Fiziksel Özellikleri Üzerine Etkisi

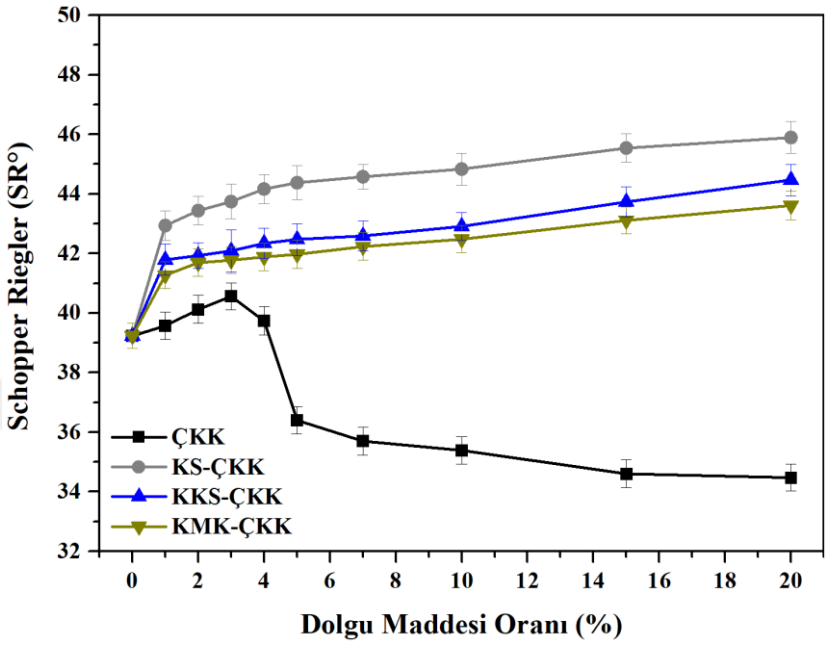
Doktora tez çalışmasının bu bölümünde, kâğıt hamuruna, ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerinin, %1'den %20'ye değişen farklı katkı oranlarında eklenmesiyle hazırlanmış kâğıt hamurlarının drenaj özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Bununla birlikte, kâğıt hamurlarından üretilen kâğıt örneklerinin de gramaj, çekme indisi, patlama indisi, yırtılma indisi, parlaklık, opaklık, kalınlık ve yoğunluk

değerleri incelenmiştir. Ayrıca, dolgu maddelerinin kâğıt hamuru içerisinde tutunum özelliğini incelemek amacıyla da kâğıt örneklerinden dolgu tutunum değerleri de ölçülerek sonuçlar karşılaştırmalı olarak yorumlanmıştır.

Kâğıt hamurunda %1'den %20'ye değişen dolgu maddesi ve oranına karşılık, kâğıt hamurunun drenaj özelliklerini incelemek üzere; ayrı ayrı ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt hamurları hazırlanmış, SR° değerleri ölçülmüş ve değişimi Şekil 4.10'da verilmiştir. Katkısız kâğıt hamurunun SR° değeri 39,23, %1 ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt hamurlarının SR° değerleri, sırasıyla; 39,57, 42,93, 41,79 ve 41,27, benzer şekilde, %5 ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt hamurlarının SR° değerleri, sırasıyla; 36,4, 44,37, 42,47 ve 41,97, %10 ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt hamurlarının SR° değerleri, sırasıyla; 35,29, 44,83, 42,59 ve 42,48 ve %20 ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt hamurlarının SR° değerleri, sırasıyla; 34,47, 45,89, 44,47 ve 43,61 olarak ölçülmüştür. Şekil 4.10'dan da görüleceği üzere, %1'den %20'ye değişen oranlarda ÇKK katkılı kâğıt hamurlarının SR° değerlerinde, sırasıyla; %12,89 oranında azalma gözlemlenirken, benzer şekilde, %1'den %20'ye değişen oranlarda KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK kâğıt hamurlarının SR° değerlerinde, sırasıyla; %6,89, %6,41 ve %5,67 oranlarında artış gözlemlenmiştir.

Kâğıt hamurunda, artan KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkısının SR° değerlerine etkisinin ÇKK katkısına kıyasla, yüzeyi KS, KKS ve KMK ile işlenmiş dolgu maddelerinin selüloz lifleri ile iyi bir uyum göstermesi ile lifler üzerinde tutunmasının sonucu olarak, kâğıt hamurunun drenaj özelliğini düşürerek SR° değerlerinde artışa neden olduğu görülmüştür. Benzer şekilde, literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, Diab ve diğ. (2015) yapmış oldukları bir çalışmalarında, kâğıt yapımında tutunum ve drenaj yardımcıları olarak biyobazlı polimer katkı maddeleri kullanarak, KK'nın bentonit ile yüzeyinin uyumlaştırılması ve kâğıt hamuru içerisinde dolgu maddesi olarak kullanımını incelemişlerdir. Çalışmalarında, suda çözünür katyonik kitosan (C-Ch) ve yüzeyi işlem görmüş mikrofibrillenmiş selüloz (C-MFC) kullanmış, C-MFC, mikrofibrillenmiş selülozun quaternizasyonu ile (metil iyodür eşliğinde β-kloroetildietilamin ile), C-Ch ise de kitosanın (Ch) 2,3-epoksipropil trimetilamonyum klorür ile tepkimesi ile üretmişlerdir. Farklı oranlarda, KK, bentonit, C-Ch ve C-MFC kullanarak ağartılmış yumuşak kraft

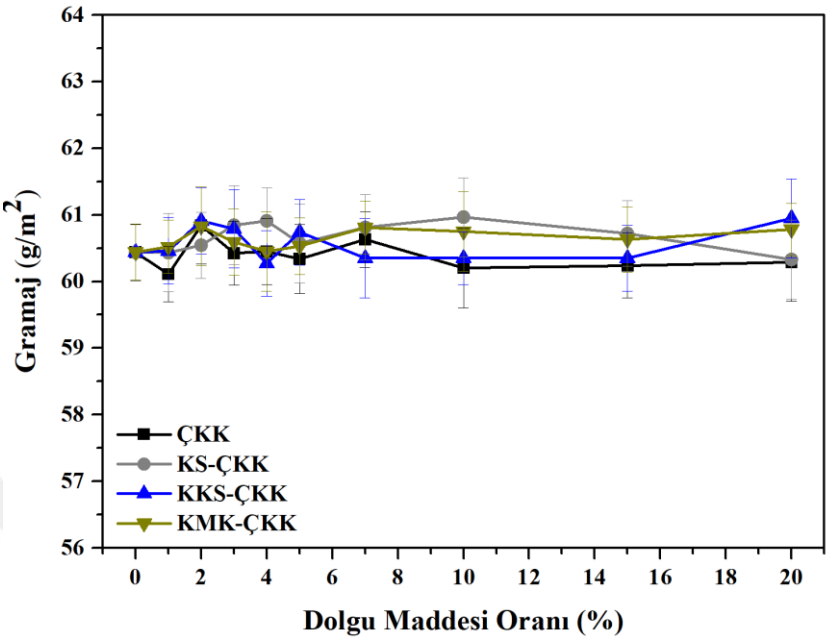
ağaç ve şeker kamışı selüloz hamurlarında kullanmışlardır. Kâğıt hamurlarının SR° değerlerini ölçerek, C-MFC katkısı ile yüzeyi işlenmiş KK katkılı kâğıt hamurlarının SR° değerlerinin daha yüksek olduğu, bunun da yüzeyi işlenmiş KK'nın selüloz liflerine daha iyi tutunmasının bir sonucu olarak gözlemlendiğini vurgulamışlardır.



Şekil 4.10. Farklı oranlarda ve ayrı ayrı ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt hamurlarının karşılaştırmalı SR° değerleri değişimi

ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkısı içeren kâğıt hamurlarından üretilen kâğıt örneklerinin, %1'den %20'ye değişen katkı oranına karşılık, gramaj değerleri ölçülmüş ve değişimi Şekil 4.11'de verilmiştir. Katkısız kâğıt örneklerinin gramaj değeri 60,44 g/m², %1 ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin gramaj değerleri, sırasıyla; 60,11, 60,43, 60,46 ve 60,52 g/m², %5 ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin gramaj değerleri, sırasıyla; 60,34, 60,57, 60,74 ve 60,53 g/m², %10 ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin gramaj değerleri, sırasıyla; 60,2, 60,96, 60,35 ve 60,75 g/m² ve %20 ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin gramaj değerleri, sırasıyla; 60,29, 60,33, 60,95 ve 60,78 g/m² olarak ölçülmüştür. Şekil 4.11'den de görüleceği üzere, %1'den %20'ye değişen oranlarda ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin gramaj değerlerinin, 60 ±2 g/m² hedef gramaj aralığında olduğu belirlenmiş, örnekler ISO 187:2022 standardına uygun olarak, 50 ±2 %

bağıl nem ve 23 ±1 °C sıcaklık koşullarında saklanarak, dayanım, optik ve kimyasal testler ile karakterizasyon testlerinde kullanılmıştır.

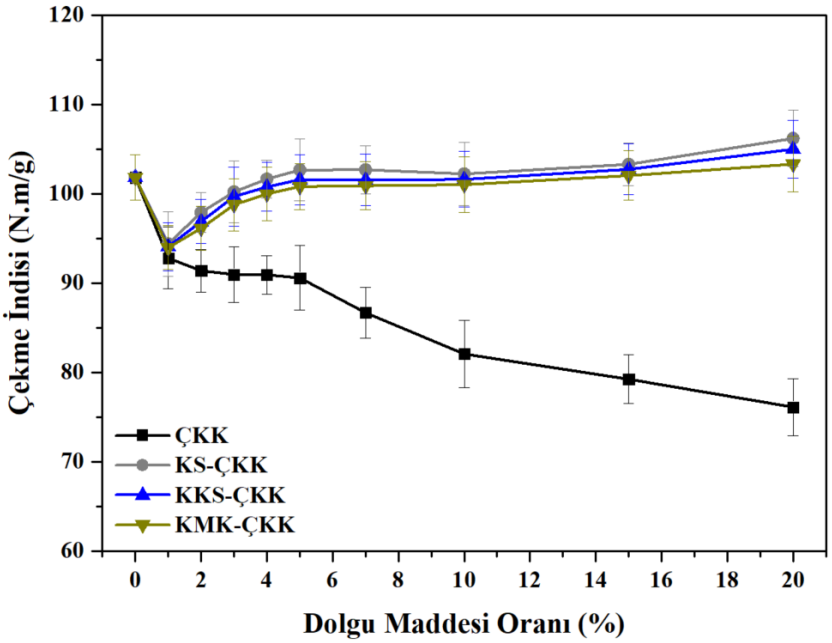


Şekil 4.11. Farklı oranlarda ve ayrı ayrı ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin karşılaştırmalı gramaj değerleri değişimi

ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkısı içeren kâğıt hamurlarından üretilen kâğıt örneklerinin, %1'den %20'ye değişen katkı oranına karşılık, çekme indisi değerleri ölçülmüş ve değişimi Şekil 4.12'de verilmiştir. Katkısız kâğıt örneklerinin çekme indisi değeri 101,82 N.m/g, %1 ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin çekme indisi değerleri, sırasıyla; 92,79, 94,41, 94,08 ve 93,96 N.m/g, %5 ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin çekme indisi değerleri, sırasıyla; 90,58, 102,67, 101,59 ve 100,81 N.m/g, %10 ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin çekme indisi değerleri, sırasıyla; 82,05, 102,23, 101,61 ve 101,01 N.m/g ve %20 ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin çekme indisi değerleri, sırasıyla; 76,1, 106,19, 104,98 ve 103,32 N.m/g olarak ölçülmüştür. Şekil 4.12'den de görüleceği üzere, %1'den %20'ye değişen oranlarda ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin çekme indisi değerlerinde, %17,98 oranında azalma gözlemlenirken, benzer şekilde, %1'den %20'ye değişen oranlarda KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin çekme indisi değerlerinde de sırasıyla; %12,49, %11,59 ve %9,96 oranlarında artış gözlemlenmiştir. Benzer şekilde, literatürde yapılan çalışmalar da incelendiğinde, Fan ve diğ. (2012) yapmış oldukları bir

çalışmada, ÇKK'nın kâğıt üretiminde kullanımının kâğıt dayanım özellikleri üzerine negatif etkisini azaltmak amacıyla, ÇKK yüzeyini nişasta, Sodyum stearat ve nişasta çapraz bağlayıcı ajan sodyum hekzametafosfat ile işleyip, değişen dolgu maddesi oranlarında kâğıt hamurunda kullanmış, ürettikleri kâğıt örneklerinin dayanım özelliklerini, ÇKK katkılı kâğıt örnekleri ile kıyaslamışlardır. Çalışmalarında, ÇKK katkılı kâğıt örneklerine kıyasla, YİÇKK katkılı kâğıt örneklerinin daha iyi bir çekme indisi değerleri verdiği, yüzey işleminin kâğıdın dayanım özelliklerini iyileştirerek kâğıt üretiminde yüksek dozajlarda (%15) ÇKK kullanıma olanak sağladığı yorumunu yapmışlardır.

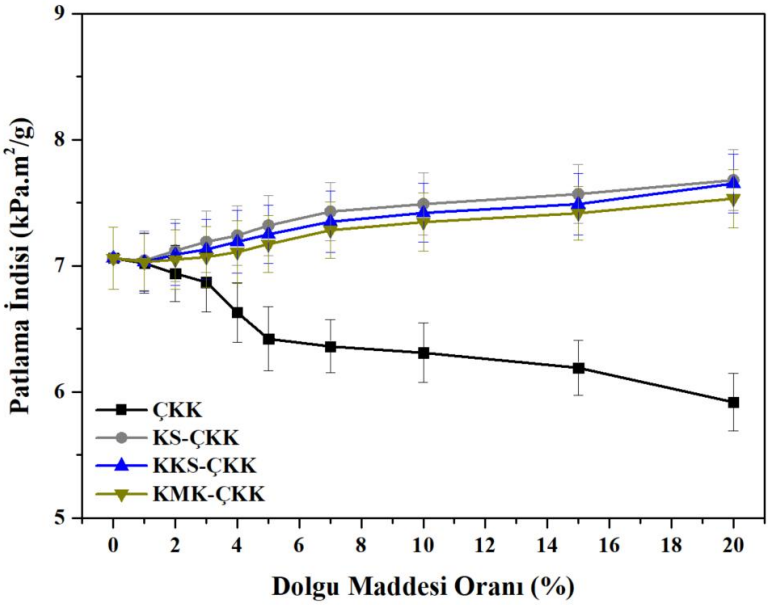
Mousavipazhouh ve diğ. (2018), yapmış oldukları bir çalışmada da inorganik dolgu maddelerin kâğıt üretiminde kullanımı ile üretim maliyetlerini düşürme kâğıdın optik özelliklerini iyileştirmek amacıyla, ÇKK dolgu maddesinin yüzeyini KMS ve PAK ile işleyerek, selüloz lifleri ile uyumunu incelmek için, farklı dolgu maddesi oranlarında kâğıt hamurlarına eklemişlerdir. Ürettikleri kâğıt örneklerinin çekme indisi değerlerini ölçmüş, aynı dolgu maddesi kullanım oranında, YİÇKK dolgu maddesinin, yüzeyi işlenmemiş ÇKK dolgu maddesine göre daha iyi çekme indisi değerleri verdiğini görmüşlerdir. ÇKK dolgu maddesine göre, kâğıdın dayanım özelliklerini iyileştirdiğini raporlamışlardır. Bu durum, yüzeyi, bir hemiselüloz türevi KS ile işlenmiş KS-ÇKK'nin yine KKS ve KMK ile işlenmiş KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkısının, ÇKK katkısına oranla, selüloz liflerine daha iyi tutunmasını sağladığı, selüloz lifleri arasındaki boşluklarda yeterince yerleşerek, ÇKK katkısına kıyasla, selüloz-dolgu maddesi-selüloz etkileşimlerini iyileştirmesi sonucu gözlemlenmiştir (Shen ve diğ., 2009a, b; Deng ve diğ., 2010; Chen ve diğ., 2014; Yang ve diğ., 2014; Fan ve diğ., 2015; Li ve diğ., 2016b; Pedrosa ve diğ., 2016; Yang ve diğ., 2017).



Şekil 4.12. Farklı oranlarda ve ayrı ayrı ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin karşılaştırmalı çekme indisi değerleri değişimi

ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkısı içeren kâğıt hamurlarından üretilen kâğıt örneklerinin, %1'den %20'ye değişen katkı oranına karşılık, patlama indisi değerleri ölçülmüş ve değişimi Şekil 4.13'te verilmiştir. Katkısız kâğıt örneklerinin patlama indisi değeri 7,06 kPa.m²/g, %1 ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin patlama indisi değerleri, sırasıyla; 7,02, 7,04, 7,03 ve 7,03 kPa.m²/g, %5 ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin patlama indisi değerleri, sırasıyla; 6,42, 7,32, 7,25 ve 7,17 kPa.m²/g, %10 ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin patlama indisi değerleri, sırasıyla; 6,31, 7,49, 7,42 ve 7,35 kPa.m²/g ve %20 ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin patlama indisi değerleri, sırasıyla; 5,92, 7,68, 7,65 ve 7,53 kPa.m²/g olarak ölçülmüştür. Şekil 4.13'ten de görüleceği üzere, %1'den %20'ye değişen oranlarda ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin patlama indisi değerlerinde, %15,7 oranında azalma gözlemlenirken, benzer şekilde, %1'den %20'ye değişen oranlarda KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin patlama indisi değerlerinde de sırasıyla; %9,07, %8,86 ve %7,15 oranlarında artış gözlemlenmiştir. Benzer şekilde, literatürde yapılan çalışmalar da incelendiğinde, Gamelas ve diğ. (2014) yapmış oldukları bir çalışmada, ÇKK'nın kâğıt üretiminde dolgu maddesi olarak kullanımını hedeflemiş, ÇKK kullanımı ile gözlemlenen düşük dayanım özelliklerini azaltmak için ÇKK

yüzeyini, selüloz esterleri (selüloz asetat ve selüloz asetat butirat) ile ayrı ayrı olacak şekilde işleyerek selüloz lifleri ile uyumlaştırma çalışması yapmıştır. Çalışmalarında, yüzeyi selüloz asetat butirat ile işlenmiş ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin, saf ÇKK katkılı kâğıt örneklerine oranla daha iyi bir patlama dayanımı gösterdiğini gözlemlemiştir. Bu iyileşmenin, ÇKK yüzey işleminde kullanılan selüloz ester kaynaklarının, saf ÇKK'ya kıyasla daha iyi selüloz-dolgu maddesi-selüloz etkileşimleri sağlamasının sonucu olduğunu raporlamışlardır. Lourenço ve diğ. (2013) yapmış oldukları bir çalışmada da ÇKK dolgu maddesinin yüzeyini, sol-gel metodu kullanarak farklı oranlarda (%11, %12 ve %29) silika ile kaplayarak, kâğıt üretiminde dolgu maddesi olarak kullanımı incelemiş, ürettikleri YİÇKK katkılı kâğıt örneklerinin, selüloz lifleri ile daha uyumlu olmasının bir sonucu olarak, daha iyi patlama indisi değerleri gösterdiği, raporlamışlardır. Bu durum, yüzeyi KS ile işlenmiş KS-ÇKK katkısı ile benzer şekilde KKS ve KMK ile işlenmiş KKS-ÇKK ile KMK-ÇKK'nın, ÇKK katkısına kıyasla, selüloz liflerine daha iyi tutunduğu ve selüloz lifleri arası etkileşimleri daha olumlu etkilediğini göstermektedir. Selüloz-dolgu maddesi-selüloz etkileşimlerinin iyileşmesi sonucu, kâğıt hamurunda, artan dolgu maddesi katkısına karşılık, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkısı örneklerin patlama indisi değerleri iyileştirmiştir (Zhao ve diğ., 2006; Deng ve diğ., 2010; Gamelas ve diğ., 2011; Fan ve diğ., 2012; He ve diğ., 2016a, b; Mousavipazhouh ve diğ., 2018).

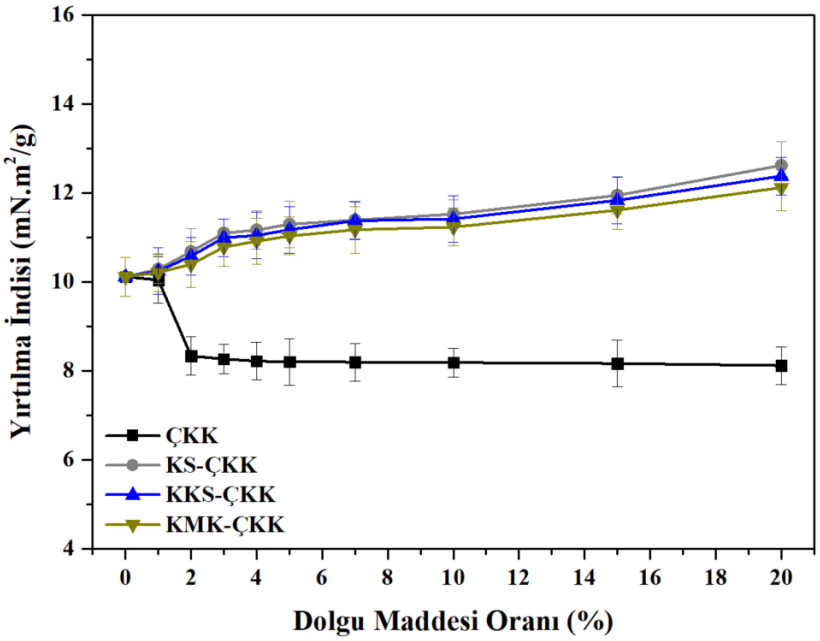


Şekil 4.13. Farklı oranlarda ve ayrı ayrı ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin karşılaştırmalı patlama indisi değerleri değişimi

ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkısı içeren kâğıt hamurlarından üretilen kâğıt örneklerinin, %1'den %20'ye değişen katkı oranına karşılık, yırtılma indisi değerleri ölçülmüş ve değişimi Şekil 4.14'te verilmiştir. Katkısız kâğıt örneklerinin yırtılma indisi değeri 10,11 mN.m²/g, %1 ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin yırtılma indisi değerleri, sırasıyla; 10,04, 10,28, 10,24 ve 10,21 mN.m²/g, %5 ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin yırtılma indisi değerleri, sırasıyla; 8,2, 11,29, 11,17 ve 11,03 mN.m²/g, %10 ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin yırtılma indisi değerleri, sırasıyla; 8,18, 11,52, 11,42 ve 11,23 mN.m²/g ve %20 ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin yırtılma indisi değerleri, sırasıyla; 8,11, 12,62, 12,38 ve 12,12 mN.m²/g olarak ölçülmüştür. Şekil 4.14'ten de görüleceği üzere, %1'den %20'ye değişen oranlarda ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin yırtılma indisi değerlerinde, %19,18 oranında azalma gözlemlenirken, benzer şekilde, %1'den %20'ye değişen oranlarda KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin yırtılma indisi değerlerinde de sırasıyla; %22,72, %20,88 ve %18,71 oranlarında artış gözlemlenmiştir. Benzer şekilde, Zhao ve diğ. (2006) yapmış oldukları bir çalışmada ÇKK dolgu maddesi yüzeyini mısır ve patates nişastası kullanarak, karıştırma, susuzlaştırma, pişirme, öğütme ve toz taline getirme süreçleri ile, selüloz lifleri ile uyumlu olabileceği düşüncesiyle işlemiş, hazırladıkları YİÇKK dolgu maddesini, %0'dan %25'e değişen oranlarında kâğıt hamuruna ekleyerek kâğıt örnekleri üretmişlerdir. Ürettikleri kağıt örneklerinin yırtılma indisi değerleri ölçmüşler ve artan dolgu maddesi oranına karşılık yüzeyi nişasta ile işlenmiş ÇKK katkılı kağıt örneklerinin, yüzeyi uyumlaştırılmamış ÇKK katkılı kağıt örneklerinin yırtılma indisi değerlerine göre daha iyi olduğu, sadece ÇKK kullanımı ile gözlemledikleri düşük yırtılma dayanımı değerlerinin, YİÇKK dolgu maddesi kullanımı ile iyileştiğini, bu durumun, YİÇKK dolgu maddesinin selüloz lifleri ile daha uyumlu davranarak selüloz-dolgu maddesi-selüloz etkileşimlerini daha olumlu etkilemesinin bir sonucu olduğu yorumunu yapmışlardır.

Chen ve diğ. (2015) yapmış oldukları bir çalışmada da ÇKK dolgu maddesinin yüzeyini, katyonik nişasta, AKD ve poliamid epiklorohidrin kullanarak işlemiş ve dolgu maddesi olarak kâğıt hamurunda kullanmışlardır. Çalışmalarında, ÇKK yüzey işlemi sürecinin optimum AKD oranının belirlenmesi sonrası, ürettikleri dolgu maddesinin kâğıt örneğinin yırtılma indisi değerlerine etkisini incelemişlerdir. ÇKK'ya oranla, yeni nesil

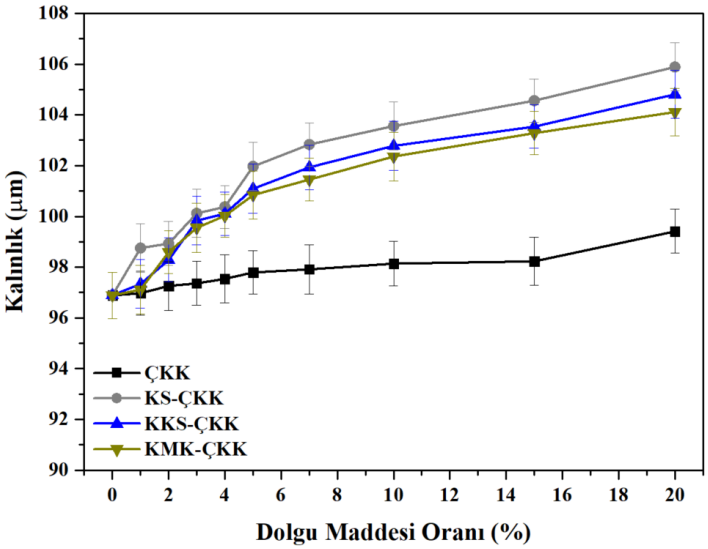
dolgu maddesinin, selüloz lifleri ile olan etkileşimi iyileştirmesi sonucu, kâğıdın yırtılma dayanımı özelliklerini iyileştirdiğini raporlamışlardır. Bu durum, yüzeyi KS ile işlenmiş KS-ÇKK'nın, benzer şekilde, KKS ve KMK işlenmiş KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkısının, kâğıt hamuruna ÇKK katkısına kıyasla, selüloz liflerine daha iyi tutunduğunu göstermektedir. Selüloz-dolgu maddesi-selüloz etkileşimlerini, ÇKK'ya göre olumlu yönde etkileyerek, KS, KKS ve KMK malzemelerinin selüloz yapısı ile iyi bir uyum göstermesi sonucu, kâğıdın yırtılma indisi değerlerinin de iyileşmesine katkı sunmuştur (Zhao ve diğ., 2006; Deng ve diğ., 2010; Fan ve diğ., 2012; Lourenço ve diğ., 2013; Xie ve diğ., 2016; Ghosh ve diğ., 2020).



Şekil 4.14. Farklı oranlarda ve ayrı ayrı ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin karşılaştırmalı yırtılma indisi değerleri değişimi

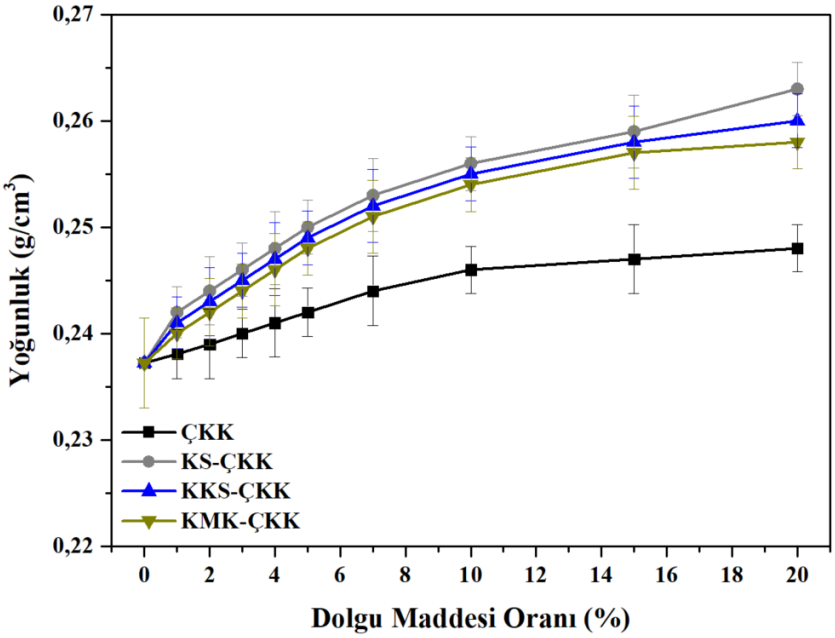
ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkısı içeren kâğıt hamurlarından üretilen kâğıt örneklerinin, %1'den %20'ye değişen katkı oranına karşılık, kalınlık değerleri ölçülmüş ve değişimi Şekil 4.15'te verilmiştir. Katkısız kâğıt örneklerinin kalınlık değeri 96,89 µm, %1 ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin kalınlık değerleri, sırasıyla; 96,67, 98,75, 97,34 ve 97,11 µm, %5 ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin kalınlık değerleri, sırasıyla; 97,79, 101,97, 101,09 ve 100,84 µm, %10 ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin kalınlık değerleri, sırasıyla; 98,14, 103,56, 102,78 ve 102,36 µm ve %20 ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin kalınlık değerleri,

sırasıyla; 99,41, 105,89, 104,81 ve 104,11 µm olarak ölçülmüştür. Şekil 4.15'ten de görüleceği üzere, %1'den %20'ye değişen oranlarda ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin kalınlık değerlerinde, %2,52 oranında artış gözlemlenirken, benzer şekilde, %1'den %20'ye değişen oranlarda KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin kalınlık değerlerinde de sırasıyla; %7,23, %7,67 ve %7,21 oranlarında artış gözlemlenmiştir. ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin kalınlık değerlerine kıyasla, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin kalınlık değerlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Benzer şekilde, literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, Hubbe ve diğ. (2009) yapmış oldukları bir çalışmada, artan dolgu maddesi oranın kâğıdın kalınlık değerleri üzerine etkisini incelemişler, selüloz lifleri ile uyumlu olan bir dolgu maddesinin, kâğıt hamuru içerisinde artan oranları ile, kâğıdın kalınlık değerlerini arttırma eğiliminde olduğu, literatürde de yapılan çalışmalarda da benzer sonuçların elde edildiğini vurgulamışlardır. Bu durum, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK yüzeyinde bulunan, sırasıyla; KS, KKSve KMK'nın kâğıt hamuru içerisinde selüloz liflerine daha iyi tutunması, boşluklara yerleşmesi ve kâğıt üretimi sırasında liflerden kopmadan kâğıt matrisi içerisinde kalması ile kâğıdın kalınlığını arttırmaya olumlu etki yapması sonucu görülmüştür. Artan dolgu maddesi oranı ile, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK'nın kâğıdın kalınlık değerlerini arttırması, yeni nesil dolgu maddelerinin yüzeyinin selüloz lifleri arasında selüloz-selüloz etkileşimlerini de negatif etkilemediğinin de bir sonucu olarak yorumlanmıştır (Hubbe ve diğ. 2009; Engin, 2010; Yang ve diğ., 2013).



Şekil 4.15. Farklı oranlarda ve ayrı ayrı ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin karşılaştırmalı kalınlık değerleri değişimi

ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkısı içeren kâğıt hamurlarından üretilen kâğıt örneklerinin, %1'den %20'ye değişen katkı oranına karşılık, yoğunluk değerleri ölçülmüş ve değişimi Şekil 4.16'da verilmiştir. Katkısız kâğıt örneklerinin yoğunluk değeri 0,237 g/cm³, %1 ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin yoğunluk değerleri, sırasıyla; 0,238, 0,242, 0,241 ve 0,240 g/cm³, %5 ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin yoğunluk değerleri, sırasıyla; 0,242, 0,250, 0,249 ve 0,248 g/cm³, %10 ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin yoğunluk değerleri, sırasıyla; 0,246, 0,256, 0,255 ve 0,254 g/cm³ ve %20 ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin yoğunluk değerleri, sırasıyla; 0,248, 0,263, 0,260 ve 0,258 g/cm³ olarak ölçülmüştür. Şekil 4.16'dan da görüleceği üzere, %1'den %20'ye değişen oranlarda ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin kalınlık değerlerinde, %4,17 oranında artış gözlemlenirken, benzer şekilde, %1'den %20'ye değişen oranlarda KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin kalınlık değerlerinde de sırasıyla; %8,68, %7,88 ve %7,5 oranlarında artış gözlemlenmiştir. Benzer şekilde, literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, Huang ve diğ. (2013) yapmış oldukları bir çalışmada, dolgu maddesinin selüloz liflerine tutunumu iyileştirmek amacıyla, ÇKK'nın yüzeyini, kalsiyum iyonları varlığında, nişasta ve oleik asit kompleksi ile işleyerek kâğıt hamuru içerisinde farklı oranlarda kullanımını incelemişlerdir. Ürettikleri katkılı kâğıt örneklerinin, değişen dolgu maddesi oranı ve türüne karşılık, fiziksel testlerinde yoğunluk değerlerini de ölçmüşler, artan dolgu maddesi oranına karşılık, YİÇKK dolgu maddesinin, yüzeyi işlenmemiş ÇKK'a oranla, selüloz liflerine daha iyi tutunmasının sonucu olarak, kâğıdın yoğunluk değerlerinde bir miktar artış yaptığını ama artışın çok büyük olmamakla birlikte, yüzey işleminin kâğıdın yoğunluğuna bir etkisinin olduğunu raporlamışlardır. Bu durum, artan dolgu maddesi oranına karşılık, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin yoğunluk değerlerinin, ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin yoğunluk değerlerinden daha yüksek olduğu görülmüştür. KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK'nın kâğıt hamuru içerisinde selüloz liflerine daha iyi tutunması ile kâğıt üretimi sırasında liflerden kopmadan hamur içerisinde kalmasının bir sonucu olarak, kâğıt örneklerinin yoğunluk değerlerini arttırdığını göstermektedir (Hubbe ve diğ. 2009; Huang ve diğ., 2013; Lourenço ve diğ., 2013; Yang ve diğ., 2013; He ve diğ. 2016a, b).



Şekil 4.16. Farklı oranlarda ve ayrı ayrı ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin karşılaştırmalı yoğunluk değerleri değişimi

4.3. ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK'nın Optik Özellikleri ile Kâğıt Hamuruna Katkısının Kâğıdın Optik Özellikleri Üzerine Etkisi

Doktora tez çalışmasının bu bölümünde, öncelikle, ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerinin çeşitli optik özellikleri (CIE L*, a*, b* renk değerleri, CIE Beyazlık (C/2°), ISO Parlaklık ve sarılık indisi) incelenmiştir. Ayrıca, kâğıt hamuruna, ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerinin, %1'den %20'ye değişen farklı katkı oranlarında hazırlanmış kâğıt örneklerinin ISO Parlaklık ve opaklık değerleri ölçülerek, sonuçlar karşılaştırmalı olarak yorumlanmıştır.

4.3.1. ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK'nın Optik Özellikleri

Deneysel çalışmalarda kullanılan ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerinin CIE L*, a*, b* renk değerleri ölçülmüş olup, sonuçlar Tablo 4.1'de özetlenmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerinin CIE Beyazlık değerleri de ölçülmüş olup, sonuçlar Tablo 4.2'de özetlenmiştir.

Tablo 4.1. ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerinin CIE L*, a*, b* (C/2°) renk değerleri

Dolgu Maddesi	CIE L*	CIE a*	CIE b*
ÇKK	96,04	0,09	0,5
KS-ÇKK	95,10	- 0,13	2,24
KKS-ÇKK	94,16	- 0,17	3,05
KMK-ÇKK	93,21	- 0,32	3,15

Tablo 4.2. ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerin CIE Beyazlık (C/2°), ISO Parlaklık ve sarılık indisi değerleri

Dolgu Maddesi	CIE Beyazlık (%)	ISO Parlaklık (%)	Sarılık İndisi
ÇKK	87,84	89,51	0,86
KS-ÇKK	77,94	82,95	5,96
KKS-ÇKK	79,71	83,89	5,91
KMK-ÇKK	82,77	84,97	5,08

Tablo 4.2'de verilen, ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerinin ölçülen sarılık değerleri incelendiğinde, yüzeyi işlem görmemiş ÇKK dolgu maddesi yüzeyine, KS ve türevleri (KKS, KMK) tutunumu arttıkça, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerinin sarılık değerlerinde bir artış olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumun, KS, KKS veya KMK'nın sahip olduğu kendine özgü koyu renk özelliği sonucu, ÇKK yüzeyine tutunumlarının gerçekleşmesinin bir sonucu olarak gözlemlenmiştir. Benzer durum, yine Tablo 4.2'de verilen dolgu maddelerinin CIE Beyazlık ve ISO Parlaklık değerleri için de söz konusudur. ÇKK dolgu maddesinin yüzeyinde, KS ve türevlerinin tutunumu gerçekleştikçe, üretilen dolgu maddelerinin CIE Beyazlık ve ISO Parlaklık değerlerinde düşüş olduğu görüşmüştür. Karşılaştırma yapılabilmesi için, KS malzemesinin görünümü Şekil 3.3'te, üretilen KKS ve KMK malzemelerinin görünümü Şekil 3.8'de, ÇKK dolgu maddesinin görünümü Şekil 3.2'de ve üretilen KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerinin görünümü de Şekil 3.11'de gösterilmiştir.

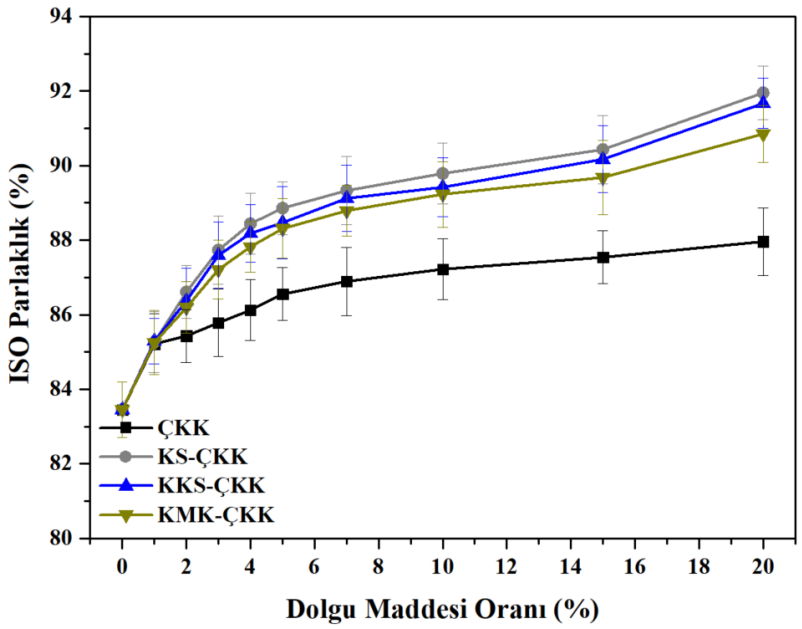
4.3.2. Kâğıt Hamuruna ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK Katkısının Kâğıdın Optik Özellikleri Üzerine Etkisi

ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkısı içeren kâğıt hamurlarından üretilen kâğıt örneklerinin, %1'den %20'ye değişen katkı oranına karşılık, ISO Parlaklık değerleri ölçülmüş ve değişimi Şekil 4.17'de verilmiştir. Katkısız kâğıt örneklerinin ISO Parlaklık değeri %83,4, %1 ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin

ISO Parlaklık değerleri, sırasıyla; %85,21, %85,26, %85,29 ve %85,25, %5 ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin ISO Parlaklık değerleri, sırasıyla; %86,55, %88,86, %89,12 ve %88,31, %10 ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin ISO Parlaklık değerleri, sırasıyla; %87,22, %89,79, %89,42 ve %89,23, ve %20 ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin ISO Parlaklık değerleri, sırasıyla; %87,96, %91,95, %91,67 ve %90,85 olarak ölçülmüştür. Şekil 4.17'den de görüleceği üzere, %1'den %20'ye değişen oranlarda ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin ISO Parlaklık değerlerinde, %3,23 oranında artış gözlemlenirken, benzer şekilde, %1'den %20'ye değişen oranlarda KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin ISO Parlaklık değerlerinde de sırasıyla; %7,85, %7,48 ve %6,57 oranlarında artış gözlemlenmiştir. Benzer şekilde, literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, Shen ve diğ. (2010a, b) yapmış oldukları bir çalışmada, ÇKK mineralinin, kâğıt üretiminde kullanımını incelemek üzere, yüzeyini, farklı alum ve KMK konsantrasyonlarında işlemiş, ÇKK yüzeyi için optimum alum/KMK konsantrasyonunu belirleyerek farklı katkı oranlarında, kâğıt hamuru içerisinde kullanmışlardır. Çalışmalarında, saf ÇKK katkısına karşı, kâğıdın parlaklık değerleri değişimini değerlendirmişler, YİÇKK dolgu maddesinin, yüzeyi işlenmemiş ÇKK dolgu maddesine kıyasla, kâğıdın parlaklık değerlerini önemli ölçüde iyileştirdiğini gözlemlemişlerdir. Bu durumun, alum/KMK kompleksi ile işlenen ÇKK dolgu maddesi yüzeyinin, selüloz liflerine tutunumun güçlendiği ve kâğıt matrisi içerisinde iyi tutunarak yapıda kalması sonucu gerçekleştiği yorumunu yapmışlardır.

Chen ve diğ. (2014) yapmış oldukları bir çalışmada da ÇKK mineralinin yüzeyini katyonik kitosan ve karboksimetil kitosan bileşikleri ile işleyerek kâğıt hamurunda farklı oranlarda kullanmışlardır. YİÇKK dolgu maddesinin, yüzeyi işlenmemiş ÇKK dolgu maddesine oranla, kâğıt ürünlerinin optik özelliklerini iyileştirdiği, kâğıdın opaklık değerlerinde attırarak, edinilen veri ve gözlemlerin, kâğıt ürünlerinden başlıca beklenen özelliklerden biri olan, optik özelliklere önemli bir katkı sunabileceği raporlanmıştır. Shen ve diğ. (2009b) yapmış oldukları bir çalışmada ÇKK dolgu maddesinin yüzeyini, farklı konsantrasyonlarda sodyum silikat/çinko klorür/sodyum hekzametafosfat kompleksi ile işleyerek kâğıt hamurunda, çeşitli oranlarında kullanmışlardır. ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin ISO Parlaklık değerleri ile, YİÇKK katkılı kâğıt örneklerinin ISO Parlaklık değerlerini birbirleriyle kıyaslamış, YİÇKK katkılı kâğıt örneklerinin daha iyi

ISO Parlaklık değerleri sağladığını bildirmişlerdir. Bu durum, kâğıt hamuru içerisinde artan katkı oranına karşı, ÇKK dolgu maddesinin kâğıdın opaklık değerlerine düşük oranda etki yaptığı, buna karşın, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılarının, selüloz-dolgu maddesi-selüloz etkileşimlerini iyileştirmesi sonucu, selüloz lifleri üzerinde daha fazla tutunduğu ve bunun sonucunda da KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılarının kağıdın parlaklık değerlerine önemli katkı sağladığı göstermektedir (Deng ve diğ., 2010; Chen ve diğ., 2011; Fan ve diğ., 2012; Lourenço ve diğ., 2013; Yang ve diğ., 2013; Mousavipazhouh ve diğ., 2018).



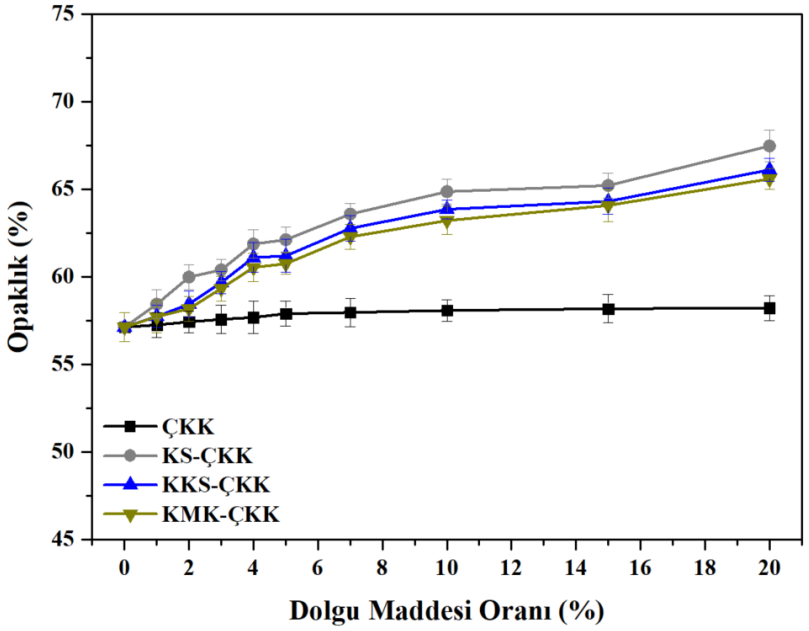
Şekil 4.17. Farklı oranlarda ve ayrı ayrı ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin karşılaştırmalı ISO Parlaklık değerleri değişimi

ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkısı içeren kâğıt hamurlarından üretilen kâğıt örneklerinin, %1'den %20'ye değişen katkı oranına karşılık, opaklık değerleri ölçülmüş ve değişimi Şekil 4.18'de verilmiştir. Katkısız kâğıt örneklerinin opaklık değeri %57,12, %1 ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin opaklık değerleri, sırasıyla; %57,25, %58,43, %57,73 ve %57,71, %5 ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin opaklık değerleri, sırasıyla; %57,68, %62,11, %61,19 ve %60,74, %10 ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin opaklık değerleri, sırasıyla; %58,07, %64,86, %63,85 ve %63,21, ve %20 ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin opaklık değerleri, sırasıyla; %58,21, %67,47, %66,11 ve %65,59 olarak ölçülmüştür. Şekil

4.18'den de görüleceği üzere, %1'den %20'ye değişen oranlarda ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin opaklık değerlerinde, %1,68 oranında artış gözlemlenirken, benzer şekilde, %1'den %20'ye değişen oranlarda KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin opaklık değerlerinde de sırasıyla; %15,47, %14,52 ve %13,65 oranlarında artış gözlemlenmiştir. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, Lourenço ve diğ. (2015) yapmış oldukları bir çalışmada, kâğıt üretiminde, kâğıdın dayanım özelliklerinden ödün vermeden ve optik özelliklerini iyileştirmek amacıyla, selüloz lifleri ile uyumlu ve bağlanmayı sağlayabilecek bileşiklerle yüzeyi işlenmiş dolgu maddesinin kullanıldığı görülmüştür. Bunun için ÇKK dolgu maddesinin yüzeyinde ara bir bağlayıcı olarak düşündükleri poli(dialil dimetil amonyum) kullanarak 3 ve 6 katlı olacak şekilde katmanlı olarak kaplama seklinde işlemişlerdir. YİÇKK'nın kâğıt hamurunda farklı dolgu maddesi oranlarında kullanımı ile ürettikleri kağıtların optik özelliklerini incelemişlerdir. Kâğıdın opaklık değerlerinin, YİÇKK dolgu maddesinin, artan oranlarında iyileştiği, dolgu maddesinin selüloz lifleri arasında tutunarak, ışık geçirgenliğini düşürdüğü ve kâğıt örneklerinin daha opak bir görünüm kazandığını raporlamışlardır. Yang ve diğ. (2013) yapmış oldukları bir çalışmada da ÇKK yüzeyini, optimum koşullarda katyonik nişasta ve KMS ile işlemiş, kâğıt hamuruna farklı oranlarda ekleyerek ürettikleri kâğıt örneklerinin opaklık değerlerini ölçmüşlerdir. YİÇKK dolgu maddesinin, selüloz lifleri ile uyumu sonrası kâğıdın opaklık değerini arttırdığını, bu durumun, selüloz lifleri arasına yerleşen yeni nesil YİÇKK dolgu maddesinin, ÇKK'ya oranla daha iyi tutunması ile ışık kırılımını attırarak kâğıdın daha opak görünmesi sonucu olduğunu raporlamışlardır.

Shen ve diğ. (2009a, b), dolgu maddesinin yüzeyini, fosforik asit/sodyum hekzametafosfat kompleksi ile işleyerek kağıt hamurunda farklı oranlarda kullanmışlardır. ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin opaklık değerleri ile, YİÇKK katkılı kâğıt örneklerinin opaklık değerlerini birbirleriyle kıyaslamış, YİÇKK katkılı kâğıt örneklerinin daha iyi opaklık değerleri sağladığını, bu durumun selüloz liflerine tutunumun arttırılması sonucu gerçekleştiği yorumunu yapmışlardır. Bu durum, selüloz-dolgu maddesi-selüloz etkileşiminde, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK yüzeyinde bulunan, sırasıyla; KS, KKS ve KMK'nın, yüzeyi işlenmemiş ÇKK'ya oranla, selüloz lifleri ile daha uyumlu olması ve selüloz liflerine tutunabilmesi sonucu, selüloz lifleri arasındaki boşluklara yerleşerek ışık geçirgenliğine imkân sağlayan boşlukları kapattığı ve kâğıt örneğinin daha opak bir görüm göstermesine imkan sağladığı şeklinde

yorumlanabilir. Kâğıt örneklerinin opaklık özelliği, kağıt hamurunda artan dolgu maddesi oranına karşılık iyileştirme eğilimi göstermiştir. Bu değişim, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK yüzeyinde tutunan KS, KKS ve KMK'nin selüloz lifleri uyumun bir sonucu olarak gerçekleşmiştir (Zhao ve diğ., 2006; Chen ve diğ., 2011; Fan ve diğ., 2012; Lourenço ve diğ., 2013; Yang ve diğ., 2013; Huang ve diğ., 2014; Huang ve diğ., 2015).



Şekil 4.18. Farklı oranlarda ve ayrı ayrı ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin karşılaştırmalı opaklık değerleri değişimi

4.4. ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK'nın Kül Miktarı ve Kâğıt Hamuruna Katkısının Kâğıttaki Tutunum Oranı Özellikleri Üzerine Etkisi

4.4.1. ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK'nın Kül Miktarı

Deneysel çalışmalarda kullanılan KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerinin kül miktarı analizi, ÇKK dolgu maddesi yüzeyine KS, KKS ve KMK malzemelerinin tutunup tutunmadığını belirlemek amacıyla yapılmış olup, 525 ºC'deki kül yüzde oranları Tablo 4.3'te özetlenmiştir. KS, KKS ve KMK malzemelerinin, Bölüm 4.6'da detaylıca belirtildiği gibi, 525 ºC altında bozunduğu bilinmektedir. Bu kapsamda, Tablo 4.3'te verilen, ÇKK dolgu maddesinin 525 ºC'deki kül oranı, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddeleri kül oranları ile kıyaslandığında, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK'nın kül oranları değerlerinin, ÇKK'nın kül oranı değerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Kül oranlarındaki bu farklar, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-

ÇKK'nın yüzeyine tutunan KS, KKS ve KMK malzemelerinin bozunmalarından kaynaklanmakta olup, bu sonuçlar ile, KS, KKS ve KMK malzemelerinin, sırasıyla; KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK yüzeyine tutunumlarının başarılı bir şekilde gerçekleştiği ifade etmektedir.

Tablo 4.3. ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddeleri kül oranları

Dolgu Maddesi	Kül Miktarı Oranı (%) Yakma Sıcaklığı 525 °C
ÇKK	0,32
KS-ÇKK	2,35
KKS-ÇKK	2,21
KMK-ÇKK	1,97

4.4.2. Kâğıt Hamuruna ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK Katkısının Kağıttaki Tutunum Oranı Özellikleri Üzerine Etkisi

ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkısı içeren kâğıt hamurlarından üretilen kâğıt örneklerinin, %1'den %20'ye değişen katkı oranına karşılık, dolgu maddelerinin kâğıtta tutunum oranları hesaplanmıştır. ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK'nın kâğıt örnekleri içerisindeki farklı yakma sıcaklarına karşılık kül miktarları ve dolgu tutunum oranları sırasıyla; Tablo 4.4, 4.5 ve 4.6'da verilmiştir. ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK'nın, kâğıt matrisi içerisindeki karşılaştırmalı dolgu tutunumu ise Tablo 4.7 ile Şekil 4.19'da gösterilmiştir. ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkısının kâğıt hamuru içerisinde dolgu maddesi tutunum oranları incelendiğinde, yüzeyi işlenmemiş ÇKK katkısına kıyasla, en iyi tutunumun KS-ÇKK dolgu maddesinde olduğu, bunu takiben, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerinin de selüloz liflerine tutunumun da iyi olduğu görülmüştür. KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkısının, ÇKK katkısına göre daha iyi bir tutunum gösterdiği belirlenmiştir. Bunun sonucu olarak da kâğıt örneklerinin dayanım, kalınlık, yoğunluk ve optik özelliklerinin de bu oranda iyileştiği, yapılan testler sonucu gözlemlenmiştir.

Tablo 4.4, 4.5 ve 4.6'da farklı oranlarda ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkısı içeren kâğıt örneklerinin kül miktarları incelendiğinde, kâğıt hamurunda artan katkı oranı ile, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin kül miktarının, ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin kül miktarlarından daha yüksek olduğu

görülmüştür. Bu durum, aynı katkı oranında, ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin kül miktarları dikkate alındığında, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin kül miktarı arsındaki farkın, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK yüzeyinde tutunan, sırasıyla; KS, KKS ve KMK'den kaynaklandığı ve selüloz lifleri ile uyumu arttırması ile selüloz liflerine iyi bir tutunumun oluşması sonucu gözlemlendiği yorumu yapılmıştır. Bu duruma ek olarak, farklı katkı oranlarında KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK içeren kâğıt örneklerinin, ÇKK katkısı içeren kâğıt örneklerine kıyasla, yüksek dayanım (çekme, patlama ve yırtılma indisi), kalınlık, yoğunluk ve optik değerler (parlaklık ve opaklık) göstermesi, KS, KKS ve KMK'nın KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK ara yüzeyi ile selüloz lifleri ile iyi bir etkileşim göstermesi de bu dolgu maddelerinin kâğıt matrisi içerisindeki yüksek tutumunun bir sonucu olduğunu doğrulamaktadır. Benzer şekilde, literatürde yapılan (Chen ve diğ., 2011; Fan ve diğ., 2012; Yang ve diğ., 2013; Fan ve diğ., 2015; Li ve diğ., 2016b) çalışmalar da incelendiğinde, çeşitli bileşiklerle selüloz lifleri ile uyumlu hale getirilmiş ÇKK dolgu maddesinin, saf ÇKK katkısına göre kâğıt hamuru içerisinde daha iyi tutunum gösterdiği ve kâğıdın fiziksel ve optik özelliklerini iyileştirdiği görülmüştür.

Tablo 4.4. ÇKK ve KS-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin kül miktarları ile kâğıt örneklerindeki tutunum oranı değerleri

Dolgu Maddesi	**Dolgu Maddesi Oranı (%)**	**Kül Miktarı (g)** Yakma Sıcaklığı		**Dolgu Maddesi Tutunum Oranı (%)**
		525 ℃	900 ℃	
ÇKK/KS-ÇKK	1,0	0,51/1,59	0,23/0,69	22,78 / 61,92
ÇKK/KS-ÇKK	2,0	0,68/2,29	0,32/1,18	23,19 / 64,39
ÇKK/KS-ÇKK	3,0	0,94/2,65	0,64/1,61	26,96 / 67,82
ÇKK/KS-ÇKK	4,0	1,24/3,01	0,89/2,32	29,15 / 69,53
ÇKK/KS-ÇKK	5,0	1,67/4,19	1,29/2,87	31,42 / 71,47
ÇKK/KS-ÇKK	7,0	2,49/5,21	1,73/3,76	33,51 / 73,31
ÇKK/KS-ÇKK	10,0	3,48/6,29	2,27/5,35	37,54 / 75,54
ÇKK/KS-ÇKK	15,0	3,71/7,46	2,91/6,18	39,28 / 78,28
ÇKK/KS-ÇKK	20,0	4,28/8,47	3,09/6,23	41,23 / 79,87

Tablo 4.5. ÇKK ve KKS-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin kül miktarları ile kâğıt örneklerindeki tutunum oranı değerleri

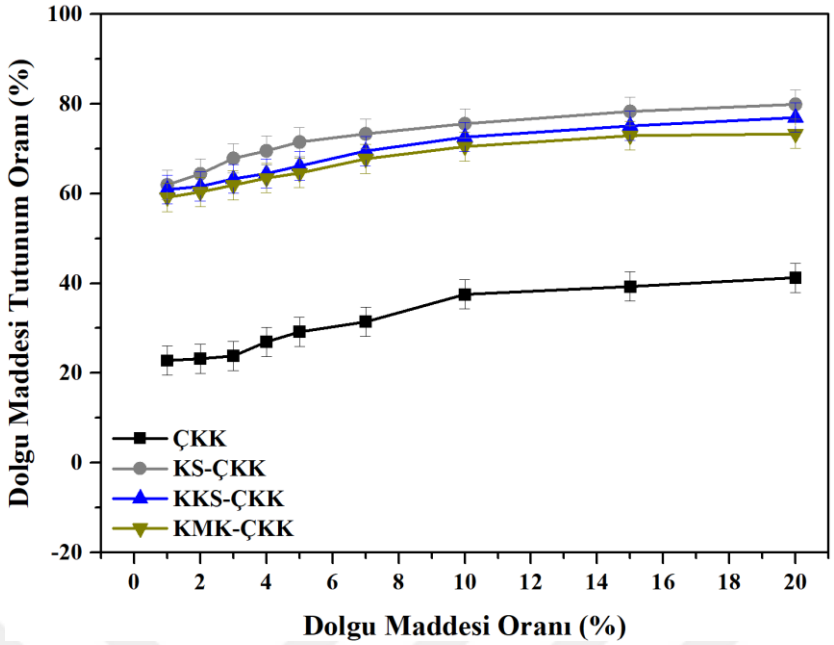
Dolgu Maddesi	Dolgu Maddesi Oranı (%)	Kül Miktarı (g) Yakma Sıcaklığı		Dolgu Maddesi Tutunum Oranı (%)
		525 °C	900 °C	
ÇKK/KKS-ÇKK	1,0	0,51/1,23	0,23/0,42	22,78/60,87
ÇKK/KKS-ÇKK	2,0	0,68/1,96	0,32/0,96	23,19/61,57
ÇKK/KKS-ÇKK	3,0	0,94/2,17	0,64/1,33	26,96/63,26
ÇKK/KKS-ÇKK	4,0	1,24/2,81	0,89/2,08	29,15/64,46
ÇKK/KKS-ÇKK	5,0	1,67/3,89	1,29/2,45	31,42/66,15
ÇKK/KKS-ÇKK	7,0	2,49/5,11	1,73/3,37	33,51/69,48
ÇKK/KKS-ÇKK	10,0	3,48/6,04	2,27/5,11	37,54/72,56
ÇKK/KKS-ÇKK	15,0	3,71/7,18	2,91/5,97	39,28/75,08
ÇKK/KKS-ÇKK	20,0	4,28/7,76	3,09/6,03	41,23/76,92

Tablo 4.6. ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin kül miktarları ile kâğıt örneklerindeki tutunum oranı değerleri

Dolgu Maddesi	Dolgu Maddesi Oranı (%)	Kül Miktarı (g) Yakma Sıcaklığı		Dolgu Maddesi Tutunum Oranı (%)
		525 °C	900 °C	
ÇKK/KMK-ÇKK	1,0	0,51/0,81	0,23/0,31	22,78/59,17
ÇKK/KMK-ÇKK	2,0	0,68/1,62	0,32/0,52	23,19/60,36
ÇKK/KMK-ÇKK	3,0	0,94/1,73	0,64/0,94	26,96/61,85
ÇKK/KMK-ÇKK	4,0	1,24/2,33	0,89/1,68	29,15/63,44
ÇKK/KMK-ÇKK	5,0	1,67/3,19	1,29/2,17	31,42/64,58
ÇKK/KMK-ÇKK	7,0	2,49/4,59	1,73/3,08	33,51/67,73
ÇKK/KMK-ÇKK	10,0	3,48/5,61	2,27/4,73	37,54/70,48
ÇKK/KMK-ÇKK	15,0	3,71/6,77	2,91/5,45	39,28/72,89
ÇKK/KMK-ÇKK	20,0	4,28/7,13	3,09/5,81	41,23/73,28

Tablo 4.7. ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerindeki tutunum oranı değerleri

Dolgu Maddesi Oranı (%)	Dolgu Maddesi Tutunum Oranı (%)			
	ÇKK	KS-ÇKK	KKS-ÇKK	KMK-ÇKK
1,0	22,78	61,92	60,87	59,17
2,0	23,19	64,39	61,57	60,36
3,0	26,96	67,82	63,26	61,85
4,0	29,15	69,53	64,46	63,44
5,0	31,42	71,47	66,15	64,58
7,0	33,51	73,31	69,48	67,73
10,0	37,54	75,54	72,56	70,48
15,0	39,28	78,28	75,08	72,89
20,0	41,23	79,87	76,92	73,28



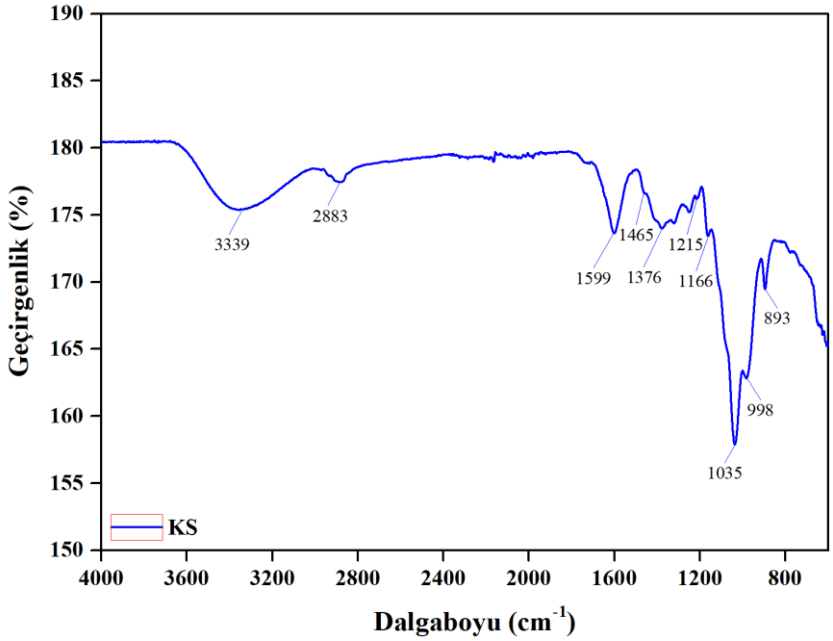
Şekil 4.19. Farklı oranlarda ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkısı içeren kâğıt örneklerindeki dolgu maddesi tutunum oranlarının karşılaştırmalı değişimi

4.5. KS, KKS, KMK ile ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK Dolgu Maddelerinin Spektroskopik Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

4.5.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)

Deneysel çalışmalarda kullanılan, KS malzemesi ile, ÇKK ve KS-ÇKK dolgu maddesinin FT-IR spektrumları 600-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında alınmış ve örneklerin absorbans bölgeleri Şekil 4.20, 4.21 ve 4.22'de gösterilmiştir. KS'nin karakteristik FT-IR pikleri, sırasıyla; 893, 998, 1035, 1166, 1215, 1376, 1465, 1599, 2883 ve 3339 cm^{-1} dalga boyu bölgeleri olup, 3339 cm^{-1} dalga boyu bölgesindeki güçlü bant, H'e bağlı –OH gruplarına ve O-H gerilmelerine (Konduri ve Fatehi, 2017), 2883 cm^{-1} dalga boyu bölgesi de C-H piklerine atfedilir (Kong ve diğ., 2014; Dai ve diğ., 2016; Wang ve diğ., 2016a, b, 2018; Fu ve diğ., 2019). KS için diğer karakteristik piklerden biri 1599 cm^{-1} dalga boyu bölgesindeki C=O grubuna aittir. Bu bölgedeki yoğun bant, izole saf ksilandaki su adsorplanmış ksilanın glukuronik asidinden veya yalnızca ksilanın glukuronik asidinden kaynaklanmaktadır (Ren ve diğ., 2009; Liu ve diğ., 2011; Peng ve diğ., 2011a, b; Kong ve diğ., 2018; Fu ve diğ., 2019) Bunun yanında, bu banttaki yoğunluk, maddenin renk yoğunluğu ile de ilişkilendirilmektedir. Yine KS için, -OH, C–H ve CH_2 bükülmeleri sırasıyla 1376, 1465 ve 1215 cm^{-1} dalga boyunda görülen küçük piklerle de kendini

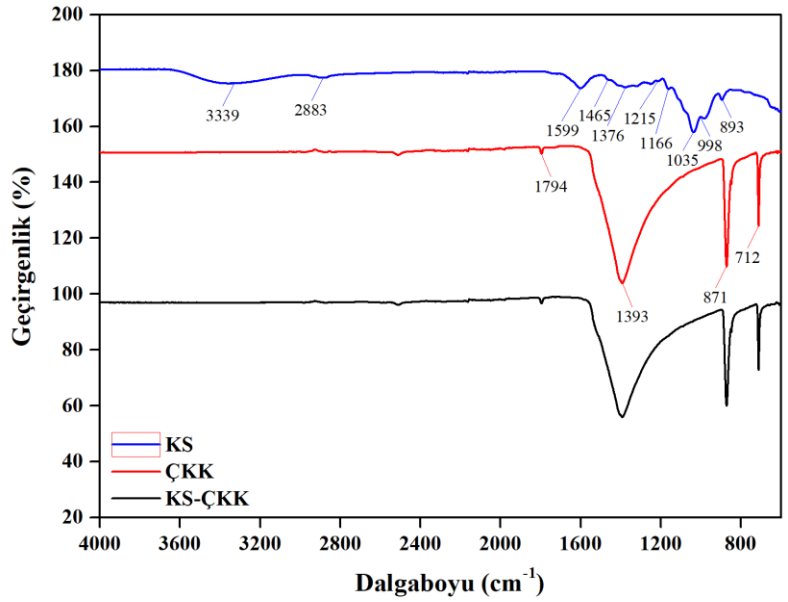
göstermektedir (Liu ve diğ., 2011; Fu ve diğ., 2019; Sun ve diğ., 2018; Hesam ve diğ., 2021). Şekil 4.20'de gösterilen, 1035 cm^{-1}'deki dalga boyu bölgesindeki güçlü pik, C-O-C bağlanmalarındaki C-O gerilmelerine atfedilmektedir (Wang ve diğ., 2017a, b, c). 896 cm^{-1}'deki keskin bant bölgesi, şeker birimleri arasındaki makromoleküllerin omurgasını oluşturan ksilozun β-formlu bağların oluştuğunu gösteren β-glikosidik karakteristik pikidir (Gabrielli ve diğ., 1998; Xu ve diğ., 2006; Peng ve diğ., 2009; Ren ve diğ., 2009; Liu ve diğ., 2011; Kong ve diğ., 2018; Fu ve diğ., 2019).



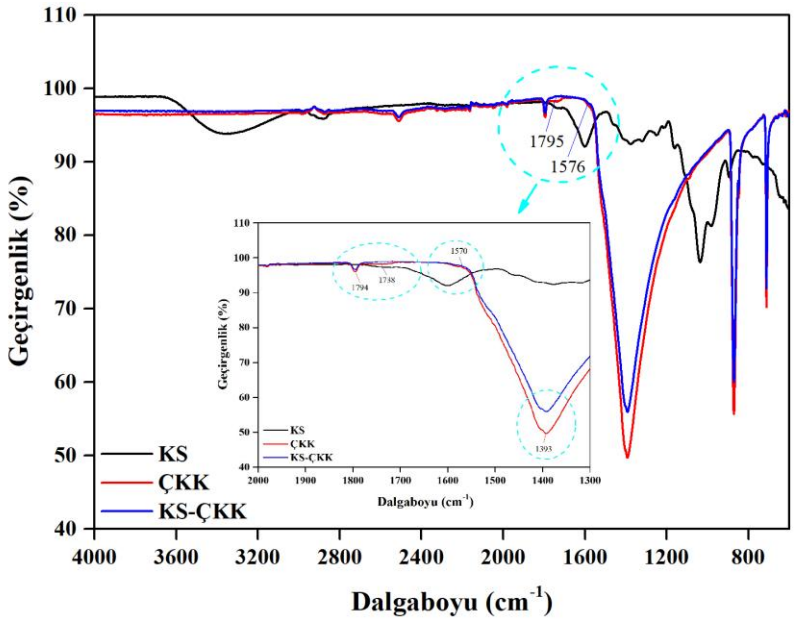
Şekil 4.20. KS örneğinin FT-IR spektrumları

Şekil 4.21'de gösterildiği gibi, ÇKK dolgu maddesinin karakteristik FT-IR spektrumları, sırasıyla; 712, 871, 1393 ve 1794 cm^{-1} dalga boyunda gözlemlenmiştir. 712, 871, 1393 ve 1794 cm^{-1} bant bölgelerinde gözlemlenen pikler, KK'a ait karakteristik FT-IR absorbans pikleri olup, yapısındaki kalsite atfedilmektedir (Reig ve diğ. 2002; Cai ve diğ., 2010; Mantilaka ve diğ., 2013; Gamelas ve diğ., 2014; Xie ve diğ., 2016). ÇKK dolgu maddesinin FT-IR absorbans bölgeleri incelendiğinde, 3339 ve 2883 cm^{-1} ile 1599 cm^{-1} dalga boyu bölgelerinin, Şekil 4.22'deki KS-ÇKK'nın aynı dalga boyu bölgeleri ile kıyaslandığında farklı bant bölgelerinin oluştuğu, özellikle 2883 ile 1599 cm^{-1} dalga boyu bölgelerinde, Şekil 4.20'de gösterilen KS'nin karakteristik dalga boyu piklerini verdiği gözlemlenmiştir. Buradan da KS-ÇKK dolgu maddesi yüzeyinde, KS'nin absorplanarak tutunduğu yorumu yapılabilir. Yine Şekil 4.22'den görüleceği üzere, FT-IR spektrumun

yakınlaştırılmış 2000 cm^{-1} ile 1300 cm^{-1} dalga boyu arası bant bölgesinde, KS-ÇKK dolgu maddesi ile KS'nin spektrumları kıyaslandığında, KS ile benzer bölgeler verdiği, özellikle 1800 ile 1600 cm^{-1} bant aralığında bu benzerliğin daha net olduğu gözlemlenmiştir. ÇKK dolgu maddesinin KS ile yüzey işleminden sonra, KS-ÇKK dolgu maddesi spektrum şiddeti yoğunluğu, ÇKK dolgu maddesi spektrum şiddeti yoğunluğuna göre daha düşük olduğu, bunun da KS-ÇKK dolgu maddesi yüzeyinin KS ile kaplanması sonucu daha düşük spektrum şiddeti vermesinden kaynaklandığı olarak yorumlanmıştır.



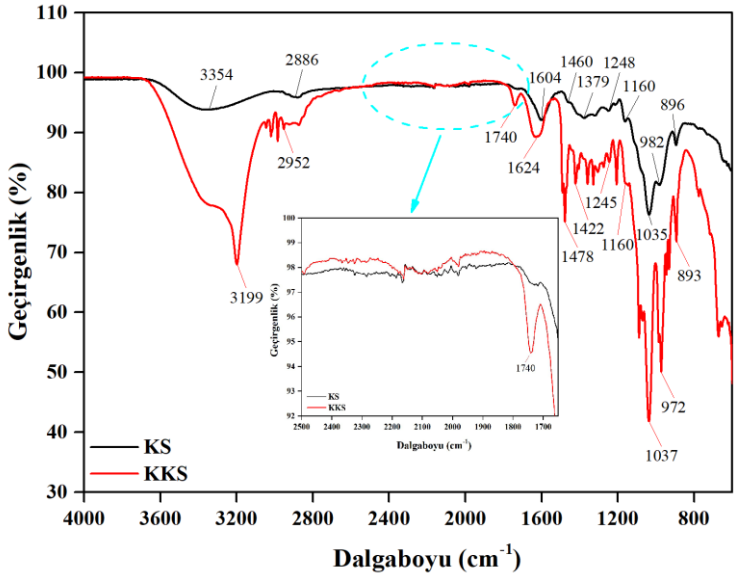
Şekil 4.21. KS, ÇKK ve KS-ÇKK örneklerinin FT-IR spektrumları



Şekil 4.22. ÇKK ve KS-ÇKK örneklerinin FT-IR spektrumları

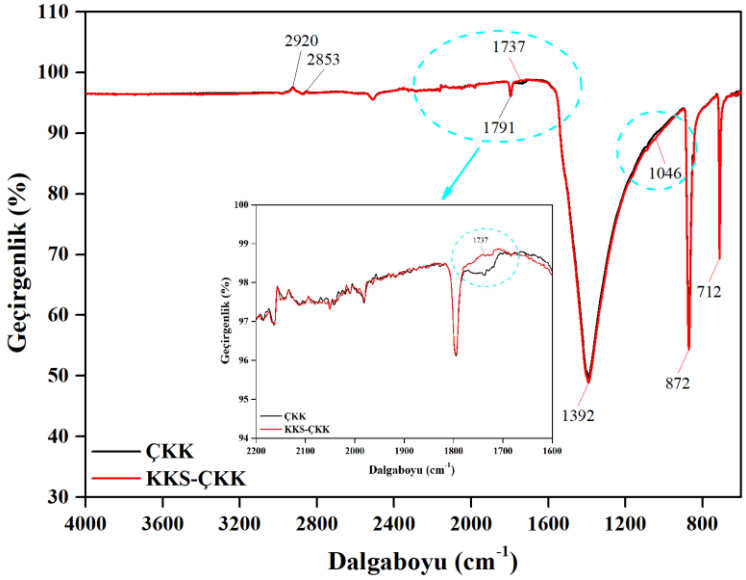
Deneysel çalışmalarda kullanılan KS ve KKS malzemeleri ile, ÇKK ve KKS-ÇKK dolgu maddelerinin FT-IR spektrumları 600-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında Şekil 4.23 ve 4.24'te gösterilmiştir. Şekil 4.23'ten görüleceği üzere, KS için diğer karakteristik spektrumlardan biri 1604 cm^{-1} dalga boyu bölgesindeki C=O grubuna aittir. Bu bölgedeki yoğun bant, izole saf ksilandaki su adsorplanmış ksilanın glukuronik asidinden veya yalnızca ksilanın glukuronik asidinden kaynaklanmaktadır (Ren ve diğ., 2009; Liu ve diğ., 2011; Peng ve diğ., 2011a, b; Kong ve diğ., 2018; Fu ve diğ., 2019). Ayrıca, bu banttaki yoğunluk, maddenin renk yoğunluğu ile de ilişkilendirilmektedir. Yine KS için, -OH, C–H ve CH_2 bükülmeleri sırasıyla 1379, 1460 ve 1248 cm^{-1} dalga boyu bölgelerindeki küçük bantlarla da kendini göstermektedir (Liu ve diğ., 2011; Fu ve diğ., 2019; Fu ve diğ., 2019; Sun ve diğ., 2018; Hesam ve diğ., 2021).

Şekil 4.23'ten görüleceği üzere, KKS'nin karakteristik FT-IR pikleri, sırasıyla; 893, 972, 1037, 1160, 1245, 1478, 1624, 1740, 2952 ve 3199 cm^{-1} dalga boyu bölgeleri olarak ölçülmüştür. Şekil 4.23'de gösterilen KS ve KKS örneğini FT-IR spektrumları kıyaslandığında, KKS'nin 1478 cm^{-1}'deki dalga boyu bölgesinde yer alan pik amonyumdaki metil grubuna (Kong ve diğ., 2014), 1422 cm^{-1}'deki dalga boyu bölgesi yoğunluğu artışı C-N gerilme titreşimine (Liu ve diğ., 2011; Kong ve diğ., 2014; Wang ve diğ., 2016a, b), 1045 cm^{-1}'deki dalga boyu bölgesinde eter bağı adsorbansı yoğunluğunun artışına (Kong ve diğ., 2014; Wang ve diğ., 2016a, b), 972 cm^{-1}'deki dalga boyu bölgesinde yer alan pik ise kuaterner amonyum katyonu adsopsiyon bandına atfedilerek, elde edilen bu iki bant bölgesi, KS'nin, KKS'ye esterifikasyonunun başarılı bir şekilde yapıldığı şeklinde yorumlanmıştır (Yudovin-Farber ve diğ., 2010; Liu ve diğ., 2011; Kong ve diğ., 2014; Konduri ve Kong, 2015; He ve diğ., 2016a, b; Jia ve diğ., 2016; Kong ve diğ., 2018). Ayrıca, KKS'nin 2952 cm^{-1}'deki dalga boyu bölgesindeki C-H titreşim bandının yoğunluğundaki artış, CH_3 gruplarının KKS yapısına dahil edildiğinin (Liu ve diğ., 2011; Kong ve diğ., 2014; Wang ve diğ., 2016a, b) bir sonucu olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 4.23. KS ve KKS örneklerinin FT-IR spektrumları

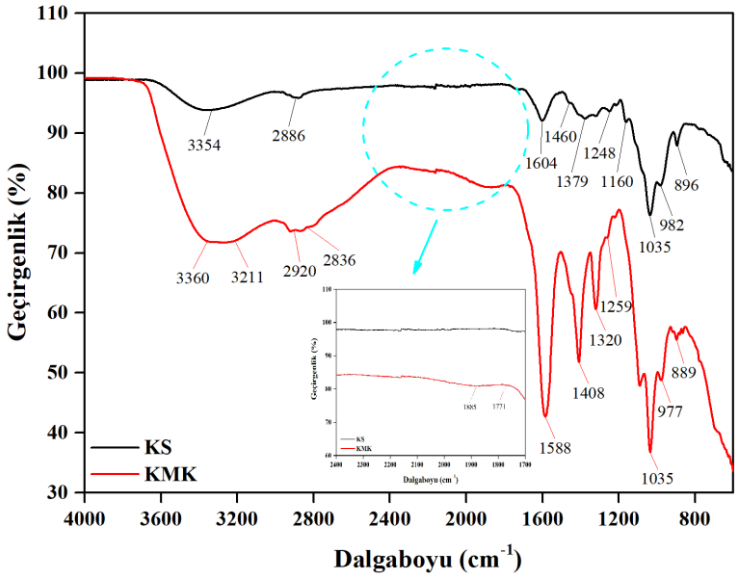
Şekil 4.24'ten, ÇKK dolgu maddesinin karakteristik FT-IR spektrumları, sırasıyla; 712, 872, 1046, 1392 ve 1737 cm^{-1} dalga boyunda gözlemlenmiştir (Cai ve diğ., 2010; Gamelas ve diğ., 2014; Xie ve diğ., 2016). Benzer şekilde, Şekil 4.24'ten, KKS-ÇKK dolgu maddesinin ÇKK dolgu maddesinden, 1791 cm^{-1} dalga boyu bölgesinde farklı bir bant bölgesi verdiği, bu bant bölgesinin, KKS'nin 1791 cm^{-1} dalga boyu bölgesinde verdiği bant bölgesi ile benzer olduğu gözlemlenmiş, bu farklılaşmanın, KKS-ÇKK dolgu maddesi yüzeyinde KKS'nin tutunmasının bir sonucu olarak gözlemlendiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.24. ÇKK ve KKS-ÇKK örneklerinin FT-IR spektrumları

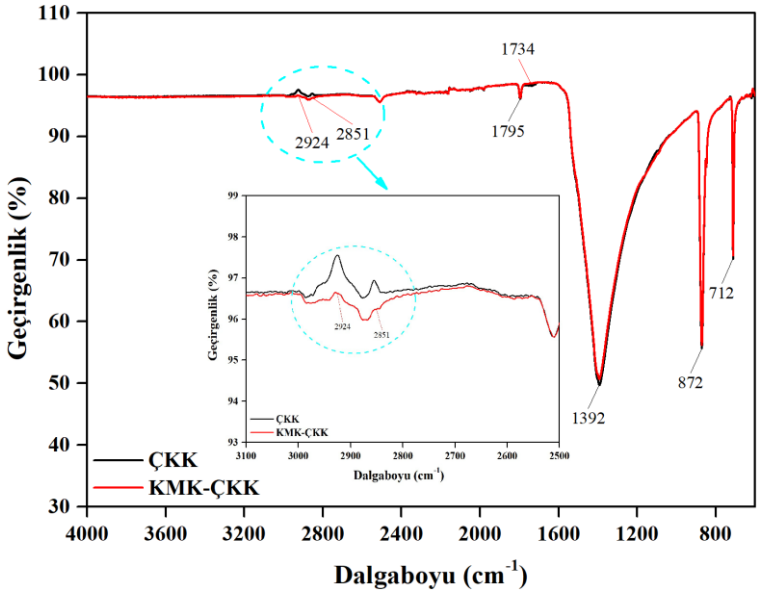
Çalışmada kullanılan KS, KMK, ÇKK ve KMK-ÇKK'ın FT-IR spektrumları 600-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında karakterize edilerek, absorbans bölgeleri Şekil 4.25 ve 4.26'da gösterilmiştir. Şekil 4.25'ten görüleceği üzere, KS için, -OH, C–H ve CH_2 bükülmeleri sırasıyla 1379, 1460 ve 1248 cm^{-1} dalga boyu bölgelerindeki küçük bantlarla kendini göstermektedir (Liu ve diğ., 2011; Fu ve diğ., 2019; Sun ve diğ., 2018; Hesam ve diğ., 2021). 1035 cm^{-1}'deki dalga boyu bölgesindeki güçlü pik, C-0-C bağlanmalarındaki C-O gerilmelerine atfedilmektedir (Wang ve diğ., 2017a, b, c).

Şekil 4.25'ten görüleceği üzere, KMK'nın karakteristik FT-IR pikleri, sırasıyla; 889, 977, 1035, 1259, 1320, 1408, 1588, 2836, 2920, 3211 ve 3360 cm^{-1} dalga boyu bölgeleri olarak ölçülmüştür. Şekil 4.25'te gösterilen KS ve KMK'nın FT-IR spektrumları kıyaslandığında, KMK'nın 1320 ve 1408 cm^{-1}'deki dalga boyu bölgelerinde yer alan pikler, KS'nin KMK'ya karboksimetilizasyonunun bir sonucu olarak, karboksil gruplarına ait belirlenmiş bantlara atfedilmektedir (Peng ve diğ., 2012; He ve diğ., 2015; Baniasad ve diğ., 2016; Bukzem ve diğ., 2016; Konduri ve Fatehi, 2016; Liu ve diğ., 2018). KMK yapısındaki CH_2 bükülmesine atfedilmekte olan 1408 cm^{-1}'deki dalga boyu bölgesin yoğunluğunun, KS yapısındaki O-H'ın $O\text{-}CH_2COO^-$ grupları ile yer değiştirmesinin bir sonucu olduğu ve bant yoğunluğunun bu yer değiştirmeden ileri geldiği gözlemlenmiştir (Xu ve diğ., 2006). Benzer şekilde, 1588 cm^{-1}'deki dalga boyu bölgesindeki artan bant yoğunluğunun da KS'nin KMK'ya karboksilizasyonunun bir sonucu olarak, KMK yapısında oluşan karboksil grupları yoğunluğuna ait olduğu, bu bölgede gözlemlenen güçlü bant yoğunluğunun KS yapısı üzerine bağlanmış metilen grubunun CH_2 titreşimine ve yine bu bölgede gözlemlenen bant yoğunluğunun KS ile kıyasında, elde edilen pikin, karbokimetil gruplarından gelen COO^- yapısının asimetrik geriliminin bir sonucu olduğu atfedilmektedir (Xu ve diğ., 2006; Peng ve diğ., 2010; Peng ve diğ., 2012; He ve diğ., 2015; Baniasad ve diğ., 2016; Bukzem ve diğ., 2016; Konduri ve Fatehi, 2016; Liu ve diğ., 2018). Böylelikle, KKS örneği için gözlemlenen 1588, 1408 ve 1320 cm^{-1}'deki dalga boyu bölgelerindeki FT-IR pikleri, KS'nin KMK'ya karboksilizasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini gösteren bir sonuç olarak yorumlanmıştır (Peng ve diğ., 2012; He ve diğ., 2015; Baniasad ve diğ., 2016; Bukzem ve diğ., 2016; Konduri ve Fatehi, 2016; Liu ve diğ., 2018).



Şekil 4.25. KS ve KMK örneklerinin FT-IR spektrumları

Şekil 4.26'dan, ÇKK dolgu maddesinin karakteristik FT-IR spektrumları, sırasıyla; 712, 872, 1046, 1392 ve 1737 cm^{-1} dalga boyunda gözlemlenmiştir (Cai ve diğ., 2010; Gamelas ve diğ., 2014; Xie ve diğ., 2016). Benzer şekilde, Şekil 4.26'dan, KMK-ÇKK dolgu maddesinin, ÇKK dolgu maddesine kıyasla, 2924 ve 2851 cm^{-1} dalga boyu bölgesinde farklı bir bant bölgesi verdiği, bu bant bölgesinin, KMK malzemesi yapısının 2924 ve 2851 cm^{-1} dalga boyu bölgesinde verdiği bant bölgesi ile benzer olduğu gözlemlenmiş, bu farklılaşmanın, ÇKK dolgu maddesinin KMK ile yüzey kaplama işlemi sonrası oluştuğu sonucuna varılmıştır.



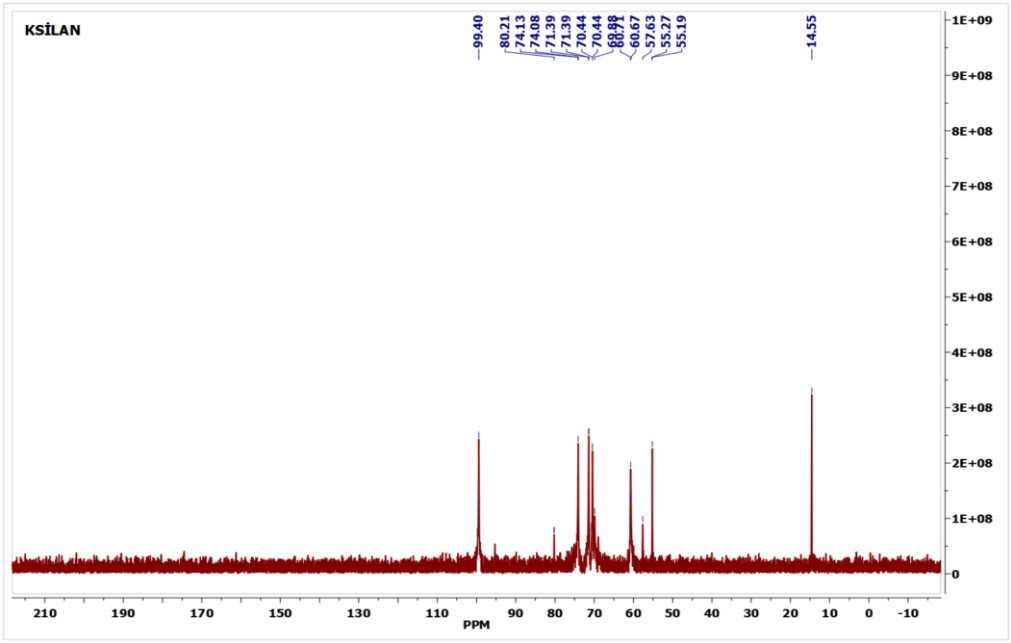
Şekil 4.26. ÇKK ve KMK-ÇKK örneklerinin FT-IR spektrumları

4.5.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi (NMR)

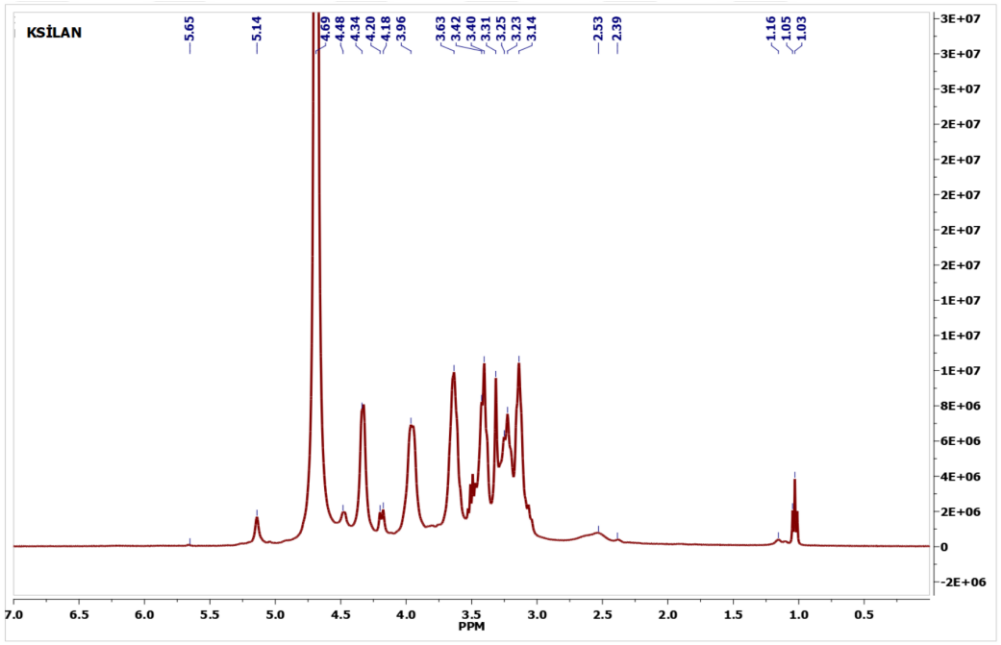
Deneysel çalışmalarda kullanılan KS, KKS ve KMK örneklerinin karakterizasyon testi için, ^{13}C NMR spektroskopisi yapılmış olup, örneklere ait spektrumlar, sırasıyla; Şekil 4.27a, 4.28a ve 4.29a'da verilmiştir. Şekil 4.27a'da verilen KS'ye ait ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde, KS için, 60 ile 105 ppm arasında görülen pikler, KS örneği için karakteristik piklere atfedilmektedir (Fu ve diğ., 2019). Şekil 4.27a'da belirtilen, 99,40, 74,13, 71,39, 70,44 ve 60,67 ppm'lerinde gözlemlenen pikler, KS'nin karakteristik ^{13}C NMR pikleridir. Şekil 4.27a'da gösterilen, KS örneğine ait 99,40 ppm'deki ^{13}C NMR piki, β-D-ksilozun β-konfigürasyonundaki anomerik bölgeye atfedilmektedir (Fu ve diğ., 2019). Bununla birlikte, 99,40 74,13, 71,39, 70,44 ve 60,67 ppm bölgelerinde gözlemlenen KS örneğine ait karakteristik piklerde β-D-ksiloz kalıntılarının C-1 (99,40 ppm), C-2 (74,13 ppm), C-3 (71,39 ppm), C-4 (70,44 ppm) ve C-5 (60,67 ppm) karakteristik piklerine atfedilmektedir (Peng ve diğ., 2012; Ramos ve diğ., 2017; Fu ve diğ., 2018; Fu ve diğ., 2019; Spasojevic ve diğ., 2019; Yi ve diğ., 2022; Zhu ve diğ., 2024).

Şekil 4.27a'daki, 74,13 ve 71,39 ppm'lerdeki pikler, KS'daki galaktoz kalıntısının C-4 ve C-2'sine atfedilmektedir (Kong ve diğ., 2014; Fu ve diğ., 2019). Benzer şekilde, Şekil 4.27a'da gösterilen 60,67 ppm'deki pik, KS'daki glukuronik asidin o-metoksi grubunu göstermektedir (Liu ve diğ., 2011; Fu ve diğ., 2019). 73,24, 65,51, 66,07 ve 55,27 ppm bölgesinde görülen ^{13}C NMR pikleri de sırasıyla; C-6 (CH_2), C-7 (CHOH), C-8 (CH_2-N^+) ve C-9 ($(CH_3)_3N^+$) atomlarına atfedilmektedir (Kataja-aho ve diğ., 2012; Peng ve diğ., 2012; Li ve diğ., 2013; Kong ve diğ., 2014, 2018; Fu ve diğ., 2019). 60 ile 105 ppm arasında görülen KS örneğinin ^{13}C NMR karakterizasyon analizinde, deneysel çalışmalarda kullanılan KS'nin yapısal doğrulamasının yapılması amacıyla gözlemlenen piklerinin literatürdeki çalışmalar ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir (Liu ve diğ., 2011; Kataja-aho ve diğ., 2012; Peng ve diğ., 2012; Kong ve diğ., 2014; Ramos ve diğ., 2017; Fu ve diğ., 2018; Kong ve diğ., 2018; Liu ve diğ., 2018; Fu ve diğ., 2019; Spasojevic ve diğ., 2019; Dalvi ve diğ., 2020; Yi ve diğ., 2022; Zhu ve diğ., 2024).

(a)



(b)

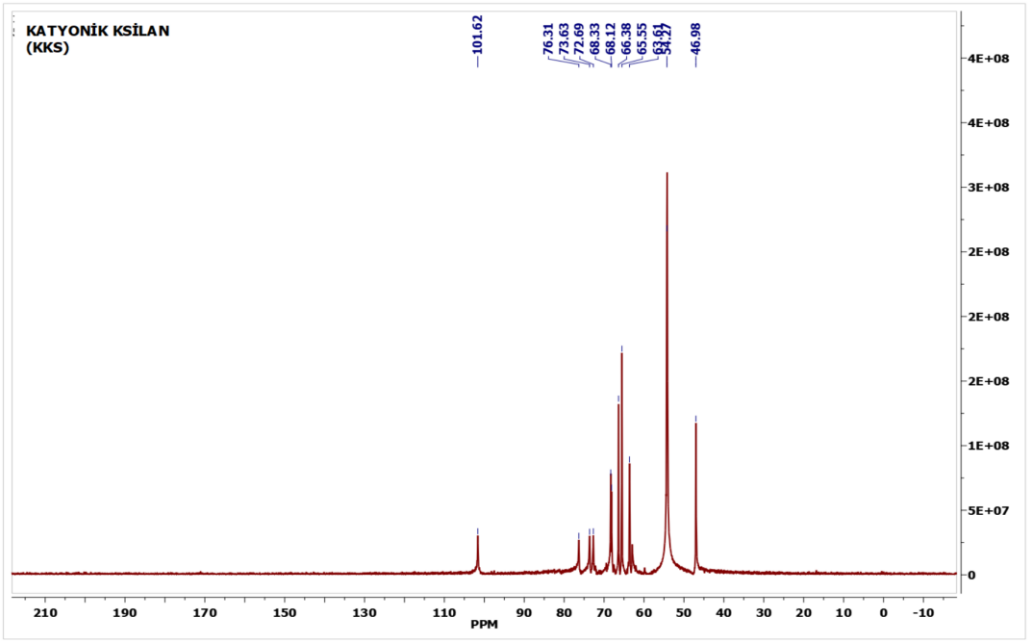


Şekil 4.27. KS örneğinin ^{13}C NMR (a) ve ^{1}H NMR (b) spektrumları

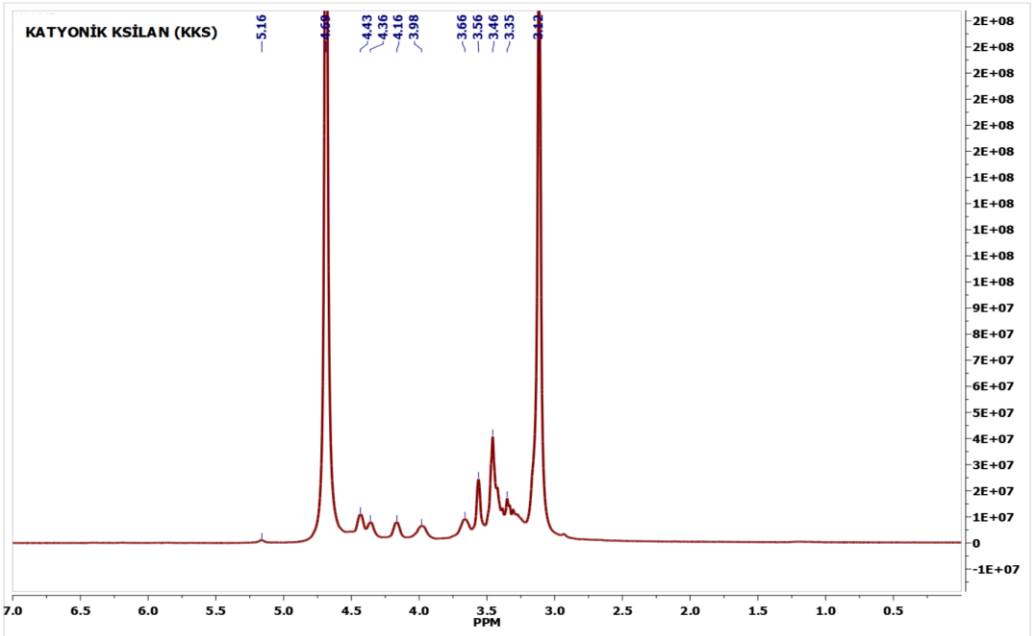
Şekil 4.28a'da, KKS örneğine ait ^{13}C NMR spektrumları verilmiştir. Şekil 4.28a'da 54,27 ppm bölgesinde, Şekil 4.27a'da KS örneği için benzer bölgeye kıyasla, gözlemlenen güçlü NMR piki, KS'nin katyonikleştirilmesi sonrası elde edilen KKS örneğinin kuaterner amonyum kısmının karbonlarına atfedilmektedir (Kong ve diğ., 2014). Şekil 4.28a'da gösterilen 66,38 ve 65,55 ppm bölgesi C-6 (CH_2), C-7 (CHOH) ve C-8 (CH_2-N^+) karbonlarına atfedilmekte olup (Kataja-aho ve diğ., 2012; Peng ve diğ., 2012; Li ve diğ., 2013; Kong ve diğ., 2014, 2018), Şekil 4.27a'daki aynı bölge ile kıyasla, KS'nin katyonikleştirilmesi sonrası KKS örneği için daha güçlü ^{13}C NMR pikleri elde edildiği

gözlemlenmiştir (Kong ve diğ., 2014). Bununla birlikte, Şekil 4.27a'daki 73,63 ppm bölgesinde, KS'nin aynı bölgesi ile kıyasla, yapıya katyonik grupların eklenmesi ile pik yoğunluklarında, KS'nin kuaternizasyonundan ileri gelen farklılaşma gözlemlenmiştir (Kataja-aho ve diğ., 2012). Bu bulgular ile, KS'nin kuaternizasyonu tepkimesinin gerçekleştiği, kuaterner amonyum gruplarının KS zincirine bağlandığı, elde edilen verilerin literatür ile uyumlu olduğu belirlenmiştir (Kataja-aho ve diğ., 2012; Liu ve diğ., 2011; Peng ve diğ., 2012; Li ve diğ., 2013; Kong ve diğ., 2014, 2018).

(a)



(b)

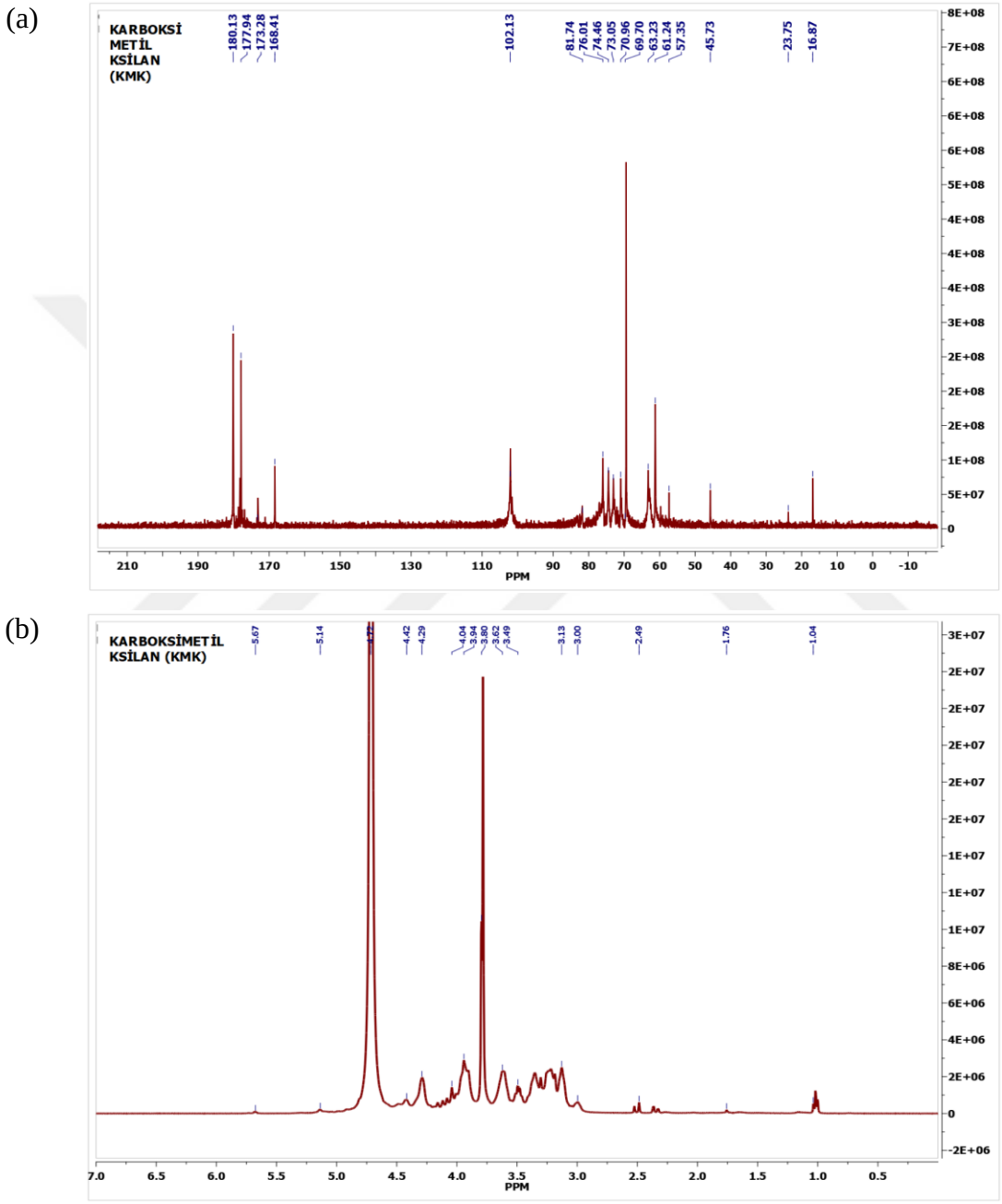


Şekil 4.28. KKS örneğinin ^{13}C NMR (a) ve ^{1}H NMR (b) spektrumları

Şekil 4.29a'da, KMK örneğine ait ^{13}C NMR spektrumları verilmiştir. Şekil 4.29a'da 70,96 ppm bölgesi, KMK yapısındaki karboksimetil gruplarının metilen karbon atomlarına atfedilmektedir (Liu ve diğ., 2018; Yi ve diğ., 2022). Bununla birlikte, Şekil 4.27a'da verilen KS'nin ^{13}C NMR spektrumlarından farklı olarak, KMK örneğinin Şekil 4.29a'da verilen 150 ile 190 ppm aralığında, KS'nin karboksimetilizasyonu sonrası, aynı ppm aralığında KS'den farklı olarak, üretilen KKS'ye ait yeni NMR pikleri gözlemlenmiştir. 177,94 ppm bölgesi, KKS yapısında bulunan karboksilik asit grubundaki atomlara ait olup, KS'nin karboksimetilizasyonunun gerçekleştiğini ifade eden önemli bir karakteristik piktir (Yi ve diğ., 2022). Bu bulgular ile, KS'nin karboksimetilizasyonu tepkimesinin gerçekleştiği, karboksimetil gruplarının KS yapısına bağlanarak KKS yapısını oluşturduğu, elde edilen verilerin literatür ile uyumlu olduğu raporlanmıştır (Liu ve diğ., 2018; Spasojevic ve diğ., 2019; Yi ve diğ., 2022; Zhu ve diğ., 2024).

Deneysel çalışmalarda kullanılan KS, KKS ve KMK örneklerinin karakterizasyon testi için, ^{1}H NMR spektroskopisi yapılmış olup, örneklere ait spektrumlar, sırasıyla; Şekil 4.27b, 4.28b ve 4.29b'de verilmiştir. Şekil 4.27b'de verilen KS'ye ait ^{1}H NMR spektrumu incelendiğinde, 3-4 ppm aralığındaki pikler, KS'nın anhidroksiloz ünitesinin eksenel protonlarına atfedilmektedir (Liu ve diğ., 2018). 4,69 ppm'deki keskin pik, KS'nin ^{1}H NMR testi için kullanılan D_2O'e, 5,14 ppm'deki pik C3-O-H yapısına, 5,65 ppm'deki pik ise α-L-arabinoz ($C_5H_{10}O_5$) yapısına atfedilmektedir (Liu ve diğ., 2018). Bununla birlikte, 4,34 ppm'de H-1, 3,14 ppm'de H-2, 3,40 ppm'de H-3 ve 3,63 ppm'de H-4 atomuna ait KS'nin karakteristik NMR spektrumları gözlemlenmiştir (Petzold ve diğ., 2006a, b; Bigand ve diğ., 2011; Liu ve diğ., 2011; Konduri ve Fatehi, 2016; Sousa ve diğ., 2016; Liu ve diğ., 2018). Şekil 4.28b'de KKS örneğine ait ^{1}H NMR spektrumları verilmiştir. KKS örneğinin ^{1}H NMR spektrumuna kıyasla, Şekil 4.27b'de verilen KS'nin ^{1}H NMR spektrumundan farklı olarak, KKS, 3,12 ppm'de keskin pik vermiş olduğu, bu pikin de amonyumun metil grubuna ait olduğu atfedilmektedir (Bigand ve diğ., 2011). 3,12 ppm'deki bu keskin yapı, KS'nin katyonizasyonu ile yapıya dahil olan amonyumun metil gruplarına ait olup, KKS yapısının katyonik bir yapıda olduğunun bir ifadesi olarak yorumlanmıştır. Benzer şekilde, Şekil 4.29b'de verilen KMK örneğinin ^{1}H NMR spektrumuna kıyasla, Şekil 4.27b'de verilen KS örneği ^{1}H NMR spektrumundan farklı olarak, 3,8 ppm'deki keskin pik, KS yapısındaki anhidroksiloz yapısına dahil olmuş

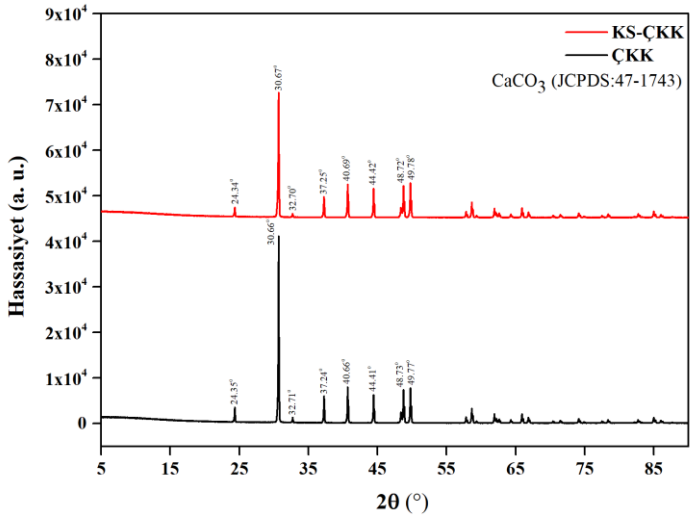
karboksimetil grupların protonlarına atfedilmektedir (Petzold ve diğ., 2006a, b; Liu ve diğ., 2011; Konduri ve Fatehi, 2016; Sousa ve diğ., 2016; Liu ve diğ., 2018). KS örneğinden farklı olarak, KMK örneğinin ^{1}H NMR spektrumunda, 3,8 ppm bölgesinde gözlemlenen bu keskin pik, KMK örneğinin karboksimetilizasyonunu doğrulamaktadır.



Şekil 4.29. KMK örneğinin ^{13}C NMR (a) ve ^{1}H NMR (b) spektrumları

4.5.3. X Işının Kırımı Spektrometresi (XRD)

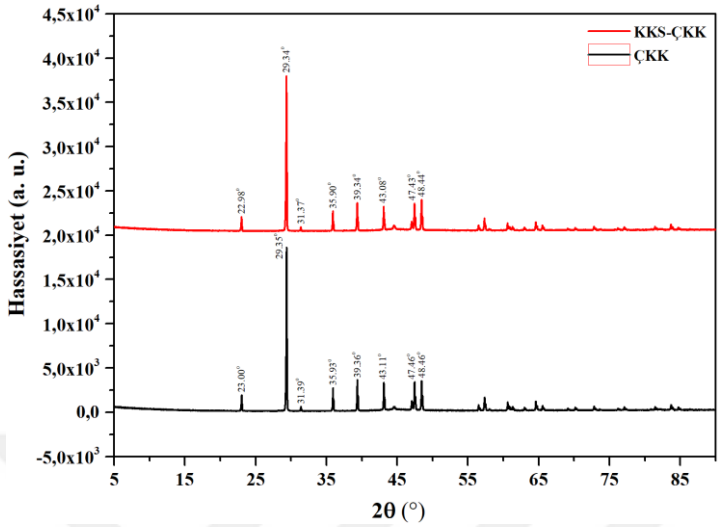
Deneysel çalışmalarda kullanılan ÇKK ve KS-ÇKK dolgu maddelerinin XRD spektrumları Şekil 4.30'ta verilmiştir. ÇKK dolgu maddesi için karakteristik olan kalsitin, 2θ=24,35°, 30,66°, 32,71°, 37,24°, 40,66°, 44,41°, 48,73° ve 49,77°'de XRD pikleri ve KS-ÇKK dolgu maddesi için de karakteristik olan kalsitin, 2θ=24,34°, 30,67°, 32,70°, 37,25°, 40,69°, 44,42°, 48,72° ve 49,78°'de XRD pikleri ölçülmüştür. Dolgu maddelerinin XRD pik değerlerinden görüleceği üzere, malzemenin kristal yapısı hakkında bize bilgi veren ölçümlemede, ÇKK yüzey işlemi sonrası, KS-ÇKK dolgu maddesinin kristal yapısında bir değişimin olmadığı, kristal kafes yapısının korunduğu görülmüştür (Zhao ve diğ., 2006; Gamelas ve diğ., 2014; Chen ve diğ., 2015; Xie ve diğ., 2016; Ghosh ve diğ., 2020; Ritonga ve diğ., 2022).



Şekil 4.30. ÇKK ve KS-ÇKK örneklerinin XRD spektrumları

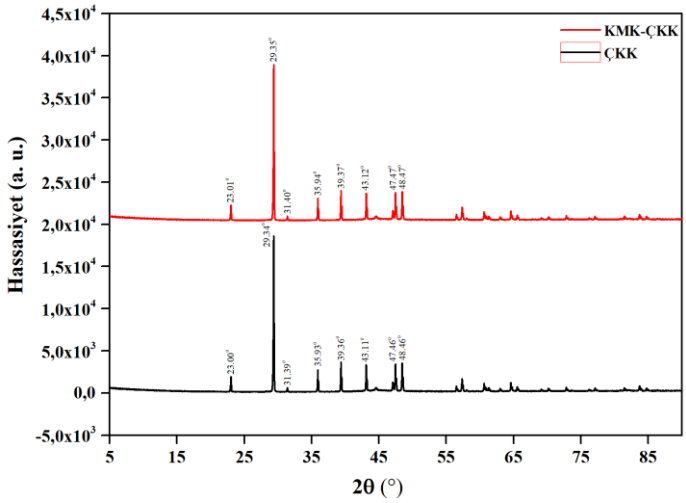
Deneysel çalışmalarda kullanılan ÇKK ve KKS-ÇKK dolgu maddelerinin XRD spektrumları Şekil 4.31'de verilmiştir. ÇKK dolgu maddesi için karakteristik olan kalsitin, XRD pikleri görülmüştür. ÇKK dolgu maddesi için karakteristik olan kalsitin, 2θ=23,00°, 29,35°, 31,39°, 35,93°, 39,34°, 43,11°, 47,46° ve 48,46°'de XRD pikleri ve KKS-ÇKK dolgu maddesi için de karakteristik olan kalsitin, 2θ=22,98°, 29,34°, 31,37º, 35,90°, 39,34°, 43,08°, 47,43° ve 48,44°'de XRD pikleri ölçülmüştür. Dolgu maddelerinin XRD pik değerlerinden görüleceği üzere, malzemenin kristal yapısı hakkında bize bilgi veren ölçümlemede, ÇKK yüzey işlemi sonrası, KKS-ÇKK dolgu maddesinin kristal yapısında bir değişimin olmadığı, kristal kafes yapısının korunduğu

görülmüştür (Zhao ve diğ., 2006; Gamelas ve diğ., 2014; Chen ve diğ., 2015; Xie ve diğ., 2016; Ghosh ve diğ., 2020; Ritonga ve diğ., 2022).



Şekil 4.31. ÇKK ve KKS-ÇKK örneklerinin XRD spektrumları

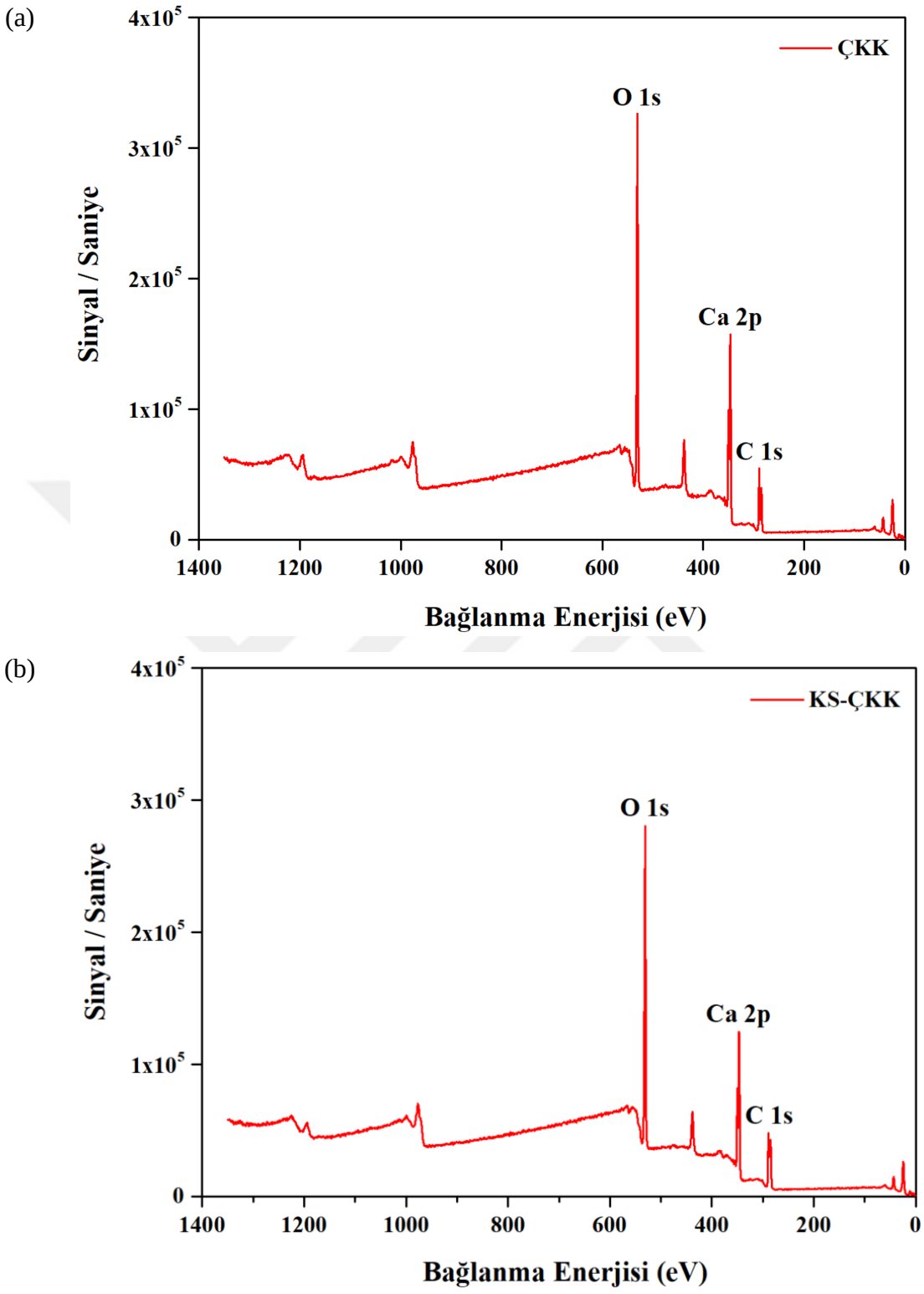
Deneysel çalışmalarda kullanılan ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerinin XRD spektrumları Şekil 4.32'de verilmiştir. ÇKK dolgu maddesi için karakteristik olan kalsitin, 2θ=23,00°, 29,34°, 31,39º, 35,93°, 39,36°, 43,11°, 47,46° ve 48,46°'de XRD pikleri ve KMK-ÇKK dolgu maddesi için de karakteristik olan kalsitin, 2θ=23,01°, 29,35°, 31,40º, 35,94°, 39,37°, 43,12°, 47,74° ve 48,47°'de XRD pikleri gözlenmiştir. KMK-ÇKK dolgu maddesinin ÇKK yüzey işlemi sonrası kristal yapısında bir değişimin olmadığı, belirlenmiştir (Zhao ve diğ., 2006; Gamelas ve diğ., 2014; Chen ve diğ., 2015; Xie ve diğ., 2016; Ghosh ve diğ., 2020; Ritonga ve diğ., 2022).



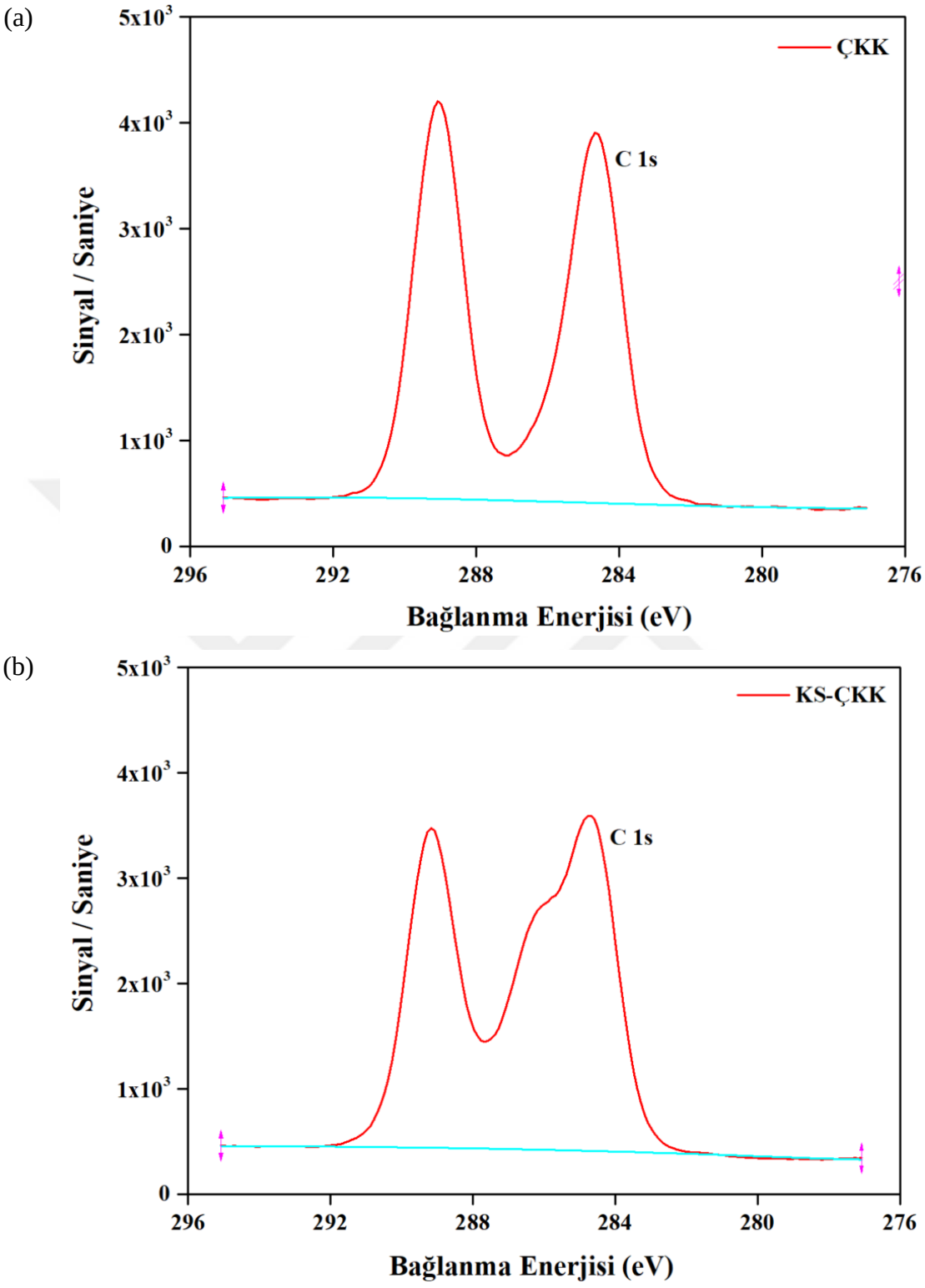
Şekil 4.32. ÇKK ve KMK-ÇKK örneklerinin XRD spektrumları

4.5.4. X-Ray fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

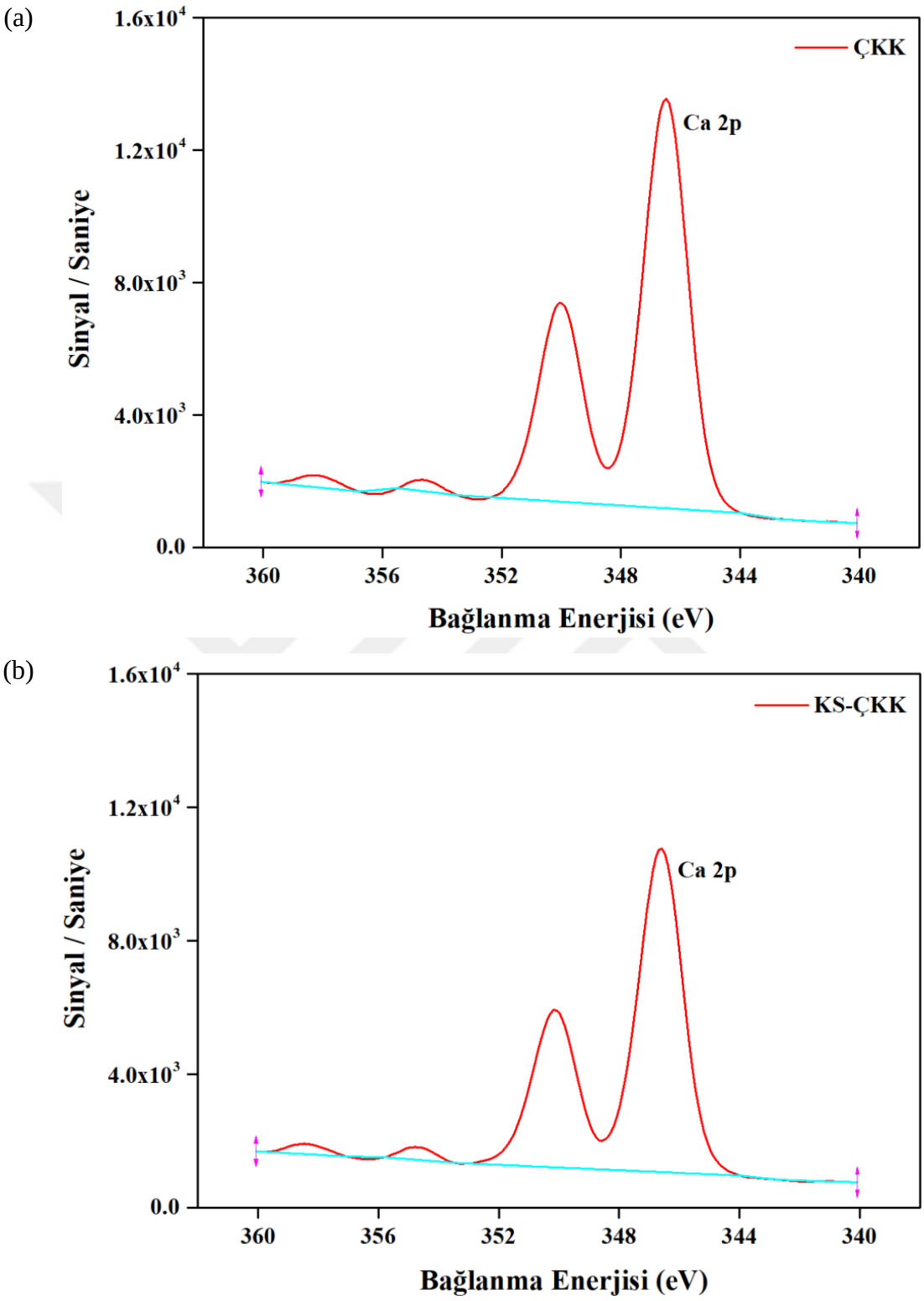
Deneysel çalışmalarda kullanılan ÇKK ve KS-ÇKK dolgu maddelerine ait C 1s, Ca 2p ve O 1s orbitalleri üzerinden elementel farklılıklar, sırasıyla; Şekil 4.33'te verilen XPS genel tarama spektrumunda gösterilmekte olup, ilgili orbitallere ait XPS spektrum değerleri de Tablo 4.8'de özetlenmiştir. Şekil 4.34'te, ÇKK ve KS-ÇKK dolgu maddelerinin XPS sonuçlarının yorumlanmasında referans olarak kabul edilen harici C 1s hidrokarbon pikine ait bağlanma enerjileri, sırasıyla; 289,03 eV ve 289,63 eV olarak tespit edilmiştir (Xie ve diğ., 2016). Tablo 4.8'den, ÇKK ve KS-ÇKK dolgu maddelerinin Ca 2p orbitali bağlanma enerjileri, sırasıyla; 346,42 eV ve 346,37 eV olduğu gözlemlenmiştir. Benzer şekilde, ÇKK dolgu maddesinin O 1s bağlanma enerjisi 531,00 eV iken, ÇKK dolgu maddesinin KS ile yüzey uyumlaştırma işleminden sonra, aynı orbital için 531,20 eV olduğu görülmüştür. Bu durum, ÇKK dolgu maddesinin KS ile yüzey işleminden sonra orbitalin yerel kimyasında bir değişimden ziyade, KS-ÇKK dolgu maddesinde, KS ile ÇKK molekülleri arasında sadece fiziksel bir etkileşimin olduğunu göstermektedir (Shen ve diğ., 2010a, b; Lourenço ve diğ., 2015). Ayrıca, Şekil 4.35 ve 4.36'dan, ÇKK, KS-ÇKK dolgu maddelerinin Ca 2p ve O 1s orbitali bağıl % oranlar göz önünde bulundurulduğunda, bir değişim söz konusu olduğu görülmüştür. ÇKK dolgu maddesinde, KS ile yüzey işlemi sonrası, Ca 2p orbitali bağıl yüzdesinin %34,11'den %28,38'e düştüğü, fakat benzer oransal değişimin O 1s orbitali için söz konusu olmadığı belirlenmiştir. Bu durum da ÇKK dolgu maddesinin KS ile yüzey uyumlaştırma işlemi sonrası, KS-ÇKK dolgu maddesinin O 1s orbitalindeki orantısal fazlanın KS molekülü ile $CaCO_3$ yapısı içerindeki oksijenlerle etkileşimin bir sonucun olarak meydana geldiğini göstermektedir.



Şekil 4.33. ÇKK (a) ve KS-ÇKK (b) dolgu maddelerinin O 1s, Ca 2p, C 1s orbitallerine ait XPS genel tarama spektrumları

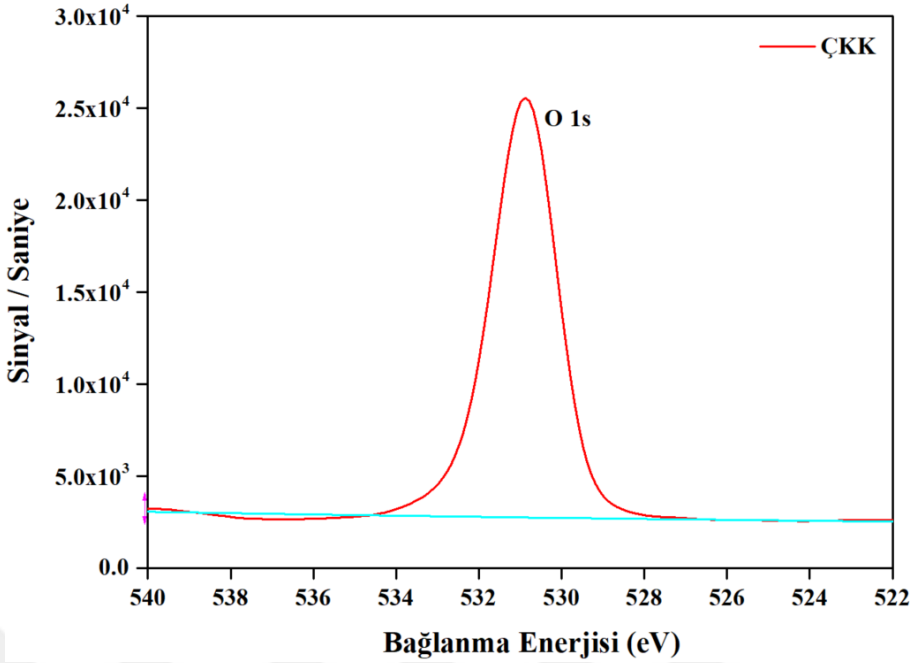


Şekil 4.34. ÇKK (a) ve KS-ÇKK (b) dolgu maddelerinin C 1s orbitaline ait XPS tarama spektrumları

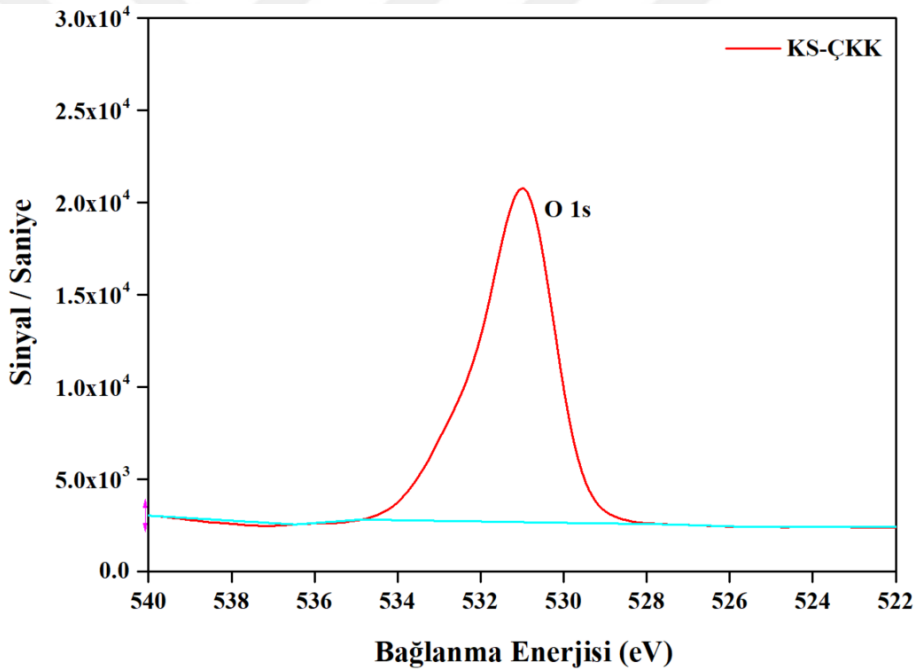


Şekil 4.35. ÇKK (a) ve KS-ÇKK (b) dolgu maddelerinin Ca 2p orbitaline ait XPS tarama spektrumları

(a)



(b)



Şekil 4.36. ÇKK (a) ve KS-ÇKK (b) dolgu maddelerinin O 1s orbitaline ait XPS tarama spektrumları

Tablo 4.8. ÇKK ve KS-ÇKK dolgu maddelerinin C 1se, Ca 2p ve O 1s orbitallerine ait XPS genel tarama spektrumları değerleri

Örnek	Orbital Türü					
	Ağırlıkça, %			Bağlanma Enerjisi, eV		
	C 1s	Ca 2p	O 1s	C 1s	Ca 2p	O 1s
ÇKK	21,63	34,11	44,26	289,03	346,42	531,00
KS-ÇKK	27,84	28,38	43,88	288,63	346,37	531,20

Deneysel çalışmalarda kullanılan ÇKK ve KS-ÇKK dolgu maddelerine ait, C 1s, Ca 2p ve O 1s orbitallerinin çözümlenmiş XPS spektrumları Ek-A'da, ilgili orbitallere ait çözümlenmiş XPS değerleri de Tablo 4.9'da özetlenmiştir. ÇKK ve KS-ÇKK dolgu maddelerine ait C 1s orbitalinin çözümlenmiş XPS spektrumları Ek-A'de gösterilmiştir. C 1s A orbitali piki, düşük bağlanma enerjilerindeki karbonat türlerine atfedilirken C 1s B orbitali piki, ortamdan gelen alifatik karbon türlerine (C-C; C-H) türlerine atfedilmektedir. C 1s C orbitali piki ise, ÇKK dolgu maddesi yüzeyindeki muhtemel safsızlıklardan ileri gelen C-O bağlarına işaret eder (Shen ve diğ., 2009a, b, c, 2010a, b; Lourenço ve diğ., 2015; Xie ve diğ., 2016). Tablo 4.9'dan görüleceği üzere, C 1s C orbitaline ait kantitatif yüzdesi ÇKK dolgu maddesinde 4,18 iken KS-ÇKK dolgu maddesinde 9,44 olarak hesaplanmıştır. KS ile ÇKK dolgu maddesi yüzey işlemi sonrası yaklaşık 2 katın üzerinde bir artışın gözlemlenmesi, yüzeyde homojen bir kapmanın sağlandığının bir sonucudur (Shen ve diğ., 2010a, b). Buna ek olarak, yine Ek-A'da gösterilen, ÇKK ve KS-ÇKK dolgu maddelerine ait O 1s orbitalinin çözümlenmiş XPS spektrumları incelendiğinde, ÇKK dolgu maddesinin KS ile yüzey işlemi öncesi, XPS yüzey taramasında, $CaCO_3$ yapısının kafes yapısında sadece kafes oksijenine ait orbital piki tespit edilirken, yüzey işlemi sonrasında, KS-ÇKK dolgu maddesinde (532,24 eV bağlanma enerjisi değerinde) C-OH yapısına ait pik tespit edilmiştir. Bu durumun, ÇKK yüzeyinin KS ile kaplanması sonrasında KS yapısından kaynaklı bir değişim sonucu olduğu ifade edilebilir (Shen ve diğ., 2010a, b).

Tablo 4.9. ÇKK ve KS-ÇKK dolgu maddelerinin C 1s, Ca 2p ve O 1s orbitallerine ait çözümlenmiş XPS tarama değerleri

Örnek	**Orbital Türü**	**Ağırlıkça, %**	**Bağlanma Enerjisi, eV**	**Alan (P) CPS, eV**
ÇKK	C 1s tarama A	11,24	289,06	6864,17
	C 1s tarama B	8,12	284,57	4969,69
	C 1s tarama C	4,18	285,33	2556,58
	Ca 2p 3 tarama A	33,17	346,49	23463,75
	O 1s tarama A	42,68	530,92	47445,18
KS-ÇKK	C 1s tarama A	8,28	284,56	4621,78
	C 1s tarama B	9,70	289,16	5397,89
	C 1s tarama C	9,44	286,14	5261,36
	Ca 2p 3 tarama A	28,75	346,61	18204,75
	O 1s tarama A	29,71	530,91	30099,36
	O 1s tarama B	14,12	532,24	14286,97

Deneysel çalışmalarda kullanılan ÇKK ve KKS-ÇKK dolgu maddelerine ait C 1s, Ca 2p ve O 1s orbitalleri üzerinden elementel farklılıklar Şekil 4.37'de gösterilmekte olup, ilgili orbitallere ait XPS spektrum değerleri de Tablo 4.10'da özetlenmiştir.

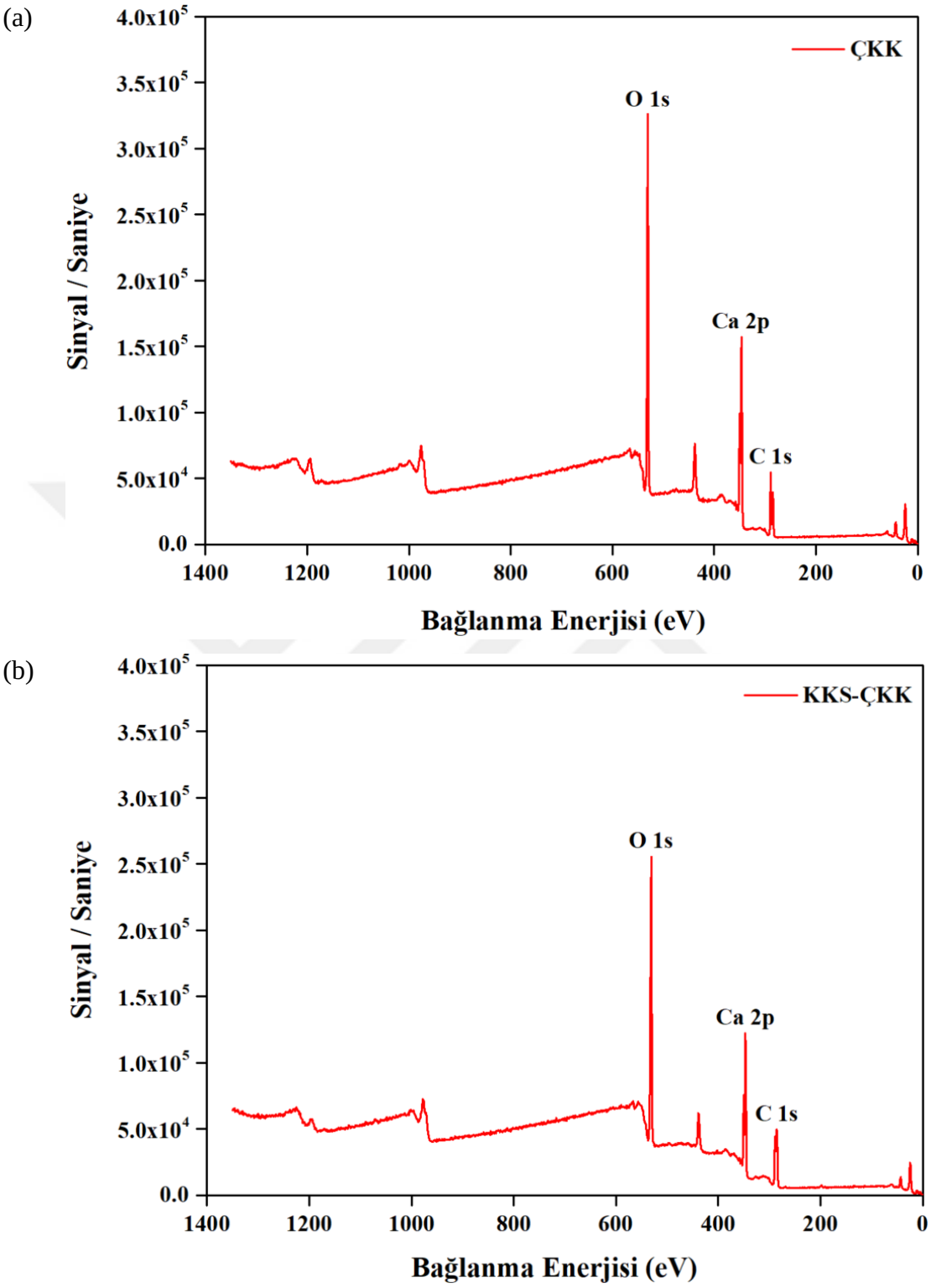
Şekil 4.38'de, ÇKK ve KKS-ÇKK dolgu maddelerinin XPS sonuçlarının yorumlanmasında referans olarak kabul edilen harici C 1s hidrokarbon pikine ait bağlanma enerjileri sırasıyla; 284,86 ve 286,02 eV olarak tespit edilmiştir (Xie ve diğ., 2016). Tablo 4.10'dan, ÇKK ve KKS-ÇKK dolgu maddelerinin Ca 2p orbitali bağlanma enerjileri de sırasıyla; 346,96 ve 346,88 eV olduğu gözlemlenmiştir.

Benzer şekilde, ÇKK dolgu maddesinin O 1s bağlanma enerjisi 531,12 eV iken, ÇKK dolgu maddesinin KKS ile yüzey uyumlaştırma işleminden sonra, aynı orbital için 531,42 eV olduğu görülmüştür.

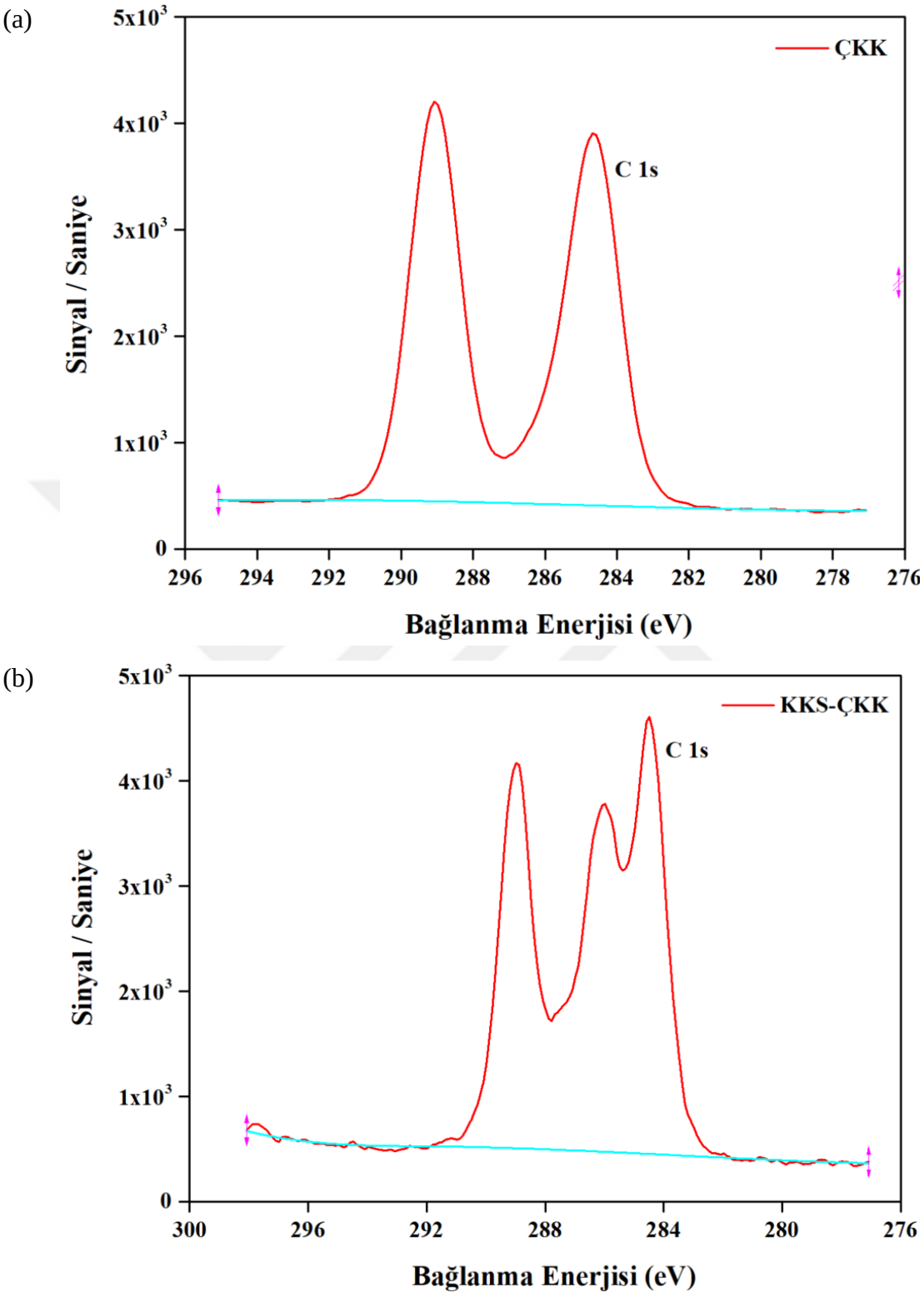
Bu durum, ÇKK dolgu maddesinin KKS ile yüzey işleminden sonra orbitalin yerel kimyasında bir değişimden ziyade, KKS-ÇKK dolgu maddesinde, KKS ile ÇKK molekülleri arasında sadece fiziksel bir etkileşimin olduğunu göstermektedir (Shen ve diğ., 2010a, b; Lourenço ve diğ., 2015).

Ayrıca, Şekil 4.39 ve 4.40'tan, ÇKK, KKS-ÇKK dolgu örneklerinin Ca 2p ve O 1s orbitali bağıl % oranları göz önünde bulundurulduğunda, Ca 2p orbitali bağıl yüzdesinde değişim görülmüştür. KKS ile yüzey işleme sonrası, Ca 2p orbitali bağıl yüzdesinin %30,49'dan %27,12'ye düştüğü, görülmüştür.

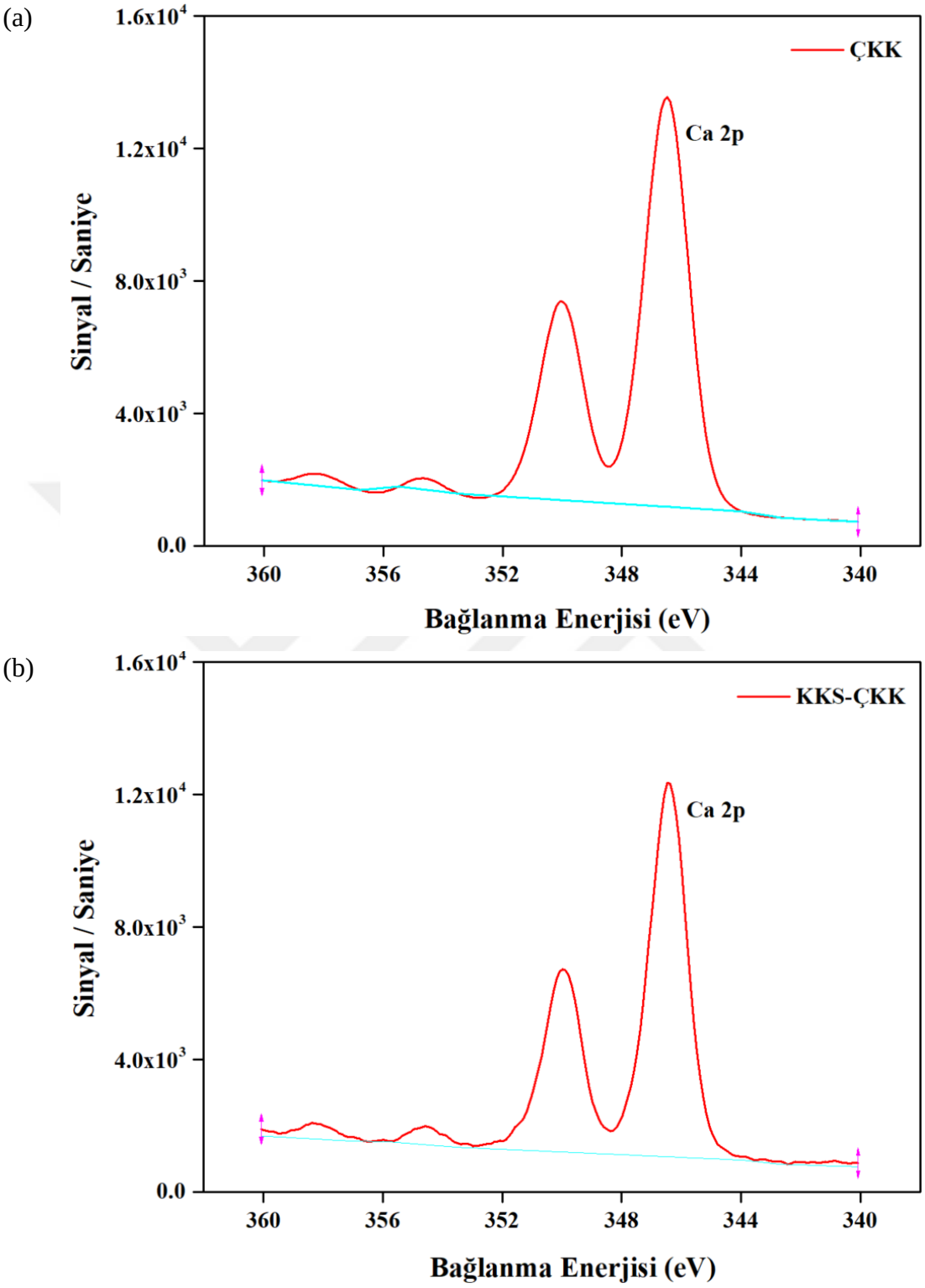
Bu durumun, ÇKK dolgu maddesinin KKS ile yüzey işlemi sonrası, KKS-ÇKK dolgu maddesindeki O 1s orbitaline ait değişimin yani orantısal artışın KKS molekülü ile $CaCO_3$ molekülündeki oksijenlerin etkileşimin bir sonucu olduğu belirtilmiştir.



Şekil 4.37. ÇKK (a) ve KKS-ÇKK (b) dolgu maddelerinin O 1s, Ca 2p, C 1s orbitallerine ait XPS genel tarama spektrumları

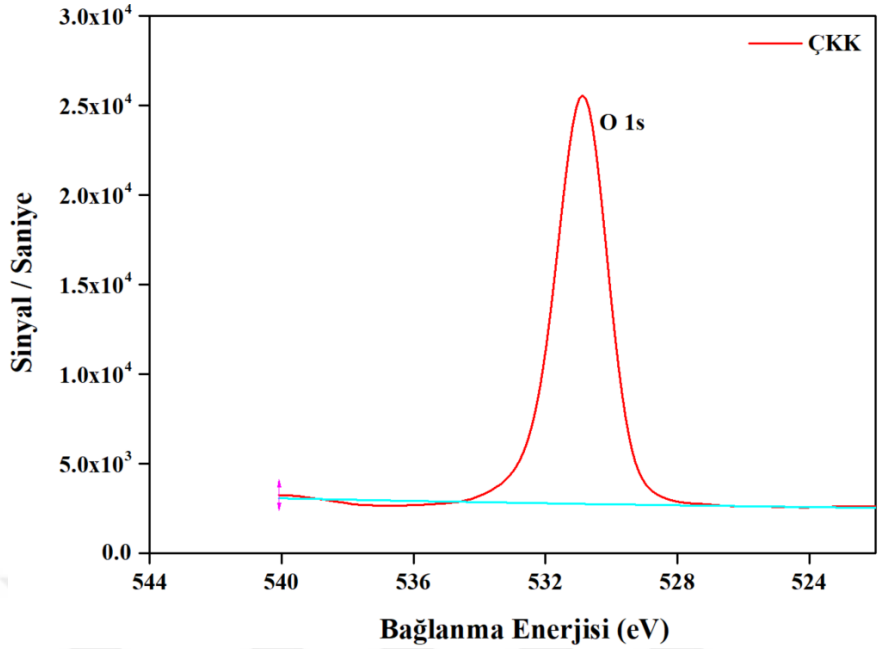


Şekil 4.38. ÇKK (a) ve KKS-ÇKK (b) dolgu maddelerinin C 1s orbitaline ait XPS tarama spektrumları

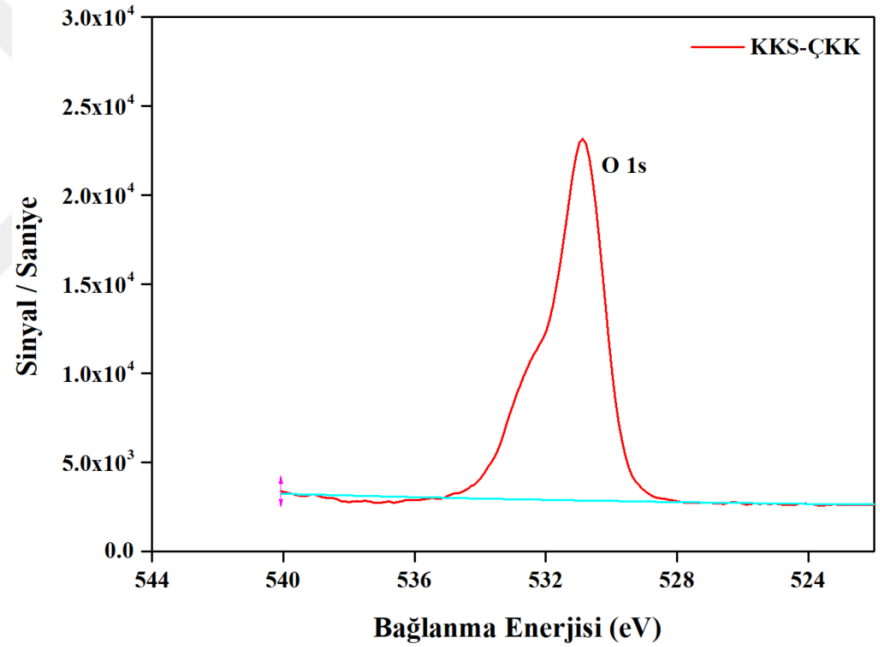


Şekil 4.39. ÇKK (a) ve KKS-ÇKK (b) dolgu maddelerine ait Ca 2p orbitaline ait XPS tarama spektrumları

(a)



(b)



Şekil 4.40. ÇKK (a) ve KKS-ÇKK (b) dolgu maddelerine ait O 1s orbitaline ait XPS tarama spektrumları

Tablo 4.10. ÇKK ve KKS-ÇKK dolgu maddelerinin C 1s, Ca 2p ve O 1s orbitallerine ait XPS genel tarama spektrumları değerleri

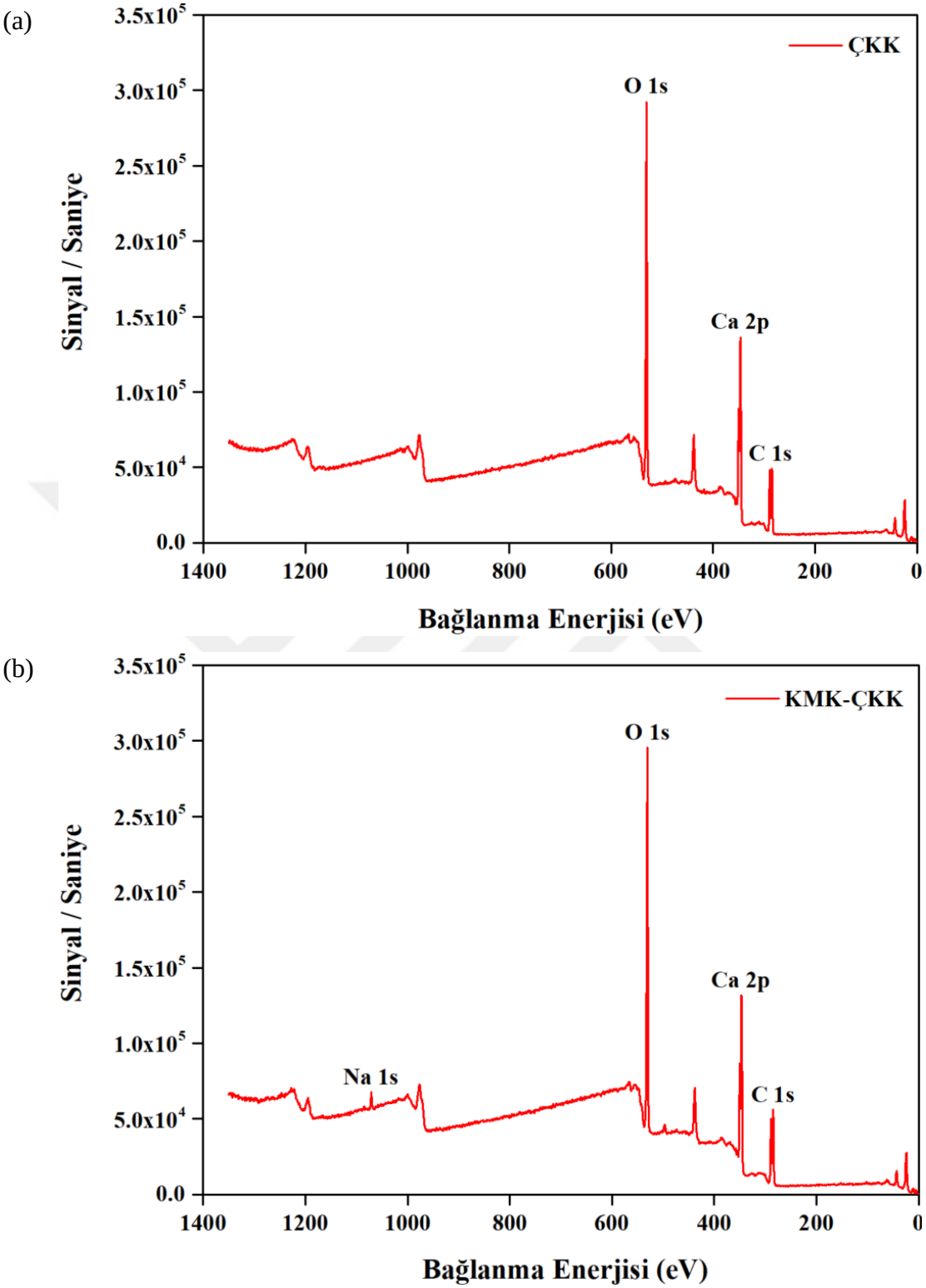
Örnek	Orbital Türü					
	Ağırlıkça, %			Bağlanma Enerjisi, eV		
	C 1s	Ca 2p	O 1s	C 1s	Ca 2p	O 1s
ÇKK	30,93	30,49	38,58	284,86	346,96	531,12
KKS-ÇKK	28,65	27,12	44,23	286,02	346,88	531,42

Deneysel çalışmalarda kullanılan ÇKK ve KKS-ÇKK dolgu maddelerine ait, C 1s, Ca 2p ve O 1s orbitallerinin çözümlenmiş XPS spektrumları Ek-B'de, ilgili orbitallere ait çözümlenmiş XPS verileri de Tablo 4.11'da özetlenmiştir. ÇKK ve KKS-ÇKK dolgu maddelerine ait C 1s orbitalinin çözümlenmiş XPS spektrumları Ek-B'de gösterilmiştir. C 1s A orbitali piki, düşük bağlanma enerjilerindeki karbonat türlerine atfedilirken C 1s B orbitali piki, ortamdan gelen alifatik karbon türlerine (C-C; C-H) türlerine atfedilmektedir (Shen ve diğ., 2009a, b, c 2010a, b; Lourenço ve diğ., 2015; Xie ve diğ., 2016). Tablo 4.11'ten görüleceği üzere, O 1s C orbitaline ait kantitatif yüzdesi ÇKK dolgu maddesinde 7,5 iken KKS-ÇKK dolgu maddesinde 15,11 olarak hesaplanmıştır. KKS ile ÇKK dolgu maddesi yüzey işlemi sonrası yaklaşık 2 katın üzerinde bir artışın gözlemlenmesi, yüzeyde homojen bir kapmanın sağlandığının bir sonucudur (Shen ve diğ., 2010a, b). Buna ek olarak, Ek-B'de verilen ÇKK ve KKS-ÇKK dolgu maddelerine ait, O 1s orbitalinin çözümlenmiş XPS spektrumları dikkate alındığında, ÇKK dolgu maddesinin KKS ile yüzey işlemi öncesi, XPS yüzey taramasında, $CaCO_3$ yapısının kafes yapısına ait, sadece kafes oksijenine ait orbital piki tespit edilirken (531,79 eV bağlanma enerjisi değerinde) yüzey işlemi sonrasında, KKS-ÇKK dolgu maddesinde (532,28 eV bağlanma enerjisi değerinde) C-OH yapısına ait pik tespit edilmiştir. Bu durumun, ÇKK yüzeyinin KKS ile kaplanması sonrasında KKS yapısından kaynaklı bir değişim sonucu olduğu ifade edilebilir (Shen ve diğ., 2010a, b).

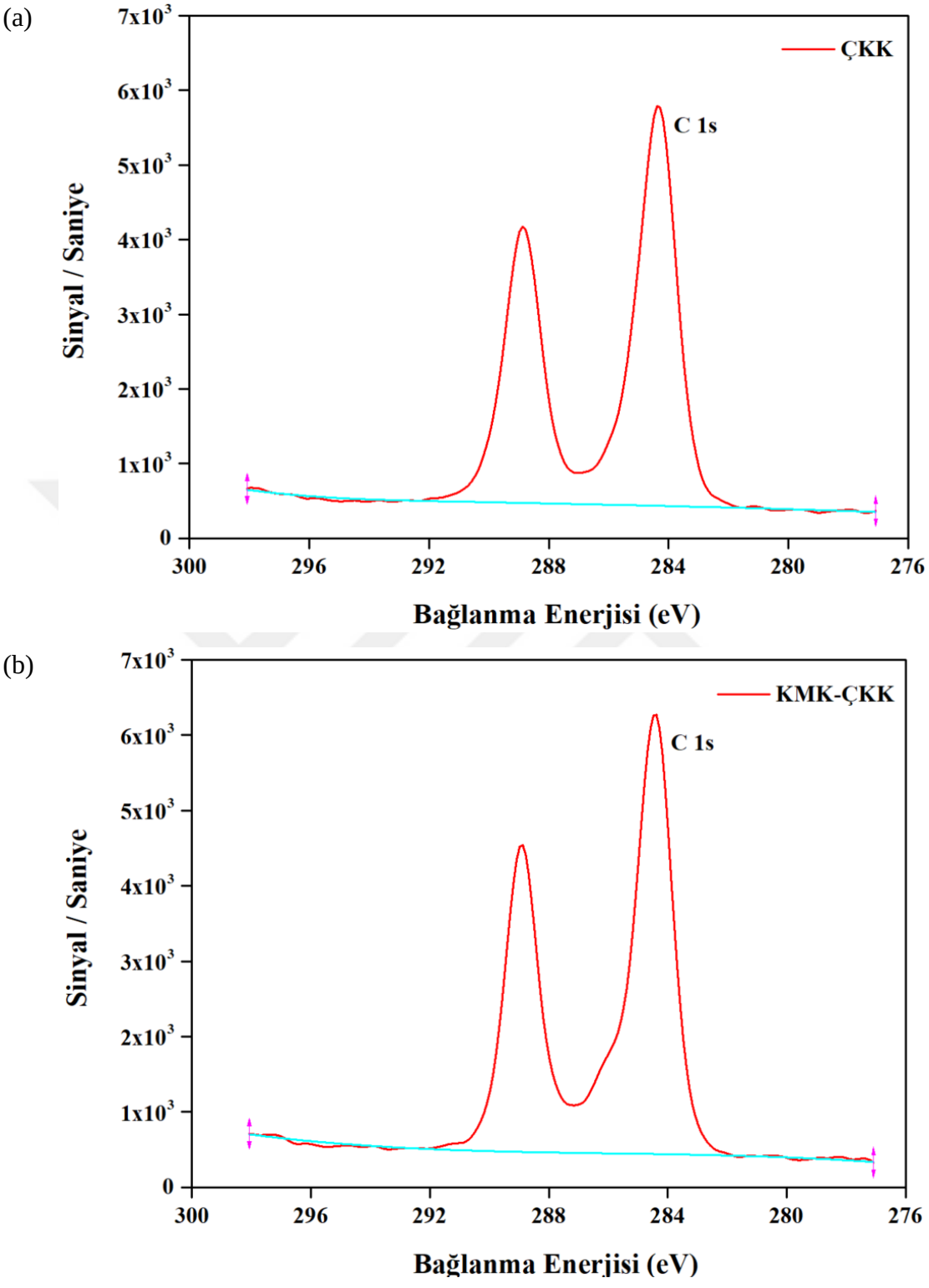
Tablo 4.11. ÇKK ve KKS-ÇKK dolgu maddelerinin C 1s, Ca 2p ve O 1s orbitallerine ait çözümlenmiş XPS tarama değerleri

Örnek	Orbital Türü	Ağırlıkça, %	Bağlanma Enerjisi, eV	Alan (P) CPS, eV
ÇKK	C 1s tarama A	21,33	284,42	12341,77
	C 1s tarama B	10,36	288,91	5978,00
	Ca 2p tarama A	20,56	346,46	20438,14
	Ca 2p tarama B	5,62	349,77	5577,98
	Ca 2p tarama C	3,89	350,39	3861,62
	O 1s tarama A	30,74	530,90	32294,30
	O 1s tarama B	7,50	531,79	7876,05
KKS-ÇKK	C 1s tarama A	10,05	284,46	5978,07
	C 1s tarama B	8,90	289,02	5279,26
	C 1s tarama C	7,49	286,01	4451,11
	C 1s tarama D	3,13	287,27	1855,82
	Ca 2p 3 tarama A	18,11	346,44	18502,38
	Ca 2p tarama B	8,65	350,00	8818,64
	Ca 2p tarama C	0,68	354,57	692,10
	O 1s tarama A	27,87	530,82	30083,88
	O 1s tarama B	15,11	532,28	16292,50

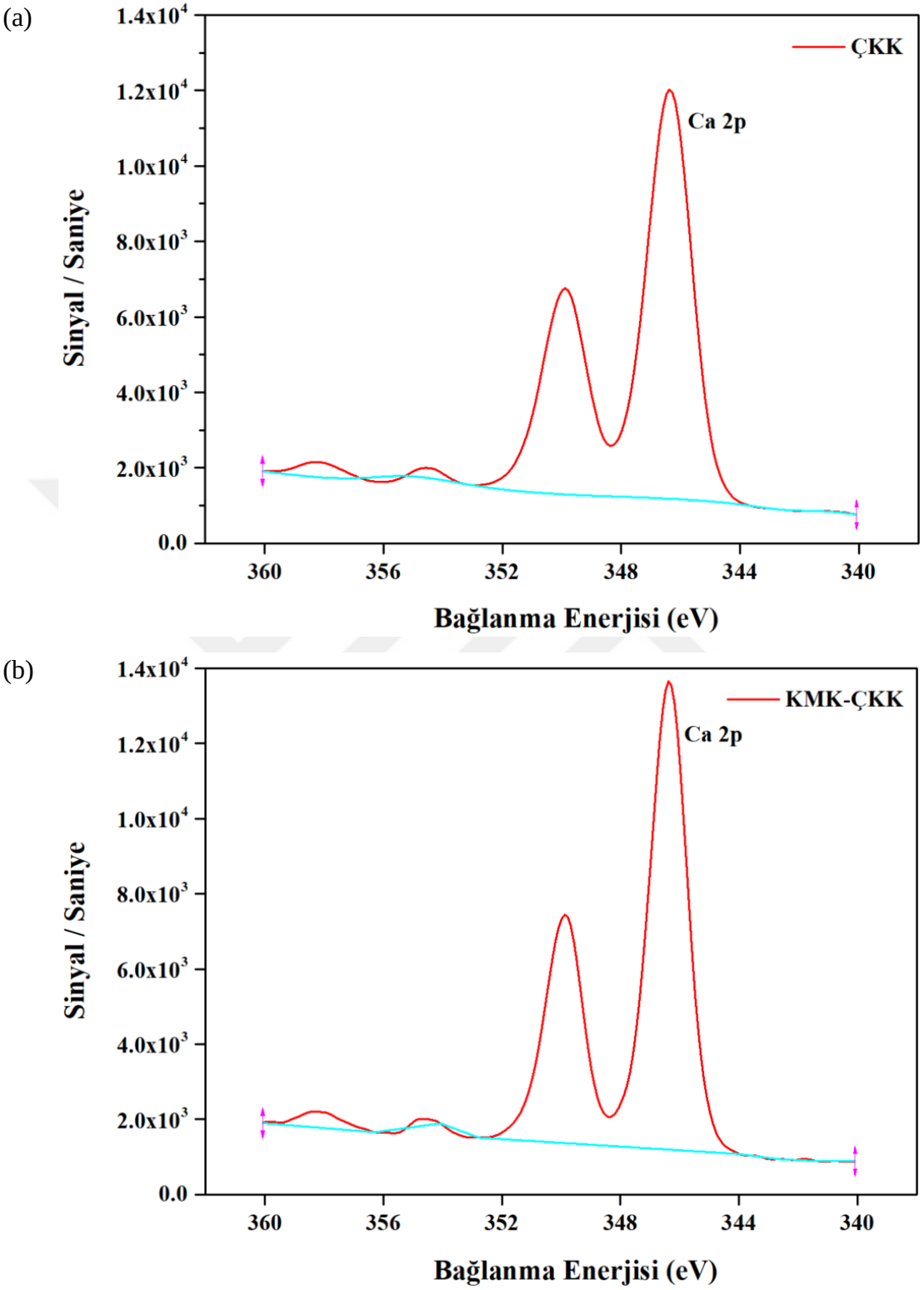
Deneysel çalışmalarda kullanılan ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerine ait C 1s, Ca 2p, O 1s ve Na 1s orbitalleri üzerinden elementel farklılıklar Şekil 4.41'de gösterilmekte olup, ilgili orbitallere ait XPS spektrum değerleri de Tablo 4.12'de özetlenmiştir. Şekil 4.42'de, ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerinin XPS sonuçlarının yorumlanmasında referans olarak kabul edilen harici C 1s hidrokarbon pikine ait bağlanma enerjileri sırasıyla; 284,91 ve 285,12 eV olarak tespit edilmiştir (Xie ve diğ., 2016). Tablo 4.12'den, ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerinin Ca 2p orbitali bağlanma enerjileri de sırasıyla; 346,43 ve 346,34 eV olduğu gözlemlenmiştir. Benzer şekilde, ÇKK dolgu maddesinin O 1s bağlanma enerjisi 531,15 eV iken, ÇKK dolgu maddesinin KMK ile yüzey uyumlaştırma işleminden sonra, aynı orbital için 531,21 eV olduğu görülmüştür. Bu durum, ÇKK'nın KMK ile yüzey uyumlaştırma işleminden sonra orbitalin yerel kimyasında bir değişim olmadığını, KMK-ÇKK dolgu maddesinde, KMK ile ÇKK molekülleri arasında sadece fiziksel bir etkileşimin olduğunun bir sonucudur (Shen ve diğ., 2010a, b; Lourenço ve diğ., 2015). Ayrıca, Şekil 4.43 ve 4.44'ten, ÇKK, KMK-ÇKK dolgu maddelerinin Ca 2p ve O 1s orbitali bağıl % oranlar göz önünde bulundurulduğunda, bir değişim söz konusu olduğu görülmüştür. ÇKK dolgu maddesinde, KMK ile yüzey uyumlaştırma işlemi sonrası, Ca 2p orbitali bağıl yüzdesinin %32,46'dan %29,62'ye düştüğü, fakat benzer oransal değişimin O 1s orbitali için söz konusu olmadığı Tablo 4.12'den görülmektedir. Bu durum da ÇKK dolgu maddesinin KMK ile yüzey uyumlaştırma işlemi sonrası, KMK-ÇKK dolgu maddesinin O 1s orbitalindeki orantısal fazlanın KMK molekülü ile $CaCO_3$ yapısı içerindeki oksijenlerle etkileşimin bir sonucun olarak meydana geldiği çıkarımı yapılmıştır. Ayrıca, Şekil 4.45'te, KMK-ÇKK dolgu maddesi için Na 1s orbitaline ait XPS tarama spektrumu gösterilmekte olup, Tablo 4.12'de örnek yüzeyindeki ağırlıkça yüzdesi ve bağlanma enerjisi değerleri paylaşılmıştır. ÇKK'nın KMK ile yüzey uyumlaştırma işlemi öncesi, Na 1s orbitalinin bağıl yüzdesi gözlemlenmezken, ÇKK dolgu maddesinin KMK ile yüzeyi uyumlaştırma işlemi sonrası, Na 1s orbitalinin bağıl yüzdesi %1,53 olarak tespit edilmiştir. Yine, Tablo 4.12'den, KMK-ÇKK dolgu maddesindeki Na 1s orbitalinin bağlanma enerjisi de 1071,2 eV olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar neticesinde, KMK-ÇKK dolgu maddesinin Na 1s orbitalinde, ÇKK dolgu maddesine kıyasla, elementel düzeyde değişimlerin oluştuğu, bu değişimlerin de ÇKK'nın KMK ile yüzey işleminde, KMK molekül yapısındaki Na elementinden kaynaklı olduğu yorumu yapılmıştır.



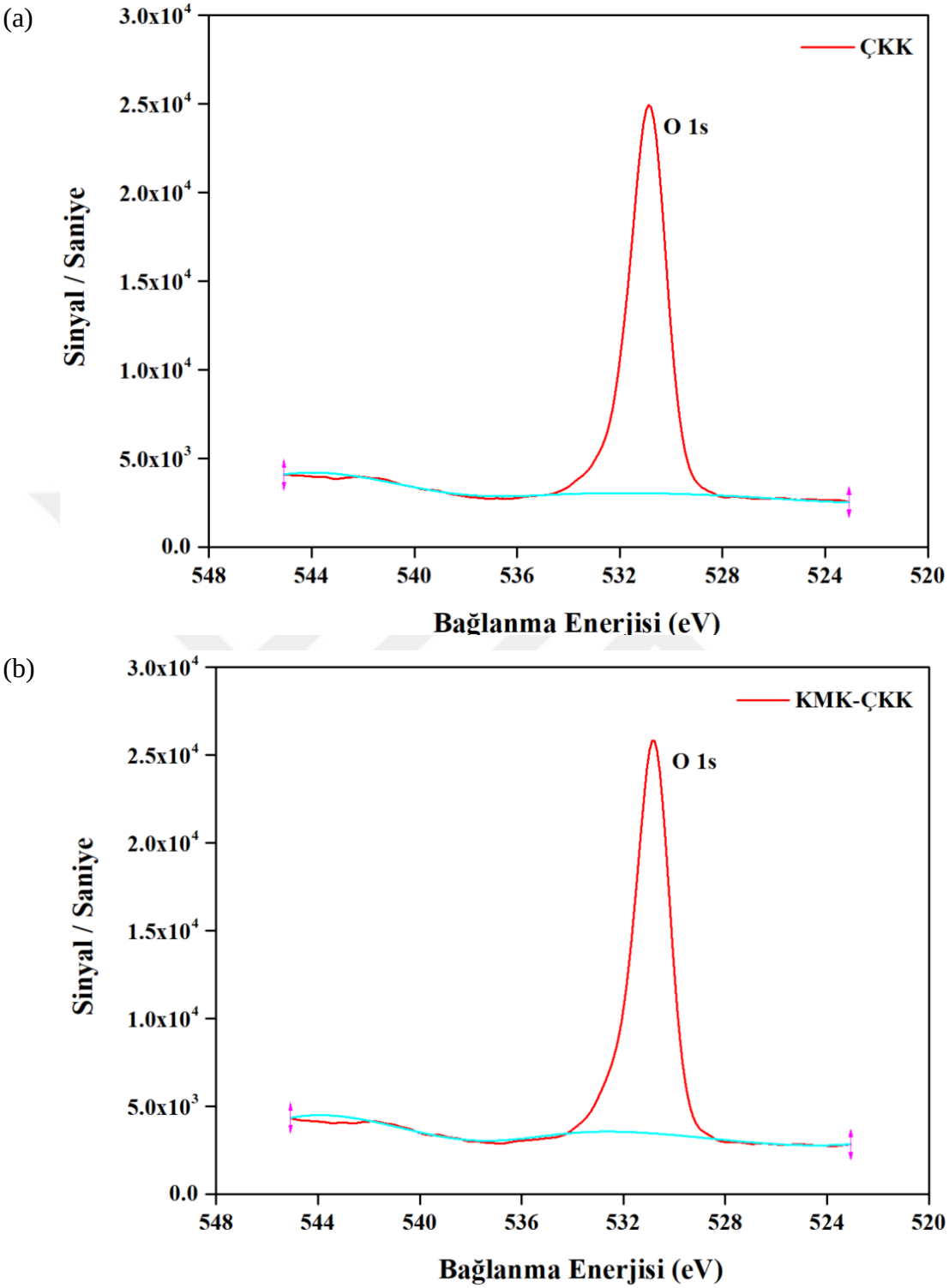
Şekil 4.41. ÇKK (a) ve KMK-ÇKK (b) dolgu maddelerinin O 1s, Ca 2p, C 1s orbitallerine ait XPS genel tarama spektrumları



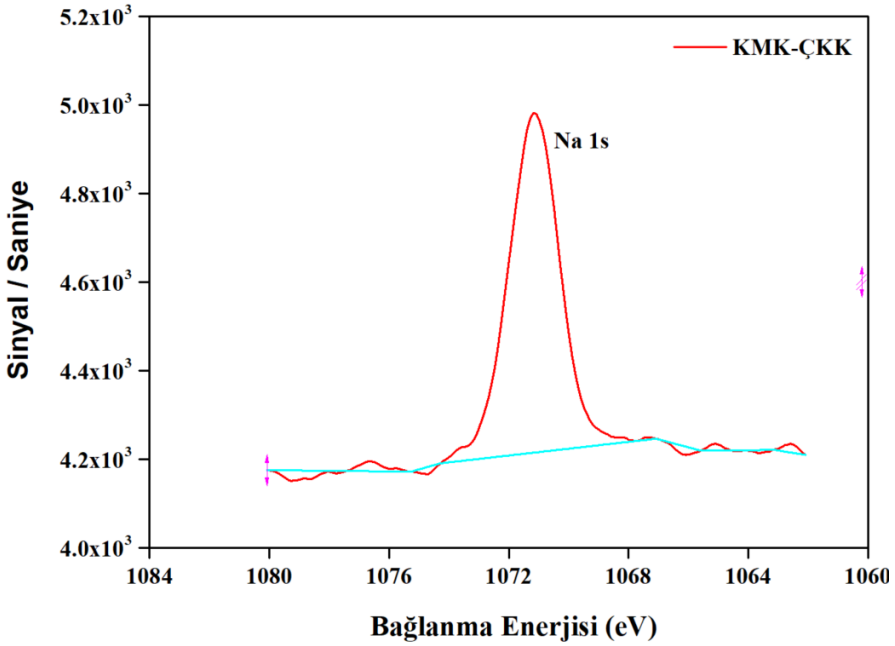
Şekil 4.42. ÇKK (a) ve KMK-ÇKK (b) dolgu maddelerinin C 1s orbitaline ait XPS tarama spektrumları



Şekil 4.43. ÇKK (a) ve KMK-ÇKK (b) dolgu maddelerinin Ca 2p orbitaline ait XPS tarama spektrumları



Şekil 4.44. ÇKK (a) ve KMK-ÇKK (b) dolgu maddelerinin O 1s orbitaline ait XPS tarama spektrumları



Şekil 4.45. KMK-ÇKK dolgu maddesinin Na 1s orbitaline ait XPS tarama spektrumu

Tablo 4.12. ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerinin C 1s, Ca 2p ve O 1s orbitallerine ait XPS genel tarama spektrumları değerleri

Örnek	Orbital Türü							
	Ağırlıkça, %				Bağlanma Enerjisi, eV			
	C 1s	Ca 2p	O 1s	Na 1s	C 1s	Ca 2p	O 1s	Na 1s
ÇKK	24,99	32,46	41,55	-	284,91	346,43	531,15	-
KMK-ÇKK	26,68	29,62	42,17	1,53	285,12	346,34	531,21	1071,2

ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerine ait, C 1s, Ca 2p ve O 1s orbitallerinin çözümlenmiş XPS spektrumları Ek-C'de, ilgili orbitallere ait çözümlenmiş XPS verileri de Tablo 4.13'te özetlenmiştir. ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerine ait C 1s orbitalinin çözümlenmiş XPS spektrumları Ek-C'de gösterilmiştir. C 1s A orbitali piki, düşük bağlanma enerjilerindeki karbonat türlerine atfedilirken C 1s B orbitali piki, ortamdan gelen alifatik karbon türlerine (C-C; C-H) türlerine atfedilmektedir (Shen ve diğ., 2009a, b, c, 2010a, b; Lourenço ve diğ., 2015; Xie ve diğ., 2016). Tablo 4.13'ten görüleceği üzere, ÇKK dolgu maddesinin O 1s C orbitaline ait kantitatif yüzdesi 8,65 iken KKS-ÇKK dolgu maddesinde 10,07 olarak hesaplanmıştır. KMK ile ÇKK dolgu maddesi yüzey işlemi sonrası, O 1s orbitalindeki bağıl yüzdedeki bu artış, KMK-ÇKK dolgu maddesinin yüzeyinin kaplanması sonucudur (Shen ve diğ., 2010a, b). Yine, Ek-C'de verilen ÇKK ve KKS-ÇKK dolgu maddelerine ait, O 1s orbitalinin çözümlenmiş

XPS spektrumları dikkate alındığında, ÇKK dolgu maddesinin KMK ile yüzey işlemi öncesi, XPS yüzey taramasında, $CaCO_3$ yapısının kafes yapısına ait, sadece kafes oksijenine ait orbital piki tespit edilirken (531,72 eV bağlanma enerjisi değerinde) yüzey işlemi sonrasında KMK-ÇKK örneğinde (531,84 eV bağlanma enerjisi değerinde) C-OH yapısına ait pik tespit edilmiştir. Bu durumun, ÇKK yüzeyinin KMK ile kaplanması sonrasında KMK yapısından kaynaklı bir değişim sonucu olduğu ifade edilebilir (Shen ve diğ., 2010a, b).

Tablo 4.13. ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerinin C 1s, Ca 2p ve O 1s orbitallerine ait çözümlenmiş XPS tarama değerleri

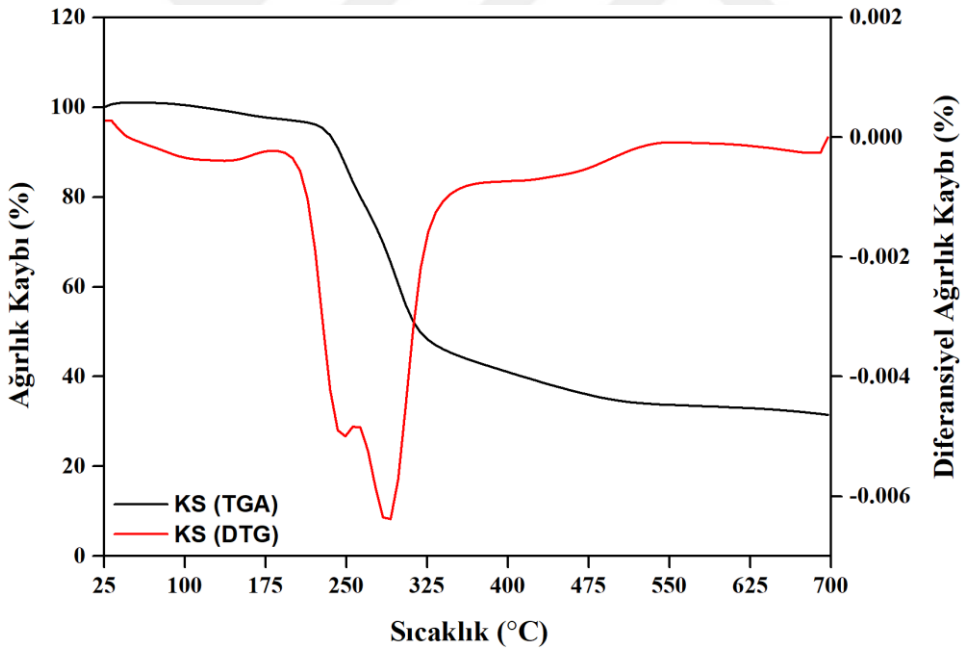
Örnek	Orbital Türü	Ağırlıkça, %	Bağlanma Enerjisi, eV	Alan (P) CPS, eV
ÇKK	C 1s tarama A	16,42	284,42	9653,13
	C 1s tarama B	10,83	288,87	6350,73
	Ca 2p tarama A	21,34	346,37	21564,04
	Ca 2p tarama B	10,21	349,93	10290,79
	O 1s tarama A	31,57	530,79	34749,87
	O 1s tarama B	8,65	531,72	9232,77
KKS-ÇKK	C 1s tarama A	13,99	284,41	8369,38
	C 1s tarama B	10,22	288,91	6094,73
	C 1s tarama C	4,28	285,75	2556,41
	Ca 2p 3 tarama A	20,27	346,38	20834,92
	Ca 2p tarama B	9,61	349,93	9850,11
	O 1s tarama A	32,55	530,83	34293,83
	O 1s tarama B	10,07	531,84	10930,61

4.6. KS, KKS, KMK ile ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK Dolgu Maddelerinin Termogravimetrik Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Deneysel çalışmalarda kullanılan KS, ÇKK ve KS-ÇKK örneklerinin ısıl bozunma testleri (TGA/DTG) yapılmış, örneklerin ısıl bozunma eğrileri Şekil 4.46, 4.47, 4.48 ve 4.49'da TGA sonuçları da Tablo 4.14, 4.15 ve 4.16'da verilmiştir. Şekil 4.46'dan görüldüğü üzere, KS örneğinin 100 ℃'nin altındaki kütle kaybı, KS yapısındaki suyun buharlaşmasına karşılık gelmektedir (Kong ve diğ., 2014; Fu ve diğ., 2019). Yine Şekil 4.46'da KS örneği için 100 ℃'nin üzerindeki kütle kaybı, KS'nin ısıl bozunmasından kaynaklanan bir kütle kaybını ifade etmektedir. %20 kütle kaybında, KS'nin ısıl bozunma sıcaklığı 250,83 ℃ olarak belirlenmiştir. Sıcaklık artışı ile, KS örneğinin kütle kaybı %50'ye ulaştığında ısıl bozunma sıcaklığı 295,17 ℃, %60'a ulaştığında da 367,17 ℃

olarak ölçülmüştür. KS örneğinin Şekil 4.46'daki TGA eğrisinden, 600 ℃'deki kalıntı miktarı da %27,52 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, KS örneğinin kütle kaybının en fazla hangi sıcaklıkta olduğunu anlamak ve bozunma sıcaklığını belirlemek için örneğin DTG eğrisi çizilmiştir. DTG eğrisine göre, maksimum bozunma sıcaklığı 295,79 ℃ olarak tespit edilmiştir.

KS örneğinin başlangıç bozunma sıcaklığı, bitiş bozunma sıcaklığı ve maksimum bozunma sıcaklığı ölçülmüş, 700 ℃'deki kalıntı miktarı da hesaplanmıştır. KS örneğinin başlangıç bozunma sıcaklığı 214,18 ℃, bitiş bozunma sıcaklığı 336,83 ℃ ve maksimum bozunma sıcaklığı 295,79 ℃ olarak ölçülmüş olup, 700 ℃'deki kalıntı miktarı da %31,42 olarak hesaplanmıştır. KS örneğinin TGA/DTG sonuçlarının literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür (Samaranayake ve diğ., 1993; Fang ve diğ., 2002; Liu ve diğ., 2008; Peng ve diğ., 2011a, b; Fang ve diğ., 2012; Alekhina ve diğ., 2014; Peng ve She, 2014; Bukzem ve diğ., 2016; Konduri ve Fatehi, 2016; Liu ve diğ., 2018; Fu ve diğ., 2019).

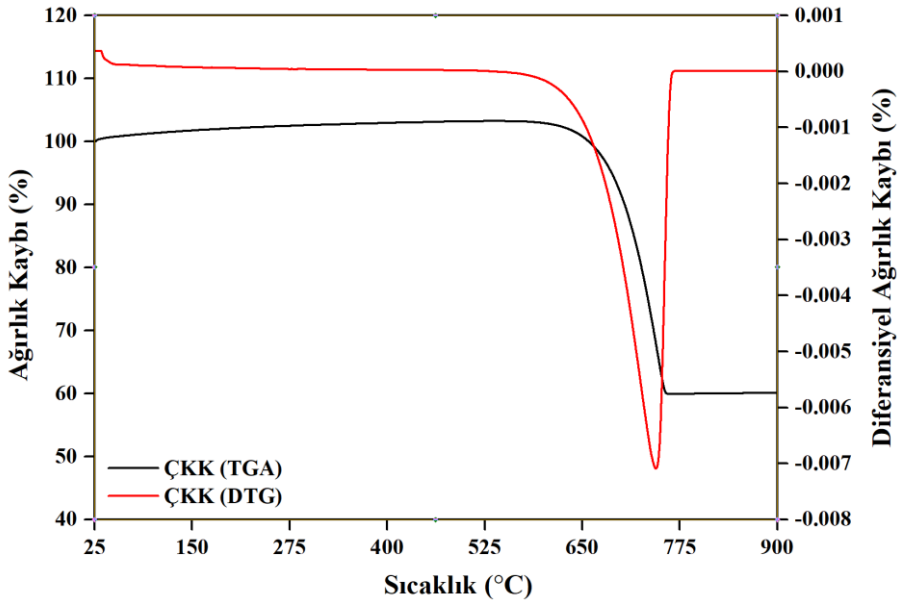


Şekil 4.46. KS örneğinin TGA ve DTG eğrileri

Çalışmada kullanılan ÇKK dolgu maddesinin ısıl bozunma testi (TGA/DTG) yapılmış, örneğin ısıl bozunma eğrisi Şekil 4.47'de TGA sonuçları da Tablo 4.14'te verilmiştir. ÇKK dolgu maddesinin 25-660 ℃ aralığındaki bozunma eğrisi incelendiğinde, örneğin kütlesinde bir artış olduğu gözlemlenmiş, bu durumun, ÇKK dolgu maddesinin oksitlenmesinin bir sonucu olduğu yorumu yapılmıştır. Şekil 4.47'de de görüleceği üzere,

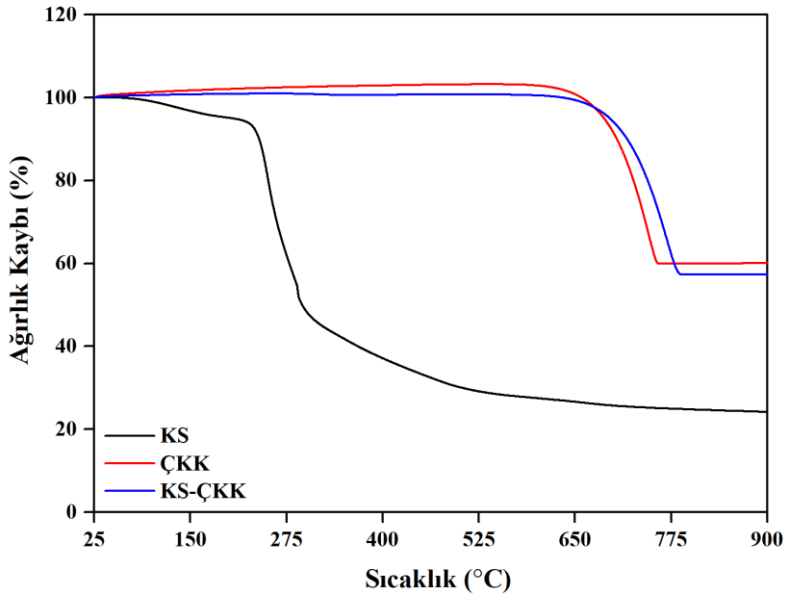
660 °C'nin üzerindeki kütle kaybı, ÇKK dolgu maddesinin ısıl bozunmasından kaynaklanan bir kütle kaybını ifade etmektedir. %10 kütle kaybında, ÇKK dolgu maddesinin ısıl bozunma sıcaklığı 704,16 °C olarak ölçülmüştür. Sıcaklık artışı ile, ÇKK dolgu maddesinin kütle kaybı %20'ye ulaştığında ısıl bozunma sıcaklığı 725,67 °C, %30'a ulaştığında da 741,13 °C olarak ölçülmüştür. Artan sıcaklık artışı ile, yaklaşık 770 °C ve sonrasında sabit bir bozunma eğrisi vermiş olup, 851 °C'deki kalıntı miktarı %60,05 olarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.47'deki TGA eğrisine göre, ÇKK dolgu maddesinin bozunma sıcaklığı 660 ile 780 °C aralığında gerçekleşmiştir. Bu sıcaklık aralığında gözlemlenen TGA eğrisi, $CaCO_3$ (ÇKK)'nın ısıl olarak bozunarak CaO'e dönüşmesi ve açığa CO_2 gazının çıkmasının bir sonucu olarak gözlemlenmiştir. ÇKK dolgu maddesinin Şekil 4.47'de verilen DTG eğrisine göre, ÇKK dolgu maddesinin başlangıç bozunma sıcaklığı, bitiş bozunma sıcaklığı ve maksimum bozunma sıcaklığı ölçülmüş, 900 °C'deki kalıntı miktarı da belirlenmiştir. ÇKK örneğinin başlangıç bozunma sıcaklığı 567,33 °C, bitiş bozunma sıcaklığı 763,83 °C ve maksimum bozunma sıcaklığı 744,33 °C olarak ölçülmüş olup, 900 °C'deki kalıntı miktarı da %60,1 olarak hesaplanmıştır. ÇKK dolgu maddesinin TGA/DTG sonuçlarının literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür (Gamelas ve diğ., 2011, Lourenço ve diğ., 2013; Gamelas ve diğ., 2014; Patowary ve diğ., 2015; Li ve diğ., 2017, Patel ve Kuperkar, 2018; Ghosh ve diğ., 2020).

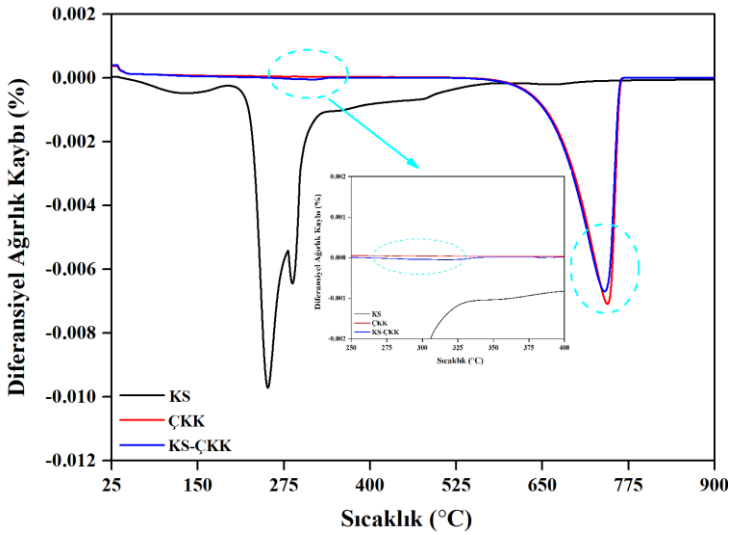


Şekil 4.47. ÇKK dolgu maddesinin TGA ve DTG eğrileri

Benzer şekilde, ÇKK ve yüzeyi KS ile işlenmiş KS-ÇKK dolgu maddelerinin ısıl bozunma testleri yapılmış, örneklerin TGA eğrileri Şekil 4.48'de, DTG eğrileri ise Şekil 4.49'da TGA analiz sonuçları da Tablo 4.14'te verilmiştir. Şekil 4.48'den de görüldüğü üzere, KS-ÇKK dolgu maddesinin, ÇKK dolgu maddesine kıyasla, KS örneğinin bozunmaya başladığı sıcaklık 182,83 ºC ile, ÇKK ve KS-ÇKK dolgu maddelerinin farklı kalıntı miktarları vermeye başladığı gözlemlenmiş, artan sıcaklık ile, ÇKK ve KKS-ÇKK dolgu maddelerindeki kalıntı miktarı da artmaya devam etmiştir. 800 °C sıcaklıkta, ÇKK ve KKS-ÇKK dolgu maddelerindeki kalıntı miktarları, sırasıyla; %61,79 ve %57,39 olarak, sıcaklık artışı ile, 900 °C'de, sırasıyla; %60,13 ve %57,31 olarak ölçülmüştür. 900 °C'de, ÇKK dolgu maddesine oranla, KS-ÇKK dolgu maddesinde, %2,82'luk bir kütle kaybı hesaplanmıştır. Bunun da KS-ÇKK dolgu maddesi yüzeyine tutunmuş KS'nin bozunmasından kaynaklandığı yorumu yapılmıştır. Şekil 4.49'dan, ÇKK ve KS-ÇKK dolgu maddelerinin DTG eğrileri incelendiğinde, KS örneğinin bozunmaya başladığı 182,83 °C ile bozunma bitiş sıcaklığı 336,83 °C arasında, KS örneğine özgü bozunma pikinin bulunduğu sıcaklık aralığında, KS-ÇKK dolgu maddesinde de ÇKK dolgu maddesinden farklı olarak bir bozunma eğrisi gözlemlenmiştir. 310 °C'de gözlemlenen bu farklılık, ÇKK ve KS-ÇKK dolgu maddelerinin kalıntı miktarına da yansımış olup, sırasıyla; %102,64 ve %100,85 olarak ölçülmüş (%1,79'luk kütle kaybı farkı), ÇKK dolgu maddesi yüzeyine KS'nin tutunduğu ve kendine özgü bozunma sıcaklığı aralığında da karakteristik bozunma piki vermesinin bir sonucu olduğu yorumu yapılmıştır.



Şekil 4.48. ÇKK ve KS-ÇKK dolgu maddelerinin TGA eğrileri



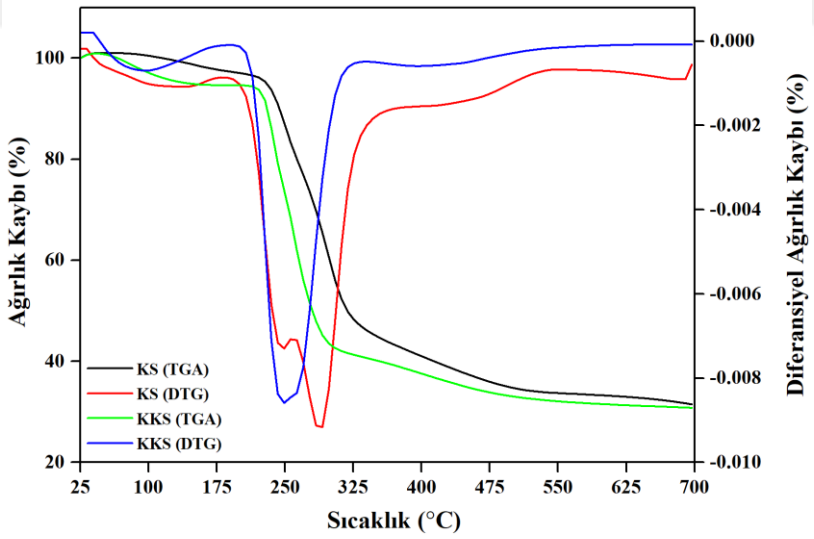
Şekil 4.49. ÇKK ve KS-ÇKK dolgu maddelerinin DTG eğrileri

Tablo 4.14. ÇKK ve KS-ÇKK dolgu maddelerinin TGA bozunma değerleri

Örnek	Bozunma Sıcaklığı, °C (Başlangıç)	Bozunma Sıcaklığı, °C (Bitiş)	Bozunma Sıcaklığı, °C (Maksimum)	Kalıntı Miktarı, % (900 °C)
ÇKK	567,33	763,83	744,33	60,13
KS-ÇKK	579,33	789,53	740,17	57,31

Deneysel çalışmalarda kullanılan KS, KKS, ÇKK ve KKS-ÇKK örneklerinin TGA/DTG analizleri yapılmış, örneklerin ısıl bozunma eğrileri Şekil 4.50, 4.51 ve 4.52'de TGA analiz sonuçları da Tablo 4.15 ve 4.16'da verilmiştir. Şekil 4.50'den görüldüğü üzere, KS ve KKS örneklerinin 100 °C'nin altındaki kütle kaybı, örnek içerisindeki suyun buharlaşmasına karşılık gelmektedir. Yine Şekil 4.50'de KS ve KKS örnekleri için 100 °C'nin üzerindeki kütle kaybı, örneklerin ısıl bozunmasından kaynaklanan bir kütle kaybını ifade etmektedir. %10 kütle kaybında, KS ve KKS örneklerinin ısıl bozunma sıcaklıkları, sırasıyla; 238,54 °C ve 226,28 °C olarak ölçülmüştür. Sıcaklık artışı ile, KS ve KKS örneklerinin kütle kaybı %20'ye ulaştığında, termal bozunma sıcaklıkları, sırasıyla; 263,34 °C ve 244,67 °C, %50'ye ulaştığında da sırasıyla; 312,68 °C ve 280,12 °C olarak ölçülmüştür. KS ve KKS örneklerinin Şekil 4.50'deki TGA eğrisinden, 600 °C'deki kalıntı miktarı da sırasıyla; %33,25 ve %31,52 olarak hesaplanmıştır. KS ve KKS örneklerinin Şekil 4.50'de verilen DTG eğrilerine ve Tablo 4.15'te gösterildiği gibi, KS ve KKS örneklerinin başlangıç bozunma sıcaklıkları, bitiş bozunma sıcaklıkları ve maksimum bozunma sıcaklıkları ölçülmüş, 700 °C'deki kalıntı miktarı da hesaplanmıştır.

KS ve KKS örneklerinin başlangıç bozunma sıcaklıkları, sırasıyla; 214,18 ℃ ve 207,25 ℃, bitiş bozunma sıcaklıkları, sırasıyla; 368,21 ℃ ve 326,28 ℃ ve maksimum bozunma sıcaklıkları, sırasıyla; 295,79 ℃ ve 258,86 ℃ olarak ölçülmüş olup, 700 ℃'deki kalıntı miktarı da sırasıyla; %31,44 ve %30,77 olarak hesaplanmıştır. KS ve KKS örneklerinin 700 ℃'deki kalıntı miktarı karşılaştırıldığında, KKS'nin kalıntı miktarının KS'den daha az olduğu, bu durumun, KKS yapısında yer alan katyonik grupların ısıl stabilitelerinin, KS'den daha düşük olmasından kaynaklandığı görülmüştür. Benzer durum, Tablo 4.15'te verilen KS ve KKS örneklerinin maksimum bozunma sıcakları kıyaslandığında, KKS'nin daha düşük bir maksimum bozunma sıcaklığına sahip olduğu, bu durumun, kalıntı miktarlarında gözlemlendiği gibi, KKS yapısındaki katyonik grupların varlığından kaynaklandığı, ısıl stabilitesinin, KS'ye oranla daha düşük olmasından kaynaklandığı ve KS'nin katyonikleştirilmesinin bir sonucu olarak, KKS yapısının değişmesinden kaynaklandığı görülmüştür (Kong ve diğ., 2014). KS ve KKS örneklerinin TGA/DTG sonuçlarının literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür (Fang ve diğ., 2002; Petzold ve diğ., 2006a; Liu ve diğ., 2008; 2011a, b; Fang ve diğ., 2012; Alekhina ve diğ., 2014; Peng ve She, 2014; Baniasad ve diğ., 2016; 2016; Liu ve diğ., 2018; Fu ve diğ., 2019).

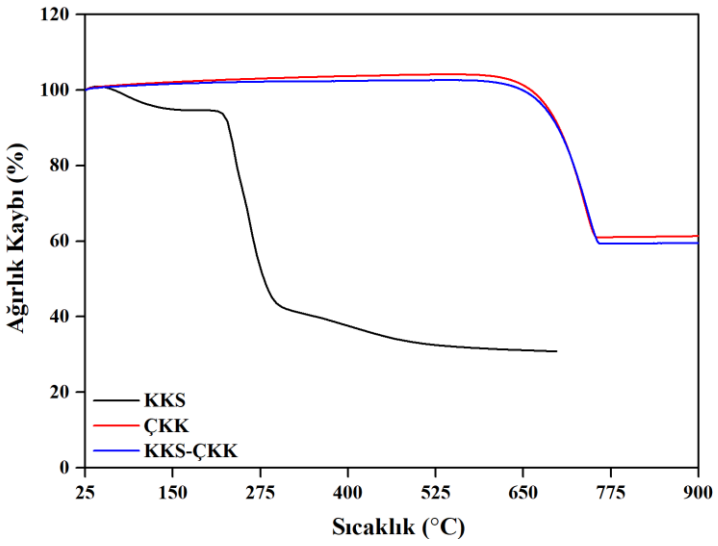


Şekil 4.50. KS ve KKS örneklerinin TGA ve DTG eğrileri

Tablo 4.15. KS ve KKS örneklerinin TGA bozunma değerleri

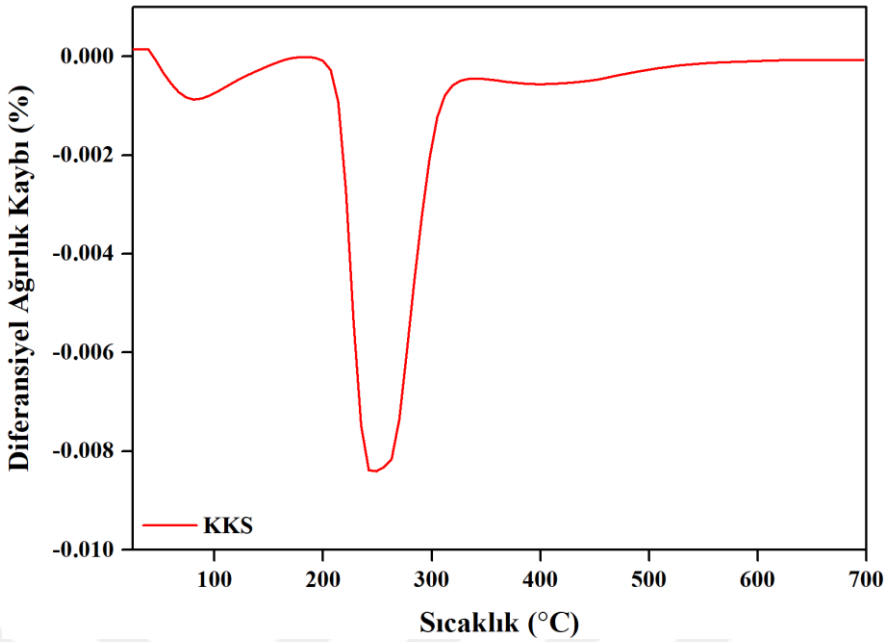
Örnek	Bozunma Sıcaklığı, ℃ (Başlangıç)	Bozunma Sıcaklığı, ℃ (Bitiş)	Bozunma Sıcaklığı, ℃ (Maksimum)	Kalıntı Miktarı, % (700 ℃)
KS	214,18	368,21	295,79	31,44
KKS	207,25	326,28	258,86	30,77

Benzer şekilde, ÇKK ve yüzeyi KKS ile işlenmiş KKS-ÇKK dolgu maddelerinin ısıl bozunma testleri yapılmış, örneklerin TGA eğrileri Şekil 4.51'de DTG eğrileri Şekil 4.52'de TGA sonuçları da Tablo 4.16'da verilmiştir. Şekil 4.51'den de görüleceği üzere, KKS-ÇKK dolgu maddesinin, ÇKK dolgu maddesine kıyasla, KKS örneğinin bozunmaya başladığı 207,25 ºC'de, ÇKK ve KKS-ÇKK dolgu maddelerinin farklı kalıntı miktarları vermeye başladığı gözlemlenmiştir. Artan sıcaklık ile, ÇKK ve KKS-ÇKK dolgu maddelerindeki kalıntı miktarı da artmaya devam etmiştir. 800 ºC sıcaklıkta, ÇKK ve KKS-ÇKK dolgu maddelerindeki kalıntı miktarları, sırasıyla; %61,33 ve %59,39, sıcaklık artışı ile, 900 ºC'de, sırasıyla; %61,12 ve %59,34 olarak hesaplanmıştır. 900 ºC'de, ÇKK dolgu maddesine oranla, KKS-ÇKK dolgu maddesinde, %1,99'luk bir kütle kaybı hesaplanmış, bunun da KKS-ÇKK dolgu maddesi yüzeyine tutunmuş KKS'nin bozunmasından kaynaklandığı yorumu yapılmıştır. Şekil 4.52a'dan, KKS'nin, 4.52b'den de ÇKK ve KKS-ÇKK dolgu maddelerinin DTG eğrileri incelendiğinde, KKS örneğinin bozunmaya başladığı sıcaklık 207,25 ºC ile bozunma bitiş sıcaklığı 326,18 ºC arasında, KKS örneğine özgü bozunma pikinin bulunduğu sıcaklık aralığında, KKS-ÇKK dolgu maddesinde de ÇKK dolgu maddesinden farklı olarak bir bozunma eğrisi gözlemlenmiştir. 302,83 ºC'de gözlemlenen bu farklılık, ÇKK ve KKS-ÇKK dolgu maddelerinin kalıntı miktarına da yansımış olup, sırasıyla; %103,19 ve %102,23 olarak ölçülmüştür (%0,96'lık kütle kaybı farkı). ÇKK dolgu maddesi yüzeyine KKS'nin tutunduğu ve kendine özgü bozunma sıcaklığı aralığında da karakteristik bozunma piki vermesinin bir sonucu olduğu yorumu yapılmıştır.

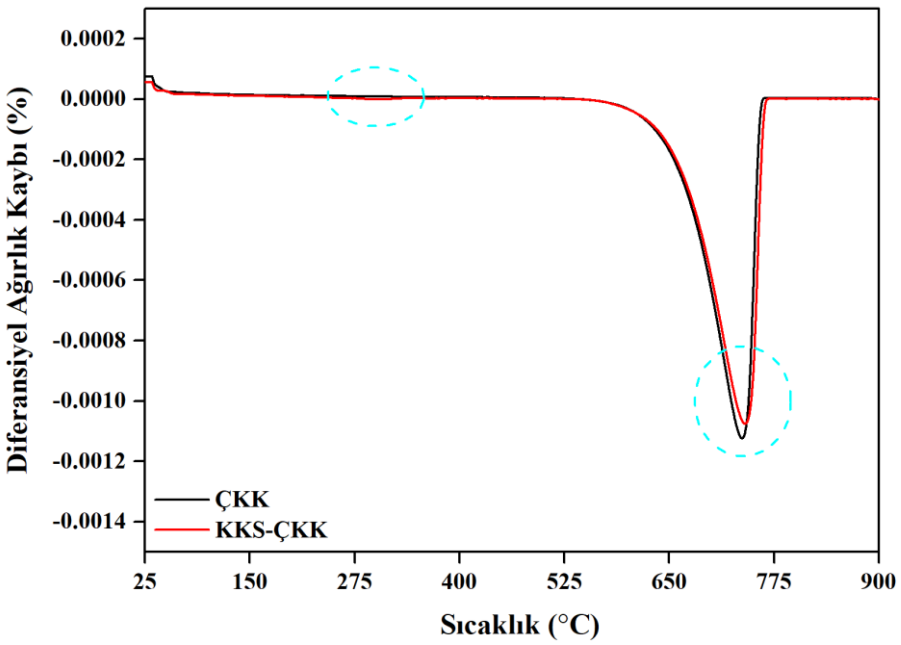


Şekil 4.51. KKS, ÇKK ve KKS-ÇKK örneklerinin TGA eğrileri

(a)



(b)



Şekil 4.52. KKS (a), ÇKK (b) ve KKS-ÇKK (b) örneklerinin DTG eğrileri

Tablo 4.16. ÇKK ve KKS-ÇKK dolgu maddelerinin TGA bozunma değerleri

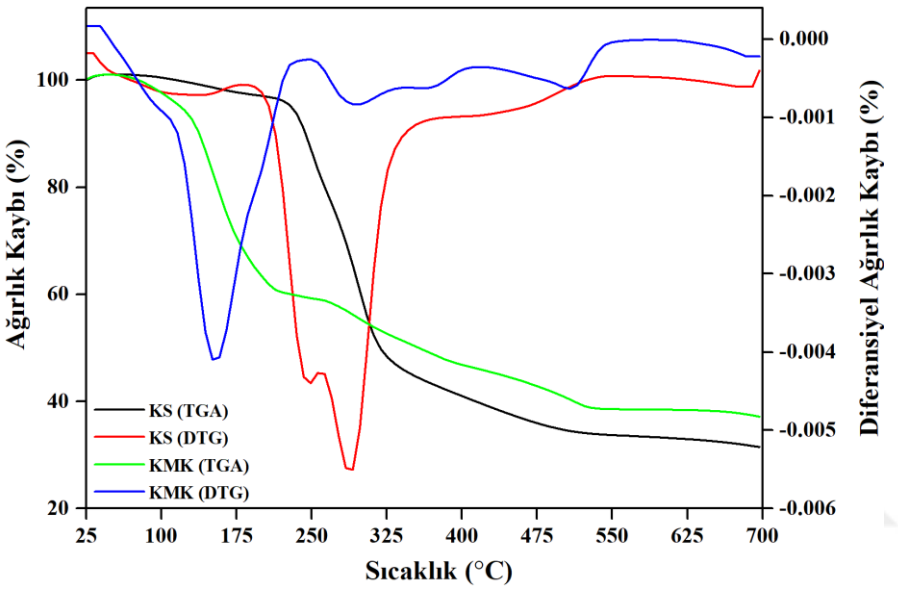
Örnek	Bozunma Sıcaklığı, °C (Başlangıç)	Bozunma Sıcaklığı, °C (Bitiş)	Bozunma Sıcaklığı, °C (Maksimum)	Kalıntı Miktarı, % (900 °C)
ÇKK	657,83	766,32	737,13	61,33
KKS-ÇKK	656,84	764,83	740,61	59,34

Deneysel çalışmalarda kullanılan KS, KMK, ÇKK ve KMK-ÇKK örneklerinin TGA/DTG testleri yapılmış, örneklerin ısıl bozunma eğrileri Şekil 4.53, 4.54 ve 4.55'te TGA sonuçları da Tablo 4.17 ve 4.18'de verilmiştir. Şekil 4.53'ten de görüldüğü üzere, KS ve KMK örneklerinin 100 ℃'nin altındaki kütle kaybı, örnek içerisindeki suyun buharlaşmasına karşılık gelmektedir. Yine Şekil 4.53'te, KS ve KMK örnekleri için 100 ℃'nin üzerindeki kütle kaybı, örneklerin ısıl bozunmasından kaynaklanan bir kütle kaybını ifade etmektedir. %10 kütle kaybında, KS ve KMK örneklerinin termal bozunma sıcaklıkları, sırasıyla; 243,58 ℃ ve 145,23 ℃ olarak ölçülmüştür. KS ve KMK örneklerinin Şekil 4.53'teki TGA eğrisinden, 600 ℃'deki kalıntı miktarı da sırasıyla; %33,26 ve %53,82 olarak hesaplanmıştır.

KS ve KMK örneklerinin Şekil 4.53'te verilen DTG eğrilerine göre, maksimum bozunma sıcaklıkları, sırasıyla; 295,79 ℃ ve 153,01 ℃ olarak tespit edilmiştir. Tablo 4.17'de gösterildiği gibi, KS ve KMK örneklerinin başlangıç bozunma sıcaklıkları, sırasıyla; 214,18 ℃ ve 186,62 ℃, bitiş bozunma sıcaklıkları, sırasıyla; 368,21 ℃ ve 256,47 ℃ ve maksimum bozunma sıcaklıkları, sırasıyla; 295,79 ℃ ve 153,01 ℃ olarak ölçülmüş olup, 700 ℃'deki kalıntı miktarı da sırasıyla; %31,44 ve %52,75 olarak hesaplanmıştır. Tablo 4.17'de verilen, KS ve KMK örneklerinin maksimum bozunma sıcaklıkları karşılaştırıldığında, KMK'nın KS'den daha düşük bir sıcaklık değerinde (153,01 ℃) bozunduğu görülmektedir. Bu durum, KS'den farklı olarak, KMK yapısındaki karboksimetil gruplarının düşük sıcaklıklarda yapıdan ayrılmasının bir sonucu olarak gözlemlenmiştir (Liu ve diğ., 2018). Ayrıca, KS'nin karboksimetilizasyonu sonrası KKS örneğinin, 186,62 ℃ ve 256,47 ℃ sıcaklıkları arasında düşük bir ısıl kararlılık gözlemlenmesi, KKS yapısının kimyasal bir modifikasyona maruz kaldığını, bunun da karboksimetil grupların bozunmasından ileri geldiği yorumlanmaktadır (Petzold ve diğ., 2006b; Nada ve Hassas, 2006; Peng ve diğ., 2012; Alekhina ve diğ., 2014; Simkovic ve diğ., 2014; Baniasad ve diğ., 2016).

KS ve KMK örneklerinin 700 ℃'deki kalıntı miktarı karşılaştırıldığında, KMK'nın kalıntı miktarının KS'den daha fazla olduğu, bu durumun, KMK yapısında yer alan kuaterner amonyum grupların ısıl kararlılıklarının, KS'den daha yüksek olmasından kaynaklandığı görülmüştür. Bir diğer farklılık ise, Tablo 4.17'de verilen KS ve KMK örneklerinin maksimum bozunma sıcakları kıyaslandığında görülmektedir. KMK'nın

daha düşük bir maksimum bozunma sıcaklığına sahip olduğu, bunun, yapısındaki kuaterner amonyum grupların ısıl kararlılığının, KS'ye oranla daha düşük bir değere sahip olmasından kaynaklandığı, KS'nin karboksimetilizasyonu ile KMK yapısının değişmesinin bir sonucu olduğu yorumu yapılmıştır. KS ve KMK örneklerinin TGA/DTG sonuçlarının literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür (Samaranayake ve diğ., 1993; Fang ve diğ., 2002; Petzold ve diğ., 2006a; Liu ve diğ., 2008; Peng ve diğ., 2011a, b; Fang ve diğ., 2012; Peng ve She, 2014; Bukzem ve diğ., 2016; Konduri ve Fatehi, 2016).



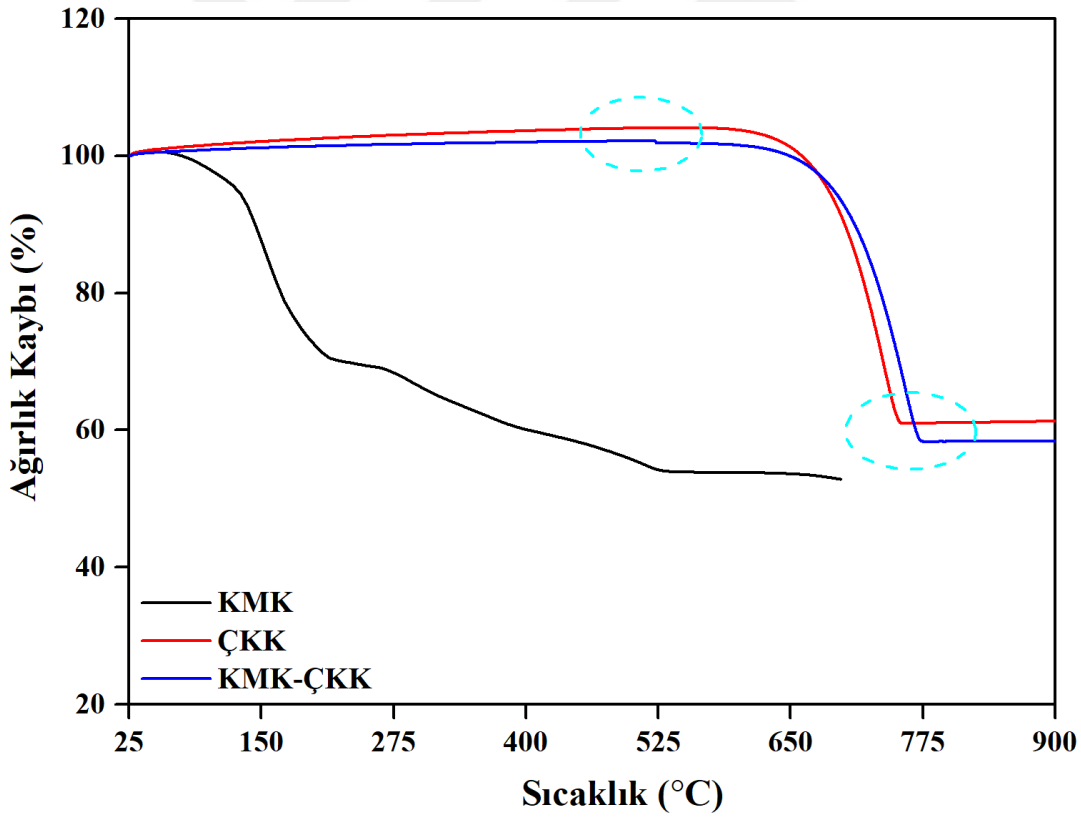
Şekil 4.53. KS ve KMK örneklerinin TGA ve DTG eğrileri

Tablo 4.17. KS ve KMK örneklerinin TGA bozunma değerleri

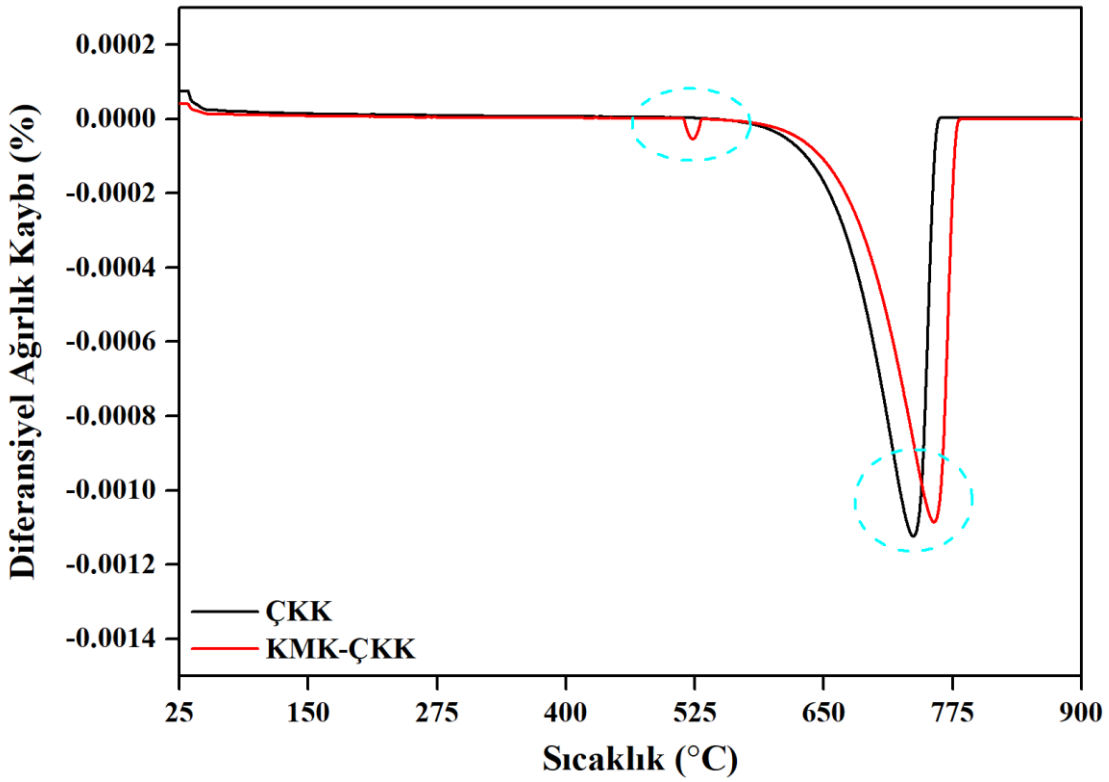
Örnek	Bozunma Sıcaklığı, °C (Başlangıç)	Bozunma Sıcaklığı, °C (Bitiş)	Bozunma Sıcaklığı, °C (Maksimum)	Kalıntı Miktarı, % (700 °C)
KS	214,18	368,21	295,79	31,44
KMK	186,62	256,47	153,01	52,75

Benzer şekilde, ÇKK ve yüzeyi KMK ile işlenmiş KMK-ÇKK dolgu maddelerinin ısıl bozunma testleri yapılmış, örneklerin TGA eğrileri Şekil 4.54'te, DTG eğrileri Şekil 4.55'te, TGA sonuçları da Tablo 4.18'de verilmiştir. Şekil 4.54'ten de görüldüğü üzere, KMK-ÇKK dolgu maddesinin, ÇKK dolgu maddesine kıyasla, KMK örneğinin bozunmaya başladığı sıcaklık 186,62 ºC ile, ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerinin farklı kalıntı miktarları vermeye başladığı gözlemlenmiş, artan sıcaklık ile, ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerindeki kalıntı miktarı da artmaya devam etmiştir. 800 °C

sıcaklıkta, ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerindeki kalıntı miktarları, sırasıyla; %61,33 ve %58,39 olarak, sıcaklık artışı ile, 900 ℃'de, sırasıyla; %61,12 ve %58,37 olarak ölçülmüştür. 900 ℃'de, ÇKK dolgu maddesine oranla, KMK-ÇKK dolgu maddesinde, %2,96'lık bir kütle kaybı artışı hesaplanmış, bunun da KMK-ÇKK dolgu maddesi yüzeyine tutunmuş KMK'nın bozunmasından kaynaklandığı yorumu yapılmıştır. Şekil 4.55'ten, ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerinin DTG eğrileri incelendiğinde, 525,5 ℃'de, KMK'nın Şekil 4.55'teki aynı sıcaklık değerinde benzer DTG eğrisi verdiği, bu durumun, ÇKK yüzeyine KMK yapısının tutunmasının bir sonucu olarak gözlemlendiği yorumu yapılmıştır. Yine aynı sıcaklık değeri 525 ℃'de, ÇKK ile KMK-ÇKK dolgu maddelerinin kalıntı miktarları arasındaki farklılık, sırasıyla; %104,12 ve %101,85 olarak ölçülmüş olup, %2,27'lik kütle kaybı farkı görülmüştür. Bu durumun, KMK'nın KMK-ÇKK dolgu maddesi yüzeyine tutunmasının bir sonucu olarak gözlemlendiği ifade edilmektedir.



Şekil 4.54. KMK, ÇKK VE KMK-ÇKK örneklerinin TGA eğrileri



Şekil 4.55. KMK, ÇKK ve KMK-ÇKK örneklerinin DTG eğrileri

Tablo 4.18. ÇKK ve KMS-ÇKK dolgu maddelerinin TGA bozunma değerleri

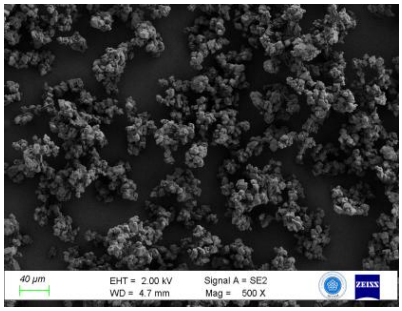
Örnek	Bozunma Sıcaklığı, °C (Başlangıç)	Bozunma Sıcaklığı, °C (Bitiş)	Bozunma Sıcaklığı, °C (Maksimum)	Kalıntı Miktarı, % (900 °C)
ÇKK	657,83	766,32	737,13	61,33
KMK-ÇKK	650,83	757,62	776,51	58,37

4.7. ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK ile Dolgu Maddesi Katkılı Kâğıt Örneklerinin FE-SEM ve EDS Analizleri

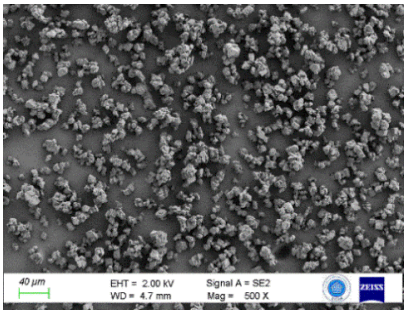
4.7.1. ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK, KMK-ÇKK'nın FE-SEM Görüntüleri

Kâğıt hamuru içerisinde artan dolgu maddesi oranı ile kâğıdın yüzey morfolojisindeki değişimi anlamak ve arasındaki ilişkiyi incelemek üzere; öncelikle ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerinin yüzey morfolojileri incelenmiş olup, FE-SEM görüntüleri, sırasıyla; Şekil 4.56, 4.57 ve 4.58'de verilmiştir.

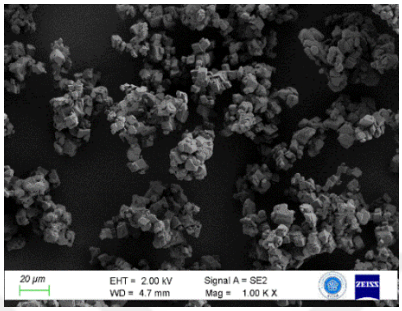
(a-1)



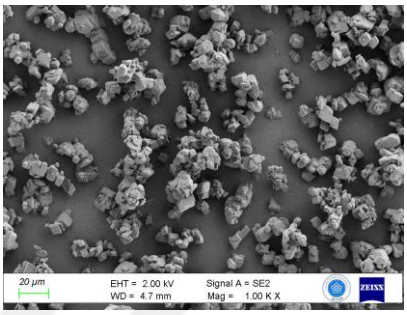
(a-2)



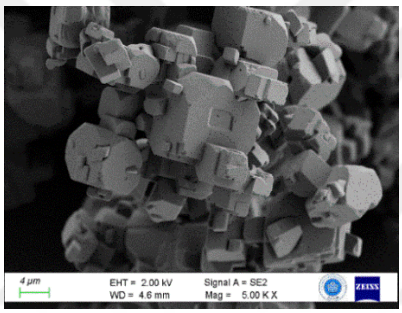
(b-1)



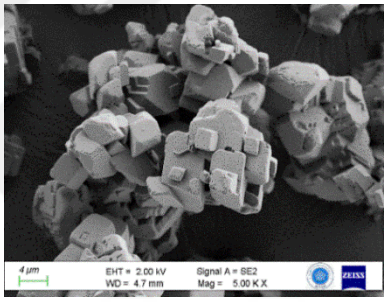
(b-2)



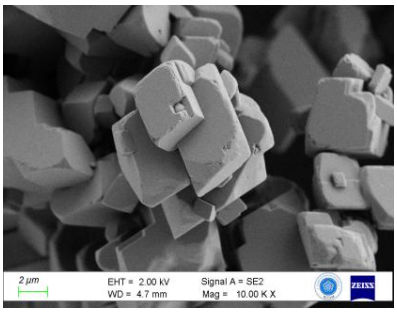
(c-1)



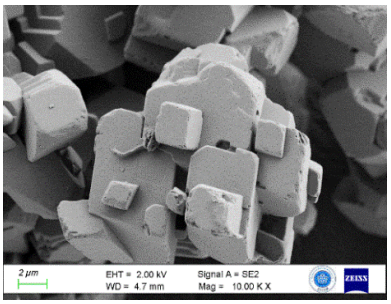
(c-2)



(d-1)

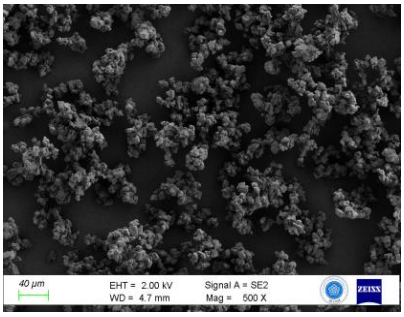


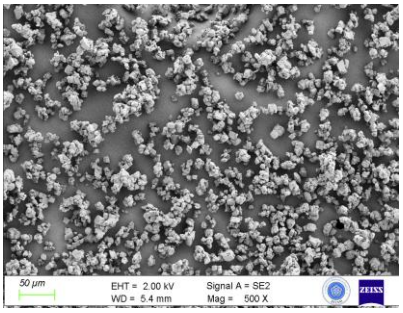
(d-2)



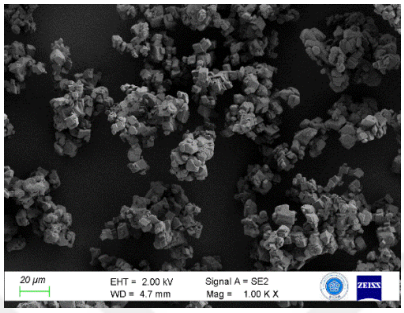
Şekil 4.56. ÇKK ve KS-ÇKK dolgu maddelerinin farklı yakınlaştırma ölçeklerinde (a-1, 2; 0,5 K, b-1, 2; 1 K, c-1, 2; 5 K; d-1, 2: 10 K) FE-SEM görüntüleri

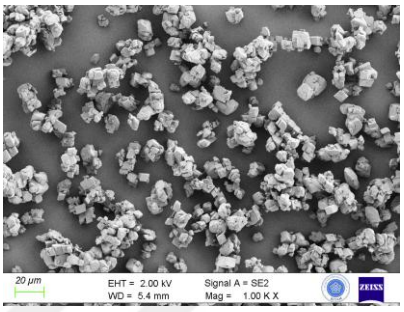
(a-1) (a-2)



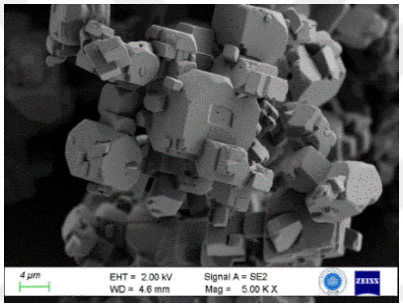


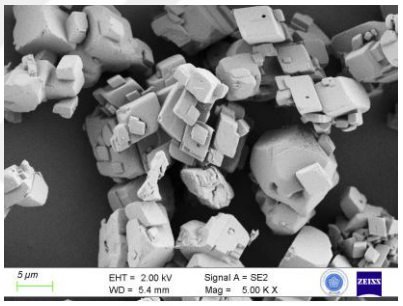
(b-1) (b-2)



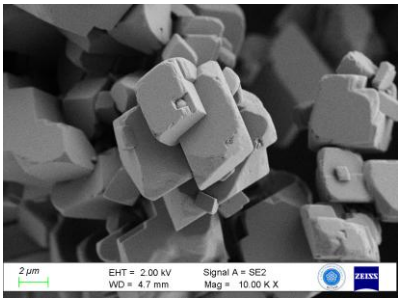


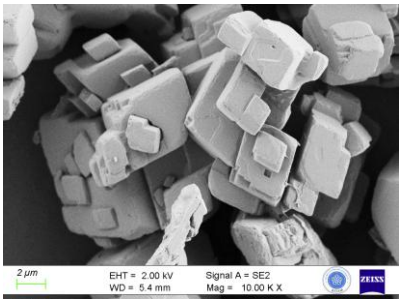
(c-1) (c-2)





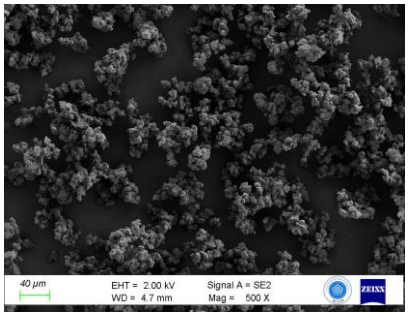
(d-1) (d-2)

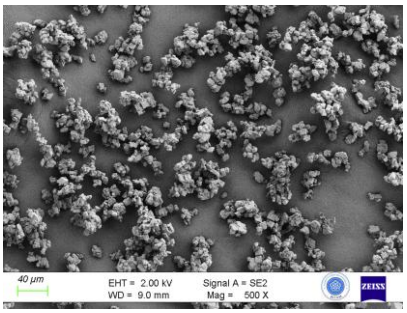




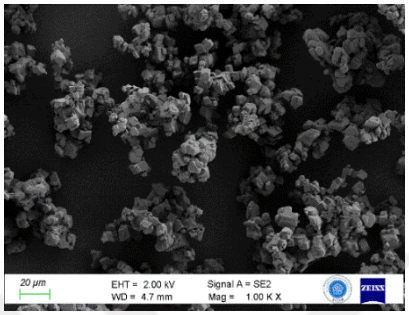
Şekil 4.57. ÇKK ve KKS-ÇKK dolgu maddelerinin farklı yakınlaştırma ölçeklerinde (a-1, 2; 0,5 K, b-1, 2; 1 K, c-1, 2; 5 K; d-1, 2: 10 K) FE-SEM görüntüleri

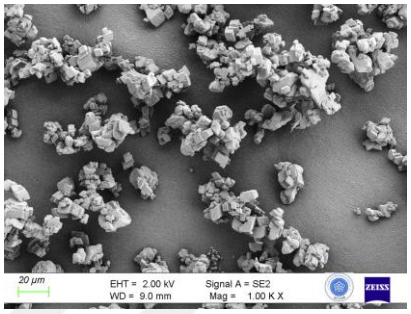
(a-1) (a-2)



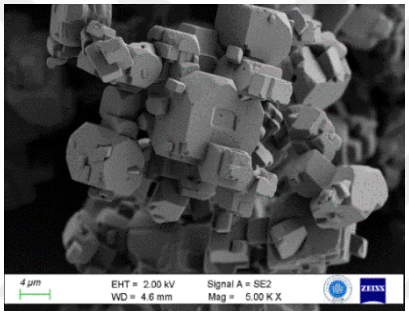


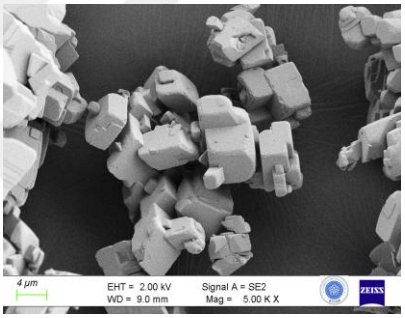
(b-1) (b-2)



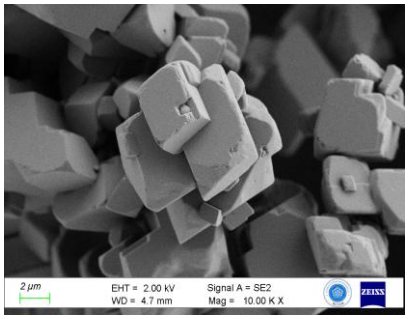


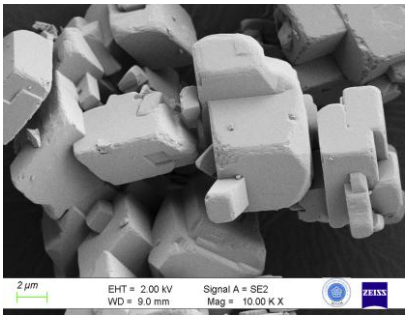
(c-1) (c-2)





(d-1) (d-2)





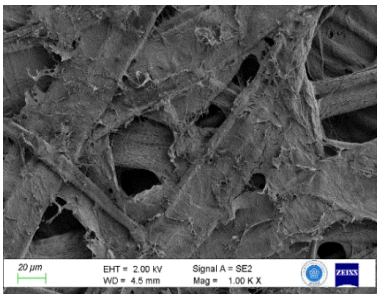
Şekil 4.58. ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerinin farklı yakınlaştırma ölçeklerinde (a-1, 2; 0,5 K, b-1, 2; 1 K, c-1, 2; 5 K; d-1, 2: 10 K) FE-SEM görüntüleri

4.7.2. Katkısız ve ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK, KMK-ÇKK Katkılı Kâğıt Örneklerinin FE-SEM Görüntüleri

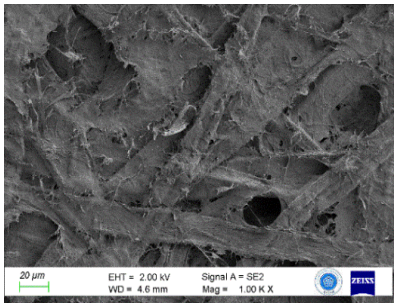
Katkısız (sadece selüloz içeren) ve farklı oranlarda (%1 ile %20 arası) ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin FE-SEM görüntüleri Şekil 4.59'da farklı yakınlaştırma oranlarında (0,5, 5 ve 10 K) çekilmiş FE-SEM görüntüleri de Ek-D'de, verilmiştir. Benzer şekilde, ÇKK ve KS-ÇKK katkılı kâğıt örnekleri için FE-SEM görüntüleri Şekil 4.60'da, farklı yakınlaştırma oranlarında (0,5, 5 ve 10 K) çekilmiş FE-SEM görüntüleri de Ek-D'de, ÇKK ve KKS-ÇKK katkılı kâğıt örnekleri için FE-SEM görüntüleri Şekil 4.61'de, farklı yakınlaştırma oranlarında (0,5, 5 ve 10 K) çekilmiş FE-SEM görüntüleri de Ek-E'de ve ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örnekleri için FE-SEM görüntüleri Şekil 4.62'de, farklı yakınlaştırma oranlarında (0,5, 5 ve 10 K) çekilmiş FE-SEM görüntüleri Ek-F'de sunulmuştur.

Şekil 4.59 ile 4.62 arasındaki, ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK, KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin FE-SEM görüntüleri birbiri ile karşılaştırıldığında, ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin, selüloz lifleri arasında yer aldığı fakat genel olarak belirli alanlarda kümelenerek yeteri kadar boşlukları dolduramadığı belirlenmiştir. Ayrıca ÇKK katkılı örneklerin SEM görüntülerinde daha fazla boşluk bulunduğu belirlenmiştir. Yüzeyi işlenmiş KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddeleri katkılı kâğıt örneklerinin SEM mikrograflarında ise YİÇKK maddelerinin selüloz liflerine daha iyi dağıldığı ve boşlukları doldurduğu gözlemlenmiştir (Deng ve diğ., 2010; Shen ve diğ., 2010a, b; Xie ve diğ., 2016; Mousavipazhouh ve diğ., 2018).

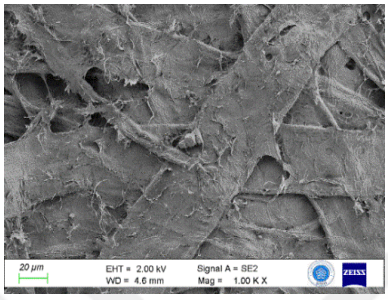
(a)



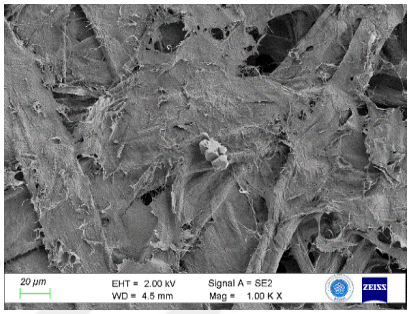
(b)



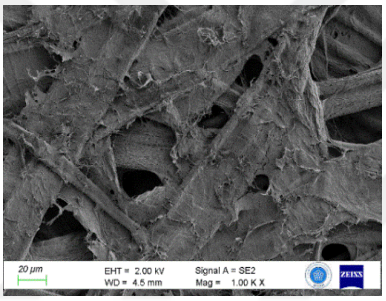
(c)



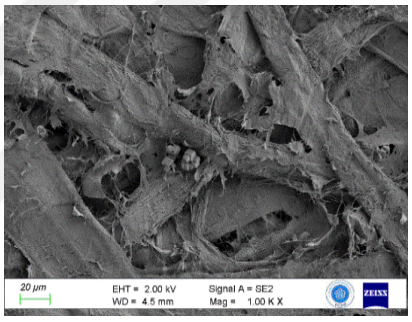
(d)



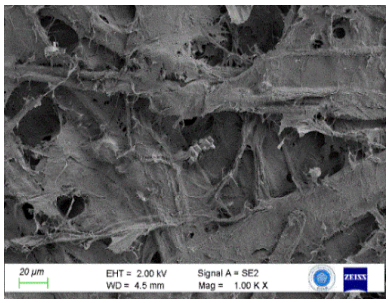
(e)



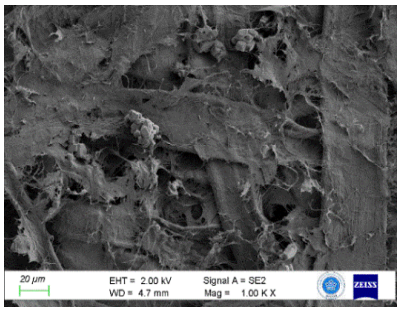
(f)



(g)

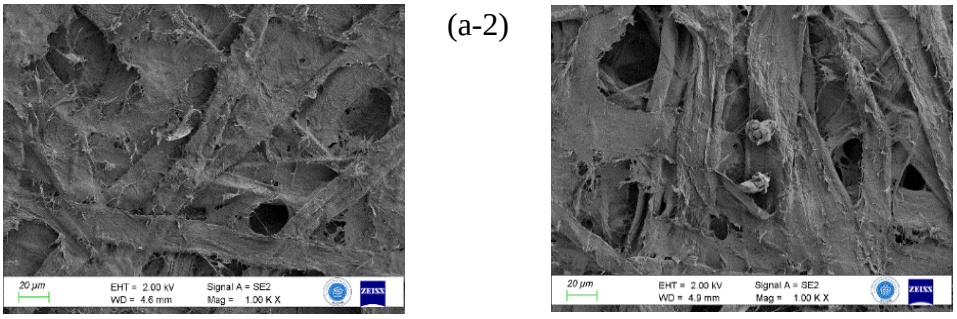


(h)

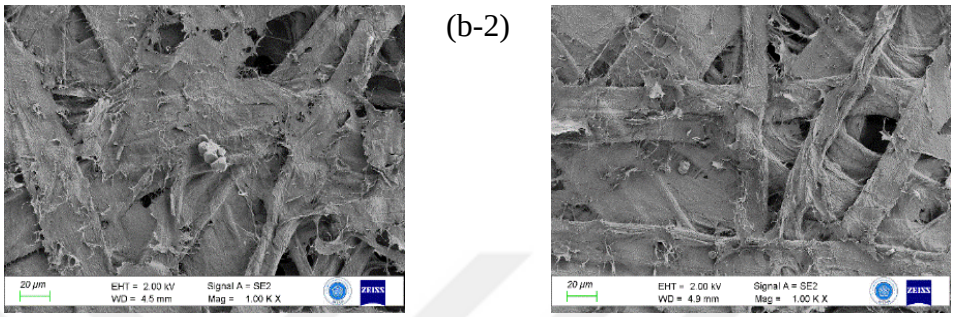


Şekil 4.59. Katkısız (a) ve farklı oranlarda (b; %1, c; %4, d; %5, e; %7, f; %10, g; %15, h; %20) ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin FE-SEM (1 K) görüntüleri

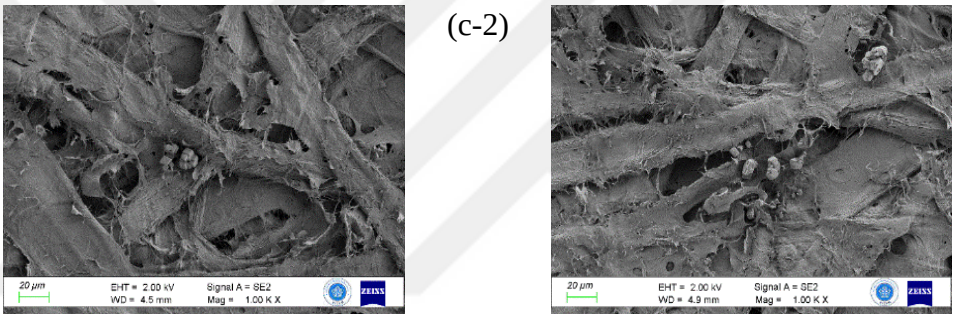
(a-1) (a-2)



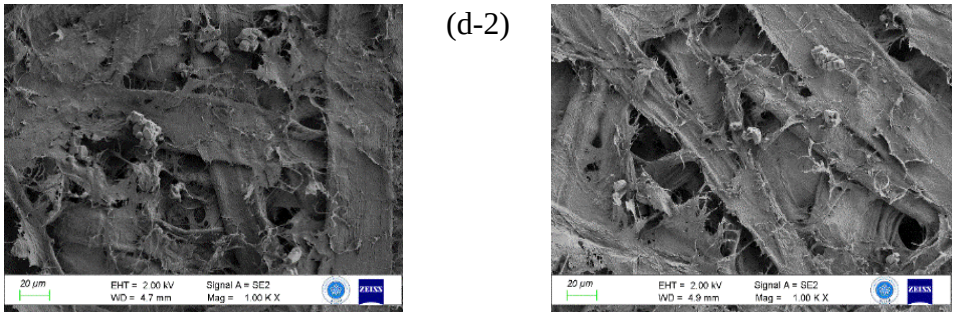
(b-1) (b-2)



(c-1) (c-2)

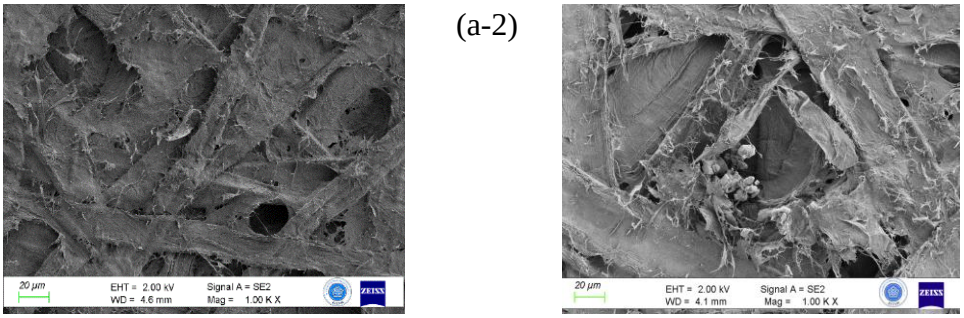


(d-1) (d-2)

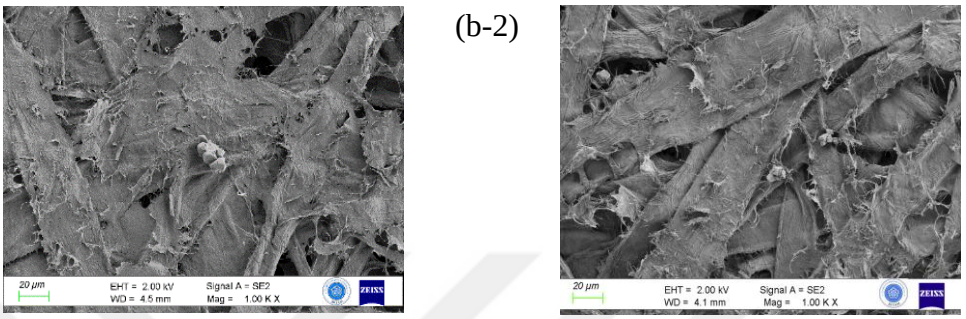


Şekil 4.60. Farklı oranlarda ÇKK ve KS-ÇKK (ÇKK ve KS-ÇKK için sırasıyla; a-1,2; %1, b-1,2; %5, c-1,2; %10, d-1,2; %20) katkılı kâğıt örneklerinin FE-SEM (1 K) görüntüleri

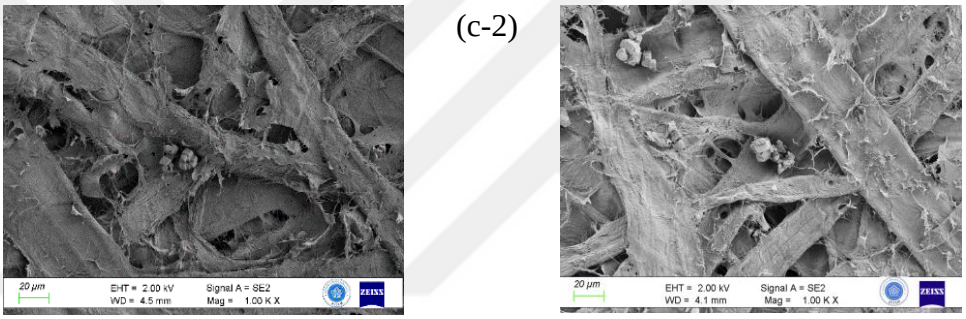
(a-1) (a-2)



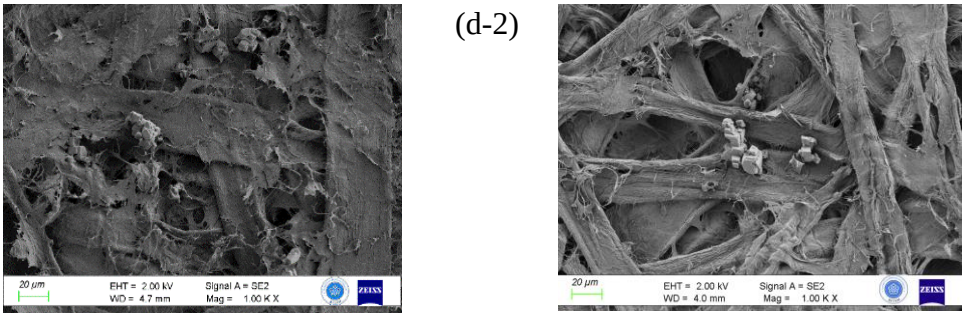
(b-1) (b-2)



(c-1) (c-2)



(d-1) (d-2)



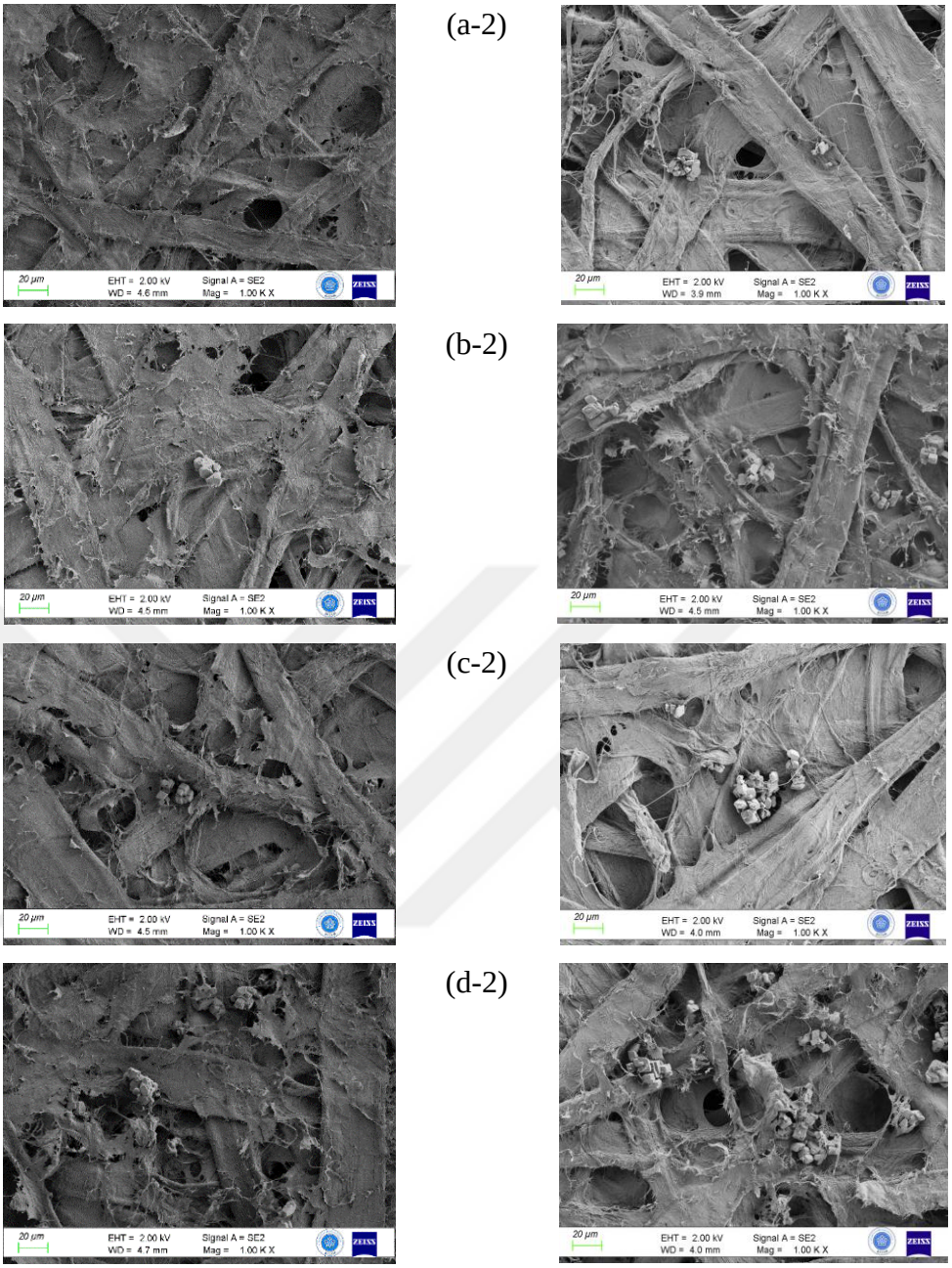
Şekil 4.61. Farklı oranlarda ÇKK ve KKS-ÇKK (ÇKK ve KKS-ÇKK için sırasıyla; a-1,2; %1, b-1,2; %5, c-1,2; %10, d-1,2; %20) katkılı kâğıt örneklerinin FE-SEM (1 K) görüntüleri

(a-1) (a-2)

(b-1) (b-2)

(c-1) (c-2)

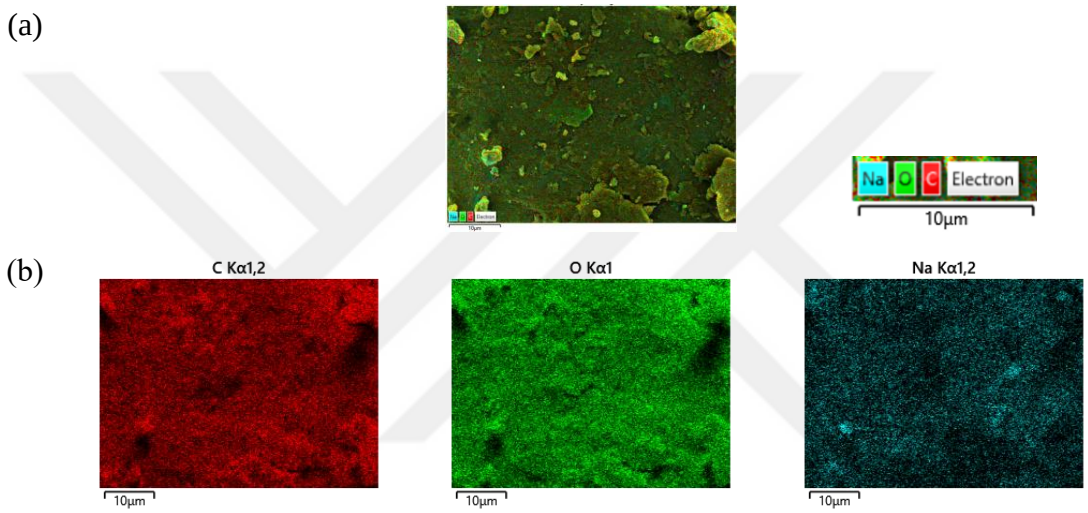
(d-1) (d-2)



Şekil 4.62. Farklı oranlarda ÇKK ve KMK-ÇKK (ÇKK ve KMK-ÇKK için sırasıyla; a-1,2; %1, b-1,2; %5, c-1,2; %10, d-1,2; %20) katkılı kâğıt örneklerinin FE-SEM (1 K) görüntüleri

4.7.3. KS, KKS ve KMK'nın EDS Analizi

KS, KKS ve KMK'nın yüzeyindeki, C, O ve Na elementlerine ait elementel değişimleri incelemek amacıyla, örnek yüzeylerinden EDS taramaları yapılmış, EDS tarama görüntüleri Şekil 4.63'te verilmiş olup, malzeme yüzeyinden taranan ağırlıkça elementel analiz sonuçları da Tablo 4.19'da özetlemiştir. Tablo 4.19'dan da görüleceği üzere, KS yüzeyinden taranan C, O ve Na elementlerine ait elementçe ağırlık bileşimleri, KS'nin molekül yapısındaki elementler ile uyumlu olduğu literatür ile karşılaştırmalı olarak doğrulanmaktadır.



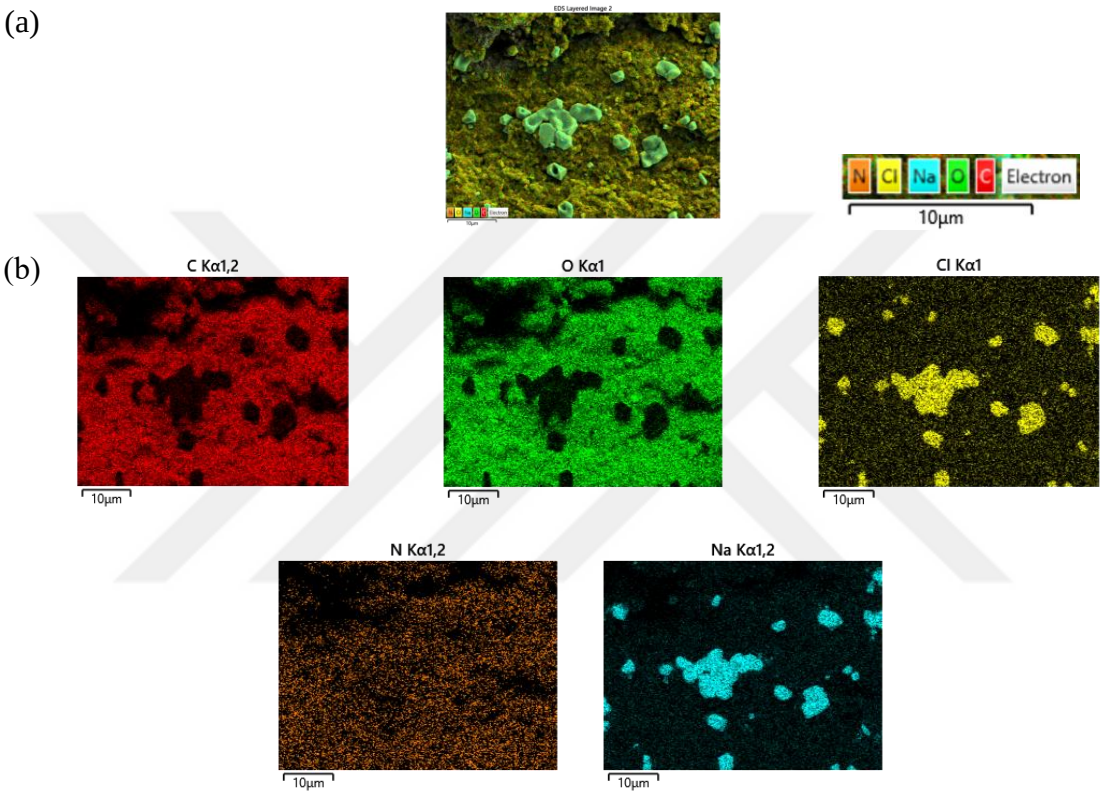
Şekil 4.63. KS yüzeyi genel elementel (a) ve C, O ve Na elementlerine ait EDS tarama görüntüleri (b)

Tablo 4.19. KS yüzeyine ait EDS taraması ağırlıkça elementel değişimi

Örnek	Element, ağırlıkça %			Toplam
	Karbon (C)	Oksijen (O)	Sodyum (Na)	
KS	54,1	41,2	4,7	100,0

KKS yüzeyindeki C, O, Cl, N ve Na elementlerine ait elementel değişimleri incelemek amacıyla, örnek yüzeylerinden EDS taramaları yapılmış, EDS tarama görüntüleri Şekil 4.64'te verilmiş olup, malzeme yüzeyinden taranan ağırlıkça elementel analiz sonuçları da Tablo 4.20'de özetlemiştir. Tablo 4.20'dan da görüleceği üzere, Şekil 4.19'da verilen KS'nin yüzeyine ait EDS tarama görüntülerinde elde edilen elementlerden farklı olarak, KKS yüzeyinde, Cl, N ve Na elementleri gözlemlenmiştir. KS'nin katyonikleştirilmesi işleminde kullanılan, Sodyum Hidroksit (NaOH) / 3-Kloro-2-hidroksipropil

trimetilamonyum klorür (CHMAC) bileşikleri yapısında bulunan Na, Cl ve N elementlerinin KKS yüzey EDS taramasında tespit edilmiş olup, değerleri Tablo 4.20'de verildiği gibi, KS'nin elementel ağırlıkça değerlerinden farklıdır. Bu durum, KS'nin katyonikleştirilmesi işleminde yapıya katyonik grupların dahil olduğu ve katyonikleştirme işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiğinin bir sonucu olarak yorumlanmıştır.



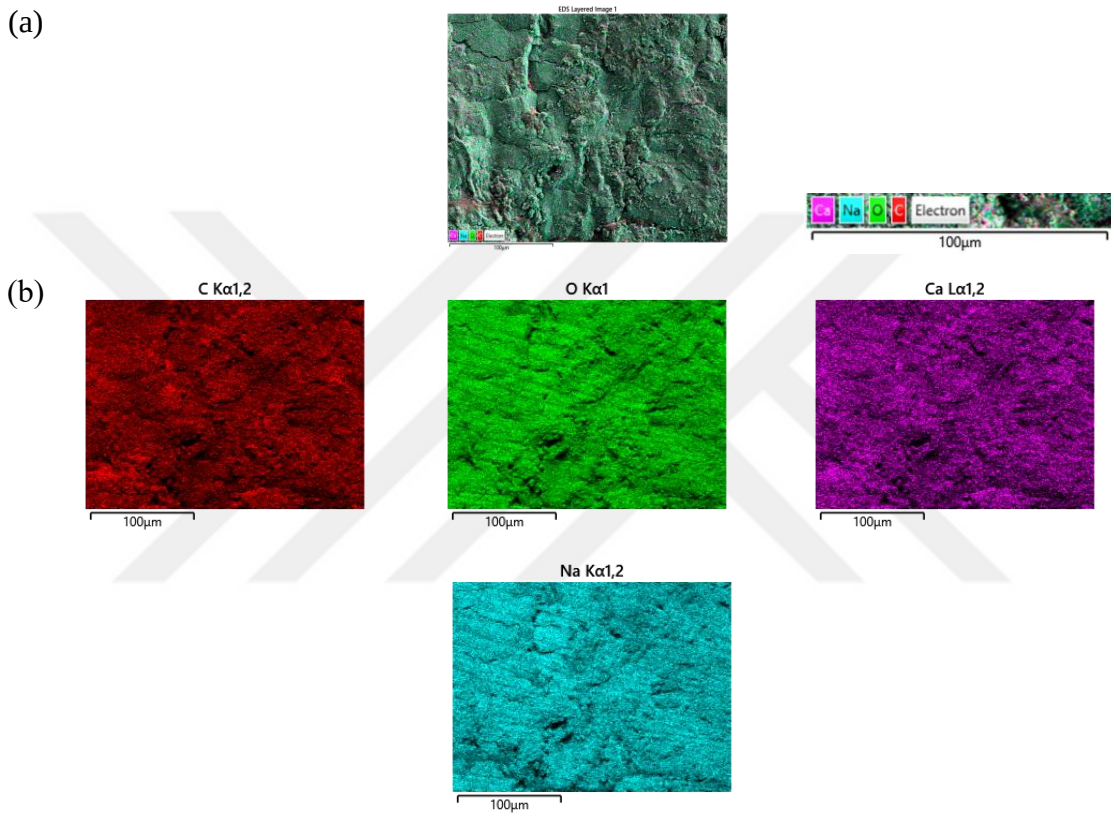
Şekil 4.64. KKS yüzeyi genel elementel (a) ve C, O, Cl, N ve Na elementlerine ait EDS tarama görüntüleri (b)

Tablo 4.20. KKS yüzeyine ait EDS taraması ağırlıkça elementel değişimi

Örnek	Element, ağırlıkça %					Toplam
	Karbon (C)	Oksijen (O)	Klor (Cl)	Azot (N)	Sodyum (Na)	
KKS	25,3	55,4	6,4	1,7	12,2	100,0

KMK yüzeyindeki C, O, Ca ve Na elementlerine ait elementel değişimleri incelemek amacıyla, örnek yüzeylerinden EDS taramaları yapılmış, EDS tarama görüntüleri Şekil 4.65'te verilmiş olup, malzeme yüzeyinden taranan ağırlıkça elementel analiz sonuçları da Tablo 4.21'de özetlemiştir. Tablo 4.21'den de görüleceği üzere, Şekil 4.19'da verilen

KS'nin yüzeyine ait EDS tarama görüntüleri ile kıyaslandığında, KMK yüzeyindeki Na elementine ait ağırlıkça değerin çok daha yüksek olduğu görülmektedir. KMK yüzeyindeki, KS'den farklı olarak, Na elementine ait bu farkın, KS'nin karboksimetilizasyonunda kullanılan Sodyum monokloroasetat'dan kaynaklı olduğu, karboksimeilleştirme sırasında karboksimetil grubunun KS yapısına dahil olarak KMK'nın başarılı bir şekilde üretilmesinin sonucu olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 4.65. KMK yüzeyi genel elementel (a) ve C, O, Ca ve Na elementlerine ait EDS tarama görüntüleri (b)

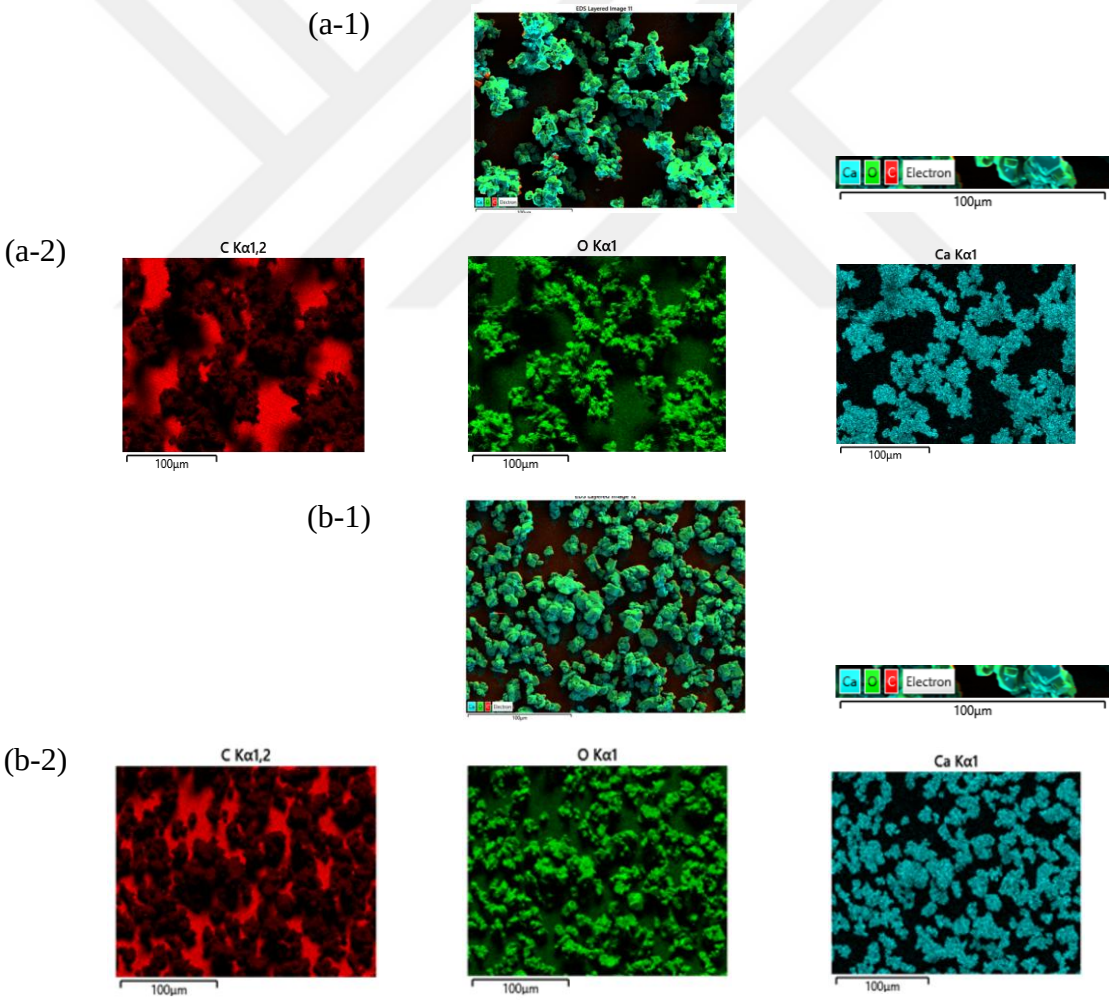
Tablo 4.21. KMK yüzeyine ait EDS taraması ağırlıkça elementel değişimi

Örnek	Element, ağırlıkça %				Toplam
	Karbon (C)	Oksijen (O)	Kalsiyum (Ca)	Sodyum (Na)	
KMK	18,5	46,8	0,2	34,6	100,0

4.7.4. ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK, KMK-ÇKK Dolgu Maddelerinin EDS Analizi

ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddeleri yüzeyindeki elementel değişimleri incelemek amacıyla, örnek yüzeylerinden EDS taramaları yapılmıştır. ÇKK

ve KS-ÇKK dolgu maddeleri yüzeyinden C, O ve Ca elementlerine ait elementel değişimleri incelemek amacıyla, örnek yüzeylerinden EDS taramaları yapılmış, EDS tarama görüntüleri Şekil 4.66'da verilmiş olup, malzeme yüzeyinden taranan ağırlıkça elementel analiz sonuçları da Tablo 4.22'de özetlenmiştir. Tablo 4.22'de verilen elementel analiz sonuçlarına göre, ÇKK dolgu maddesi yüzeyi KS ile kaplandıkça Oksijen (O) elementine ait ağırlıkça yüzdenin arttığı, bu artışın, ÇKK yüzeyine tutulan KS maddesinin artışına yani KS'nin ($(C_5H_8O_4)n$) yapısındaki Oksijen (O) elementlerinden kaynaklandığı yorumu yapılabilir. Buna ek olarak, KS'nin ÇKK yüzeyine adsorpsiyonu ile, Kalsiyum (Ca) elementindeki ağırlıkça (%) değişimin (azalmanın), ÇKK ($CaCO_3$) yapısındaki Kalsiyum (Ca) elementin KS ($(C_5H_8O_4)n$) yapısı ile gölgelenmesi, yüzeyin KS ile kaplamasının bir sonucu olarak yorumlanabilir.



Şekil 4.66. ÇKK ve KS-ÇKK dolgu maddeleri yüzeyi genel elementel (ÇKK ve KS-ÇKK için, sırasıyla; a-1, b-1) ve C, O, Ca (ÇKK ve KS-ÇKK için, sırasıyla; a-2, b-2) elementlerine ait EDS tarama görüntüleri

Tablo 4.22. ÇKK ve KS-ÇKK dolgu maddeleri yüzeyine ait EDS taraması ağırlıkça elementel değişimi

Dolgu Maddesi	Element, ağırlıkça %			
	Karbon (C)	Oksijen (O)	Kalsiyum (Ca)	Toplam
ÇKK	33,5	36,4	30,0	100,0
KS-ÇKK	33,3	36,9	29,8	100,0

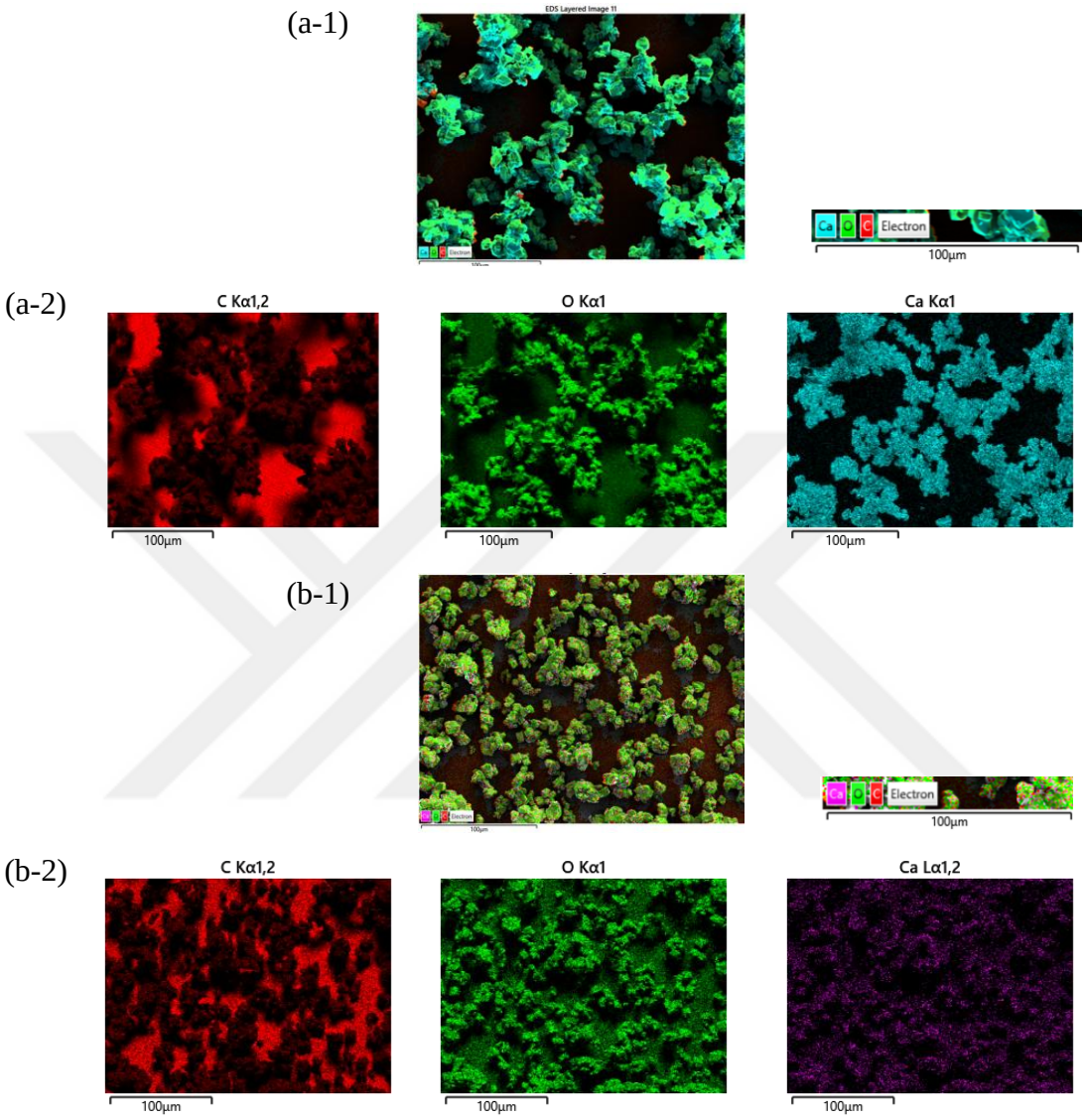
ÇKK ve KKS-ÇKK dolgu maddeleri yüzeyinden C, O ve Ca elementlerine ait elementel değişimleri incelemek amacıyla, örnek yüzeylerinden EDS taramaları yapılmış, EDS tarama görüntüleri Şekil 4.67'de verilmiş olup, malzeme yüzeyinden taranan ağırlıkça elementel analiz sonuçları da Tablo 4.23'te özetlenmiştir. Tablo 4.23'te verilen elementel analiz sonuçlarına göre, ÇKK dolgu maddesi yüzeyi KKS ile kaplandıkça Oksijen (O) elementine ait ağırlıkça yüzdenin arttığı, bu artışın, ÇKK yüzeyine tutulan KKS maddesinin artışından yani KKS'nin yapısındaki Oksijen (O) elementlerinden kaynaklandığı yorumu yapılabilir. KKS'nin ÇKK yüzeyine adsorpsiyonu ile, Kalsiyum (Ca) elementindeki ağırlıkça (%) azalmanın, ÇKK ($CaCO_3$) yapısındaki Kalsiyum (Ca) elementinin KKS yapısı ile gölgelenmesi, ile yüzeyin kaplamasının bir sonucu olarak yorumlanabilir.

Tablo 4.23. ÇKK ve KKS-ÇKK dolgu maddeleri yüzeyine ait EDS taraması ağırlıkça elementel değişimi

Dolgu Maddesi	Element, ağırlıkça %			
	Karbon (C)	Oksijen (O)	Kalsiyum (Ca)	Toplam
ÇKK	33,5	36,4	30,0	100,0
KKS-ÇKK	33,6	36,8	29,6	100,0

ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddeleri yüzeyinden C, O, Ca ve Na elementlerine ait elementel değişimleri incelemek amacıyla, örnek yüzeylerinden EDS taramaları yapılmış, EDS tarama görüntüleri Şekil 4.68'de verilmiş olup, malzeme yüzeyinden taranan ağırlıkça elementel analiz sonuçları da Tablo 4.24'te özetlenmiştir. Tablo 4.24'te verilen elementel analiz sonuçlarına göre, ÇKK dolgu maddesi yüzeyi KMK ile kaplandıkça Oksijen (O) elementine ait ağırlıkça yüzdenin arttığı, bu artışın, ÇKK yüzeyine tutulan KMK yapısındaki oksijen elementlerinden kaynaklandığı yorumu yapılabilir. Buna ek olarak, KMK'nın ÇKK yüzeyine adsorpsiyonu ile, Kalsiyum (Ca) elementindeki

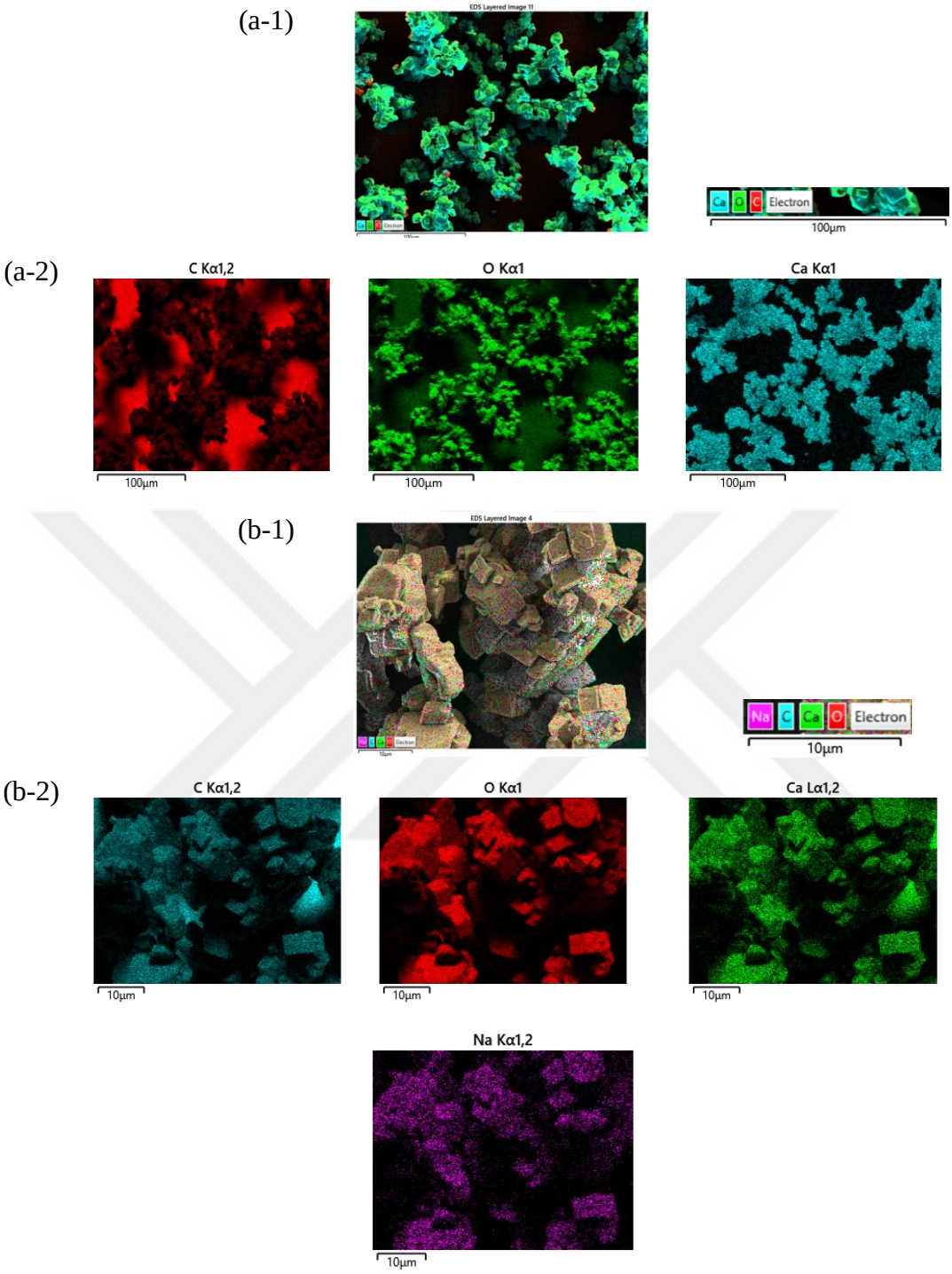
ağırlıkça azalmanın, ÇKK ($CaCO_3$) yapısındaki Kalsiyum (Ca) elementin KMK yapısı ile gölgelenmesi, yüzeyin kaplamasının bir sonucu olarak yorumlanabilir.



Şekil 4.67. ÇKK ve KKS-ÇKK dolgu maddeleri yüzeyi genel elementel (ÇKK ve KKS-ÇKK için, sırasıyla; a-1, b-1) ve C, O, Ca (ÇKK ve KKS-ÇKK için, sırasıyla; a-2, b-2) elementlerine ait EDS tarama görüntüleri

Tablo 4.24. ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddeleri yüzeyine ait EDS taraması ağırlıkça elementel değişimi

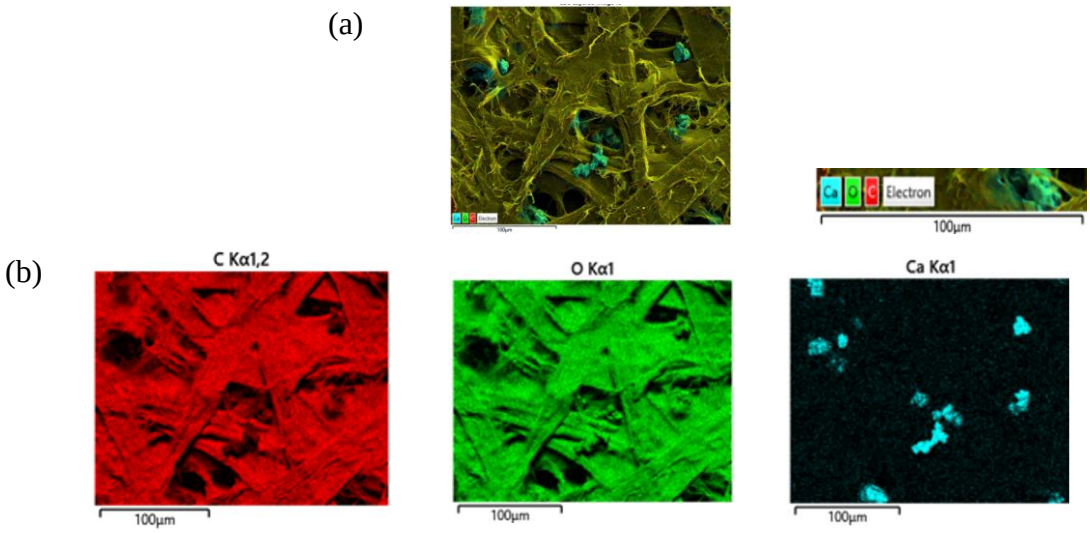
Dolgu Maddesi	**Element, ağırlıkça %**				
	Karbon (C)	**Oksijen (O)**	**Kalsiyum (Ca)**	**Sodyum (Na)**	**Toplam**
ÇKK	33,5	36,4	30,0	-	100,0
KMK-ÇKK	33,6	36,8	28,8	0,8	100,0



Şekil 4.68. ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddeleri yüzeyi genel elementel (ÇKK ve KMK-ÇKK için, sırasıyla; a-1, b-1) ve C, O, Ca (ÇKK ve KMK-ÇKK için, sırasıyla; a-2, b-2) elementlerine ait EDS tarama görüntüleri

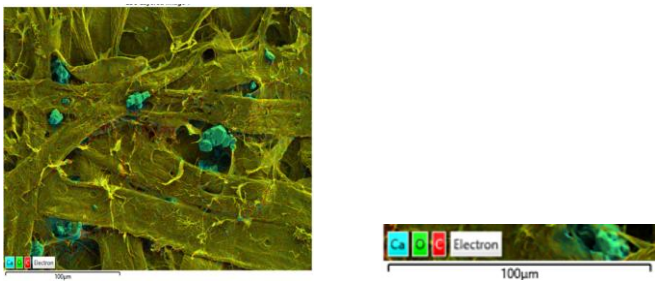
4.7.5. ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK, KMK-ÇKK Katkılı Kâğıt Örneklerinin EDS Analizi

Farklı katkı oranlarında ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin yüzeyindeki elementel değişimleri incelemek amacıyla, örnek yüzeylerinden EDS taramaları yapılmıştır. ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örnekleri yüzeyinden, C, O ve Ca elementlerine ait elementel değişimleri incelemek amacıyla, örnek yüzeylerinden EDS taramaları yapılmış, EDS tarama görüntüleri Şekil 4.69 ile 4.72 arasında verilmiş olup (ayrıca farklı katkı oranlarında Ek-H, Ek-I ve Ek-K'da), malzeme yüzeyinden taranan ağırlıkça elementel analiz sonuçlar da, sırasıyla; Tablo 4.25 ile 4.27 arasında özetlenmiştir. Tablo 4.25 ile 4.27 arasında özetlenen EDS ağırlıkça elementel tarama değerlerine göre, Oksijen (O) elementine ait, kâğıt hamurundaki yüzeyi KS ve türevleri ile (KKS, KMK) işlenmiş ÇKK (KS-ÇKK, KKS-ÇK, KMK-ÇKK) dolgu maddesi oranı artışı ile, ağırlıkça (%) değişimin artış yönünde olduğu, bu artışın, ÇKK yüzeyinde tutunan, sırasıyla; KS, KKS ve KMK yapılarındaki oksijen elementlerinden kaynaklandığı yorumu yapılmıştır. Ayrıca, Tablo 4.25 ile 4.27 arasında verilen Kalsiyum (Ca) elementine ait ağırlıkça (%) değişimin azalış yönünde olduğu, bu azalmanın, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddeleri yüzeylerinin KS ve türevleri (KKS, KMK) ile işlemi sonrasında, ÇKK yapısındaki Kalsiyum (Ca) elementini gölgelemesinin bir sonucu olduğu gözlemlenmiştir.

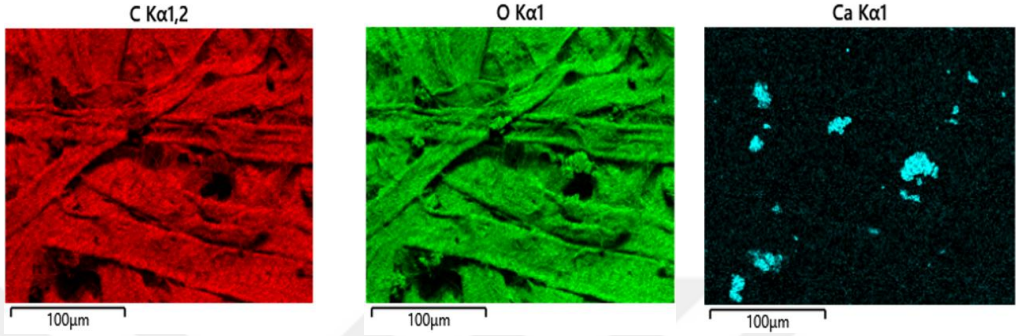


Şekil 4.69. %20 ÇKK katkılı kâğıt örneği yüzeyi genel elementel (a) ve C, O, Ca elementlerine ait EDS tarama görüntüleri (b)

(a)

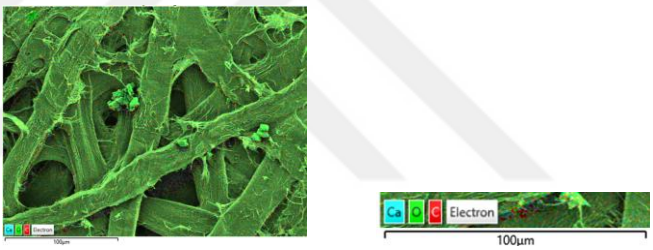


(b)

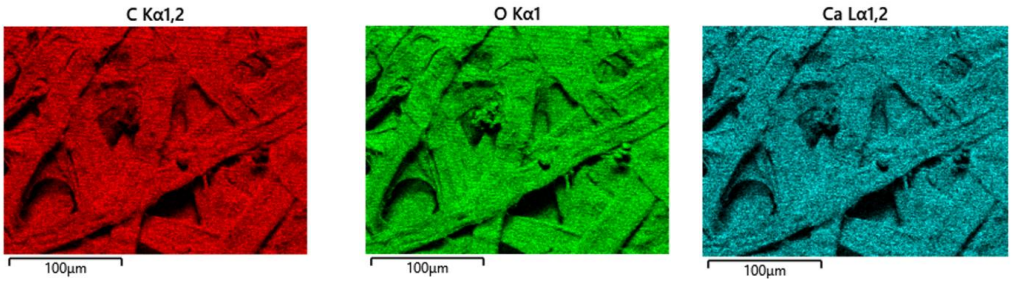


Şekil 4.70. %20 KS-ÇKK katkılı kâğıt örneği yüzeyi genel elementel (a) ve C, O, Ca elementlerine ait EDS tarama görüntüleri (b)

(a)

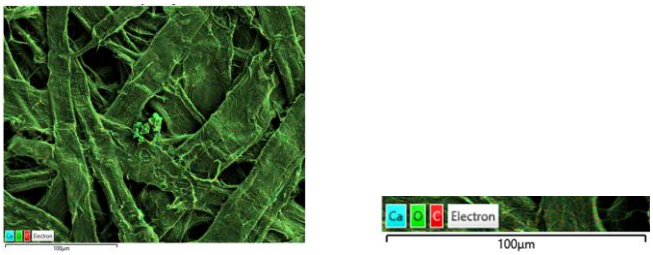


(b)

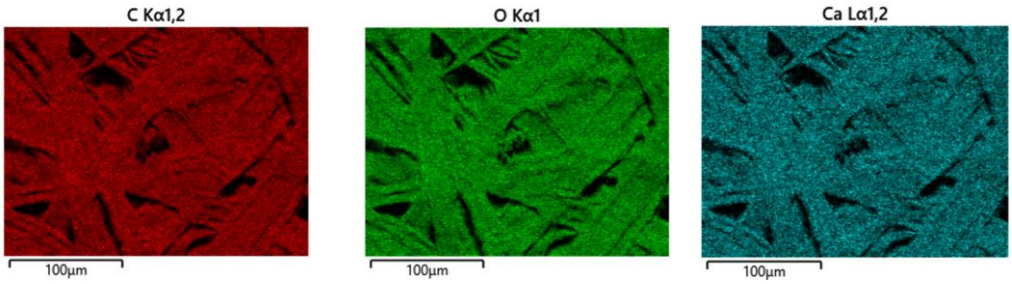


Şekil 4.71. %20 KKS-ÇKK katkılı kâğıt örneği yüzeyi genel elementel (a) ve C, O, Ca elementlerine ait EDS tarama görüntüleri (b)

(a)



(b)



Şekil 4.72. %20 KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneği yüzeyi genel elementel (a) ve C, O, Ca elementlerine ait EDS tarama görüntüleri (b)

Tablo 4.25. ÇKK ve KS-ÇKK katkılı kâğıt örnekleri yüzeyine ait EDS taraması ağırlıkça elementel değişimi

Dolgu Maddesi	**Element, ağırlıkça %**			
	Karbon (C)	**Oksijen (O)**	**Kalsiyum (Ca)**	**Toplam**
ÇKK (%20)	46,9	51,1	1,0	100,0
KS-ÇKK (%5)	47,3	52,1	0,6	100,0
KS-ÇKK (%7)	47,1	52,6	0,3	100,0
KS-ÇKK (%10)	46,6	53,1	0,3	100,0
KS-ÇKK (%20)	46,2	53,6	0,2	100,0

Tablo 4.26. ÇKK ve KKS-ÇKK katkılı kâğıt örnekleri yüzeyine ait EDS taraması ağırlıkça elementel değişimi

Dolgu Maddesi	**Element, ağırlıkça %**			
	Karbon (C)	**Oksijen (O)**	**Kalsiyum (Ca)**	**Toplam**
ÇKK (%20)	46,9	51,1	1,0	100,0
KKS-ÇKK (%5)	47,2	52,1	0,7	100,0
KKS-ÇKK (%7)	47,1	52,3	0,6	100,0
KKS-ÇKK (%10)	46,9	52,7	0,4	100,0
KKS-ÇKK (%20)	46,7	53,1	0,2	100,0

Tablo 4.27. ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örnekleri yüzeyine ait EDS taraması ağırlıkça elementel değişimi

Dolgu Maddesi	Element, ağırlıkça %			
	Karbon (C)	Oksijen (O)	Kalsiyum (Ca)	Toplam
ÇKK (% 20)	46,9	51,1	1,0	100,0
KMK-ÇKK (% 5)	47,2	52,0	0,8	100,0
KMK-ÇKK (% 7)	47,2	52,1	0,7	100,0
KMK-ÇKK (% 10)	46,9	52,5	0,6	100,0
KMK-ÇKK (% 15)	47,0	52,6	0,4	100,0

5. MALİYET ANALİZİ

Bu doktora tez çalışmasının hedeflenen amaçlarından biri, kâğıt hamuru içerisinde dolgu maddesi kullanımı ile kâğıt ürünlerinin optik, baskı, boyut, yüzey pürüzsüzlüğü gibi özelliklerinin iyileştirilmesi olmakla birlikte, bir diğer ana hedeflerden biri de kâğıt üretiminde artan dolgu maddesi kullanımı ile, selüloz tüketimini azaltmaktır. Buna ek olarak, selülozun su tutmaya karşı eğilimi düşünüldüğünde, su tutma eğilimi çok daha düşük bir dolgu maddesi kullanımı tercihi ile, kâğıt üretimi sürecinde, Yankee silindiri üzerinde kâğıt safihası oluşumu aşamasında suyun uzaklaştırılması, daha düşük buhar tüketimi ve bunun sonucunda daha az enerji tüketimi ile mümkün olabilmektedir.

Kâğıt üretiminin ana hammaddesi olan selüloz ile, yine çoğu kâğıt üretiminde ikinci ana girdi hammaddesi olan dolgu maddesi ÇKK'ın birim fiyatları araştırılarak karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Yapılan araştırmalar çerçevesinde, birim kg başına ortalama, ağartılmış ibreli ağaç kraft selüloz için 1,2 $, ÇKK (%99 saflıkta) için 0,06 $ ve KS için de 2,5 $ olduğu belirlenmiştir.

ÇKK'ın kâğıt hamuru içerisinde kullanımı öncesinde, Bölüm 3.3'te ayrıntılı olarak da paylaşıldığı gibi ÇKK yüzeyi KS ile işlenmiştir. Bu işlem için, 50 gram ÇKK ve 5 gram KS kullanılmış olup, yaklaşık olarak 50 gram KS-ÇKK üretimimi yapılmıştır. 50 gram KS-ÇKK'nın malzeme maliyeti için, ÇKK'nın maliyeti 0,003 $ ve KS'nin maliyeti de 0,0125 $ olarak hesaplanmıştır. Bu durumda, 50 gram KS-ÇKK'nın toplam malzeme maliyeti 0,0425 $, 1 kg için de 0,85 $ olarak hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalarda, üretim maliyetleri hariç tutularak, malzemelerin ortalama birim kg fiyatları dikkate alındığında, selüloz için 1,2 $ ve KS-ÇKK için de 0,85 $ bulunmuştur.

Ortalama birim kg fiyatları dikkate alındığında, selüloz ile, yüzeyi işlenmiş KS-ÇKK'nın kâğıt hamuruna, artan KS-ÇKK katkısı oranı ile, daha az selüloz tüketimi sağlandığı aşamada, birim kâğıt ürünü üretiminde hammadde temelli maliyet düşüşü gerçekleşecek olup, kâğıdın kurutma işleminde harcanan enerji tüketimleri de dikkate alındığında, kâğıt ürünlerinde yüzeyi işlenmiş ÇKK katkısının, kâğıt üretimi maliyetine önemli katkılar sağlayabileceği görülmüştür.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Doktora tezinde, dolgu maddesinin kâğıt hamuru üretiminde, özellikle yüksek katkı oranlarında, etkin bir şekilde kullanılmasını sağlamak amacıyla, yüzeyi selüloz lifleri ile uyumlu bir malzeme ile işlenerek, ürünlerinin dayanım özelliklerini olumsuz yönde etkilemeden ve kâğıdın farklı optik özelliklerini de iyileştirmeye yardımcı olabilecek bir dolgu maddesi üretimi hedeflenmiştir.

Deneysel çalışmalarda, kâğıt hamurunda kullanılmak üzere, çeşitli avantajlarından dolayı ÇKK dolgu maddesi seçilmiştir. ÇKK dolgu maddesi yüzeyi işlemi için selüloz lifleri ile uyumlu olması amacıyla, selülozun kimyasal yapısına uygun hemiselüloz türevi ve selüloz üretiminde yan ürün olarak da oluşan KS malzemesi seçilmiştir. KS'nin, literatürde de yapılan farklı çalışmalarda da selüloz lifleri ile uyumlu olduğu ifade edilmiş, benzer durumun katyonik ve karboksimetil KS malzemelerinde de gözlemlendiği yorumları yapılmıştır. Literatürde, ÇKK'nın KS ve türevleri (katyonik KS ve karboksimetil KS) ile yüzeyinin uyumlaştırıldığı çalışmalar mevcut değildir.

Deneysel çalışmalarda, öncelikle, KS'nin katyonizasyonu ve karboksimetilizasyonu ile KKS ve KMK malzemeleri üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen KKS ve KMK malzemeleri ile, KS'nin ÇKK dolgu maddesi yüzeyi tutunumu için adsorpsiyon tekniği seçilmiştir. Bu teknik ile, belirli sıcaklık, karıştırma süresi, zaman ve çözelti konsantrasyonları ile KS, KKS veya KMK'nin ÇKK yüzeyine fiziksel olarak, iyonik bağlar yardımıyla tutunması gerçekleştirilmiştir. ÇKK'nın yüzey işleminde, belli bir konsantrasyondaki KS çözeltisi ile ÇKK çözeltisinin aynı karışım içerisinde belirli oranda işleme tabii tutulması ile KS-ÇKK, benzer şekilde, belli bir konsantrasyondaki KKS çözeltisi ile ÇKK çözeltisinin aynı karışım içerisinde belirli oranda işleme tabii tutulması ile KKS-ÇKK ve yine, belli bir konsantrasyondaki KMK çözeltisi ile ÇKK çözeltisinin aynı karışım içerisinde belirli oranda işleme tabii tutulması ile KMK-ÇKK dolgu maddesi üretimleri gerçekleştirilmiştir.

Üretilen dolgu maddelerinin, saf ÇKK dolgu maddesine karşı, kâğıt hamuru içerisine farklı dolgu maddesi oranlarında (%1'den %20'ye değişin) eklenerek kâğıt ürünleri üretimleri yapılmıştır. Üretilen kâğıt örneklerinin, fiziksel, kimyasal ve karakterizasyon testleri gerçekleştirilmiştir.

Üretilen kâğıt örneklerinin fiziksel testlerinden, dayanım özellikleri incelendiğinde, artan dolgu maddesi oranı ve saf ÇKK kullanımına karşı, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddesi kullanımlarında, kâğıt örneklerinin çekme, patlama ve yırtılma özelliklerinin iyileştiği, yeni nesil ÇKK katkısından olumsuz yönde etkilenmediği görülmüştür. Benzer şekilde, ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin parlaklık ve opaklık optik özellikleri incelenmiş, artan dolgu maddesi oranı ve saf ÇKK katkısına karşı, kâğıt örneklerinin parlaklık ve opaklık değerlerinin iyileştiği gözlemlenmiştir. Kâğıt örneklerinin kalınlık, yoğunluk değerleri de incelenmiş olup, artan dolgu maddesi oranına ve saf ÇKK katkısına karşı, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerinin selüloz liflerine iyi tutunması ve uyumluluk göstermesinin bir sonucu olarak, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin yoğunluk ve kalınlık değerlerinde, saf ÇKK katkılı kâğıt örneklerine karşı bir artış gözlemlenmiştir.

KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerinin, yüzey işlemlerinin ne oranda gerçekleştiği ve yüzeyde KS ve türevlerinin (KKS, KMK) varlığının doğrulanması amacıyla, kül miktarları ölçülmüş, sonuçlar yüzeyi işlenmemiş ÇKK dolgu maddesi sonuçları ile kıyaslanmıştır. KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerinin kül miktarları değerleri, ÇKK dolgu maddesi kül miktarı değeri ile kıyaslandığında, aynı yakma sıcaklığında, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerinin ÇKK dolgu maddesinden daha yüksek kalıntı miktarı verdiği gözlemlenmiştir. Bu durum, KS, KKS ve KMK malzemelerinin ÇKK yüzeyine tutunduğunun bir sonucu olarak yorumlanmıştır. Benzer kül testleri, farklı sıcaklıklarda, üretilen ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerine de yapılmıştır. Farklı dolgu maddesi oranlarında katkılar içeren kül miktarları birbiri ile kıyaslandığında, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin kül miktarlarının saf ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin kül miktarlarından daha fazla olduğu görülmüştür. Bu kül miktarları değerlerinden yola çıkarak hesaplanan dolgu maddesi tutunum oranları hesaplarında da KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddesi katkılarının, her dolgu maddesi katkı oranında saf ÇKK'ya kıyasla daha yüksek dolgu tutunum değeri verdiği, bunun da KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerinin saf ÇKK'dan daha iyi selüloz liflerine tutunmasının bir sonucu olarak görüldüğü yorumu yapılmıştır.

KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin karakterizasyon testlerinde, kâğıt örnekleri yüzeyinden FE-SEM ve EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Kâğıt örneklerinin FE-SEM testlerinde, değişen dolgu maddesi katkı oranı ve saf ÇK dolgu maddesi kullanıma kıyasla, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerinin, selüloz lifleri arasında daha iyi yerleştiği, tutunduğu ve boşlukları kapladığı gözlemlenmiştir. Benzer şekilde, kâğıt örneklerinin yüzey EDS elementel ölçümlerinde, saf ÇKK katkısına kıyasla, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin yüzey ölçümlerinde, KS, KKS ve KMK elementlerinin varlığından kaynaklı olarak daha yüksek elementel değerler ölçülmüştür. Bu durumun da KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddelerinin hem selüloz liflerine tutunması hem de ÇKK yüzeyine KS, KKS ve KMK malzemelerinin kaplanmış olmasının bir sonucu olarak görüldüğü yorumu yapılmıştır.

KS, KKS, KMK, ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK örneklerinin FT-IR, TGA, NMR, XPS ve XRD ile FE-SEM EDS karakterizasyon testleri de gerçekleştirilmiştir. KS'nin katyonizasyonu ile KKS ve karboksimetilizasyonu ile KMK üretimlerinde, malzemelerin KS karşılaştırmalı, FT-IR, TGA, NMR karakterizasyon testlerinde, reaksiyonların gerçekleşip gerçekleşmediği doğrulanmıştır. Elde edilen karakterizasyon test sonuçlarının literatür verileri ile kıyaslanmasında, KKS ve KMK malzemelerinin istenilen nitelikte üretildiği doğrulanmıştır. ÇKK, KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddeleri için de KS, KKS ve KMK malzemelerinin yüzeyde tutunup tutunmadığını anlamak için, FT-IR, TGA, XPS ve EDS karakterizasyon testleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen karakterizasyon test sonuçlarının literatür verileri ile kıyaslanmasında, KS, KKS ve KMK malzemelerinin KS-ÇKK, KKS-ÇKK ve KMK-ÇKK dolgu maddesi yüzeyine tutunduğu doğrulanmıştır. Bununla birlikte, dolgu maddelerinin XRD analizleri gerçekleştirilerek, yüzey işlemi sonrası, ÇKK'ın kristal yapısında bir değişiklik meydana gelip gelmediği test edilmiştir. XRD sonuçlarının literatür ile karşılaştırmalı olarak yorumunda, ÇKK dolgu maddesinin, KS, KKS ve KMK malzemeleri ile yüzey işlemi sonrası kristal yapılarında bir değişiklik meydana gelmediği, kristal kafes yapılarının korunduğu yorumu yapılmıştır.

Bu doktora tez çalışması ile, literatüre katkı sağlayacak önemli bilgiler ortaya çıkarılmıştır. Bununla birlikte, endüstriyel kâğıt üretiminde, hem kâğıttan beklenen temel fiziksel özelliklerin (dayanım ve optik özellikler gibi) iyileştirilebildiği hem de kullanım sırasında üretim maliyetlerini düşürebilecek, yeni nesil ÇKK dolgu maddesi minerali katkısının sektörde nasıl kullanılabileceğine yönelik uygulama aşamaları ve önerileri detaylı olarak raporlanmıştır.

Bundan sonraki çalışmalarda, öncelikle, daha düşük dövme derecesinde selülozların dövülmesi ile daha düşük enerji tüketimlerinde benzer çalışmalar denenebilir. Bu çalışmalarda, beyaz renkli KS örneği dikkate alınarak kâğıt örneklerinin optik özelliklerine etkisi incelenebilir. Yine mevcut çalışmalara dahil edilmeyen, dolgu maddesi tutunum ajanları varlığı ile de kâğıt özellikleri üzerine oluşacak etkiler kıyaslamalı olarak incelenebilir. Buna ek olarak da ÇKK yüzey işlemi aşamasında, daha yüksek çözelti konsantrasyonlarında KS ve türevleri (KKS ve KMK) tercih edilerek, farklı çalışma şartlarında (adsopsiyon tekniği; sıcaklık, süre, karıştırma hızı gibi), ÇKK yüzeyine tutunum etkisi araştırılabilir ve kâğıt özelliklerine etkisinin incelenmesi önerilebilir.

KAYNAKLAR

Abdul Khalil, H.P.S., Davoudpour, Y., Islam, M.N., Mustapha, A., Sudesh, K., Dungani, R., Jawaid, M. (2014). Production and Modification of Nanofibrillated Cellulose Using Various Mechanical Process: A Review. *Carbohydrate Polymers*, *99*, 649-665. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.08.069.

Adıgüzel A.O. (2013). Biyoetanolün Genel Özellikleri ve Üretimi İçin Gerekli Hammadde Kaynakları. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, *2*(2), 204-220.

Aksoy, H. (2015). Yabani Kızılcık (*Cornus Australis L*.) Odununun Kağıt Hamuru Üretiminde Uygunluğu ve Bazı Kimyasal Özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bartın, 406067.

Alekhina, M., Mikkonen, K.S., Alen, R., Tenkanen, M., Sizta, H. (2014). Carboxymethylation of Alkali Extracted Xylan for Preparation of Bio-based Packaging Films. *Carbohydrate Polymers, 100,* 89-96. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.03.048.

Al, G., Aydemir, D. (2024). Nanoselüloz: Yapısı, Çeşitleri ve Kullanım Alanları. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, *26*(2), 133-147. DOI: 10.24011/barofd.1358005.

Alp, M.Ö. (2015). Kâğıt ve Selüloz Sanayi için Stiren-Akrilat Kopolimeri Esaslı Yüzey Tutkallama Malzemesi Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 398876.

Altunbaş, C. (2018). Bir Kâğıt Fabrikasının Teknik ve Ekonomik Analizi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 504476.

Arslan, R. (2017). Mikro/Nano Selüloz Üretiminde Enzimatik Ön Muamelenin Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Düzce Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Düzce, 456316.

Ataç, Y. (2009). Bazı Yapraklı ve İğne Yapraklı Ağaçların Öz ve Diri Odunlarının Kâğıt Özellikleri Yönünden İncelenmesi. Doktora Tezi, Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bartın, 237907.

Atik, C. (1995). Titrek Kavak (*Populus tremula* L.) ve Kağıt Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 46692.

Atik, C. (1999). Geri Dönüşümün Selüloz Lifleri Üzerindeki Etkileri. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 83148.

Ayata, Ü. (2008). Okaliptüs (*Eucalyptus Camaldulensis ve Eucalyptus Grandis*)'ün Odun Özellikleri ve Kâğıt Endüstrisinde Kullanımının Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmama Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, 177090.

Aytekin E. (2011). Anadolu Kestanesi (*Castanea Sative Mill.)* ve Türk Fındığı (*Corylus Colurna L.*) Odunlarından Modifiye Kraft Yöntemi ile Kâğıt Hamuru Üretimi Olanaklarının Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Düzce Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Düzce, 309261.

Bajpai, P. (2018). Biermann's Handbook of Pulp and Paper. *Elsevier* (Third Edition), Consultant Pulp&Paper, Kanpur, India. DOI: 10.1016/C2017-0-00513-X.

Baniasad, A., Ghorbani, M. (2016). Thermal Stability Enhancement of Modified Carboxymethyl Cellulose Films Using SnO_2 Nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules*, *86*, 901-906. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2016.02.029.

Bierman, C.J. (1996). Handbook of Pulping and Papermaking. *Elsevier* (Second Edition), Department of Forest Products and Center for Advanced Materials Research, Oregon State University, Corvallis, Oregon, USA. DOI: 10.1016/B978-0-12-097362-0.X5000-6.

Bigand, V., Pinel, C., Perez, D.D.S., Rataboul, F., Huber, P., Petit-Conil, M. (2011). Cationisation of Galactomannan and Xylan Hemicellulose. *Carbohydrate Polymers*, *85*(1), 138-148. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.02.005.

Biricik Y. (2009). Enzim Uygulamasının Geri Dönüşümlü Oluklu Mukavva Kağıtlarının Direnç Niteliklerine Etkileri. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 252807.

Booshehri, A.Y., Wang, R., Xu, R. (2015). Simple Method of Deposition of CuO Nanoparticles on a Cellulose Paper and Its Antibacterial Activity. *Chemical Engineering Journal*, *262*, 999-1008. DOI: 10.1016/j.cej.2014.09.096.

Bosch F., Adelantado J.C.G., Moreno M.C.M.M. (2002). FTIR Quantitative Analysis of Calcium Carbonate (Calcite) and Silica (Quartz) Mixtures Using the Constant Ratio Method. Application to Geological Samples. *Talanta*, *58*(4), 811-821. DOI: 10.1016/S0039-9140(02)00372-7.

Boufi, S., Gonzalez, I., Aguilar, M.D., Tarres, Q., Pelach, M.A., Mutje, P. (2016). Nanofibrillated Cellulose as an Additive in Papermaking Process: A Review. *Carbohydrate Polymers*, *154*, 151-166. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.07.117.

Bukzem, A.L., Sinini, R., Santos, D.M., Liao, L.M., Ascheri, D.P.R. (2016). Optimization of Carboxymethyl Chitosan Synthesis Using Response Surface Methodology and Desirability Function. *International Journal of Biological Macromolecules*, *85*, 615-624. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2016.01.017.

Buranov, A.U., Mazza, G. (2010). Extraction and Characterization of Hemicelluloses from Flax Shives by Different Methods. *Carbohydrate Polymers, 79*, 17-25. DOI: 10.1016/j.carbpol.2009.06.014.

Bülbül, A.G. (2019). Avakado (*Persea Americana Mill.*) Odunundan Kraft Metodu ile Kâğıt Hamuru ve Kâğıt Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bartın, 583529.

Cai, G., Chen, S., Liu, L., Jiang, J., Yao, H., Xu, A., Yu, S. (2010). 1,3-Diamino-2-Hydroxypropane-N, N, N′, N′-Tetraacetic Acid Stabilized Amorphous Calcium Carbonate: Nucleation, Transformation and Crystal Growth. *The Royal Society of Chemistry*, *12*, 234-241. DOI: 10.1039/b911426m.

Charde, S., Sonawane, S., Sonawane, S., Navin, S. (2018). Influence of Functionalized Calcium Carbonate Nanoliflerse on The Properties of Melt-Extruded Polycarbonate Composites. *Chemical Engineering Communications*, *205*(4), 492-505. DOI: 10.1080/00986445.2017.1404459.

Chen, X., Huang, R., Pelton, R. (2005). The Reinforcement of Calcium Carbonate Filled Papers with Phosphorus-Containing Polymers. American Chemical Society Publications, *Industrial&Engineering Chemistry Research*, *44*(7), 2078-2085. DOI: 10.1021/ie048877k.

Chen, X., Qian, X., An, X. (2011). Using Calcium Carbonate Whiskers as Papermaking Filler. *BioResources*, *6*(3), 2435-2447. DOI: 10.15376/biores.6.3.2435-2447.

Chen, Z., Li, C., Song, Z., Qian, X. (2014). Modification of Precipitated Calcium Carbonate Filler for Papermaking with Adsorption of Cationically Derivatized Chitosan and Carboxymethyl Chitosan. *BioResources*, *9*(4), 5917-5927. DOI: 10.15376/biores.9.4.5917-5927.

Chen, H., Zhang, Y., Wo, Q., Yang, F., Wang, J., Guo, Y., Zheng, Q. (2015). Modified PCC Used in Papermaking Processes. *BioResources*, *10*(3), 5125-5139. DOI: 10.15376/biores.10.3.5125-5139.

Çelik Y. (2022). Bazı Metal İyon Komplekslerinin Sentezi, XRD, EPR ve UV Teknikleri ile Yapılarının ve Orbital Bağ Katsayılarının Hesaplanması. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 709740.

Çetin M. (2013). Nitrobenzoik Asit İçeren Bazı Moleküllerin Geometrik Yapılarının, IR ve NMR Spektroskopik Özelliklerinin Teorik Olarak İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 337020.

Dai, Q., Ren, J., Peng, F., Chen, X., Gao, C., Sun, R. (2016). Synthesis of Acylated Xylan-Based Magnetic Fe_3O_4 Hydrogels and Their Application for H_2O_2 Detection. *MDPI Materials*, *9*(8), 690. DOI: 10.3390/ma9080690.

Dalvi, L.C., Laine, C., Virtanen, T., Liitia, T., Tenhunen, T., Orelma, H., Tammelin, T., Tamminen, T. (2020). Study of Xylan and Cellulose Interactions Monitored with Solid-State NMR and QCM-D. *Nordic Pulp&Paper Research Journal*, *74*(7). DOI: 10.1515/hf-2019-0221.

Deng, Y., Jones, P., Mclain, L., Ragauskas, A.J. (2010). Starch-Modified Fillers for Linerboard and Paper Grades: A Perspective Review. *TAPPI Journal*, *31*.

Diab, M., Curtil, D., El-shinnawy, Hassan, M.L., Zeid, I.F., Mauret, E. (2015). Biobased Polymers and Cationic Microfibrillated Cellulose as Retention and Drainage Aids in Papermaking: Comparison Between Softwood and Bagasse Pulps. *Industrial Crops and Products*, *72*, 34-45. DOI: 10.1016/j.indcrop.2015.01.072.

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. DOI: 10.1021/ie8011159.

Durmaz B.Ü. (2023). Karbon Katkılı İletken Polimer Kompozitlerin Üretimi, Karakterizasyonu ve Elektromanyetik Dalga Kalkanlamada Kullanımlarının Değerlendirilmesi. Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 790194.

Engin, M. (2010). Yerli Zeolit (Klinoptilolit) Dolgu Maddesinin Kâğıt Nitelikleri Üzerine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 282767.

Engin, M. (2017). An Investigation Into The Tensile Behaviors of Self-Bonded Cellulosic Fiber Networks. Doktora Tezi, The University of Manchester, England, 508739.

Engin, M., Atik, C. (2018). The Impact of Zeolite Filler on Ageing and Mechanical Failure of Paper. De Gruyter, *Nordic Pulp&Paper Research Journal*, *33*(3), 512-521. DOI: 10.1515/npprj-2018-3047.

Engin, M., Yılgör, N., Atik, C. (2021a). Ageing Mechanisms of the Papers with Zeolite and PCC Fillers. *Nordic Pulp&Paper Research Journal*, *36*(2), 284-296. DOI: 10.1515/npprj-2020-0090.

Engin, M. (2021b). An Investigation of the Tensile Characteristic of Printed Handsheets. *Pigment&Resin Technology*, *52*(1). DOI: 10.1108/PRT-09-2021-0111.

Engin, M. (2021c). Comparison of the Usage of Fines and PCC Pigment in Handsheets. *Pigment&Resin Technology*, *52*(2), 167-175. DOI: 10.1108/PRT-09-2021-0112.

Engin, M. (2022). An Examination of the Characteristics of Cellulosic Handsheets Treated with Glutaraldehyde. *Cellulose Chemistry and Technology*, *59*(9-10), 1049-1059. DOI: 10.35812/cellulosechemtechnol.2022.56.93.

Erdoğan, N., Eken, H.A. (2017). Precipitated Calcium Carbonate Production, Synthesis and Properties. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, *53*(1), 57-68. DOI: 10.5277/ppmp170105.

Erdönmez, İ. (2010). Kanola (*Brassica Napus L.)* Saplarından Modifiye Kraft Yöntemi ile Kâğıt Hamuru ve Kâğıt Üretimi Üzerine Bir Araştırma. Yüksek Lisans Tezi, Düzce Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Düzce, 309218.

Eren E. (2007). Ham ve Ön İşlem Görmüş Kil Numunelerinin Boyarmadde, Ağır Metal, Proton, Piridin ve Formik Asit Moleküllerini Alıkoyma Davranışlarının XRD, FTIR, TTermik Analiz (DTA, TG-DTG), Atomik Absorbsiyon, UV-GÖR. Spektroskopisi ve Yüzey Alanı Ölçüm Teknikleriyle İncelenmesi. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 185882.

Erentürk, Ş. (2014). Birincil Liflere Atık Kâğıt Lifi ve Kuru Sağlamlık Maddesi İlavesinin Kâğıdın Özelliklerine Etkisi. Yüksek Lisans tezi, Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bartın, 376037.

Ertürk A. (2017). NMR Spektroskopisi ile Karboksi İndanon ve Tetralon Bileşiklerinde Keto-enol Yapıların Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 470910.

Ertürk A. (2019). Plastikleştirilmiş Kağıdın Kuşelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 579852.

Ezici, C.A. (2010). Pamuk Saplarından (Gossypium Hirsutum L.) Kraft-Sodyumborhidrür Yöntemiyle Kâğıt Hamuru ve Kâğıt Üretim Koşullarının Belirlenmesi. Yüksek Lisans tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, 252572.

Jia, F., Liu, H., Zhang, G. (2016). Preparation of Carboxymethyl Cellulose from Corncob. Procedia *Environmental Sciences, 31,* 98-102. DOI: 10.1016/j.proenv.2016.02.013.

Fan, H., Wang, D., Bai, W., Liu, J. (2012). Starch-Sodium Stearate Complex Modified PCC Filler and Its Application in Papermaking. *BioResources, 7*(3), 3317-3326. DOI: 10.15376/biores.7.3.3317-3326.

Fan, J., Cao, Y., Li, T., Li, J., Qian, X., Shen, J. (2015). Unmodified Starch Granules for Strengthening Mineral-Filled Cellulosic Fiber Networks Promoted by Starch Pretreatment with a Cationic Polymer Flocculant in Combination with The Use of an Anionic Microparticulate Material. *Sustainable Chemistry&Engineering*, *3*(8), 1866-1872. DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b00469.

Fang, J., Fowler, P.A., Tomkinson, J., Hill, C.A.S. (2002). Preparation and Characterisation of Methylated Hemicelluloses from Wheat Straw. *Carbohydrate Polymers, 47*(3), 285-293. DOI: 10.1016/S0144-8617(01)00186-2.

Fang, Z., Smith, R.L., Tian, X.F. (2019). Production of Materials from Sustainable Biomass Resources. *Biofuels and Biorefineries, 9*. DOI: 10.1007/978-981-13-3768-0.

Fu, G., Yue, P., Hu, Y., Li, N., Shi,, Z., Peng, F. (2018). Fractionation of DMSO-Extracted and NaOH-Extracte Hemicelluloses by Gradient Ethanol Precipitation from Neosinocalamus Affinis. *International Journal of Polymer Science*, *2018*(1), 1-8. DOI: 10.1155/2018/9587042.

Fu, G.Q., Su, L.Y., Yue, P.P., Huang, Y.H., Bian, J., Li, M.F., Peng, F., Sun, R.C. (2019). Syntheses of Xylan Stearate Nanoparticles with Loading Function from By-Products of Viscose Fiber Mills. *Cellulose*, *26*, 7195-7206. DOI: 10.1007/s10570-019-02624-5.

Fu, G.Q., Zhang, S.C., Chen, G.G., Hao, X., Bian, J., Peng, F. (2020). Xylan-based Hydrohels for Potential Skin Care Application. *International Journal of Biological Macromolecules*, *158*, 244-250. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.04.235.

Gabrielli, I., Gatenholm, P. (1998). Preparation and Properties of Hydrogels Based on Hemicellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, *69*, 1661-1667. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19980822)69:8<1661::AID-APP19>3.0.CO;2-X.

Gamelas, J.A.F., Lourenco, A.F., Ferreira, P.J. (2011). New Modified Filler Obtained by Silica Formed by Sol-Gel Method on Calcium Carbonate. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *59*, 25-31. DOI: 10.1007/s10971-011-2456-1.

Gamelas, J.A.F., Lourenço, A.F., Xavier, M., Ferreira, P.J. (2014). Modification of Precipitated Calcium Carbonate with Cellulose Esters and Use as Filler in Papermaking. *Chemical Engineering Research and Design*, *92*(11), 2425-2430. DOI: 10.1016/j.cherd.2014.02.003.

Gaudreault, R., Cesare, N.D., Van de Ven, T.G.M., Weitz, D.A. (2015). Structure and Strength of Flocs of Precipitated Calcium Carbonate Induced by Various Polymers Used in Papermaking. *Industrial&Engineering Chemistry Research*, *54*(24), 6234-6246. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b00818.

Gharehkhani, S., Sadeghinezhad, E., Kazi, S.N., Yarmand, H., Badarudin, A., Safaei, M-R., Zubir, M.N.M. (2015). Basic Effects of Pulp Refining on Fiber Properties: A Review. *Carbohydrate Polymers*, *115*, 785-803. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.08.047.

Ghosh, I., Sharma, C., Tandon, R. (2018). Role of Additives to Improve Adsorption of Xylan on Precipitated Calcium Carbonate. *Cellulose*, *25*, 1583-1598. DOI: 10.1007/s10570-018-1666-x.

Ghosh, I., Sharma, C., Tandon, R. (2020). Structural Evaluation of Chitosan-Modified Precipitated Calcium Carbonate Composite Fillers for Papermaking Applications. *SN Applied Sciences*, *2*, 1577. DOI: 10.1007/s42452-020-03313-w.

Gökçek S. (2023). Cam Elyaf ve Karbon Elyaf Takviyeli PA11/PBS Karışımlarının Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 790488.

Gören K. (2015). Dietanol Amin Ditiyokarbamat Raft Ajanın ^{1}H ve ^{13}C-NMR Spektrumlarının Teorik Olarak İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars, 395714.

Gücüş M.O. (2013) Melez Kavak (*Populus euroamericana I214*) Odununda Modifiye Kraft Yöntemleri ile Kağıt Hamuru Üretimi. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 357273.

Gümüş H. (2010). Ham ve Ön İşlem Görmüş Sepiyolit Numunelerinin Cu(II) ve Pb(II) Alıkoyma Davranışlarının XRD, XRF, FTIR, Termik Analiz (TG-DTA), Atomik Absorpsiyon Teknikleriyle İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 292553.

Gürün., N. (2019). Bazı Meyve Ağacı Odunlarının Kâğıt Hamuru ve Kâğıt Üretiminde Kullanımının Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, 557850.

Güzel G. (2006). Lityum ve Borca Zengin Bazı Kimyasal Bileşiklerin Sentezi ve Yapısal Özelliklerinin XRD ile İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 176690.

Hatıl, C. (2019). Sorgum Otunun Kraft Yöntemleriyle Kâğıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bartın, 561899.

He, M., Cho, B.U., Won, J.M. (2016a) Effect of Precipitated Calcium Carbonate-Cellulose Nanofibrils Composite Filler on Paper Properties. *Carbohydrate Polymers*, *136*, 820-825. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.09.069.

He, W., Yang, T., Wang, Y., Song, X. (2015). Carboxymethylation of Corncob Holocellulose and Its Influences on Paper Properties. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, *35*(2), 137-145. DOI: 10.1080/02773813.2014.902963.

He, W., Wang, M., Jin, X., Song, X. (2016b). Cationization of Corncob Holocellulose as a Paper Strengthening Agent. *BioResources*, *11*(1), 1296-1306. DOI: 10.15376/biores.11.1.1296-1306.

Heinonen, E., Henriksson, G., Lindström, M-E., Vilaplana, F. (2022). Xylan Adsorption on Cellulose: Preferred Alignment and Local Surface Immobilizing Effect. *Carbohydrate Polymers*, *285*, 119221. DOI: 10.1016/j.carbpol.2022.119221.

Hesam, F., Tarzi G.B., Honarvar, M., Jahadi, M. (2021). Pistachio (*Pistacia vera*) Shell as a New Candidate for Enzymatic Production of Xylooligosaccharides. *Journal of Food Measurement and Characterization*, *15*, 33-45. DOI: 10.1007/s11694-020-00594-y.

Holik, H. (2006). Handbook of Paper and Board. *WILEY-VCH Verlag GmbH&Co*. ISBN: 3-527-30997-7.

Huang, X., Shen, J., Qian, X. (2013). Filler Modification for Papermaking with Starch/Oleic Acid Complexes with The Aid of Calcium Ions. *Carbohydrate Polymers*, *98*(1), 931-935. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.07.024.

Huang, X., Sun, Z., Qian, X., Li, J., Shen, J. (2014). Starch/Sodium Oleate/Calcium Chloride Modified Filler for Papermaking: Impact of Filler Modification Process Conditions and Retention Systems as Evaluated by Filler Bondability Factor in Combination with Other Parameters. *Industrial&Engineering Chemistry Research*, *53*(15), 6426-6432. DOI: 10.1021/ie500770r.

Huang, X., Qian, X., Li, J., Lou, S., Shen, J. (2015). Starch/Rosin Complexes for Improving The Interaction of Mineral Filler Particles with Cellulosic Fibers. *Carbohydrate Polymer*, *117*, 78-82, DOI: 101016/j.carbpol.2014.09.047.

Hubbe, M.A., Nanko, H., McNeal, M.R. (2009). Retention Aid Polymer Interactions with Cellulosic Surface and Suspensions: A Review. *BioResources*, *4*(2), 850-906. DOI: 10.15376/biores.4.2.850-906.

Hubbe, M.A., Gill, R.A. (2016). Fillers for Papermaking: A Review of Their Properties, Usage Practices, and Their Mechanistic Role. *BioResources*, *11*(1), 2886-2963. DOI: 10.15376/biores.11.1.2886-2963.

İşgen H.B. (2024). Biyomedikal Uygulamalar İçin Polibütilen Süksinat/Termoplastik Poliüretan Karışımlarından İçi Boş, Çift Bileşenli Nanoliflerin Üretimi. Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 894590.

John, A., Chen, Y., Kim, J. (2012). Synthesis and Characterization of Cellulose Acetate-Calcium Carbonate Hybrid Nanocomposite. *Composites Part B: Engineering*, *43*(2), 522-525. DOI: 10.1016/j.compositesb.2011.08.021.

Karaağaç D. (2019). Nanopartikül Takviyeli XPS ve EPS Kompozitlerin Üretimi ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Uşak Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Uşak, 606717.

Karataş, B. (2013). Bazı Lif Bitkileri ve Odunlardan Modifiye Soda-Oksijen ve Sülfat Yöntemleriyle Kâğıt Hamuru ve Kâğıt Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, 325736.

Kazaskeroğlu, Y. (2012). Çay Fabrikası Artıklarından Kâğıt Hamuru ve Kâğıt Üretim Koşullarının Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, 325745.

Kazaz C. (1995). Benzobisiklo (2.2.2) ve (3.2.1) Oktan Sistemlerinde NMR Spektroskopisi ile Konfigürasyon Tayini ve Protonların Rolaksasyon Sürelerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 45087.

Kataja-aho, J., Haavisto, S., Asikainen, J., Hyvarinen, S., Vuoti, S. (2012). The Influence of Cationized Brich Xylan on Wet and Dry Strength of Fine Paper Web Strength and Xylan. *BioResources*, *7*(2), 1713-1728. DOI: 10.15376/biores.7.2.1713-1728.

Keşmer, C. (2013). İthal Temizlik Kâğıt Hamurlarının Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bartın, 357080.

Kıllı, U. (2017). Atık Ofis Kağıtları ve Atık Yumurta Kabuklarından Yazı Tabı Kâğıdı Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, 493816.

Kılıç, Ö. (2015). Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat Üretimi. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, *30*(1), 79-85.

Koivuen, K., Niskanen, I., Peiponen, K.E. (2009). Novel Nanostructured PCC Fillers. *Journal of Materials Science*, *44*, 477-482, DOI: 10.1007/s10853-008-3095-y.

Koltka S., Sabah, E. (2012). Boya Sektörü ve Sentetik (Çöktürülmüş) Kalsiyum Karbonat (PCC). *8. Uluslararası Endustriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İstanbul, Türkiye, 30 Kasım-01 Aralık 2012.

Konduri, M.K., Kong, F., Fatehi, P. (2015). Production of Carboxymethylated Lignin and Its Application as a Dispersant. *European Polymer Journal*, *70*, 371-383. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2015.07.028.

Konduri, M.K.R., Fatehi, P. (2016). Synthesis and Characterization of Carboxymethylated Xylan and Its Application as a Dispersant. *Carbohydrate Polymers*, *146*, 26-35. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.03.036.

Konduri, M.K.R., Fatehi, P. (2017). Dispersion of Kaolin Particles with Carboxymethylated Xylan. *Applied Clay Science*, *137*, 183-190. DOI: 10.1016/j.clay.2016.12.027.

Kong, W., Ren, J., Wang, S., Li, M., Sun, R. (2014). A Promising Strategy for Preparation of Cationic Xylan by Environment-Friendly Semi-Dry Oven Process. *Fibers and Polymer*, *15*(5), 943-949. DOI: 10.1007/s12221-014-0943-z.

Kong, F., Guo, Y., Liu, Z., Wang, S., Lucia, L.A. (2018). Synthesis of Cationic Xylan Derivatives and Application as Strengthening Agents in Papermaking. *BioResources*, *13*(2), 2960-2976. DOI: 10.15376/biores.13.2.2960-2976.

Köhnke, T. (2010). Adsorption of Xylans on Cellulosic Fibers. Doktora Tezi, Chalmers University of Technology, Sweden, ISBN 978-91-7385-362-0.

Kuştaş, S. (2014). Bazı Bor Bileşiklerinin Sarıçam Yongalarından Üretilen Kraft Kağıt Hamuru ve Kağıt Özellikleri Üzerine Etkileri. Yüksek Lisans Tezi, Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bartın, 376033.

Lee, S.H., Lee, H.L., Youn, H.Y. (2015). Adsorption of Xylan onto Cellulose Fibers Pretreated with Cationic Polyelectrolyte and Its Effects on Paper Properties. *BioResources*, *10*(1), 851-865. DOI: 10.15376/biores.10.1.851-865.

Li, S., Niu, C., Zhong, H. (2013). Preparation and Characterization of Cationic Cassia Tora Gum. *Advanced Materials Research*, *781-784*, 526-530. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.781-784.526.

Li, Z., Zhang, M., Cheng, D., Yang, R. (2016a). Preparation of Silver Nano-Particles Immobilized onto Chitin Nanocrystals and Their Application to Cellulose Paper for Imparting Antimicrobial Activity. *Carbohydrate Polymer*, *151*, 834-840. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.06.012.

Li, T., Fan, J., Chen, W., Shu, J., Qian, X., Wei, H., Wang, Q., Shen, J. (2016b). Coaggregation of Mineral Filler Particles and Starch Granules as a Basis for Improving Filler-Fiber Interaction in Paper Production. *Carbohydrate Polymer*, *149*, 20-27. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.04.082.

Li, X., Lv, Y., Ma, B., Wang, W., Jian, S. (2017). Decomposition Kinetic Characteristics of Calcium Carbonate Containing Organic Acids by TGA. *Arabian Journal of Chemistry*, *10*, 2534-2538. DOI: 10.1016/j.arabjc.2013.09.026.

Li, Z., Yang, X., Li, W., Liu, H. (2019). Stimuli-Responsive Cellulose Paper Materials. *Carbohydrate Polymers*, *210*, 350-363. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.01.082.

Liu, X., Yu, L. (2008). In Situ Thermal Decomposition of Starch with Constant Moisture in a Sealed System. Polymer Degradation and Stability, *93*(1), 260-262. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.09.004.

Liu, Z., Ni, Y., Fatehi, P., Saeed, A. (2011). Isolation and Cationization of Hemicelluloses from Pre-hydrolysis Liquor of Kraft-based Dissolving Pulp Production Process. *Biomass and Bioenergy*, *35*(5), 1789-1796. DOI: 10.1016/j.biombioe.2011.01.008.

Liu, Z., Xu, D., Zhao, X., Xia, N. Yang, G., Fatehi, P., Kong, F., Wang, S. (2018). Preparation and Application of Carboxymethylated Xylan as a Flocculant for Ethyl Violet Dye in Aqueous System. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, *38*(4), 324-337, DOI: 10.1080/02773813.2018.1488874.

Lourenço, A.F., Gamelas, J.A.F., Zscherneck, C., Ferreira, P.J. (2013). Evaluation of Silica-Coated PCC as New Modified Filler for Papermaking. *Industrial&Engineering Chemistry Research*, *52*, 5095-5099. DOI: 10.1021/ie3035477.

Lourenço, A.F., Gamelas, J.A.F., Ferreira, P.J. (2015). Precipitated Calcium Carbonate Modified by The Layer-by-Layer Deposition Method-Its potential as Papermaking Filler. *Chemical Engineering Research and Design*, *104*, 807-813. DOI: 10.1016/j.cherd.2015.10.026.

Mantilaka M.M.M.G.P.G., Karunaratne D.G.G.P., Rajapakse R.M.G., Pitawala H.M.T.G.A. (2013). Precipitated Calcium Carbonate/Poly(Methyl Methacrylate) Nanocomposite Using Dolomite: Synthesis, Characterization and Properties. *Powder Technology, 235*, 628-632. DOI: 10.1016/j.powtec.2012.10.048.

Marchessault, R.H., Rioux, P., Raymond, L. (1992). Magnetic Cellulose Fibers and Paper: Preparation, Processing and Properties. *Polymer*, *33*(19). DOI: 10.1016/0032-3861(92)90600-2.

Mousavipazhouh, H., Azadfallah, M., Jouybari, I.R. (2018). Encapsulation of Precipitated Calcium Carbonate Fillers Using Carboxymethyl Cellulose/Polyaluminium Chloride: Preparation and Its Influence on Mechanical and Optical Properties of Paper. *Maderas Ciencia Y Tecnología*, *20*(4), 703-714. DOI: 10.4067/S0718-221X2018005041601.

Mustak., A. (2019). Sorgum Saplarından Derin Ötektik Çözücü Kullanılarak Kâğıt Hamuru üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bartın, 595731.

Nada, A.M.A., Hassas, M.L. (2006). Ion Exchange Properties of Carboxylated Bagasse. *Journal of Applied Polymer Science*, *102*(2), 1399-1404. DOI: 10.1002/app.24255.

Naumann, A. (2009). A Novel Procedure for Strain Classification of Fungal Mycelium by Cluster and Artificial Neural Network Analysis of Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectra. *Analyst*, *134*(6), 1215-1223. DOI: 10.1039/B821286D.

Nechyporchulk, O., Belgacem, M.N., Bras, J. (2016). Production of Cellulose Nanofibrils: A Review of Recent Advances. *Industrial Crops and Products*, *93*, 2-25. DOI: 10.1016/j.indcrop.2016.02.016.

Ng, K., Gao, B., Yong, K.W., Li, Y., Shi, M., Zhao, X., Li, Z., Zhang, X., Murphy, B.P., Yang, H., Xu, F. (2017). Paper-Based Cell Culture Platform and Its Emerging Biomedical Applications. *Materials Today*, *20*(1). DOI: 10.1016/j.mattod.2016.07.001.

Okan, O.T. (2010). Kraft Yöntemiyle Üretilen Bambu (*Phyllostachys Bambusodies*) ve Melez Kavak (*Populus X Euramericana* (*Dode*) *Guinier*) Kâğıt Hamurlarının Ağartılması. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 270653.

Oliva, C., Huang, W., El Badri, S., Lee, M.A.L., Ranholm, J., Chen, L., Wang, Y. (2020). Concentrated Sulfuric Acid Aqueous Solution Enables Rapid Recycling of Cellulose From Waste Paper into Antimicrobial Packaging. *Carbohydrate Polymers, 241*(116256). DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116256.

Özcan N. (2022). Akrilik Esaslı Kaplamalarda Yanmazlık Özelliğinin Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 765291.

Özdemir, A. (2014). Linter Selülozun Ağartılması ve Temizlik Kağıdı Üretiminde Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, 374619.

Özdemir, M. (2016). Stiren-Akrilat-Katyonik Monomer Temelli Terpolimerlerin Sentezi ve Kâğıt Yüzey Tutkallama Malzemesi Olarak Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 436217.

Özen E. (2011). Ab initio Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyonu Teori (DFT) Metotlarıyla 5-(4-bromofenilamino)-2-metilsülfanilmetil-2h-1,2,3-triazol-4-Karboksilik Asit Etil Ester Molekülünün Titreşim ve ^{1}H ve ^{13}C NMR Kimyasal Kayma Analizleri. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 296806.

Özgür İ. (2014). Karboksilik Asitlerden Ester Sentezi ve Sentezlenen Maddelerin Infrared, Ultraviyole ve NMR Spektroskopileri Yardımı ile Özelliklerinin Deneysel ve Teorik Olarak incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon, 361115.

Özhan, R. (2019). Kimyasal Olarak Modifiye Edilmiş Atık Kağıtlardan Kompozit Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 593335.

Özomay, Z. (2016). Kâğıt ve Kartonun Yapısal Özelliklerin Basılabilirlik Parametrelerine Etkisinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 450875.

Pan, Y., Xiao, H., Cai, P., Colpitts, M. (2016). Cellulose Fibers Modified with Nano-Sized Antimicrobial Polymer Latex for Pathogen Deactivation. *Carbohydrate Polymers*, *135*, 94-100. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.08.046.

Patel, D., Kuperkar, K.C. (2018). Electrokinetic Potential, Thermal and Microscopic Investigation of Surfactant-Polymer Templates on Precipitated Calcium Carbonate Morphology with Dynamic Simulation. *Chemistry Select*, *3*(16), 4382-4386. DOI: 10.1002/slct.201702351.

Patowary, M., Pathak, K., Ananthakrishnan, R. (2015). A Facile Preparation of Superhydrophobic and Oleophilic Precipitated Calcium Carbonate Sorbent Powder for Oil Spill Clean-Ups from Water and Land Surfaces. *Royal Society of Chemistry*, *5*, 79852-79859. DOI: 10.1039/C5RA13847G.

Pedrosa, J., Gamelas, J.A.F., Lourenço, A.F., Ferreira, P.J. (2016). Surface Properties of Calcium Carbonate Modified with Silica by Sol-Gel Method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *497*, 1-7. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.02.020.

Peng, F., Ren, J., Xu, F., Bian, J., Peng, P., Sun, R. (2009). Comparative Study of Hemicelluloses Obtained by Graded Ethanol Precipitation from Sugarcane Bagasse. *Journal of Agricultural And Food Chemistry*, *57*(14), 6305-6317. DOI: 10.1021/jf900986b.

Peng, X., Ren, J., Zhong, L., Cao, X., Sun, R. (2010). Microwave-Induced Synthesis of Carboxymethyl Hemicelluloses and Their Rheological Properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *59*(2), 570-576. DOI: 10.1021/jf1036239.

Peng, X., Ren, J., Peng, F., Sun, R. (2011a). Rapid Carboxymethylation of Xylan-Rich Hemicelluloses by Microwave Irradiation. *Advanced Materials Research*, *236-238*, 292-296, DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.236-238.292.

Peng, X., Ren, J., Zhong, L., Sun, R. (2011b). Nanocomposite Films Based on Xylan-Rich Hemicelluloses and Cellulose Nanofibers with Enhanced Mechanical Properties. *Biomacromolecules*, *12*(9), 3321-3329. DOI: 10.1021/bm2008795.

Peng, X., Ren, J., Zhong, L., Sun, R. (2012). Synthesis and Characterization of Amphoteric Xylan-Type Hemicelluloses by Microwave Irradiation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *60*(7), 1695-1702. DOI: 10.1021/jf204522k.

Peng, P., She, D. (2014). Isolation, Structural Characterization, and Potential Applications of Hemicelluloses from Bamboo: A Review. *Carbohydrate Polymers*, *112*, 701-720. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.06.068.

Petzold, K., Schwikal, H.T. (2006a). Carboxymethyl Xylan-Synthesis and Detailed Structure Characterization. *Carbohydrate Polymers*, *64*(2), 292-298. DOI: 10.1016/j.carbpol.2005.11.037.

Petzold, K., Schwikal, K., Günther, W., Heinze, T. (2006b). Carboxymethyl Xylan-Control of Properties by Synthesis. *Macromolecular Symposia Special Issue: Hemicelluloses*, *232*(1), 27-36. DOI: 10.1002/masy.200551404.

Petzold-Welcke, K., Schwikal, K., Daus, S., Heinze, T. (2014). Xylan Derivatives and Their Application Potential-Mini-Review of Own Results. Carbohydrate Polymers, *100*, 80-88. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.11.052

Ramos, A., Sousa, S., Evtuguin, D.V., Gamelas, J.A.F. (2017). Functionalized Xylans in the Production of Xylan-Coated Paper Laminates. *Reactive and Functional Polymers*, *117*, 89-96. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2017.06.006

Ratajczak, K., Stobiecka, M. (2020). High-Performance Modified Cellulose Paper-Based Biosensors for Medical Diagnostics and Early Cancer Screening: A Concise Review. *Carboyhdrate Polymers*, *229*, 115463. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115463.

Ren, J., Peng F., Sun, R., Kennedy, J.F. (2009). Influence of Hemicellulosic Derivatives on the Sulfate Kraft Pulp Strength. *Carbohydrate Polymers, 75*(2), 338-342. DOI: 10.1016/j.carbpol.2008.08.011.

Ritonga, A.H., Jamorun, N., Arief, S., Aziz, H., Tanjung, D.A., Isfa, B., Sisca, V., Faisal, H. (2022). Organic Modification of Precipitated Calcium Carbonate Nanoparticles as Filler in LLDPE/CNR Blends with The Presence of Coupling Agents: Impact Strength, Thermal, and Morphology. J*ournal of Materials Research and Technology, 17*, 2326-2332. DOI: 10.1016/j.jmrt.2022.01.125.

Roy, D., Semsarilar, M., Guthrie, J.T., Perrier, S. (2009). Cellulose Modification by Poylmer Grafting: A Review. *Chemical Society Reviews, 38*(7), 2046-2064. DOI: 10.1039/b808639g.

Ruzene, D., Yagiz, E., Marangoz, D., Silva, D., Vicente, A., Teixeira, J. (2008). Hydrothermal Treatments of Corn Cob and Hemicelluloses Extraction. *Proceedings of The 10th International Chemical and Biological Engineering Conference*, Braga, Portugal, 4-6 Eylül 2008.

Sabah, E., Erkan, Z.E. (2004). Kâğıt Üretim Teknolojisini Değiştiren Mineral: Kalsiyum Karbonat ($CaCO_3$). *5. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir, Türkiye, 13-14 Mayıs 2004.

Sadık E. (2011). MR Uygulamalarının Dental Amalgamdaki Faz Değişiklikleri ve Civa Buharlaşması Üzerine Etkilerinin XRD ve XPS Yöntemleri ile İncelenmesi. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 294335.

Sağlam B. (2014). Structural Investigation on Artificial Sweet Molecules by NMR Spectroscopy and Computational Methods. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 349827.

Samaranayake, G., Glasser, W.G. (1993). Cellulose Derivatives with Low DS. I. A Novel Acylation System. *Carbohydrate Polymers, 22*(1), 1-7. DOI: 10.1016/0144-8617(93)90159-2.

Sezen H. (2008). Investigation on Electrical Charcing/Discharging Properties of Thin PS/PMMA Polymeric Films by Dynamic X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Yüksek Lisans Tezi, Bilkent Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 223784.

Sezen H. (2011). Photo-dynamic XPS for Investigating Photoinduced Voltage Changes in Semiconducting Materials. Doktora Tezi, Bilkent Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 297740.

Shen, J., Song, Z., Qian, X., Liu, W. (2009a). A Preliminary Investigation Into The Use of Acid-Tolerant Precipitated Calcium Carbonate Fillers in Papermaking of Deinked Pulp Derived from Recycled Newspaper. *BioResources, 4*(3), 1178-1189. DOI: 10.15376/biores.4.3.1178-1189.

Shen, J., Song, Z., Qian, X., Liu, W. (2009b). Modification of Papermaking Grade Fillers: A Brief Review. *BioResources, 4*(3), 1190-1209. DOI: 10.15376/biores.4.3.1190-1209.

Shen, J., Song, Z., Qian, X., Liu, W. (2009c). Modification of Precipitated Calcium Carbonate Filler Using Sodium Silicate/Zinc Chloride Based Modifiers to Improve Acid-Resistance and Use of The Modified Filler in Papermaking. *BioResources, 4*(4), 1498-1519. DOI: 10.15376/biores.4.4.1498-1519.

Shen, J., Song, Z., Quian, X., Liu, W., Yang, F. (2010a). Filler Engineering for Papermaking: Comprasion with Fiber Engineering and Some Important Research Topics. *BioResources, 5*(2), 510-513. DOI: 10.15376/biores.5.2.510-513.

Shen, J., Song, Z., Qian, X., Yang, F. (2010b). Carboxymethyl cellulose/Alum Modified Precipitated Calcium Carbonate Fillers: Preparation and Their Use in Papermaking. *Carbohydrate Polymers, 81*(3), 545-553. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.03.012.

Shen, J., Song, Z., Qian, X., Ni, Y. (2011). Carbohydrate-Based Fillers And Pigments For Papermaking: A Review. *Carbohydrate Polymers, 85*(1), 17-22. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.02.026.

Shi, X., Rosa, R., Lazzeri, A. (2010). On the Coating of Precipitated Calcium Carbonate with Stearic Acid in Aqueous Medium. *Langmuir*, *26*(11), 8474-8482. DOI: 10.1021/la904914h.

Simkovic, I., Kelnar, I., Uhliarikova, I., Mendichi, R., Mandalika, A., Elder, T. (2014). Carboxymethylated-, Hydroxypropylsulfonate- and Quaternized Xylan Derivative Films. Carbohydrate Polymers, *110*(2), 464-471. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.04.055.

Song, D., Dong, C., Ragauskas, A., Deng, Y. (2009). Filler Modification with Polysaccharides or Their Derivatives for Improved Paper Properties. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy, 3*, 1-14. DOI: 10.1166/jbmb.2009.1042.

Sousa, S., Pedrosa, J., Ramos, A., Ferreira, P.J., Gamelas, J.A.F. (2016). Surface Properties of Xylan and Xylan Derivatives Measured by Inverse Gas Chromatography. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 506*, 600-606. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.07.006.

Spasojevic, D., Prokopijevic, M., Prodanovic, O., Zelenovic, N., Polovic, N., Radotic, K., Pradanovic, R. (2019). Peroxidase-Sensitive Tyramine Carboxymethyl Xylan Hydrogels for Enzyme Encapsulation. *Macromolecular Research, 27*, 764-771. DOI: 10.1007/s13233-019-7111-7

Subramanian, R., Fordsmand, H., Paulapuro, H. (2007). Precipitated Calcium Carbonate (PCC)-Cellulose Composite Fillers; Effect of PCC Particle Structure on The Production and Properties of Uncoated Fine Paper. *BioResources, 2*(1), 91-105. DOI: 10.15376/biores.2.1.91-105.

Sun, X., Zeng, Q., Wang, H., Hao, Y. (2018). Preparation and Swelling Behavior of pH/Temperature Responsive Semi-IPN Hydrogel Based on Carboxymethyl Xylan and Poly(N-isopropyl acrylamide). *Cellulose*, *26*, 1909-1922. DOI: 10.1007/s10570-018-2180-x.

Swift L.M (2008). Enzymatic Degradation of Cellulosic Eastes. Yüksek Lisans Tezi, Texas Tech University, Texas, USA.

Şahin, M. (2012). Bartın'da Yetiştirilen Sorgum-Sudan Otu Melezinden NaOH Yöntemiyle Kâğıt Üretim Koşullarının Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bartın, 318251.

Şahin, T. (2013). Kâğıt Geri Dönüşüm İşlemlerinin Selüloz Yapısında Meydana Getirdiği Değişimleri Üzerine Bir İnceleme. *Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, *14*, 74-80.

Şahin D. (2022). Nanoselüloz Takviyeli PVA/Kazein Kompozit Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 747240.

Şişman İ. (2006). CdS, CdSe ve CdTe Bileşik Yarı İletken İnce Filmlerinin Aynı Çözeltiden Elektrokimyasal Olarak Au(III) Elektrodu Üzerinde Büyütülmesi ve AFM, STM, XRD ve UV-VIS Spektroskopisi ile Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 181500.

Tanpihai, S., Witayakran, S., Wootthikanokkhan, J., Srimarut, Y., Woraprayote, W., Malila, Y. (2020). Mechanical and Antibacterial Properties of The Chitosan Coated Cellulose Paper for Packaging Applications: Effects of Molecular Weight Types and Concentrations of Chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*, *155*, 1510-1519. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.11.128.

Tekke A.G. (2022). Kısa ve Uzun Liflerin Tümü Selüloz Olan Kompozit Malzemenin Termo-Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisi. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 739495.

Tezer D. (2011). Bazı Gerilimli Halkalı Allenlerin VCD ve NMR Spektrumlarının Hesapsal Yöntemlerle İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 282917.

Tozluoğlu, A. (2007). Kraft, Biyo-kraft, Biyo-Kraft-AQ, Biyo-Polisülfür ve Biyo-Kraft-Sdoyum Borhidrür Metotları ile Kızılçamdan (*Pinus Brutia Ten.)* Kâğıt Hamuru Üretimi Üzerine Bir Araştırma. Yüksek Lisans Tezi, Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bolu, 216593.

Tsai, T., Huang, T., Chang, C., Ho, N.Y., Tseng, Y., Chen, C. (2017). Antibacterial Cellulose Paper Made with Silver-Coated Gold Nanoparticles. *Scientific Reports*, *7*, 3155. DOI: 10.1038/s41598-017-03357-w.

Tsuru, S., Yokoo, A., Sakurai, T., Oqawa, T. (1997). A Functional Paper and Its Use as a Deodorant, Filtering Medium or Adsorbent. Patent No. EP 0 393 723 B1, *European Patent Office*.

Türkçü H.N. (2004). Investigation of The Crystallinity and Orientation of Polypropylene with Respect to Temperature Changes Using FT-NIR, XRD and Raman Techniques. Yüksek Lisans Tezi, Bilkent Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 184697.

Türksoy M. (2010). Metal Oksit ve Metal Nitrür İçeren Ultra İnce TiN_xO_y Filmlerin Konvensiyonel X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Çalışması. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 276062.

Ullah, S. (2011). Biocides in Papermaking Chemistry. Master's Thesis, The University of Jyaskyla, Finland.

Uzbaş B. (2019). Çimento Esaslı Silis Dumanlı Uçucu Küllü Kompozitlerin SEM ve XRD Destekli Görsel Analizlerin Yapay Sinir Ağları ile Modellenmesi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 540634.

Wang, J., Guo, C., Yue, T., Yuan, Y., Liu, X., Kennedy, J.F. (2012). Cationization of Ganoderma Lucidum Polysaccharides in Concentrated Alkaline Solution as Gene Carriers. *Carbohydrate Polymers*, *88*(3), 966-972, DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.01.054.

Wang, J., Liu, W., Li, H., Wang, H., Wang, Z., Zhou, W., Liu, H. (2013). Preparation of Cellulose Fiber TiO_2 Nanobelt-Silver Nanoparticle Hierarchically Structured Hybrid Paper and Its Photocatalytic and Antibacterial Properties. *Chemical Engineering Journal*, *228*, 272-280. DOI: 10.1016/j.cej.2013.04.098.

Wang, S., Konduri, M.K.R., Hou, Q., Fatehi, P. (2016a). Cationic Xylan-METAC Copolymer as a Flocculant for Clay Suspensions. *Royal Society of Chemistry Advances*, *6*, 40258-40269. DOI: 10.1039/c6ra05223a.

Wang, S., Sun, Y., Kong, F., Yang, G., Fatehi, P. (2016b). Preparation and Characterization of Lignin-Acrylamide Copolymer as a Paper Strength Additive. *BioResources*, *11*(1), 1765-1783. DOI: 10.15376/biores.11.1.1765-1783.

Wang, N., Liu, Y., Xu, C., Liu, Y., Wang, Q. (2017a). Acid-Based Synergistic Flame Retardant Wood Pulp with High Thermal Stability. *Carbohydrate Polymers*, *178*, 123-130. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.08.099.

Wang, N., Liu, Y., Li, Y., Wang, Q. (2017b). Properties and Mechanisms of Different Guanidine Flame Retardant Wood Pulp Paper. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *128*, 224-231. DOI: 10.1016/j.jaap.2017.10.007.

Wang, X., Liu, Z., Wang, S., Kong, F., Yang, G., Fatehi, P., Lucia, L.A. (2017c). Enhancing the Alkaline Peroxide Mechanical Pulp Strength by Cationization with 3-Chloro-2-Hydroxypropyl Trimethyl Ammonium Chloride. *BioResources, 12*(4), 6956-6970. DOI: 10.15376/biores.12.4.6956-6970.

Wang, X., Hu, F., Lu, X., Wang, Q., Zhang, X., Tian, J., Guo, J., Song, J., Jin, Y., Xiao, H. (2021). Impact of Degree of Substitution of Cationic Xylan on Strength of Cellulose Fiber Networks Along with Medium Conductivity. *Industrial Crops and Products*, *159*, 113058. DOI: 10.1016/j.indcrop.2020.113058.

Withiam, M.C. (1989). Fire Retardant Pigment.U.S. Patent No. 4,842,772, *United States Patent Office.*

Wu, W., Liu, T., He, H., Wu, X., Cao, X., Jin, J., Sun, Q., Roy, V.A.L., Li, R.K.Y. (2018). Rheological and Antibacterial Performance of Sodium Alginate/Zinc Oxide Composite Coating for Cellulose Paper. *Colloids and Surface B: Biointerface*s, *167*, 538-543. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2018.04.058.

Xie, W., Song, Z., Liu, Z., Qian, X. (2016). Surface Modification of PCC with Guar Gum Using Organic Titanium Ionic Crosslinking Agent and Its Application as Papermaking Filler. *Carbohydrate Polymers*, *150*, 114-120. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.05.010.

Xu, F., Sun, J. X., Liu, C.F., Sun, R.C. (2006). Comparative Study of Alkali- and Acidic Organic Solvent-Soluble Hemicellulosic Polysaccharides from Sugarcane Bagasse. *Carbohydrate Research, 341*(2), 253-261. DOI: 10.1016/j.carres.2005.10.019.

Xu, G., Song, T., He, B., Chang, M., Ren, J. (2020). Preparation and Application of a Xylan-Based Antibacterial Papermaking Additive to Protect Against *Escherichia Coli* Bacteria. *BioResources, 15*(3). DOI: 10.15376/biores.15.3.4781-4801

Yang, H., Qiu, L., Qian, X., Shen, J. (2013). Filler Modification for Papermaking with Cationic Starch and Carboxymethyl Cellulose: A Comparative Study. *BioResources, 8*(4), 5449-5460. DOI: 10.15376/biores.8.4.5449-5460.

Yang, Q., Zhang, M., Song, S., Yang, B. (2017). Surface Modification of PCC Filled Cellulose Paper by MOF-5 ($Zn_3(BDC)_2$) Metal-Organic Frameworks for Use as Soft Gas Adsorption Composite Materials. *Cellulose*, *24*, 3051-3060. DOI: 10.1007/s10570-017-1331-9.

Yılmaz D.T. (2010). Bazı Yeni Kiral Schiff Bazların ^{1}H ve ^{13}C-NMR Spektrumlarının Teorik Olarak İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars, 294913.

Yi, Y., Wang, X., Liu, Z., Gao, C., Fatehi, P., Wang, S., Kong, F. (2022). A Green Composite Hydrogel Based on Xylan and Lignin with Adjustable Mechanical Properties, High Swelling, Excellent UV Shielding, and Antioxidation Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, *139*(28). DOI: 10.1002/app.52520

Yudovin-Farber, I., Beyth, N., Weiss, E.I., Domb, A.J. (2010). Antibacterial Effect of Composite Resins Containing Quaternary Ammonium Polyethyleneimine Nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, *12*, 591-603. DOI: 10.1007/s11051-009-9628-8.

Yurdakurban, F. (2016). Kâğıt Hamuru Siyah Çözeltisindeki Ligninin Kullanılabilirliği. Yüksek Lisans Tezi, Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bartın, 450566.

Zakaria, S., Ong, B.H., Van De Ven, T.G.M. (2004). Lumen Loading Magnetic Paper II: Mechanism and Kinetics. *Colloids and Surface A: Physicochemistry Engineering Aspects*, *251*(1-3), 31-36. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2004.06.029.

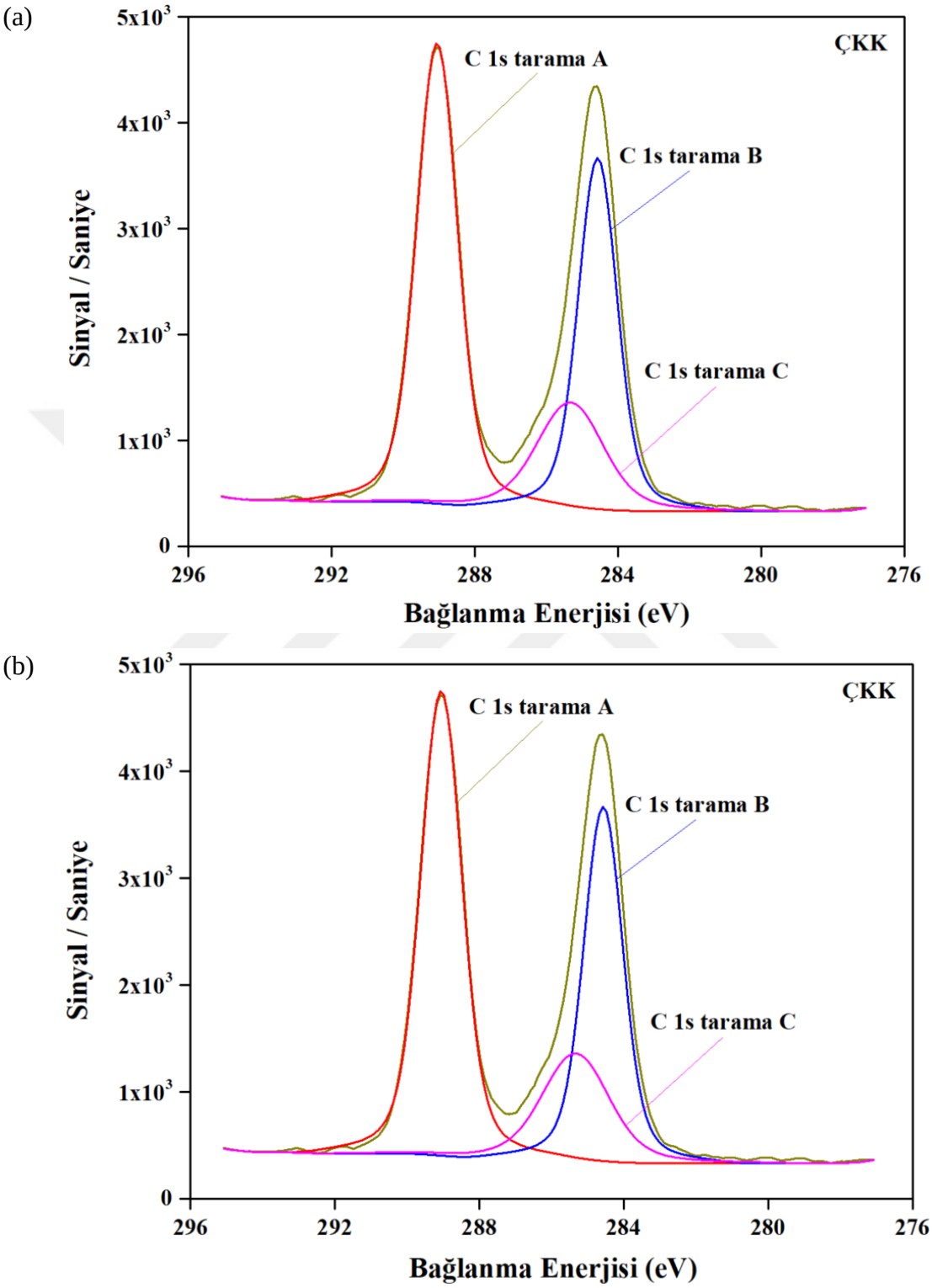
Zemljic, L.F., Valh, V., Kreze, T. (2017). Preparation of Antimicrobial Paper Sheets Using Chitosan. *Cellulose Chemistry and Technology*, *5*(1-2), 75, 81.

Zhao, Y., Hu, Z., Ragauskas, A., Deng, Y. (2006). Improvement of Paper Properties Using Starch-Modified Precipitated Calcium Carbonate Filler. *Tappi Journal*, *88*(2).

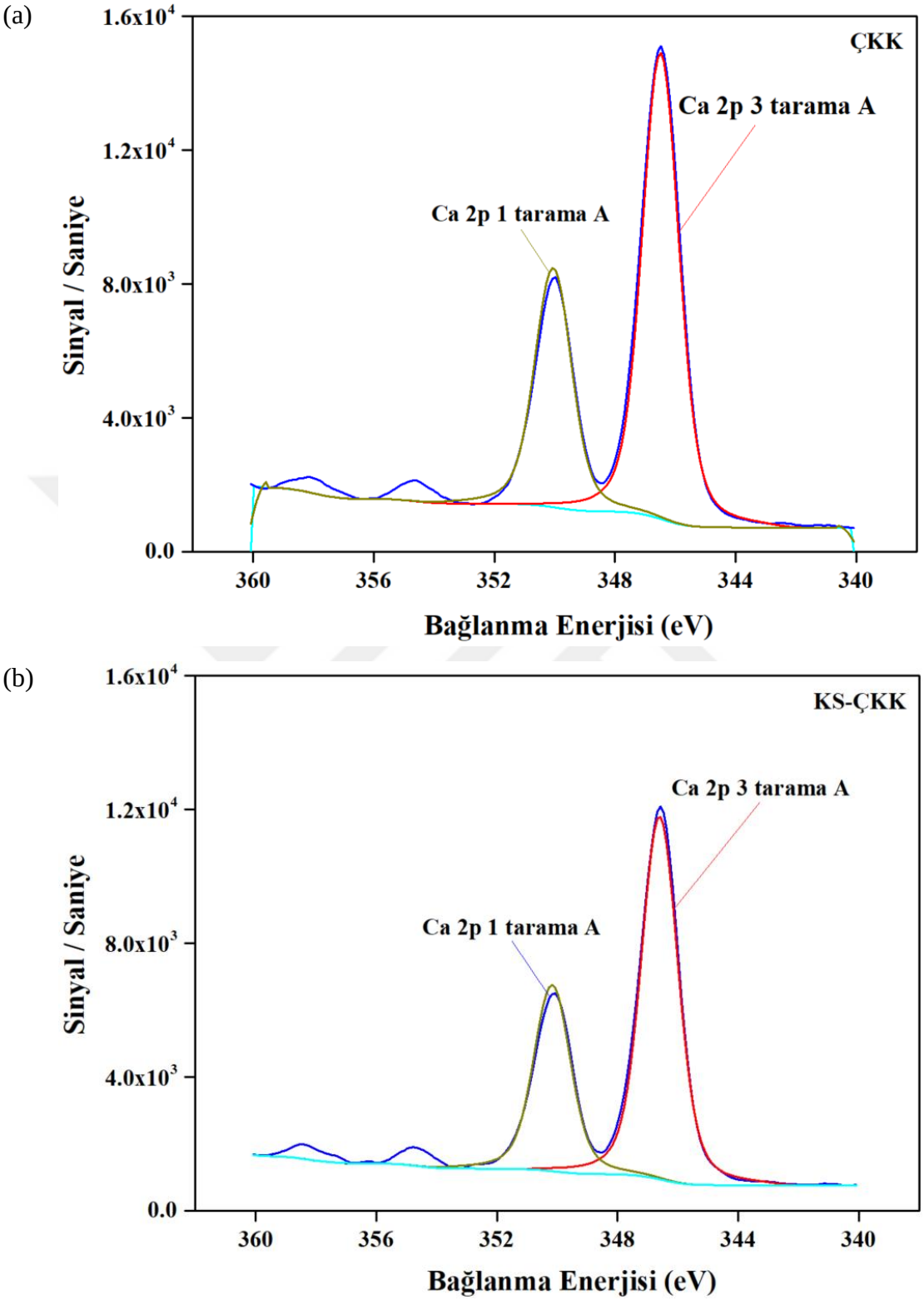
Zhu, J., Xu, H., Hu, Q., Yang, Y., Ni, S., Peng, F., Jin, X. (2024). High Stretchable and Tough Xylan-g-Gelatin Hydrogel Via the Synergy of Chemical Cross-Linking and Salting Out for Strain Sensors. *International Journal of Biological Macromolecules*, *261*(1), 129759. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2024.129759.

EKLER

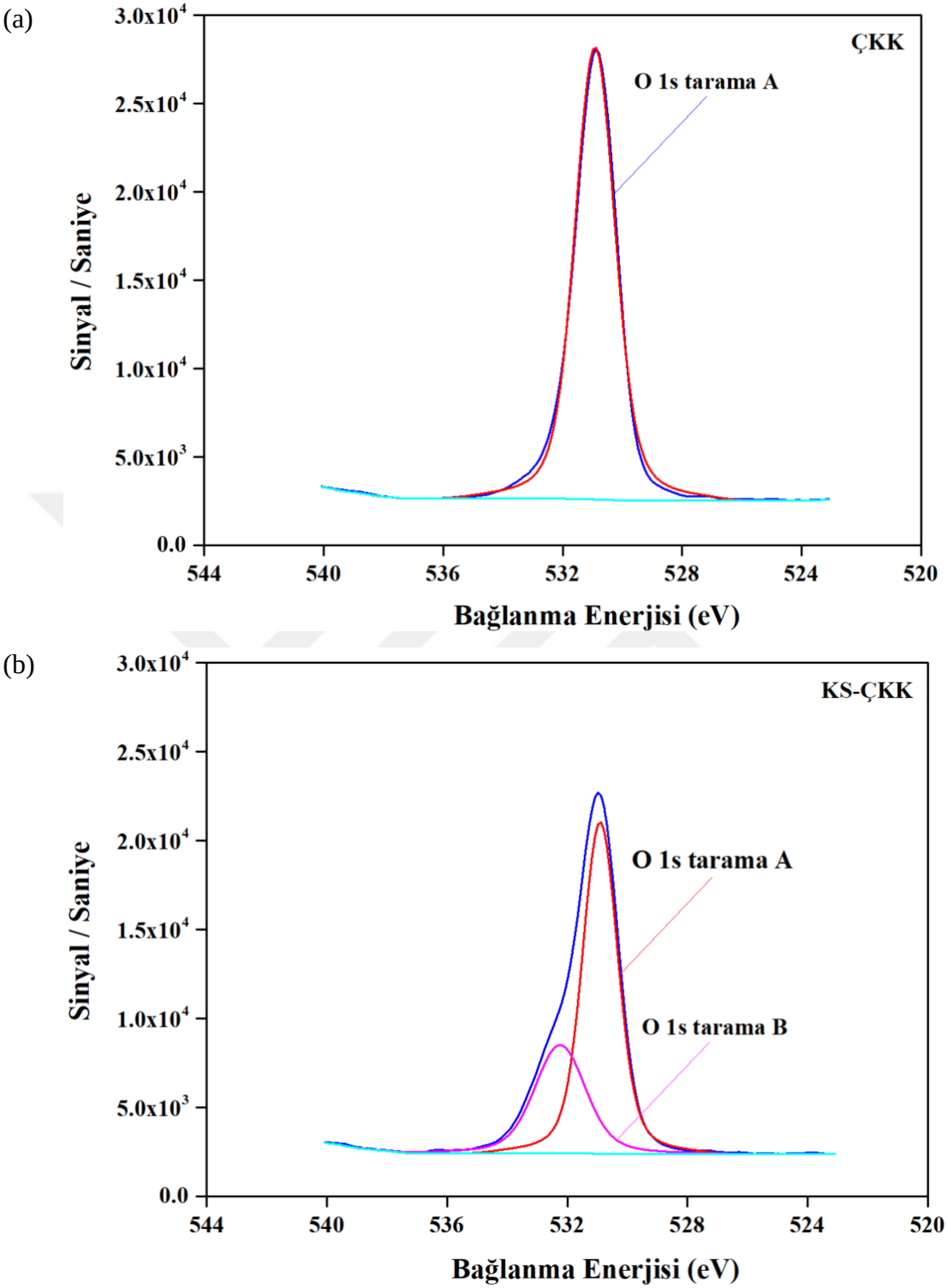
Ek-A



Şekil A.1. ÇKK (a) ve KS-ÇKK (b) dolgu maddelerinin C 1s orbitaline ait çözümlenmiş XPS tarama spektrumları

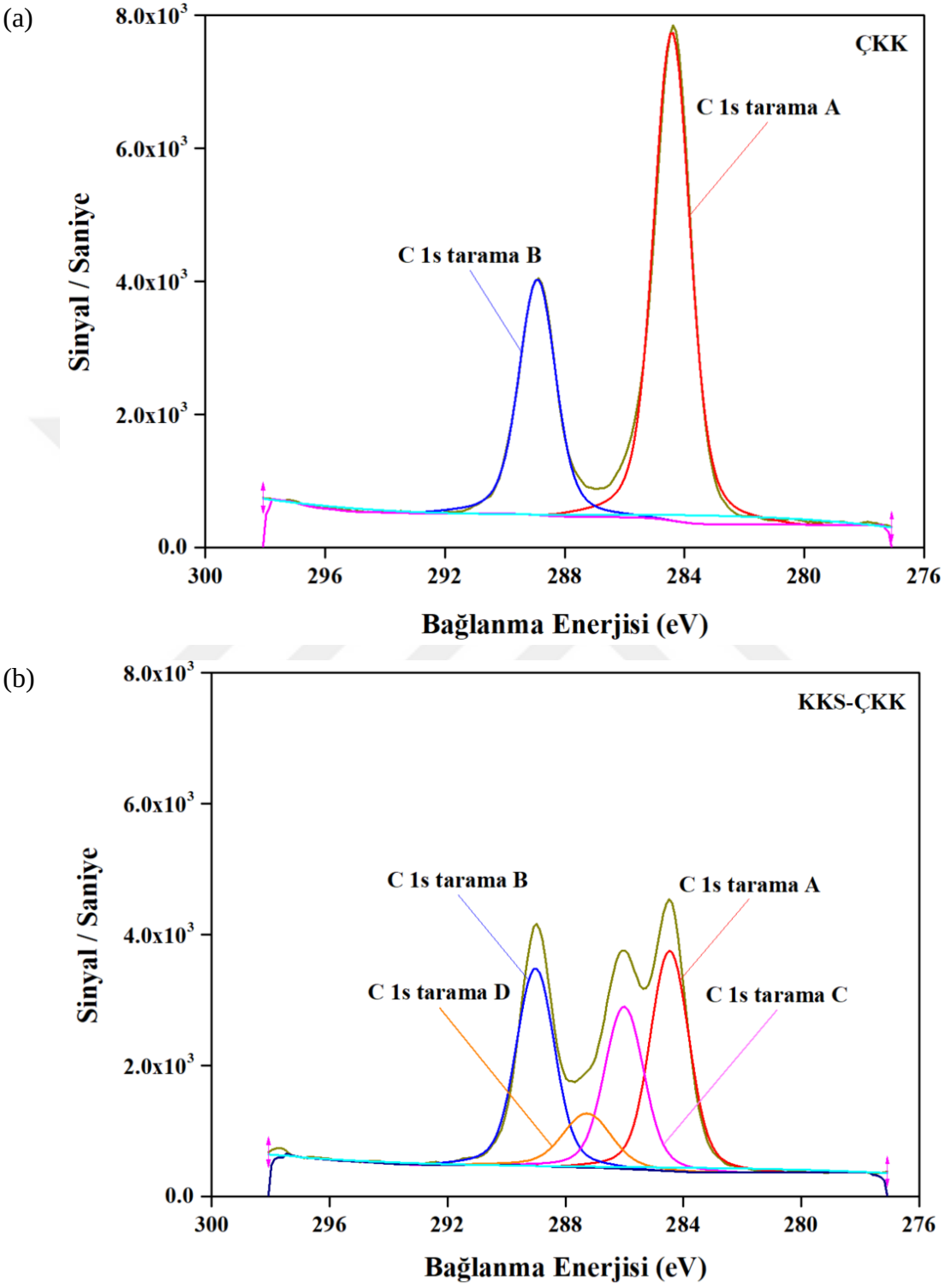


Şekil A.2. ÇKK (a) ve KS-ÇKK (b) dolgu maddelerinin Ca 2p orbitaline ait çözümlenmiş XPS tarama spektrumları



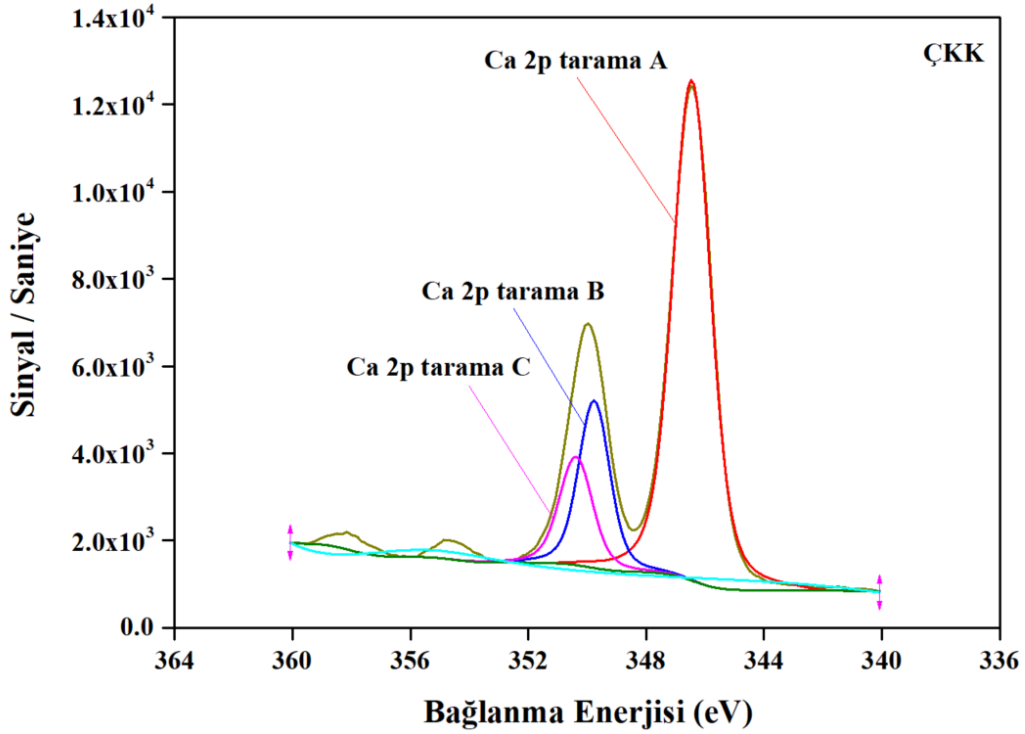
Şekil A.3. ÇKK (a) ve KS-ÇKK (b) dolgu maddelerinin O 1s orbitaline ait çözümlenmiş XPS tarama spektrumları

Ek-B

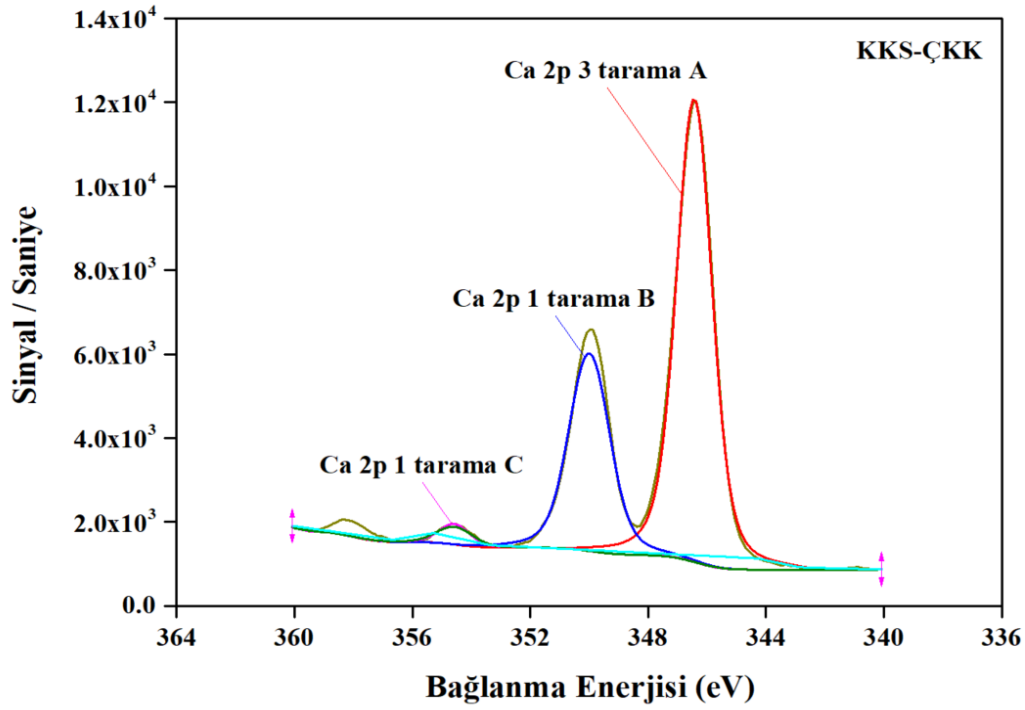


Şekil B.1. ÇKK (a) ve KKS-ÇKK (b) dolgu maddelerinin C 1s orbitaline ait çözümlenmiş XPS tarama spektrumları

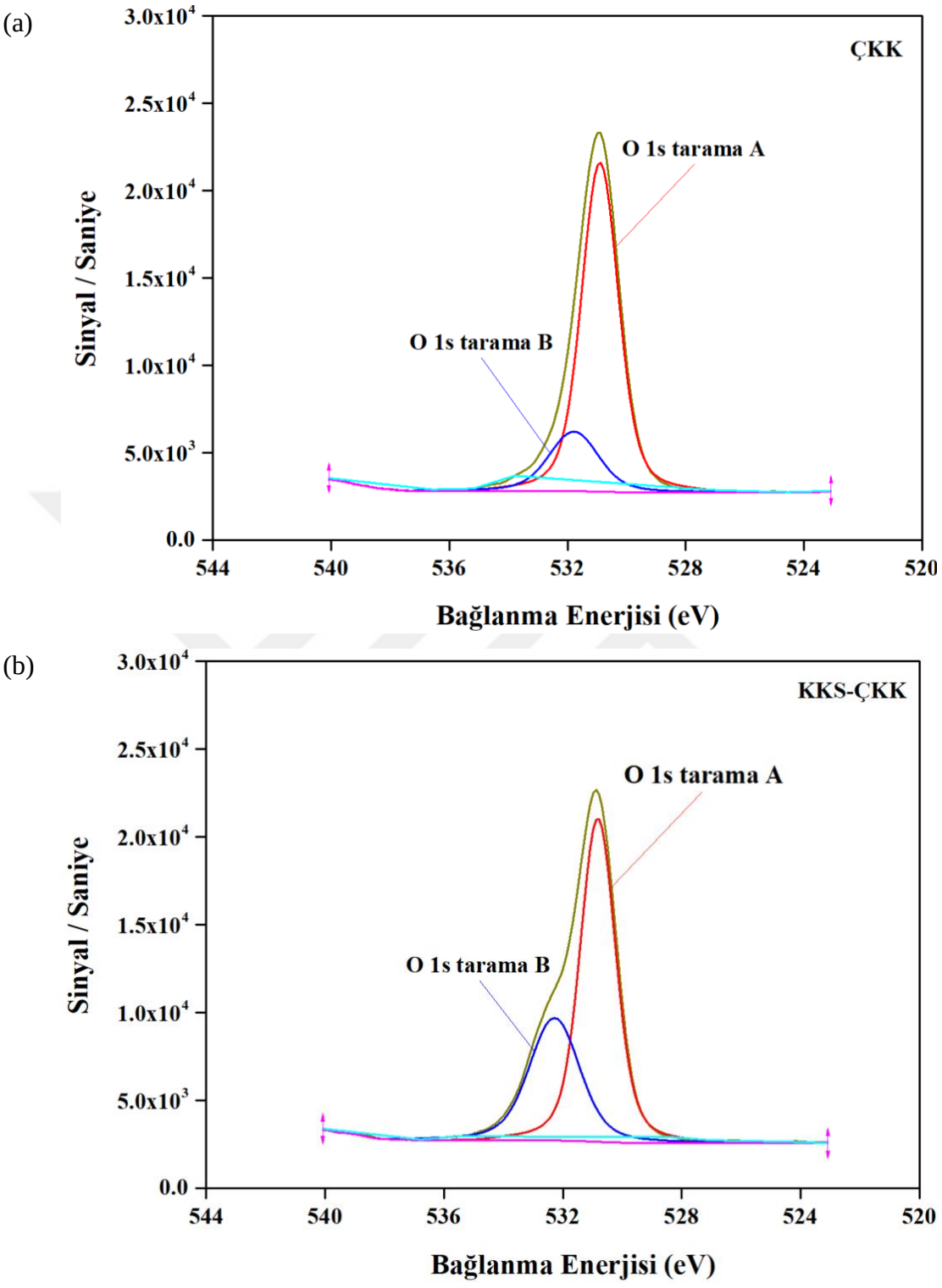
(a)



(b)

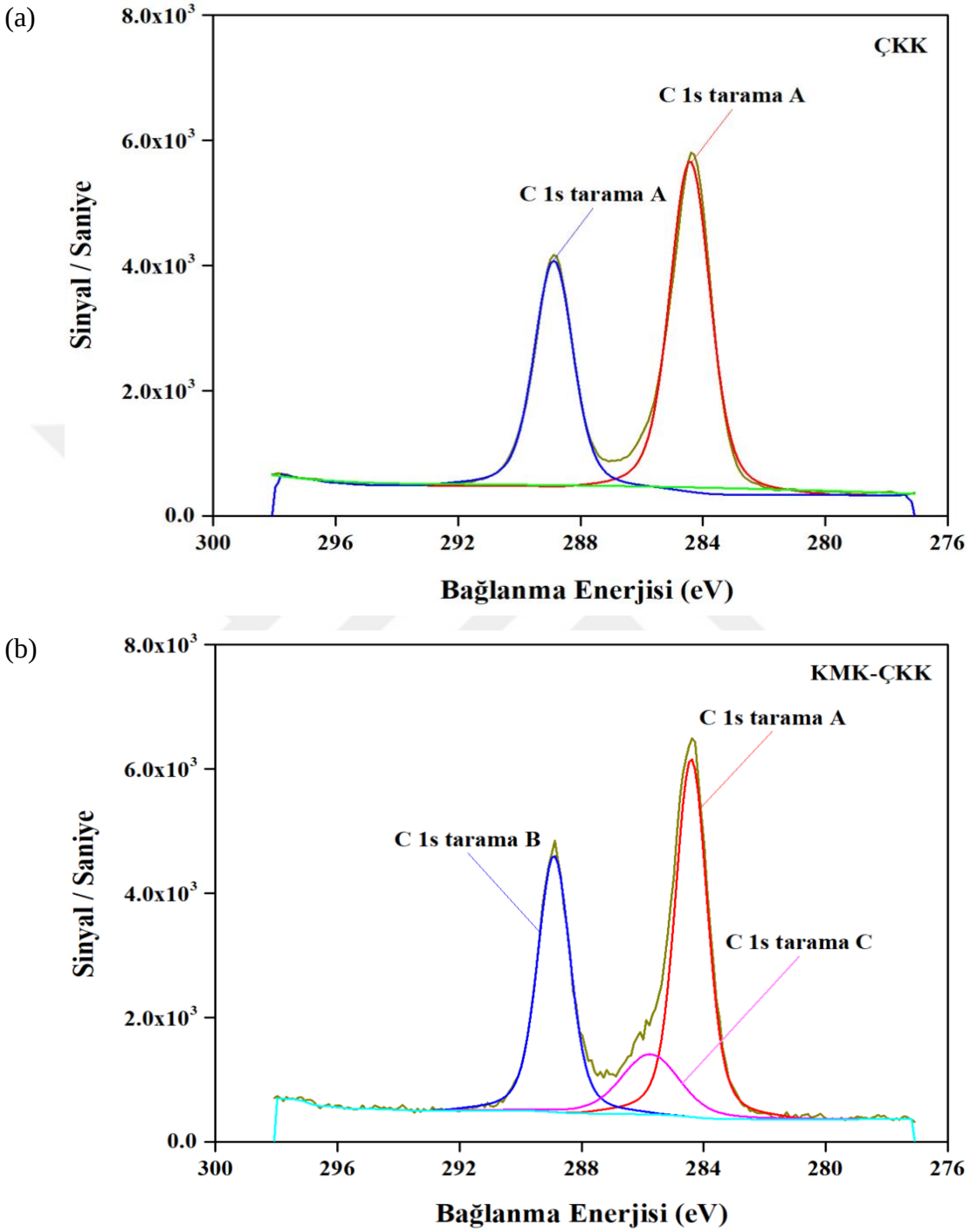


Şekil B.2. ÇKK (a) ve KKS-ÇKK (b) dolgu maddelerinin Ca 2p orbitaline ait çözümlenmiş XPS tarama spektrumları



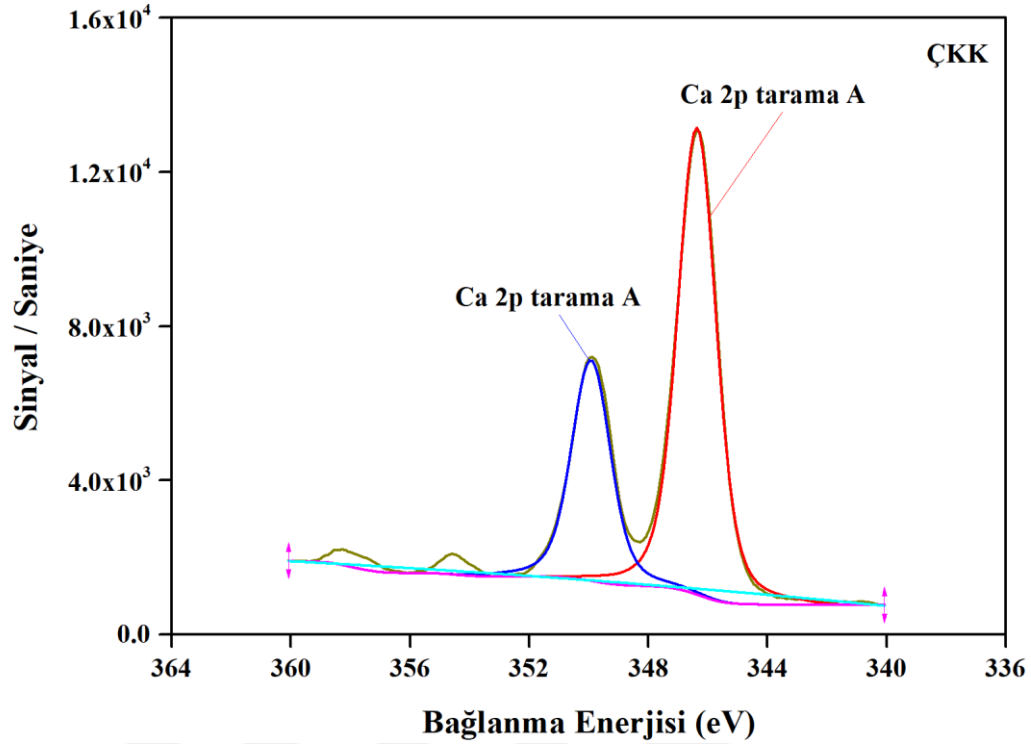
Şekil B.3. ÇKK (a) ve KKS-ÇKK (b) dolgu maddelerinin O 1s orbitaline ait çözümlenmiş XPS tarama spektrumları

Ek-C

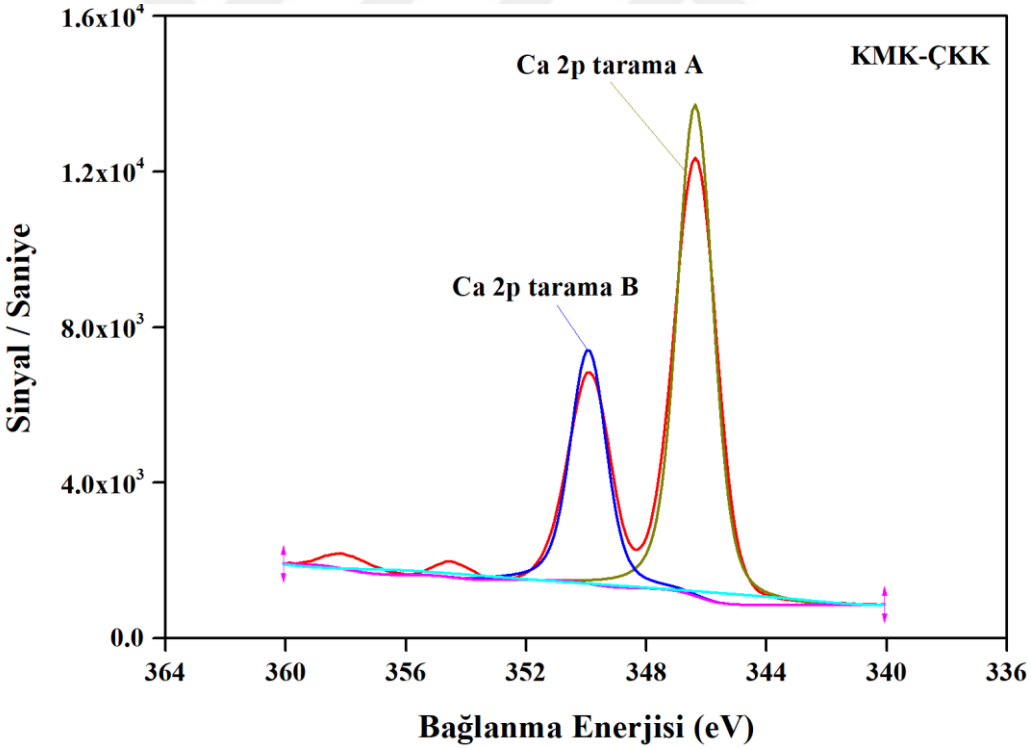


Şekil C.1. ÇKK (a) ve KMK-ÇKK (b) dolgu maddelerinin C 1s orbitaline ait çözümlenmiş XPS tarama spektrumları

(a)

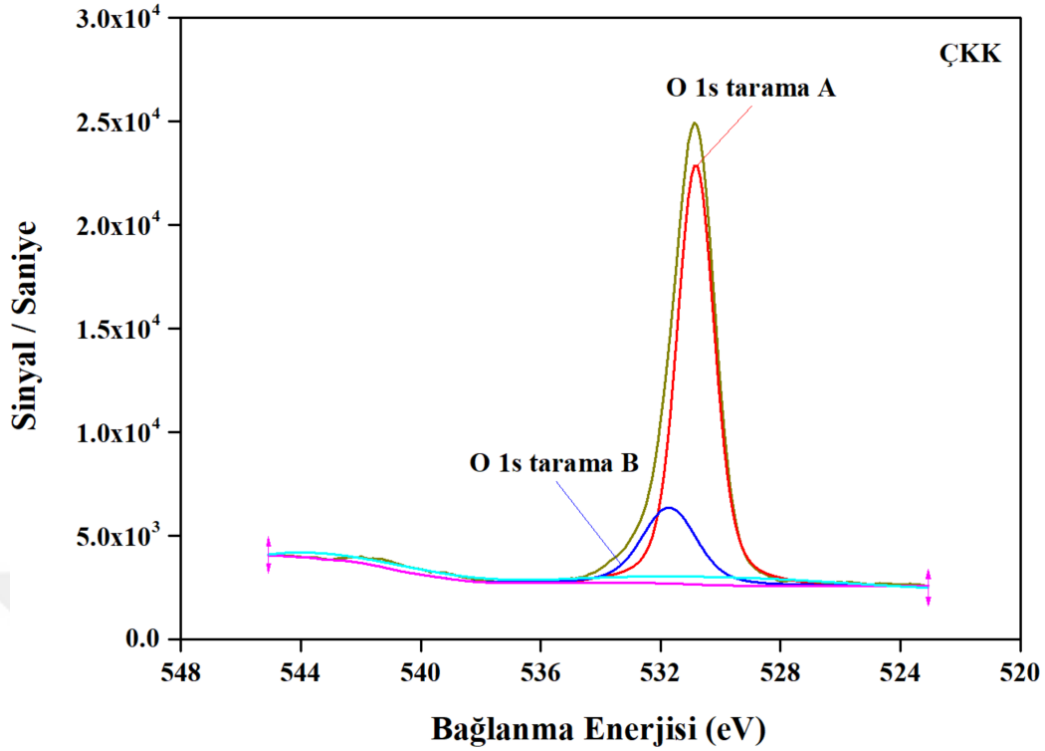


(b)

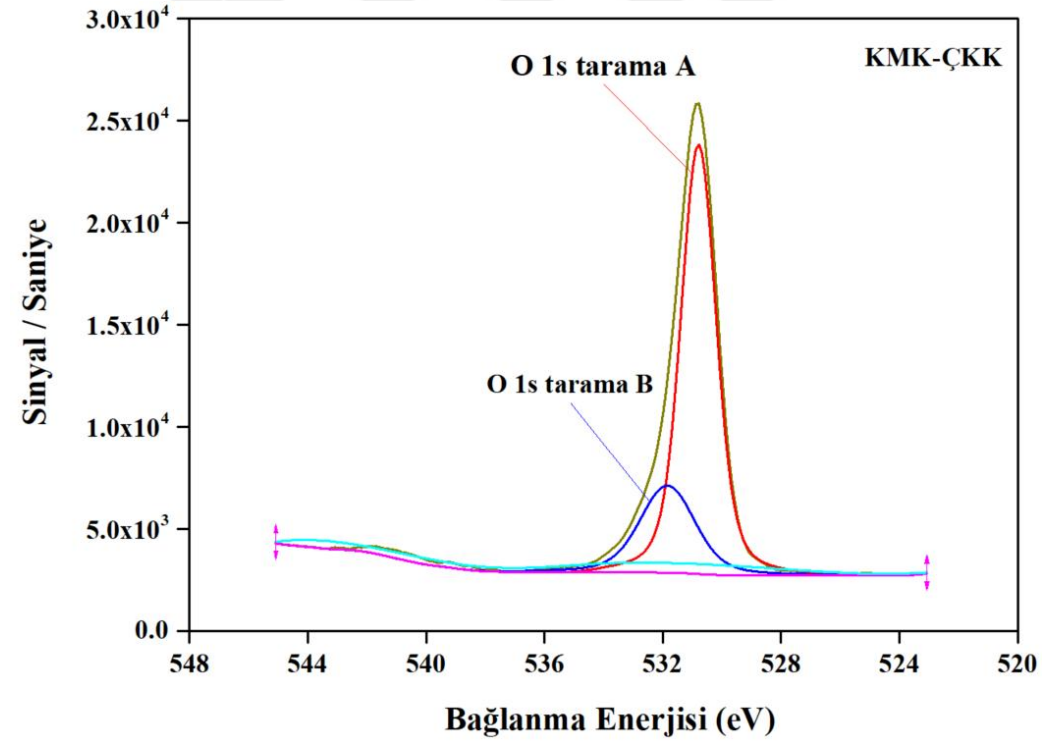


Şekil C.2. ÇKK (a) ve KMK-ÇKK (b) dolgu maddelerinin Ca 2p orbitaline ait çözümlenmiş XPS tarama spektrumları

(a)



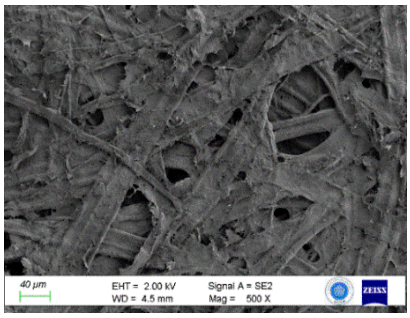
(b)

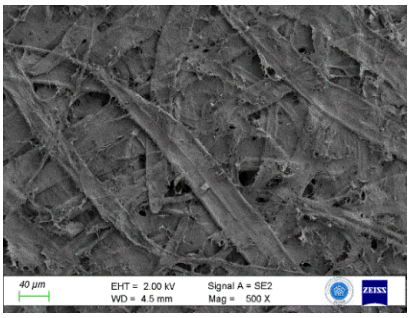


Şekil C.3. ÇKK (a) ve KMK-ÇKK (b) dolgu maddelerinin O 1s orbitaline ait çözümlenmiş XPS tarama spektrumları

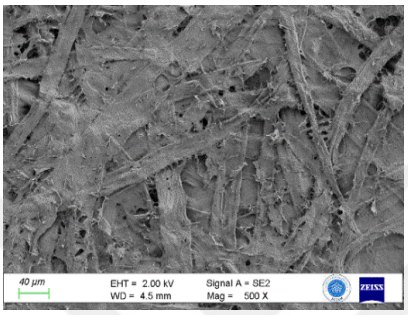
Ek-D

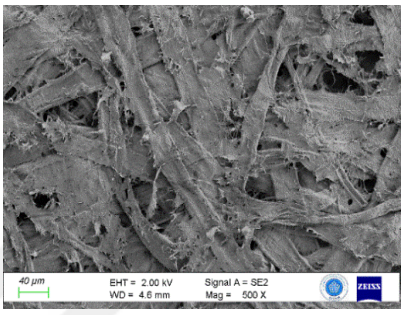
(a) (b)



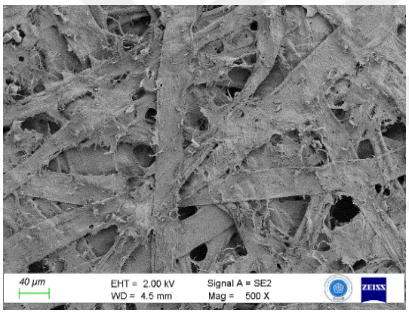


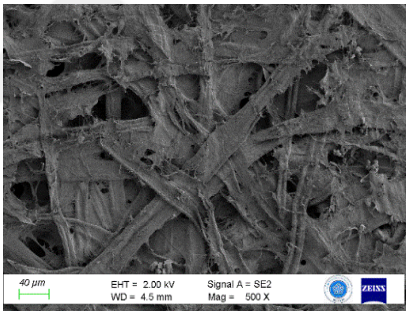
(c) (d)



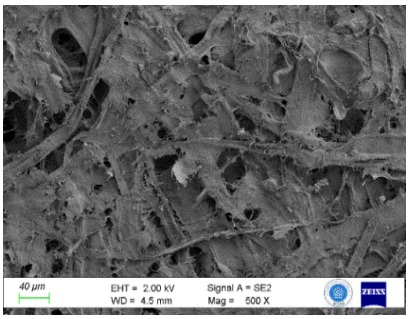


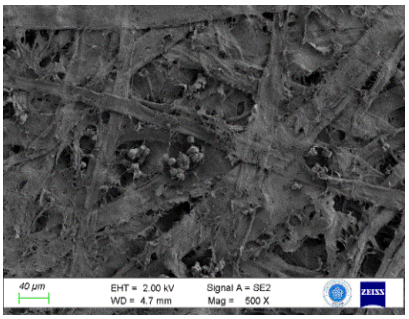
(e) (f)





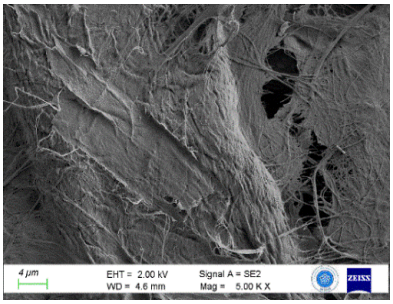
(g) (h)

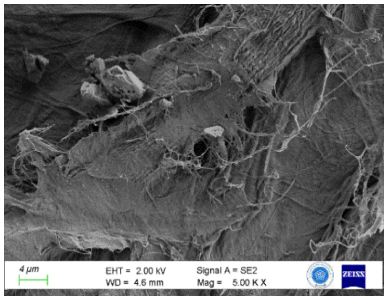




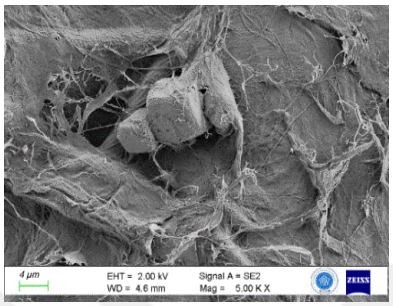
Şekil D.1. Katkısız (a) ve farklı oranlarda (b; %1, c; %4, d; %5, e; %7, f; %10, g; %15, h; %20) ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin FE-SEM (0,5 K) görüntüleri

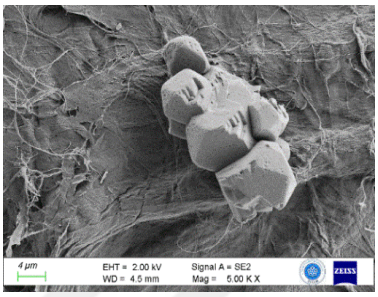
(a) (b)



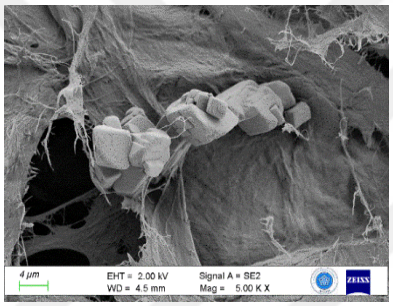


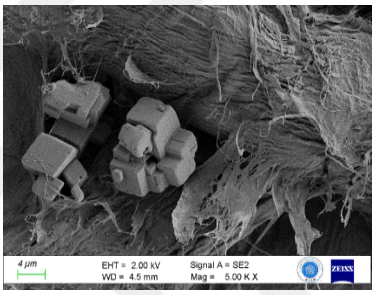
(c) (d)



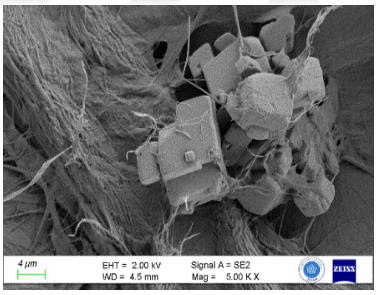


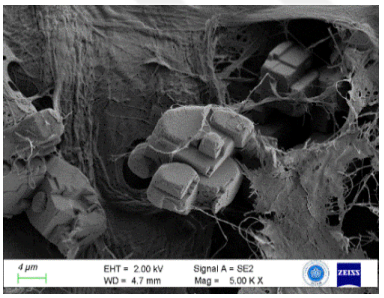
(e) (f)





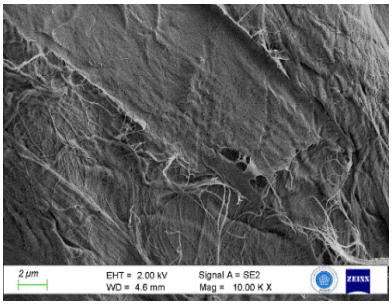
(g) (h)

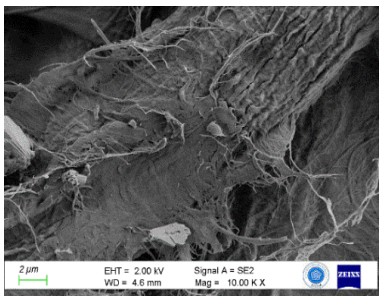




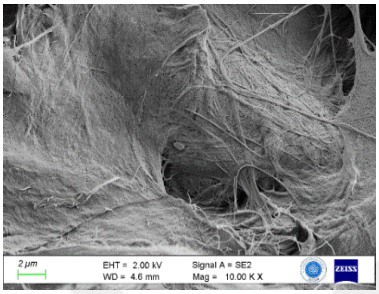
Şekil D.2. Katkısız (a) ve farklı oranlarda (b; %1, c; %4, d; %5, e; %7, f; %10, g; %15, h; %20) ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin FE-SEM (5 K) görüntüleri

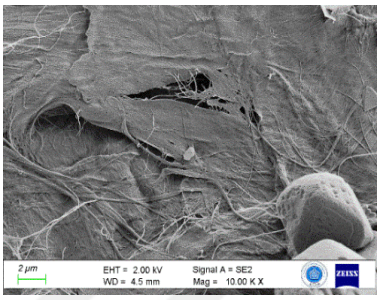
(a) (b)



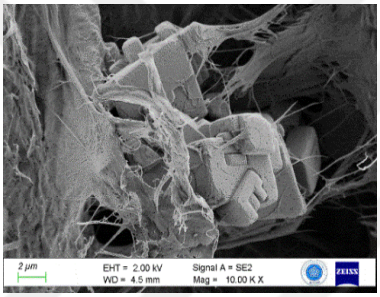


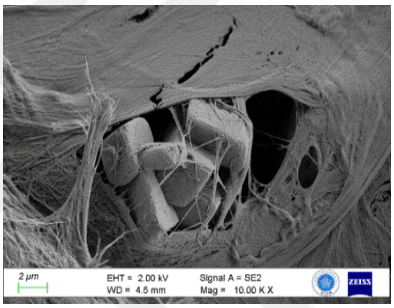
(c) (d)



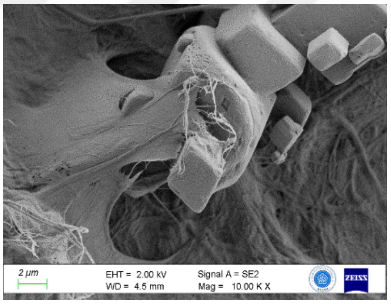


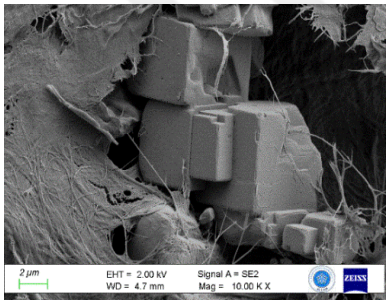
(e) (f)





(g) (h)

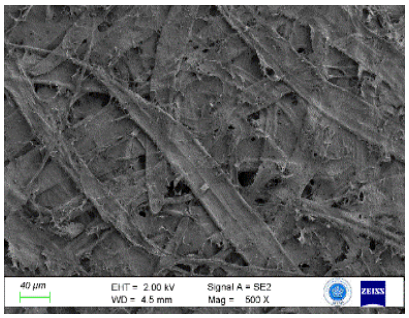




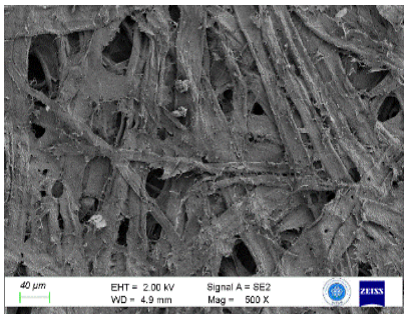
Şekil D.3. Katkısız (a) ve farklı oranlarda (b; %1, c; %4, d; %5, e; %7, f; %10, g; %15, h; %20) ÇKK katkılı kâğıt örneklerinin FE-SEM (10 K) görüntüleri

Ek-E

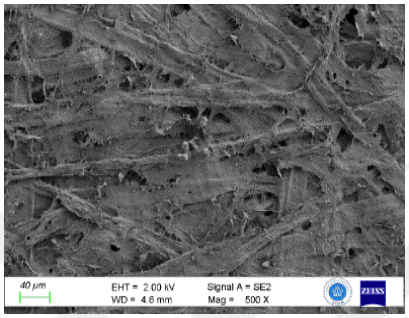
(a-1)



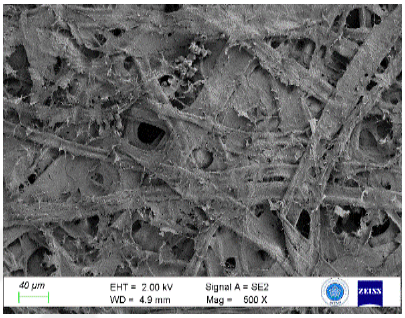
(a-2)



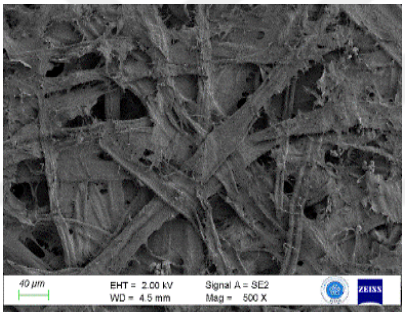
(b-1)



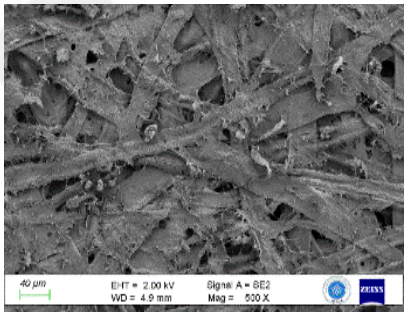
(b-2)



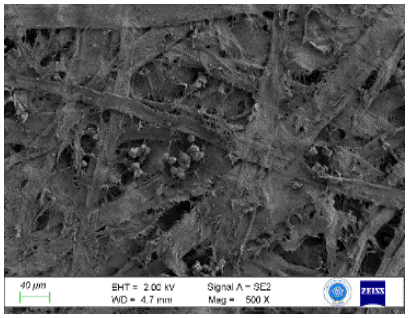
(c-1)



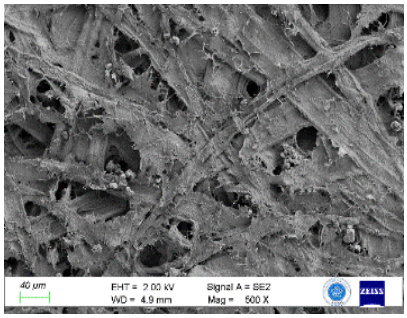
(c-2)



(d-1)

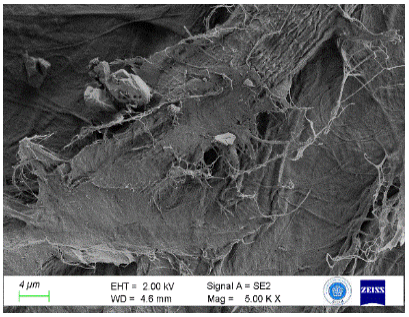


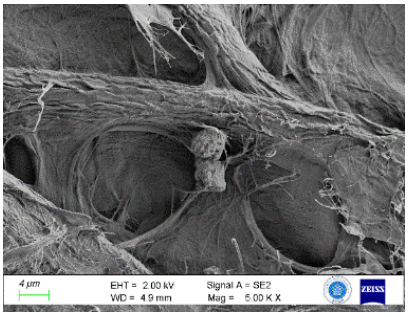
(d-2)



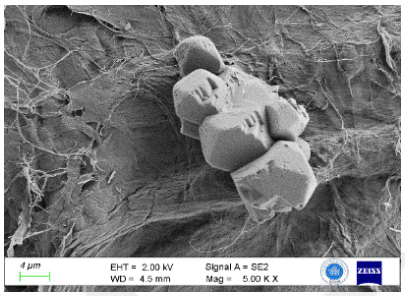
Şekil E.1. Farklı oranlarda ÇKK ve KS-ÇKK (ÇKK ve KS-ÇKK dolgu maddeleri için sırasıyla; a-1,2; %1, b-1,2; %5, c-1,2; %10, d-1,2; %20) katkılı kâğıt örneklerine ait FE-SEM (0,5 K) görüntüleri

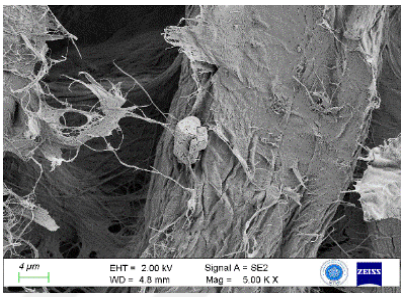
(a-1) (a-2)



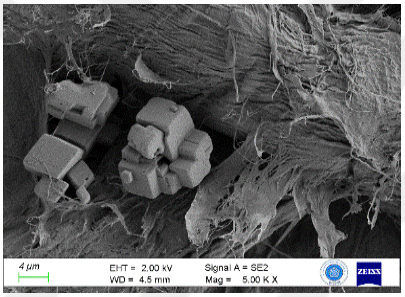


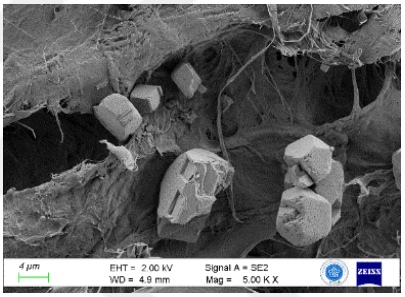
(b-1) (b-2)



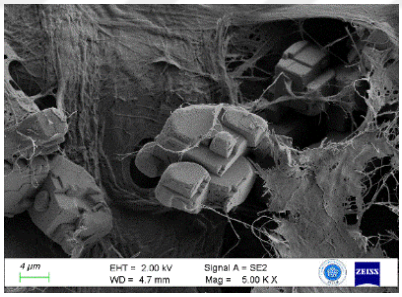


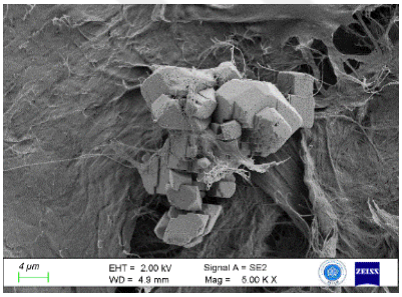
(c-1) (c-2)





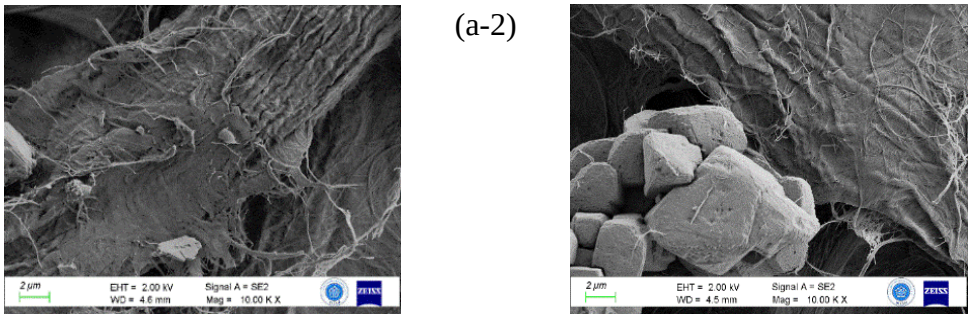
(d-1) (d-2)



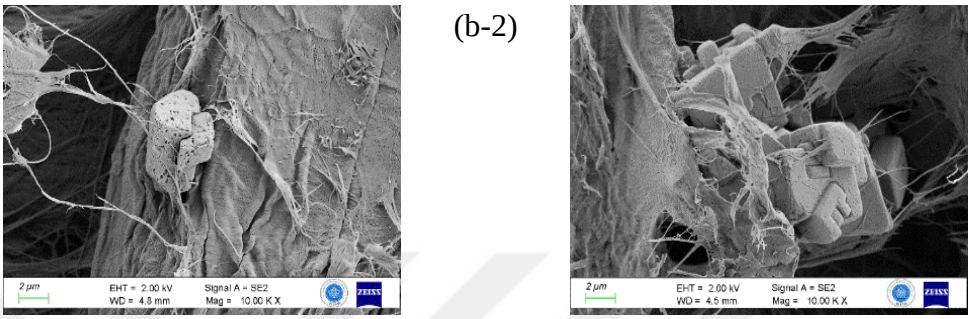


Şekil E.2. Farklı oranlarda ÇKK ve KS-ÇKK (ÇKK ve KS-ÇKK dolgu maddeleri için sırasıyla; a-1,2; %1, b-1,2; %5, c-1,2; %10, d-1,2; %20) katkılı kâğıt örneklerine ait FE-SEM (5 K) görüntüleri

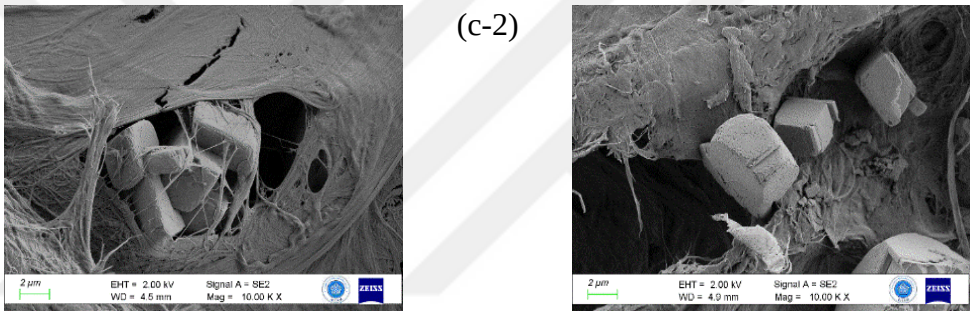
(a-1) (a-2)



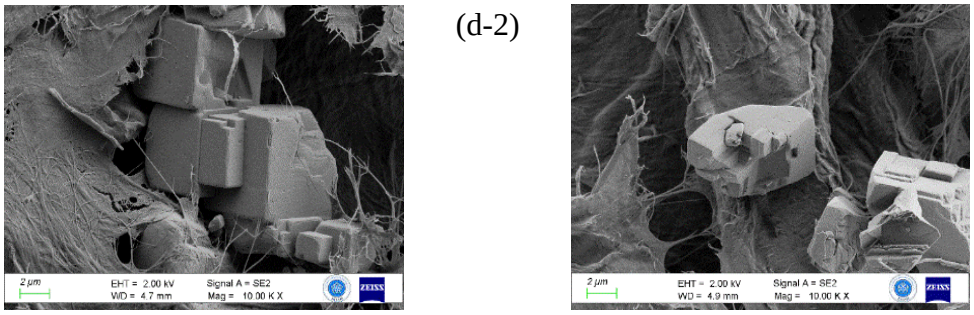
(b-1) (b-2)



(c-1) (c-2)



(d-1) (d-2)



Şekil E.3. Farklı oranlarda ÇKK ve KS-ÇKK (ÇKK ve KS-ÇKK dolgu maddeleri için sırasıyla; a-1,2; %1, b-1,2; %5, c-1,2; %10, d-1,2; %20) katkılı kâğıt örneklerine ait FE-SEM (10 K) görüntüleri

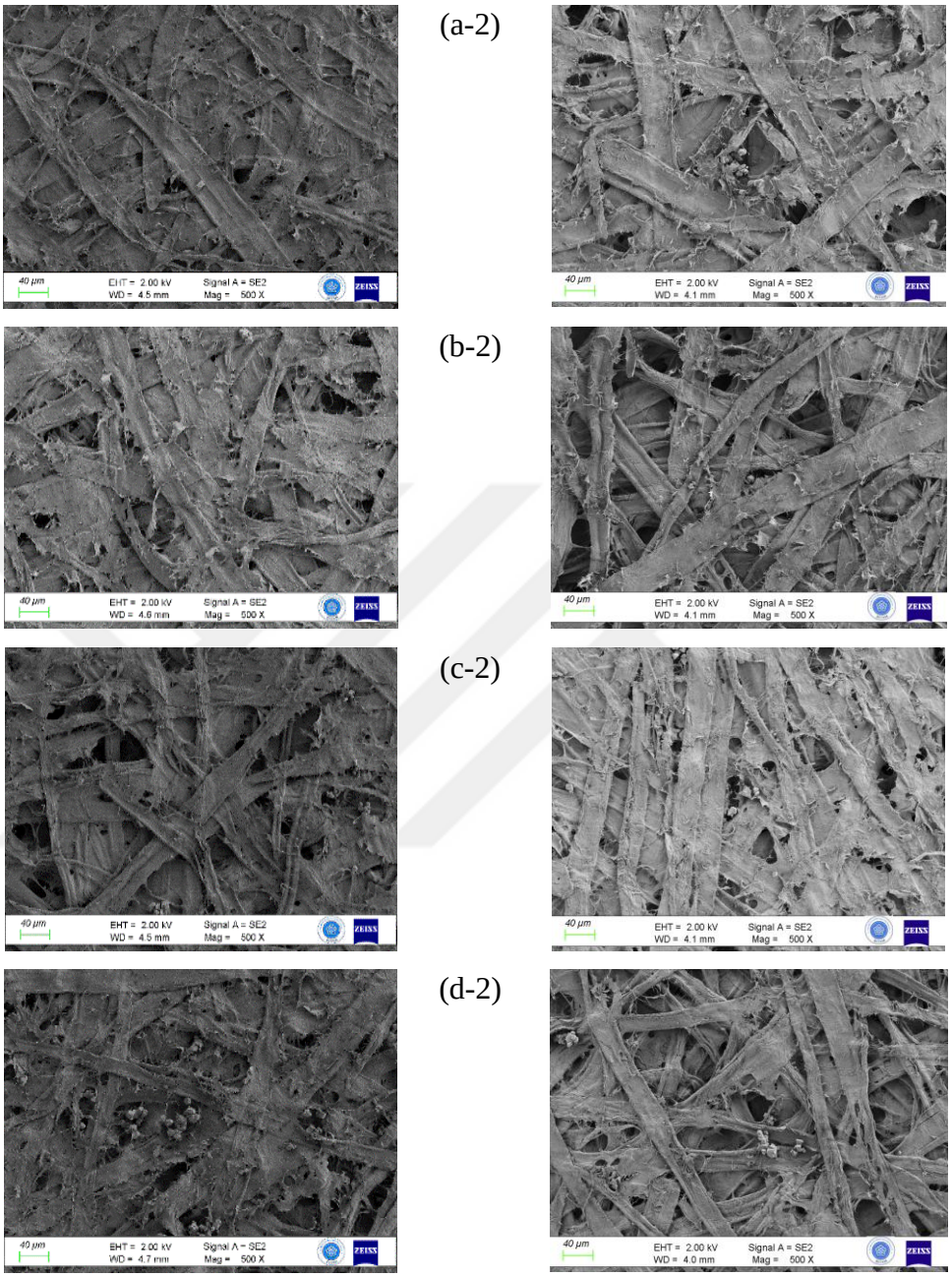
Ek-F

(a-1) (a-2)

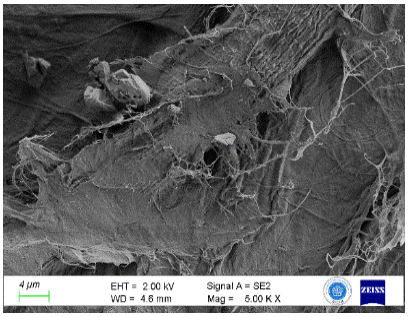
(b-1) (b-2)

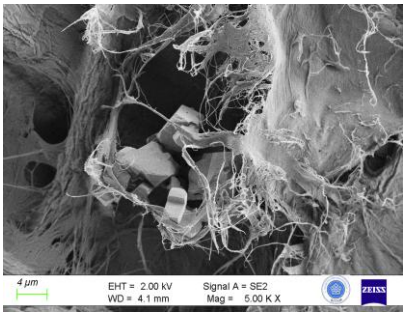
(c-1) (c-2)

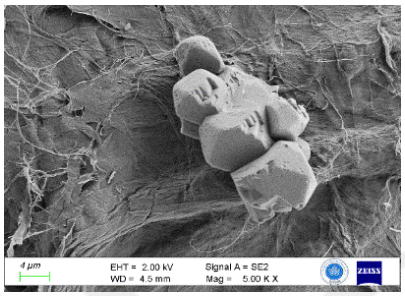
(d-1) (d-2)

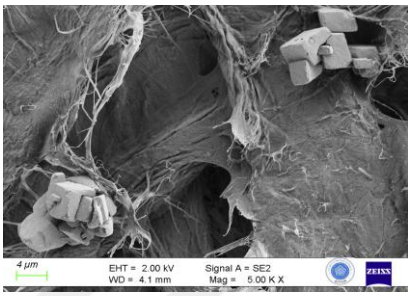


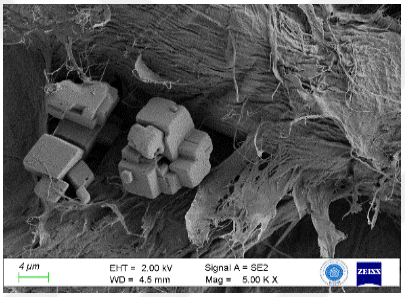
Şekil F.1. Farklı oranlarda ÇKK ve KKS-ÇKK (ÇKK ve KKS-ÇKK için sırasıyla; a-1,2; %1, b-1,2; %5, c-1,2; %10, d-1,2; %20) katkılı kâğıt örneklerinin FE-SEM (0,5 K) görüntüleri

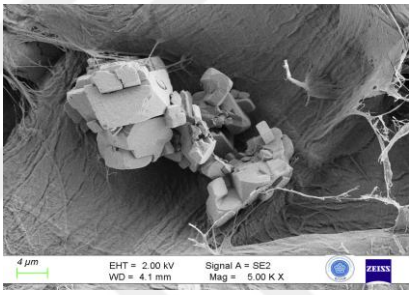
(a-1) 

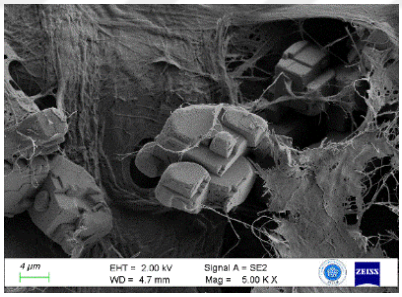
(a-2) 

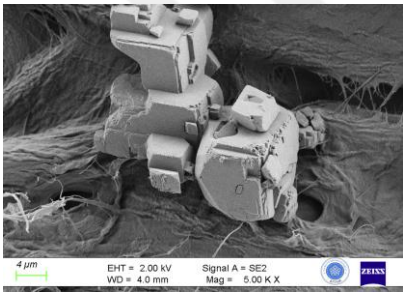
(b-1) 

(b-2) 

(c-1) 

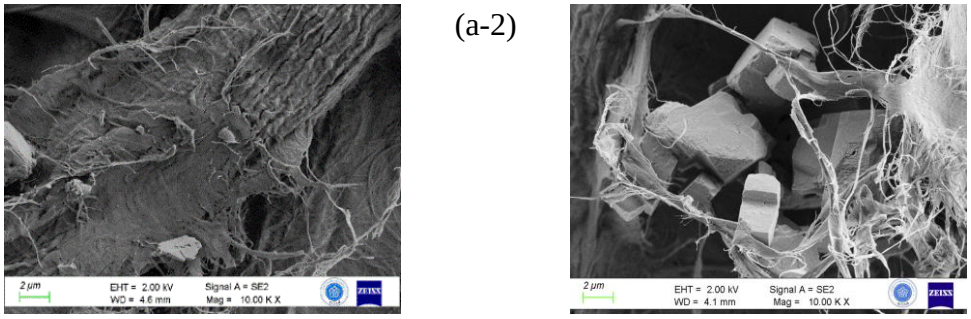
(c-2) 

(d-1) 

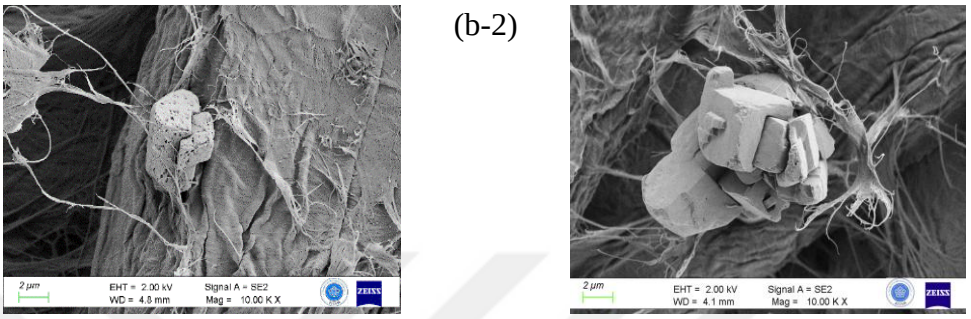
(d-2) 

Şekil F.2. Farklı oranlarda ÇKK ve KKS-ÇKK (ÇKK ve KKS-ÇKK için sırasıyla; a-1,2; %1, b-1,2; %5, c-1,2; %10, d-1,2; %20) katkılı kâğıt örneklerinin FE-SEM (5 K) görüntüleri

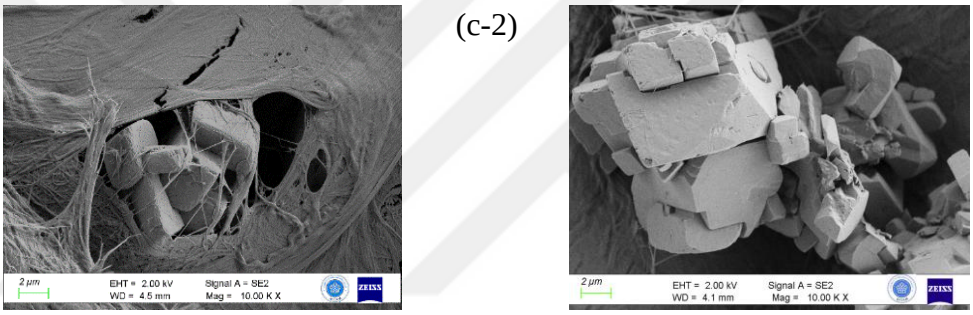
(a-1) (a-2)



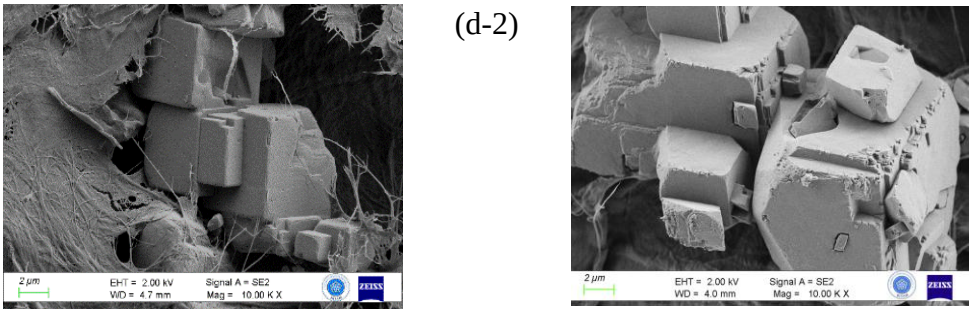
(b-1) (b-2)



(c-1) (c-2)

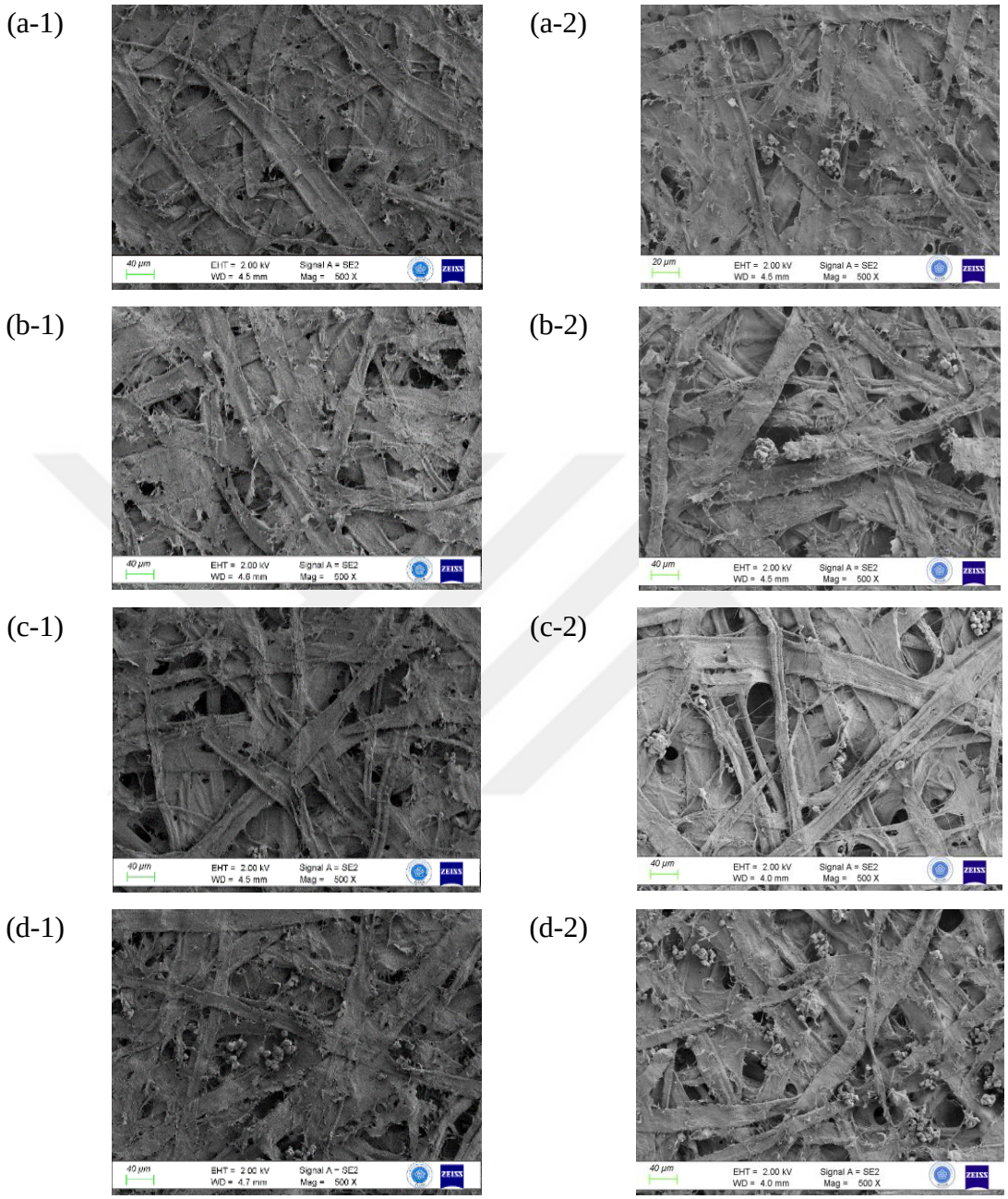


(d-1) (d-2)

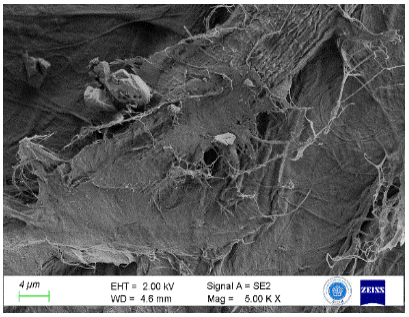


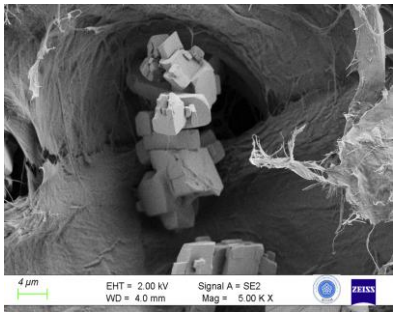
Şekil F.3. Farklı oranlarda ÇKK ve KKS-ÇKK (ÇKK ve KKS-ÇKK için sırasıyla; a-1,2; %1, b-1,2; %5, c-1,2; %10, d-1,2; %20) katkılı kâğıt örneklerinin FE-SEM (10 K) görüntüleri

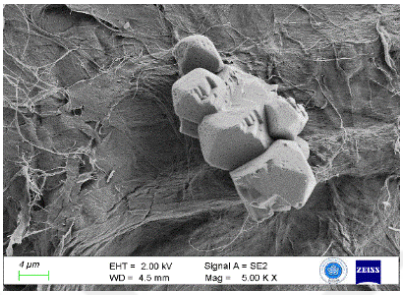
Ek-G

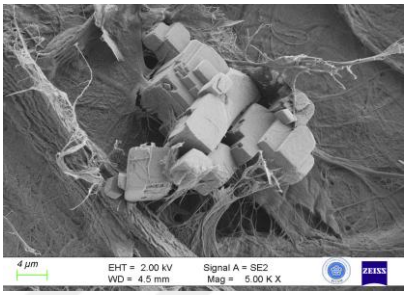


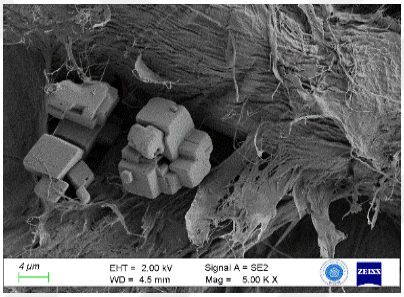
Şekil G.1. Farklı oranlarda ÇKK ve KMK-ÇKK (ÇKK ve KMK-ÇKK için sırasıyla; a-1,2; %1, b-1,2; %5, c-1,2; %10, d-1,2; %20) katkılı kâğıt örneklerinin FE-SEM (0,5 K) görüntüleri

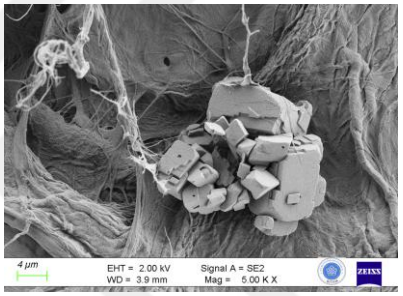
(a-1) 

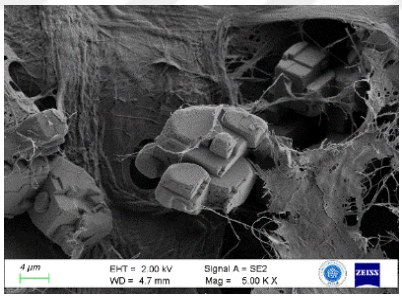
(a-2) 

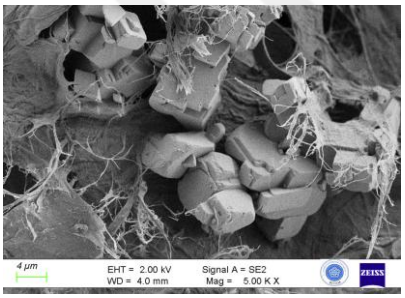
(b-1) 

(b-2) 

(c-1) 

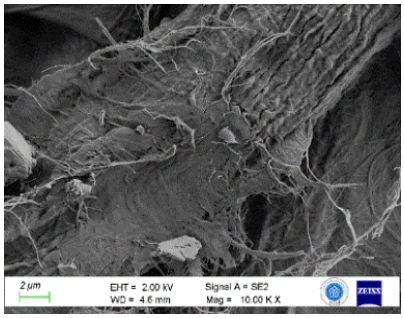
(c-2) 

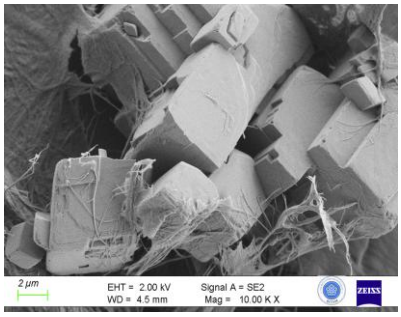
(d1) 

(d-2) 

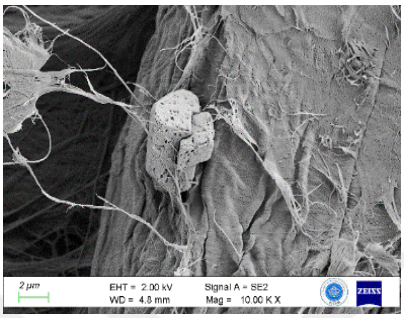
Şekil G.2. Farklı oranlarda ÇKK ve KMK-ÇKK (ÇKK ve KMK-ÇKK için sırasıyla; a-1,2; %1, b-1,2; %5, c-1,2; %10, d-1,2; %20) katkılı kâğıt örneklerinin FE-SEM (5 K) görüntüleri

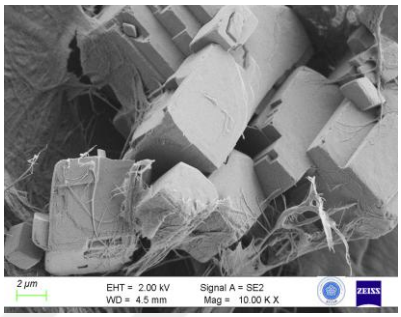
(a-1) (a-2)



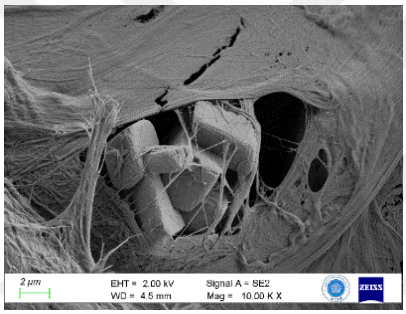


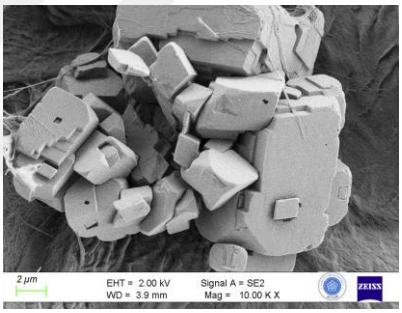
(b-1) (b-2)



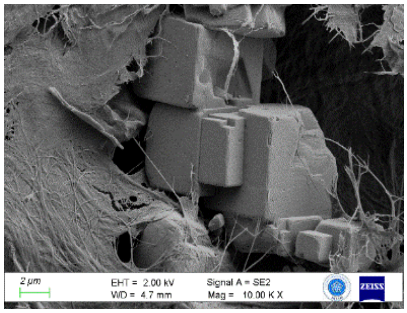


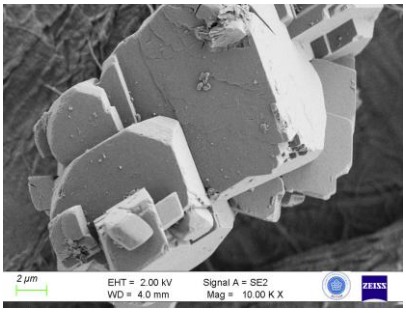
(c-1) (c-2)





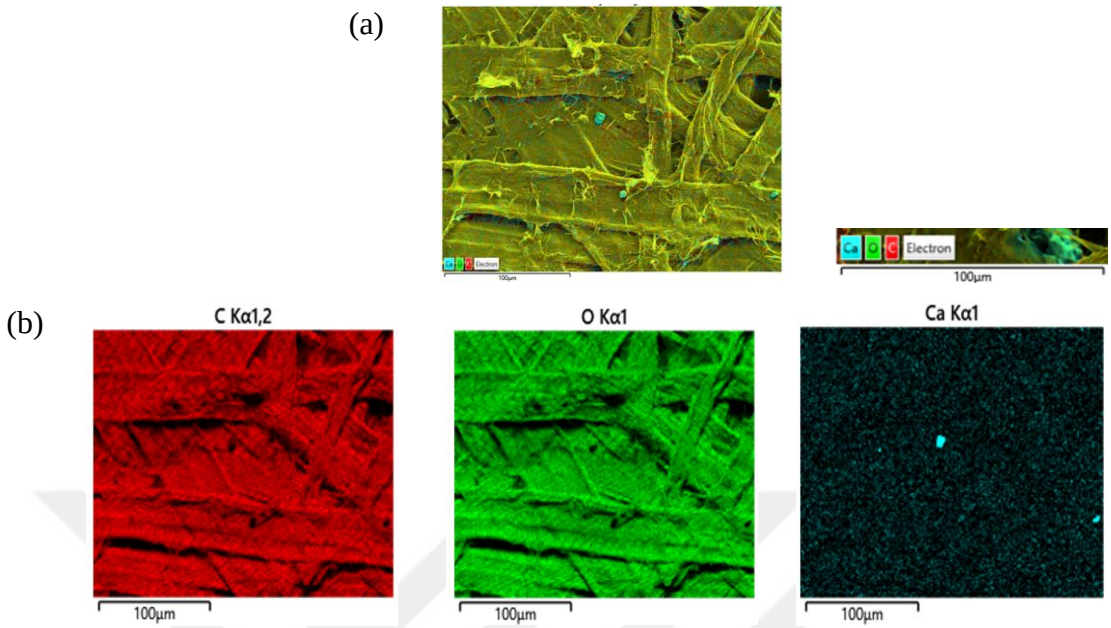
(d-1) (d-2)



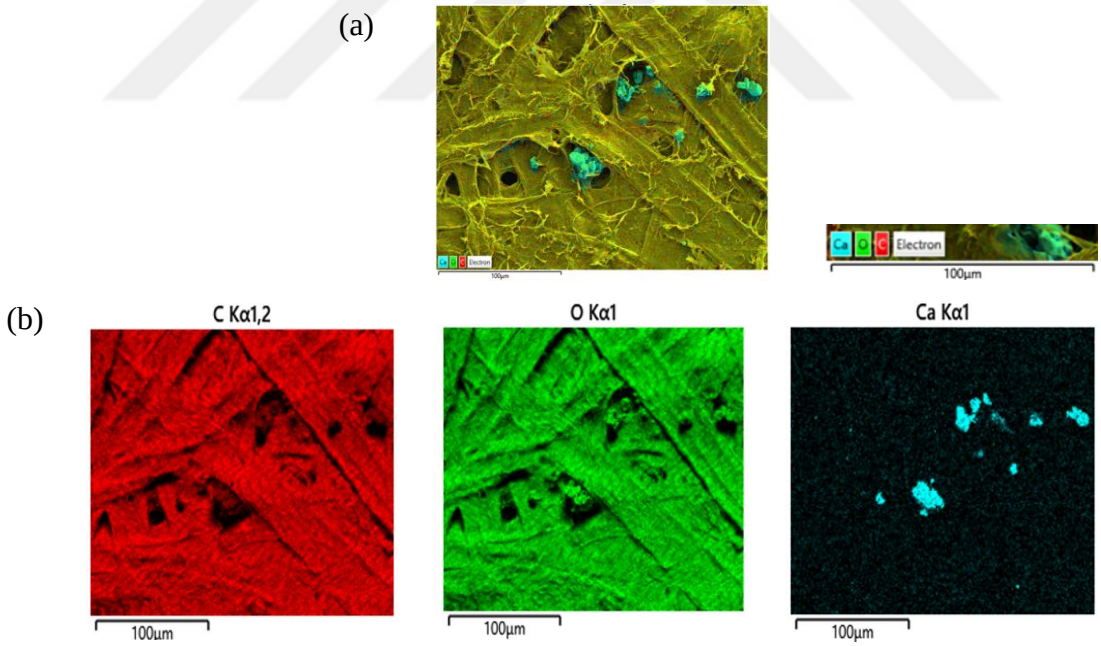


Şekil G.3. Farklı oranlarda ÇKK ve KMK-ÇKK (ÇKK ve KMK-ÇKK için sırasıyla; a-1,2; %1, b-1,2; %5, c-1,2; %10, d-1,2; %20) katkılı kâğıt örneklerinin FE-SEM (10 K) görüntüleri

Ek-H

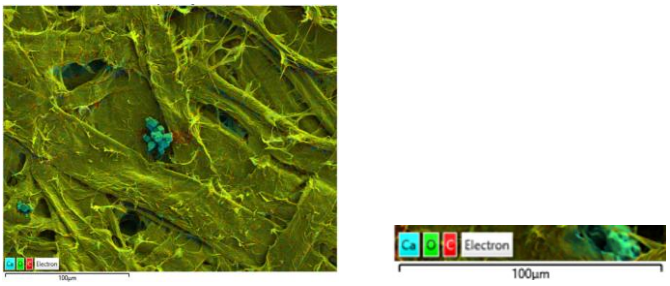


Şekil H.1. %5 KS-ÇKK katkılı kâğıt örneği yüzeyi genel elementel (a) ve C, O, Ca elementlerine ait EDS tarama görüntüleri (b)

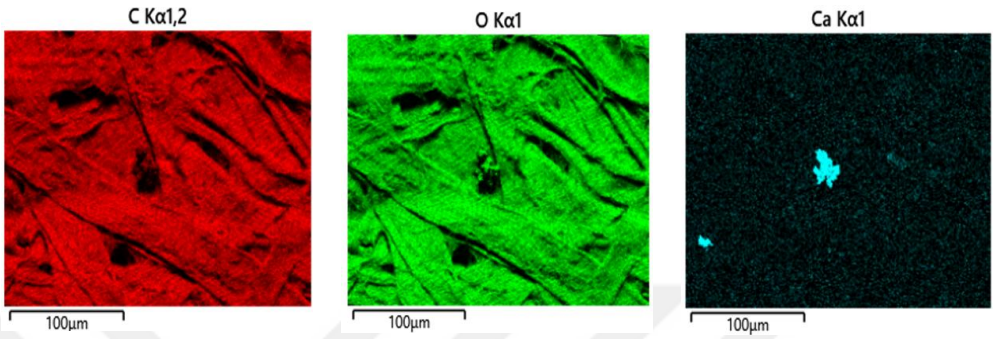


Şekil H.2. %7 KS-ÇKK katkılı kâğıt örneği yüzeyi genel elementel (a) ve C, O, Ca elementlerine ait EDS tarama görüntüleri (b)

(a)

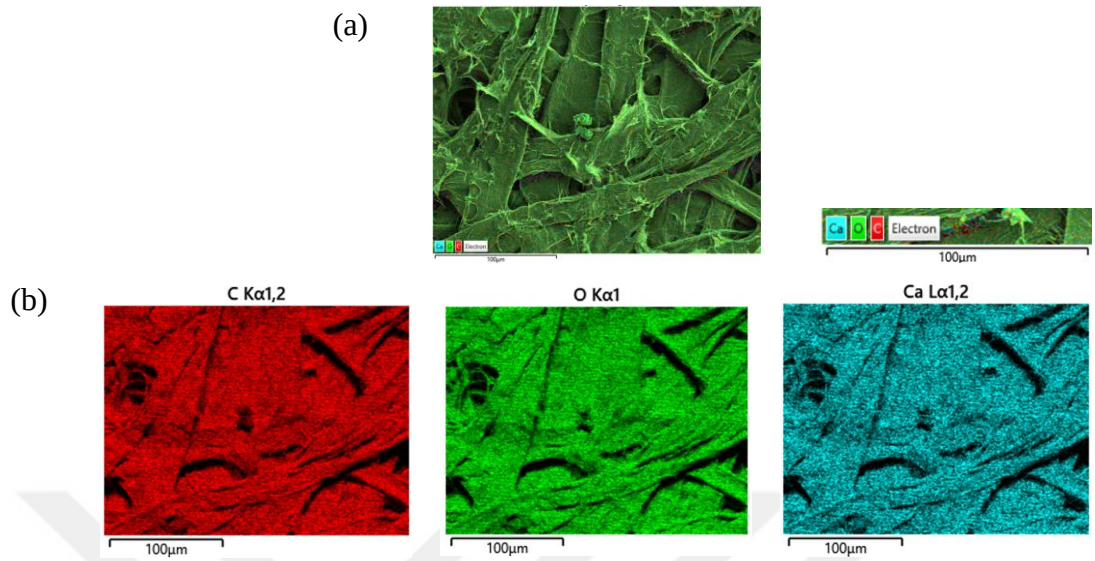


(b)

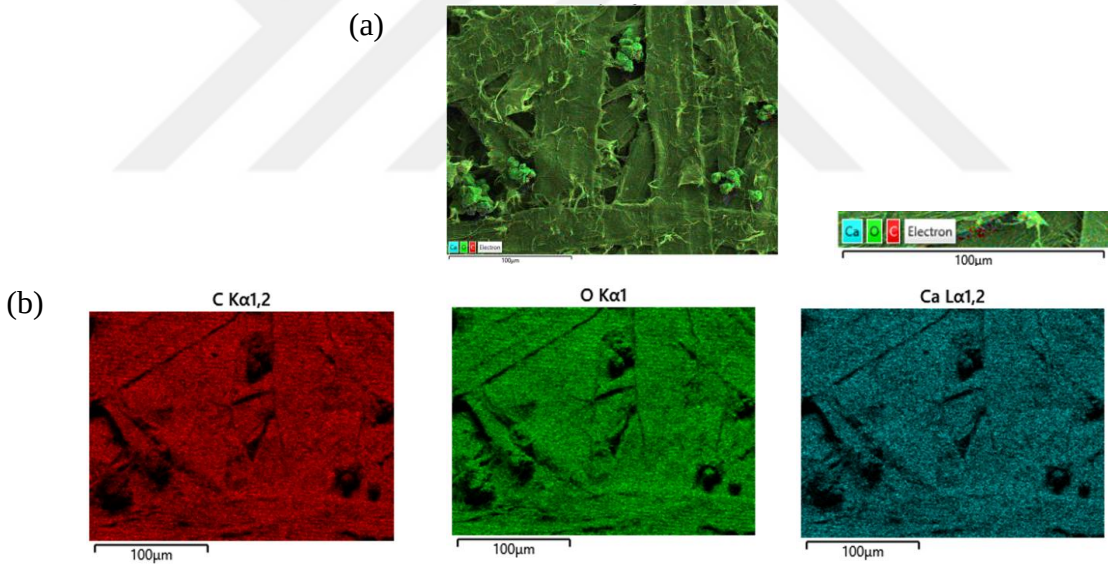


Şekil H.3. %10 KS-ÇKK katkılı kâğıt örneği yüzeyi genel elementel (a) ve C, O, Ca elementlerine ait EDS tarama görüntüleri (b)

Ek-I

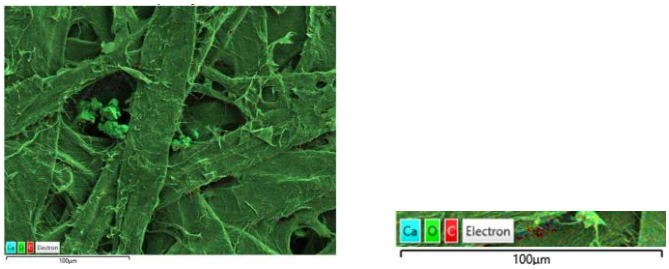


Şekil I.1. %5 KKS-ÇKK katkılı kâğıt örneği yüzeyi genel elementel (a) ve C, O, Ca elementlerine ait EDS tarama görüntüleri (b)

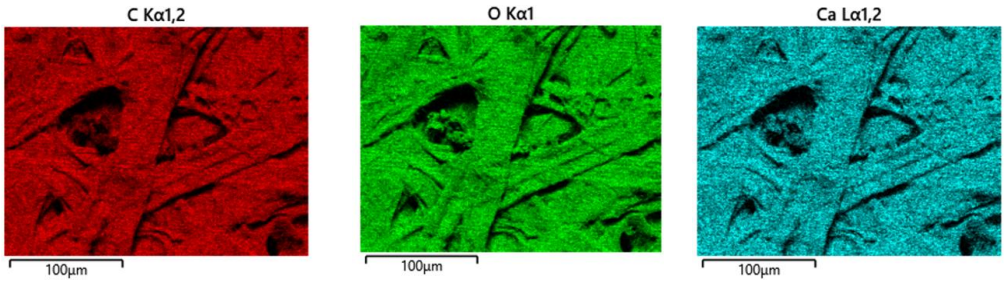


Şekil I.2. %7 KKS-ÇKK katkılı kâğıt örneği yüzeyi genel elementel (a) ve C, O, Ca elementlerine ait EDS tarama görüntüleri (b)

(a)



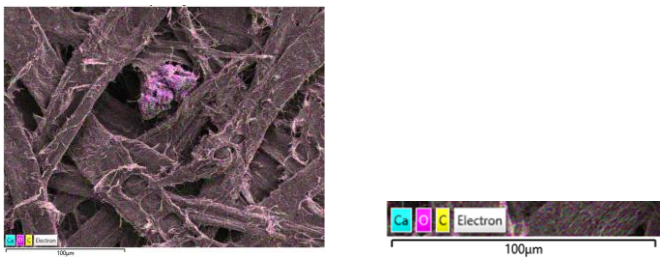
(b)



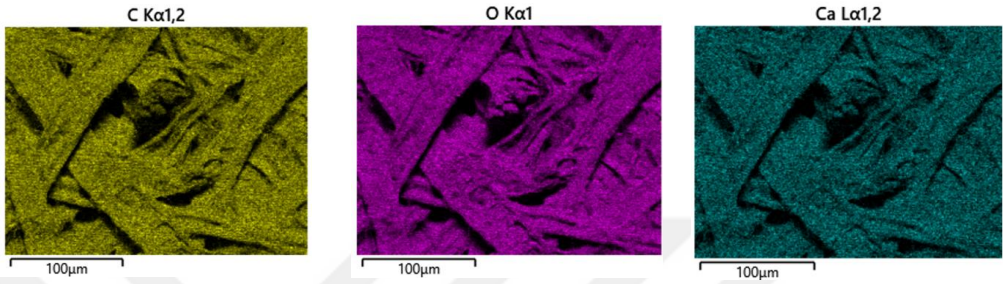
Şekil I.3. %10 KKS-ÇKK katkılı kâğıt örneği yüzeyi genel elementel (a) ve C, O, Ca elementlerine ait EDS tarama görüntüleri (b)

Ek-K

(a)

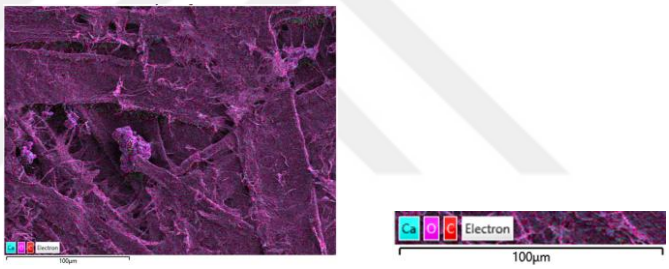


(b)

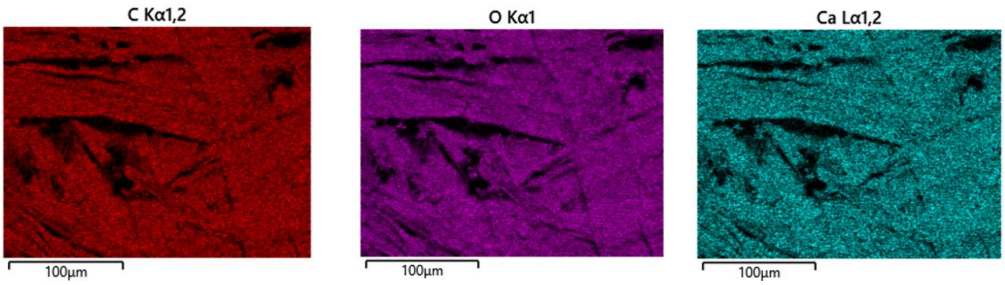


Şekil K.1. %5 KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneği yüzeyi genel elementel (a) ve C, O, Ca elementlerine ait EDS tarama görüntüleri (b)

(a)

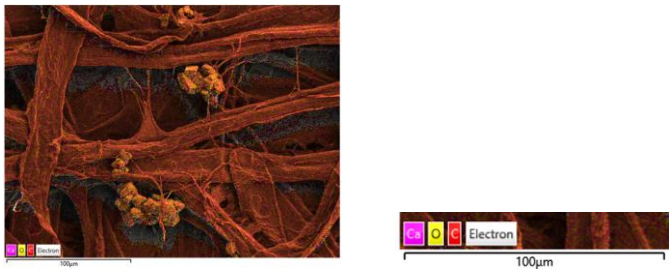


(b)

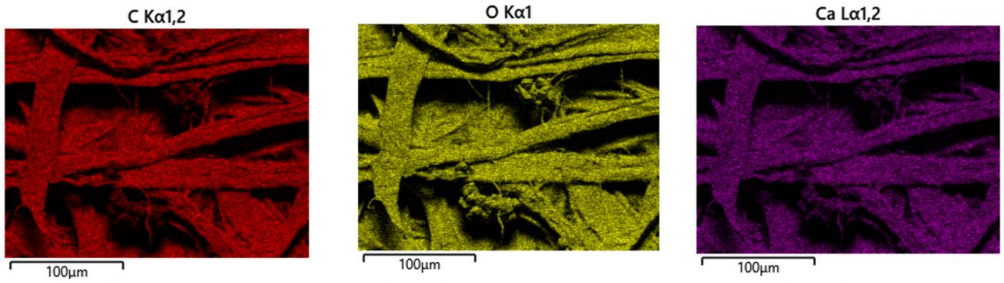


Şekil K.2. %7 KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneği yüzeyi genel elementel (a) ve C, O, Ca elementlerine ait EDS tarama görüntüleri (b)

(a)



(b)



Şekil K.3. %10 KMK-ÇKK katkılı kâğıt örneği yüzeyi genel elementel (a) ve C, O, Ca elementlerine ait EDS tarama görüntüleri (b)

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Unlu, O., Atik C., Aytac, A. (2024). Cationic Xylan modified Precipitated Calcium Carbonate Filler: Preparation, Its Use in Papermaking and Evaluation of Influence on Paper Properties. *Cellulose, 32*, 1867–1891. DOI: 10.1007/s10570-024-06357-y.

Unlu, O., Aytac, A. (2023). Investigation of the Effect of Beating on Properties of Bleached Softwood Kraft Pulp Cellulose. *6th African Conference on Current Studies on Contemporary Sciences*, Tripoli, Libya, 10-11 Şubat 2023.

Unlu, O., Aytac, A. (2023). Investigation of the Effect of Calcium Carbonate Additive in Papermaking. Sözlü Sunum ve Tam Metin Bildirimi, *Euroasia International Congress on Scientific Research and Recent Trends-X*, Bakü, Azerbaycan, 16-17 Şubat 2023.

Unlu, O., Aytac, A. (2024). The Usage of Precipitation Calcium Carbonate Modified Its Surface with Xylan in Papermaking and the Investigation of Effects on Paper Properties. Sözlü Sunum ve Tam Metin Bildirimi, *3rd Tashkent International Congress on Modern Sciences*, Taşkent, Özbekistan, 22-23 Nisan 2024.

Unlu, O., Aytac, A. (2024). Effects of Xylan-Modiified Precipitated Calcium Carbonate Filler on the Properties of Paper. Modified Its Surface with Xylan in Papermaking and the Investigation of Effects on Paper Properties. *Nordic Pulp&Paper Research Journal, 39*(4), 616-616. DOI: 10.1515/npprj-2024-0042.

Unlu, O., Uzunoğlu, D., Özer A. (2016). Reactive Red 2 (RR2) Boyar Maddesinin Sardalya Balığı Puluna Adsorpsiyonunun Araştırılması. Sözlü Sunum ve Tam Metin Bildirimi, *12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, İzmir, Türkiye, 3-26 Ağustos 2016.

Unlu, O., Uzunoğlu, D., Özer A. (2019). An Eco-Friendly Adsorbent for Adsorptive Removal of Reactive Red 2 Dye from Aqueous Solution: *Sardina Pilchardus* Fish Scale. *Academic Studies in Engineering, Architecture, Planning and Design Sciences.* ISBN:978-9940-46-000-6.

ÖZGEÇMİŞ

Lise öğrenimini Tevfik Sırrı Gür Lisesi'nde (Mersin) tamamladı. 2008 yılındai İnönü Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde (Malatya) lisans öğrenimine başladı ve 2012 yılında mezun oldu. 2013 yılında, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda (Mersin) yüksek lisans eğitimine başladı. Yüksek lisans eğitimi tez çalışması kapsamında, "Tekstil Atık Sularından Boyar Madde Giderimi" konusu üzerinde çalışmış olup, 2016 yılında mezun oldu. Yine 2013-2016 yılları arasında, Beyoğlu Gıda Sanayi ve Ticaret Ltd. Şti.'nde (Mersin) Kalite Güvence Birim Yöneticisi olarak çalıştı. 2017-2018 yılları arasında, İrlanda'da dil eğitim aldı. 2018 yılında, Hayat Kimya A.Ş. (Kocaeli) Global Kalite Direktörlüğü'nde Global Kalite Mühendisi olarak çalışmaya başladı. Yine 2018 yılında, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda Doktora eğitimine başladı. 2019 yılında, 118C137 proje kodu ile Tübitak 2244 Sanayi-Doktora İş Birliği programına katılarak, doktora eğitimi tez çalışması kapsamında, "Kâğıt Ürünlerinde Kalsiyum Karbonat Katkısının Kullanımı" üzerinde çalışmaya başladı. 2022 yılında, yine Hayat Kimya A.Ş.'de (Kocaeli) kurum içi değişiklik yaparak, Global Ar&Ge Merkezi'nde Kıdemli Araştırmacı olarak çalışmaya başlamış olup, halen devam etmektedir.