

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**NANO VE MİKROFİBRİL SELÜLOZLARIN KAĞIT ÜRETİMİNDE
KULLANIMI VE KUARTZ KRİSTAL MİKRO TERAZİ İLE ADSORPSİYON
ÇALIŞMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Orm. End. Müh.Güliz HOCAOĞLU

**HAZİRAN 2015
TRABZON**



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**NANO VE MİKROFİBRİL SELÜLOZLARIN KAĞIT ÜRETİMİNDE KULLANIMI VE
KUARTZ KRİSTAL MİKRO TERAZİ İLE ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI**

Güliz HOCAOĞLU

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"ORMAN ENDÜSTRİ YÜKSEK MÜHENDİSİ"
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 08 / 05 / 2015

Tezin Savunma Tarihi : 08 / 06 / 2015

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Sedat ONDARAL

Trabzon 2015

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında
Güliz HOCAOĞLU Tarafından Hazırlanan**

**NANO VE MİKROFİBRİL SELÜLOZLARIN KAĞIT ÜRETİMİNDE KULLANIMI VE
KUARTZ KRİSTAL MİKRO TERAZİ İLE ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI**



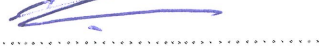
**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 12/ 05/2015 gün ve 1602 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak kabul edilmiştir.**

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Mustafa USTA

Üye : Doç. Dr. Sedat ONDARAL

Üye : Yrd. Doç. Dr. Emrah PEŞMAN

**Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ
Enstitü Müdürü**

ÖNSÖZ

Nano ve mikrofibril selülozun kağıt üretiminde kullanımı ve kuartz kristal mikro tartı cihazı ile adsorpsiyon çalışmalarına yönelik hazırlanan bu çalışma K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Lif ve Kağıt Teknolojisi Anabilim Dalında yüksek lisans tezi olarak hazırlanmıştır.

Yüksek lisans danışmanlığımı üstlenerek, çalışma konumu belirleyen, çalışmalarım sırasında her türlü yardım ve desteklerini esirgemeyen Sayın Hocam Doç. Dr. Sedat ONDARAL'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım sırasında her türlü katkılarından dolayı arkadaşlarım, Arş. Gör. Süleyman KUŞTAŞ'a, Arş. Gör. Uğur ARAS'a, Arş. Gör. Emir ERİŞİR'e, Arş. Gör. Murat ÖZTÜRK'e, Orman Endüstri Mühendisliği öğrencileri Emre PARLAK ve Gül SARICA'ya, Elektron Mikroskobu çalışmalarımda yardımcı olan Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde çalışan Arş. Gör. Serdar ÖZKAYA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen başta ailem olmak üzere, Sayın Necmettin ŞAHİNLER'e sonsuz şükran ve sevgilerimi sunarım.

Güliz HOCAOĞLU

Trabzon 2015

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Nano ve Mikro fibril Selülozların Kağıt Üretiminde Kullanımı ve Kuartz Kristal Mikro Terazi İle Adsorpsiyon Çalışmaları” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Doç. Dr. Sedat ONDARAL’ ın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri kendim topladığımı, deneyleri ve analizleri ilgili laboratuarlarda yaptığımı ve yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 08/06/2015

Güliz HOCAOĞLU



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLERDİZİNİ	X
TABLolar DİZİNİ.....	XIV
SEMBOLLER DİZİNİ	XV
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş	1
1.2. Selülozun Elementer Yapısı	2
1.3. Nanofibril Selüloz.....	4
1.3.1. NFS Üretiminde Kullanılan Kaynaklar	5
1.3.2. NFS'lerin Üretilmesi	6
1.3.2.1. Yüksek Basıncılı Homojenizatör (YBH).....	6
1.3.2.2. Mikro-Sıvılaştırma.....	7
1.3.2.3. Mikro Öğütme	8
1.3.2.4. Ultrasonik Fibrilasyon	8
1.3.3. NFS Üretiminde Önışlemler	9
1.3.3.1. Dövme İşlemi.....	9
1.3.3.2. TEMPO-Oksidasyonu	9
1.3.3.3. Enzimatik Önışlem	11
1.3.3.4. Buhar Patlaması	11
1.3.3.5. NaClO ₂ / Asetik Asit Delignifikasyonu	12
1.3.4. NFS Yüzey Modifikasyon Stratejileri	12
1.3.5. Katyonik Nanofibril Selüloz.....	13

3.5.1.	Katyonik Selülozun Kullanım Alanları	17
1.4.	Kâğıt Sağlamlığı	18
1.4.1.	Kâğıdın Kuru Sağlamlığı.....	18
1.4.1.1.	Kâğıt Sağlamlığının Oluşumu	19
1.4.2.	Kâğıt Üretiminde Islak Sağlamlık	21
1.4.2.1.	Koruma Mekanizması.....	22
1.4.2.2.	Güçlendirme Mekanizması.....	22
1.5.	Polielektrolit Kompleksler.....	23
1.5.1.	PEK Adsorpsiyonu ve Yüzeydeki Konformasyonu	24
1.5.2.	Kâğıt Sağlamlığını Geliştirmek Amacıyla PEK Kullanımı.....	26
1.6.	Kullanılan Kimyasallar	28
1.6.1.	Karboksi Metil Selüloz (KMS).....	28
1.6.2.	Polyamideamine Epiklorohidrin (PAE).....	30
1.6.3.	Nişasta.....	34
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	36
2.1.	Kullanılan Materyaller.....	36
2.2.	Metodlar.....	36
2.2.1.	Mikro/Nanofilril Selüloz Üretimi	36
2.2.1.1.	Mekanik-Enzim Ön işlemlerle YBH ile üretim.....	36
2.2.1.2.	Katyonik Nanofibril Selüloz Üretimi(KNFS)	38
2.2.1.3.	Anyonik Nanofibril ve Mikrofibril Selüloz Üretimi (ANFS ve AMFS).....	38
2.2.2.	Selüloz Model Yüzeyine Adsorpsiyon (QuartzCrystalMicrobalance With Dissipation –QCM-D)	39
2.2.3.	Polimerlerin Yük Yoğunluklarının Belirlenmesi.....	40
2.2.4.	Kondüktometrik Titrasyon.....	41
2.2.5.	Atomik Kuvvet Mikroskopunda Görüntüleme	41
2.2.6.	Model Yüzey Üretimi	41

2.2.7.	Biyopolielektrolit Komplekslerin (BPEK) Üretimi.....	42
2.2.8.	Kağıt Hamurunun Hazırlanması	43
2.2.9.	Kağıt Üretimi	43
2.2.10.	Kopma Testi.....	44
2.2.11.	Su Alma Testi	44
3.	BULGULAR ve İRDELEME.....	45
3.1.	Mikrofilril ve Nanofibril Selüloz Özellikleri.....	45
3.1.1.	Mekanik-Enzim Ön İşlemlerle YBH ile MFS Üretimi	45
3.1.2.	TEMPO Oksidasyonu Ön İşlemi ile ANFS ve AMFS Üretimi.....	48
3.1.3.	Katyonik Nanofibril Selüloz (KNFS) Üretimi	51
3.2.	Fibrillendirilmiş Selülozların Kağıt Üretiminde Kullanımı	53
3.2.1.	KFNS/ANFSSistemi ile Kağıt Üretimi	53
3.2.2.	PAE/AMFS ve PAE/KMSSistemleri ile Kağıt Üretimi	55
3.2.3.	Kimyasalların İlave Sıralarının Kağıt Sağlamlığına Etkisi	68
3.2.4.	Farklı Özellikte KMS ve AMFS İlavesiyle Kağıt Sağlamlığındaki Değişim ..	70
3.2.5.	Kağıtların Su Emme Özelliği.....	73
3.3.	QCM-D çalışmaları	78
3.3.1.	NFS Adsorpsiyonu	78
3.3.2.	Model Selüloz Yüzeyi Üzerine Adsorpsiyon	80
3.3.3.	Silikon Oksit Yüzeyine Adsorpsiyon	83
3.3.4.	Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM) ile Kompleks Görüntüleri.....	87
4.	SONUÇLAR.....	95
5.	ÖNERİLER.....	97
6.	KAYNAKLAR	98
	ÖZGEÇMİŞ	107

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

NANO VE MİKROFİBRİL SELÜLOZLARIN KAĞIT ÜRETİMİNDE
KULLANIMI VE KUARTZ KRİSTAL MİKRO TERAZİ İLE ADSORPSİYON
ÇALIŞMALARI

Güliz HOCAOĞLU

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü

Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Sedat ONDARAL

2015, 106 Sayfa

Gerçekleştirilen bu tez kapsamında selülozik liflerden mikro ve nano boyutta fibril yapıları üretilmiş ve kağıt üretiminde kullanılmıştır. TEMPO/NaBr/NaClO sistemi ile oksidasyon önışlemi ile anyonik nano ve mikro fibril selülozlar (ANFS ve AMFS) üretilmiştir. TEMPO/NaBr/NaClO önışlemi ardından yüksek basınçlı homojenizatörle parçalanma sonrası nanofibril selüloz üretilirken ultraturaks ile parçalamada mikrofibril selüloz üretilmiştir. Ayrıca, mekanik/enzim önışleminin ardından glisidiltrimetilamonyum klorür (GTMAC) katyonik monomeri ile modifikasyon sonrası yüksek basınçta homojenleştirme ile katyonik nanofibril selüloz (KNFS) üretimi gerçekleştirilmiştir.

Kağıt üretiminde KNFS ve ANFS kullanımı ile birlikte kağıdın kuru sağlamlığında ciddi artışlar gözlemlenmiştir. Ayrıca, AMFS'nin kalıcı ıslak sağlamlık kimyasalı PAE (poliamidoamin epiklorohidrin) ile birlikte kullanıldığında kağıdın nispi sağlamlığında ciddi katkıların olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlar AMFS'nin temizlik kağıtları üretiminde karboksil metil selüloz ile rekabet edilebilir düzeyde olduğu belirlenmiştir.

Tez kapsamında ayrıca ANFS kullanılarak SiO₂ kristalinde model selüloz yüzeyi hazırlanmış ve bu yüzeyler Kuartz Kristal Mikrotartı (Quartz Crystal Micro-balance with Dissipation, QCM-D) cihazında adsorpsiyon araştırmalarında kullanılmıştır. Bu çalışmalarda nişasta ve komplekslerinin SiO₂yüzeyine göre selüloz model yüzeyine daha fazla adsorplandığını, adsorpsiyonunun kompleks özellikleri kadar yüzey topografisinden etkileneceği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nanofibril selüloz, mikrofibril selüloz, kağıt sağlamlığı, QCM-D, adsorpsiyon

Master Thesis

SUMMARY

USE OF NANO AND MICRO FIBRILATED CELLULOSES IN
PAPERMAKING AND ADSORPTION STUDIES QUARTZ CRYSTAL MICRO-
BALANCE WITH DISSIPATION

Güliz HOCAOĞLU

Karadeniz Technical University

The Graduate School of Natural and Applied Sciences

Forest Engineering Graduate Program

Supervisor: Doç. Dr. Sedat ONDARAL

2015, 106 Pages

The fibrillated celluloses scales were produced and used as additive for papermaking industry. Anionic nano and microfibrillated celluloses (ANFC and AMFC) were produced by TEMPO/NaBr/NaClO pre-treatment of cellulosic fibres followed by mechanical disintegration. When high pressure homogeniser was used for disintegration the size of fibrillated celluloses decreased to nano scale. However, size of fibrillated cellulose decreased to micron scales with using ultraturrax giving less mechanical shearing effect compared high pressure homogeniser. The cationic nanofibrillated cellulose (CNFC) was consecutive pre-treatments of mechanical beating with PFI, enzyme, and cationic modification with glycidyltrimethylammonium chloride followed by passing through high pressure homogeniser. The tensile index of papers significantly increased when CNFC and ANFC were added to fibre suspension before making papers.

The adsorption properties of nanofibrillated cellulose on SiO₂ crystal surface and starch based complexes on both cellulose model surface and bare SiO₂ crystal surface were studied by using Quartz Crystal Micro-balance with Dissipation (QCM-D). Results showed that adsorbed amount of CNFC on crystal surface was higher compared that of ANFC on CNFC layer. This is mostly due to lower charge density and bigger size of CNFC. Additionally, higher amount of starch complexes were adsorbed model cellulose surface indicating that surface topography was important as well as properties of complexes.

Key words: nanofibrillated cellulose, micro fibrillated cellulose, strength properties of paper, QCM-D, adsorption

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Mikrofibrilin selülozik lif içindeki yapısı (Zimmermann,2011).	2
Şekil 2. Selüloz molekülü (a. Molekül zincirinin merkez kısmı, b. Molekülün indirgen ve indirgen olmayan uç grubu) (Hafizoğlu ve Deniz,2012).....	4
Şekil 3. Farklı yıllık bitkilerden elde edilen NFS çeşitleri (Kalia vd.,2013).	6
Şekil 4. (a)-(b) homojenizasyon çalışma prensipleri şeması,(c) laboratuvar ölçekli homojenizasyon (Kalia vd., 2013).....	7
Şekil 5. İlave edilen NaClO miktarının değişmesiyle TEMPO/NaBr/NaClO oksidasyonun polimerizasyon derecesinde,karboksilat ve aldehit içeriğinde meydana gelen değişim (Isogai vd., 2011).	10
Şekil 6. Selüloz nanopartiküllerin modifikasyonu için kullanılan reaktiflerin tümünü kapsayan liste. (i) fiziksel adsorpsiyon (ii) molekül ile yüzey modifikasyonu (iii) polimer graflaması (Finder, 2012).....	13
Şekil 7. Katyonik modifikasyon sırasında gerçekleşen reaksiyonlar (Zaman, 2012).	14
Şekil 8. Selülozun GTMAC ile katyonik modifikasyonunda yük yoğunluğu ve DS'nin su miktarına bağlı olarak değişimi (Zaman, 2012).	15
Şekil 9. Çoklu katman uygulaması (Aulin vd., 2010).....	16
Şekil 10. pH'a bağlı olarak katyonik NFS'nin zeta potansiyelindeki değişim (Olszewska vd., 2011).	16
Şekil 11. Eklenen polimerin drenaj zamanına ve tutunuma etkisi(Taipale vd..2010).	18
Şekil 12. Lifler arasında oluşan bağlanmanın şematik gösterimi	19
Şekil 13. Lifler arasındaki bağ kuvvetini belirleyen farklı etkileşim tiplerinin şematik gösterimleri	20
Şekil 14. Nispi ıslak sağlamlığın suda bekletme süresi ile değişimi (Lindström vd., 2005).	21
Şekil 15. Koruma mekanizması (Ondaral, 2014).	22
Şekil 16. Güçlendirme mekanizması (Ondaral, 2014).	22
Şekil 17. PEK yapısına ilişkin modeller: (a) moleküler düzeyde eşleşme (b) yumak oluşumu modeli (mavi ve kırmızı renkler zıt yüke sahip polielektrolitleri ifade etmektedir) (Michaels vd., 1961).....	23
Şekil 18. Atomik Kuvvet Mikroskobu ile gerçekleştirilen çalışma ile PEK-1 ve PEK-2 partiküllerinin SiO ₂ yüzeyine adsorpsiyonu fotoğrafları-Amplitude modu (Kekkonen vd., 2001).	25
Şekil 19. Farklı pH değerlerinde PAH/PAA katmanlarının kağıda uygulanması ile gerçekleşen kopma indisi (A) ve kopmadan önceki uzama yüzdesi değişimi (B) (Johansson vd., 2009).	27

Şekil 20. PEK ve ÇKPT teknikleri ile kâğıt direncinde sağlanan iyileşmenin karşılaştırılması (Ankerfors, 2008; Jhansson vd., 2009; Eriksson vd., 2006).	28
Şekil 21. Karboksimetil selülozun kimyasal yapısı.....	29
Şekil 22. Adipik asit ve dietilentriaminden poly(amioamid) oluşumu.....	30
Şekil 23. Epiklorohidrin ve ikincil aminlerin reaksiyonu.....	30
Şekil 24. PAE' den azetidiyum klorürün farklı reaksiyon mekanizmaları.....	31
Şekil 25. Çapraz bağlı PAE'nin yapısı	32
Şekil 26. a) Amiloz, b) Amilopektin	35
Şekil 27. APV-1000 yüksek basınçlı homojenleştirici.....	37
Şekil 28. QCM-D sisteminin şematik gösterimi (Eriksson, 2006).....	39
Şekil 29. Döner kaplayıcı üzerinde kristalin NFS ile kaplanmasının şematik gösterimi	42
Şekil 30. Peristaltik pompa kullanılarak titrasyon yöntemi ile kompleks üretimi.....	43
Şekil 31. MFS üretiminde farklı kademelerde lif yapısında meydana gelen değişimin SEM fotoğraflar	45
Şekil 32. Üretilen MFS (solda) ile literatür MFSye (sağda) ait SEM fotoğraflarının karşılaştırılması.....	47
Şekil 33. TEMPO/NaBr/NaOCl ile NFS üretim mekanizması	48
Şekil 34. Üretilen NFS'nin SiO ₂ kristali yüzeyine kaplanması sonrasında elde edilen AKM görüntüsü (phase modu).	49
Şekil 35. 2,5 mmol/g NaClO ile üretilen mikrofibril selülozun yakından çekilmiş SEM görüntüsü (1000 X)	50
Şekil 36. 2,5 mmol/g NaClO ile üretilen mikrofibril selülozun uzaktan çekilmiş SEM görüntüsü (200X).....	50
Şekil 37. 7,5 mmol/g NaClO ile üretilen mikrofibril selülozun yakından çekilmiş SEM görüntüsü (1000X)	51
Şekil 38. 7,5 mmol/g NaClO ile üretilen mikrofibril selülozun uzaktan çekilmiş SEM görüntüsü (200 X).....	51
Şekil 39. KNFS'un silikon oksit yüzeyi üzerindeki AKM görüntüsü.....	53
Şekil 40. KNFS ve KNFS/ANFS ilavesi ile kâğıdın kopma indisindeki değişim.....	54
Şekil 41. KNFS ve KNFS/AMFS ilavesi ile kâğıdın kopma mukavametindeki yüzdesel değişim.....	55
Şekil 42. Lif süspansiyonuna KNFS ve KNFS/ANFS ilavesi ile gerçekleşmesi beklenen adsorpsiyon mekanizmaları.....	55
Şekil 43. PAE/AMFS ilavesiyle kâğıdın kuru sağlamlığındaki değişimler	56
Şekil 44. PAE/KMS ilavesiyle kâğıdın kuru sağlamlığındaki değişimler.....	57

Şekil 45. Isıl işlem görmemiş kağıtlarda AMFS ve KMS'nin kuru sağlamlık açısından karşılaştırması	58
Şekil 46. Isıl işlem görmüş kağıtlarda AMFS ve KMS'nin kuru sağlamlık açısından karşılaştırması	58
Şekil 47. Hamur süspansiyonuna ilave edilen madde miktarı ve türüne bağlı olarak hesaplan yük miktarı	61
Şekil 48. PAE/AMFS ilavesiyle kâğıdın ıslak sağlamlığındaki değişimler	62
Şekil 49. PAE/AMFS ilavesiyle kağıdın ıslak sağlamlığındaki değişimler	62
Şekil 50. Isıl işlem görmemiş kağıtlardaAMFS ve KMS'nin ıslak sağlamlık açısından karşılaştırması	64
Şekil 51. Isıl işlem görmüş kağıtlardaAMFS ve KMS'nin ıslak sağlamlık açısından karşılaştırması	64
Şekil 52. PAE/AMFS ilavesiyle kağıdın nispi sağlamlığındaki değişimler	65
Şekil 53. PAE/KMS ilavesiyle kağıdın nispi sağlamlığındaki değişimler	66
Şekil 54. Isıl işlem görmemiş kağıtlarda nispi sağlamlık	67
Şekil 55. Isıl işlem görmemiş kağıtlarda nispi sağlamlık	67
Şekil 56. İlave sırasının değişimi ile kağıtların kuru kopma mukavemetleri	68
Şekil 57. İlave sırasının değişimi ile kağıtların ıslak kopma mukavemetleri	69
Şekil 58. İlave sırasının değişimi ile kağıtların nispi sağlamlık değerleri	70
Şekil 59. Anyonik materyaldeki farklılığın kuru mukavemete etkisi	71
Şekil 60. Anyonik materyaldeki farklılığın ıslak mukavemete etkisi	71
Şekil 61. Anyonik materyaldeki farklılığın nispi sağlamlığa etkisi	72
Şekil 62. İlave sırasında değişikliğin kağıtların ıslak kopma mukavemetleri ve nispi sağlamlıklarına etkisi	73
Şekil 63. PAE ve AMFS ilaveleriyle kağıdın su alma özelliğindeki değişim	74
Şekil 64. PAE ve KMS ilaveleriyle kağıdın su alma özelliğindeki değişim	74
Şekil 65. PAE/KMS sistemi ile üretilen kağıtların su alma özellikleri	75
Şekil 66. PAE/AMFS sistemi ile üretilen kağıtların su alma özellikleri	76
Şekil 67. Anyonik materyalin PAE'den önce verilmesi durumunda su almadaki değişim	76
Şekil 68. Farklı özelliklerdeki KMS ve AMFS lerin kağıda ilavesiyle gerçekleşen su alma değişimi	77
Şekil 69. KNFS ve ANFS adsorpsiyonu sırasınd frekans ve sönümlleme parametrelerindeki değişim	79
Şekil 70. Kristal yüzeyine adsorplanan madde miktarı	79

Şekil 71. AmylofaxPW, BPEK3 ve BPEK9 ilavesiyle model selüloz yüzeyine adsorplanan madde miktarı.....	81
Şekil 72. AmylofaxPW, BPEK3 ve BPEK9 ilavesiyle model selüloz yüzeyine enerji yitimi.....	82
Şekil 73. SolbondNE60, BPEK43 ve BPEK3 ilavesiyle model selüloz yüzeyine adsorplanan madde miktarı.....	83
Şekil 74. SolbondNE60, BPEK43 ve BPEK3 ilavesiyle model selüloz yüzeyine enerji yitimi.....	83
Şekil 75. BPEK3, BPEK9, BPEK24 ve BPEK43 komplekslerinin SiO ₂ yüzeyine adsorpsiyon miktarları	84
Şekil 76. BPEK3, BPEK9, BPEK24 ve BPEK43 komplekslerinin SiO ₂ yüzeyine adsorpsiyonu sırasında gerçekleşen enerji yitimi değişimi	85
Şekil 77. Poliamidomin ve yüksek yük yoğunluklu p(DADMAC) ile QCM-D çalışmaları: ΔD & ΔF diyagramları (Ondaral vd., 2006).....	86
Şekil 78. AmylofaxPW ve A4692 çifti için adsorplanan madde miktarı ve enerji yitimi değerleri.....	86
Şekil 79. BPEK3' e ait AKM görüntüsü (5 μ x5 μ).....	87
Şekil 80. BPEK3' e ait 3D görüntü (5 μ x5 μ).....	88
Şekil 81. BPEK3' e ait AKM görüntüsü (1 μ x1 μ). Komplekslerin yükseklik ve genişlik ölçüleri şekil altındaki tabloda verilmiştir	88
Şekil 82. BPEK3' e ait 3D görüntü (1 μ x1 μ).....	89
Şekil 83. BPEK9' a ait AKM görüntüsü (5 μ x5 μ).....	89
Şekil 84. BPEK9' a ait 3D görüntü (5 μ x5 μ).....	90
Şekil 85. BPEK9' a ait 3D görüntü (1 μ x1 μ).....	90
Şekil 86. BPEK24' e ait 3D görüntü (1 μ x1 μ).....	91
Şekil 87. BPEK43' e ait AKM görüntüsü (5 μ x5 μ).....	92
Şekil 88. BPEK43' e ait 3D görüntü (5 μ x5 μ).....	92
Şekil 89. BPEK43' e ait AKM görüntüsü (1 μ x1 μ). Komplekslerin yükseklik ve genişlik ölçüleri şekil altındaki tabloda verilmiştir	93
Şekil 90. BPEK43' e ait 3D görüntü (1 μ x1 μ).....	93
Şekil 91. Atomik Kuvvet Mikroskobu ile gerçekleştirilen çalışma ile PEK-1 ve PEK-2 partiküllerinin SiO ₂ yüzeyine adsorpsiyonu fotoğrafları (Amplitude modu) (Ondaral vd., 2010)	94

TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.Kompleks üretiminde kullanılan nişastaların özellikleri.....	80
Tablo 2.QCM-D çalışmalarında kullanılan komplekslerin özellikleri	81

SEMBOLLER DİZİNİ

QCM-D: Quartz Crystal Microbalance with Dissipation

ANFS: Anyonik nanofibril selüloz

AMFS: Anyonik mikrofibril selüloz

KNFS: Katyonik nanofibril selüloz

KMS: Karboksimetilselüloz

PAE: Polyamideamine Epiklorohidrin

YBH: Yüksek basınçlı homojenizatör

GTMAC: Glycidyltrimethyl amonium klorit

AKM: Atomik Kuvvet Mikroskobu

SEM: Scanning Electrolyte Microscope

1. GENEL BİLGİLER

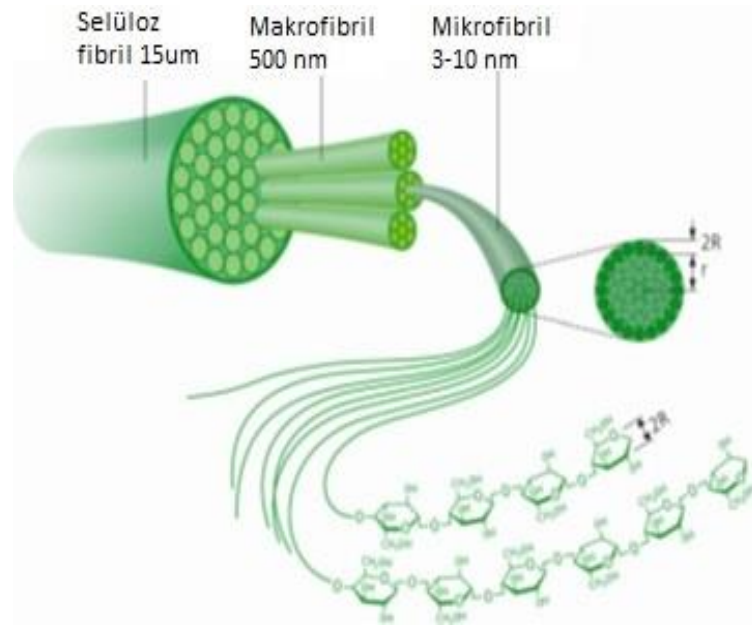
1.1.Giriş

Kağıt lifsel hammadde ve dolgu maddesine ilaveten farklı kimyasalların kullanıldığı prosesle üretilmektedir. Kağıt üretiminde kullanılan lifler (kağıt hamuru) kimyasal yöntemlerle üretilmiş ağartılmış ya da ağartılmamış olabileceği gibi mekanik ve kimyasal ön işlemlerle mekanik yöntemlerle de üretilmiş olabilir. Pazarın talebine göre şekillenen üretimlerde ayrıca kalsiyum karbonat, titanyumdioksit, kaolen vb dolgu maddeleri kullanılarak kağıt özelliklerinde değişime sağlanır. Bunlara ilaveten, farklı kimyasallar da kâğıdın kuşelenmesi, sıvılarla etkileşiminin ayarlanması, ıslak ve kuru ortamlardaki kullanım koşullarına dayanıklılık sağlanması ve renklendirilmesi gibi kâğıt özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla kullanıldığı gibi aynı zamanda drenaj, retansiyon, zift önleme ve köpük söndürme gibi kâğıt fabrikasının etkili şekilde çalışmasını sağlamak amacıyla da kullanılmaktadırlar.

Kullanılan kimyasalların petrol esaslı sentetik yapıda olması ülkemizde de dışa bağımlı bir kağıt üretiminin yapılmakta olduğunun göstergesidir. Diğer taraftan ülkemizin sahip olduğu biyolojik, sürdürülebilir kaynakların bu anlamda faydalanılması ülkemiz sanayisi ve çevrenin korunması için önemi şüphesiz çok büyüktür. Gerçekleştirilen bu tezde kağıt üretiminde potansiyel kullanımı söz konusu olan nano-mikron seviyesinde boyuta sahip fibrillendirilmiş selüloz üzerine araştırmalara yer verilmiştir. Bu araştırmalarda kağıdın kuru kopma mukavemetine olan katkının yanısıra su alma özellikleri de incelenmiş ve selüloz eteri olan karboksimetil selüloz (KMS) ile karşılaştırma yapılmıştır. Bununla birlikte, nanofibril selülozun ve kağıt üretiminde kullanılan nişastalardan üretilen komplekslerinin Kuartz Kristal Mikrotartı (Quartz Crystal Microbalance with Dissipation, QCM-D) cihazı ile hem model selüloz yüzeyine hem de silikon oksit yüzeyine adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir.

1.2.Selülozun Elementer Yapısı

Bitki biyokütlesinin en çok bulunan bileşeni olan selüloz tüm bitki hücre duvarı içerisinde bulunduğu gibi bazı hayvan, algler ve birkaç bakteriler tarafından da üretilmektedir. (Henriksson M,2007 ; Iwamoto S, 2007). Selüloz 5-20 μm genişliğe ve 0.5mm'den birkaç mm'ye kadar uzunluğa sahip liflerin yapısında ortaya çıkan yarı kristalen bir polisakkarittir.



Şekil 1. Mikrofibrilin selülozik lif içindeki yapısı (Zimmermann,2011).

Hücre çeperinin temel bileşenleri selüloz, hemiselüloz ve lignindir. Bunlar büyük moleküllü, yapısal olarak kompleks ve güçlkle analiz edilebilen bileşiklerdir. Hücre çeperinin iskeleti selüloz fibrillerinden (lifleri) meydana gelir (Şekil 1). Hemiselülozlar, lignin ve pektin buna karşın bu iskeleti çevreleyen ve boşlukları dolduran ara maddeyi meydana getirir. Fibriller, düzenli ve düzensiz kısımları içeren selüloz moleküllerinden oluşur (Hafizoğlu ve Deniz,2012).

Selüloz sistemi, glukoz anhidrit birimlerinden ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$) oluşan zincir biçimindeki selüloz moleküllerinden meydana gelir. Bir selüloz molekülünde ortalama 10.000 glukoz birimi bulunur. Selüloz molekülleri demetler biçiminde bir araya gelerek daha büyük yapılar meydana gelir, bu yapılar genel olarak fibril denir. En küçük demet, elementer fibril olarak adlandırılır. Çapı 3.5 nm olup, aynı yönde uzanan 40 selüloz molekülünden

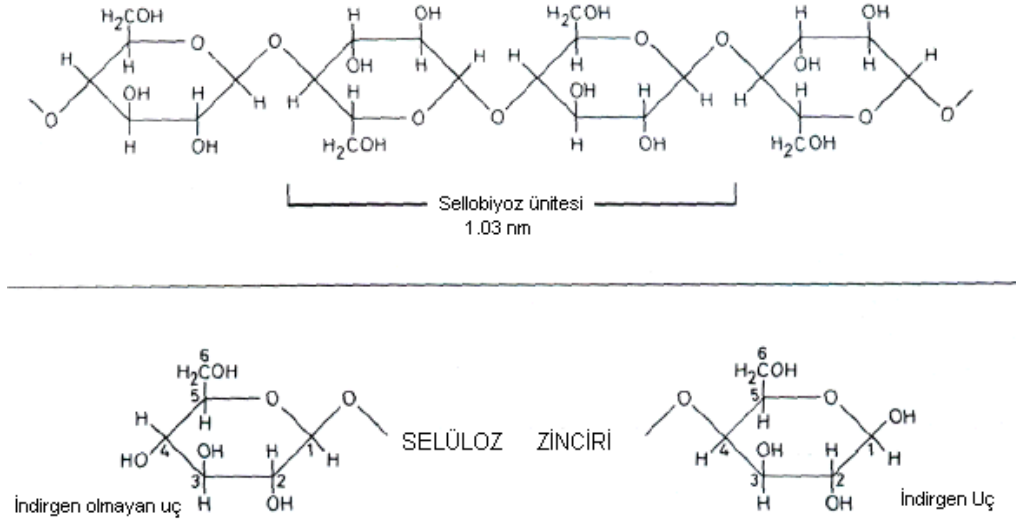
meydana gelmektedir. Elementer fibriller de bir araya gelerek daha büyük demetleri, mikro fibrilleri oluşturur. Onlarda lamelleri meydana getirmektedir. Lameller ışık mikroyla görülebilir (Hafızoğlu ve Deniz,2012).

Elektron mikroskobu ile görülebilen en küçük yapısal birim mikrofibrildir. Mikrofibrillerin yapısına ilişkin görüşler arasında farklılıklar bulunmaktadır. Bazılarına göre mikrofibriller silindirik olup, çapı 20-30 nm, diğerlerine göre yassı bir şerit biçimindedir. Şeridin genişliği 10-30 nm, kalınlığı 5-10 nm ve uzunluğu ise birkaç mikrondur. Mikrofibriller arasından dar koridorlar yer alır. Son yıllardaki bilimsel çalışmalarda bu yapı nanofibril selüloz olarak adlandırılmıştır (Missoum vd., 2013). Genişliği 10 nm olan bu aralıkları lignin ve diğer ara maddeler doldurmaktadır. Mikrofibrillerin içinde kapılar boşluklar (genişlik 1 nm) bulunur. Bu boşluklara sadece su ve diğer küçük moleküllü bileşikler girebilmektedir.

Selüloz moleküllerinin yapısal birimlerdeki düzeni, bir kısımdan diğerine değişiklik gösterir. Bu birimlerde düzenli ve düzensiz kısımlar bulunmaktadır. Düzenli kısımdan düzensiz kısma geçiş belirgin olmayıp yavaş yavaş olmaktadır. Selüloz moleküllerinin aynı yönlü ve birbirine sıkı kenetlendiği kısımlara kristal kısımlar, veya kristalit ya da misel denilmektedir. Kristalin kısımlar arasında selüloz moleküllerinin düzensiz olarak bir araya geldiği amorf kısımlar bulunur.

Selüloz, genellikle lifsel yapı oluşturan bileşiklerde olduğu gibi, molekül yapısı bakımından lineer bir polimerdir. Selüloz molekülünün yapı taşları glukoz anhidrit birimleridir. Bu birimler birbirlerine 1,4-β-glikozidik bağlarla birleşmiştir. İki glukoz birimi C1 ve C4 karbonlarındaki hidroksil grupları arasındaki bir molekül suyun uzaklaşmasıyla bağ yaparlar (Şekil 2).

Doğal selüloz molekülünde yapı taşlarının sayısı (polimerleşme derecesi=DP) 10000' e kadar ulaşmakta ve böylece doğal selülozun molekül ağırlığı da 1500000 i aşmaktadır. Bir anhidro glukoz biriminin uzunluğu 0.515 nm (5.15 Å) olduğu için doğal selüloz molekülünün uzunluğu 5 mikronu geçecektir ($0.515 \text{ nm} \times 10000 = 5150 \text{ nm} = 5,150 \text{ } \mu\text{m}$, mikron).



Şekil 2.Selüloz molekülü (a. Molekül zincirinin merkez kısmı, b. Molekülün indirgen ve indirgen olmayan uç grubu) (Hafizoğlu ve Deniz,2012).

Son otuz yılda doğal selüloz materyalleri, enerji kaynağı, inşaat malzemesi, tekstil, kağıt ve giyim endüstrisinde birçok avantaj sağlamakla birlikte selülozun hidrofobik polimerlerle uyumsuzluğu gibi bazı dezavantajları da bulunmaktadır (Brinchi vd., 2013). Mühendislik uygulamaları ve diğer selüloz esaslı ürünler için yeni özellikler ve fonksiyonlar (özellikle homojenlik ve dayanıklılık) doğal selülozda aranmaktadır. Bu özellikler bitkilerin ağaçların yapısını kuvvetlendiren temel güçlendirici etkisi olan nano boyuttaki selüloz fibrilleri olarak adlandırılan selülozun elementer yapısı olarak gösterilebilir. Böylece doğal selülozdan nanofibril üretimi ve polimer kompozit materyalleri içerisinde güçlendirici materyal olarak kullanımını yüksek dayanım ve sertlik, düşük ağırlık ve biodegrade olabilirliğinden dolayı önemi günden güne artmaktadır (Turbak vd, 1983). Nanoselülozun esnek, elektronik veya iyileştirilmiş bariyer membranları için boyutsal olarak stabil, optik olarak transparan kompozitlerde yaygın kullanımını birçok araştırmacı tarafından keşfedilmiştir (Paralikar, 2008; Nogi , 2005).

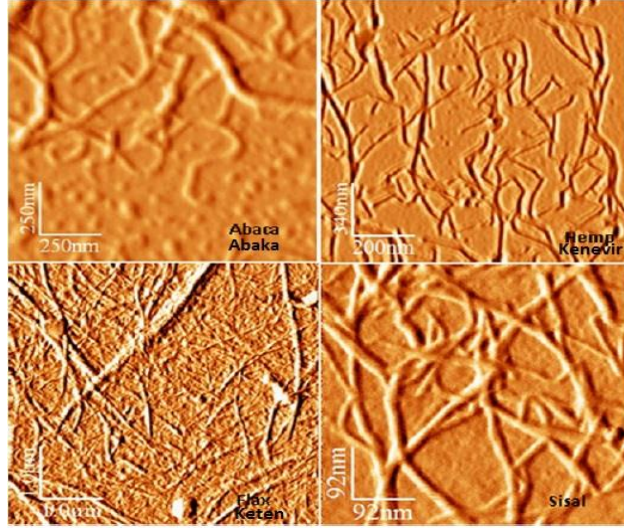
1.3.Nanofibril Selüloz

NFS uzun, esnek ve birbirine geçmiş selüloz nanofibrillerinden oluşmuş, yanal boyutları 10-100 nm ene birkaç mikrometre uzunluğa sahip olan yapılardır. Nanofibril selüloz terminolojisi ilk kez 1970'lerin sonuna doğru Turbak, Snyder and Sandberg

tarafından kullanılmıştır (Turbak vd.,1983; Herrick vd.,1983). Bu araştırmada yumuşak odun selüloz liflerinden yüksek basınçlı homojenizasyon yöntemiyle nanofibril selülozu üretilmiştir. Lif süspansiyon, 80°C’de 500 MPa basınçta homojenizatörden geçirilmesiyle Őeffaf ve yüksek konsantrasyonda üretilen bu malzeme nanofibril selüloz olarak adlandırdılar. O zamandan beri, NFS yüksek mekanik özelliklere ve düşük gaz permabilite oranına sahip ambalajlama malzemeleri (Syverud, 2009), yüksek kopma direncine sahip kağıt üretimi ve biomedikal uygulamalar da dâhil nanoselüloz esaslı materyallerin geliştirilmesine ve kullanımına yol açmıştır (Henriksson,2009). Selüloz nanofibrilleri ayrıca gıda, boya, kozmetik, ecza ürünlerinde reolojik modifiye edici materyal olarak da kullanılabilir (Turbak, 1983).

1.3.1. NFS Üretiminde Kullanılan Kaynaklar

Selüloz çeşitliliğinden dolayı nanoselüloz prensipte çok geniş bir kaynaktan üretilebilir. Selülozun primer varlığı ormanlardan elde edilen lignoselülozik özellikteki odunlardır. Odun NFS’nin üretiminden önce selülozik olmayan materyallerin (lignin gibi) uzaklaştırılması için kimyasal bir prosese tabi tutulmalıdır. Diğer selüloz esaslı materyaller ise tarımsal atıklar, su bitkileri, otsu bitkiler ve diğer bitki materyallerini içermektedir. Tarımsal atıklar özellikle yeterli orman kaynaklarına sahip olmayan ülkeler için yenilenebilir bir kaynak olduğundan dolayı selüloz liflerinin eldesinde son yıllarda dikkatleri üzerine çekmiştir. Odunla karşılaştırıldığında odunsu olmayan bitkiler düşük lignin içeriğine sahiptirler (Marques, 2010). Ayrıca, yetişme sürelerinin kısa olması ve yenilenebilir yapılarından dolayı çevresel faydaları ve liflerin eldesinde düşük enerji tüketimi gibi avantajları ortaya çıkmaktadır. Bununla birlikte, odunsu olmayan bitkilerin bolluğuna rağmen toplamadaki yüksek işçilik maliyeti, yüksek silika oranından dolayı kimyasal hamur üretiminde kullanımı hala sınırlıdır. Yıllık bitkilerden elde edilen NFS’lerin morfolojisi kaynaklarına göre değışmektedir. Aşağıda verilen Şekil 3’te farklı yıllık bitkilerden elde edilen NFS’ler görölmektedir (Kalia vd.,2013).



Şekil 3. Farklı yıllık bitkilerden elde edilen NFS çeşitleri (Kalia vd.,2013).

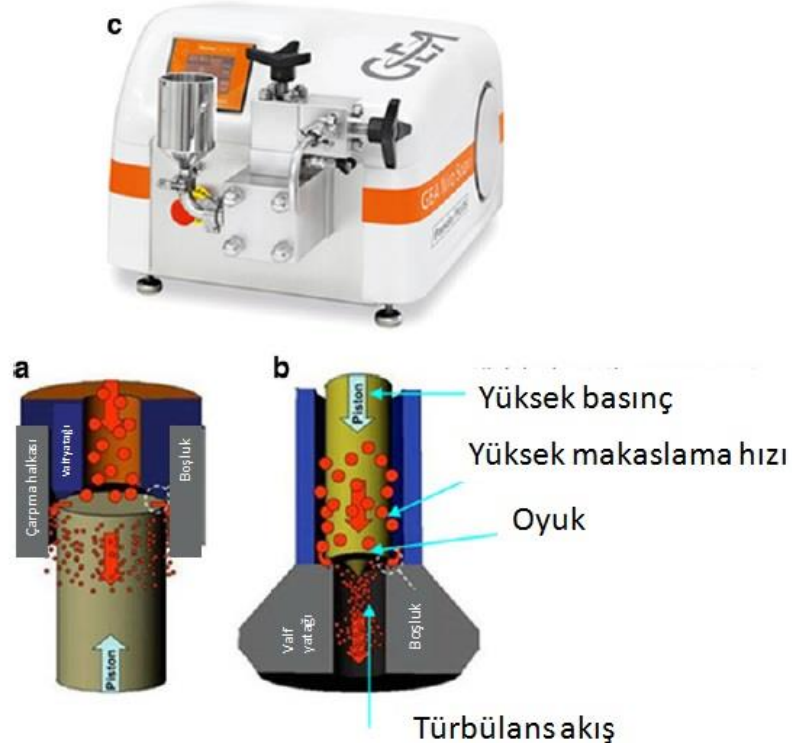
1.3.2. NFS'lerin Üretilmesi

NFS, fibril içerisi hidrojen bağlarını kırmak ve fibriler yapıyı ortaya çıkaracak yüksek mekanik makaslama kuvvetleri altında selülozik liflerin parçalanmasıyla üretilir. Bu üretimlerde yüksek basınçlı homojenizatör (YBH) ve mikro sıvılaştırıcı en yaygın kullanılan metotlardır.

1.3.2.1. Yüksek Basınçlı Homojenizatör (YBH)

Bu metot hem büyük ölçekli üretimlerde hem de laboratuvar üretimlerinde en yaygın kullanılan metottur. YBH tekniği, 1980'li yıllarda 500-1000 MPa basınçta emülsiyon üretimlerinde kullanılmaya başlanmıştır. Homojenizasyon, süspansiyonun 100-2000 MPa gibi yüksek basınçlarda çok dar bir kanal veya delikten geçirilmeye zorlanmasıdır (Şekil 4). Homojenizasyon bölgesinin genişliği süspansiyonun viskozitesine ve uygulanan basınca bağlı olarak 5-20 μm aralığındadır. Oluşan yüksek akış hızı sıvı fazın buharlaşma basıncı altından statik basıncın azalmasıyla sonuçlanan dinamik basınçtaki artışa neden olur. Bu gaz baloncuklarının oluşmasına neden olur. Bu balonlar sıvı homojenizasyon bölgesini terk ederek normal hava basıncına ulaştığında ortadan kalkar. Balonculuklarının oluşumu ve patlaması selüloz duvarının dağılmasını sağlayan oyma ve şok dalgalarıyla sonuçlanır. Selüloz liflerinin boyut azalımı, yüksek basınç düşüşü, yüksek makaslama

kuvvetleri, türbülans akışı ve partüküllerin birbirine çarpmasıyla da desteklenir. Selüloz fibrilasyonunun derecesi uygulanan basınca ve homojenizatörden geçirilme sayısına bağlıdır (Bhatnagar ve Sain, 2005).



Şekil 4. (a)-(b) homojenizasyon çalışma prensipleri şeması,(c) laboratuvar ölçekli homojenizasyon (Kalia vd., 2013).

1.3.2.2.Mikro-Sıvılaştırma

Mikro sıvılaştırıcı sistemi son yıllarda parçalama teknolojilerinde sıklıkla kullanılmaktadır (Park vd.,2010). Bu teknoloji ecza endüstrisinde lipozumlu ürünler ve ilaç emülsiyonları, süt ve gıda endüstrisinde homojenize edilmiş sütün ve tatlandırıcı emülsiyonların üretiminde kullanılmaktadır. Mikro sıvılaştırıcı içerisinde süspansiyon yüksek basınç altında (150-210MPa) belirli bir geometriye sahip (Y ya da Z tipi) daralan bir kanal içerisinde geçmeye zorlanır. Sonuçta, ürün akışı yüksek hızlara ulaşır ve ürün içerisindeki makaslama hızı 106 sn^{-1} 'yi aşarak yoğun bir partikül çarpışması ve selülozu elementer birimlerine ayıran oyma kuvvetleri oluşur. Sabit üretim hacmiyle çalışan homojenizatörden farklı olarak mikro sıvılaştırıcı sabit makaslama hızında çalışır ve bu nedenle daha az tıkanma problemlerine sahiptir. Ayrıca, etkileşim haznesinin sabit

geometrisi üretimin tekrar edilebilirliğini artırmaktadır. Fibrilasyon derecesini artırmak için farklı boyutlardaki haznelere kullanmak ve mekanik işlemi tekrar etmek gereklidir (Aulin vd., 2010; Ahola vd., 2008; Zimmermann, 2010).

1.3.2.3. Mikro Öğütme

Mikro öğütme işleminde seyreltik selüloz süspansiyonu bir dönen (1500 rpm) değeri sabit iki dişli disk arasından geçirilir. Bu diskler, lifleri daha alt bileşenlerine parçalayacak etkiyi sağlayacak yivlere ve bıçaklara sahiptir (Abe vd., 2009). Sert yüzeye temas ve çevrimsel gerilim liflerin ayrılmasına neden olur. Tipik olarak mikro öğütücü diskleri silikon karpit içeren gözeneksiz reçinelerden yapılır. Diskler farklı girift sınıflarında ve konfigürasyonlarda üretilerek işlem sırasında akış şekli değiştirilebilir. Fibrilasyon derecesi diskler arasındaki mesafeye, disk kanallarının morfolojisine ve öğütücüden geçiş sayısına bağlıdır. Homojenizatörde olduğu gibi çok sayıda geçişe ihtiyaç duyulur. Odun hamuru lifleri yivleri ve giriti aşındırdığı için disk tamiri ve değişimi dezavantajdır. Bununla birlikte, liflerin boyutlarının kısaltılması ve mekanik işlemler gibi ön uygulamalara ihtiyaç duyulmaması en önemli avantajdır.

1.3.2.4. Ultrasonik Fibrilasyon

Ultrasonik metot ses enerjisinin fiziksel ve kimyasal sistemlere aktarımını kapsamaktadır. Sıvılarda yüksek frekanslı titreşim büyüyen ve patlayan kabarcıkları oluşturarak akustik boşluk (kavitasyon) meydana getirir (Flint ve Suslick, 1991). Ultrasonik etkileşim sırasında kavitasyon hidrojen bağı enerji bağı skalası olan 10-100 kJ/mol aralığında kontrol edilebilir. Bu yüzden ultrasonik etki yavaş yavaş mikron boyutundaki selüloz liflerini nano liflere ayırabilir. Temel ultrasonik teknoloji 50 yıl önce geliştirilmiştir ve nano ölçekte boyut azaltılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Nanoselülozun bu teknikle üretimine yönelik çok az literatür bilgisi bulunmaktadır (Cheng Q vd., 2010). Bu teknikle 30 nm'den birkaç mikrometreye kadar boyuta sahip mikro ve nano ölçekli fibrillerin elde edilmiştir. Ancak üretilen fibrillerin kümelenerek daha büyük boyut dağılımı oluşturduğu belirtilmiştir. Kimyasal ön işlem ve yüksek yoğunluklu ultrasonik uygulamayla 5-20 nm genişliğinde ve birkaç mikrometre uzunluğunda nanofibril elde edildiği araştırmalar bulunmaktadır. Bu metodun en önemli avantajı yüksek

enerji verimi ve parçalamadaki yüksek etkinliğidir. Bununla birlikte, oluşan ısının giderilme zorunluluğu vardır ve yüksek seviyede gürültü oluşumu gibi dezavantajlara sahiptir. Bunlara ilaveten, ön işleme ihtiyaç duyulması ve sadece laboratuvar ölçeğinde kullanılması gibi olumsuzluklar da ortaya çıkmaktadır.

1.3.3. NFS Üretiminde Ön işlemler

Kağıt hamurundan NFS üretiminde en çok karşılaşılan problemler homojenizatörde ve sıvılaştırma cihazındaki tıkanıklar ve yüksek enerji kullanımınıdır. Yüksek enerji özellikle fibriller arasındaki hidrojen bağının kırılmasında ihtiyaç duyulur. Bu nedenle, endüstriyel üretimlerdeki çözülmesi gereken en önemli konular enerji sarfiyatının azaltılması ve üretimin mümkün kılınmasıdır. Bu amaçla bazı ön işlemler uygulanarak hücre duvarının etkili bir şekilde nano boyutta fibrillere dönüştürülmesi sağlanmaktadır.

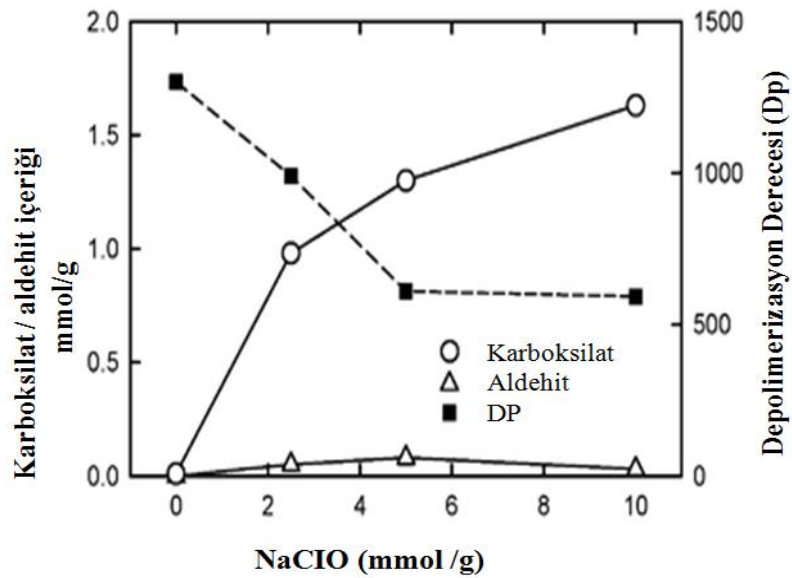
1.3.3.1. Dövme İşlemi

Mekanik dövme homojenizasyon işlemi öncesi enerji girdisini azaltarak fibriller yapının parçalanmasını sağlamak amacıyla yaygın olarak kullanılır (Paakko vd., 2008; Hassan vd., 2012; Spence vd., 2011). Diskli rafinörler, PFI değirmeni ve Valley dövücüsü NFS üretiminden önce kullanılmaktadır (Andresen vd., 2006; Iwamoto vd., 2005; Nakagaito vd., 2005). Bu proses sırasında liflerin morfolojisi ve boyutu dönüşümsüz bir şekilde değişir. Selüloz lifleri tekrar eden rafinör barlarının arasında ezme hareketine maruz kalarak hücre duvarının dış kısmındaki primer ve S₁ tabakasının soyulmasına neden olur. Böylece kalın hücre duvarı homojenizasyon işlemi sırasındaki fibrilasyona daha uygun hale getirilir. Bununla birlikte mekanik dövme mikrofibril yapısına zarar vererek molar kütle ve kristallik derecesinin azalmasına neden olur (Shibata ve Isogai, 2003).

1.3.3.2. TEMPO-Oksidasyonu

Mekanik ön işleme göre daha ümit vaat edici kimyasal ön işleme ise mikrofibrillerin üzerinde negatif yüklü birimlerin oluşturulmasıdır. Bu ön işlemden kayda değer araştırmalar

Saito ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir (Saito vd., 2007). TEMPO primer alkollerin seçici oksidasyonu ile aldehit ve karboksilik asitlere dönüştürmek amacıyla yaygın olarak kullanılan yüksek stailitede bir nitroksil radikalidir. Sulu ortamda TEMPO sodyum hipoklorit gibi primer okside edici kimyasal varlığında karbonhidratların primer gruplarını karboksilat (COO-) fonksiyonel gruplarına dönüştürür. TEMPO oksidasyonu Ph=11'de bazik ortamda ve düşük sıcaklıkta (4°C) veya asidik ortamda (Ph=4,5-5) ve 50-60 °C'lerde gerçekleştirilir. İlk verilen şartlarda okside olmuş selüloz içerisinde 0,08 mmol/g aldehit grupları fraksiyonu oluşur. Bununla birlikte, oksidasyona uğramış lif içerisinde kalıntı aldehit grupları bulunmaz ve depolimerizasyon yan reaksiyonların ve liflerin renk değişimi azaltılır. Aşağıdaki Şekil 5'te TEMPO oksidasyonu ile üretilen nanofibril selülozun karboksil ve aldehit grubu miktarları ve DP'si verilmiştir (Isogai vd., 2011).



Şekil 5. İlave edilen NaClO miktarının değişmesiyle TEMPO/NaBr/NaClO oksidasyonunun polimerizasyon derecesinde, karboksilat ve aldehit içeriğinde meydana gelen değişim (Isogai vd., 2011).

YBH'deki enerji tüketimine kıyasla TEMPO-oksidasyonu önilemiyle enerji tüketimi 100 kattan daha fazla azalmıştır. Bununla ilgili olarak, bu büyük değişiklik hakkında birçok hipotez önerilmiştir (Isogai vd., 2011):

- Oksidasyon ile oluşan negatif yüklerin hücre duvarındaki mikrofibriller arasında itme kuvveti meydana getirmesi ile hidrojen bağı yardımıyla tutulan fibriller kohezyonun zayıflaması (Chinga-Carrasco vd., 2013).

- b) Oksidasyon liflerin hidratasyonuna ve şişmesini sağlayarak onları esnek ve kristalen bölgeyi daha erişebilir yapması
- c) Oksidasyon primer ve S₁ tabakasını gevşeterek S₂ tabakasını daha erişilebilir yapması ve homojenizasyon sırasında fibrilasyona daha yatkın hale getirilmesi
- d) Oksidasyon amorf bölgede zincir kısalmasına neden olarak lif hücre duvarı içerisinde hasarlar meydana getirmesi ve mekanik fibrilasyon meydana getirmesi

Oksidasyon derecesi enerji girdisini azaltması yanında NFS süspansiyonunun transparanlık derecesine de etki eder. Homojenizatördeki tıkanmaları engellemek için karboksil miktarının 0,3 mmol/g olması yeterli olmaktadır. Oksidasyon derecesinin değişmesi aynı zamanda NFS boyutunun değişmesine de neden olur. Oksidasyon miktarı arttıkça NFS boyutunda azalmalar tespit edilmiştir. TEMPO oksidasyon şartlarının ve mekanik fibrilasyon işlemlerinin NFS uzunluğuna ve polimerizasyon derecesine (DP) etkisi viskozite ölçümleriyle belirlendiği çalışmada NaClO ilavesindeki artışın DP ve ortalama fibril boyunu azalttığı belirlenmiştir (Shinoda vd., 2012). Karboksil miktarının 3 mmol/g olması durumunda liflerin nanofibrillere dönüştürülmesinde neredeyse enerjiye ihtiyaç duyulmadığı kaydedilmiştir (Tejado vd., 2012).

1.3.3.3.Enzimatik Önişlem

Kimyasal önişleme alternatif ve çevre dostu olan enzim önişleminin homojenizatörden geçiş sayısını azaltarak maliyetleri düşürdüğü belirlenmiştir. Gerçekleştirilen bir patent çalışmasında mekanik işlem yerine enzim muamelesi ardından homojenizatör, öğütme veya mikro sıvılaştırıcı gibi yüksek makaslama kuvvetleriyle NFS üretiminin başarılı bir şekilde yapıldığı kaydedilmiştir. En yaygın olarak kullanılan enzim endoglukanaz, selobiyohidrolaz veya ekzoglukanaz ve glukozidazı içeren ticari selülazdır. Hücre duvarı, mekanik ayrılmadan önce hücre duvarındaki selüloz ağı enzimatik parçalamalarla yumuşatılır. Böylece hücre duvarının ayrılması ve NFS'nin ortaya çıkarılması sağlanır (Kopcke vd., 2008).

1.3.3.4.Buhar Patlaması

Buhar patlaması prosesi 180-200 °C sıcaklığı arasında kısa süreli buhar pişirmesi esasına dayalıdır. Boşaltma sırasında patlamayla basınç azalması ile suyun buharlaşması

materyalin parçalanmasına neden olan termomekanik bir kuvvet yaratır. Bu etki lignoselülozik yapının dağılmasına hemiselüloz fraksiyonunun hidrolizine, lignin bileşenlerinin parçalanmasına ve fibrillenmeye neden olur (Cristobal, 2008). Bu işlemin avantajları daha çevre dostu olması, düşük enerji tüketimi düşük yatırım maliyeti ve daha az zararlı kimyasalların kullanımınıdır. Bu proses selüloz mikrofibrillerin yeterli boyuta indirgenmesine kadar birçok defa tekrar edilmelidir.

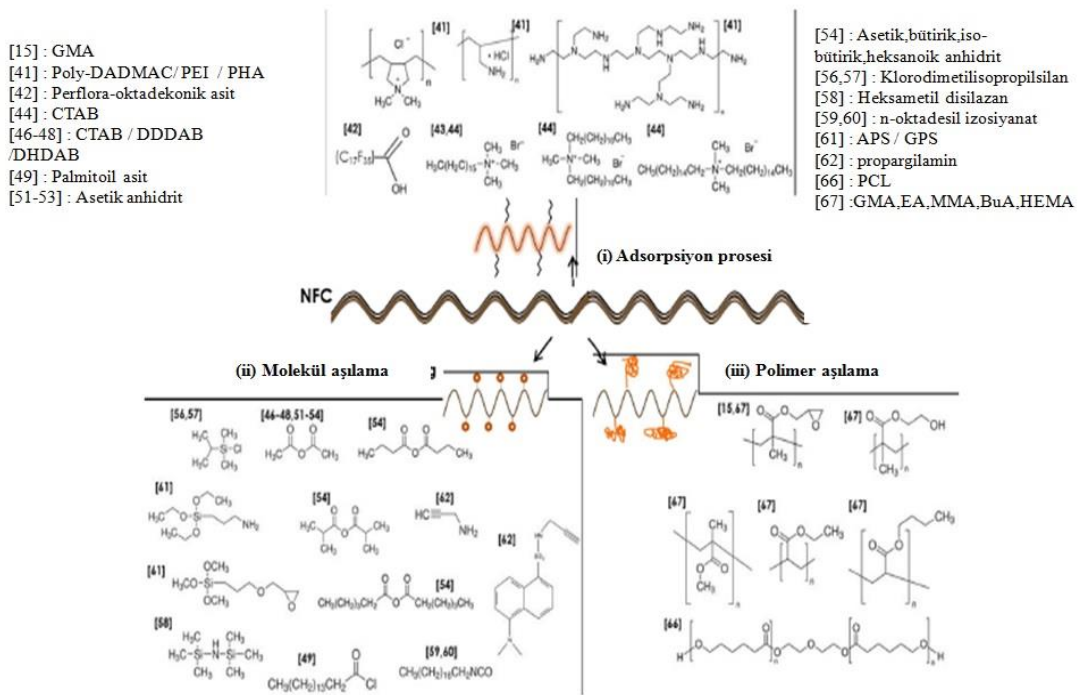
1.3.3.5. NaClO₂/ Asetik Asit Delignifikasyonu

Delignifikasyon prosesi NaClO₂/ asetik asit ile gerçekleştirildiği zaman geleneksel soda ve sodyum hidroksit kağıt üretimlerine göre daha fazla nanofibril selüloz elde edilir. Bu artış, lignini uzaklaştırılmış liflerin hemiselüloz içeriği ile alakalı olduğu tespit edilmiştir. Daha fazla hemiselüloz içeriği daha fazla NFS üretimine sebep olmuştur. İkisi arasındaki korrelasyon hücre duvarı içerisindeki selüloz mikrofibrilleri ve hemiselülozun moleküler organizasyonu ile açıklanmaktadır. Lamel modeline göre hemiselülozların hidrojen bağlarıyla birlikte selüloz mikrofibrillerine sıkıca bağlandığı ve fiziksel olarak bunlar arasındaki boşluğu genişlettiği inanılmaktadır. Hemiselüloz, yapısal özelliklerinden dolayı (amorf özelliği dallanmış yapısı ve yüksek hidrofilikliği) selüloz mikro fibrillerini birbirinden ayıracak fiziksel bariyer özelliği göstermesine ve böylece kümelenmelerini engelleyici rol oynamasına neden olmaktadır. Bu işlemler ile birlikte hücre duvarının ayrılması ve selüloz mikrofibrillerin dağılması kolaylaştığından dolayı böylece daha az enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır (Chaker, 2013; Iwamoto, 2008).

1.3.4. NFS Yüzey Modifikasyon Stratejileri

Selülozun hidrofilik doğasına bağlı olarak, NFS polar olmayan polimer ortam içinde dağılmaz ve süspansiyonu çok düşük konsantrasyonda, jel benzeri bir yapıdadır. Sonuç olarak, NFS'nin farklı modifikasyonları bu olayları sınırlamak ile alakalıdır. Selüloz nanopartiküllerin yüzeyi farklı metotlarla değiştirilebilir. Bunlar, adsorpsiyon ve aşılama prosesleri esasına dayanıklıdır. Şekil 6'da bu metotların genel tanımı verilmiştir (Finder, 2012).

Selüloz nanopartiküllerin yüzeyi değiştirilebilir. Bunlardan birincisi, yüzey üzerine fiziksel etkileşim ya da molekül/makromoleküllerin adsorpsiyonunun ayarlanması ikincisi ise kimyasal bir yaklaşımla selülozik yüzeyler ve graft (aşılama) maddesi arasında kovalent bağ oluşumunun sağlanmasıdır. Şekil 8’de fiziksel adsorpsiyon için kullanılan tüm reaktifler, ayrıca NFS yüzeyinde graftlı polimerler ya da monomerler için kapsamlı bir bakış sunuyor. Selüloz nanopartiküllerin yüzeyi, yüzey aktif veya polielektrolit adsorpsiyonu ile modifiye edilebilir.



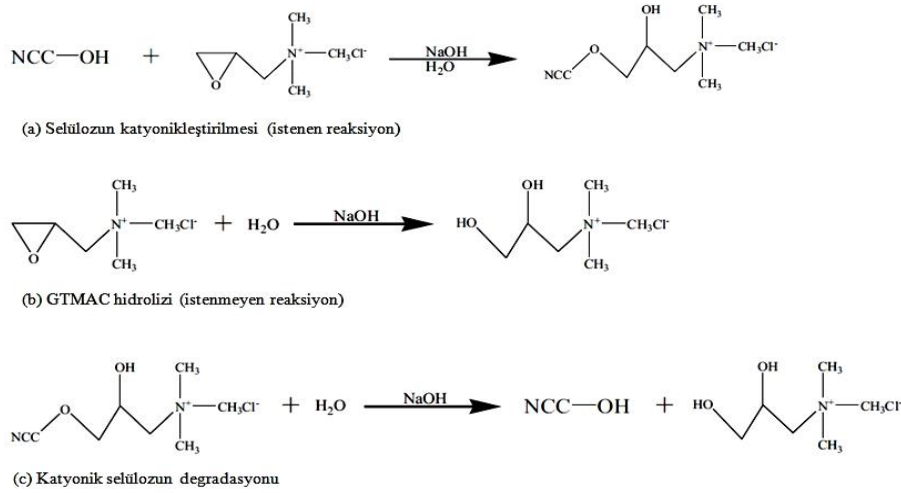
Şekil 6. Selüloz nanopartiküllerin modifikasyonu için kullanılan reaktiflerin tümünü kapsayan liste. (i) fiziksel adsorpsiyon (ii) molekül ile yüzey modifikasyonu (iii) polimer graftlaması (Finder, 2012).

1.3.5.Katyonik Nanofibril Selüloz

NFS'nin katyonikleştirmesi konusunda literatür bilgisi sınırlıdır. Polimer adsorpsiyonuna dayalı modifikasyonda selülözün polietilenimin (PEI), polidialildimetilamonyum klorid (PDADMAC) veya polialilamin hidroklorür (PAH) gibi katyonik polielektrolitlerin adsorpsiyonu ile katyonikleştirilmesi bazı dezavantajları içerdiği belirtilmiştir (Wagberg vd., 2008; Alince vd.,1991). Örneğin, polielektrolitler selüloz liflerine bağlandığı birçok durumda kümelenmelere neden olur. Ayrıca

polielektrolitler lifin yüzeyine fiziksel olarak absorblanır ve bu da selüloz lifleri ile polielektrolitler arasındaki etkileşimin kimyasal modifikasyonların daha az sürdürülebilir olduğu anlamına gelir.

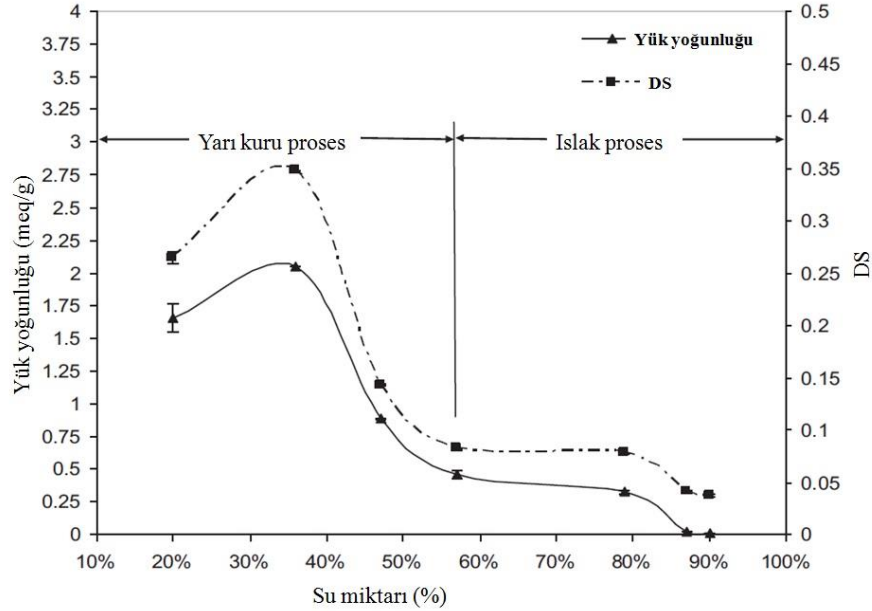
Birçok katyonikleştirici madde arasında 3-chloro-2-hydroxypropyl-trimethylammonium chloride (CHPTAC) selülozun katyonikleştirilmesinde daha çok ilgi görmüştür. Bunun nedeni; düşük toksik madde içermesi ve güçlü bir reaktivitesinin olmasıdır. Kimyasal olarak katyonize selüloz, genellikle selüloz eterleştirme reaksiyonu ile 2,3 epoksipropiltrimetilamonyum klorür gibi dörtlü amonyum katyonlaştırıcı reaktifleri ile üretilmektedir (Wang Vd., 2009; Montazervd., 2007; Hauser, 2000). Nanokristal selülozun katyonikleştirilmesine yönelik gerçekleştirilen çalışmada CHPTAC'ın epoksi formu olan 2,3-epoksipropiltrimetilamonyum klorür (Glisidiltrimetilamonyum klorür, GTMAC) kullanılmış olup ön görülen reaksiyonlar aşağıdaki Şekil 7'de verilmiştir (Zaman, 2012).



Şekil 7. Katyonik modifikasyon sırasında gerçekleşen reaksiyonlar (Zaman, 2012).

Kristal selülozun katyonikleştirilmesi alkali ile aktive edilmiş selüloz ile GTMAC'ın epoksi grubu arasında gerçekleşen nükleofilik bir reaksiyondur. Bununla birlikte, alkalen hidrolizle birlikte eterleşme reaksiyonlarına da vurgu yapılmıştır. Bu işlemde GTMAC'ın bir kısmı istenen reaksiyon olan selülozu katyonikleştirirken (Şekil 7-a) bir kısımda hidrolize uğramaktadır (Şekil 7-b). Reaksiyon ortamında su miktarının fazla olması durumunda GTMAC'ın hidroliz olayı daha fazla olmakta ve böylece selülozun katyonikleştirilmesi için daha az GTMAC kalmaktadır. Bununla birlikte yüksek su konsantrasyonunda katyonik olarak modifiye edilmiş selülozunda hidrolizi meydana gelmektedir (Şekil 7-c). Bu nedenle katyonikleştirme işlemi su konsantrasyonu oldukça önemlidir. Aşağıdaki grafikte (Şekil 8) yarı kuru ve yaş proses

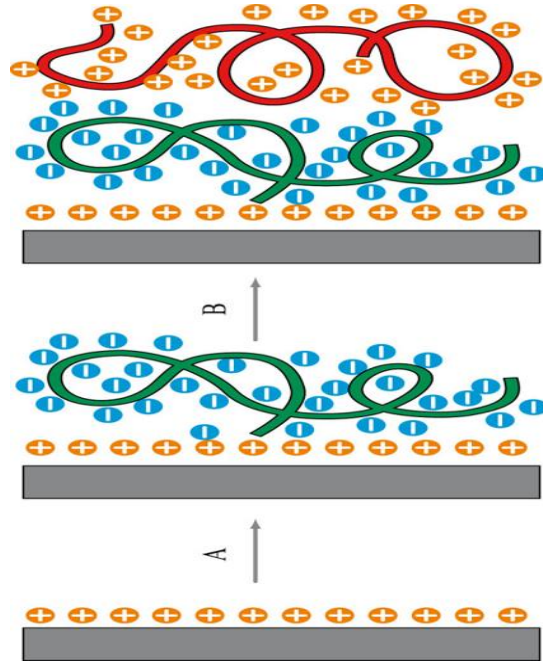
olarak iki kısımda gösterilen katyonikleştirme sonuçlarından görüldüğü üzere reaksiyon koşullarında su miktarının azalması ile daha etkili bir katyonikleştirme gerçekleştirilmektedir. (Zaman,2012)



Şekil 8. Selülozun GTMAC ile katyonik modifikasyonunda yük yoğunluğu ve DS'nin su miktarına bağlı olarak değişimi (Zaman, 2012).

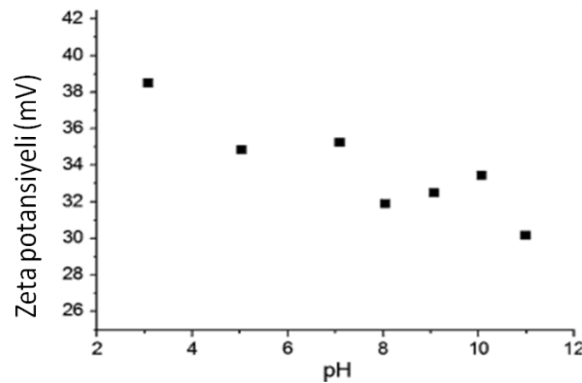
Katyonik NFS, hem nanokompozit uygulamaları hem de kağıt endüstrisi uygulamaları açısından yüksek bir potansiyele sahiptir. Katyonik materyaller genellikle biyosidaldir (Gilbert ve Moore, 2005). Bu yüzden, katyonik NFC tıpkı anyonik NFC gibi kompozitlerin mekanik özelliklerini geliştirebilir. Kağıt üretimi için selülozik lifler anyoniktir, dolayısıyla katyonik NFC, katyonik polielektrolitlerin yerini alarak sağlamlık maddesi olarak kullanılırlar.

Aulin vd., katyonik NFS'yi çoklu katman (layer by layer /LbL) tekniğinde selülozik çoklu tabaka yapmak için kullanmıştır (Şekil 9). LbL tekniği, nanometre ölçülerde kaplamanın yapısı, kalınlık ayarı,pH ayarı,iyonik kuvvet gibi parametlerin kontrolü açısından diğer tekniklere göre büyük bir avantaj sunar. Ayrıca tabakaların visko-elastik özelliklerinin detaylı bir şekilde açıklanması ve tabakaların yüzeyleri arasındaki etkileşimin dikkatli bir şekilde incelenmesi,çok katlı tabakaların yapışma üzerine olan etkisini optimize etmek için önemli olacağı görüşündedirler (Aulin vd., 2010).



Şekil 9. Çoklu katman uygulaması (Aulin vd., 2010).

Anna ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmada, kationik NFS morfolojik ve suyla olan etkileşimleri açısından karakterize edilmiştir. Kuanternize amin, tüm pH değerlerinde pozitif bir şekilde yüklenmiş olup kationik yük yoğunluğu $354 \mu\text{eq/g}$ olarak belirlenmiştir. Liflerin parçalanmasından önceki kationik yük yoğunluğunun parçalanma sonrası değişmediği bulunmuştur.



Şekil 10. pH'a bağlı olarak kationik NFS'nin zeta potansiyelindeki değişim (Olszewska vd., 2011).

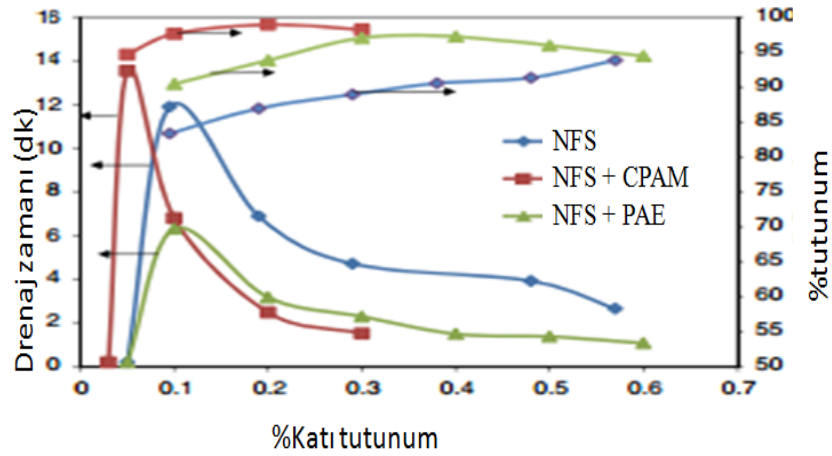
Yukarıdaki verilen Şekil 10'da katyonik NFS'nin zeta potansiyelinin pH'a bağlı olarak değişimi verilmiştir. Grafiğe göre, 3-11 pH aralığında nanofibriller pozitif yüklüdür. En yüksek değer pH=3'te gözlemlenmiştir ve zeta potansiyeli pH'ın artmasıyla azalmıştır. Bu durumun, NFC yüzeyinde serbest kalan karboksil gruplarının pH'ın artmasıyla anyonik yüke sahip olmasından kaynaklanmaktadır (Olszewska vd., 2011).

Syverud vd., tarafından yapılan bir çalışmada (2011), TEMPO yöntemiyle üretilen nanofibrillerin katyonik yüzey aktif maddeleri ile modifikasyonu ve karakterizasyonu çalışılmıştır. Araştırmada n-heksadesil trimetil amonyum bromür (CTAB) yüzey aktif kimyasal olarak kullanılmış olup elde edilen selüloz fibrillerin mikron düzeyinden homojen nanofibril boyutuna değişen boyutlara sahip olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, CTAB modifikasyonu arttıkça fibriller yapının daha fazla hidrofobikliğe sahip olduğu tespit edilmiştir.

3.5.1. Katyonik Selülozun Kullanım Alanları

Katyonik polimer geleneksel olarak kağıt oluşumu prosesinde ya kağıdın mukavemetini artırmak ya da liflerin ve dolgu maddelerinin kağıda tutunumunu artırmak için kullanılır.

Katyonik poliakrilamid (CPAM) küçük lifleri ve partikülleri kolayca kümelendirebildiği için tutunum maddesi olarak yaygın olarak kullanılır. Ayrıca poliamid amin-epiklorohidrin (PAE) kağıdın ıslak sağlamlığını geliştirmek için kullanılır. Çünkü polimerin katyonik grupları ile lifin yüzeyindeki hidroksil grupları reaksiyona girerek kovalent bağ oluşturur. Böylece suyun penetre olmasını ve kağıdın gevşetmesini zorlaştırır. NFS ve katyonik polimer kombinasyonunun kraft hamuruna eklenmesiyle mukavemet özellikleri geliştirilmesine yönelik çalışmada NFS ilavesiyle hem drenaj zamanı hem de çekme mukavemetinin lineer bir şekilde arttığı tespit edilmiştir. Aşağıdaki Şekil 11'de polimerlerin ve NFS'nin etkisi verilmiştir.



Şekil 11. Eklenen polimerin drenaj zamanına ve tutunuma etkisi(Taipale vd..2010).

Katyonik selüloz, dolgu maddelerinin ya da boyaların dağılımını kolaylaştırmaktadır. Kağıt endüstrisinde, homojen dağılım gösteren dolgu maddeleri, selüloz lif ağlarında mekanik özellikleri geliştirdikleri kadar kağıt ürünleri için farklı son kullanım özellikleri de sağlar. Tekstil endüstrisinde, selülozun katyonikleştirilmesiyle boya tutunumu ya da selülozun boyanabilirliği geliştirilmiştir ki buda gereğinden fazla konsantrasyonda ihtiyaç olan elektrolitlerin artmasını önleyerek çevresel sorunların çözülmesine yardımcı olmuştur. Ayrıca katyonik selüloz, boyama endüstrisinde atık anyonik boyaların uzaklaştırılmasında kullanılmıştır (Abbott vd., 2006). Bunun yanı sıra, kozmetik endüstrisinde, nemlendirme ve iklimlendirme için kullanılan ideal bir polimerdir (Peffly vd., 2006). Dahası, katyonik selüloz kuaterner amonyum grupları ile birlikte antibakteriyel özellik göstermektedir. Bu sebeple, gıda ambalajı ve sıhhi malzeme yapımında kullanılabilme potansiyeline sahiptir (Roy vd., 2007).

1.4. Kâğıt Sağlamlığı

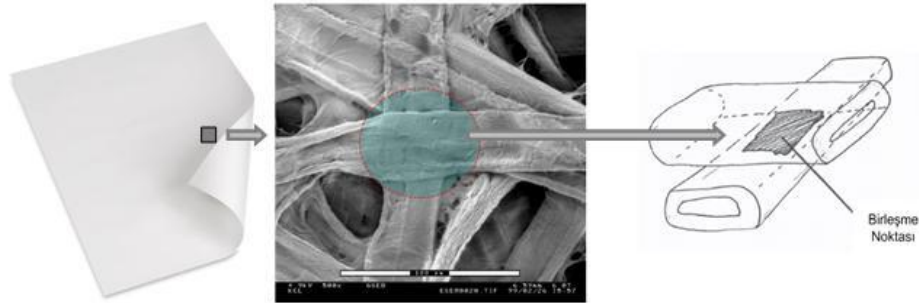
1.4.1. Kâğıdın Kuru Sağlamlığı

Kâğıdın sağlamlığı, bireysel liflerin sağlamlığına, lifler arasındaki bağların sağlamlığına ve lifler ve bağların dağılımına yani formasyonuna bağlıdır. Kâğıdın sağlamlığı ayrıca uzun lifli kimyasal hamurların kağıt içerisindeki oranının artırılması, dolgu oranının azaltılması veya kuru sağlamlık maddesi ilavesiyle artırılabilir. Kağıt

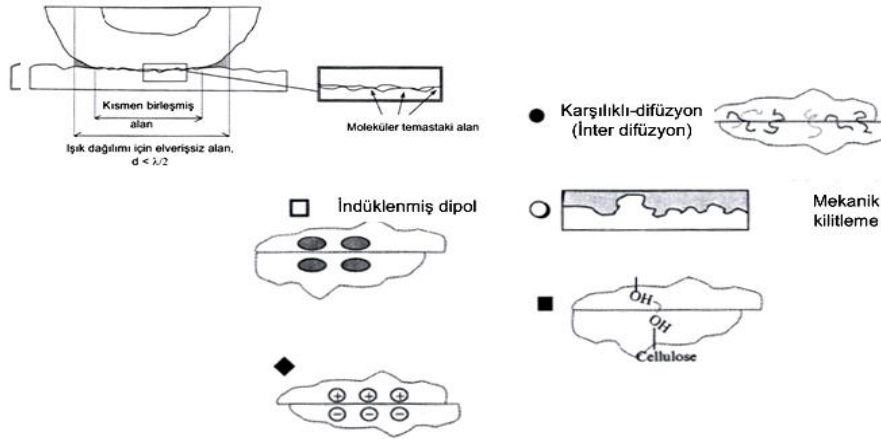
endüstrisinde sağlamlığı artırmak için yaygın olarak dövme işlemi kullanılmaktadır. Ancak, bu işlemle birlikte elektrik enerjisi maliyetinin artması, drenajın yavaşlaması, safiha yoğunluğunun yükselmesi, porozitenin azalması ve opaklığın azalması kâğıt üretiminde genellikle istenmemektedir. Kuru sağlamlık maddesi ilavesi dövme işleminin alternatifi olarak ve diğer kâğıt özelliklerini koruyarak kâğıt sağlamlığını geliştirmede tercih edilmektedir. Bu maddelerin ilavesi, lifler arasında gerçekleşen mekanik kenetlenmeye ilave olarak, polimerlerin karşılıklı liflere difüzyonu ile liflerin perçinlemesine neden olur. Bununla birlikte, hidrojen bağı, Van der Waals ve iyonik bağlar gibi moleküller arası etkileşimlere katkıda bulunarak spesifik bağlanma direncinin artmasına katkı sağlar. Yapılan araştırmalarda hidrofilik polimerlerin kâğıt sağlamlığına katkısının daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Polielektrolitler, lifler arasındaki adhezyonu, moleküller arası temas alanını ve temas noktalarının sayısını artırarak kâğıt sağlamlığını iyileştirdiği belirlenmiştir (Ondaral, 2012).

1.4.1.1.Kâğıt Sağlamlığının Oluşumu

İki lif arasındaki etkileşimine neden olan tüm mekanizmalara ilaveten, safiha oluşumunda ve kuruma boyunca lifler arasındaki etkileşim kâğıdın sağlamlığı için çok önemlidir. Safiha oluşumunda ve kuruma süresince fazlaca şişen lif yüzeyleri, suyun uzaklaştırılması sırasında lifler arasında oluşan kapiler kuvvetler ile birlikte itilecektir. Bu kapiler güç liflerin dış yüzeylerini deforme edecek ve içsel bir bağlanma Şekil 12’de verilen şematik gösterimde olduğu gibi kâğıdı oluşturan lifler arasında gerçekleşecektir. (Ondaral, 2012)



Şekil 12. Lifler arasında oluşan bağlanmanın şematik gösterimi



Şekil 13. Lifler arasındaki bağ kuvvetini belirleyen farklı etkileşim tiplerinin şematik gösterimleri

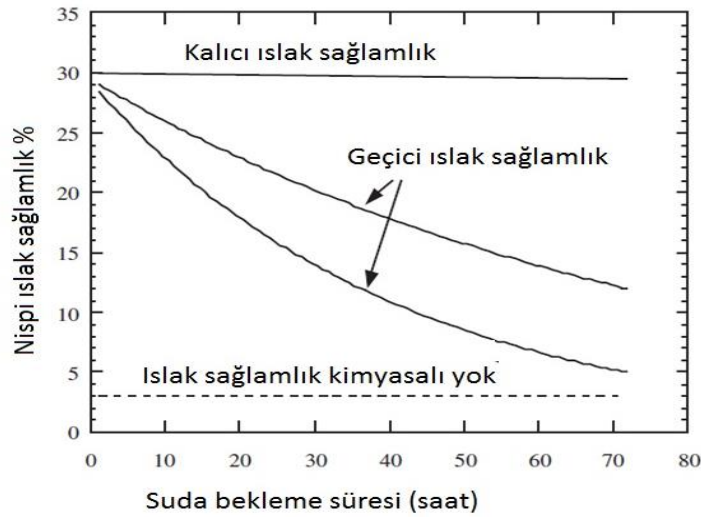
Bu bağlanma noktasının sağlamlığı, bağlantı bölgesindeki moleküler bağlantı alanına, moleküler arası kuvvetlere, karşıt yüzeyler arasındaki mekanik kenetlenmeye ve kovalent bağların muhtemel mevcudiyetine bağlıdır. Yüzeyler arası mekaniksel kilitleme bağlanma kuvvetine yardımcı olmaktadır. Diğer meydana gelebilecek kilitleme tipi, karşı yüzeyler arası polimerlerin interdifüzyonudur. Bu interdifüzyon polimerin bir kısmının, bir faz içerisindeki bölümde diğer kısmının ise diğer karşı faz içerisindeki bölümde bulunması ile oluşur. Bunun bağ direncine toplam katkısı her bir fazdaki yerleşmiş polimerin uzunluğuna ve ara yüzeyi geçen moleküllerin sayısına bağlı olacaktır. Uygulamada, hemiselülozun kısa zincirleri lifler arasında karşı yüzeyler arasına geçebilir ve bu yolla spesifik bağ direncine katkıda bulunduğu tespit edilmiştir (Ondaral, 2012). Şekil 13'te ifade edilen moleküller arası kuvvetler üç farklı gruba ayrılır:

- Hidrojen bağı
- Van der Waals kuvvetleri
- İyonik bağlanma

Bunlardan hangisinin moleküller arası kuvvetlere katkıda baskın olacağına dair gerçek bir kanıt bulunmamış olmasına rağmen hidrojen bağı ve Van der Waals kuvvetleri baskın faktörler olacağı muhtemel görülmektedir (Ondaral, 2012).

1.4.2.Kâğıt Üretiminde Islak Sağlamlık

Birçok kâğıt ürünü kullanım yerine bağlı olarak ıslak sağlamlık gerektirdiği için “ıslak sağlamlık kimyasalları” geliştirilmiştir. Islak sağlamlık genellikle kuru sağlamlığa oranla ifade edilmektedir. Nispi ıslak sağlamlığı %10-15’den fazla olan kağıtlar ıslak sağlamlığa sahip kağıtlar olarak düşünülmektedir. Islak sağlamlık “geçici” ve “kalıcı” ıslak sağlamlık olarak ikiye ayrılmaktadır. Su ile doyurulduğunda birkaç saat içerisinde kademeli olarak ıslak sağlamlığını kaybeden bir kağıt geçici ıslak sağlamlığa sahip kağıttır. Ancak kâğıdın su ile doyurulması halinde kağıt sağlamlığının çok daha uzun sürelerde dayanması durumunda kağıdın kalıcı ıslak sağlamlığa sahip olduğu söylenebilir. Şekil 14’ te geçici ve kalıcı ıslak sağlamlıkları gösterilmiştir (Lindström vd., 2005).



Şekil 14. Nispi ıslak sağlamlığın suda bekleme süresi ile değişimi (Lindström vd., 2005).

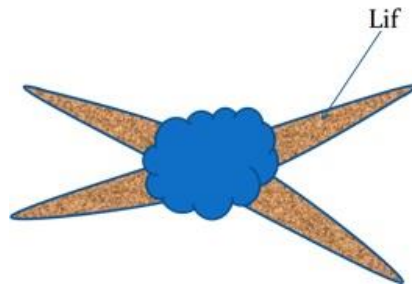
Islak sağlamlık kimyasallarının amacı:

- Liflerin şişmesini engelleyerek mevcut bağları korumak
- Kovalent bağlar gibi suya dayanıklı bağlar oluşturmaktır.

Literatürde ıslak sağlamlığın gelişimi hakkında koruma ve güçlendirme mekanizmaları önerilmektedir (Lindström vd., 2005).

1.4.2.1. Koruma Mekanizması

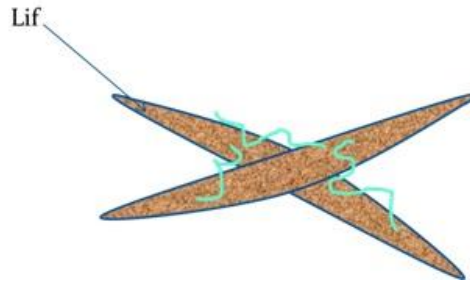
Islak sağlamlık kimyasalı liflerin içerisine girer ve liflerin temas bölgesi boyunca ve etrafında özölmez bir ağ oluşturmak için kendi içerisinde çapraz bağlanır. Islak sağlamlık kimyasalı ile muamele edilmiş kağıt ıslatıldığı zaman bu ağ lif-lif temas alanı içerisinde liflerin şişmesini ve ayrılmasını engeller. Mevcut bağlar lifleri bir arada tutar ve kuru sağlamlığın bir kısmı muhafaza edilir. Bu mekanizma şematik olarak şekil 15'te verilmiştir (Lindström vd., 2005).



Şekil 15. Koruma mekanizması (Ondaral, 2014).

1.4.2.2. Güçlendirme Mekanizması

Islak sağlamlık kimyasalları lifler üzerindeki hidroksil veya karboksil gruplarıyla reaksiyon girer ve böylece lifler arasında kovalent bağlar oluşturur (lif-ıslak sağlamlık kimyasalı-lif). Kovalent bağlar hidrojen bağları ile kıyaslandıklarında suya karşı daha dayanıklıdır (Lindström vd., 2005). Lif-lif temasını güçlendiren birleşme şekil 16'da gösterilmektedir.



Şekil 16. Güçlendirme mekanizması (Ondaral, 2014).

1.5. Polielektrolit Kompleksler

Polielektrolit kompleksleri (PEK) zıt yüklü polielektrolit çözeltilerinin karıştırılmasıyla elde edilmektedir. PEK oluşumu her bir polielektrolitin çevresinde bulunan elektrostatik çift tabaka içerisinde küçük molekül ağırlıklı iyonların uzaklaşmasından dolayı oluşan entropi artışıyla desteklenmektedir. Zıt yüke sahip polielektrolitlerin kompleks oluşturmasında ana mekanizma Coulomb kuvvetlerdir. Bununla birlikte, hidrojen bağı, yük transferi, dipol-dipol etkileşimi ve hidrofobik kuvvetler farklı kompleks oluşumlarında rol oynayabilir (Ankerfors vd., 2009; Kovacevic vd., 2007; Thunemann vd., 2004). PEK oluşumunda, zıt yüklü polielektrolitlerin moleküler düzeyde eşleşmesi (merdiven modeli) ve düzensiz şekilde yumak oluşturması şeklinde iki farklı yapı ve konformasyon modeli bulunmaktadır (Şekil 17). Bununla birlikte, yumak oluşumu modeli daha fazla kabul görmektedir (Michaels ve Miekka, 1961).



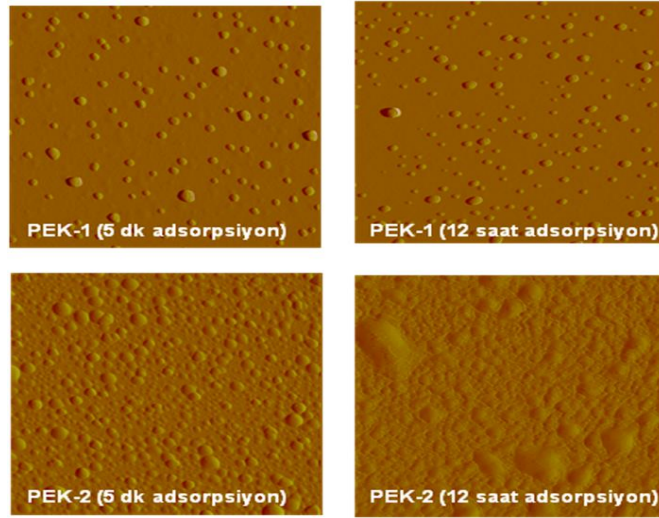
Şekil 17. PEK yapısına ilişkin modeller: (a) moleküler düzeyde eşleşme (b) yumak oluşumu modeli (mavi ve kırmızı renkler zıt yüke sahip polielektrolitleri ifade etmektedir) (Michaels vd., 1961).

Karıştırma oranı, polielektrolit konsantrasyonu, pH, elektrolit konsantrasyonu, iyonik grupların yapısı, sıcaklık ve hazırlama koşulları gibi parametrelere bağlı olarak PEK'ler üç farklı formda oluşabilir: koaservat kompleksler, suda çözünen yapıdaki PEK yapıları ve koloidal olarak kararlı PEK partikülleri (Philipp vd., 1989; Gardlund vd., 2007; Kabanov, 2003; Biesheuvel ve Stuart, 2004). Düşük yük yoğunluğuna ve zıt yüklere sahip polielektrolitlerin karşılıklı bağlanmasından oluşan koaservatlar akışkan, hareketli ve tersinir yapıya sahiptirler (Biesheuvel ve Stuart, 2004a; Biesheuvel ve Stuart, 2004b). Suda çözünen PEK formu belirli elektrolit konsantrasyonlarında stokiometrik olmayan bir karışım içerisinde, molekül ağırlığı birbirinden çok farklı, zayıf iyonik gruplara sahip polielektrolitlerin kombinasyonundan oluşmaktadır. Bu tip bir oluşum, moleküler düzeyde eşleşme modelinde olduğu gibidir ve uzun zincirli polielektrolit üzerinde kısa zincirli polielektrolit segmentlerinin eşleşmesi söz konusudur. Elektrolitlerin çözelti içerisindeki

konsantrasyonunun artışı PEK yapısında çökelmeye kadar varan değişikliklere neden olmaktadır (Thunemann vd., 2004; Kabanov, 2003).

1.5.1. PEK Adsorpsiyonu ve Yüzeydeki Konformasyonu

Farklı özelliklere sahip PEK'lerin birçok endüstride, biyoteknoloji ve biyomedikal uygulamalarda, kaplayıcı, kümeleyici, bağlayıcı madde olarak kullanımı son yıllarda artan ilgiyle araştırılmıştır (Hubbe vd., 2005; Malay vd., 2008; Fredheim ve Christensen, 2003; Wan vd., 2008; Silva vd., 2008; Mazumder vd., 2008). Bu uygulamalarda, PEK özelliklerinin daha önce belirtilen faktörlerle nasıl değiştığının yanında PEK'in adsorpsiyon ve konformasyonel davranışları hakkında bilgiye sahip olmak çok önemlidir. Ancak, belirtilen bu konuları esas alan bilimsel çalışma çok azdır. Reis ve çalışma arkadaşlarının yaptığı bilimsel çalışmalar, bu anlamda önemli yer tutmaktadır. Poli(diallildimetillamonyum klorür) (PDADMAC) ve sodyum poli(maleik asit-co- α -metilstiren) (PMA-MS) karışımından hazırlanan PEK partiküllerinin koaservat fraksiyonunun, polielektrolitlerden hazırlanmış çok katmanlı tabaka üzerine daha hızlı bir difüzyon ile adsorplandığı ve yüzey kaplama oranının fraksiyonlandırılmamış PEK partiküllerine göre yaklaşık 2.5 kat fazla olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, koaservat fraksiyonun daha homojen bir dağılımla yüzey üzerine adsorplandığı gözlenmiştir (Reihs vd., 2004). Benzer çalışmaların sonucunda, polielektrolit yapısına bağlı olarak PEK partiküllerinin yüzeyde yassılaştı, küresel ve ya iğne şekli gibi konformasyonlarla adsorplandığı belirlenmiştir (Reihs vd., 2004; Müller vd., 2005). Adsorplanma kinetiği ile ilgili olarak yapılan çalışmada, PEK hazırlama işleminde seçilen yük oranı ve pH parametrelerinin bu hususta büyük etkiye sahip olduğu kaydedilmiştir (Kekkonen vd., 2001).



Şekil 18. Atomik Kuvvet Mikroskobu ile gerçekleştirilen çalışma ile PEK-1 ve PEK-2 partiküllerinin SiO₂ yüzeyine adsorpsiyonu fotoğrafları-Amplitude modu (Kekkonen vd., 2001).

Ondaral ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmada (2010), farklı molekül ağırlıklarına sahip poli(allilamin hidroklorür) (PAH) ve poli(akrilik asit) (PAA) çiftleri ile hazırlanan katyonik PEK'lerin hem solüsyon içerisindeki yapıları hem de adsorpsiyon özellikleri ve yüzeydeki konformasyonları incelenmiştir. Çalışmada, PEK solüsyonunun içerisindeki kompleks oluşturmamış PAH ve çok küçük boyuta sahip kompleks yapıların PEK' in hem solüsyon içerisindeki özelliklerine hem de adsorpsiyonuna ciddi derecede etki ettiği tespit edilmiştir. Ayrıca, PEK yapısını oluşturan polielektrolitlerin molekül ağırlığının neden olduğu değişimin PEK'lerin negatif yüke sahip yüzey üzerine adsorpsiyonunda ve konformasyonunda farklılık oluşturduğu gözlenmiştir. Yüksek molekül ağırlığına sahip PAH ve PAA ile üretilen PEK-2 partikülleri, düşük molekül ağırlığına sahip PAH ve PAA çiftinden üretilen PEK-1 partiküllerine göre daha fazla miktarlarda adsorplanırken ciddi derecede daha yüksek yüzey kaplama oranı verdiği gözlenmiştir (Şekil 18) (Ondaral vd., 2010). Yapılan diğer araştırmada, PEK'lerin boyut ve adsorpsiyon özellikleri kullanılan polielektrolit türüne ve ortam özelliklerine bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir (Gardlund vd., 2003).

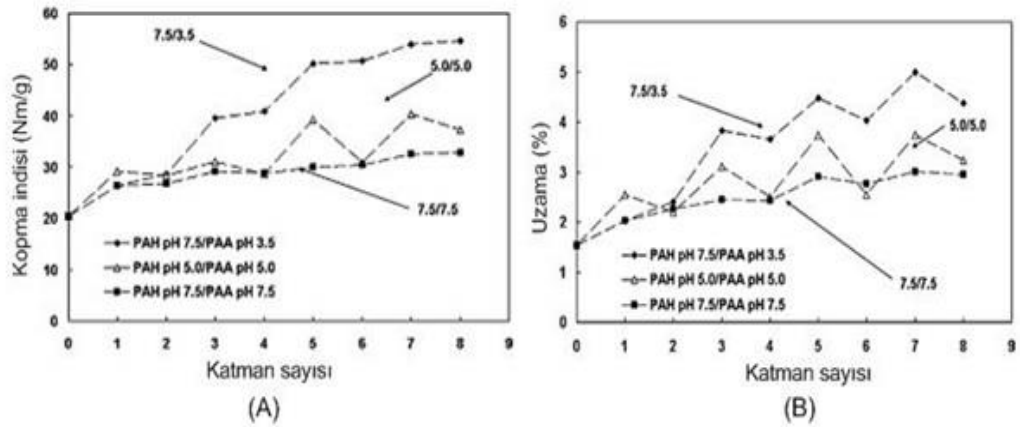
1.5.2.Kâğıt Sağlamlığını Geliştirmek Amacıyla PEK Kullanımı

Kâğıt sağlamlığını geliştirmek için PEK kullanımına yönelik Görldund ve çalışma arkadaşlarının gerçekleştirdiği araştırmada (2003), poliamidamin epiklorohidrin (PAE) ve karboksi metil selüloz çifti ile hazırlanan anyonik PEK, PAE ile ön işleme tabi tutulmuş ağartılmış sülfat hamuruyla karıştırılmıştır. Araştırmada, yüksek yük oranına sahip bir başka ifadeyle düşük yük yoğunluğuna sahip PEK'in kağıda en yüksek kuru ve ıslak sağlamlık direnci verdiği kaydedilmiştir (Gardlund vd., 2003). Başka bir çalışmada ise PEA ve karboksi metil selüloz çifti ile hazırlanan PEK'lerin üç farklı hamura (ağartılmış yapraklı ağaç kraf hamuru, ağartılmış iğne yapraklı ağaç kraft hamuru ve kavaktan üretilen ağartılmış kimyasal termo mekanik hamur) ilavesi ile elde edilen sağlamlık artışı bu hamurların dövülerek sağlanan sağlamlık değerleri ile karşılaştırılmıştır (Gardlund vd., 2007). Çalışma sonuçları, PEK kullanımının da yoğunlukta bir artış sağladığını, ancak bu artışın dövme ile gerçekleşen yoğunluk artışından daha düşük olduğunu ve böylece PEK' in safiha yoğunluğunu önemli bir aralıkta tutarak kâğıt dayanımını artıracığından dolayı büyük bir kullanım potansiyeline sahip olduğunu göstermiştir. Diğer bir çalışmada, PAH ve PAA karışımı ile hazırlanan kompleks partikülleri, ağartılmamış kraft hamuruna ilave edilmesi ile test kâğıtları üretilmiş ve kâğıtların kopmaya karşı direnç değerleri, sadece PAH ilave edilmesiyle hazırlanan test kâğıtlarının direnç değerleriyle karşılaştırılmıştır. Araştırma sonucunda, PAH ilavesiyle sağlanan direnç artışının yaklaşık %40 olduğu ve PEC kullanımı ile bu değerlerin %57 gibi ciddi derecelerde yükseldiği tespit edilmiştir (Gardlund vd., 2005). Ayrıca bu çalışmada, PEK kullanımı ile lif-lif birleşme yerindeki moleküler temas alanındaki artışın bağlanma direncini arttırdığı tespit edilmiştir. Torgnysdotter ve Wagberg (2006) lif-lif bağlanmasından önce PEK muamelesiyle yaklaşık %100'e varan kopma direnci sağlandığını tespit etmişlerdir. Bu durumun, hem lif-lif birleşme yerindeki moleküler temas alanının hem de moleküler temasın gerçekleştiği alanda moleküler adezyonun artmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır

Diğer bir uygulama ise kâğıt hamuruna polielektrolitlerin ardı sıra katyonik-anyonik dizininde ilave edilmesiyle kendiliğinden PEK oluşumu incelenmiştir. Ancak, bu durumda gelişen özelliklerin ne kadarının PEK oluşumundan kaynaklandığını yorumlamada problem ortaya çıkmaktadır. Vainio ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada (2006) katyonik poliakrilamidin ve karboksi metil selülozun birbiri ardına farklı türdeki kâğıt hamurlarına ilave edilmesi sonucunda, katyonik polimerden sonra anyonik polimerin ilavesiyle sadece

katyonik polimer ilavesine göre daha sağlam kâğıtların üretilebileceğini belirlemişlerdir (Vainio vd., 2006). Bu çalışmada, lifler üzerine uygulanan çok katmanlı polielektrolit tabaka (ÇKPT) oluşumunun da kâğıdın direnç özelliklerine pozitif etkisi söz konusudur.

Son on yılda ÇKPT uygulaması ile kâğıt sağlamlığının artırılmasına yönelik çalışmalarda çok değerli veriler elde edilmiştir. Bu çalışmalarda, tabaka sayısının artması ile hem tabaka içerisindeki adezyon kuvvetinin (Johansson vd., 2009a; Johansson vd., 2009b; Notley vd., 2005) hem de üretilen kâğıtların direnç özelliklerinin (Eriksson vd., 2005; Eriksson vd., 2006) arttığı tespit edilmiştir.

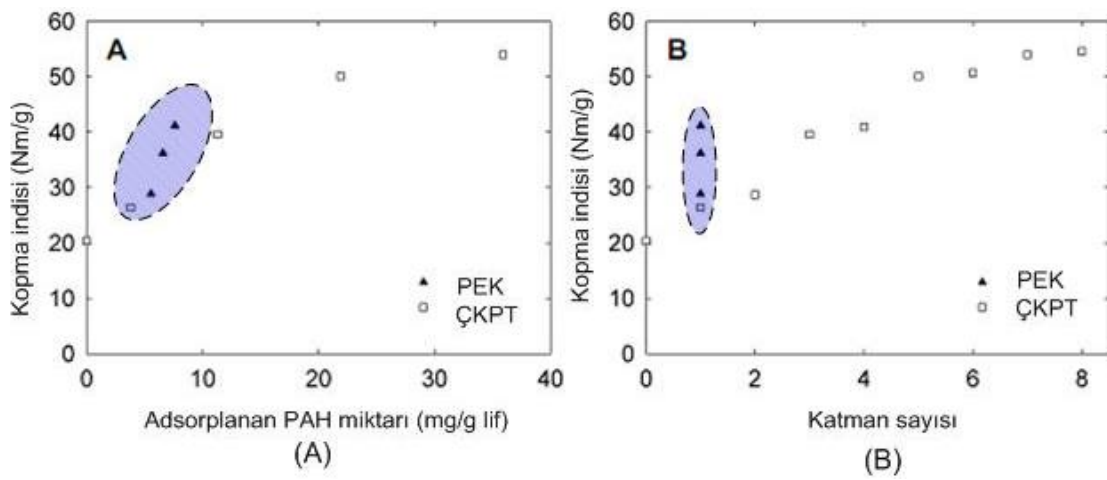


Şekil 19. Farklı pH değerlerinde PAH/PAA katmanlarının kâğıda uygulanması ile gerçekleşen kopma indisi (A) ve kopmadan önceki uzama yüzdesi değişimi (B) (Johansson vd., 2009).

Benzer PAH/PAA çifti kullanılarak gerçekleştirilen ÇKPT uygulamasında üretilen kâğıtların kopma indisi ve uzama yüzde değerlerinin, katman sayısı artışı ile arttığı ve bu değerlerin üst katmandaki polielektrolit türüne göre değiştiği belirlenmiştir (Şekil 19A ve B). Paralel sonuçların elde edildiği bu çalışmalarda tabaka içerisinde oluşan adezyon kuvveti artışının kâğıt sağlamlığında iyileşme olarak ortaya çıktığı sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte, katmanlardaki adsorplanan polielektrolit miktarları, katmanların viskoelastik özellikleri ve hidrofobiklik derecesinin de adezyonda ve kâğıt sağlamlığında etkili olduğu belirlenmiştir (Johansson vd., 2009b).

Aynı özelliklere sahip PAH/PAA çiftinin kullanıldığı PEK ve ÇKPT teknikleri ile kâğıt sağlamlığının araştırıldığı iki çalışma karşılaştırıldığında, Şekil 20A'da görüldüğü üzere PEK kullanımının, daha düşük PAH adsorpsiyon değerlerinde daha etkili olduğu bulunmuştur. Bir başka ifade ile daha az PAH kullanımı ile daha sağlam kâğıtların

üretilebileceği açıkça görülmektedir. Bununla birlikte, Şekil 20B’ de PEK’in lifler üzerinde oluşturduğu bir tek katmanın sağladığı kopma direncinin, aynı polielektrolitlerle yaklaşık dördüncü katmanda sağlandığı görülmektedir (Ankerfors, 2008; Eriksson vd., 2005; Ankerfors vd., 2009). Bu durum, endüstriyel alanlarda PEK kullanımını daha kolay uygulanabilir kılacak olup aynı zamanda anyonik ve katyonik PEK’lerin çok katmanlı tabaka tekniği ile çok daha sağlam kâğıtların üretebileceğinin göstergesi olarak kabul edilebilir.

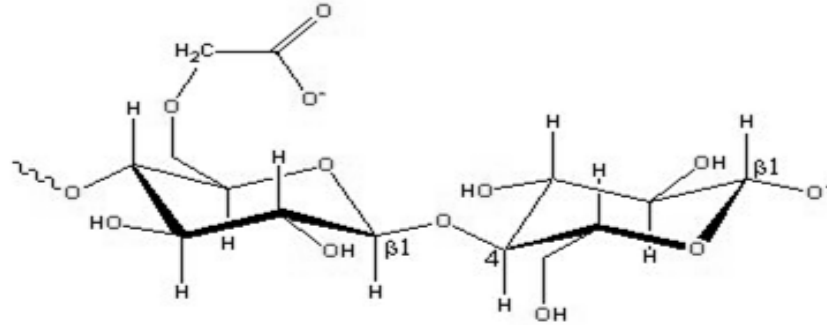


Şekil 20. PEK ve ÇKPT teknikleri ile kâğıt direncinde sağlanan iyileşmenin karşılaştırılması (Ankerfors, 2008; Jhansson vd., 2009; Eriksson vd., 2006).

1.6.Kullanılan Kimyasallar

1.6.1. Karboksi Metil Selüloz (KMS)

Başlıca gıda, ilaç ve kozmetik ürünlerinde viskoziteyi geliştirici, emülsiyon stabilizatörü, kıvam artırıcı ve tekstürü iyileştirmek amacıyla kullanılan KMS (Şekil 21), kimyasal modifikasyonlara uğratılmış bir selüloz türevidir. Suda çözünen tüm hidrokolloidler içinde çok yönlü fonksiyona sahip olan KMS, gıda endüstrisinde de yaygın bir şekilde kullanılmakta olup katıldığı formülasyonların yapısını, hidrofilik özelliklerini ve fonksiyonel kalitesini olumlu yönde etkileyen önemli bir gıda katkı maddesidir.



Şekil 21.Karboksimetil selülozun kimyasal yapısı

Gıda endüstrisinde karboksimetil selülozün sodyum tuzu kullanılırken, gıda dışı özel kullanımlar için K, Ca, NH₄ gibi diğer tuzları da üretilmektedir. Sentetik, suda çözünabilir bir selüloz eteri olan sodyum karboksimetil selüloz üretiminde selüloz, sodyum hidroksit çözeltisi ile muamele edilmekte ve daha sonra elde edilen alkali selüloz, monokloroasetat veya monokloroasetik asit ile reaksiyona sokulmaktadır. Söz konusu reaksiyon tamamlandıktan sonra elde edilen ürün nötrale edilmekte ve kurutulmaktadır. Gıda saflığında KMS elde edilmesi sırasında ise bu işlemlere ek olarak, alkol-su karışımı ile yıkanarak tuzlar uzaklaştırılmaktadır (Cheng vd.,1999).

Reaksiyon sonucunda elde edilen KMS'nin çözelti özellikleri ve suda çözünürlüğü; substitüsyon derecesine (DS) ve polimerdeki karboksimetil gruplarının düzenli bir şekilde bağlanmasına bağlı olmaktadır. Genel olarak; 0,3 veya daha az bir DS değerine sahip olan karboksimetil selüloz, alkali içinde çözünürken suda çözünmemektedir. Suda çözünabilirlik için 0.45 veya daha yukarı DS değerleri istenmektedir. Ticari olarak üretilen KMS'nin DS değeri 0,4 ile 1,2 arasında değişirken, gıda saflığında üretilen türünün ise DS değerinin 0.95 ile sınırlı tutulduğu belirtilmektedir.

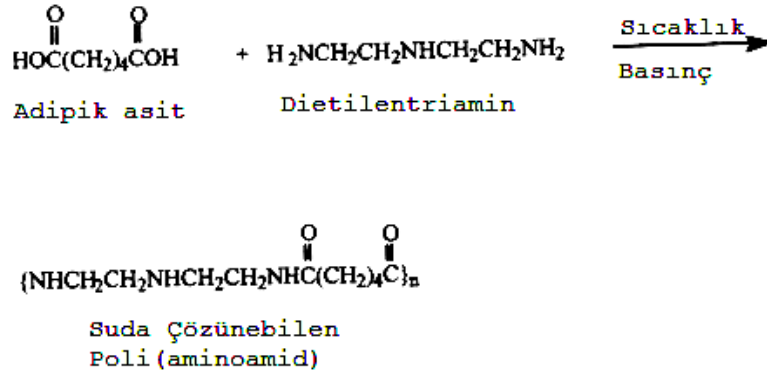
İyonlanmış karboksil grupları nedeniyle negatif yüklü, uzun ve bükülmez özellikteki moleküllerden oluştuğu için KMS molekülleri çözeltide birbirini iter. Bu nedenle KMS çözeltileri, stabil yapıda olup ve yüksek viskoziteye sahiptir (Eroğlu ve Usta, 2004)

Kağıt yüzeyinin formasyonu kayganlığı, yumuşaklığı ve su tutma kapasitesi gibi özellikler KMS kullanıldıktan sonra optimal düzeye ulaşır. KMS sadece yapıştırıcılar için dispersiyon maddesi değil aynı zamanda kırıntı liflerin ve yardımcı maddelerin kağıtta tutunumunu için retansiyon sistemlerinde de kullanılır.

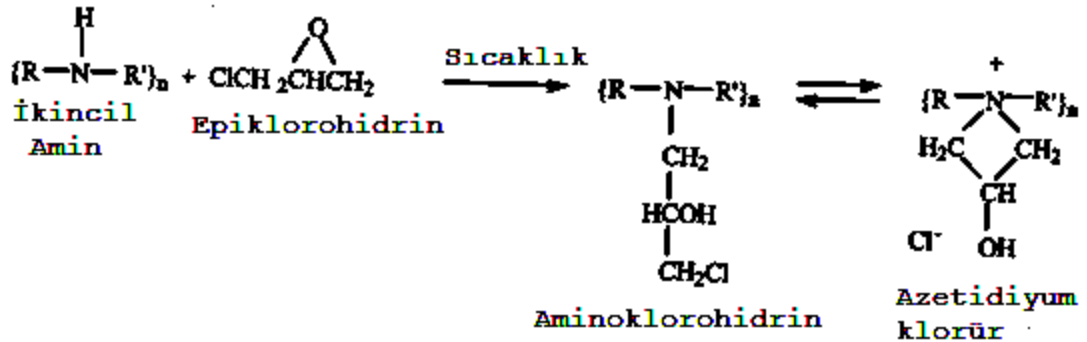
1.6.2.Polyamideamine Epiklorohidrin (PAE)

1950'li yılların başlarında alkalide sertleşen epiklorohidrin ürünleri araştırılmaya başlanmıştır. Alkali ile sertleşen ilk ıslak sağlamlılık reçinesi polyaminoamid-epiklorohidrin (PAE) reçineleridir. Bunlar birçok uygulamada ÜF ve MF kullanımının yerini almıştır. Bu maddeler absorpsiyonu arttırıp makine korozyonunu azaltmalarının yanında birçok avantaj sağlamışlardır.

Poli aminoamid zinciri adipik asit ve dietilentriamin reaksiyonu sonucu oluşturulur. Oluşan poli(aminoamid), epiklorohidrinle reaksiyona sokulur. PAPAE reçinesi içerisinde polialkil, polialkalenpoliamin doğrudan epiklorohidrinle reaksiyona girer. APE içerisindeki amin polimeri epiklorohidrinle reaksiyona girer. En son oluşan ıslak sağlamlılık reçinesinin yapısı, epiklorohidrinin reaksiyonu partnerinin primer, sekonder veya tersiyer amin olup olmadığına bağlıdır. Sekonder aminler epiklorohidrinle reaksiyona girerek tersiyer aminoklorohidrinleri oluşturur. Bu yapılar 3hidroksiazetidiyum tuzunun (siklik) yapısını oluştururlar (Şekil 22). Genelde bu yapılar kapalı yapı ve reaktiftir.



Şekil 22.Adipik asit ve dietilentriaminden poly(amioamid) oluşumu



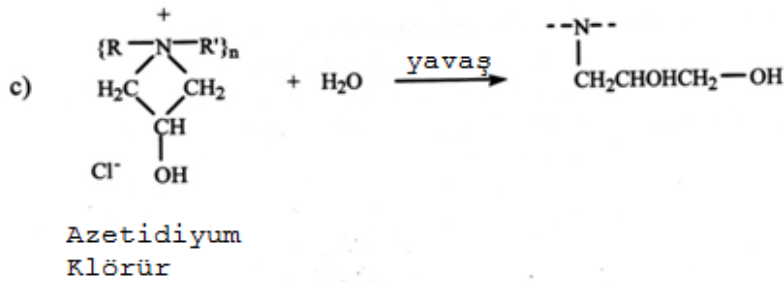
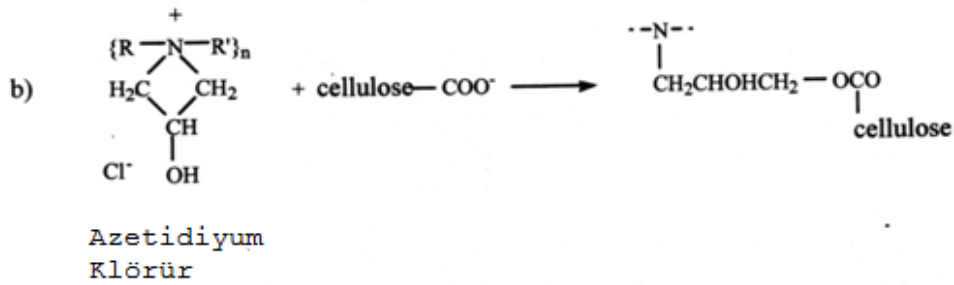
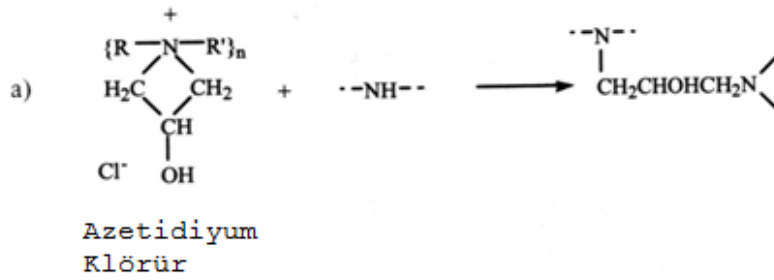
Şekil 23.Epiklorohidrin ve ikincil aminlerin reaksiyonu

En önemli PAE reçineleri sekonder aminler ve 3-hidroksi-azetidiyum halkasının bir türevidir. Tersiyer aminler epiklorohidrinlerle reaksiyona girerek bir glisidil (2,3 epoksihidropil) amonyum tuzlarını oluşturur. Primer aminlerin ve epiklorohidrinlerin reaksiyonuna dayalı ıslak sağlamlık kimyasalları çok azdır. Fonksiyonel gruplar ana zincir polimerlerinde bağımsız şekilde bulunur.

Şekil 23'deki reaksiyonda aminoklorohidrin ve azetidiyum monomeri arasındaki reaksiyon çift yönlüdür ve %80-85 azot grubu, %15-20 aminoklorohidrin ile reaksiyon dengeye ulaşır.

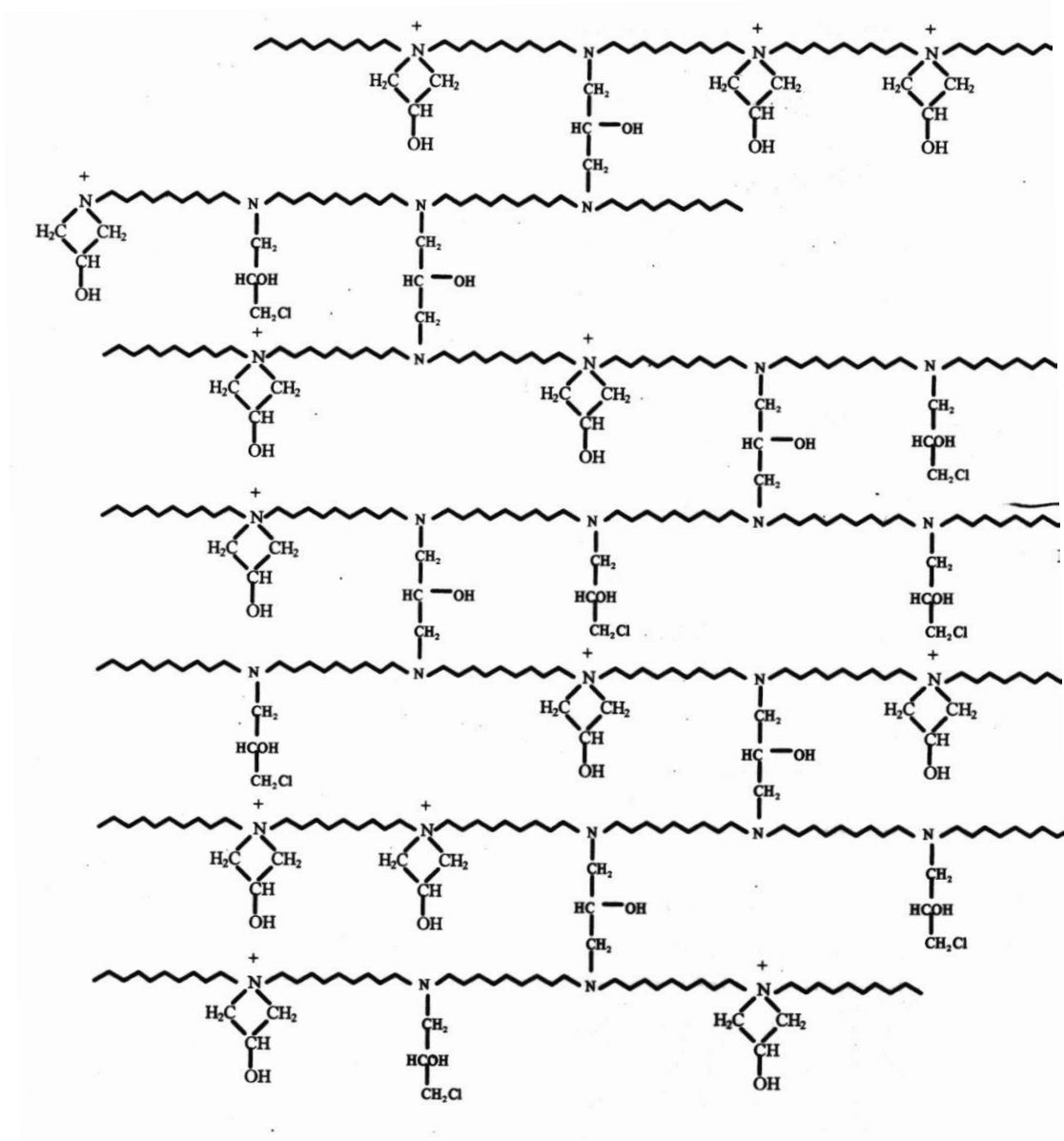
Azot grubu farklı şekillerde reaksiyona girebilir ;

- PAE makromolekülleri ile reaksiyon (homo çapraz bağlanma)
- Selüloz lifleri ile olan reaksiyon (co çapraz bağlanma)
- Su ile olan reaksiyon



Şekil 24.PAE' den azetidiyum klorürün farklı reaksiyon mekanizmaları

Model çalışmalar PAE reçinesinin selülozun hidroksil gruplarıyla reaksiyona girmediğini ancak direkt ve dolaylı elde edilen kanıtlar azetidiyum gruplarının kağıt hamurunun karboksilat grubuyla reaksiyona girdiğini göstermiştir. Örnek olarak direkt spektroskopik ölçümler azetidiyum gruplarının kağıt hamurunun karboksilat grubuyla reaksiyona girerek ester gruplarının oluştuğunu kanıtlamıştır. Üretilen nihai reçine içerisinde yaklaşık aktif grupların % 35 'i homo çapraz bağlanmaya % 50 'si azetidiyum grubu ile serbest % 15'i serbest aminoklorohidrin olarak oluşur. Çapraz bağlanmış PAE yapısı Şekil 25'de görülmektedir.



Şekil 25.Çapraz bağlı PAE'nin yapısı

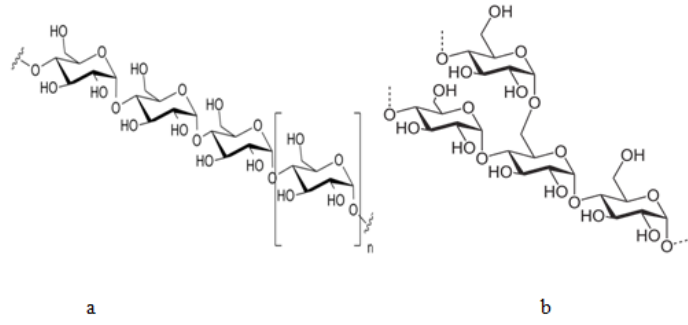
Reçine lif üzerindeki hidroksi gruplarıyla reaksiyon vermez iken karboksil gruplarıyla reaksiyona girer. Bu nedenle hamurun üzerindeki karboksil miktarı reçinenin performansına etki eder. Ağartılmamış kraft hamuru ağartılmış krafta göre daha yüksek bir ıslak sağlamlığa sahiptir. Ağartılmış sülfite hamurları, düşük karboksil içeriğinden dolayı çok daha düşük ıslak sağlamlık verir. Çözünebilen ligno sülfonatların varlığı reçineli reaksiyondan dolayı performansı azaltır. Az yıkanmış nötral sülfite hamurları yüksek oranda sodyum ligno sülfonat (SLS) içerdiklerinden PAE performansı azalır. Bununla birlikte, şap veya kalsiyum klorürün nötral sülfite hamuruna ilave edilmesiyle SLS konsantrasyonu düşürülebilir. Hamurun dövülme derecesi hamurun PAE reçinesinin performansına etki eder. Fazlaca dövülmüş lif stoğu ıslak sağlamlığı geliştirecektir. Çünkü kırıntı liflerin daha yüksek yüzey alanı daha fazla reçinenin tutunmasını sağlayacaktır. Bu kırıntı fraksiyonun fazla olduğu mekanik hamur içinde söylenebilir. Bu alkalide de sertleşen reçineler için optimum pH 6-8 dir. pH 5,5 altında özellikle reçinenin kendi içerisinde çapraz bağlanması stabilitesini düşürecektir. Bununla birlikte düşük pH'ta da anyonik karboksilat grupları azalır. Böylece, lifler üzerinde daha fazla yüzey yükü oluşur. Bu reçine için en yüksek limit pH 4 kabul edilir. Lif ile olan temas süresi önemli bir parametredir. Temas süresinin artırılması reçinenin tutunmasını artırır. Bununla birlikte PAE çok uzun temas sürelerinde etkinliğini kaybetme eğilimindedir. Bunun için öngörülen neden muhtemelen polimerin lif yüzeyinden gözeneklerine doğru hareketidir. PAE inorganik veya organik maddelerle reaksiyona girebilir ve selülozla olan etkileşimler farklılık gösterebilir. PAE diğer maddelerle kombinasyon halinde kullanılabilir (nişasta, diyolit nişasta, poliakrilglioksa tutkalı). Daha yüksek bir performans anyonik polimer kombinasyonlarıyla sağlanabilir. Bu durumda kompleksin artı yüke sahip olması için anyonik-katyonik polimer oranı kontrolü gereklidir.

PAE reçineleri ıslak sağlamlık kimyasalları olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak genellikle ambalaj sektöründe ağartılmamış kraft hamurlarda kullanılır. %0,5-1,5 arasında dozajla ilave edilir. Bu dozajlama istenilen kâğıt türüne bağlıdır. Avantajları arasında; nötral veya zayıf alkalen koşullar ve böylece azalan makine korozyonu, kalıcı ıslak sağlamlık ve daha yüksek ıslak sağlamlık sayılabilir. Sakıncaları ise kâğıdın tekrar açılmasının zor olması, organik klor içermesi ve GPAM ile muamele edilmiş ve edilmemiş

kağıtlarla kıyaslandığında kapasitesi PAE muamele edilmiş kağıtların daha düşük absorpsiyon göstermesi sayılabilir.

1.6.3.Nişasta

Nişasta tohumlar, meyveler, yumru kökler, kökler ve gövde çukurları gibi depo organlarında yüksek miktarlarda bulunurlar. Amilozveamilopektinisimli ikipolimerikkarbonhidratın birleşiminden oluşan nişastta amiloz, doğrusal glikozmonomer birimlerininalfa-1,4 bağlanmasıyla uç uca eklenmesinden oluşur. Amilozdan farklı olarak amilopektinde dallanma vardır, her doğrusal 24-30 glikoz monomerinden birinde alfa-1,6bağlantısı ile bir yan zincir başlar. Amiloz lineer bir moleküldür (Şekil 26), ancak birbirini izleyen glikoz birimlerinin açılı olma eğiliminden dolayı bir sarmal oluşturur. İki amiloz molekülü birbirine sarılarak bir çifte sarmal da oluşturabilirler. Bu sarmalın iç yüzeyi hidrofobik olduğu için içinde yer alan su molekülleri kolaylıkla daha hidrofobik moleküllerle yer değiştirebilir. Amilopektin yapısında dallanma noktalarından sonra birbirine paralel iki zincir birbirlerine sarılarak bir çifte sarmal oluşturur (Şekil 4.b.) ve merkezden dallanarak genişleyen bir şekle sahiptir. Dallanma noktalarında molekül düzensiz iken iki dallanma noktası arasında çifte sarmallar düzgün bir şekilde istiflenerek kristal bir yapı oluştururlar. Nişasta granülleri büyük ölçüde karbonhidrat içerirler. Ancak granüllerin yapısını etkileyen az miktarda başka bileşenleri de içerebilirler. Tahıl nişastaları genellikle % 0,5 –1 yağ asidi içerirler. Bu asitler karbonhidrat tarafından adsorplanmıştır ve uygun organik solventler kullanılarak ekstraksiyonla tamamen uzaklaştırılabilirler. Nişasta granüllerinde ayrıca %0,01 – 0,2 civarında fosfor da bulunabilir. Mısır, buğday ve pirinç nişastalarındaki fosfor ılık su ve alkol ekstraksiyonla uzaklaştırılabilir. Patates, ararot, tapyoka gibi bazı nişastalarda fosfor çeşitli D-glukoz moleküllerinin altıncı karbon atomuna esterleşmiş olarak bağlı bulunmaktadır (Ergün, 2014).



Şekil 26. a) Amiloz, b) Amilopektin

Nişasta en fazla kullanılan kuru sağlamlık maddesidir. Nişastanın katyonik modifikasyonu ile yapısına tersiyer ve kuaterner amin gruplarının ilavesiyle pozitif yük kazandırılır. En yaygın tersiyer amin grupları 2-kloretildietilamonyumklorür ve kuaterner gruplar ise 2,3-epoksipropiltrimetil amonyumklorür formunda bulunur. Tersiyer aminler yüksek pH' ta çok az bir katyoniklik içerirken kuaterner nişastalar tüm pH aralığında pozitif yüke sahiptir. Katyonik nişasta genellikle %1-4 azot içermektedir ve bu 0.01-0.05 süstitüsyon derecesine (DS) eşittir. Bu polimer zinciri içerisinde 100 glikoz biriminden 1-5 tanesinin katyonik yüke sahip olduğunu ifade eder (Ergün, 2014).

Kağıt üretiminde kullanım amacına bağlı olarak % 0,25-2,5 arasında ilave edilir. Nişasta liflere hızlı ve dönüşümsüz olarak adsorplanmaktadır. Nişastalar dövülmemiş liflerde daha etkili şekilde kalırlar. Dövme işlemiyle oluşan kırıntı materyallere daha fazla yüzey alanına sahip oldukları için daha fazla nişasta adsorplanır. Kırıntı materyalin kağıt oluşumu sırasında liflere kıyasla üretilen kağıt içerisinde daha az tutunması kağıt içerisinde daha az nişasta kalmasına neden olabilmektedir. Nişasta adsorpsiyonu lif-lif bağlarının sayısının artmasına ve mevcut bağların güçlendirilmesine neden olur. Katyonik nişastanın selüloza tutunması katyonik gruplar ile selülozun asidik grupları arasında oluşan iyonik etkileşimle açıklanmaktadır. Bununla birlikte, daha az derecede de olsa hidrojen bağı da nişasta adsorpsiyonunda rol oynamaktadır (Ergün, 2014) .

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Materyaller

Katyonik NFS ve Anyonik NFS Biocel Paskov şirketinden (Çek Cumhuriyeti) alınan ağartılmış sülfite hamurundan üretilmiştir. Üretilen nanofibril selülozların kâğıt sağlamlığına etkisi ağartılmış yumuşak odun kraft hamuru kullanılarak üretilen test kâğıtları incelenerek değerlendirilmiştir. 2,2,6,6 tetrametilpiperidine-N-oksi (TEMPO), Glycidyltrimethyl amonium klorit (GTMAC), sodyum hipoklorit, sodyum bromür, sodyum klorür, sodyum hidroksit ve hidroklorik asit ve farklı molekül ağırlıklarına sahip karboksimetilselüloz (KMS) Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır. Islak sağlamlık maddesi olan poliamidomin epiklohidrin (PAE) Setaş Kimya San. A.Ş'den ve Endoglikonaz enzimi Novozymes şirketinden (Danimarka) temin edilmiştir. Çalışmalarda de-iyonize su kullanılmıştır.

2.2. Metodlar

2.2.1. Mikro/Nanofibril Selüloz Üretimi

Tez çalışmasında dört farklı yöntem ile fibril selüloz üretilmiştir. Mikron boyut dağılımı fazla olan fibriler yapı mikrofibril selüloz (MFS) olarak tanımlanmıştır. Bunlar;

- Mekanik-Enzim ön işlemlili YBH ile üretim (MFS)
- Mekanik-Enzim-Katyonik modifikasyon ön işlemlili YBH ile üretim (KNFS)
- TEMPO oksidasyonu ön işlemlili YBH ile üretim (ANFS)
- TEMPO oksidasyonu ön işlemlili Ultraturaks ile üretim (AMFS)

Bu üretimlerden ilk sırada olan üretim, katyonik modifikasyonlu üretimin ön hazırlığı olarak düşünülüp gerçekleştirilmiştir.

2.2.1.1. Mekanik-Enzim Ön işlemlili YBH ile üretim

Bu uygulamada, yaklaşık 40 gram tam kuru çözünmüş hamuru deiyonize su ile birlikte 300 ml'ye tamamlanmış ardından PFI ile yaklaşık 28 °SR'ne kadar dövülmüştür.

Burada amaç, ön işlem için kullanılacak enzimin etki edeceği alanı arttırmaktır. Kırıntıların kaybolmaması için lifler süzgeç kâğıdı ile süzölmüş ardından hamurun rutubeti belirlenmiştir. %3 'lük süspansiyon haline getirilen lif süspansiyonunun pH'sı tampon yardımıyla pH 7'ye ayarlanmıştır. Çünkü endoglukanaz enziminin liflere optimum etki etme aralığı pH 7 civarındır. Ardından %1,5 lik endoglukanaz enzimi süspansiyona ilave edilmiştir. Burada amaç lifleri amorf bölgelerinden parçalayarak bireysel hale gelmesine yardımcı olmaktır. Ayrıca, enzim hidrojen bağlarını azaltarak liflerin şişmesine katkı sağlayarak mikrofibrillerin kolay şekilde çıkmasını sağlamaktadır. Böylece, hem enerji tüketimi azaltılır hem de liflere daha az zarar verilir. Daha sonra, lifler 2 saat boyunca 50 °C etüvde enzimle muamele edilmiştir. Bu işlem sonunda enzimle muamele edilen lifler deiyonize su ile yıkanıp süzgeç kâğıdı ile süzölmüştür. Enzimin etkisini durdurmak için bir miktar deiyonize su eklenip 30 dakika 80 °C sıcaklıkta bekletilmiştir. Süspansiyon bol miktarda deiyonize su ile yıkanıp süzöldükten sonra tekrar PFI da 84 °SR oluncaya kadar dövölmüştür. Tekrardan süzölüp kuruluğu belirlenen hamur %2 lik süspansiyon haline getirilerek proje kapsamında alınan APV-Gaulin yüksek basınçlı homojenizatör kullanılarak MFS jeli üretilmeye çalışılmıştır (Şekil 27). Ön işlem görmüş hamur lifinin sulu süspansiyonu homojenizatörde tekrar tekrar yüksek makaslama kuvvetine maruz bırakılmıştır. Böylece, selüloz nano fibrillerinin hücre duvarından ayrılması sağlanmışır.



Şekil 27. APV-1000 yüksek basınçlı homojenleştirici

2.2.1.2. Katyonik Nanofibril Selüloz Üretimi (KNFS)

Liflerin katyonikleştirilmesi Aulin vd ve Zaman vd. tarafından gerçekleştirilen yöntemlerin modifiye edilmesiyle oluşturulan metoda göre gerçekleştirilmiştir. Sülfite hamurları önce 35 °SR'ne kadar PFI değirmeni kullanılarak dövülmüştür. Ardından lif süspansiyonu %2'lik Endoglukonaz enzimi kullanılarak 2 saatte ve 50 °C de pH'ı 7 olacak şekilde muamele edilmiştir. Reaksiyonun 80 °C 'de ısı işlem ile durdurulmasından sonra lifler 84 °SR'ne kadar dövülmüş ve ardından homojenleştirici den 500 bar basınçta 5 defa geçirilmiştir. Katyonikleştirme prosesinde %10'luk hazırlanan lif süspansiyonu 1N NaOH varlığında polietilen poşet içerisine konmuştur. Ardından GTMAC anhidroglikoza göre 4:1 oranında süspansiyon ilave edilmiştir. Reaksiyon ultrasonik banyo içerisinde 60°C'de 2 saat süre ile gerçekleştirilir. Katyonikleştirmeden sonra lifler etanolle yıkanmış ve 4000 RPM'de santrifüjle çöktürülmüştür. 3 kez etanol yıkamasından sonra lifler aynı prosedür de-iyonize su ile yıkanmıştır. Katyonik modifiye edilmiş lifler; %1 konsantrasyonda APV homojenleştiriciden 700 barda geçirilmiştir. Üretilen jel buzdolabında depolanmıştır.

2.2.1.3. Anyonik Nanofibril ve Mikrofibril Selüloz Üretimi (ANFS ve AMFS)

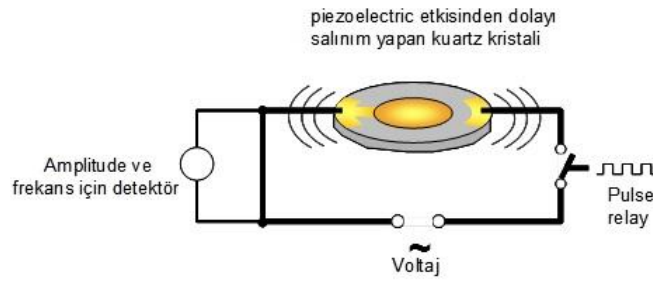
Tez kapsamında nano boyutta olan NFS Tempo yöntemiyle üretilmiş olup yöntem aşağıda verilmiştir: Ağartılmış sülfite hamuru Isogai ve arkadaşları tarafından geliştirilen metotla okside edilmiştir (İsogai, 2011). Üretimde (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl (TEMPO) kullanılarak oksidasyon ile glikoz birimleri üzerinde karboksil grupları oluşturulmuştur. Bu çalışma için çözünür hamur kullanılmış olup işlem öncesi hamur de-iyonize su içerisinde açılmıştır. %1 konsantrasyonda hazırlanan hamur süspansiyonuna 0.4 mmol TEMPO ve 6 mmol NaBr ilave edilmiştir. Süspansiyonun pH'sı NaOH çözeltisi ile 10'a ayarlandıktan sonra 2,61 g sodyum hipoklorit ilave edilmiştir. Oda sıcaklığında iki saat reaksiyondan sonra hamur süspansiyonu nötrleşinceye kadar yıkanmıştır. Süspansiyon haline getirilen hamur %5 konsantrasyonda homojenizatörden geçirilmiştir. Üretilen bu ANFS hem model yüzeyi uygulamasında hem de KNFS ile birlikte kağıt üretiminde kullanılmıştır.

Bu üretime ilaveten, üstte verilen kimyasal işlemlerin sırası aynı tutularak homojenizatör yerine ultraturaks kullanılarak daha düşük makaslama kuvveti uygulanarak

üretim gerçekleştirilmiştir. Üretilen mikron boyutundaki AMFS'ler PAE ile temizlik kağıdı üretimi için denenmiştir.

2.2.2. Selüloz Model Yüzeyine Adsorpsiyon (QuartzCrystalMicrobalance With Dissipation –QCM-D)

Nanofibrillerin ve nişasta komplekslerinin silikon oksit kristali üzerine adsorpsiyonu QCM-D (Q-Sense Ab, Gothenburg, Sweden) cihazı kullanılarak çalışılmıştır. Kristalin düzeni ve cihazın elektrik şeması şekil 28'de görülmektedir.



Şekil 28. QCM-D sisteminin şematik gösterimi (Eriksson, 2006).

Kristal üzerine adsorpsiyonun gerçekleşmesi ile rezonans frekansında bir azalma meydana gelmektedir. Adsorplanan kütle; düzenli dağılıma, kuvvetli tutunma ve kristale oranla düşük miktara sahip olması durumunda, frekanstaki değişim ($\Delta f = f - f_0$) ile adsorplanan kütle (Δm) arasında aşağıdaki Sauerbrey formülünde gösterilen ilişki söz konusudur (Sauerbrey, 1959).

$$\Delta m = -\frac{C \Delta f}{n} \quad (1)$$

Burada f materyalin kristal yüzeyine adsorplandığındaki rezonans frekans, f_0 materyal adsorpsiyonun'dan önceki rezonans frekans, n frekans tonu, C cihazın kütledeki değişime karşı hassaslığını veren bir katsayı. Kullanılan kristal için $C = 0.177 \text{ mg m}^{-2} \text{ Hz}^{-1}$ ve $n = 1, 3, 5$ veya 7 (Hook vd., 1998).

Adsorpsiyon sırasındaki enerji dağılımındaki değişim de cihaz ile incelenebilmektedir. Bu sayede adsorplanan materyal filminin visko-elastik özellikleri hakkında bilgiler elde edilmektedir. Bu maksatla, kristale gelen elektrik akımı kesilir ve böylece, kristalde, adsorplanan tabakada ve çevre çözeltideki sürtünme kayıplarından dolayı salınımda bir sönümlenme meydana gelmektedir. Bu sönümlenme, adsorplanan

tabakanın visko-elastik özellikleri ile orantılı şekilde değişir ve tabaka tarafından tutulan su miktarına bağlıdır. Sıkı şekilde adsorplanan maddeler için dağılmada adsorpsiyonla birlikte bir değişme gözlenmezken, visko-elastik tabaka (içerisinde fazla miktarda su bulunan) için dağıtılan enerji miktarında adsorpsiyon sırasında artacaktır. Dağılma faktörü teorik olarak aşağıdaki formülle tanımlanmıştır (Eriksson, 2006; Hook vd., 1998):

$$D = \frac{E_d}{2\pi E_s} \quad (2)$$

Formülde, E_s salınma sistemi içerisinde depolanan enerji ve E_d bir salınma periyodu sırasında dağıtılan enerjidir.

Çalışmada silika ile kaplanmış Q-Sense tarafından temin edilmiş kristaller (Q SX 303/50 SiO₂) kullanılmıştır. Kristaller kullanımdan önce bir dakika süreyle pirana (H₂SO₄:H₂O₂=3:1) çözeltisi ile muamele edilmiştir. Kristalin bol miktarda de-iyonize su ile yıkanmasının ardından N₂ gazı ile kurutulmuştur. Kristal cihaza yerleştirildikten sonra hem frekans hem de dağılma eğrileri sabitleninceye kadar nanofibril süspansiyonunda bulunan standart tampon çözeltisi kristale gönderilmiştir. Sabitleme işleminden sonra araştırılan süspansiyonu sisteme verilmiştir. Adsorpsiyonla birlikte frekans ve dağılmadaki değişme Qsoft programı tarafından kaydedilmiştir. Çalışmada daha stabil olmasından dolayı üçüncü tondaki veriler kullanılmıştır. Sistem içerisindeki sıcaklık 24.3°C olacak şekilde sabit tutulmuştur. İlave edilen süspansiyon konsantrasyonu 100 mg/l olarak tüm deneylerde sabit tutulmuştur.

2.2.3. Polimerlerin Yük Yoğunluklarının Belirlenmesi

Polimerlerin yük yoğunlukları (meq/g) Partikül Yük Belirleyicisi (PCD III, MÜTEK GmbH, Herrsching) kullanılarak potansiyometrik titrasyon ile belirlenmiştir. 10 ml biyo-polielektrolit örneği cihazın ölçüm hücreğine ilave edildikten sonra uygun polielektrolit kullanılarak titrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Polielektrolit ilavesiyle örneğin elektriksel potansiyelindeki (streaming potential, mV) değişim kaydedilmiş ve sıfır potansiyele kadar tüketilen standart polielektrolit miktarı belirlenmiştir. Biyo-polielektrolitlerin yük miktarı aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır (Suty ve Lazakova, 1998).

$$q = \frac{V \cdot n}{m} \quad (3)$$

Formülde, q örneğin yükünü (meq/g), n titrasyonda kullanılan polielektrolitin konsantrasyonunu (mol/l), V harcanan polielektrolit miktarını (ml), m ise örnek miktarını (mg) ifade etmektedir. Titrasyon işleminde standart polielektrolitler olarak katyonik poli-dialildimetilamonyum klorür ve anyonik sodyum polietilensülfonat kullanılmıştır.

2.2.4. Kondüktometrik Titrasyon

ANFS' nin karboksil oranı, kondüktometrik titrasyon ile belirlenmiştir. 50 mg nanofibril 250 ml de-iyonize su içerisine ilave edilmiştir. Arkasından 0,01M HCl den 15 ml eklendikten sonra süspansiyon 10 dakika. süreyle karıştırılmıştır. Daha sonra ANFS süspansiyonu 0,1 M NaOH ile titre edilmiştir. Karboksil oranı titrasyon sırasında elde edilen zayıf asit eğrisinden hesaplanmıştır (Beck vd., 2014).

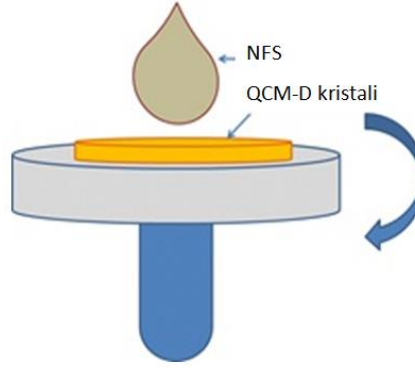
2.2.5. Atomik Kuvvet Mikroskopunda Görüntüleme

SiO_2 yüzeyi üzerinde hazırlanmış nanofibril selülozlar ve kompleksler atomik kuvvet mikroskopunun (AKM) tapping modunda incelenmiştir. Bu ölçümler ODTÜ merkez laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Tüm deneyler %50 bağıl ve nem 20°C 'de gerçekleştirilmiştir. KNFS üretimi, SiO_2 kristalinin üzerine direk verilerek hazırlanmıştır. Bununla birlikte ANFS için kristalin model yüzeyine polivinilaminle ön muamelesinin yapılmasının ardından, ANFS'nin bunun üzerine verilmesi ile oluşturulmuştur. Ardından yaş örnekler N_2 ile kurutulmuştur. Nişasta kompleksleri ise QCM-D ölçümünden sonra kristalin kurutulmasından sonra incelenmiştir.

2.2.6. Model Yüzey Üretimi

Biyopolimerlerin ve komplekslerin adsorpsiyonunu incelemek için QCM-D kristalleri üzerine model selüloz tabakası hazırlanmıştır. Bu amaçla birçok denemeden sonra model selüloz yüzeyinin hazırlanması başarıyla gerçekleştirilmiştir. Pirena çözeltisiyle temizlenen kristaller önce %1'lik polietilenimin (PEI) çözeltisine daldırılarak yüzey anyonikten katyonığe çevrilmiştir. Deiyonize su ile yıkanan yüzey döner kaplayıcının üstüne yerleştirilmiştir (Şekil 29). Üzerine iki damla %0.4'lük NFS damlatılır aynı anda 3500 rpm hızda döndürülmeye başlamıştır. Merkezkaç kuvveti ile 45 saniye

süresince kristal yüzeyine NFS dağılır. Ardından 105 °C’de 4 saat bekletilerek tabaka sağlamlaştırılmıştır.

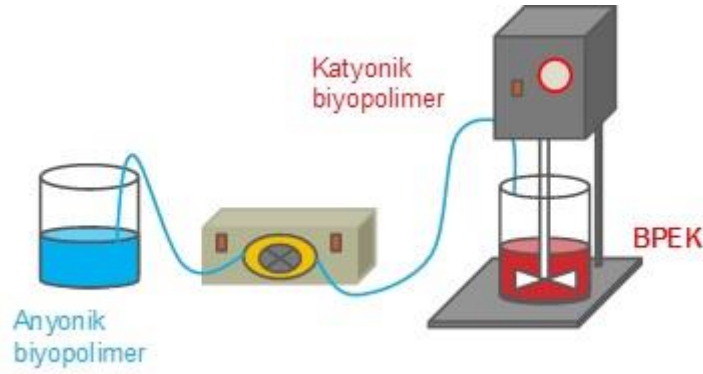


Şekil 29. Döner kaplayıcı üzerinde kristalin NFS ile kaplanmasının şematik gösterimi

2.2.7. Biyopolielektrolit Komplekslerin (BPEK) Üretimi

Projenin birbirini takip eden araştırma dönemlerinde farklı özelliklere sahip nişastalar, kitosanlar ve karboksil metil selülozlar kullanılarak (KMS) BPEK’ler üretilmiştir. Bu üretimler kompleks partiküllerinin ortalama boyutu ve sahip olduğu iyoniteyi işaret eden zeta potansiyeli parametreleriyle karakterize edilmeye çalışılmıştır. Kullanılan biyopolimer türündeki değişikliklere ilaveten kompleks üretiminde kullanılan anyonik ve katyonik biyopolimerlerin oranı, üretimde uygulanan karıştırma hızı, biyopolimerlerin dozaj hızı ve konsantrasyon değişkenleri de ele alınarak incelenmiştir.

Kompleks üretimleri Şekil 30’da şematik gösterimde belirtildiği gibi gerçekleştirilmiştir. Gösterilen sistemde, katyonik yüke sahip komplekslerin üretimi için önceden hesaplanan miktarda katyonik biyopolimer karıştırmada kullanılan kaba konudur. Farklı yük oranlarında ($q^-/q^+= 0.4, 0.6$ ve 0.8) komplekslerin üretimi için hesaplanan miktarda anyonik biyopolielektrolit belirli hızda karıştırılan katyonik biyopolielektrolit içerisine belirli dozaj hızında ilave edilir. Bu yöntem literatürde “titrasyon yöntemi” olarak adlandırılmaktadır (Ankerfors vd., 2011; Gardlund vd., 2007).



Şekil 30. Peristaltik pompa kullanılarak titrasyon yöntemi ile kompleks üretimi

2.2.8. Kağıt Hamurunun Hazırlanması

KNFS ve ANFS'nin kağıt sağlamlığına katkısının ayrıca PAE VE KMS'un adsorpsiyonunun incelendiği çalışmalarda kullanılan hamur lifleri sodyum formunda hazırlanmıştır. Bu maksatla, ağartılmış kraft hamuru TAPPI 205 sp 95 standardına göre açılarak lifleri bireysel hale getirilmiştir. Selüloz plakaları açma işlemine tabi tutulmadan önce, 4 saat de-iyonize suda bekletilmiştir. Yumuşayan tabakalar %1,2 konsantrasyonda 10 dakika süreyle desintegratörde açılmıştır. Ardından açılan hamur lifleri PFI değirmeninde TAPPI t 248'e göre %10 konsantrasyonda 1500 devirde yaklaşık 40 °SR'ye kadar dövülmüştür. Hamur daha sonraki deneylerde kullanılmak üzere dolapta (yaklaşık +4 °C) muhafaza edilmiştir.

2.2.9. Kağıt Üretimi

Kağıt üretiminde daha önce tanımlandığı gibi hazırlanan yaklaşık 40 °SR'ye kadar dövülmüş kraft hamuru kullanılmıştır. Her bir polimer konsantrasyonu için beş adet kağıt üretilmiştir. Hesaplanan miktarda lif hamur karıştırma makinesine konmuş ve toplam hacim ilave edilecek polimer miktarı hesaplandıktan sonra de-iyonize su ile birlikte 2000 ml'ye tamamlanmıştır. Hamur süspansiyonu 10 dakika sabit hızda karıştırılmış ve daha sonra yaklaşık 85 g/m² gramaja sahip beş adet kağıt Tappi om-205' e göre Rapit Köhten cihazında üretilmiştir. Bu makine üzerinde kağıtlar 93⁰ C'de ve 90 kp basıçta 10 dakika süreyle kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Üretilen kağıtlar Tappi 402-om-88 standardına

göre 23 ± 1 °C sıcaklığa ve $\%50 \pm 2$ bağıl neme sahip odada 24 saat bekletildikten sonra testler gerçekleştirilmiştir.

2.2.10. Kopma Testi

Kağıtların kopma kuvvetine karşı direnci gram kuvvet biriminde Tappi 404-om-87 standardına uygun olarak Zwick Universal Test Cihazı ile ölçülmüştür. Ölçüm için 15 mm genişliğe sahip kağıt şeritleri hazırlanmıştır. Bu şeritler, 10 cm aralığa sahip koparma çeneleri arasına yerleştirilmiş ve 120 mm/dakika çekme hızı ile 20 ± 5 saniyede kopmaları sağlanmıştır. Kaydedilen değerler aşağıdaki formüle göre kopma indisine çevrilmiştir (4).

$$Kopmaindisi(Nm/g) = \frac{Kopmadirenci(gf) \times 0,0098}{\text{Şeritgenişliği (m)} \times \text{Gramaj (g/m}^2\text{)}} \quad (4)$$

2.2.11. Su Alma Testi

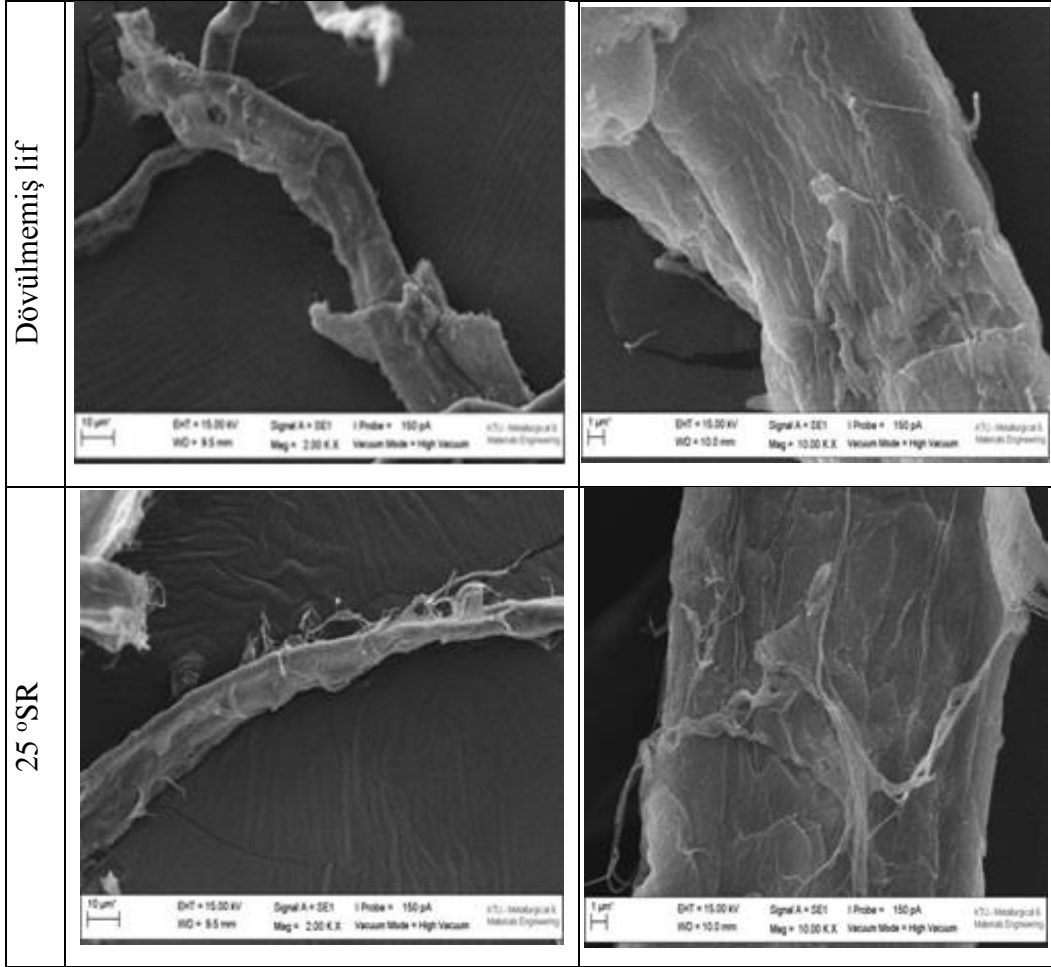
Temizlik kağıtlarında su alma son derece önemli bir özelliktir. NFS kullanımı ile gerçekleşen su alma kabiliyetindeki değişim takip eden yöntemle belirlenmiştir. Üretilen test kağıtlarından 4×4 cm²'lik 3'er adet örnek kesilerek ağırlıkları belirlenmiştir. Ardından 15 sn suda bekletilen kağıtların fazla suyu emici kağıtlar arasından sıkıştırılarak alınmış ağırlıkları belirlenmiştir. Kağıdın emdiği su miktarının kağıdın ağırlığına oranlanarak su miktarı tespit edilmiştir. Kağıdın ağırlığı alınırken oda koşullarındaki kabul edilmiştir.

3. BULGULAR ve İRDELEME

3.1. Mikrofilril ve Nanofibril Selüloz Özellikleri

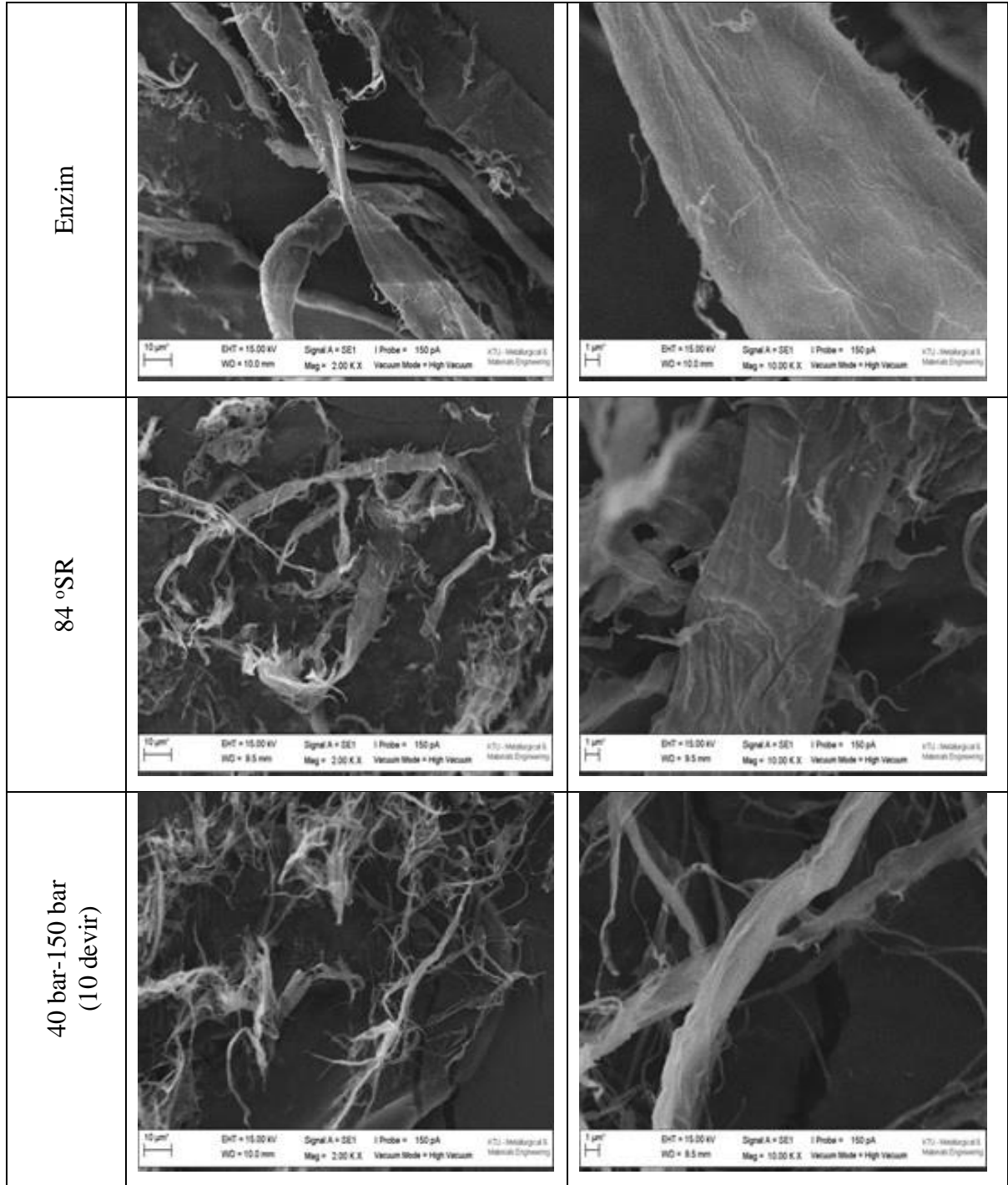
3.1.1. Mekanik-Enzim Ön İşlemlili YBH ile MFS Üretimi

Tez çalışmalarında ilk önce çalışılan yöntem katyonikmodifikasyona uygun görülen Mekanik-Enzim ön işlemlili YBH ile MFS üretimi olmuştur. Metodoloji kısmında verilen üretim yönteminde her aşamadan örnek alınarak Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile fotoğrafları çekilmiştir (Şekil 31). Fotoğraflarda hem mekanik hem de enzim ön işlemin lif yüzeyindeki etkisi açık olarak görülmektedir.

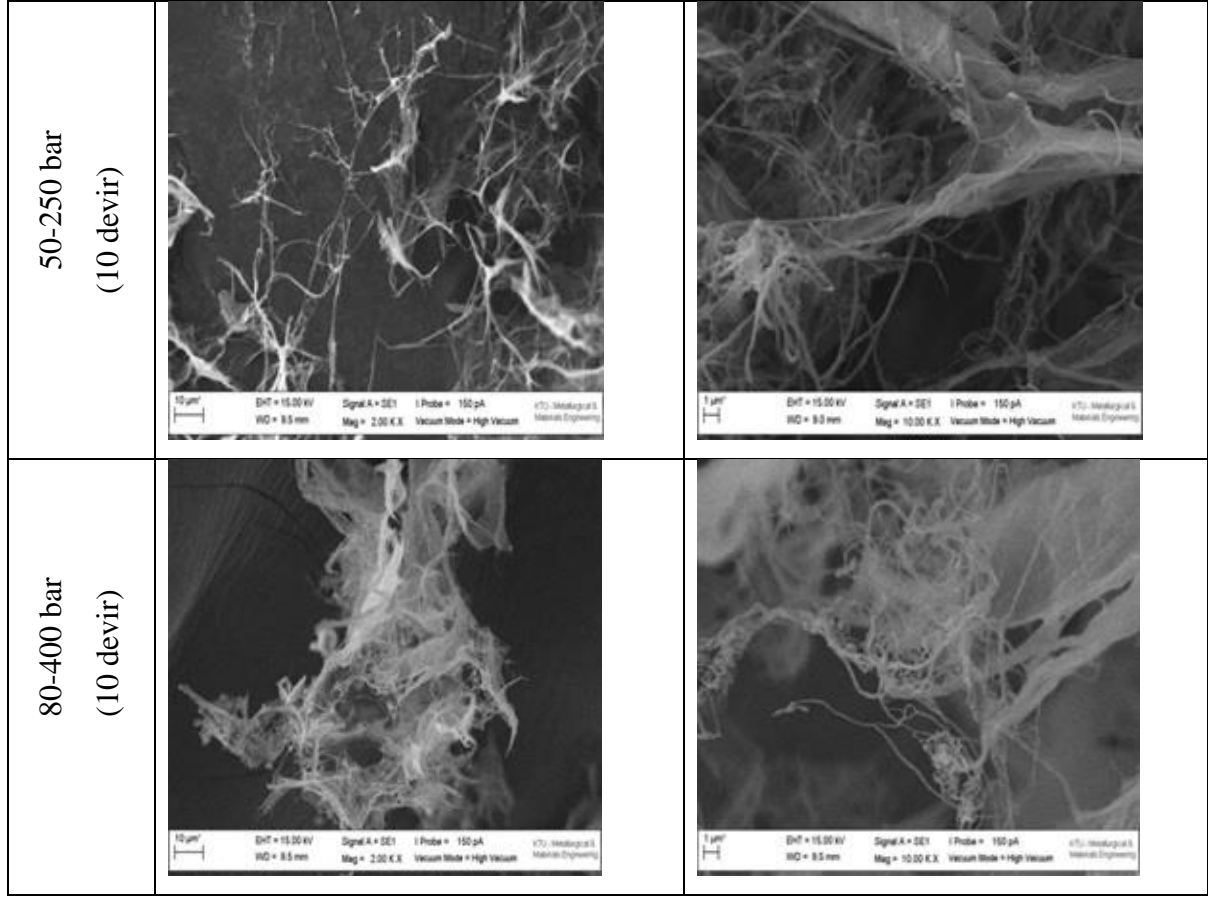


Şekil 31. MFS üretiminde farklı kademelerde lif yapısında meydana gelen değişimin SEM fotoğraflar

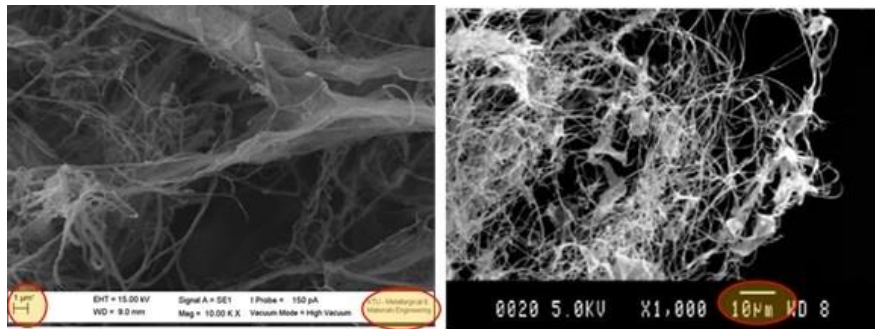
Şekil 31'in devamı.



Şekil 31' in devamı.



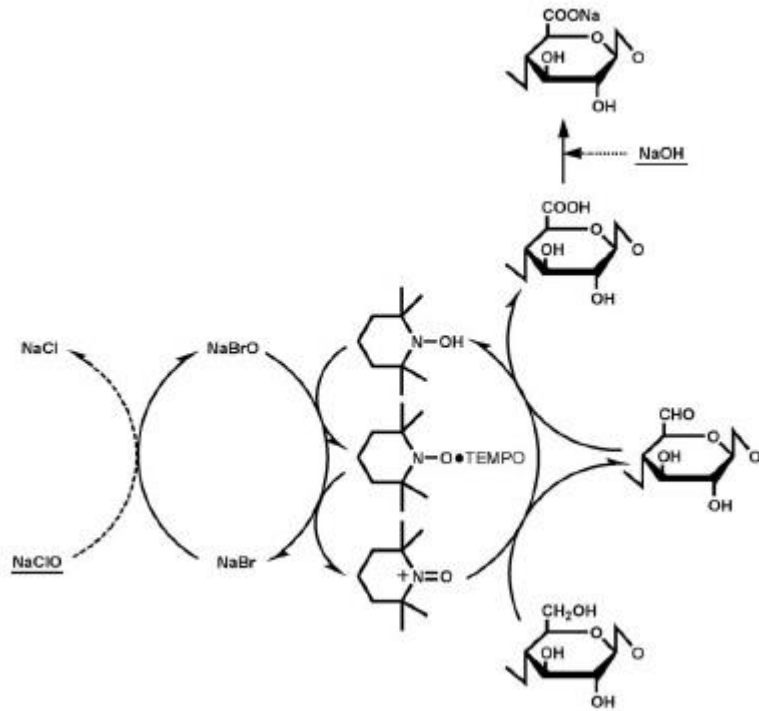
Üretilen MFS, İsveç-Kraliyet Teknoloji Enstitüsünde üretilen MFS ile karşılaştırıldığında benzer SEM fotoğrafına sahip olduğu tespit edilmiş olup bu fotoğraflar aşağıda Şekil 32 verilmiştir.



Şekil 32. Üretilen MFS (solda) ile literatür MFSye (sağda) ait SEM fotoğraflarının karşılaştırılması.

3.1.2. TEMPO Oksidasyonu Ön İşlemi ile ANFS ve AMFS Üretimi

TEMPO/NaBr/NaClO sistemi ile NFC üretiminde mekanik işlem açısından iki farklı yol izlenmiştir. Birincisi oksidasyon sonrasında mekanik işlem YBH ile gerçekleştirilmiştir. İkinci işlem de ise Ultraturrax karıştırıcı fibrillere ayırmada kullanılmıştır. Aşağıda verilen Şekil 34’de YBH’den geçirilerek üretilmiş ANFS’nin Atomik Kuvvet Mikroskobunda çekilmiş fotoğrafı verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere NFC’ler 30-40 nm çapa ve 500 nm’yi geçmeyen farklı uzunluklara sahip olduğu görülmektedir. Tez kapsamında üretilen selüloz fibrilleri ile karşılaştırıldığında; TEMPO oksidasyonu ile üretilen ANFS daha küçük boyutta ve daha yoğun tabaka yapısına sahip olduğu görülmektedir. Oksidasyon sırasında selülozdaki hidroksil gruplarının karboksil ve az miktarda aldehit gruplarına seçici dönüşüm reaksiyonu gerçekleşir (Şekil 33).



Şekil 33. TEMPO/NaBr/NaClO ile NFS üretim mekanizması

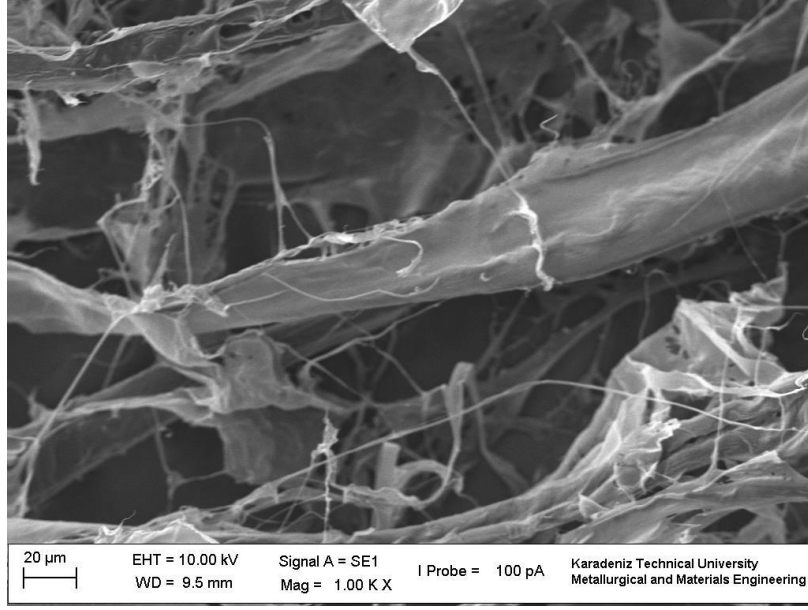
6 nolu karboksil grubunun iki komşu glikoz ünitesinin her bir hidroksil grubunun karboksil grubuna dönüştüğü önerilmiştir (Saito vd., 2007). Karboksil gruplarının anyonik

yükleri fibriller arasında itmeye neden olarak hücre duvarının parçalanmasına katkı sağlar. Fibrillerin üzerindeki karboksil grupları kondüktometrik titrasyonla 1,6 mmol/g olduğu belirlenmiştir. Yük yoğunluğu ise polielektrolit titrasyon ile 0,9 meq/g olarak hesaplanmıştır. Aldehit gruplarının oluşma ihtimali olmasına rağmen bu çalışmada bu duruma yönelik bir araştırma yapılmamıştır. Ancak literatürde benzer oksidasyon şartlarında aldehit grubunu 0.15 mmol/g'dan daha az olduğu bulunmuştur.

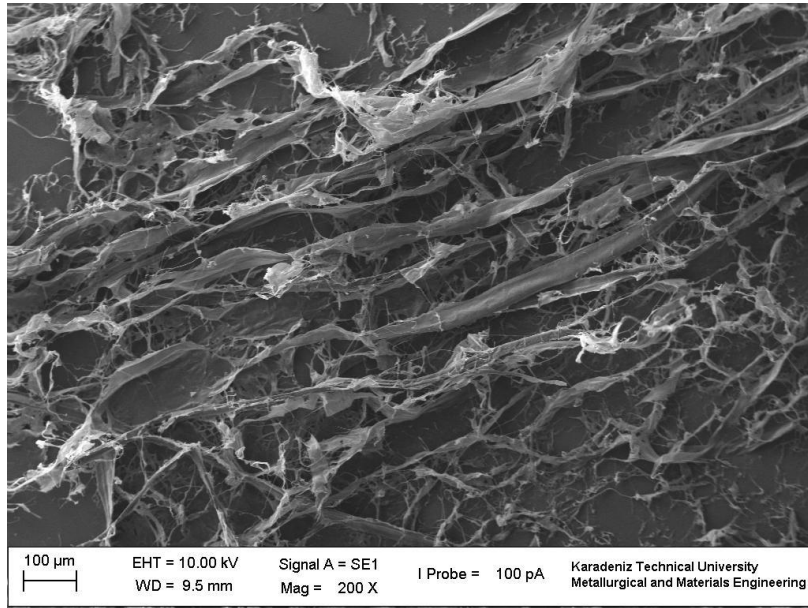


Şekil 34. Üretilen NFS'nin SiO₂ kristali yüzeyine kaplanması sonrasında elde edilen AKM görüntüsü (phase modü).

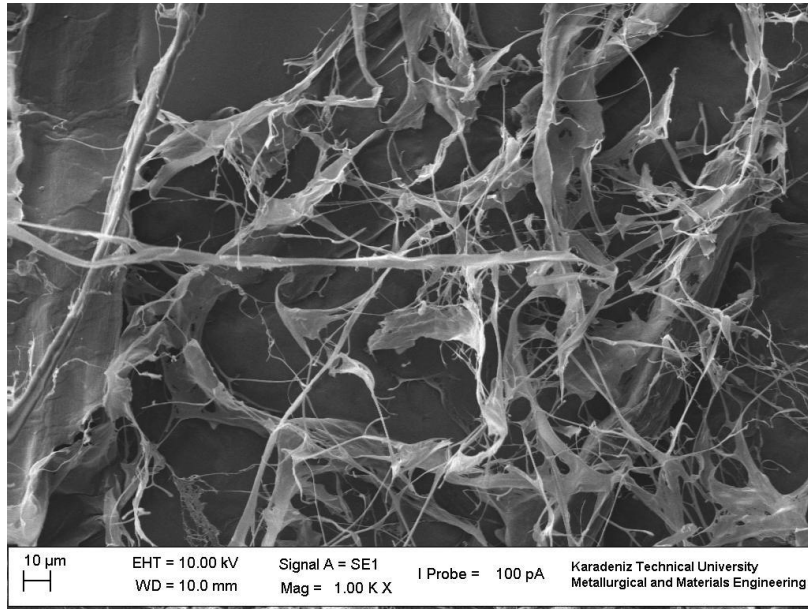
Ultraturaks ile parçalanmış fibrillerin elektron mikroskobu görüntüleri alınmış olup aşağıdaki şekillerde verilmiştir. Resimlerde görüldüğü üzere NaClO miktarı arttıkça mikron boyutundaki fibril yapılarının boyutlarının küçüldüğü görülmektedir. Kondüktometrik titrasyon yöntemiyle ölçülen karboksil miktarı da 1.03 mmol/g'dan 1.23 mmol/g'a artmıştır. Yüksek karboksil miktarının fibriller üzerinde oluşması fibrillerin birbirini itmesine neden olarak daha kolay ayrılmalarını sağladığı Saito ve arkadaşları tarafından ortaya konmuştur (Saito vd., 2011).



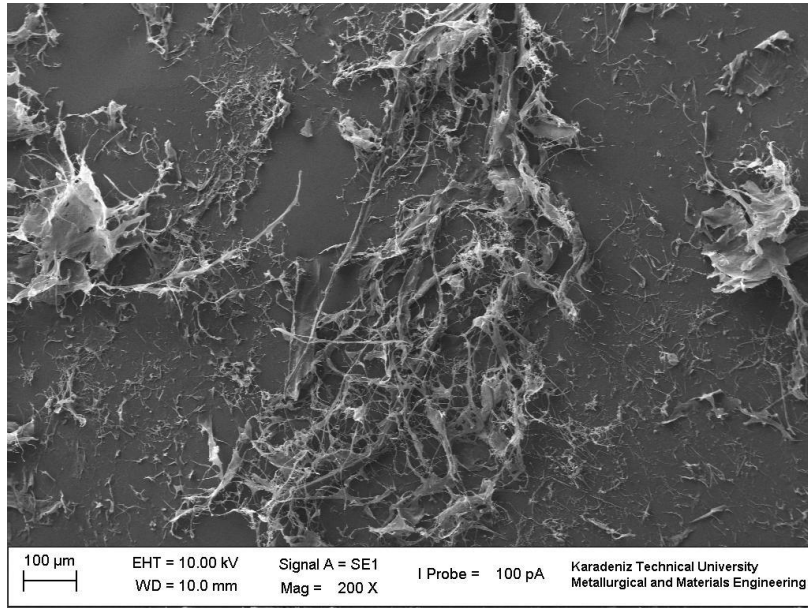
Şekil 35. 2,5 mmol/g NaClO ile üretilen mikrofibril selülozun yakından çekilmiş SEM görüntüsü (1000 X)



Şekil 36. 2,5 mmol/g NaClO ile üretilen mikrofibril selülozun uzaktan çekilmiş SEM görüntüsü (200X)



Şekil 37. 7,5 mmol/g NaClO ile üretilen mikrofibril selülozun yakından çekilmiş SEM görüntüsü (1000X)

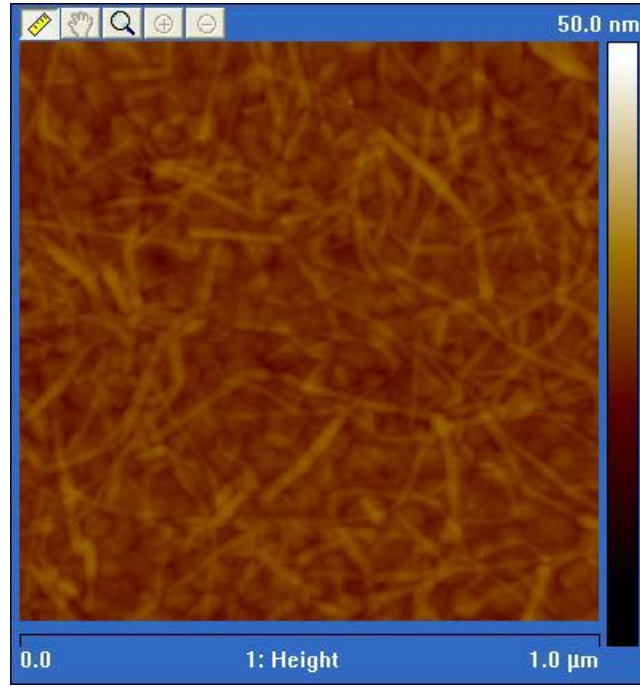


Şekil 38. 7,5 mmol/g NaClO ile üretilen mikrofibril selülozun uzaktan çekilmiş SEM görüntüsü (200 X)

3.1.3. Katyonik Nanofibril Selüloz (KNFS) Üretimi

KNFS liflerin katyonik bir monomer olan GTMAC ile modifikasyonu işleminin ardından homojenleştirici ile parçalanması ile üretilmiştir. Ancak yöntem literatürde verilen çalışmaların değiştirilmesiyle oluşturulmuştur. Bu yöntemde, enzim önışleminin ardından

mekanik işleme boyutları küçültülen lifler homojenleştiriciden geçirilerek biraz daha parçalanması sağlanmıştır. Ardından katyonikleştirme yapılmıştır. Böylece GTMAC'ın daha fazla bağlanacağı yüzey alanı oluşturulmuştur. KNFS 'nin hem uzunluğu hem boyu ANFS 'den daha büyük olduğu aşağıda verilen AKM resminde görülmektedir. (Şekil 39) Pozitif yüklü kuanterner amin gruplar GTMAC ile modifikasyon sırasında selülozun hidroksil gruplarına verilmiştir. Nanofibriller katyonik yüke sahip olmalarına rağmen hamur üretim veya ağartma prosesinden gelen bir miktar anyonik yüke de sahip olabilirler (Horvath,A.E., 2006). KNFS 'nin daha büyük boyuta sahip olmasına, katyonik yük yoğunluğunun daha düşük ve yapının anfoterik olmasından dolayı hücre duvarında parçalanmaya yetecek kadar bir itme kuvveti oluşmamasının neden olduğu düşünülebilir. KNFS 'nin yük yoğunluğu 0.67 meq/g olarak tespit edilmiştir. Bununla birlikte nanokristal selülozun GTMAC ile modifikasyonunda, su konsantrasyonuna bağlı olarak 2 meq/g yük yoğunluğuna ulaşıldığı kaydedilmiştir. Bu yük yoğunluğuna yarı kuru modifikasyon olarak adlandırılan % 20-30 konsantrasyona sahip süspansiyonla ulaşılmıştır (Zaman vd., 2012). Çalışmamızdaki kritik nokta ise katyonikleştirmenin ne zaman yapılması gerektiğidir. Bunun için homojenizasyondan önce ya da sonra katyonikleştirme yapılması değerlendirilmiştir. Modifikasyon homojenizasyondan önce gerçekleştirildiğinde, yük yoğunluğu 0,56 meq/g bulunmuştur. Fakat hafif bir homojenizasyonun ardından yük yoğunluğu 0,67 meq/g'a çıktığı tespit edilmiştir. Bu artışın sebepleri, yüzey alanının artması ve böylece daha fazla hidroksil gruplarının artmasıdır. Nanofibril selülozun katyonik yükünü arttırmak için daha fazla çalışma yapılacaktır. Bu artış daha küçük boyuta ve daha yüksek yük yoğunluğuna eriştikten sonra elde edilebilir.



Şekil 39. KNFS'un silikon oksit yüzeyi üzerindeki AKM görüntüsü

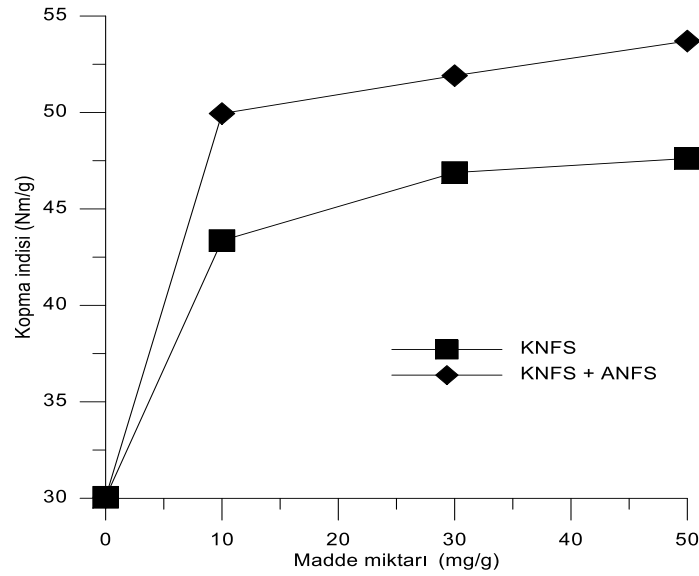
3.2. Fibrillendirilmiş Selülozların Kağıt Üretiminde Kullanımı

Bu çalışmalar iki grup altında gerçekleştirilmiştir. Birinci grup çalışmalarında KNFS ve ANFS'nin kağıdın kuru sağlamlığına verdiği katkı incelenmiştir. İkinci grupta ise AMFS temizlik kağıdı üretimi esas alınarak PAE ile birlikte kullanılarak KMS ile karşılaştırılmıştır.

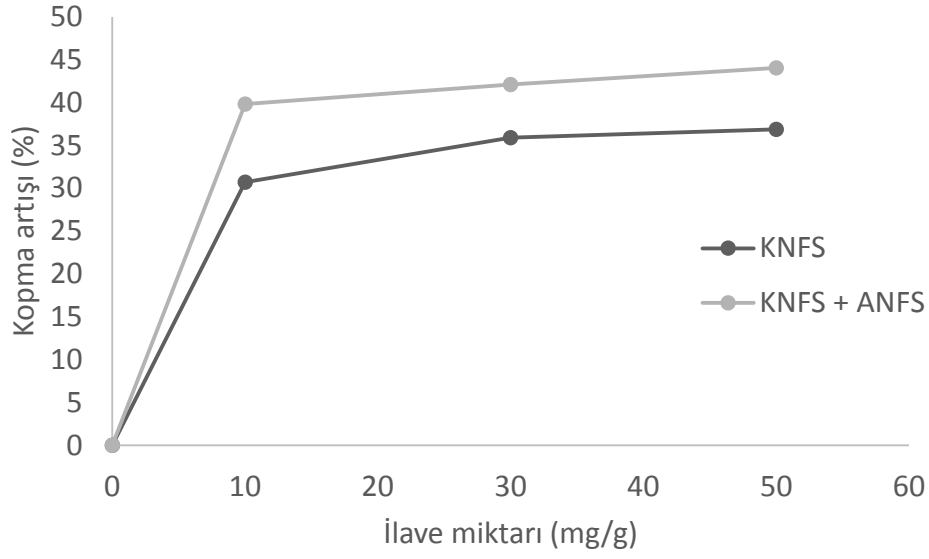
3.2.1. KNFS/ANFS Sistemi ile Kağıt Üretimi

Kağıt üretimi öncesi KNFS'nin tek olarak ve yarı yarıya ANFS ile birlikte ilavesiyle kuru mukavemette ciddi artış gözlenmiştir. İlave miktarına bağlı olarak kuru kopma indisinde meydana gelen değişim Şekil 40'de verilmiştir. Ayrıca, Şekil 41'de elde edilen değerlerden hesaplanan kopma artış yüzdesi yer almaktadır. Grafikten de görüleceği üzere 10 mg/g (%1) KNFS ilavesi ile %30'luk bir artış gözlenmiş olup bu değer KNFS+ANFS uygulamasıyla %40 seviyelerine çıkmıştır. Bu noktadan sonra, mukavemet artışında çok az bir değişim olmuştur. Kağıt sağlamlığında gerçekleşen artışın lif-lif temas noktasının yüzeye tutunan kimyasallarla artması böylece bu noktalarda daha fazla bağ ile kağıt yapısının güçlenmesinden kaynaklanmaktadır (Ondaral, 2012). Nanofibril selülozların lif

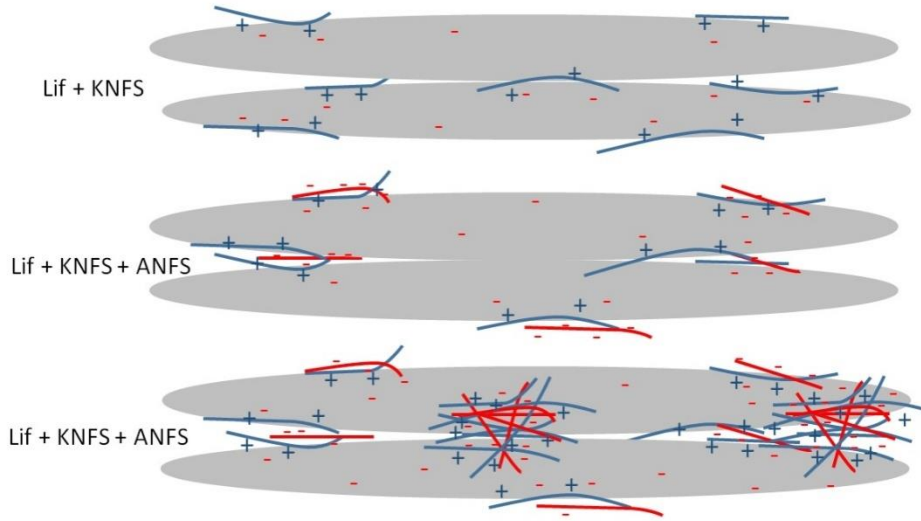
süspansiyonuna verilmesi ile gerçekleşmesi beklenen etkileşim Şekil 42’de şematik olarak verilmiştir. Lif süspansiyonun sadece KNFS ilavesi edildiği durumda lif üzerine tek tek KNFS adsorplanacaktır. Diğer taraftan, KNFS ile birlikte ANFS ilave edilmesi durumunda ise önce ilave edilen katyonik materyal üzerine anyonik materyal geleceği ve lif-lif temas noktasında daha fazla materyal olacağı düşünülebilir. Ayrıca, şekilde verilen ikinci durumda oluşma olasılığı çok yüksektir. İlave edilen KNFS ile ANFS’ nin kümelenerek kompleks oluşturması ve bu yapının liflerin arasında bulunarak lif-lif bağlantısını daha fazla artmasına neden olabileceği düşünülebilir.



Şekil 40. KNFS ve KNFS/ANFS ilavesi ile kağıdın kopma indisindeki değişim



Şekil 41. KNFS ve KNFS/AMFS ilavesi ile kağıdın kopma mukavemetindeki yüzdesel değişim

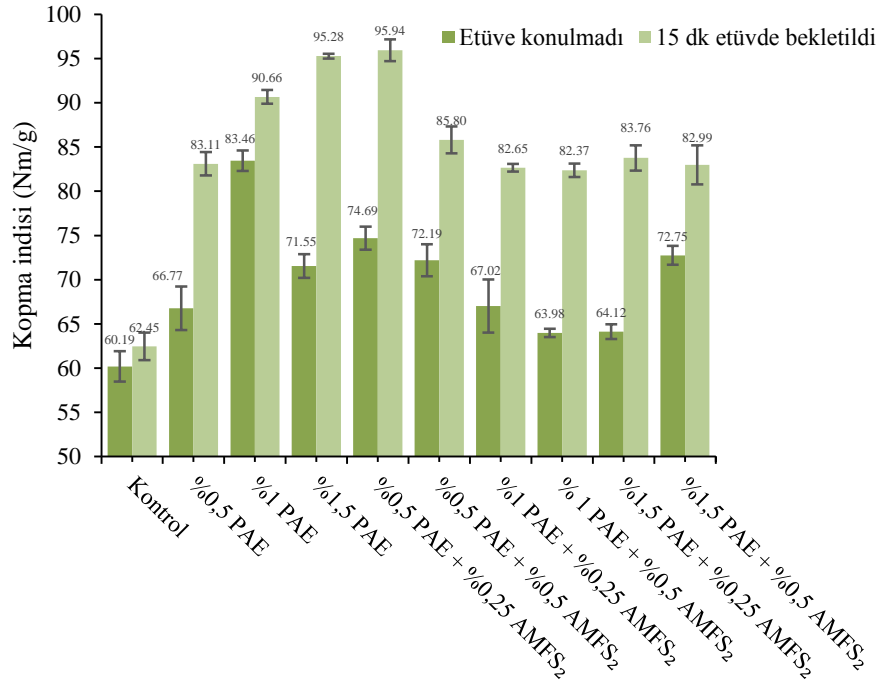


Şekil 42. Lif süspansiyonuna KNFS ve KNFS/ANFS ilavesi ile gerçekleşmesi beklenen adsorpsiyon mekanizmaları

3.2.2. PAE/AMFS ve PAE/KMSSistemleri ile Kağıt Üretimi

Üretilen AMFS' ler temizlik kağıtlarının üretiminde ıslak sağlamlık kimyasalı olarak uygulanan PAE ile birlikte kullanılarak kağıdın hem ıslak sağlamlığındaki hem de kuru sağlamlığındaki değişimler incelenmiştir. Temizlik kağıtlarında ıslak sağlamlık kimyasalı olarak kullanılan PAE, en çok kullanılan kimyasalların başında gelmektedir. Aşağıda

verilen Şekil 43’de kimyasalların ilavesinden sonra gerçekleşen kuru sağlamlık değişimleri gösterilmektedir. Üretilen kağıtların bir kısmı 15 dakika etüvde bekletilerek ilave edilen kimyasalın kağıt sağlamlığına katkısı incelenmiştir.

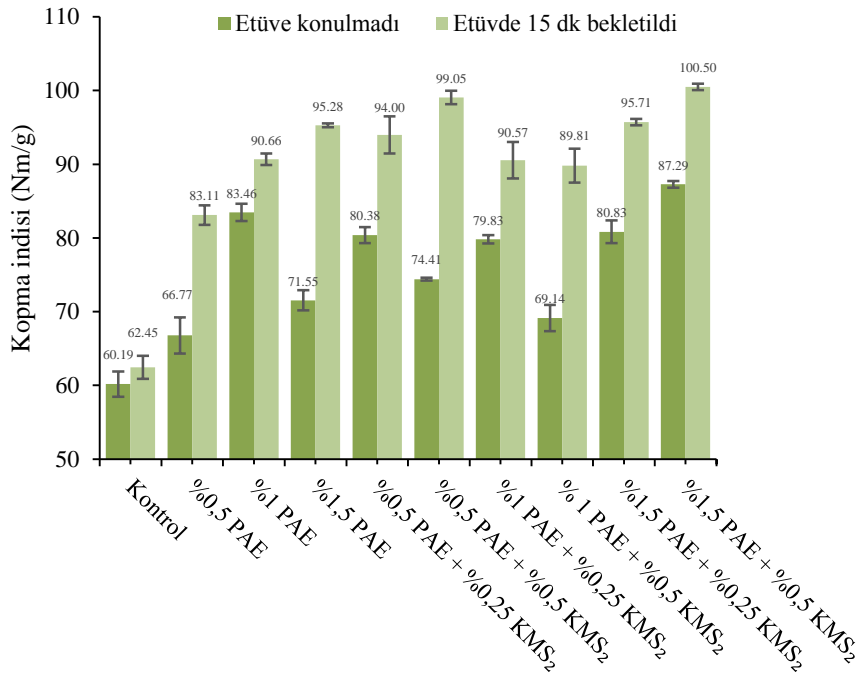


Şekil 43. PAE/AMFS ilavesiyle kağıdın kuru sağlamlığındaki değişimler

Grafikte görüldüğü üzere, etüvlu kağıtların kopma indisi (Nm/g) etüvsüz kağıtlara göre daha fazla olduğu görülmektedir. Sadece katyonik ilave edildiği kağıt uygulamasında, etüv içerisinde ısı işlem yapılması durumunda kuru sağlamlığın daha fazla arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum PAE'nin ısı işlemle birlikte serbest amin gruplarının da bağ yaparak kağıdı daha fazla sağlamlaştırmasından kaynaklanmaktadır (Obakata vd., 2005). PAE'nin kağıda sağladığı bu katkı %1,5 ilavesinde etüvsüz uygulamalarda terse dönmüştür. Bu konsantrasyonda artan PAE'nin kırıntı liflerle olan reaksiyonunun etkili olduğu düşünülmektedir. %0,5 PAE miktarının sabit tutulduğu NFS miktarının artırıldığı uygulamalarda NFS miktarının artmasıyla etüvlu ve etüvsüz kağıtlarda kopma indisi azalmıştır. %1 PAE miktarının sabit tutulduğu NFS miktarının artırıldığı kağıtlarda da aynı durum gözlenmektedir ancak %1,5 PAE miktarının sabit tutulduğu NFS miktarının

arttırıldığı etüvsüz kağıtlarda kopma indisinde artış gözlemlenirken, etüvlü kağıtlarda ciddi bir değişim olmamıştır.

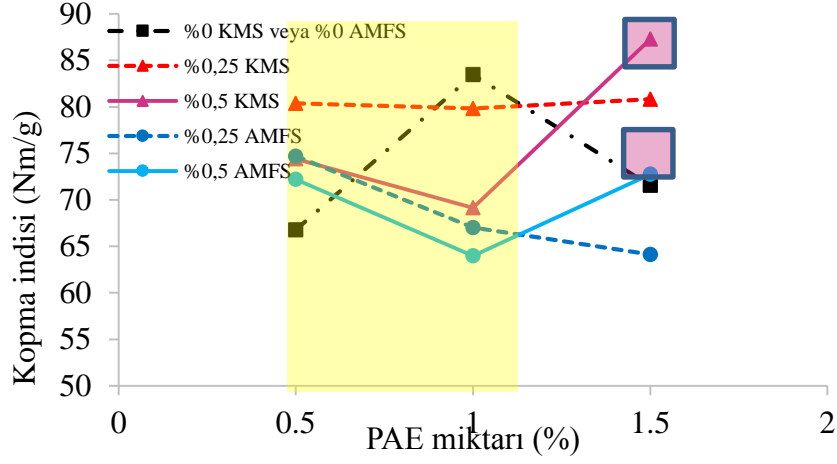
Araştırmanın temel amacı temizlik kağıdı üretiminde KMS alternatif olarak fibrillendirilmiş böylece spesifik yüzey alanı artırılmış mikroliflerin kullanımını araştırmak üzerine kurulmuştur. Aşağıdaki Şekil 44’de PAE/KMS sistemi ile üretilen kağıtların kuru kopma mukavemetlerindeki değişim verilmiştir. Şekilde verilen değerler incelendiğinde %0.5 ve %1 PAE ilavelerinde artan KMS miktarı ile birlikte kuru kopma mukavemetinde azalma görülmüştür. Diğer taraftan %1.5 konsantrasyonda PAE ilavesinde artan KMS ile kuru kopma mukavemeti artmıştır. Bu eğilim NFS sistemi ile benzerlik gösterdiği görülmektedir.



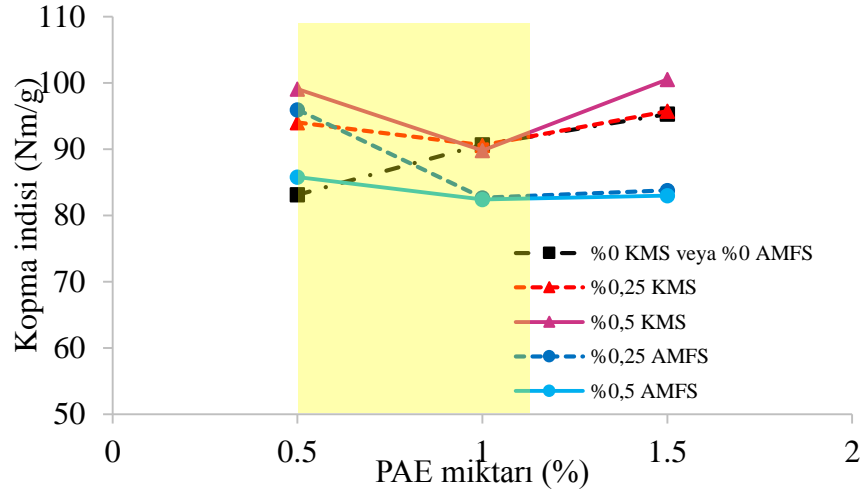
Şekil 44. PAE/KMS ilavesiyle kağıdın kuru sağlamlığındaki değişimler

Temizlik kağıtlarının üretiminde KMS ilavesi ile PAE'nin etkisinin artırıldığı uygulamalar söz konusudur. Bu nedenle AMFS ve KMS karşılaştırmalı ele alınmıştır. Önceki grafiklerde detaylı olarak verilen değerler kullanılarak AMFS ve KMS detaylı karşılaştırması için aşağıdaki grafikler hazırlanmıştır (Şekil 45 ve 46). Bu grafiklerde anyonik materyalin sabit alınarak farklı oranlarda PAE ilavesi ele alınmıştır. Anyonik

materyal %0, 0.25 ve 0.5 oranlarında; PAE ise %0.5, 1 ve 1.5 oranlarında ilave edilmiştir. Lif süspansiyonuna ilk ilave edilen katyonik PAE'dir. Ardından AMFS ya da KMS ilave edilmiştir.



Şekil 45. Isıl işlem görmemiş kağıtlarda AMFS ve KMS'nin kuru sağlamlık açısından karşılaştırması



Şekil 46. Isıl işlem görmüş kağıtlarda AMFS ve KMS'nin kuru sağlamlık açısından karşılaştırması

Kimyasal madde ilave edilmemiş kağıtların ısıl işlem öncesi ve sonrası kuru kopma mukavemetleri sırasıyla 60 Nm/g ve 65 Nm/g'dır. Yukarıdaki her iki grafik incelendiğinde kontrol kağıdına göre ciddi artışların olduğu görülmektedir. Kompa

mukavemetinin gelişmesinde bir çok faktör rol oynamaktadır. Bunlardan en önemlileri lif-lif bağlantı noktalarının genişlemesi ve buradaki bağ sayılarının artması (özellikle hidrojen bağı), liflerin mekanik olarak kilitlenmesi, polimerlerle liflerin birbirine bağlanmasıdır (Ondaral, 2012) Yapılan çalışmada, birbirlerinden farklı kimyasallar kullanıldığı için farklı mekanizmalar iç içe geçmiş durumdadır. Konuya açıklık getirmek için bu mekanizmalar hakkında kısa bilgi vermek faydalı olacaktır. Selülozdan üretilen AMFS ve KMS temel olarak glikoz birimlerine sahip olup özellikle 6 nolu karbondaki karboksil gruplarına sahiptir. Diğer 5 karbondan, 2 ve 3 nolu karbonlarda hidroksil grupları mevcuttur. Ancak TEMPO oksidasyonunda 2 ve 3 nolu karbonlarda az da olsa aldehit grubunun oluştuğunda kaydedilmiştir (Saito vd., 2011). Bununla birlikte, bu maddeler yapısal olarak birbirlerinden farklıdır. KMS için selülozun molekül yapısından bahsedilirken AMFS için selüloz moleküllerinin bir araya gelerek oluşturduğu 40 nm skalasında boyuta sahip çözünmez bir yapı söz konusudur. AMFS farklı uzunluklara sahip olup AKM görüntülerinden ortalama 250-500 nm kabul edilebilir. KMS'lerin ise genişliğini glukoz biriminin genişliği olarak ele aldığımızda 0.5 nm civarı kabul edebiliriz. Uzunluğu ise molekül ağırlığı ile orantılı şekilde değişecektir. Ortalama 250.000 g/mol molekül ağırlığına sahip bir KMS'nin uzunluğu ortalama 800 nm civarındadır (Hafizoğlu ve Deniz, 2012). Uzunluk açısından benzer skalada bulunan bu iki malzeme genişlik dikkate alındığında ise aralarında yaklaşık 100 kat olduğu hesaplanabilir. Hem selüloz moleküllerinin bağlanması hem de daha kalın yapısıyla AMFS oldukça sert yapıda iken KMS'nin daha esnek yapıda sarmal konfigürasyon göstermesi muhtemeldir. Diğer bir farklılık ise yük yoğunluklarıdır. KMS yaklaşık -6.2 meq/g AMFS ise yaklaşık 1,23 meq/g yüke sahiptir.

Yapısal farklılıklarından dolayı bu iki maddenin hem kağıdın kuru sağlamlığına etkisi hem de PAE ile etkileşimleri farklı olduğunun düşünülmesi mantıklı olacaktır. Lif süspansiyonuna ilk önce ilave edilen PAE spesifik yüzey alanı büyük olan kırıntı materyale daha fazla adsorplanacaktır. Bununla birlikte büyük boyutlu lifler üzerine de adsorpsiyon gerçekleşecektir. Katyonikleşen bu lifsel materyalin anyonik AMFS ya da KMS ile birbirlerine tutundurulması hedeflenmiştir. Ancak literatürde, özellikle yüksek PAE retansiyonunun istendiği durumlarda KMS'un önce ilave edildiği uygulamalar da söz konusudur. Bu uygulamalarda, PAE ve KMS kompleks oluşumunun PAE retansiyonunun artırdığı söylenebilir. PAE'nin genel bilgiler kısmında verildiği üzere hem karboksil

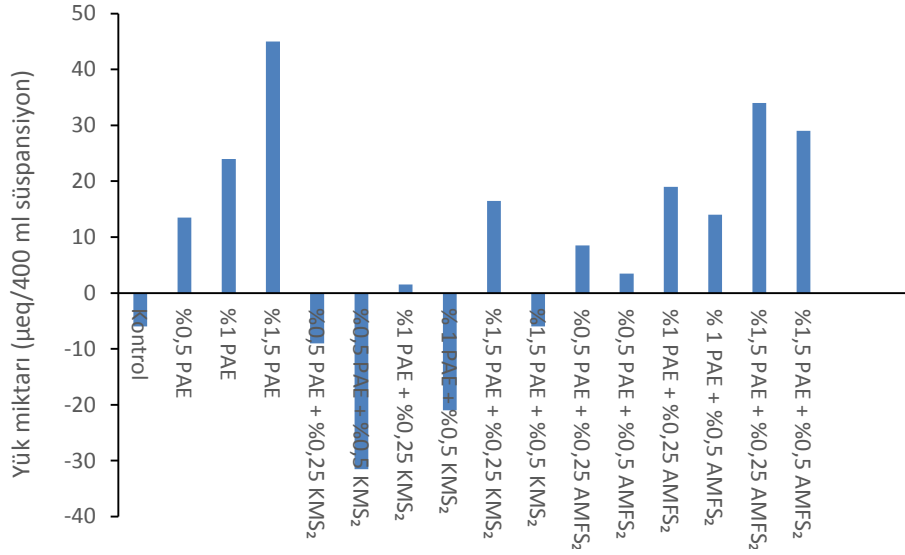
gruplarıyla hem de kendi arasında oluşturduğu kovalent bağlar ile kağıt bünyesinde sağlam bir ağ oluşturma eğilimindedir (Ondaral, 2012) Bu duruma AMFS veya KMS’inde hidrojen bağlarıyla katkı sağladığı açık bir kabuldür.

Şekil 45 ve 46’da ısı işlem görmemiş ve görmüş kağıtların kuru kopma indisleri verilmiştir. Her iki şekilde %0.5 PAE ilavesinde hem KMS hem de AMFS PAE’nin tek başına ilave edildiği durumdan daha etkili oldukları görülmektedir. PAE’nin tek başına %1 ilavesi durumunda ise ısı işlem görmemiş kağıtlarda daha etkili olduğu sonucu ortaya çıkmıştır. Bu noktada artan KMS ve AMFS’nin tüm kağıtların kuru sağlamlığında bir azalma meydana getirdiği açıktır. Kağıt üretiminde kullanılan kağıtların, temizlik kağıt üretimini temsili açısından 35 °SR’ne kadar dövüldüğünü dikkate alınırca süspansiyon içerisinde kırıntı materyalin de varlığından söz etmek doğru olacaktır. PAE’nin artması AMFS ve KMS ile reaksiyonuna ilaveten liflerle olan sağlam yapının azalmasına ve PAE retansiyonunda bir azalmanın bu duruma neden olabileceği düşünülebilir. Ancak tez kapsamında retansiyonla ilgili çalışmalar yapılmamıştır.

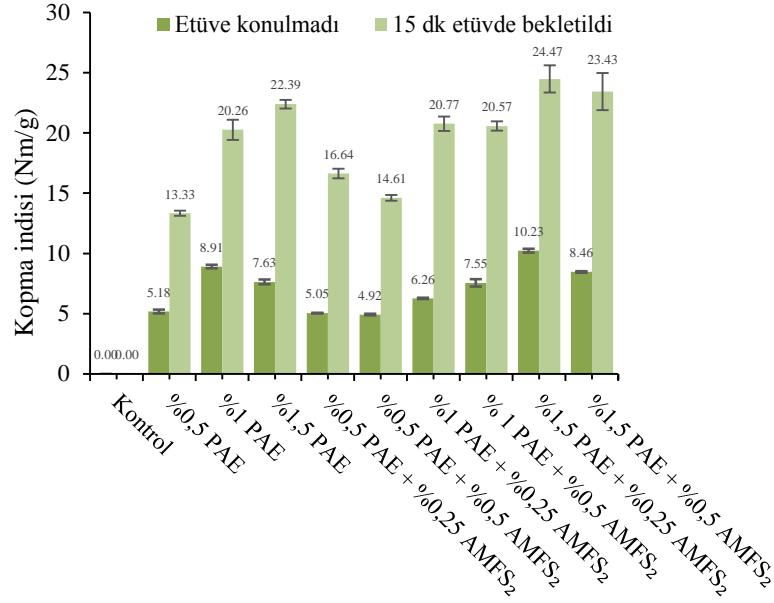
Ağartılmış yumuşak odun Kraft hamurunun yaklaşık yük yoğunluğu 3 µeq/g olarak kabul edilirse (Horvath, 2006) ilave edilen kimyasalların su içerisinde yaratacağı yük miktarı hesaplanmış ve oluşan kuru kopma indisleri ile birlikte Şekil 47’de verilmiştir. Grafikte %1 PAE ilavesine geçişte AMFS ilavelerinde daha yüksek katyonikliğin olduğu görülmektedir. Bu açıdan bakıldığı zaman tutunma katyonik yük fazlalığından azalmış olması mantıklı olmaktadır. Diğer taraftan, KMS uygulamasında ise artan PAE miktarı zaten mevcut olan negatifliği azalttığı görülmektedir. Bu durumda elektrostatik olarak kırıntı materyalin kağıt içerisinde kalmasını artırması gerekmektedir. Ancak, burada kırıntı tutunumuna ilaveten eksi ve artı yüklerin eşleşmesinden bahsetmek doğru olacaktır. KMS-PAE eşleşmesinde bu kompleksin kağıt üretimi sırasında süzülerek azaldığı düşünülebilir. Aynı durum AMFS-PAE eşleşmesi için de söz konusudur.

PAE ilavesinin %1.5 seviyesine çıkmasıyla durum daha da farklı olmuştur. PAE’nin tek başına ilave edildiği kağıtların etüvde bekletilmeyen kağıtlarda mukavamette bir azalma meydana gelmiştir. Isıl işlem görmüşlerde ise bir miktar artış gözlenmiştir. Bu durum PAE’nin AZED gruplarının kırıntı materyalin karboksil gruplarıyla daha fazla etkileşime girdiğinin kanıtıdır. Kağıt sağlamlığının oluşturulmasında lif-lif bağı lif-kırıntı bağından daha fazla önemlidir. Isıl işlemle birlikte, kırıntı liflere tutunan PAE’nin de kağıt içerisindeki bağlanmaya yardım ettiği düşünülmektedir.

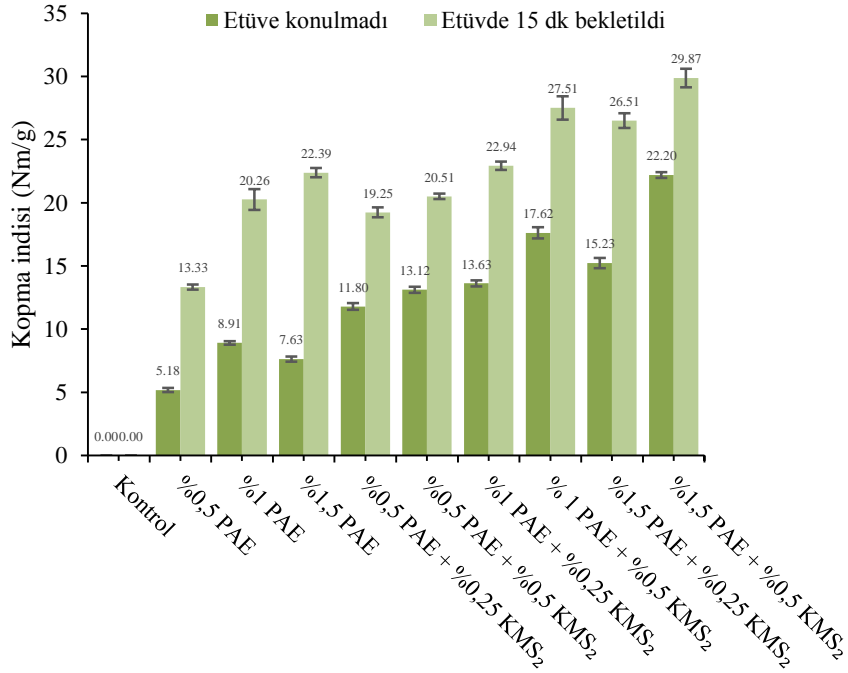
Şekil 45 ve 46’da verildiği üzere %1.5 PAE oranında artan KMS veya AMFS ilavelerinde kopmanın artışı görülmektedir. Bu durum, ilave edilen KMS ve AMFS’un miktarının artması ile kağıt içerisinde daha fazla tutunmasından kaynaklanmaktadır. Lif süspansiyonuna ilave edilen PAE önce liflere tutunmuş ardından ilave edilen anyonik materyal hem lifler üzerindeki PAE’lere ve tutunmayan PAE’ler arasında kompleks oluşturarak liflere tutunduğu daha önce KNFS/AMFS uygulamasında verilmiştir. Ancak kompleks miktarı liflere tutunmayan PAE miktarıyla orantılı olup, artan PAE miktarıyla artması beklenmektedir.



Şekil 47. Hamur süspansiyonuna ilave edilen madde miktarı ve türüne bağlı olarak hesaplan yük miktarı



Şekil 48. PAE/AMFS ilavesiyle kâğıdın ıslak sağlamlığındaki değişimler



Şekil 49. PAE/AMFS ilavesiyle kâğıdın ıslak sağlamlığındaki değişimler

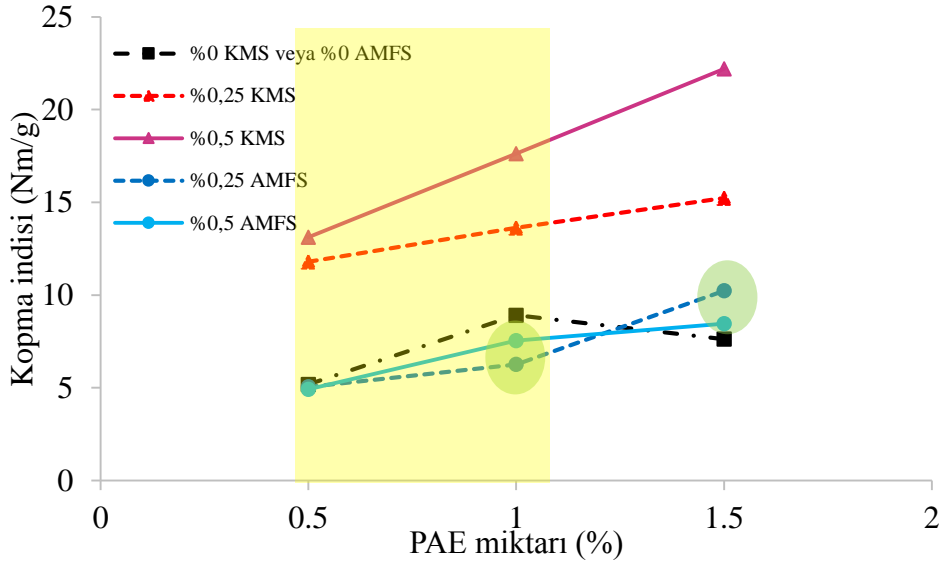
Şekil 48 ve 49’da bu iki kimyasalın ilavesiyle kâğıdın ıslak sağlamlığındaki değişimleri verilmiştir. Sadece katyonik kimyasalın eklendiği tek tabakalı kâğıt uygulamasında, etüvlü kâğıtların kopma indisinde lineer bir artış gözlemlenirken, ısıl işlem

görmemiş kağıtlarda %1,5 PAE ilavesinde kopma indisinde azalma meydana gelmiştir. %0,5 PAE miktarının sabit tutulduğu NFS miktarının artırıldığı çift tabakalı kağıtlarda NFS miktarının artmasıyla etüvlü ve etüvsüz kağıtlarda kopma indisi azalmıştır. PAE miktarının %1’de sabit tutulduğu NFS miktarının arttırıldığı çift tabakalı etüvlü kağıtlarda kopma indisi hemen hemen sabit kalırken etüvsüzlerde ise az miktarda artış görülmüştür. %1,5 PAE miktarının sabit tutulduğu NFS miktarının arttırıldığı etüvlü ve etüvsüz kağıtlarda ise her iki kağıt türünde de kopma indisi azalmıştır. Kağıtların ıslak sağlamlık değerleri incelendiğinde ise hem KMS hem de PAE miktarının artması ile sağlamlık değerinin arttığı görülmektedir (Şekil 49).

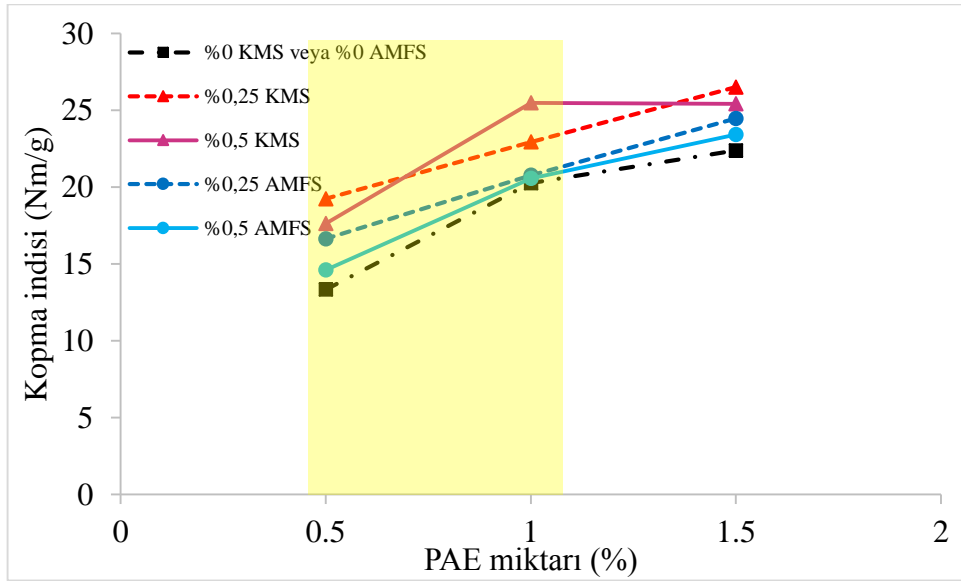
Aşağıda verilen Şekil 50 ve 51’de sırasıyla ısı işlem görmemiş ve görmüş kağıtların ıslak sağlamlık değerleri verilmiştir. Islak sağlamlık gelişiminde Genel Bilgiler kısmında verildiği üzere PAE’nin liflerin karboksil gruplarıyla oluşturduğu bağlanma çok önemlidir. Şekil 50 ve 51’ de görüldüğü üzere artan PAE miktarı kağıt ıslak sağlamlığında artışa neden olmuştur. Artan PAE miktarı lif-PAE-lif bağlanmasını artırarak bu durumu sağlamıştır. Diğer önemli sonuç ise AMFS’un KMS’ye göre daha az performans verdiğiidir. Bu durum iki nedenden dolayı ortaya çıkmış olabilir:

- Kâğıtta kalan PAE miktarının AMFS yük miktarından daha az olması
- Kağıtta kalan PAE’nin miktarı KMS ile yakın olsa bile lif yerine kırıntı lif ve AMFS’ye tutunan miktarın fazla olması

Isıl işlem olmadan ortaya çıkan bu farkın ısı işlem ile azalması ikinci yorumun doğruluğunu kanıtlayıcı yöndedir. Isıl işleme birlikte PAE amin gruplarının hem moleküldeki diğer aminlerle hem de komşu PAE’nin gruplarıyla ve liflerle bağ yapması ile kağıt yapısı daha fazla güçlenmiştir. Sonuçta KMS ile daha fazla PAE tutunsa da ısı işlem sonuçları bu farkın daha az olduğunu göstermektedir.



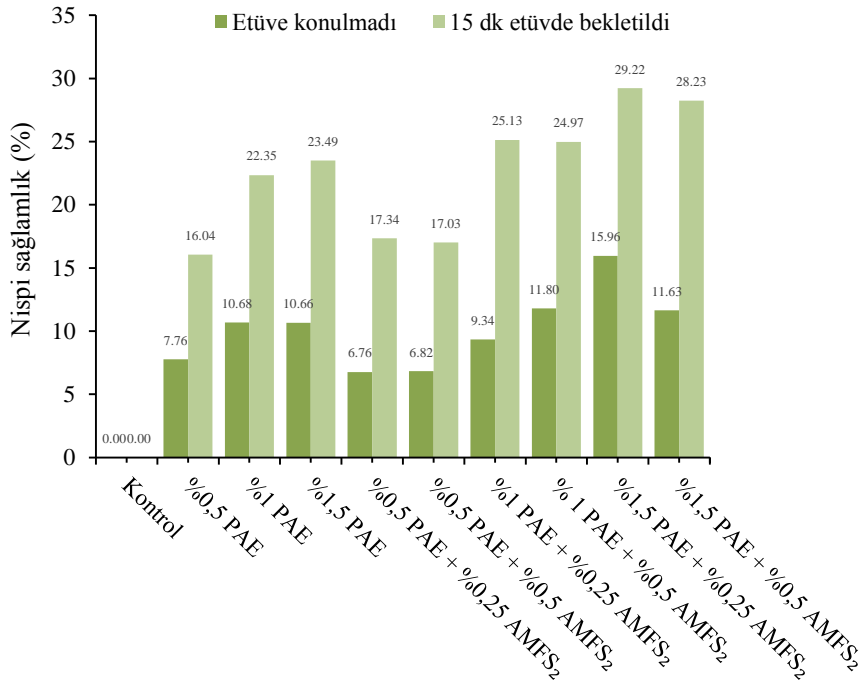
Şekil 50. Isıl işlem görmemiş kağıtlarda AMFS ve KMS'nin ıslak sağlamlık açısından karşılaştırması



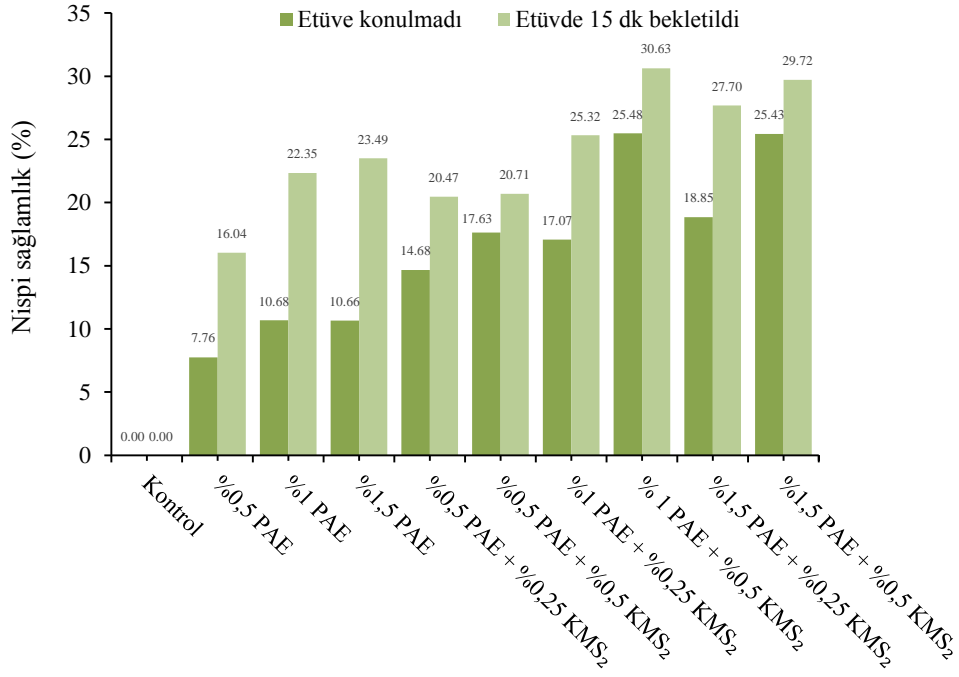
Şekil 51. Isıl işlem görmüş kağıtlarda AMFS ve KMS'nin ıslak sağlamlık açısından karşılaştırması

Kağıt sanayisinde nispi ıslaklık sağlamlığının %10-15 den fazla olması durumunda kağıdın ıslak sağlamlık özelliğinden bahsedilmektedir. Gerçekleştirilen çalışmanın sonuçları incelendiğinde ıslık işlem görmüş bir başka ifadeyle ilave edilen PAE'nin daha

fazla bağlanmasını sağlandığı durumlarda %10'nun üzerinde %30'lara ulaştığı görülmektedir. Şekil 52 ve 53'deki grafiği incelediğimizde etüvlü kağıtların nispi sağlamlık değeri etüvsüzlere göre daha fazla olduğu, PAE kimyasalının eklendiği tek tabakalı kağıtlarda nispi sağlamlığın arttığı gözlemlenmektedir. %0,5 PAE miktarının sabit tutulduğu NFS miktarının artırıldığı kağıtlarda nispi sağlamlık değerinin etüvlü ve etüvsüz kağıtlarda neredeyse sabit kaldığı, %1 PAE miktarının sabit tutulduğu NFS miktarının arttırıldığı çift tabakalı etüvlü kağıtlarda nispi değer hemen hemen sabit kalırken etüvsüzlerde ise az miktarda olsa artmıştır. %1,5 PAE miktarının sabit tutulduğu NFS miktarının arttırıldığı etüvlü ve etüvsüz kağıtlarda ise her iki kağıt türünde de nispi sağlamlık değeri azalmıştır.

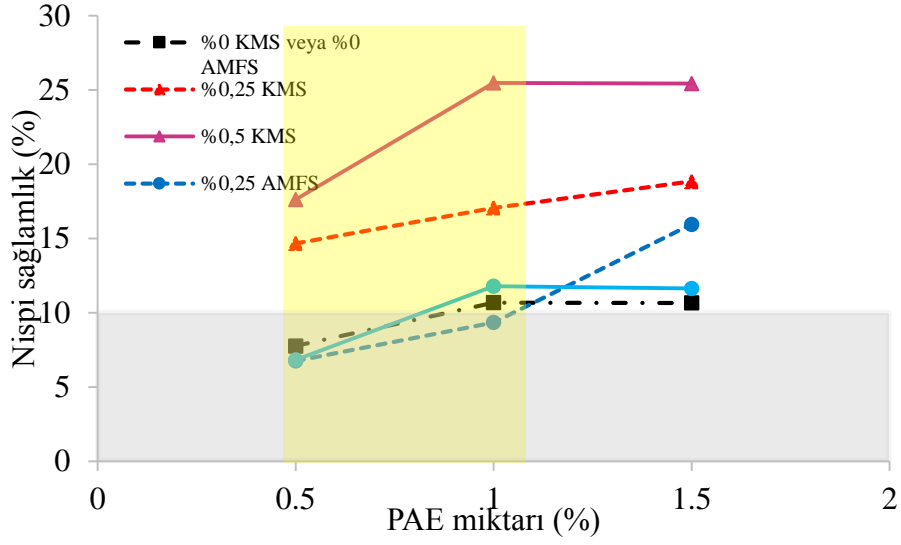


Şekil 52. PAE/AMFS ilavesiyle kağıdın nispi sağlamlığındaki değişimler

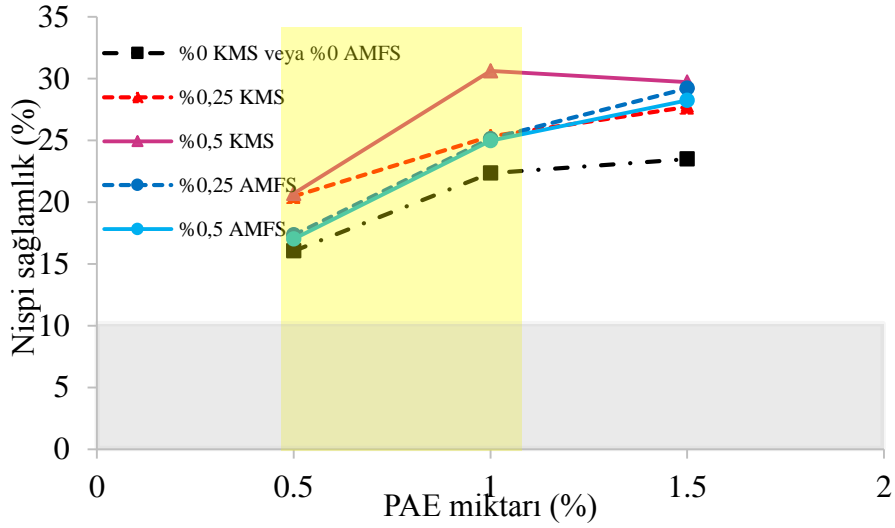


Şekil 53. PAE/KMS ilavesiyle kağıdın nispi sağlamlığındaki değişimler

Bununla birlikte, Şekil 54 ve 55 te verilen kağıtların nispi sağlamlık değerleri incelendiğin de hem etüve bekletilmiş hem de bekletilmemiş kağıtlarda %1 PAE ilavesinde sağlamlıkta artışın olduğu görölmektedir. Nispi ıslak sağlamlık değerlerinin etüve bekletilmiş kağıtlarda %20'nin üzerindedir. Islak sağlamlığın kuru sağlamlığa oranı olan bu değerin KMS-PAE uygulamasında daha fazla olduğu açıkça görölmektedir. Isıl işlemden ise bu farkın azaldığı hatta %1 PAE uygulamasında %0.25 KMS ilavesinin yakalandığı görölmektedir.



Şekil 54. Isıl işlem görmemiş kağıtlarda nispi sağlamlık

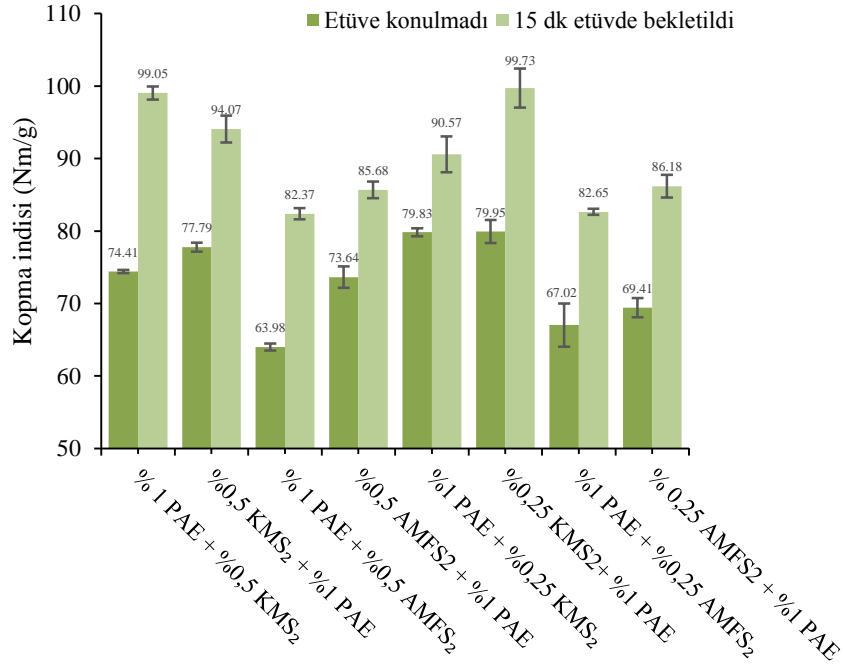


Şekil 55. Isıl işlem görmemiş kağıtlarda nispi sağlamlık

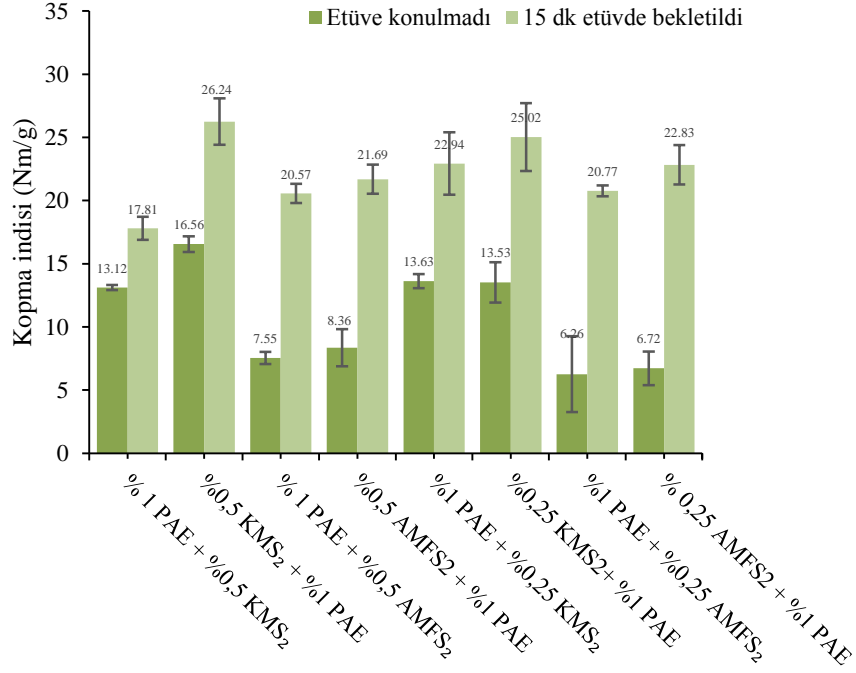
Temizlik kağıtlarındaki PAE uygulaması %0.5-1 olduğu dikkate alınırsa grafiklerdeki sarı bölgelere daha dikkatli bakılabilir. Isıl işlemle birlikte değerlendirme yapılması polimerin maksimum performansını ifade ettiği için daha önemli olmaktadır. Bu açıdan değerlendirme yapıldığında tez çalışmalarından elde edilen sonuçlarda AMFS'nin PAE ile birlikte özellikle kullanılabileceği ortaya çıkmıştır.

3.2.3. Kimyasalların İlave Sıralarının Kâğıt Sağlamlığına Etkisi

Kağıt üretimi öncesi hamur süspansiyonuna önce katyonik ardından anyonik materyallerin verildiği çalışmalara ait sonuçlar yukarıda verilmişti. Bu çalışmalardan farklı olarak hamur süspansiyonuna önce anyonik materyalin (NFS ya da KMS) ardından katyonik PAE verilerek sistemin performansı değerlendirilmiştir. Aşağıdaki grafikte kuru mukavemetteki değişimler incelendiğinde anyonik materyalin katyonikten önce verildiği kağıtlarında daha sağlam oldukları görülmektedir. Şekil 56 incelendiğinde kuru sağlamlık değerlerinde görülen değişim benzer şekilde ıslak sağlamlıkta da ortaya çıkmıştır.

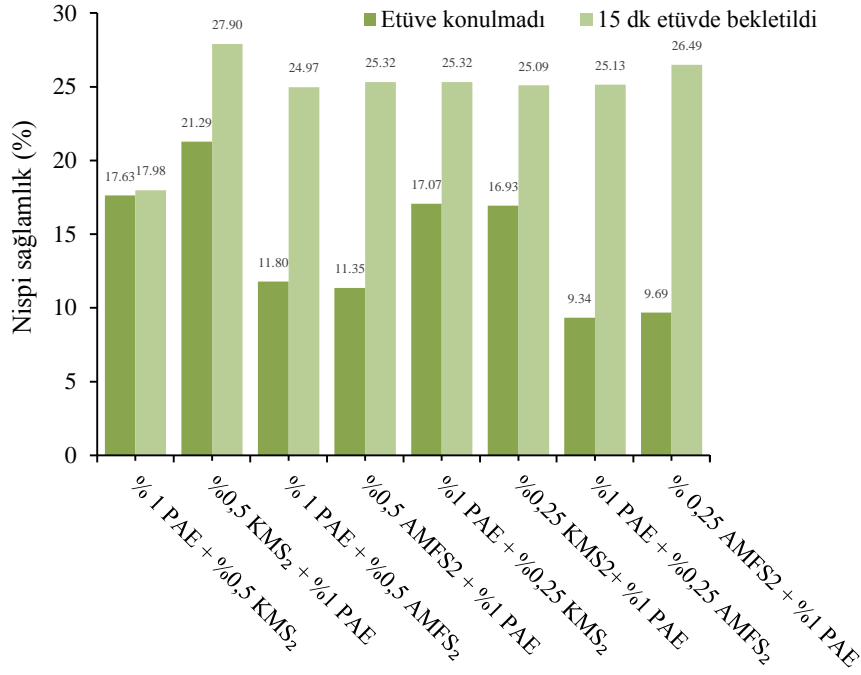


Şekil 56. İlave sırasının değişimi ile kağıtların kuru kopma mukavemetleri



Şekil 57. İlave sırasının değişimi ile kağıtların ıslak kopma mukavemetleri

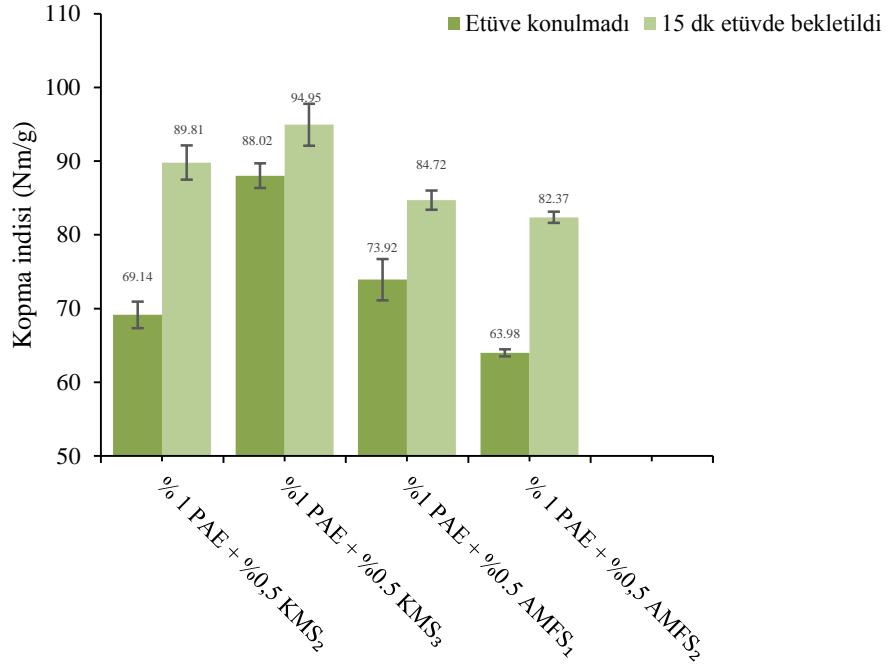
İlave sırasının değişimi ile gerçekleşen nispi sağlamlık yüzdesi aşağıdaki Şekil 58’de verilmiştir. Şekil incelendiğinde sadece PAE/KMS sisteminin %0.5 oranında kullanıldığı çalışmalarda bir fark gözlenmemiş olup diğer üretimlerde hem ısıtma işlemi uygulandığı hem de uygulanmadığı durumlarda ciddi bir farklılık göze çarpmamıştır. Bir diğer önemli bulgu ise etüve konmayan örnekler arasında bir fark varken etüv işlemi ile bu farkın ortadan kalkmasıdır.



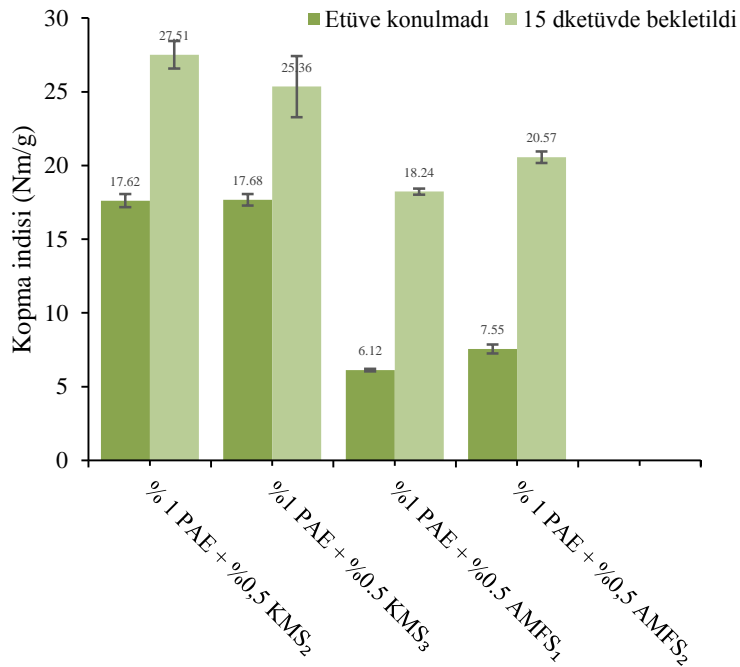
Şekil 58. İlave sırasının değişimi ile kağıtların nispi sağlamlık değerleri

3.2.4.Farklı Özellikte KMS ve AMFS İlavesiyle Kağıt Sağlamlığındaki Değişim

Kullanılan AMFS₂'den farklı olarak düşük NaClO miktarıyla (2.5 mmol /g) üretilmiş fibrilselülozun kullanılarak kağıtların kopma mukavemeti incelenmiştir. AMFS₁ olarak belirtilen bu selülozun daha az miktarda karboksil oranına sahip olduğu kondüktometrik titrasyonla belirlenmiştir. AMFS₁'in karboksil miktarı 1,03 mmol/g iken AMFS₂'nin ise 1,23 mmol/g'dır. Aşağıdaki grafik (Şekil 59) incelendiğinde düşük karboksil oranı ve daha az fibrillenmiş AMFS₁'in kuru sağlamlıkta daha etkili olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, ıslak sağlamlık değerleri incelendiği zaman etkinin terse döndüğü bir sonraki Şekil 60'de görülmektedir (Şekil 60). Orta molekül ağırlığına sahip KMS₂ (250.000 g/mol) yerine daha yüksek molekül ağırlığına sahip KMS₃ (750.000 g/mol) kullanılarak benzer testler yapılmıştır. Kuru sağlamlıkta artış görülmesine rağmen ıslak sağlamlıkta yaklaşık aynı etki gözlenmiştir.

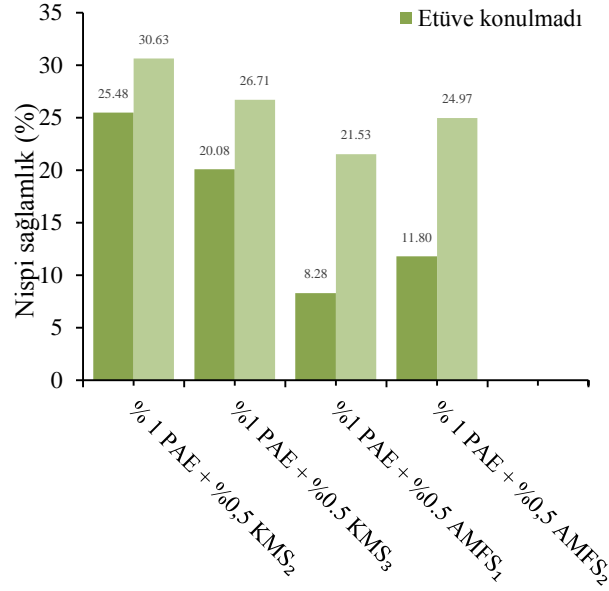


Şekil 59. Anyonik materyaldeki farklılığın kuru mukavemete etkisi



Şekil 60. Anyonik materyaldeki farklılığın ıslak mukavemete etkisi
Nispi sağlamlık yüzdesinin verildiği Şekil 61 incelendiğinde AMFS₁'in AMFS₂'ye göre daha az performans gösterdiği görülmektedir. Her iki materyalde de ısıtım sonrası

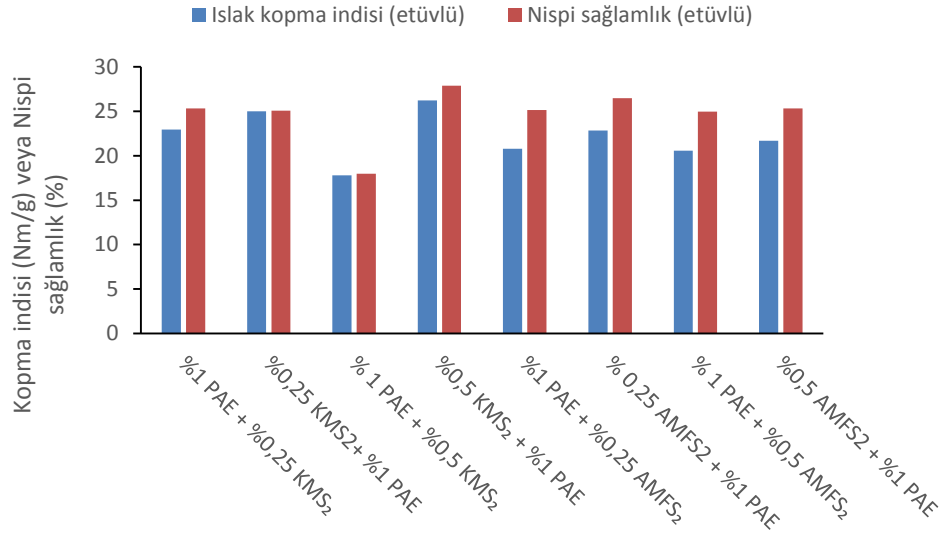
%20'nin üzerinde nispi sağlamlık elde edilmiştir. Bununla birlikte, KMS'nin yüksek molekül ağırlığına sahip olmasının nispi sağlamlıkta azalma meydana getirdiği görülmektedir. KMS ilavelerinde hem ısıtılmış hem de işlemlenmiş kağıtlarda nispi sağlamlık değeri %20'nin üzerindedir.



Şekil 61. Anyonik materyaldeki farklılığın nispi sağlamlığa etkisi

Önceki kısımlarda verildiği üzere genel olarak anyonik materyalin (KMS veya AMFS) hamur süspansiyonuna daha önce verilmesi ile daha yüksek kopma indisi elde edilmiştir. Bu durum hem kuru hem de ıslak sağlamlıkta kendini göstermiştir. Anyonik materyalin daha önce ilave edilmesi süspansiyon içerisinde fazla miktarda anyonik materyalin bulunması anlamı taşımaktadır. İlave edilen katyonik PAE bu materyallerle kompleks oluşturarak daha önce belirtildiği üzere lif-lif bağlantısına ve PAE-PAE çapraz bağlanmasına pozitif katkı sağlamıştır.

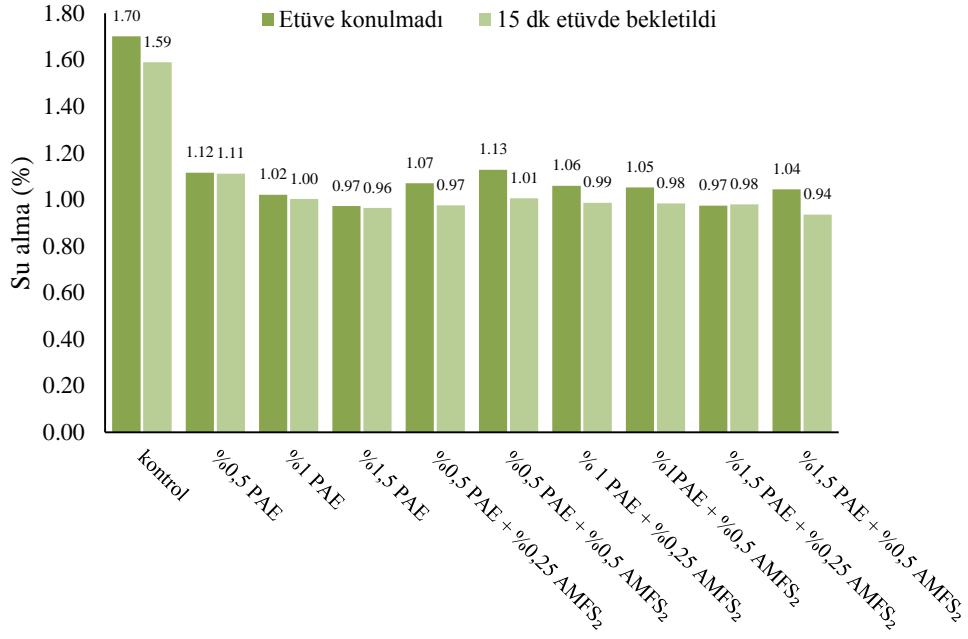
Bu ilave sırasına literatürde yer verilmiş olsa da tez kapsamında önce katyonik PAE ilave edilerek sonradan ilave edilen anyonik materyalin etkileşimi üzerinde durulmuştur. Aşağıdaki grafikte etüvde 15 dk bekletilme sonrası kağıtların ıslak kopma mukavemetleri ve nispi sağlamlıkları verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere ısıtılmış işlem sonrası AMFS ilavelerinde elde edilen performansın KMS ilavelerine kıyasla rekabet edebilir düzeyde olduğu görülmektedir.



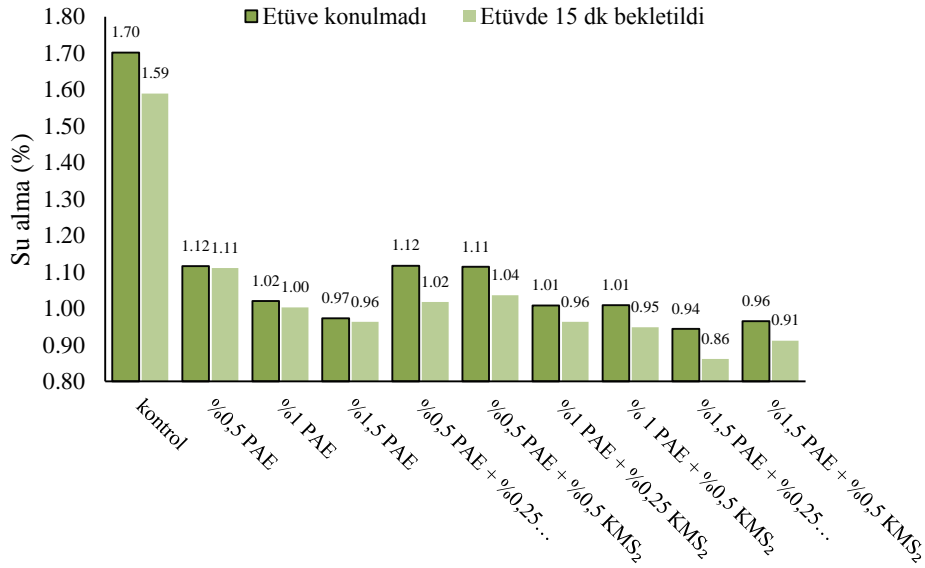
Şekil 62. İlave sırasında değişikliğin kağıtların ıslak kopma mukavemetleri ve nispi sağlamlıklarına etkisi

3.2.5. Kağıtların Su Emme Özelliği

PAE/NFS ve PAE/CMC ilaveleriyle üretilen kağıtların su alma özelliği de incelenmiş olup sonuçlar aşağıdaki grafiklerde verilmiştir. Bu testlerde metotlar kısmında verildiği üzere 4X4 kağıt örnekleri su içerisinde 15 sn su içerisinde bekletilmiştir. Dolayısıyla su alma sadece yüzeyden olmayıp örnek eni ve boyunca enine yönden de gerçekleşmiştir. Aşağıdaki grafikte PAE/NFS çiftleri ile üretilen kağıtların su alma değişimleri aşağıda Şekil 63’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere içerisinde kimyasal bulunmayan kontrol kağıdında su alma miktarı 1.7 g/g (kağıda oranla) iken artan PAE miktarı ile su almanın azaldığı görülmektedir. Kağıt içerisine NFS’nin girmesi ile su almada bir miktar artış gözlenmiş se de bu değerler kontrol kağıdına göre çok aşağılarda kalmıştır. Diğer bir bulgu ise ısıtılmış işlem görmüş kağıtların su alma özelliğinin daha da azalmasıdır.



Şekil 63. PAE ve AMFS ilaveleriyle kağıdın su alma özelliğindeki değişim

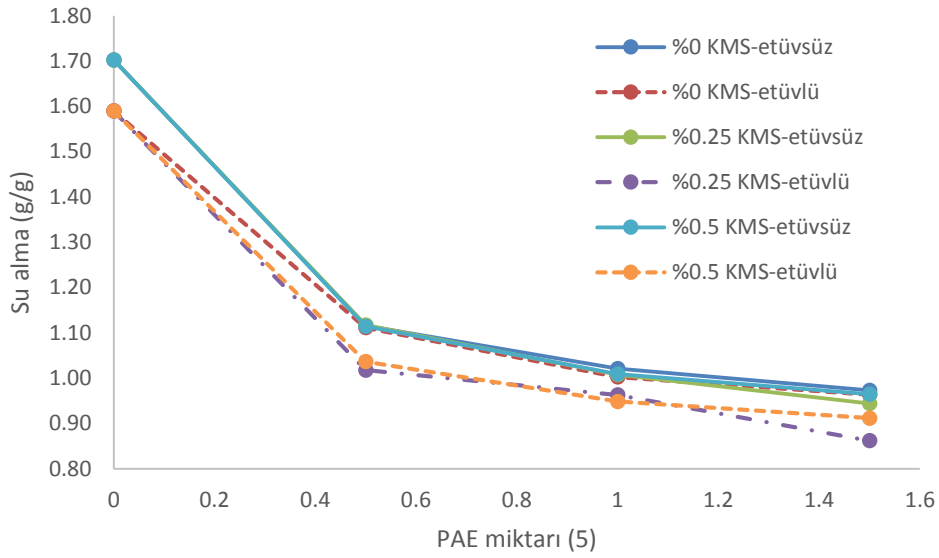


Şekil 64. PAE ve KMS ilaveleriyle kağıdın su alma özelliğindeki değişim

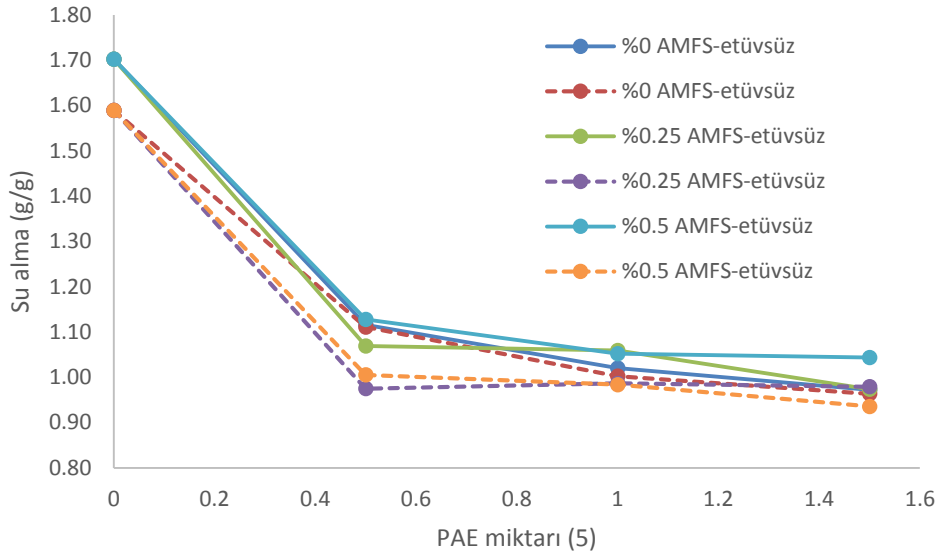
PAE/KMS ilavesin de elde edilen sonuçların farklı olmadığı Şekil 64'te açıkça görülmektedir. Aynı PAE oranında CMC miktarının artması su alma da bir miktar artış

sağlamıştır. Bununla birlikte, ısıtma işlemi CMS varlığında da benzer etki göstererek su almayı azaltmıştır.

Üretilen kağıtların su alma özelliklerindeki değişimin daha etkili irdelenmesi için aşağıdaki grafiklerde (Şekil 65 ve 66) değerler karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekillerden görüldüğü üzere PAE ilavesi ve ısıtma işlemi birlikte su alma kapasitesinin düşmesi dikkat çekici seviyededir. PAE selüloza göre daha hidrofobik bir kimyasal olup liflerin yüzeyinde tutunması kağıdı bir miktar daha hidrofobik yapacaktır. Ancak esas neden PAE'nin kağıt içerisinde oluşturduğu ağı yapının liflerin şişmesini engellemesidir. Isıtma işlemi ile serbest amin gruplarının hem liflerle hem de PAE molekülleri arasında kovalent bağ yaparak lifsel ağı daha da güçlendirmesi kağıdın su almasını azaltmıştır.

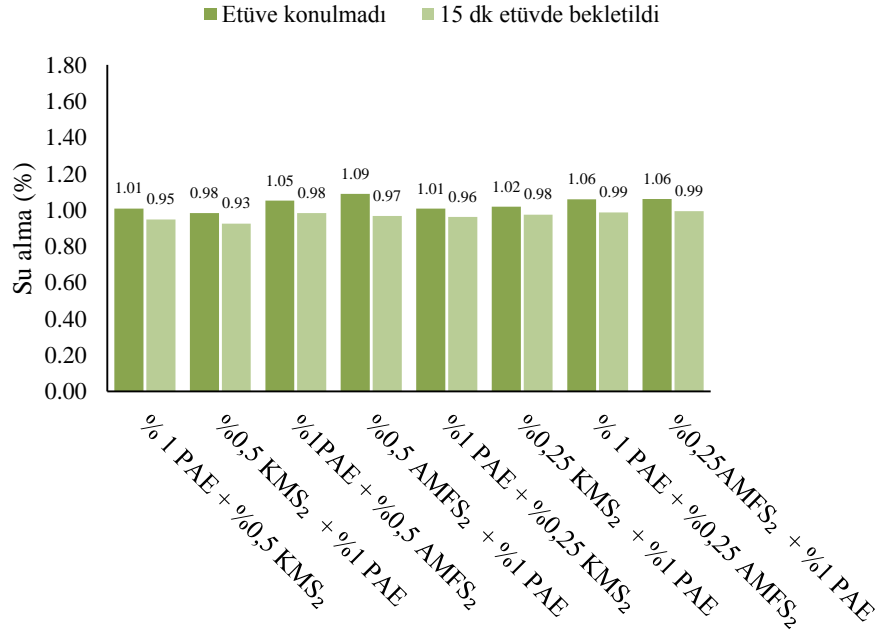


Şekil 65. PAE/KMS sistemi ile üretilen kağıtların su alma özellikleri



Şekil 66. PAE/AMFS sistemi ile üretilen kağıtların su alma özellikleri

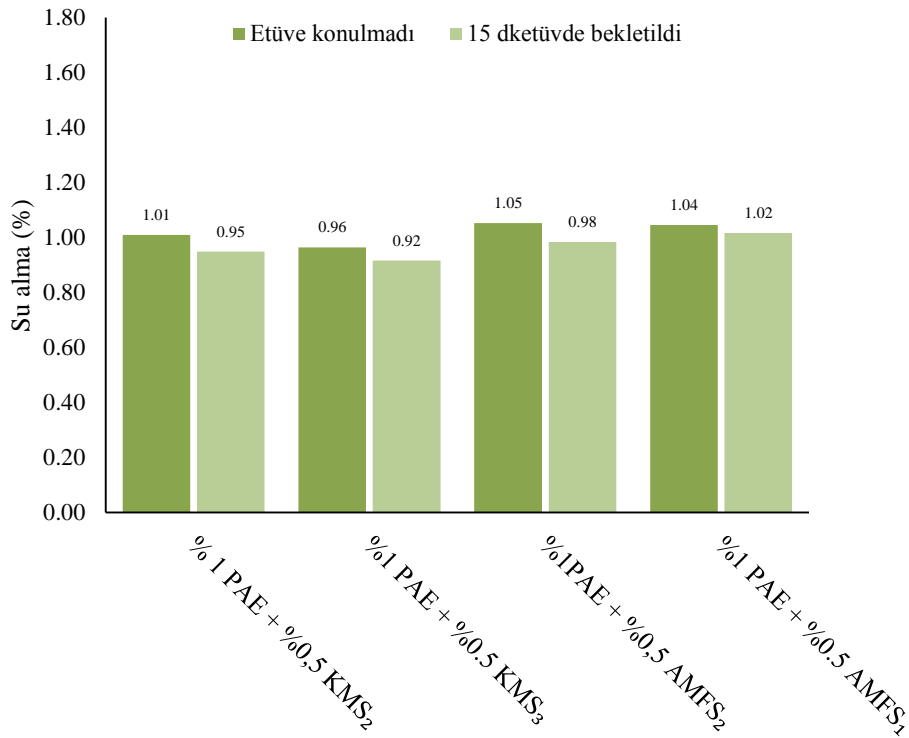
İlave sırasının incelendiği araştırmalarda ise aynı miktarda PAE ilavelerinde anyonik materyalin (NFS veya KMS) daha önce verilmesinin su almada ciddi bir değişikliğe neden olmadığı aşağıda verilen Şekil 67’de görülmektedir.



Şekil 67. Anyonik materyalin PAE’den önce verilmesi durumunda su almadaki değişim

AMFS'nin süspansiyona ilk olarak ilave edildiği durumlarda düşük konsantrasyonda pek farklılık görülmezken %0.5 AMFS ilavesinde su almada bir miktar artış olmuştur. Bu durum artan NFS ile birlikte su alma kapasitesinin artışına bağlanabilir. Bununla birlikte, KMS ilavesinde düşük dozda bir değişiklik olmazken %0.5 konsantrasyonda su almada azalma meydana gelmiştir. KMS'nin bu konsantrasyonda daha fazla PAE bağlanmasına neden olması muhtemeldir. Bu konuya açıklık getirmek için PAE/KMS ve PAE/AMFS sistemlerinde PAE tutunmasına bakılması gerekmektedir.

İlave edilen anyonik materyaldeki su alma eğilimine etkilerinin incelendiği çalışmalarda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir. Şekil 68'de verildiği üzere yüksek molekül ağırlıklı KMS'nin kullanımı ile su almada bir miktar azalma görülmüştür. Bu değişim %5'nin altındadır.



Şekil 68. Farklı özelliklerdeki KMS ve AMFS lerin kağıda ilavesiyle gerçekleşen su alma değişimi

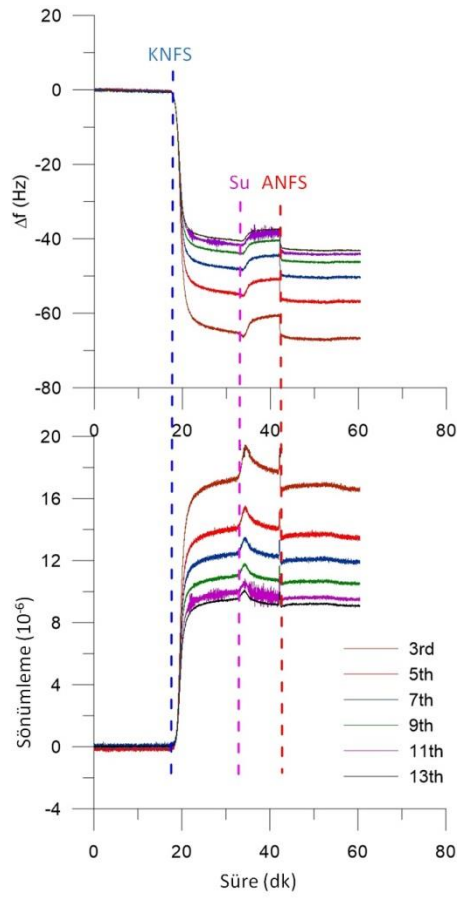
NaClO miktarı düşük AMFS₁ uygulamasında ise NaClO oranı yüksek AMFS₂ uygulamasına göre etüvli kağıtlarda su almanın yüksek olduğu görülmektedir. Bu yükseklik daha büyük boyuta sahip AMFS₁'in oluşturduğu nispeten gözenekli gevşek ve düşük PAE içerikli kağıttan kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Yüksek molekül

ağırlığına sahip KMS uygulamasında ise su almanın azaldığı tespit edilmiştir. Yüksek molekül ağırlığına sahip uzun zincirli polimerin sağladığı çapraz bağlanmanın ve ağı yapının daha kuvvetli olmasının bu duruma neden olduğu düşünülmektedir.

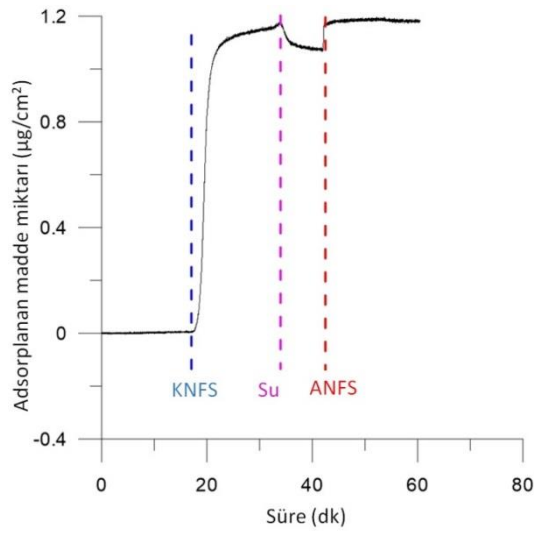
3.3. QCM-D çalışmaları

3.3.1. NFS Adsorpsiyonu

Nanofibril selülozun adsorpsiyon özellikleri, özellikle kağıt endüstrisi için önemli olduğu kadar bariyer özelliklerinin gerekli olduğu ambalajlama uygulamaları içinde önemlidir. QCM-D çalışmaları, KNFS'nin negatif yüklü SiO₂ yüzeyine adsorpsiyonu nedeniyle frekansta önemli miktarda azalma göstermiştir. KNFS ile yüzey arasındaki elektrostatik etkileşim, bu adsorpsiyon için hakim olan etkileşimdir. Yüzeyin 10⁻² M NaCl su ile pH=7'de yıkanmasıyla frekans yavaşça artmıştır. .Bu adsorbe olmuş KNFS tabakasını çevrelemiş nanofibrillerin uzaklaşmasından kaynaklanmıştır. Eğrilerin sönümlenme (dissipation) değerleri tabaka yapısı hakkında önemli bilgiler verir. Bu dağılım değeri adsorpsiyon ile Şekil 69'da görüldüğü üzere önemli derecede artmıştır. Adsorpsiyondaki bu yüksek artış, KNFS'nin daha viskoelastik ve kalın bir tabaka oluşturduğunun göstergesidir. Diğer yandan, hem frekans hem de dağılımdaki değişim, KNFS katyonik tabakasına ANFS adsorpsiyonunun, SiO₂ yüzeyine KNFS adsorpsiyonuna kıyasla daha yüksek olmamasından kaynaklanmaktadır. Bu daha yüksek yük yoğunluğu ve ANFS'nin daha küçük boyutlarda olmasından dolayı, ANFS'nin daha az adsorplandığı ve daha ince ve sert tabaka oluşturmasından kaynaklanmaktadır. ANFS'nin adsorpsiyonundan sonra dağılımdaki azalma dikkat çekicidir. Bu durum, tabaka kalınlığının azalmasından dolayı ve/veya ANFS'nin çapraz bağlı KNFS tabakasının boşlukları arasına ANFS'nin girmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 69. KNFS ve ANFS adsorpsiyonu sırasında frekans ve sönümlenme parametrelerindeki değişim



Şekil 70. Kristal yüzeyine adsorplanan madde miktarı

SiO₂ yüzeyine adsorbe olan kütle miktarı Sauerbrey denklemiyle hesaplanmıştır ve şekil 70’te veriler verilmiştir. Adsorbe olan KNFS miktarı yaklaşık olarak 1.2 µg/cm² olduğu Şekil 70’te açıkça görülmektedir. Bu katyonik poliakrilamidin (0,5 meq/g yük yoğunluğu, 4.6.10⁶ Da molekül ağırlığı) SiO₂ yüzeyine adsorpsiyonu ile benzerdir. Yıkamanın ardından 0.3 µg/cm² kütle yüzeyden uzaklaştırılmıştır. ANFS’nin KNFS tabakası üzerine adsorpsiyon miktarı yaklaşık olarak 0.3 µg/cm²’dir. Selüloz lifleri üzerine de benzer adsorpsiyonun olduğu hesaba katılırsa, dört kat daha az ANFS adsorpsiyonunun kopma mukavemeti üzerinde bu kadar fazla artış sağlaması dikkat çekicidir. Bu artıştan KNFS ve ANFS’nin kompleks oluşturma eğilimindeki katkısının oldukça fazla olduğu düşünülmektedir.

3.3.2. Model Selüloz Yüzeyi Üzerine Adsorpsiyon

Tez çalışmasının bir diğer amacı da, SiO₂ kristal yüzeyinde selüloz model yüzeyi oluşturarak nişasta ve nişasta komplekslerinin yüzeye adsorpsiyonunun incelenmesidir. Nişasta ve komplekslerinin model selüloz yüzeyine adsorpsiyonları sadece tezimiz için önemli olmayıp nanofibril selülozun araştırıldığı birçok uygulama için değerli bilgiler taşıdığı düşünülmektedir. Bu çalışmalarda QCM-D cihazında kullanılan SiO₂ yüzeyine döner kaplayıcı ile metotlar kısmında belirtildiği gibi ANFS kaplanmıştır.

Bu çalışmalarda kompleks üretiminde kullanılan nişastaların özellikleri ve bunlardan elde edilen komplekslerin özellikleri aşağıdaki tablolarda verilmiştir (Tablo 1 ve 2).

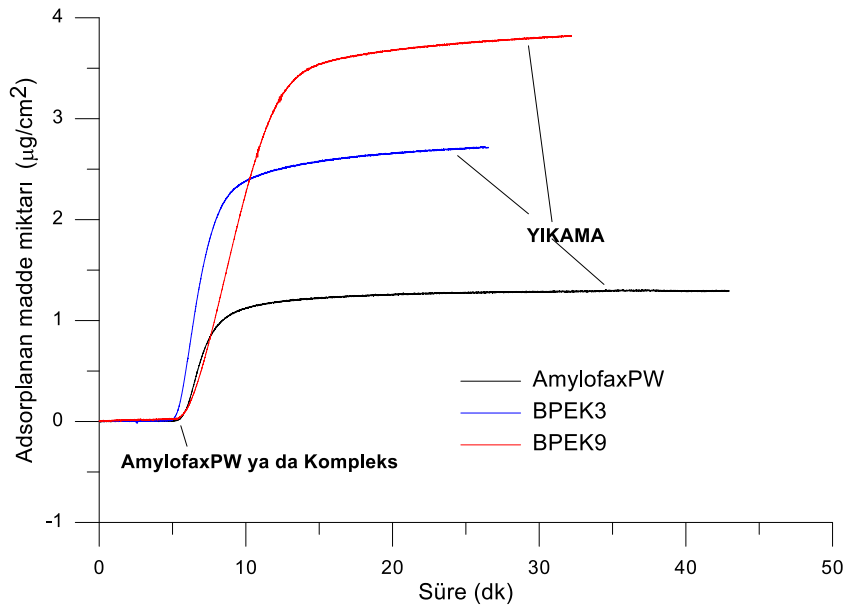
Tablo 1. Kompleks üretiminde kullanılan nişastaların özellikleri

	[η]	Mw (Da)	Yük yoğunluğu (meq/g)
Amylofax PW	1.92	662162	+0.60
Amylofax00	1.95	672153	+0.34
Solbond NE60	1.24	425823	+1.00
Perfactamyl A4692	0.30	103699	-0.56

Tablo 2. QCM-D çalışmalarında kullanılan komplekslerin özellikleri

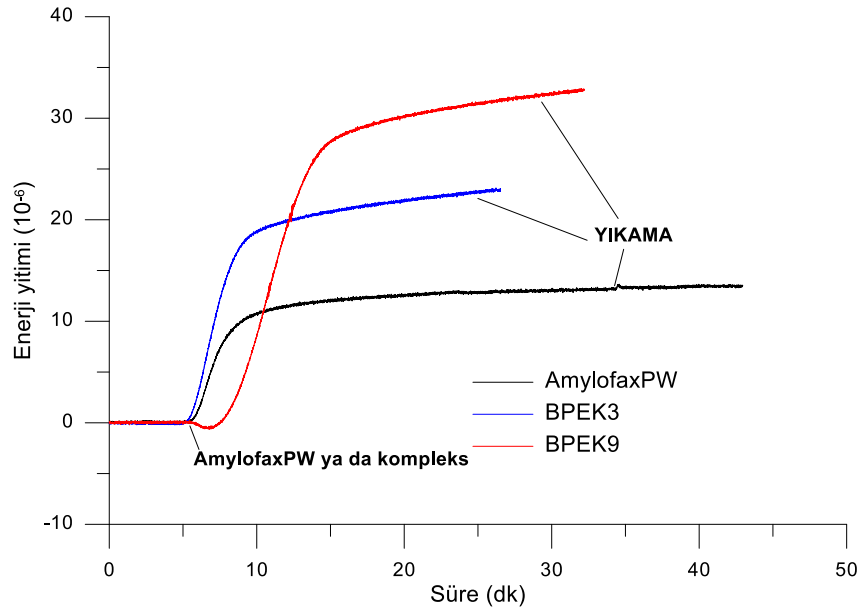
	Anyonik nişasta	Katyonik nişasta	Kar. Hız. (Rpm)	Debi (ml/dk)	Kons. (g/l)	q-/q+	Ort.boyut (nm)	Yük yoğunluğu (meq/g)
BPEK3	A4692	Amyl.PW	1250	50	0.5	0.4	187	0,25
BPEK9	A4692	Amyl.PW	1250	50	0.5	0.8	181	0,18
BPEK24	A4692	Amyl.00	1250	50	0.5	0.4	196	0,18
BPEK43	A4692	Sol. NE60	1250	50	0.5	0.4	133	0,34

AmylofaxPW, BPEK3 ve BPEK9 ilavesiyle model selüloz yüzeyine adsorplanan madde miktarı ve enerji yitimi değişimleri Şekil 71 ve 72’de verilmiştir.



Şekil 71. AmylofaxPW, BPEK3 ve BPEK9 ilavesiyle model selüloz yüzeyine adsorplanan madde miktarı

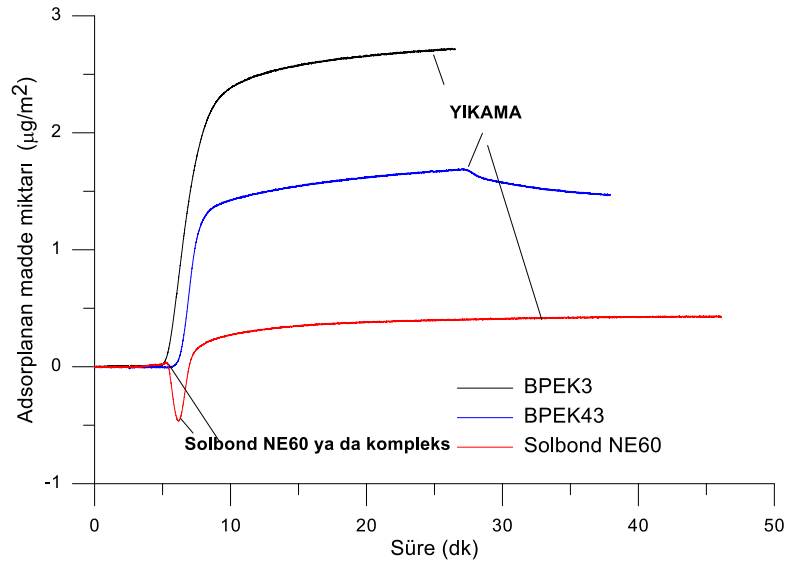
Adsorplanan madde miktarı incelendiğinde komplekslerin nişastadan daha fazla selüloz yüzeyine adsorplandığı görülmektedir. Katyonik nişasta $1,2 \mu\text{eq}/\text{cm}^2$ adsorpsiyona sahipken BPEK3 $2,5 \mu\text{eq}/\text{cm}^2$, BPEK9 ise $3,6 \mu\text{eq}/\text{cm}^2$ adsorpsiyon vermiştir. Nişastanın yük yoğunluğunun daha yüksek olması elektrostatik olarak daha düşük adsorpsiyona neden olmuştur. Azalan yük yoğunluğu ile birlikte anyon/kasyon oranınının 1/1 eşlenmesinde daha fazla adsorpsiyon gerçekleşmiştir.



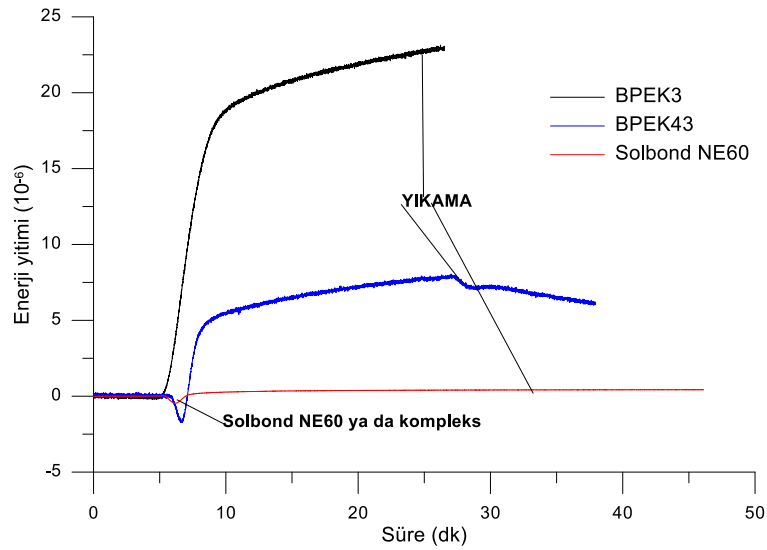
Şekil 72. AmylofaxPW, BPEK3 ve BPEK9 ilavesiyle model selüloz yüzeyine enerji yitimi.

Şekil 72'de yüzey üzerinde enerji yitimi (sönümlenme) değerleri verilmiştir. Yüzey üzerindeki tabakanın kalınlığı ve viskoelastik özelliklerinin göstergesi olan bu değer incelendiğinde nişastanın yüzeyde daha ince ve sert bir yapı oluşturduğu sonucuna varılabilir. Bununla birlikte, yüzeyle hareket eden su molekülleri de bu değeri değiştirebileceği dikkate alınmalıdır. Boyutları yaklaşık aynı ancak yük yoğunlukları farklı olan BPEK 3 ve BPEK 9 'un verdiği sönümlenme eğrileri de birbirinden çok farklıdır. Adsorplanan madde miktarıyla orantılı olan bu değerler BPEK 9'un yüzeyde daha kalın ve viskoelastik bir yapı oluşturduğunu göstermektedir.

Aşağıda verilen Şekil 73 ve 74 incelendiği zaman SolbondNE60'ın $0.3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ adsorpsiyon miktarı ile çok düşük enerji yitimi değeri verdiği görülmektedir. Bununla birlikte SolbondNE60'ın A4692 ile kompleksi olan BPEK43'ün BPEK3'ten daha az şekilde $1.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ miktarında adsorplanarak 7×10^{-6} enerji yitim değeri verdiği görülmektedir. SolbondNE60'ın daha düşük molekül ağırlığı ve daha yüksek yük yoğunluğuna sahip olması adsorplanan madde miktarı ve enerji bitim değeri açısından düşük değerler vermesine neden olmuştur.



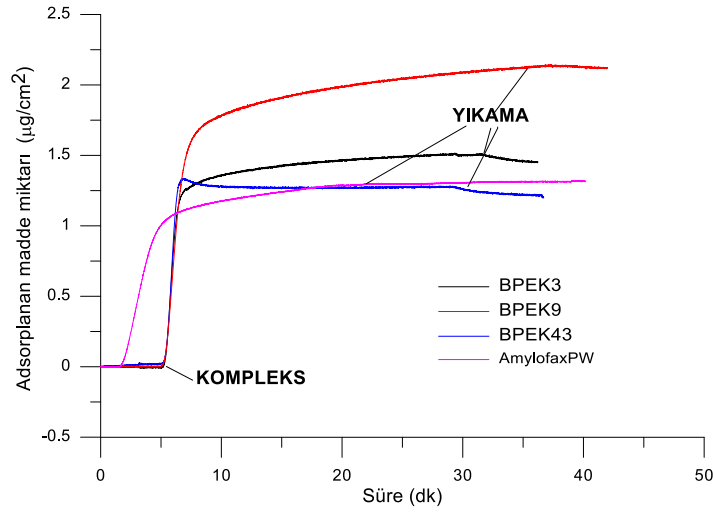
Şekil 73. SolbondNE60, BPEK43 ve BPEK3 ilavesiyle model selüloz yüzeyine adsorplanan madde miktarı



Şekil 74. SolbondNE60, BPEK43 ve BPEK3 ilavesiyle model selüloz yüzeyine enerji yitimi

3.3.3. Silikon Oksit Yüzeyine Adsorpsiyon

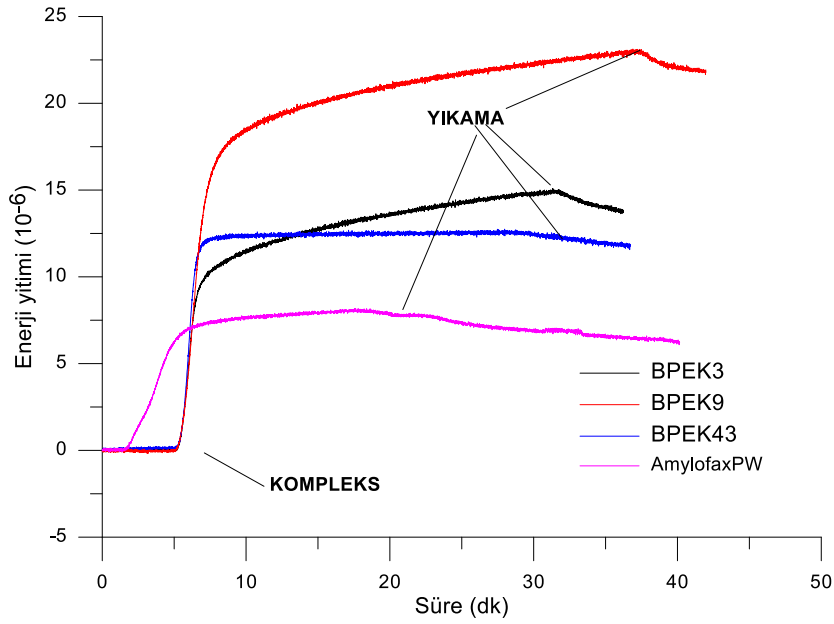
Nişasta komplekslerinin SiO₂ yüzeyine adsorpsiyonu araştırılarak model selüloz yüzeyine olan adsorpsiyon davranışları arasındaki fark belirlenmeye çalışılmıştır.



Şekil 75. BPEK3, BPEK9, BPEK24 ve BPEK43 komplekslerinin SiO₂ yüzeyine adsorpsiyon miktarları

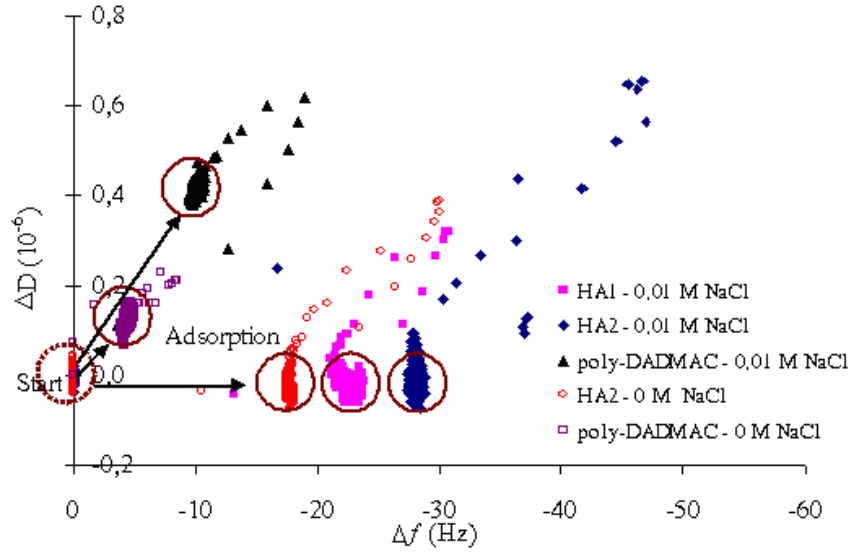
Şekil 75 verileri değerlendirildiğinde başlangıç adsorpsiyonları aynı olmasına rağmen BPEK3'ün BPEK43'ten zamanla daha fazla adsorplandığı görülmektedir. Çalışmalarda adsorpsiyon yaklaşık 30 dk süreyle incelenmiş olup ardından kristal yüzeyine yakın bulunan tutunmamış biyopolielektrolit veya kompleksler yıkanarak uzaklaştırılmıştır. BPEK3 adsorpsiyonu $1.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ civarlarına çıkarken BPEK24 ve BPEK43 ve katyonik nişasta AmylofaxPW adsorpsiyonları yaklaşık $1.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ seviyelerinde kalmıştır.

Şekil 76'da bu adsorpsiyonlarda SiO₂ yüzeyinde polimerik yapının şekli ve özellikleri hakkında indirekt bilgi veren enerji yitimi ya da sönümlemesi parametresi verilmiştir. Bu veriler incelendiğinde; BPEK3 artarak 14×10^{-6} ; BPEK43 sabit bir şekilde 12×10^{-6} seviyelerinde enerji yitim değeri verdiği görülmektedir. Bununla birlikte katyonik nişasta PW'nin 7×10^{-6} enerji yitim değeri olduğu görülmektedir. Bu değerlerin yüksek olması polimerik tabakanın yapısının gevşek ve mobilitesinin yüksek olduğu; tabakanın yüksek madde içeriğinde daha kalın olduğu anlamını taşımaktadır. Enerji yitim değerinin düşük olması tabakanın sert olduğu anlamına gelmektedir. Grafikte BPEK33 ve BPEK9'un değerinin sürekli artması yüzeye biyopolielektrolit adsorpsiyonunun devam ettiği ya da tabakanın yapısının değişerek gevşediği anlamına gelmektedir.



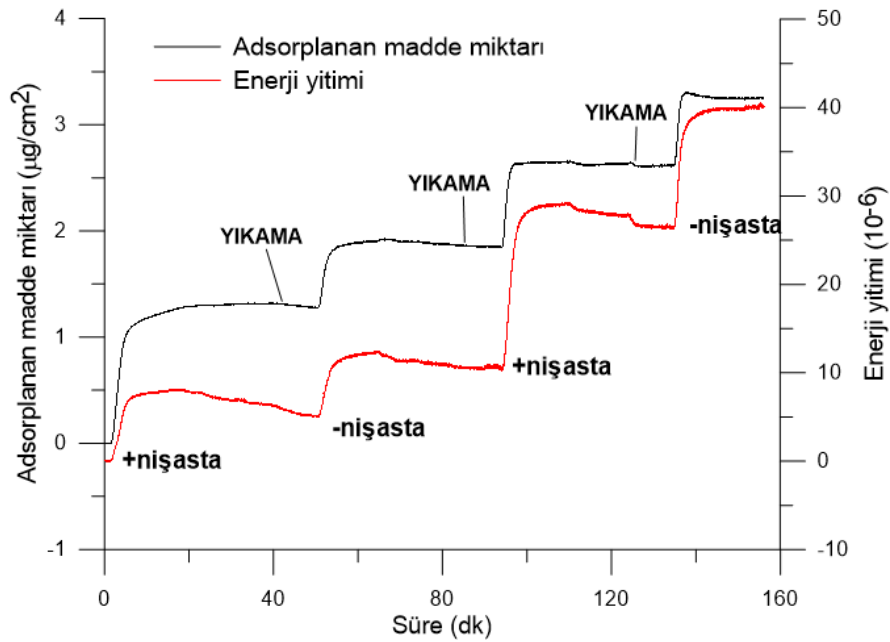
Şekil 76. BPEK3, BPEK9, BPEK24 ve BPEK43 komplekslerinin SiO₂ yüzeyine adsorpsiyonu sırasında gerçekleşen enerji yitimi değişimi

Karşılaştırma yaparak konunun daha iyi anlaşılması için (HA1 ve HA2), dallanmış yapılı poliamidomin ve yüksek yük yoğunluklu p(DADMAC) için projemizle benzer şartlarda gerçekleştirilmiş QCM-D çalışmasında ΔD & ΔF (enerji yitimi ve frekans değişimi) aşağıda Şekil 77’de verilmiştir. Rijit bir tabaka oluşturan dallanmış yapıdaki HA1 ve HA2 yüksek ΔF değerinde 0×10^{-6} değeri vermiştir. Diğer taraftan 10^{-2} M NaCl çözeltide kağıt üretiminde kümeleyici olarak kullanılan p(DADMAC)’ın 0.4×10^{-6} değer verdiği görülmektedir. Bu değer projemizde kullanılan nişasta ve kompleksler düşünülünce oldukça düşüktür. Kompleksler için 12×10^{-6} - 17×10^{-6} aralığında enerji yitimi değeri gerçekleştiğini dikkate alırsak çok kalın ve elastik yapının varlığından söz etmemiz doğru olacaktır. Bu durum nişasta kullanımında kağıt üretiminde lif-lif bağlantısında temas alanının artmasına neden olacaktır. P(DADMAC) için adsorplanan biyopolielektrolit miktarı yaklaşık 0.5 mg/m^2 ($0.05 \text{ } \mu\text{g/cm}^2$) civarında bulunmuş olup nişasta ve kompleksleri ile karşılaştırıldığında bu değer de oldukça düşüktür.



Şekil 77. Poliamidomin ve yüksek yük yoğunluklu p(DADMAC) ile QCM-D çalışmaları: ΔD & ΔF diyagramları (Ondaral vd., 2006).

Tezde ayrıca çok katman uygulaması da gerçekleştirilmiş olup AmylofaxPW ve A4692 nişastaları için QCM-D çalışmaları da gerçekleştirilmiştir. Şekil 78’de katyonik-anyonik-katyonik ilavesiyle gerçekleşen adsorplanan madde miktarı ve enerjiyitimi değerleri verilmiştir.

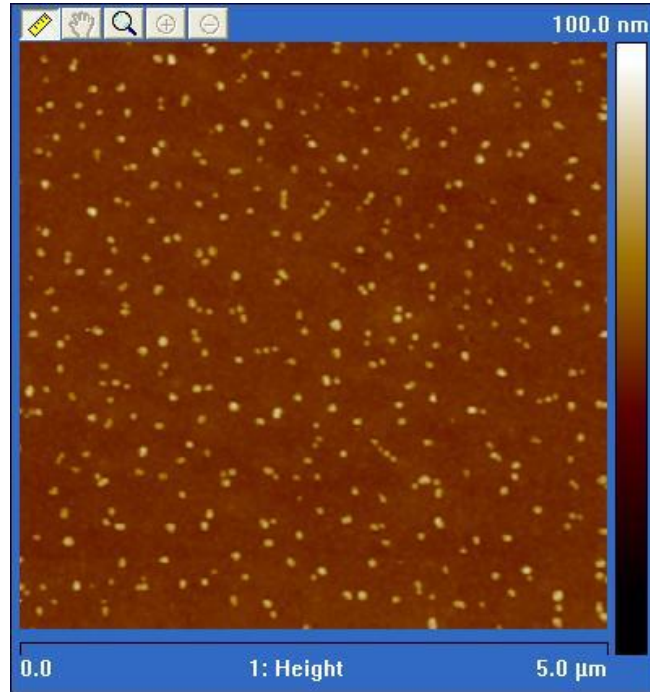


Şekil 78. AmylofaxPW ve A4692 çifti için adsorplanan madde miktarı ve enerji yitimi değerleri

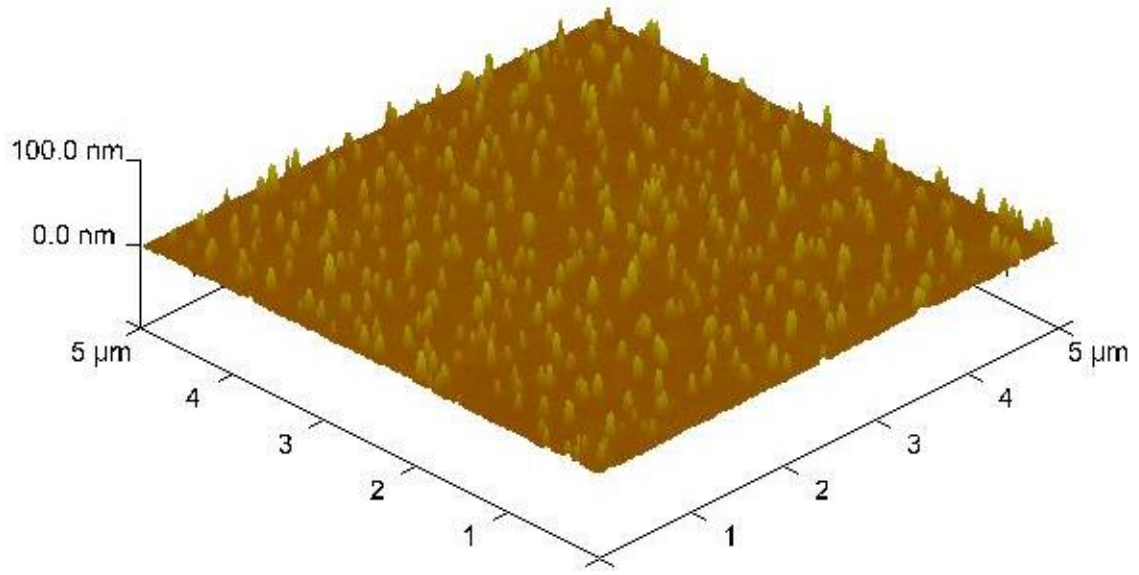
Şekilde ilk kademe katyonik nişasta ilavesi incelendiğinde yaklaşık $1.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ bir madde tutunumu görülmektedir. Bu değer AmylofaxPW ve A4692 çiftlerinden üretilen BPEK3 için $1.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 'dir. Ancak, enerji yitimi değeri katyonik nişasta için yaklaşık $7-10 \times 10^{-2}$ civarında iken BPEK3 için 14×10^{-2} civarındadır. Bu durum katyonik nişastanın aynı miktarda tutunmasına rağmen daha az daha ince ve sert tabaka meydana getirdiği ve daha az su içerdiği anlamını taşımaktadır. Üçüncü tabakada yani ikinci katyonik nişasta ilavesinde adsorplanan madde miktarı $3.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ve enerji yitimi değeri 40×10^{-2} civarına gelmiştir. Bu bulgular, çok katman uygulamasında silikon oksit yüzeyine daha fazla maddenin adsorplanacağını göstermiştir. Ancak performans açısından kompleksin önüne geçilemediği önceki çalışmalarda tespit edilmiştir.(Emin, 2014)

3.3.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM) ile Kompleks Görüntüleri

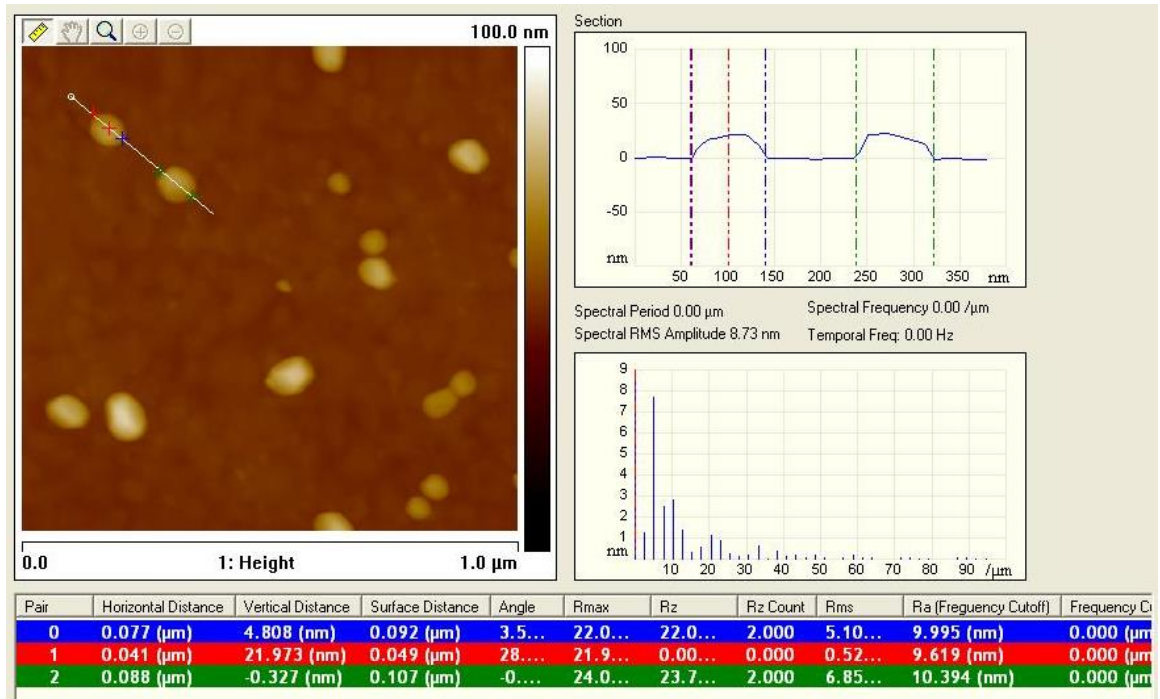
Proje kapsamında üretilen nişasta komplekslerinden bazılarının yapıları AKM ile incelenmiştir. Bu incelemelerde QCM-D deneylerinde kullanılmış olan kristal yüzeyleri kullanılmıştır. ODTÜ merkez laboratuvarında gerçekleştirilen çalışmalara ait sonuçlar aşağıda verilmiştir.



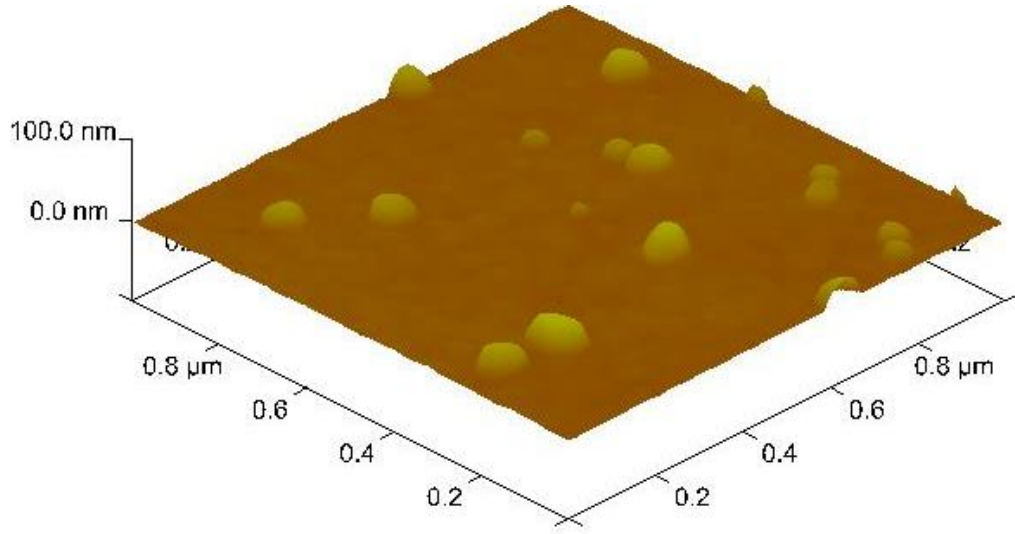
Şekil 79. BPEK3' e ait AKM görüntüsü ($5 \mu\text{x}5 \mu$).



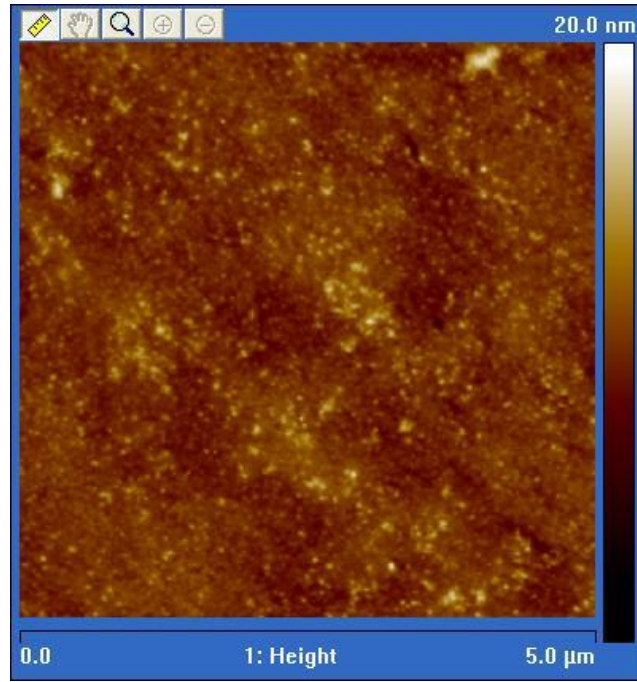
Şekil 80. BPEK3' e ait 3D görüntü ($5\mu\times 5\mu$).



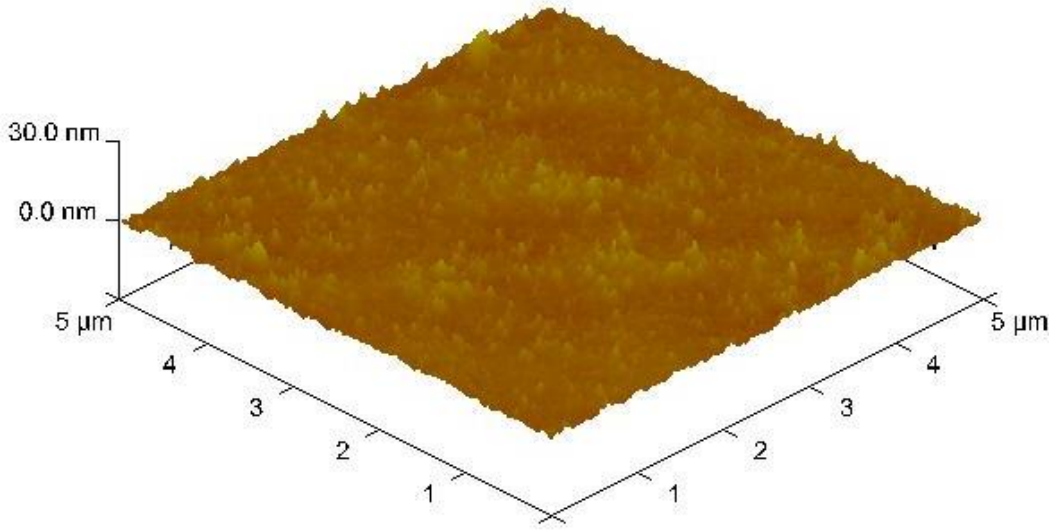
Şekil 81. BPEK3' e ait AKM görüntüsü ($1\mu\times 1\mu$). Komplekslerin yükseklik ve genişlik ölçüleri şekil altındaki tabloda verilmiştir



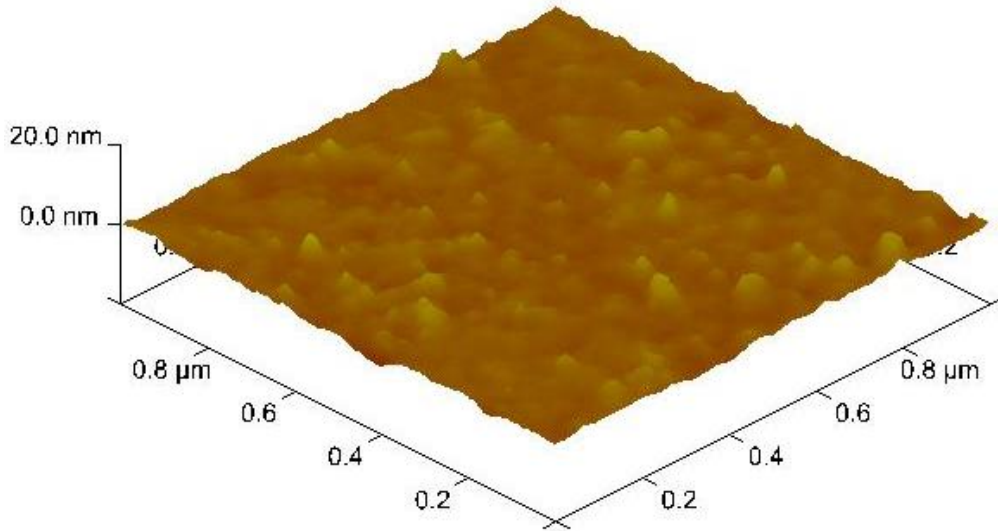
Şekil 82. BPEK3' e ait 3D görüntü (1μx1μ)



Şekil 83. BPEK9' a ait AKM görüntüsü (5μx5μ)



Şekil 84. BPEK9' a ait 3D görüntü (5μx5μ)



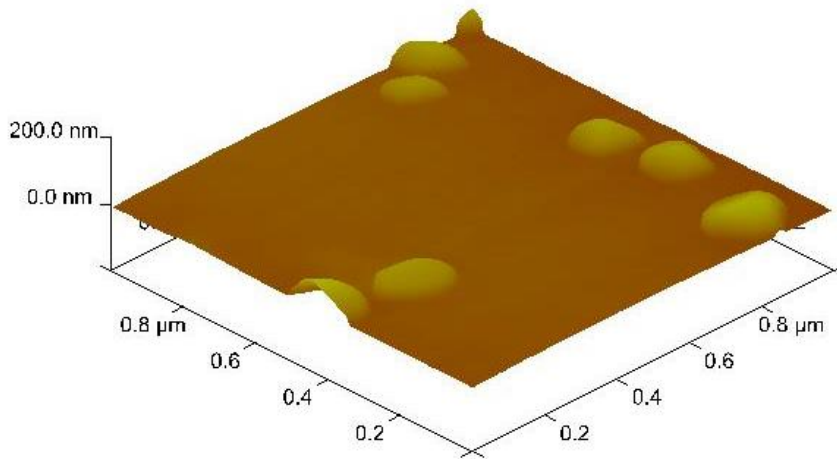
Şekil 85. BPEK9' a ait 3D görüntü (1μx1μ)

Yukarıda verilen şekillerde AmylofaxPW ve A4692 nişasta çiftlerinden üretilen BPEK3 ve BPEK9'a ait görüntüler yer almaktadır. Bu görüntüler incelendiğinde 0.4 yük oranına sahip olan, bir başka deyişle katyonik yük miktarı daha fazla olan BPEK3 katyonik yük oranı az olan BPEK9'a kıyasla daha belirgin küresel boyuta sahip olduğu görülmektedir. BPEK9 ise daha çok misel formasyonunda yüzeyde görülmektedir. Zetasizer cihazında gerçekleştirilmiş ölçümlerde BPEK3 ve BPEK9'un solüsyon içerisinde boyutlarının 187 nm ve 181 nm olduğunu göstermiştir. Bu veriler solüsyon içerisinde

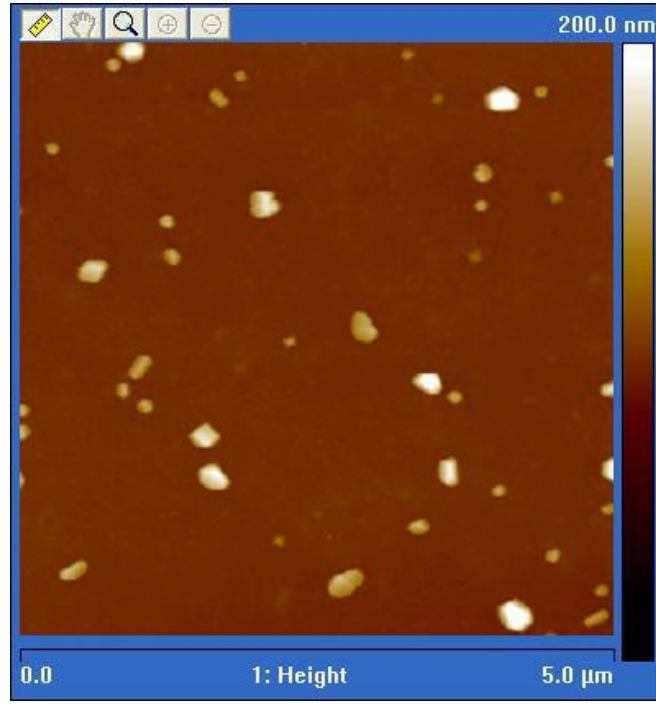
sadece kompleks partiküllerin olmadığını; koaservat ve suda çözülebilir yapıların da varlığını işaret etmektedir. Koaservat yapılar sıvı gibi hareket eden, hareketli ve dönüşümlü yapılardır (Ankerfors, 2008). Sülfonlandırılmış kraft lignini ve katyonik poliakrilamid polielektrolitleri ile üretilen komplekslerde çözülebilir, kolloidal ve koaservat yapıların aynı anda oluştuğu belirlenmiştir (Biesheuvel ve Stuart, 2004).

Anyonik ve katyonik biyopolielektrolit çiftleri aynı iken BPEK3 ve BPEK 9 katyonik komplekslerinin yüzey üzerindeki farklı yapı oluşturmaları muhtemelen oransal olarak ilave edilen katyonik ve anyonik yüklerin 1:1 stokiyometriye yaklaşmasından kaynaklanmaktadır. BPEK3 0.4 yük yoğunluğuna sahip iken BPEK9 0.8 yük yoğunluğuna sahiptir. Bu kompleks içerisinde en az iki kat daha fazla katyonik nişasta (AmylofaxPW) olduğu anlamına gelmektedir. Uzun molekül zincirine sahip AmylofaxPW'nin daha fazla ilave edilmesi, oluşan kompleks eşleşmelerinin katyonik nişasta ile etrafını sarılmasına neden olmuş ve kolloidal fazda olan komplekslerin sayısını artırmıştır (Ondaral vd., 2010). Daha kuvvetli şekilde stabilize olan küresel kompleks partikülleri AKM görüntüsünde kendini göstermiştir.

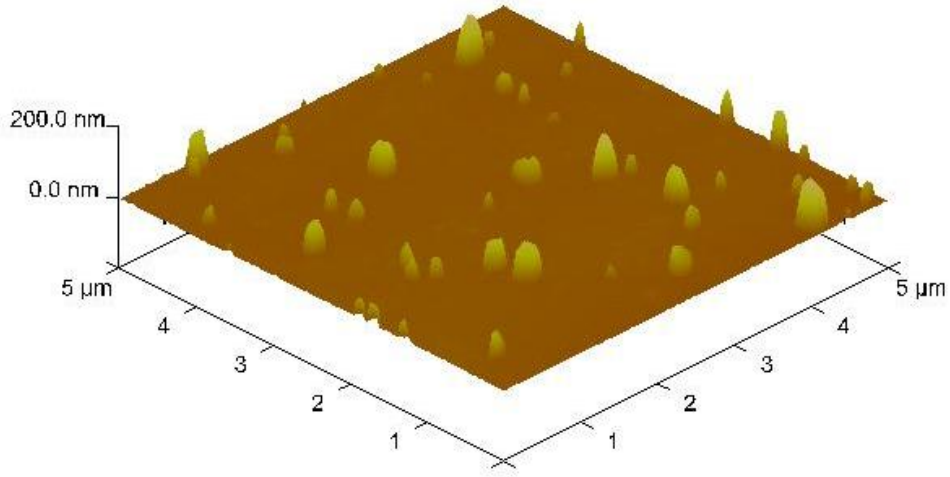
Karşılaştırma amaçlı, Solbond NE60 katyonik nişasta ve anyonik A4692 nişastaları kullanılarak üretilen 0.4 yük yoğunluğuna sahip kompleksler de incelenmiştir. Bu çalışmalar önceki parametrelere uygun gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar aşağıdaki şekillerde verilmiştir.



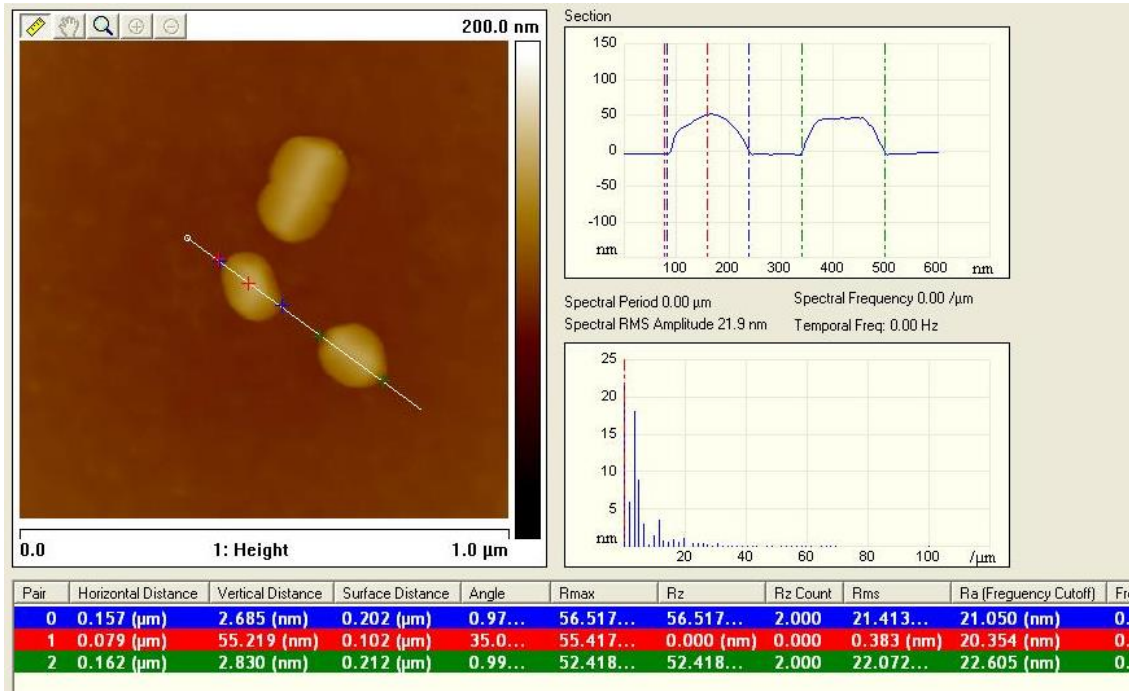
Şekil 86. BPEK24' e ait 3D görüntü (1μx1μ)



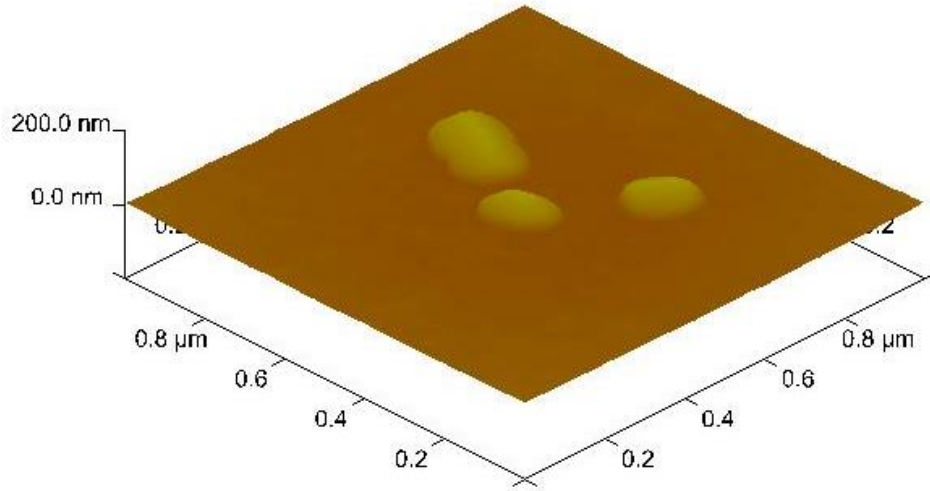
Şekil 87. BPEK43' e ait AKM görüntüsü (5μx5μ)



Şekil 88. BPEK43' e ait 3D görüntü (5μx5μ)



Şekil 89. BPEK43'e ait AKM görüntüsü ($1\mu\text{x}1\mu$). Komplekslerin yükseklik ve genişlik ölçüleri şekil altındaki tabloda verilmiştir

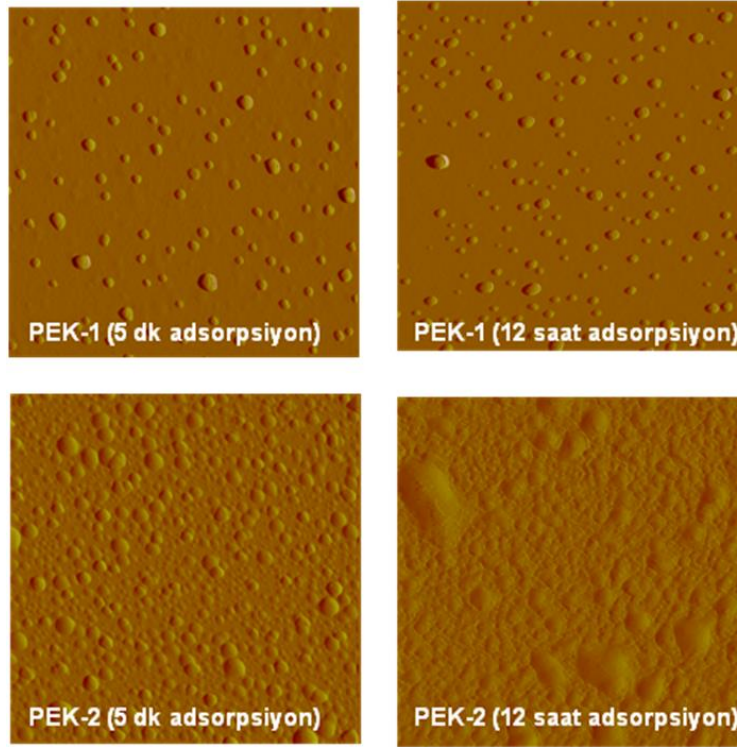


Şekil 90. BPEK43'e ait 3D görüntü ($1\mu\text{x}1\mu$)

BPEK3'te olduğu gibi BPEK24 ve BPEK43 kompleksleri SiO_2 yüzeyi üzerinde küresel görüntü vermiştir. Bu komplekslerde de yük oranı 0.4 olup anyonik nişastaya göre fazla ilave edilen katyonik nişasta kompleksleri sarmıştır. Ancak, yüzey üzerinde boş olarak bulunan alanlarda da serbest nişasta ve komplekslerin diğer formatları (koaservat ve

suda çözülebilir kompleks yapıları) bulunmaktadır. Yüzeyde bu yapıların daha düzlemsel hale gelmesi AKM’de görülmemesine yol açmıştır.

Sentetik biyopolielektrolitlerle yapılan çalışmada poliakrilikasit ve poli alilamin hidroklorür çiftlerinden üretilen komplekslerin aynı yüzeyde sağladığı adsorpsiyon AKM ile değerlendirildiğinde (Ondaral vd., 2010) proje kapsamında elde edilen verilerden çok farklı olduğu görülmektedir.



Şekil 91. Atomik Kuvvet Mikroskobu ile gerçekleştirilen çalışma ile PEK-1 ve PEK-2 partiküllerinin SiO₂ yüzeyine adsorpsiyonu fotoğrafları (Amplitude modu) (Ondaral vd., 2010)

Bu kaynakta, PEK solüsyonunun içerisindeki kompleks oluşturmamış katyonik polialilamin hidroklorür ve çok küçük boyuta sahip kompleks yapıların PEK’ in hem solüsyon içerisindeki özelliklerine hem de adsorpsiyonuna ciddi derecede etki ettiği tespit edilmiştir. Ayrıca, PEK yapısını oluşturan polielektrolitlerin molekül ağırlığının neden olduğu değişimin PEK’ lerin negatif yüke sahip yüzey üzerine adsorpsiyonunda ve konformasyonunda farklılık oluşturduğu gözlenmiştir (Ondaral vd., 2010).

4.SONUÇLAR

Gerçekleştirilen bu tezde iki farklı araştırma gerçekleştirilmiştir. Birincisi selüloz fibrillerinin üretimi ve kağıt üretiminde kullanımınıdır. İkinci grup çalışmada ise QCM-D cihazında adsorpsiyon araştırmaları gerçekleştirilmiştir.

Selüloz liflerinden mikro ve nano boyutta fibril yapıları mekanik/enzim ön işlemleri ve TEMPO/NaBr/NACIO sistemi ile oksidasyon ön işleminin ardından mekanik kuvvetlerle parçalamaya esaslı olarak üretilmiştir. Oksidasyon ön işlemleri üretimlerde YBH ile parçalamada nano boyutlara inilirken ultraturaks kullanımında mikron ölçeğinde yapıların ağırlıkta olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, oksidasyon işleminde NaCIO miktarının artmasıyla fibriller yapının boyutunun küçüldüğü, karboksil miktarının arttığı tespit edilmiştir.

Mekanik/enzim ön işlemin ardından lif süspansiyonun GTMAC monomeri ile alkali ortamda muamelelerinin ardından parçalamaya işlemleri ile katyonik özellikte nano fibril yapıları elde edilmiştir. Bu işlemlerde katyonikleştirme öncesi lifsel yapının küçültülmesi bir başka ifadeyle monomerin reaksiyona girebileceği yüzey alanının ve fonksiyonel grupların artırılması katyonik yük yoğunluğunu arttırdığı gözlenmiştir.

Selüloz fibrillerinin kağıt üretiminde kullanılmasının temel amacı kuru sağlamlık artışının sağlanmasıdır. Bu amaçla KNFS tek başına ve ANFS ile birlikte lif süspansiyonuna ilave edilerek kağıt sağlamlığındaki değişim incelenmiştir. Çalışma sonucunda KNFS'nin ANFS ile birlikte kullanımında, KNFS'nin tek başına kullanıldığı uygulamalara kıyasla daha yüksek kopma indisi elde edilmiştir. Lif-lif temas noktasında fibriller yapının artması bu artışın temel nedeni olarak düşünülmüştür.

Bir diğeri uygulamada ise temizlik kağıtların üretimi hedef alınarak ıslak sağlamlık kimyasalı olan PAE ile birlikte anyonik mikro fibril selüloz kullanımı araştırılmıştır. Sonuçlar PAE/KMS uygulaması ile karşılaştırılmıştır. Araştırmada hem kuru sağlamlık hemde ıslak sağlamlık özellikleri incelenmiştir. Özetle ısı işlem görmüş kağıtlarda PAE/AMFS'nin PAE/KMS sistemi ile rekabet edebilir düzeyde olduğu görülmüştür bu sonuçlar özellikle düşük ıslak sağlamlığın yeterli olduğu uygulamalarda PAE/AMFS'nin uygulanabilirliğini ortaya koymuştur.

Kağıtları su alma özellikleri incelendiğinde ise PAE'nin lifsel yapıyı çapraz bağlayarak kağıtın su almasını azaltıcı yönde baskın olduğu görülmüştür. Ancak endüstriyel

uygulamalarda krepleme ile kağıdın daha esnek ve gevşek yapıda olacağı göz önünde tutulmalıdır. ANFS kullanılarak QCM-D cihazı için model yüzeyler başarı ile hazırlanmıştır. Hazırlanan bu yüzeylere nişasta ve nişastalardan hazırlanan komplekslerin adsorpsiyonu incelenmiştir. Bu çalışmalarda komplekslerin nişastadan daha fazla miktarda adsorplandığı ve yüzeyde daha kalın ve esnek tabaka meydana getirdiği tespit edilmiştir. Bununla birlikte kompleksler yük yoğunluğu ve boyutunun adsorpsiyona ciddi derecede etki ettiği görülmüştür. Model yüzeyle karşılaştırma yapmak için SiO₂ kristali yüzeyinde de adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalarda model yüzeye göre SiO₂ daha az adsorpsiyonun meydana geldiği belirlenmiştir. AKM resimleri incelendiğinde model yüzeyinin daha girintili-çukurlu olması adsorpsiyon alanını arttırarak daha fazla maddenin adsorplanmasına neden olduğu düşünülmüştür. Buna ilaveten yüzey geometrisinin kompleks yapısını değiştirerek daha fazla kompleksin adsorpsiyonunu mümkün kıldığı sonucuna varılmıştır. Özetle selülozik lif yüzeyinin topografik yapısında kompleks özellikleri kadar adsorpsiyona etki ettiği belirlenmiştir.

5. ÖNERİLER

Gerçekleştirilen bu tezde katyonik NFS'nin üretimi gerçekleştirilmiş olup elde edilen sonuçlar literatürle birleştirilince modifiye edilecek lifin mümkün olduğunca parçalanması gerektiği ve reaksiyon koşullarında su miktarının azaltılması gerektiği kanısına varılmıştır bu alanda yapılacak çalışmalarda mekanik öğütmenin ve enzim muamelesinin detaylı araştırılması önerilmektedir.

Kağıt testlerinden elde edilen sonuçlar anyonik mikrofibril selülozun kağıt sağlamlığının geliştirilmesinde hem katyonik NFS hemde ıslak sağlamlık polimeri PAE ile birlikte kullanılabileceğini göstermiştir. Ayrıca PAE ile yapılan çalışmalarda ıslak sağlamlığın önemli olduğu temizlik kağıdı üretiminde selüloz mikrofibrillerin kullanım potansiyelinin olduğu kanıtlanmıştır. Ancak, üretimde kağıt içerisinde kullanılan PAE ve ANFS miktarlarının araştırılması önerilmektedir.

QCM-D çalışmaları adsorplanan madde miktarı ve yüzey özellikleri hakkında değerli bilgiler verdiği için selüloz model yüzeyleri hazırlanarak selüloz-polimerin ya da diğer maddelerin etkileşimi hakkında araştırmalar yapılabilecektir. Model yüzeyde selülozun özellikleri değiştirilerek araştırmaların amacı daha fazla genişletilebilir.

6. KAYNAKLAR

- Abbott, A.P., Bell, T.J., Handa, S. ve Stoddart, B., 2006. Cationic functionalisation of Cellulose Using a Choline Based Ionic Liquid Analogue, Green. Chem., 8, 9, 784–786.
- Abe, K., Iwamoto, S. ve Yano, H., 2007. Obtaining Cellulose Nanofibers with a Uniform Width Of 15 Nm From Wood, Biomacromolecules, 8, 3276–3278.
- Abe, K., Nakatsubo, F. ve Yano, H., 2009. High-Strength Nanocomposite Based on Fibrillated Chemi-Thermomechanical Pulp, Compos. Sci. Technol., 69, 2434–2437.
- Abe, K. ve Yano, H., 2009. Comparison of The Characteristics of Cellulose microfibril Aggregates of Wood, Rice Straw and Potato Tuber, Cellulose, 16, 1017–1023.
- Ahola, S., Salmi, J., Johansson, L.S., Laine, J. ve Osterberg, M., 2008. Model Films from Native Cellulose Nanofibrils, Preparation, Swelling, and Surface Interactions, Biomacromolecules, 9, 1273–1282.
- Alinec, B., Petlicki, J. ve Van de Ven, TGM., 1991. Kinetics of Colloidal particle Deposition on Pulp Fibers 1. Deposition of Clay on Fibers of Opposite Charge, Colloids Surf, 59, 265–277.
- Andresen, M., Johansson, L., Tanem, B. ve Stenius, P., 2006. Properties and Characterization of Hydrophobized Microfibrillated Cellulose, Cellulose, 13, 665–677.
- Ankerfors, C., Lingström, R., Wågberg, L., ve Ödberg, L. (2009). A comparison of polyelectrolyte complexes and multilayers: Their adsorption behaviour and use for enhancing tensile strength of paper. Nordic Pulp & Paper Research Journal, 24, 1, 77-86.
- Aulin, C., Gallstedt, M. ve Lindstrom, T., 2010. Oxygen and Oil Barrier properties of Microfibrillated Cellulose Films and Coatings, Cellulose, 17, 559–574.
- Aulin, C., Netrval, J., Wågberg, L. ve Lindstrom, T., 2010. Aerogels From nanofibrillated Cellulose with Tunable Oleophobicity, Soft Matter, 6, 3298–3305.
- Aulin, C., Johansson, E., Wågberg, L. ve Lindström, T., 2010. Self-Organized Films from Cellulose I Nanofibrils Using The Layer-by-Layer Technique, Biomacromolecules, 11, 4, 872-882.
- Beck, S., Méthot, M. ve Bouchard, J., 2014. Erratum to: General Procedure for Determining Cellulose Nanocrystal Sulfate Half-Ester Content by Conductometric Titration, Cellulose, 1, 1, 797–813.

- Berglund, L., 2005. Cellulose-Based Nanocomposites. Natural Fibers, Biopolymers,
- Bhatnagar, A. ve Sain, M., 2005. Processing of Cellulose Nanofiberreinforced Composites, J. Reinf. Plast. Compos., 24, 1259–1268.
- Biesheuvel, P. M., ve Cohen Stuart, M. A. (2004). Cylindrical cell model for the electrostatic free energy of polyelectrolyte complexes. Langmuir, 20, 11, 4764-4770.
- Brinchi, L., Cotana, F., Fortunati, E. ve Kenny, JM., 2013. Production Ofnanocrystalline Cellulose from Lignocellulosic Biomass: Technology and Aapplications, Carbohydr. Polym., 94, 154–169.
- Chaker, A., Alila, S., Mutjé, P., Vilar, MR. ve Boufi, S., 2013. Key Role ofthe Hemicellulose Content and the Cell Morphology on Thenanofibrillation Effectiveness of Cellulose Pulps, Cellulose, 20, 2863–2875.
- Cheng, Q., Wang, S. ve Han, Q., 2010. Novel Process for Isolating Fibrilsfrom Cellulose Fibers by High-Intensity Ultrasonication, II. Fibrilcharacterization, J. Appl. Polym., 115, 2756–2762.
- Cheng, H.N., Takai, M. ve Ekong, E.A., 1999. Rheology of Carboxymethylcellulose Made from Bacterial Cellulose. In Macromolecular Symposia, 140, 145-153.
- Chinga-Carrasco, G., Averianova, N., Gibadullin, M., Petrov, V., Leirseta I ve Syverud, K., 2013. Micro-Structural Characterisation of Homogeneous and Layered MFC Nano-Composites. Micron, 44, 331–338.
- Clemons, C., Sedlmair, J., Illman, B., Ibach, R. ve Hirschmug, C., 2013. Chemically Imaging the Effects of the Addition of Nanofibrillated Cellulose on the Distribution of Poly(acrylic acid) in Poly(vinylalcohol), Polymer, 54, 8, 2058-2061.
- Cristobal, C., Encarnacion, R., Mercedes, B., Paloma, M., Jose, M.N. ve Eulogio, C., 2008. Production of Fuel Ethanol from Steam-Explosionpretreated Olive Tree Pruning, Fuel, 87, 692–700.
- Czaja, W.K., Young, D.J., Kawecki, M., Brown, R.M.J.R., 2007. The Future Prospects of Microbial Cellulose in Biomedical Applications, Biomacromolecules, 8, 1–12.
- Gardner, D.J., Oporto, G.S., Mills, R. ve Samir, M.A.S.A., 2008. Adhesion and Surface Issues in Cellulose and Nanocellulose, J. Adh. Sci. and Tech., 22, 5-6, 545-567.
- Gärdlund, L., Wågberg, L., ve Gernandt, R. 2003. Polyelectrolyte complexes for surface modification of wood fibres: II. Influence of complexes on wet and dry strength of paper. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 218, 1, 137-149.

- Gärdlund, L., Wågberg, L., ve Norgren, M. (2007). New insights into the structure of polyelectrolyte complexes. Journal of colloid and interface science, 312, 2, 237-246.
- Eichhorn, S.J. ve Young, R.J., 2001. The Young's Modulus of a Microcrystalline Cellulose, Cellulose, 8, 197–207.
- Ergün, M. E., Biyopolielektrolit komplekslerin üretimi ve kuru sağlamlık maddesi olarak kağıt üretiminde kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2014.
- Eroğlu, H. ve Usta M., 2004. Kağıt ve Karton Üretim Teknolojisi, K.T.Ü. Basım Evi, Trabzon.
- Flint, E.B. ve Suslick, K.S., 1991. The Temperature of Cavitation, Science, 253, 1397–1399.
- Fredheim, G. E. ve Christensen, B. E. (2003). Polyelectrolyte complexes: interactions between lignosulfonate and chitosan. Biomacromolecules, 4, 2, 232-239.
- Hafizoğlu ve Deniz, İ. 2012. Odun Kimyası, KTÜ Orman Fakültesi Yayınları, Trabzon
- Hassan, M.L., Mathew, A.P., Hassan E.A., El-Wakil N.A. ve Oksman, K., 2012. Nanofibers from Bagasse and Rice Straw: Process Optimization and Properties, Wood Sci. Technol., 46, 193–205.
- Hauser, P.J., 2000. Reducing Pollution and Energy Requirements in Cotton Dyeing, Textile Chemist and Colorist & American Dyestuff Reporter, 32, 6, 44–48.
- Henriksson, M. ve Berglund, L.A., 2007. Structure and Properties of Cellulose Nanocomposite Films Containing Melamine Formaldehyde, J. Appl. Polym. Sci., 106, 2817–2824.
- Henriksson, M., Berglund, L., Isaksson, P., Lindstrom, T., ve Nishino, N., 2008. Cellulose Nanopaper Structures of High Toughness, Biomacromolecules, 9, 1579–1585.
- Henriksson, M., Berglund, L.A., Isaksson, P., Lindstrom, T. ve Nishino, T., 2009. Nanopaper Structures of High Toughness, Biomacromolecules, 9, 1579–1585.
- Herrick, F.W.; R.L. Casebier, J.K. Hamilton, ve K.R., 1983. Sandberg Microfibrillated Cellulose: Morphology and Accessibility. In A. Sarko (ed.). Proceedings of the Ninth Cellulose Conference, Applied Polymer Symposia, 37, 797–813.
- Horvath, A. E., Lindström, T., ve Laine, J. (2006). On the indirect polyelectrolyte titration of cellulosic fibers. Conditions for charge stoichiometry and comparison with ESCA. Langmuir, 22, 2, 824-830.

- Hubbe, M. A., Moore, S. M., ve Lee, S. Y. 2005. Effects of charge ratios and cationic polymer nature on polyelectrolyte complex deposition onto cellulose. Industrial & engineering chemistry research, 4, 4, 9, 3068-3074.
- Isogai, A., Saito, T. ve Fukuzumi, H., 2011. TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers, Nanoscale, 3, 71–85.
- Isogai, T., Saito, T. ve Isogai, A., 2011. Wood Cellulose Nanofibril Spprepared by TEMPO Electro-Mediated Oxidation, Cellulose, 18, 421–431.
- Iwamoto, S., Abe, K. ve Yano, H., 2008. The Effect of Hemicelluloses on Wood Pulp Nanofibrillation and Nanofiber Network Characteristics, Biomacromolecules, 9, 1022–1026.
- Iwamoto, S., Nakagaito, A.N. ve Yano, H., 2007. Nano-fibrillation of Pulpfibers for the Processing of Transparent Nanocomposites, Appl. Phys. A Mater, 89, 461–466.
- Iwamoto, S., Nakagaito, AN., Yano, H. ve Nogi, M., 2005. Optically transparent Composites Reinforced with Plant Fiber-Based Nanofibers, Appl. Phys. A Mater, 81, 1109–1112.
- Jonoobi, M., Harun, J., Mathew, A.P., Hussein, M.Z.B. ve Oksman, K., 2008. Preparation Of Cellulose Nanofibers With Hydrophobic Surface Characteristics, J. of Adh. Sci. and Tech., 22, 545–567.
- Johansson, E., Blomberg, E. ve Wågberg, L., 2009. Adhesive interaction between polyelectrolyte multilayers of polyallylamine hydrochloride and polyacrylic acid studied using atomic force microscopy and surface force apparatus. Langmuir, 25, 5, 2887-2894.
- Kabanov, V. A., 2003. Fundamentals of polyelectrolyte complexes in solution and the bulk. Wiley: New York.
- Kalia, S., Boufi, S., Celli, A., ve Kango, S., 2014. Nanofibrillated cellulose: surface modification and potential applications. Colloid and Polymer Science, 292, 1, 5-31.
- Kamel, S., 2007. Nanotechnology and Its Applications in Lignocellulosic Composites. Express Polymer Letters, 1, 546–575.
- Kekkonen, J., Lattu, H. ve Stenius, P. (2001). Adsorption kinetics of complexes formed by oppositely charged polyelectrolytes. Journal of colloid and interface science, 234, 2, 384-392.
- Kopcke, V., 2008. Improvement on Cellulose Accessibility and Reactivity of Different Wood Pulp. Licentiate thesis, Royal Institute of Technology.
- Kovačević, D., Borković, S., ve Požar, J., 2007. The influence of ionic strength, electrolyte type and preparation procedure on formation of weak polyelectrolyte

- complexes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 302, 1, 107-112.
- Lindström, T. ve Ankerfors, M., 2009. NanoCellulose Developments in Scandinavia. 7th International Paper and Coating Chemistry Symposium, Hamilton, Ontario: McMaster University Engineering.
- Lindström, T., Wågberg, L., ve Larsson, T., 2005, On the nature of joint strength in paper—a review of dry and wet strength resins used in paper manufacturing. In 13th Fundamental research symposium 1, 457-562. Cambridge, UK: The Pulp and Paper Fundamental Research Society.
- Malay, Ö., Yalçın, D., Batıgün, A., ve Bayraktar, O., 2008. Characterization of silk fibroin/hyaluronic acid polyelectrolyte complex (PEC) films. Journal of thermal analysis and calorimetry, 94, 3, 749-755.
- Marques, G., Rencoret, J., Gutierrez, A., Del Rio, J.C., 2010. Evaluation of the Chemical Composition of Different Non-Woody Plant Fibres Used for Pulp and Paper Manufacturing, Open Agric.J., 4, 93–101.
- Mazumder, M. J., Shen, F., Burke, N. A., Potter, M. A., ve Stöver, H. D., 2008. Self-cross-linking polyelectrolyte complexes for therapeutic cell encapsulation. Biomacromolecules, 9, 9, 2292-2300.
- Michaels, A. S., ve Miekka, R. G., 1961. Polycation-polyanion complexes: Preparation and properties of poly-(vinylbenzyltrimethylammonium) poly-(styrenesulfonate). The Journal of Physical Chemistry, 65, 10, 1765-1773.
- Montazer, M., Malek, R. ve Rahimi, A., 2007. Salt Free Reactive Dyeing of Cationized cotton, Fibers and Polymers, 8, 6, 608–612.
- Müller, M., Kessler, B., ve Richter, S. 2005. Preparation of monomodal polyelectrolyte complex nanoparticles of PDADMAC/poly (maleic acid-alt- α -methylstyrene) by consecutive centrifugation. Langmuir, 21, 15, 7044-7051.
- Nakagaito, A.N. ve Yano, H., 2005. Novel High-Strength Biocomposites Based on Microfibrillated Cellulose Having Nanoorder-Unit Web-Like network Structure, Appl. Phys. A Mater, 80, 155–159.
- Nakagaito, A.N., ve Yano, H., 2006. Nanocomposites Based on Cellulose Microfibril. ACS Symposium Series, 938, 151–168
- Nogi, M., Handa, K., Nakagaito, A.N., ve Yano, H., 2005. Optically Transparent Bionanofiber Composites with Low Sensitivity to Refractive Index of the Polymer Matrix. Appl. Phys. Lett., 87, 24.

- Notley, S. M., Eriksson, M. ve Wågberg, L. (2005). Visco-elastic and adhesive properties of adsorbed polyelectrolyte multilayers determined in situ with QCM-D and AKM measurements. Journal of colloid and interface science, 292, 1, 29-37.
- Olszewska, A., Eronen, P., Johansson, L. S., Malho, J. M., Ankerfors, M., Lindström, T., ve Österberg, M. 2011. The behaviour of cationic NanoFibrillar Cellulose in aqueous media. Cellulose, 18, 5, 1213-1226.
- Obokata, T., Yanagisawa, M., ve Isogai, A. 2005. Characterization of polyamideamine-epichlorohydrin (PAE) resin: Roles of azetidinium groups and molecular mass of PAE in wet strength development of paper prepared with PAE. Journal of applied polymer science, 97, 6, 2249-2255.
- Ondaral, S., 2012. Kağıt Kimyasalları Ders Notu, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Trabzon.
- Paakko, M., Vapaavuori, J., Silvennoinen, R., Kosonen, H., Ankerfors, M., Lindstrom, T., Berglund, L.A. ve Ikkala, O., 2008. Long and Entangled native Cellulose I Nanofibers Allow Flexible Aerogels ve Hierarchically porous Templates for Functionalities, Soft Matter, 4, 2492–2499.
- Pääkkö, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykänen, A., Ahola, S., Österberg, M., Ruokolainen, J., Laine, J., Larsson, P.T., Ikkala, O. ve Lindström, T., 2007. Enzymatic Hydrolysis Combined With Mechanical Shearing And High-Pressure Homogenization For Nanoscale Cellulose Fibrils And Strong Gels, Biomacromolecules, 8, 1934-1941.
- Paralakar, S.A., Simonsen, J., ve Lombardi, J., 2008. Poly(vinyl alcohol)/Cellulose Nanocrystal Barrier Membranes, J. Membr. Sci., 320, 248–258.
- Park, J.I., Saffari P.A., Kumar, S., Gunther, A., ve Kumacheva, E., 2010. Microfluidic Synthesis of Polymer and Inorganic Particulate Materials, Annu. Rev. Mater. Res., 40, 415–443.
- Peffly, M.M., Geary, N.W. ve Staudigel, J.A., 2004. Personal Care Composition Containing a Cationic Cellulose Colymer and An Anionic Surfactant System, US Patent.
- Peffly, M. M., ve Marchetta, A. R., 2006. U.S. Patent No. 7,001,594. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Peng, B.L., Dhar, N., Liu, H.L. ve Tam, K.C., 2011. Chemistry and Applications of Nanocrystalline Cellulose and Its Derivatives: A Nanotechnology Perspective, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 89, 5, 1191–1206.
- Philipp, B., Dautzenberg, H., Linow, K. J., Kötz, J., ve Dawydoff, W., 1989. Polyelectrolyte complexes—recent developments and open problems. Progress in polymer science, 14, 1, 91-172.

- Reihs, T., Müller, M., ve Lunkwitz, K., 2004. Preparation and adsorption of refined polyelectrolyte complex nanoparticles. Journal of colloid and interface science, 271, 1, 69-79.
- Roberts, J.C., 1996. The Chemistry of Paper, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- Rodionova, G., Saito, T., Lenes, M., Eriksen, O., Gregersen, O., Fukuzumi, H. ve Isogai, A., 2011. Mechanical and Oxygen Barrier Properties of Films Prepared from Fibrillated Dispersions of TEMPO-Oxidized Norway Spruce and Eucalyptus P, Cellulose, 19, 705–711.
- Roy, D., Knapp, J.S., Guthrie, J.T. ve Perrier, S., 2007. Antibacterial cellulose Fiber Via RAFT Surface Graft Polymerization, Biomacromolecules, 9, 1, 91–99.
- Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., ve Isogai, A., 2007. Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose, Biomacromolecules, 8, 8, 2485-2491.
- Saito, T., Okita, Y., Nge, T.T., Sugiyama, J. ve Isogai, A., 2006. TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose: Microscopic Analysis of Fibrous Fractions in the Oxidized Products, Carbohydr. Polym., 65, 435–440.
- Syverud, K., ve Stenius, P., 2009. Strength and barrier properties of MFC films. Cellulose, 16, 1, 75-85
- Syverud, K., Khanari, K., Chinga-Carrasco, G., Yu, Y., ve Stenius, P., 2011. Films made of cellulose nanofibrils: surface modification by adsorption of a cationic surfactant and characterization by computer-assisted electron microscopy. Journal of Nanoparticle Research, 13, 2, 773-782.
- Christian, A., Erik, J., Lars, W. ve Tom, L., 2010. Kemi AB Self-Organized Films from Cellulose I Nanofibrils Using the Layer-by-Layer Technique, Biomacromolecules, 11, 4, 872-882.
- Shibata, I. ve Isogai, A., 2003. Depolymerization of Cellouronic Acid during TEMPO-Mediated Oxidation, Cellulose, 10, 151–158.
- Shinoda, R., Saito, T., Okita, Y. ve Isogai, A., 2012. Relationship Between Length and Degree of Polymerization of TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibrils, Biomacromolecules, 13, 842–849.
- Siqueira, E.J., 2012. Polyamidoamine Epichlorohydrin-Based Papers: Mechanisms of Wet Strength Development and Paper Repulping, Doctoral Dissertation, Université de Grenoble.

- Silva, C. L., Pereira, J. C., Ramalho, A., Pais, A. A., ve Sousa, J. J., 2008. Films based on chitosan polyelectrolyte complexes for skin drug delivery: development and characterization. Journal of Membrane Science, 320, 1, 268-279.
- Siró I., Plackett D., 2010. Microfibrillated Cellulose and New Nanocomposite Materials: A Review, Cellulose, 17, 459 - 494.
- Spence, K.L., 2011. Processing And Properties Of Microfibrillated Cellulose, Raleigh, North Carolina.
- Spence, K.L., Venditti, R.A., Rojas, O.J., Habibi, Y. ve Pawlak, J.J., 2011. Acomparative Study of Energy Consumption and Physical Propertiesof Microfibrillated Cellulose Product, Cellulose, 18, 4, 1097-111.
- Spence, K.L, Venditti, R.A., Rojas, O.J., Pawlak, J.J. ve Hubbe, M.A., 2011. Water Vapor Barrier Properties of Coated and Filled Microfibrillated Cellulose Composite Films, Bioresources, 64 ,370-388.
- Stelte, W. ve Sanadi, A.R., 2009, Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibers From Two Commercial Hardwood and Softwood Pulp, Ind. Eng. Chem. Res., 48, 11211–11219.
- Sukjoon, Y ve Jeffery, S.H., 2010. Composites, Enzyme-Assisted Preparationof Fibrillated Cellulose fibers and Its Effect on Physical and Mechanical Properties of Paper Sheet Composites, Ind. Eng. Chem. Res., 49, 2161–2168.
- Syverud, K. ve Stenius, P., 2009. Strength and Barrier Properties of MFC Films, Cellulose, 16, 75–85.
- Syverud, K., Xhanari, K., Chinga-Carrasco, G., Yu, Y. ve Stenius, P., 2011. Films Made of Cellulose Nanofibrils: Surface Modification by Adsorption of a Cationic Surfactant and Characterization by Computer-Assisted Electron Microscopy, J. Nanopart. Res., 13, 773–782.
- Taipale, T., Osterberg, M., Nykanen, A., Ruokolainen, J. ve Laine, J., 2010. Effect of Microfibrillated Cellulose and Fines on the Drainage of Kraft Pulp Suspension and Paper Strength, Cellulose, 17, 5, 1005–1020.
- Tejado, A., Nur Alam, M., Antal, M., Yang, H., Van de Ven, T.G.M., 2012. Energy Requirements for the Disintegration of Cellulose Fibres into Cellulose Nanofibres, Cellulose, 19, 831–842.
- Thünemann, A. F., Müller, M., Dautzenberg, H., Joanny, J. F. ve Löwen, H., 2004. Polyelectrolyte complexes. In Polyelectrolytes with defined molecular architecture II ,113-171.

- Torgnysdotter, A. ve Wågberg, L., 2006. Tailoring of fibre/fibre joints in order to avoid the negative impacts of drying on paper properties. Nordic Pulp & Paper Research Journal, 21, 3, 411-418.
- Turbak, AF., Snyder, FW. ve Sandberg, KR., 1983. Suspensions Containing Microfibrillated Cellulose, U.S. patent, 4, 3, 78-381.
- Turbak, A.F., Snyder, F.W. ve Sandberg, K.R., 1983. Microfibrillated Cellulose, A New Cellulose Product: Properties, Uses and Commercial Potential". In A. Sarko (ed.), Proceedings of the Ninth Cellulose Conference. Applied Polymer Symposia, 37. New York City: Wiley, 815–827.
- Vainio, A., Paulapuro, H., Koljonen, K. ve Laine, J., 2006. The effect of drying stress and polyelectrolyte complexes on the strength properties of paper. Journal of pulp and paper science, 32, 1, 9-13.
- Wagberg, L., Decher, G., Norgren, M., Lindstrom T, Ankerfors, M. ve Axnas, K., 2008. The build-up of polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes, Langmuir, 24, 3, 784–795.
- Wan, A. C., Tai, B. C., Schumacher, K. M., Schumacher, A., Chin, S. Y. ve Ying, J. Y. 2008. Polyelectrolyte complex membranes for specific cell adhesion. Langmuir, 24, 6, 2611-2617.
- Wang, L., Ma, W., Zhang, S., Teng, X. ve Yang, J., 2009. Preparation of cationic cottonwith two-bath pad-bake process and its application in salt-free dyeing, Carbohydrate Polymers, 78, 3, 602–608.
- Yano, H., Sugiyama, J., Nakagaito, A.N., Nogi, M., Matsuura, T., Hikita, M. ve Handa, K., 2005. Optically Transparent Composites Reinforced with Networks of Bacterial Nanofibers, Advanced Materials, 17, 2, 153-155.
- Zaman, M., Xiao, H., Chibante, F. ve Ni, Y., 2012. Synthesis and Characterization of Cationically Modified Nanocrystalline Cellulose, Carbohydrate polymers, 89,1,163-170.
- Zimmermann, T., Bordeanu, N. ve Strub, E., 2010. Properties of Nanofibrillated Cellulose from Different Raw Materials and Its Reinforcementpotential, Carbohydr. Polym., 79,1086–

ÖZGEÇMİŞ

02.07.1986 yılında Çorum'da doğan Güliz HOCAOĞLU ilk ve orta öğrenimini Samsun'da tamamlamıştır. 2007 yılında Bartın Üniversitesi Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümüne kayıt yaptırmıştır ve lisans öğrenimini 2012 yılında tamamlamıştır. Aynı yıl K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisansa başlamıştır.