

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

LİF VE KAĞIT TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

**SUDA ÇÖZÜLEBİLİR ÇAPRAZ BAĞLI POLİMERLERİN DİSPERSİYON
POLİMERİZASYONU İLE SENTEZİ VE KAĞIT ÜRETİMİNDE FARKLI
UYGULAMALARDAKİ PERFORMANSLARI**

DOKTORA TEZİ

Sedat ONDARAL

Ekim 2007

TRABZON

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

LİF VE KAĞIT TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

**SUDA ÇÖZÜLEBİLİR ÇAPRAZ BAĞLI POLİMERLERİN DİSPERSİYON
POLİMERİZASYONU İLE SENTEZİ VE KAĞIT ÜRETİMİNDE FARKLI
UYGULAMALARDAKİ PERFORMANSLARI**

Sedat ONDARAL

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“Doktor (Lif ve Kağıt Teknolojisi)”
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 27.08.2007

Tezin Savunma Tarihi : 19.10.2007

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa USTA

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Hüseyin KIRCI

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Nurettin YAYLI

Jüri Üyesi : Prof. Dr. İlhan DENİZ

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Emin Zeki BAŞKENT

Trabzon 2007

ÖNSÖZ

Suda çözülebilir çapraz bağlı katyonik polimerlerin dispersiyon polimerizasyonu ile sentezi ve kağıt endüstrisinde farklı uygulama alanlarındaki performanslarının belirlenmesine yönelik hazırlanan bu çalışma K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Lif ve Kağıt Teknolojisi Anabilim Dalında doktora tezi olarak hazırlanmıştır.

Doktora danışmanlığımı üstlenerek, çalışma konumu belirleyen, çalışmalarım sırasında her türlü yardım ve desteklerini esirgemeyen Sayın Hocam Prof. Dr. Mustafa USTA' ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Polimer sentezi çalışmalarım sırasında yaptığı değerli katkılardan ötürü Hacettepe Üniversitesi-Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU' na; bilgi ve tavsiyelerinden yararlandığım Sayın Prof. Dr. Nurettin YAYLI, Prof. Dr. Hüseyin KIRCI ve Prof. Dr. İlhan DENİZ' e ve İsveç'te bulunduğum sürede danışmanlığımı üstlenerek bilgi ve görüşlerinden istifade ettiğim Royal Institute of Technology - Fiber and Polymer Technology bölümünde çalışan Prof. Dr. Lars WAGBERG ve Lars-Erik ENARSSON'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Sentezlediğim polimerlerin molekül ağırlığını belirlememde yardımcı olan Yıldız YTÜ-Fen Edebiyat Fakültesi-Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Nergis ARISU ve Arş. Gör. Demet Karaca BALTA'ya; polimerlerin kurutulması işlemine yardımcı olan Su Ürünleri Merkez Araştırma Enstitüsüne ve Sayın Adnan ERTEKEN'e; laboratuvar imkânlarından faydalandığım Sayın Prof. Dr. Ali Osman BELDÜZ ve Sayın Doç. Dr. Sevgi KOLAYLI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma arkadaşlarım, Doç. Dr. Esat GÜMÜŞKAYA, Arş. Gör. Derya USTAÖMER, Arş. Gör. Sevda BORAN, Arş. Gör. Evren Ersoy KALYONCU, Arş. Gör. Emrah PEŞMAN ve Alper KIZILTAŞ'a ve ayrıca K.S.Ü. Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümünde çalışan meslektaşlarım Sayın Yrd. Doç. Dr. Zehra SERİN ve Arş. Gör. Murat ERTAŞ'a her türlü katkılarından ötürü teşekkür ederim. Bilgileri ve deneyimlerinden yararlandığım Kemal ÇAKAR ve Dr. Mehmet TURHAL' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Her zaman yanımda olan ve bana sabırla desteklerini esirgemeyen eşim Orm. End. Müh. Meryem ONDARAL'a ve kızım Damla ONDARAL'a sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Sedat ONDARAL

Trabzon-2007

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VII
SUMMARY.....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
TABLolar (ÇİZELGELER) DİZİNİ.....	XV
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XVI
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Kağıt Üretiminin Elektrokinetiği.....	4
1.2.1. DLVO Teorisi.....	6
1.3. Polielektrolit Adsorpsiyonu.....	8
1.3.1. Polielektrolitlerin Kağıt Hamuru Liflerine Adsorpsiyonu.....	10
1.4. Kağıt Bileşenleri Üzerindeki Yükler.....	14
1.4.1. Lif Üzerindeki Bulunan Yükler.....	14
1.4.2. Dolgu ve Pigment Maddeler Üzerindeki Yükler.....	17
1.5. Kümelenme Sistemleri ve Mekanizmaları.....	17
1.5.1. Yük Nötralizasyonu.....	18
1.5.2. Bölgesel Polielektrolit Adsorpsiyonu ile Kümelenme (Yama Oluşumu)..	19
1.5.3. Polimer Köprü Oluşumu ile Kümelenme.....	20
1.5.4. Kompleks Kümelenme Mekanizmaları.....	21
1.5.4.1. İkili Polimer Kullanımı ile Kümelenme.....	21
1.5.4.2. Nano ya da Mikro Kümelenme	21
1.5.4.3. Ağ Şeklinde (Network) Kümelenme.....	22

1.6.	Kağıdın Kuru Sağlamlık Özelliğinin Polimer İlavesiyle Gelişimi.....	23
1.7.	Kağıt Üretiminde Beyaz-Su Sistem Kapalılığı.....	24
1.7.1.	Çözülmüş ve Kolloidal Madde (Dissolved and Colloidal Substances, DCS) Fraksiyonu.....	25
1.8.	Suda Çözünebilen Çapraz Bağlı Katyonik Polimerik Mikro Partiküller (Mikro jeller).....	26
1.8.1.	Dispersiyon Polimerizasyonu.....	28
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	32
2.1.	Kullanılan Materyaller.....	32
2.2.	Metotlar.....	34
2.2.1.	Suda Çözünebilen Katyonik Çapraz Bağlı Polimerik Mikro Partiküllerin (Mikro jeller) Sentezi.....	34
2.2.2.	Kağıt Hamurunun Hazırlanması.....	35
2.2.3.	Dolgu Maddesinin Liflere Tutunumu.....	36
2.2.4.	Potansiyometrik Titrasyon.....	37
2.2.5.	Polimer Adsorpsiyonu.....	38
2.2.6.	Çözülmüş ve Koloidal Madde (ÇKM) Fraksiyonun Hazırlanması.....	39
2.2.7.	Polimerlerin ÇKM Tutunumundaki Etkinliğinin Belirlenmesi.....	40
2.2.8.	Polimerlerin ÇKM Kümeleme ve Stabilize Etme Performanslarının Belirlenmesi.....	40
2.2.9.	Süspansiyonun Nispi Bulanıklılığın Belirlenmesi.....	41
2.2.10.	Polimerin Silikon oksit Model Yüzey üzeine Adsorpsiyonu (Quartz Crystal Microbalance with Dissipation –QCM-D).....	41
2.2.10.	NMR ve GPC ölçümleri.....	43
2.2.11.	Polimerlerin Boyut Analizleri.....	43
2.2.12.	Polimerlerin Kağıt Sağlamlığına Etkisinin Belirlenmesi.....	44
2.2.3.12.1.	Kağıt Üretimi.....	44
2.2.3.12.2.	Kağıtların Kondisyonlanması.....	45

2.2.3.12.3.	Kopma Testi.....	45
2.2.3.12.4.	Patlama Testi.....	45
3.	BULGULAR.....	46
3.1.	Çapraz Bağlı Katyonik Poliakrilamid Sentezi ve Polimer Özelliklerine Ait Bulgular.....	46
3.1.1.	Stabilizör Konsantrasyonunun Polimerizasyona Etkisi.....	46
3.1.2.	Çapraz Bağlayıcı Konsantrasyonunun Polimerizasyona Etkisi.....	49
3.1.3.	Başlatıcı Konsantrasyonunun Polimerizasyona Etkisi.....	52
3.1.4.	Monomer Konsantrasyonunun Polimerizasyona Etkisi.....	54
3.1.5.	Sentezlenen Bazı Polimerlerin ATR-FTIR ve ¹ H NMR Spekturumları...	57
3.1.6.	Kağıt Sanayindeki Uygulamalara Yönelik Performansları İncelenen Bazı Polimerlerin Yük Yoğunluklarına Ait Bulgular.....	60
3.2.	Polimer İlavesiyle Lif Üzerine Kaolin Adsorpsiyonu.....	60
3.2.1.	Lifler Üzerindeki Kaolin Tutunmasına Ait SEM Görüntüleri	64
3.2.2.	Çift Bileşenli Tutundurma Sistemiyle Kaolin Adsorpsiyonuna Ait Bulgular.....	67
3.3.	Lif-Kaolin Süspansiyonuna Polimer İlavesinin Drenaj Üzerine Etkileri..	69
3.3.1.	Drenaj Hacmi ve Drenaj Süresinin Polimer İlavesiyle Değişimine Ait Bulgular.....	69
3.3.1.1.	Drenaj Testlerinden Alınan Süzüntü Suyun Nispi Bulanıklılığı ve Streaming Potansiyel Değerleri	73
3.4.1.	Polimer İlavesiyle Gerçekleştirilen Çözülmüş Koloidal Maddenin (ÇKM) Lif Üzerine Tutunmasına Ait Bulgular.....	76
3.4.2.	Polimer İlavesi ile ÇKM Kümelenmesi ve Stabilizasyonuna Ait Bulgular.....	78
3.4.3.	Silikon Oksit Model Yüzeyine KPMP ve ÇKM Adsorpsiyonu.....	79
3.5.	Beyaz-Su Sistem Kapalılığının Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat (PCC) Tutunumuna Etkisi.....	81
3.5.1.	Sistem Kapalılığının Lifsel Kırıntı ve ÇKM Tutunumuna Etkisi.....	85
3.5.2.	Farklı Beyaz-Su Sistem Kapalılıklarında Gerçekleşen Kümelenmelere	

Ait SEM Görüntüleri.....	87
3.6. Polimerlerin Kullanımının Üretilen Kağıtların Kuru Sağlamlığında Meydana Getirdiği Değişime Ait Bulgular.....	91
4. İRDELEME.....	94
4.1. Polimer Sentezine Ait Bulguların İrdelenmesi.....	94
4.1.1. Stabilizör Konsantrasyonunun Polimerizasyona Etkisinin İrdelenmesi...	97
4.1.2. Çapraz Bağlayıcı Konsantrasyonunun Polimerizasyona Etkisinin İrdelenmesi.....	99
4.1.3. Başlatıcı Konsantrasyonunun Polimerizasyona Etkisinin İrdelenmesi...	101
4.1.4. Monomer Konsantrasyonunun Polimerizasyona Etkisinin İrdelenmesi...	102
4.2. Kaolin Adsorpsiyonu.....	103
4.2.1. Tek Bileşenli Tutundurucu Sistemler ile Kaolin Adsorpsiyonu.....	103
4.2.2. Çift Bileşenli Sistemlerde Kaolin Adsorpsiyonu.....	107
4.3. Polimerlerin Lif-Kaolin Süspansiyonun Drenajına Etkisi	109
4.3.1. Drenaj Testlerinde Gerçekleşen Tutunmanın Değerlendirilmesi.....	112
4.4. Lifler Üzerine Çözünmüş ve Koloidal Maddelerin Tutunması.....	113
4.4.1. Çözünmüş ve Koloidal Maddelerin Polimer İlavesiyle Kümelenmesi.....	115
4.4.2. Polimerlerin ve ÇKM'nin SiO ₂ Model Yüzeyine Adsorpsiyonu.....	116
4.5. Beyaz-Su Sistem Kapalılığının PCC Tutunumuna Etkisinin İrdelenmesi.	117
4.5.1. Sistem Kapalılığının Lifsel Kırıntı ve ÇKM Tutunumuna Etkisinin İrdelenmesi.....	120
4.6. Polimerlerin Kullanımının Üretilen Kağıtların Kuru Sağlamlığında Meydana Getirdiği Değişimin İrdelenmesi.....	123
5. SONUÇLAR.....	128
6. ÖNERİLER.....	131
7. KAYNAKLAR.....	132

ÖZET

Suda çözülebilir çapraz bağlı katyonik polimerlerin (ÇBKP) sentezi ve uygulamasının amaçlandığı tez kapsamında öncelikle, ÇBKP'ler dispersiyon polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Monomer olarak akrilamid (AAm) ve diallildimetilamonyum klorür (DADMAC), çapraz bağlayıcı olarak metilen bis akrilamid (MBA) ve stabilizör olarak poli-vinilprolidonun (PVP-40) kullanıldığı polimerizasyonlar tert-bütanol (TBA)/su (1.3/1) ortamında, 2,2-azobisisobutironitrile (AIBN) başlatıcısı kullanılarak serbest radikal oluşumuyla gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda, PVP, MBA, AIBN ve monomer konsantrasyonlarının polimerizasyona ve sentezlenen polimer özelliklerine etkileri belirlenmiştir.

Sentezlenen polimerlerden bazılarının kağıt endüstrisinde farklı uygulama alanlarındaki performansları belirlenmiş ve ticari olarak yaygın kullanımı olan poli-diallildimetilamonyum klorür (P-DADMAC) ve katyonik poliakrilamidle (KPAM) karşılaştırılmıştır. P-31 ve P-36'nın hem kaolin tutunumunda hem de lif-kaolin süspansiyonun drenajında P-DADMAC'a kıyasla daha etkili olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, KPAM sahip olduğu yüksek molekül ağırlığı nedeniyle tutunumda ve drenajda daha yüksek performansa sahip olduğu tespit edilmiştir. ÇBKP'lerin lif üzerine çözülmüş ve koloidal madde (ÇKM) adsorpsiyonunda etkili olduğu ve SiO₂ model yüzeyde yakın molekül ağırlığına sahip lineer polimerlerden daha kalın tabaka oluşturup daha fazla ÇKM adsorpsiyonuna neden olduğu bulunmuştur. Bunlara ilaveten, polimerlerin kağıt dirençlerine etkisi incelenmiş ve ÇBKP'lerin KPAM'den daha fazla direnç artışı sağladığı tespit edilmiştir. Sonuç olarak, tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalarda suda çözülebilir ÇBKP'lerin dispersiyon polimerizasyonu ile kolayca sentezlenebileceği ve sentezlenen polimerlerin kağıt endüstrisi için yük yoğunluğu ve molekül ağırlığına bağlı olarak lineer polimerlerden daha avantajlı olduğu ortaya konmuştur.

Anahtar Kelimeler: Dispersiyon Polimerizasyonu, ÇBKP, Tutunma, Drenaj, ÇKM.

SUMMARY

The Synthesis of Water Soluble Cross Linked Polymers by Dispersion Polymerization and Their Performance in Various Applications in Papermaking

In this study, the water soluble cross-linked cationic polymers were synthesized with dispersion polymerization method and their applications were investigated. Acrylamide (Am) and diallyldimethylammonium chloride (DADMAC) as monomers, N,N'-methylenebis-acrylamide (MBA) as the cross-linker, polyvinylpyrrolidone (PVP) as the stabilizer and 2,2-azobisisobutyronitrile (AIBN) as the initiator were used in polymerization. Dispersion polymerization was carried out with free radical formation in mixture of tert-butanol (TBA)/water. The effects of PVP, MBA, PVP and initial monomer concentrations on polymerization and polymer properties were studied.

The performances of some synthesized polymers in papermaking applications were investigated and results were compared with performances of polydiallyldimethylammonium chloride (P-DADMAC) and cationic polyacrylamide (KPAM). It was determined that P-31 and P-36 were better than P-DADMAC in kaolin retention and drainage of fiber-kaolin suspension. However, KPAM gave better results than all polymers. The synthesized polymers were found to be effective in fixating the dissolved and colloidal materials onto fibers. QCM-D results showed that these polymers formed thicker layer onto SiO₂ surfaces. Thus, larger amount of dissolved and colloidal materials adsorbed on polymeric layer. Additionally, the effects of polymers on strength of paper were examined and synthesized polymers gave better paper strength than KPAM. Consequently, the experiments showed that water soluble cross-linked polymers were synthesized simply with dispersion polymerization and had advantageous over the linear polymers.

Key words: Dispersion Polymerization, Water Soluble Cross-linked Polymers, Retention, Drainage, Dissolved and Colloidal Materials

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. Negatif yüklü partikül etrafında oluşan iyon dağılımı ve elektriksel çift tabakanın şematik gösterimi.....	4
Şekil 2. DLVO etkileşiminde enerjinin yüzeye olan uzaklıkla değişimi.....	7
Şekil 3. Polielektrolit adsorpsiyonunun şematik gösterimi.....	8
Şekil 4. Farklı elektrolit konsantrasyonlarında P-DADMAC adsorpsiyonu gösteren ağartılmış yumuşak o dun kraft hamurunun yük oranı (lif yüzeyine adsorplanan polimer yükü/lifin toplam yükü).....	11
Şekil 5. Düşük (a) ve yüksek (b) elektrolit konsantrasyonunda polielektrolit adsorpsiyonunun şematik gösterimi.....	12
Şekil 6. Lineer bir polimerin yüzeydeki konformasyonu.....	13
Şekil 7. Saf elektrosorpsiyon sırasında farklı yük yoğunlukları için adsorpsiyonun farklı elektrolit konsantrasyonlarında değişimi.....	14
Şekil 8. Yük nötralizasyonu ile gerçekleşen kümelenme.....	18
Şekil 9. Bölgesel polielektrolit adsorpsiyonu ile kümelenmenin şematik gösterimi.....	19
Şekil 10. Partiküller arsında köprü oluşumu ile kümelenme.....	20
Şekil 11. ÇKM ile katyonik polielektrolitler arsında oluşan kümelerin şematik gösterimi.....	26
Şekil 12. Suda çözülebilir doğrusal polimer, dendritik polimer, çapraz bağlı polimer ve makroskobik polimer ağının şematik karşılaştırması.....	28
Şekil 13. KPAM'ın kimyasal formülü.....	33
Şekil 14. Polimerizasyonun gerçekleştirildiği sistemin şematik gösterimi.....	34
Şekil 15. Kaolin miktarının hesaplanmasında kullanılan standart grafik.....	36
Şekil 16. PCC tutunumunun hesaplamasında kullanılan PCC miktarına karşılık gelen EDTA tüketimini gösteren standart grafik.....	37
Şekil 17. QCM-D sisteminin şematik gösterimi.....	42
Şekil 18. P-55, P-53 ve P-52 polimerlerinin SEM görüntüleri.....	47

Şekil 19. Stabilizör konsantrasyonun polimerizasyona etkisinin incelendiği polimerlere ait molekül ağırlığı dağılımı. (a) P-46 ve P-47 (b) P-52, P-53 ve P-55.....	48
Şekil 20. P-31, P-35, P-36 ve P-39 polimerlerine ait SEM görüntüleri.....	50
Şekil 21. Çapraz bağlayıcı etkisinin incelendiği polimerlere ait molekül ağırlığı dağılımı. (a) P-31, P-35 ve P-36 (b) P-52 ve P-58.....	51
Şekil 22. P-19,P-22 ve P-55 polimerlerine ait SEM görüntüleri.....	53
Şekil 23. Başlatıcı etkisinin incelendiği polimerlere ait molekül ağırlığı dağılımı. (a) P-31e P-51 (b) P-19 ve P-22.....	54
Şekil 24. P-34, P-38 ve P-48 polimerlerine ait SEM görüntüleri.....	55
Şekil 25. Monomer etkisinin incelendiği polimerlere ait molekül ağırlığı dağılımı. (a) P-31 ve P-34 (b) P38 ve P-48.....	56
Şekil 26. P-31, P-48, P-51 ve P-58 polimerlerine ait ATR spektralleri.....	58
Şekil 27. P-15' in ¹ H NMR spektrası (dializ ile temizleme işleminden sonra)....	58
Şekil 28. P-38' in ¹ H NMR spektrası (santrifüjleme ile temizleme işleminden sonra).....	59
Şekil 29. P-38' in ¹ H NMR spektrası (dializ ile temizleme işleminden sonra)....	59
Şekil 30. Farklı konsantrasyonlarda P-31 ilavesiyle gerçekleşen kaolin adsorpsiyonu ve süspansiyon yük yoğunluğundaki değişim (pH 6.0, 500 rpm hızda 10 dakika karıştırma).....	61
Şekil 31. Farklı konsantrasyonlarda P-36 ilavesiyle gerçekleşen kaolin adsorpsiyonu ve süspansiyon yük yoğunluğundaki değişim.....	61
Şekil 32. Farklı konsantrasyonlarda P-52 ilavesiyle gerçekleşen kaolin adsorpsiyonu ve süspansiyon yük yoğunluğundaki değişim.....	62
Şekil 33. Farklı konsantrasyonlarda P-15 ilavesiyle gerçekleşen kaolin adsorpsiyonu ve süspansiyon yük yoğunluğundaki değişim.....	62
Şekil 34. Farklı konsantrasyonlarda P-DADMAC ilavesiyle gerçekleşen kaolin adsorpsiyonu ve süspansiyon yük yoğunluğundaki değişim.....	63
Şekil 35. Farklı konsantrasyonlarda KPAM ilavesiyle gerçekleşen kaolin adsorpsiyonu ve süspansiyon yük yoğunluğundaki değişim.....	63
Şekil 36. Dövülmemiş ağartılmış kraft liflerine ait SEM görüntüsü.....	64
Şekil 37. P-31 ilavesiyle gerçekleşen kaolin tutunmasını gösteren SEM görüntüsü (a: x1000 büyütme, b: x100 büyütme).....	65

Şekil 38. KPAM ilavesiyle gerçekleşen kaolin tutunmasını gösteren SEM görüntüsü (a: x1000 büyütme, b: x100 büyütme).....	66
Şekil 39. P-DADMAC/APAM sistemi.....	67
Şekil 40. P-36/APAM sistemi.....	68
Şekil 41. P-36/KPAM ve P-DADMAC/KPAM sistemleri.....	68
Şekil 42. Lif-kaolin süspansiyonuna P-31 ilavesiyle gerçekleşen drenajdaki değişim.....	69
Şekil 43. Lif-kaolin süspansiyonuna P-36 ilavesiyle gerçekleşen drenajdaki değişim.....	70
Şekil 44. Lif-kaolen süspansiyonuna P-15 ilavesiyle gerçekleşen drenajdaki değişim.....	70
Şekil 45. Lif-kaolin süspansiyonuna P-DADMAC ilavesiyle gerçekleşen drenajdaki değişim.....	71
Şekil 46. Lif-kaolen süspansiyonuna KPAM ilavesiyle gerçekleşen drenajdaki değişim.....	71
Şekil 47. Farklı polimer ilaveleriyle gerçekleşen lif-kaolin süspansiyonunun 500 ml drenaj hacmi için gereken drenaj süresinin (t_{500}) yük konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi.....	72
Şekil 48. Farklı polimer ilaveleriyle gerçekleşen lif-kaolin süspansiyonunun serbestlik derecesinin ($^{\circ}$ SR) yük konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi.....	73
Şekil 49. P-31'in lif-kaolin süspansiyonuna ilave edilmesiyle süzüntü örneğinin nispi bulanıklılığı ve streaming potansiyelindeki değişim.....	74
Şekil 50. P-36'nın lif-kaolin süspansiyonuna ilave edilmesiyle süzüntü örneğinin nispi bulanıklılığı ve streaming potansiyelindeki değişim.....	74
Şekil 51. P-15'in lif-kaolin süspansiyonuna ilave edilmesiyle süzüntü örneğinin nispi bulanıklılığı ve streaming potansiyelindeki değişim.....	75
Şekil 52. P-DADMAC'ın lif-kaolin süspansiyonuna ilave edilmesiyle süzüntü örneğinin nispi bulanıklılığı ve streaming potansiyelindeki değişim.....	75
Şekil 53. KPAM'ın lif-kaolin süspansiyonuna ilave edilmesiyle süzüntü örneğinin nispi bulanıklılığı ve streaming potansiyelindeki değişim.....	76
Şekil 54. ÇKM-lif süspansiyonundan alınan örneklerin nispi bulanıklılığında (NB) ve zeta potansiyelindeki değişim.....	77

Şekil 55. Polimer konsantrasyonun fonksiyonu olarak 10 mM NaCl elektrolit içeren ÇKM-lif süspansiyonundan alınan örneklerin nispi bulanıklılığında (NB) ve zeta potansiyelindeki değişim (lif konsantrasyonu 5 g/l, ÇKM konsantrasyonu 200 mg/l, pH 6.2).....	77
Şekil 56. Polimer ilavesi ile gerçekleşen ÇKM süspansiyonuna ait ortalama çap ve zeta potansiyel değerleri (0 mM NaCl).....	78
Şekil 57. Polimer ilavesi ile gerçekleşen ÇKM süspansiyonuna ait ortalama çap ve zeta potansiyel değerleri (10 mM NaCl).....	79
Şekil 58. Polimer ve ÇKM adsorpsiyonu ile gerçekleşen frekans değişimi. Frekans (polimer konsantrasyonu 100 mg/l, ÇKM konsantrasyonu 200 mg/l, elektrolit konsantrasyonu 10 mM NaCl, n: 3rd, pH: 6.0).....	80
Şekil 59. (a) P-4 ilavesiyle gerçekleşen PCC tutunumuna sistem kaplılığının etkisi. (b) Sistem kaplılığın süspansiyonun yük yoğunluğuna ve streaming potansiyeline etkisi.....	82
Şekil 60. (a) P-53 ilavesiyle gerçekleşen PCC tutunumuna sistem kaplılığının etkisi. (b) Sistem kaplılığın süspansiyonun yük yoğunluğuna ve streaming potansiyeline etkisi.....	83
Şekil 61. (a) P-DADMAC ilavesiyle gerçekleşen PCC tutunumuna sistem kaplılığının etkisi. (b) Sistem kaplılığın süspansiyonun yük yoğunluğuna ve streamin potansiyeline etkisi.....	84
Şekil 62. Farklı kapalılık derecelerinde hamur süspansiyonuna P-4 ilavesiyle gerçekleşen nispi bulanıklılık değişimi.....	85
Şekil 63. Farklı kapalılık derecelerinde hamur süspansiyonuna P-53 ilavesiyle gerçekleşen nispi bulanıklılık değişimi.....	86
Şekil 64. Farklı kapalılık derecelerinde hamur süspansiyonuna P-53 ilavesiyle gerçekleşen nispi bulanıklılık değişimi.....	86
Şekil 65. %70 mekanik hamur ve %30 ağartılmış kraft hamurundan oluşan hamur süspansiyonunun SEM görüntüsü.....	88
Şekil 66. P-31 ilavesi ile gerçekleşen 1. sitem kaplılığındaki kümelenmelerin SEM görüntüsü.....	88
Şekil 67. P-31 ilavesi ile gerçekleşen 2. sitem kaplılığındaki kümelenmelerin SEM görüntüsü.....	89
Şekil 68. P-31 ilavesi ile gerçekleşen 3. sitem kaplılığındaki kümelenmelerin SEM görüntüsü.....	89

Şekil 69. P-DADMAC ilavesi ile gerçekleşen 1. Sitem kapallılığındaki kümelenmelerin görüntüsü.....	90
Şekil 70. P-DADMAC ilavesi ile gerçekleşen 2. sitem kapallılığındaki kümelenmelerin görüntüsü.....	90
Şekil 71. P-DADMAC ilavesi ile gerçekleşen 3. Sitem kapallılığındaki kümelenmelerin görüntüsü.....	91
Şekil 72. Kağıt üretiminde kullanılan polimerleri pH 8,5'ta adsorpsiyon izotermi.....	92
Şekil 73. AIBN'nin reaksiyon ortamının ısıtılması ile radikal oluşturması.....	94
Şekil 74. AIBN radikal başlatıcısı ile monomerlerden oligomerik radikal ve polimer oluşumu.....	95
Şekil 75. AAm, DADMAC ve MBA monomerleri arasında gerçekleşen polimerizasyon.....	96
Şekil 76. Polimer yapısında meydana gelen yapısal değişim. A: AAm ve B: DADMAC.....	100
Şekil 77. P-35, P-31 ve P-36 polimerlerinin boyut dağılımı.....	101
Şekil 78. Ağartılış kraft lifleri ve kaolin partiküllerin yüzey potansiyellerinin pH' a göre değişimi.....	104
Şekil 79. P-DADMAC/APAM ve P-36/APAM çift bileşenli tutundurucu sistemleri.....	108
Şekil 80. P-DADMAC/KPAM ve P-36/KPAM çift bileşenli tutundurucu sistemleri.....	108
Şekil 81. P-31 ilavesiyle lif-kaolin süspansiyonun zamanın bir fonksiyonu olarak drenaj hacmi ve grafiklere doğrusal fonksiyonların uydurulması.....	110
Şekil 82. P-31, P-36 ve P-15 ilavesiyle gerçekleşen lif-kaolin süspansiyon drenaj hızı.....	111
Şekil 83. P-DADMAC ve KPAM ilavesiyle gerçekleşen lif-kaolin süspansiyon drenaj hızı.....	112
Şekil 84. Polimer adsorpsiyon izotermi (pH 6).....	114
Şekil 85. Lif süspansiyonunun sahip olduğu iletkenlik değeri ile buna karşılık gelen NaCl standart çözeltilerin iletkenliği.....	117

Şekil 86. Lif süspansiyonuna P-4 ilave edilmesi ile gerçekleşen 1/NB değeri ile PCC tutunumundaki değişim. ◆ 1. Sistem kapalılığı, ■ 2. Sistem kapalılığı, ▲ 3. Sistem kapalılığı. Düz çizgi: 1/NB, kesikli çizgi: PCC adsorpsiyonu.....	121
Şekil 87. Lif süspansiyonuna P-53 ilave edilmesi ile gerçekleşen 1/NB değeri ile PCC tutunumundaki değişim. ◆ 1. Sistem kapalılığı, ■ 2. Sistem kapalılığı, ▲ 3. Sistem kapalılığı. Düz çizgi: 1/NB, kesikli çizgi: PCC adsorpsiyonu.....	121
Şekil 88. Lif süspansiyonuna P-DADMAC ilave edilmesi ile gerçekleşen 1/NB değeri ile PCC tutunumundaki değişim. ◆ 1. Sistem kapalılığı, ■ 2. Sistem kapalılığı, ▲ 3. Sistem kapalılığı. Düz çizgi: 1/NB, kesikli çizgi: PCC adsorpsiyonu.....	122
Şekil 89. Test kağıtlarının kopma indisi değerlerinin farklı polimer türü ve konsantrasyonlarına göre değişimi.....	123
Şekil 90. Test kağıtlarının patlama indisi değerlerinin farklı polimer türü ve konsantrasyonlarına göre değişimi.....	124
Şekil 91. Formasyon bozuklukları (a) 5 mg/g KPAM (b) 10 mg/g P-36 (c) Kontrol (Resimlerdeki birim çizgi boyutu 1 cm'dir).....	125
Şekil 92. İkili polimer sistemi ile sağlanan kağıtlara ait kopma indisi değerindeki değişim.....	126
Şekil 93. İkili polimer sistemi ile sağlanan kağıtlara ait patlama indisi değerindeki değişim.....	126

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Çeşitli hamur üretimi ve ağartma yöntemlerinin yük özelliklerine etkisi.....	17
Tablo 2. Kraft hamurunun bazı teknik özellikleri.....	32
Tablo 3. Taş mekanik hamurun alkali peroksitle ağartılma koşulları.....	39
Tablo 4. Stabilizör konsantrasyonun polimer boyutuna ve durumuna etkisi.....	47
Tablo 5. Stabilizör konsantrasyonun polimerizasyona etkisinin araştırıldığı polimerlere ait molekül ağırlığı değerleri.....	48
Tablo 6. Stabilizör konsantrasyonun tampon çözelti içerisinde çözülmüş polimer boyutuna etkisi.....	49
Tablo 7. Çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun polimer boyutuna ve durumuna etkisi..	50
Tablo 8. Çapraz bağlayıcı konsantrasyonun etkisinin araştırıldığı polimerlere ait molekül ağırlığı değerleri.....	51
Tablo 9. Çapraz bağlayıcı konsantrasyonun tampon çözelti içerisinde çözülmüş polimer boyutuna etkisi.....	52
Tablo 10. Başlatıcı konsantrasyonunun polimer boyutuna ve durumuna etkisi	52
Tablo 11. Başlatıcı konsantrasyonun etkisinin araştırıldığı polimerlere ait molekül ağırlığı değerleri.....	53
Tablo 12. Başlatıcı konsantrasyonun tampon çözelti içerisinde çözülmüş polimer boyutuna etkisi.....	54
Tablo 13. Monomer konsantrasyonun polimer boyutuna ve durumuna etkisi.....	55
Tablo 14. Monomer konsantrasyonun etkisinin araştırıldığı polimerlere ait molekül ağırlığı pikleri.....	56
Tablo 15. Monomer konsantrasyonun çözülmüş polimer boyutuna etkisi.....	57
Tablo 16. Sentezlenen bazı polimerlerin farklı pH değerlerinde yük yoğunlukları.....	60
Tablo 17. 15 MHz frekansta polimer ve ÇKM adsorpsiyonu ile elde edilen Δf , ΔD , Δm değerleri.....	80
Tablo 18. Hazırlanan Beyaz-Su Sistem kapalılıkları.....	81

Tablo 19. P-36, P-52, P-38, P-DADMAC ve KPAM ilave edilerek üretilen test kağıtlarının kopma ve patlama indisleri.....	92
Tablo 20. P-36, P-38 ve P-DADMAC / CMC çift bileşenli sistem ile üretilen test kağıtların kopma ve patlama indisleri.....	93
Tablo 21. Kaolinin lifler üzerine tutundurulmasında kullanılan polimerlerin özellikleri.....	105
Tablo 22. 15 MHz frekansta polimer ve ÇKM adsorpsiyonu ile elde edilen Δf , ΔD Δm değerleri.....	116

SEMBOLLER DİZİNİ

AAm	: Akrilamid
AIBN	: 2,2-azobisisobutironitril
APS	: Amonyum persülfat
CTMP	: Kimyasal termomekanik hamur
ÇBKP	: Çapraz Bağlı Katyonik Polimer
ÇKM	: Çözülmüş ve Kolloidal Madde
DADMAC	: Diallildimetilamonyum klorür
DLVO	: Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek
ECF	: Elementer klorsuz ağartma
KPAM	: Katyonik poliakrilamid
MBA	: Metilen bis akrilamid
NB	: Nispi bulanıklılık
PAOTAC	: Poli(akriloloksieti trimetilamonyum klorür)
P-DADMAC	: Poli-diallildimetilamonyum klorür
PEO	: Polietilenoksit
PVP	: Polivinilprolidon
QCM-D	: Quartz Crystal Microbalance
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TBA	: Tert-bütanol
TCF	: Tamamen klorsuz ağartma
TMP	: Termomekanik hamur
ZP	: Zeta potansiyeli
Ψ	: Elektrostatik potansiyel
X	: Yüzeyle olan mesafe
ρ	: Yüklü iyonların konsantrasyonu
ϵ	: Suyun dielektrik sabiti
σ_0	: Yüzeyin yükü
θ^{ex}	: Adsorplanan polimer miktarı

Ψ_0	: Yüzey potansiyeli
ϵ_0	: Vakumdaki geçirgenlik
χ_s	: Adsorpsiyon enerji parametresi
χ_{sc}	: Adsorpsiyonun gerçekleştiği kritik adsorpsiyon enerji parametresi
$1/\kappa$: Debye uzunluğu
a	: Partikül çapı
A	: Halmaker sabiti
d	: Yükler arası mesafe
e	: Elementer yük
H	: Partiküller arasındaki mesafe
k	: Boltzman sabiti
l^2	: Yüzey alanıdır
q_m	: Polimerin yük yoğunluğu
r	: Partikül yarı çapı
T	: Mutlak sıcaklık
u_A	: Bir polimer parçasının adsorpsiyon enerjisi
u_O	: Bir çözücü molekülünün adsorpsiyon enerjisi
z	: Elektrolit değerliliği

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Lifsel hammadde ve dolgu maddesine ilaveten, farklı kimyasal maddeler de kağıt üretiminde kullanılmaktadır. Bu maddeler, kağıdın kuşelenmesi, sıvılarla etkileşiminin ayarlanması, ıslak ve kuru ortamlardaki kullanım koşullarına dayanıklılık sağlanması ve renklendirilmesi gibi kağıt özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla kullanıldığı gibi aynı zamanda mikroorganizma ve zift önleme ve köpük söndürme gibi kağıt fabrikasının etkili şekilde çalışmasını sağlamak maksadıyla da kullanılmaktadırlar. Polimerik materyaller, kağıt özelliklerini iyileştirmede farklı uygulamalarda farklı mekanizmalarla çok yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bu tür materyallere en yaygın örnekler, tutundurucu madde olarak kullanılan poliakrilamidler, polietilen oksit, P-DADMAC vb. kimyasallar; ıslak sağlık maddesi olarak kullanılan melamin formaldehit, üre formaldehit, poliepioklorohidrinler v.b. kimyasallar; kuru sağlık maddesi olarak kullanılan nişasta türevleri, karboksi metil selüloz (CMC), guar zamkı, poliakrilik asit v.b. kimyasallar verilebilir.

İyonlaşabilen gruplara sahip polimerler olarak tanımlanan polielektrolitler, su gibi polar çözücüler içerisinde karşı iyonlarını çözelti içerisinde bırakarak iyonik hale gelirler. Günümüzde, polielektrolitler; sentetik, doğal veya modifiye edilmiş çok geniş bir çeşitliliğe sahiptir (Kötz vd., 2001; Dobrynin ve Rubinstein, 2005). Genellikle, su arıtma ve atık su işleminde, kağıt üretiminde, kozmetik sanayinde, yiyecek endüstrisinde, ilaç sanayinde kümeleyici olarak kullanılabilmesi gibi, su uzaklaştırma, stabilizör gibi farklı amaçlar için de yaygın şekilde kullanılmaktadır (Avcı vd., 2002; Subramanian vd., 1999).

Kağıt üretiminde polielektrolitler genellikle, tutundurucu (lifsel kırıntı, dolgu maddesi ve yapıştırma maddesi tutunumu için), drenaj kimyasalı, kuru ve ıslak sağlık maddesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, kapalı sistemlerde üretim yapan kağıt fabrikalarında beyaz suda biriken çözünmüş ve koloidal maddelerin (ÇKM) lifler üzerine tutundurularak uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır. Bilindiği üzere, kağıt üretiminde safihanın oluşturulduğu elek üzerinde mekanik olarak tutulamayan küçük boyuta sahip anyonik karakterdeki kırıntı materyalin (<75 µm boyuta sahip, dolgu maddesi ve kırıntı lif v.b. materyaller) ve ilave edilen anyonik karakterdeki iç yapıştırma (kolofan, alkil keten

dimer v.b.) kimyasallarının kağıt safıhası içerisinde tutunması oldukça zordur. Bu maddelerin kağıt içerisinde tutunması için tutundurucu madde olarak adlandırılan katyonik polielektrolitler yaygın olarak kağıt endüstrisinde kullanılmaktadır (Eklund ve Lindstöm, 1991; Norell vd., 1999). Belirtilen bileşenlerin tutunumu hem kağıt kalitesini artırmakta hem de maliyeti azaltmaktadır. Ayrıca, bu tür kimyasallar fabrika içerisindeki suyun kirlilik yükünü azaltarak su gereksinimini azalmaktadır (Lancaster, 1998).

Bununla birlikte, polielektrolitler hamur süspansiyonu bileşenlerinin su fazından ayrıldığı sonsuz elek üzerinde gerçekleşen drenaj işleminin hızına etki ederek hem kağıt makinesinin çalışmasında hem de kağıdın formasyon kalitesinde önemli rol oynamaktadırlar. Drenaj maddelerinin ilavesi ile süspansiyon içerisinde meydana gelen küçük kümeler sayesinde drenaj hızı artar. Böylece, safıha mikro gözeneklere sahip olacağından hem sonsuz elekte hem de pres ve kurutma kısımlarında su uzaklaştırma daha hızlı ve etkili şekilde gerçekleştirilmiş olacaktır. Hızlı süzölme ayrıca kağıt üretiminin oluşumunun daha fazla seyreltilmiş süspansiyon ile gerçekleştirilmesine imkan tanıyacağı için oluşturulan safıhanın daha homojen olmasını sağlamaktadır (Unbehend, 1992).

Kağıdın kuru sağlamlığı kağıt safıhası oluşturulurken ve kurutulurken lifler arasındaki bağlanmaya dayanan yapısal bir özelliktir. Genellikle, dövme işlemi kağıda sağlamlık kazandırma açısından tercih edilir. Ancak bu durumda kağıdın yoğunluğu artar, porozitesi, rijitliği, yırtılma direnci düşer. Kağıdın opaklığı da dövmeyle azalır. Dövmenin olumsuz etkilerinden korunmak için kuru sağlamlık katkı maddelerinin ilavesi pratik bir çözümdür (Ketola ve Anderson, 1999). Düşük yük yoğunluğuna sahip iyonik polimerler de bu anlamda kullanılmaktadır. Bu kimyasallar lif-lif temas noktasında adhezyonu artırır. Bu artış, spesifik bağlanma kuvvetinin veya bağlanma alanının artırılması ile gerçekleştirilir. Sağlamlık maddeleri özellikle dolgu maddesi içeren kağıtlarda son derece önemlidir. Çünkü dolgu maddesi sağlamlık maddesinin kullanılmadığı durumlarda iç bağlanma direncinde ciddi azalmaya neden olmaktadır (Lindström ve Floren, 1984).

Belirtilen kullanma alanlarına ilaveten, polielektrolitler çözünmüş ve kolloidal maddeler (ÇKM) olarak tanımlanan ve mekanik hamur içeren gazete kağıdı, süper kalenderlenmiş ve düşük gramajlı magazin kağıtlarının üretimi sırasında oluşan lipofilik ekstraktifler, lignin, polisakkaridler v.b. kimyasalların liflere tutundurularak etkisiz hale getirilmesinde kullanılmaktadır (Sjöstrom, 1990; Sundberg, 1994). Bu maddeler hem kağıt makinesinin çalışabilirliğine hem de üretilen kağıdın özelliklerine olumsuz etki yapmaktadır (Panchapakesan, 1992; Francis ve Ouchi, 2001; Dunham vd., 2002; Zhang

vd., 1999). Ayrıca, kağıt üretiminde kullanılan katyonik polielektrolitler ile kompleksler oluşturarak, bu kimyasalların fazla tüketilmesine ve performanslarının azalmasına neden olmaktadır (Wågberg ve Åsell, 1995; Wågberg ve Ödberg, 1991). Bu nedenlerden dolayı, bu maddelerin ya sistemden bir arıtma ile uzaklaştırılması ya da liflere sabitlenerek kağıt içerisinde tutulması gerekmektedir. Yatırım maliyetleri ve diğer faktörler dikkate alındığında, ÇKM' nin polielektrolit ilavesiyle liflere tutturulması daha faydalıdır.

Yukarıda belirtilen kullanım yerlerinde, polielektrolitlerin yüzeye adsorplanma karakteristikleri ve yüzeyde oluşturdukları konformasyonları performanslarında etkin rol oynamaktadır. Bu nedenle, molekül ağırlığı ve yük yoğunluğunun yanında polielektrolitin moleküler yapısının adsorplanma karakteristiklerine ve performanslarına etkisinin incelenmesi kağıt endüstrisi için çok önemlidir. Kağıt endüstrisinde kullanılan katyonik polielektrolitler genellikle lineer ya da çok az dallanmış yapıya sahiptir (Porubska, 2002; Wågberg, 1987; Doiron, 1998). Bu tür kimyasalların kullanımlarına yönelik literatürde çok sayıda araştırma bulunmaktadır. Katyonik polielektrolitlerden yapısal olarak farklı olan, suda çözülebilir yapıya sahip ÇBKP' lerin kağıt endüstrisinde kullanımı ve mekanizmaları hakkında çok az bilimsel makale ve patent hazırlanmıştır. Yapılan araştırmalarda, katyonik mikrojellerin katı/sıvı ayırma işlemlerinde lineer yapıdaki polielektrolitlerden daha etkili olduğu gösterilmiştir. Bunun nedeni, lineer polimerlerin tüm yükünü partiküle adsorplarken mikrojellerin yapısı gereği tüm yükünü partikül yüzeyine adsorplamaması ve böylece, yakındaki partiküllerle daha kolay etkileşime girmesine bağlanmaktadır. ÇBKP' lerin kağıt endüstrisinde kullanım yönleriyle ayrıntılı şekilde incelenmemesinin oluşturduğu eksikliğin giderilmesinin hedeflendiği tez kapsamında, farklı özelliklerde katyonik mikrojeller serbest radikal mekanizması ile dispersiyon polimerizasyonu metoduyla gerçekleştirilmiş olup kağıt endüstrisindeki yukarıda belirtilen kullanım yerlerindeki kümeleyici ve kuru sağlamlık maddesi olarak performansları ve mekanizmaları araştırılmıştır. Ayrıca, beyaz su sistem kapalılığı ile artan ÇKM ve elektrolit konsantrasyonunun ÇBKP ve ticari polimerlerin performansları üzerine etkileri de tez kapsamında incelenmiştir.

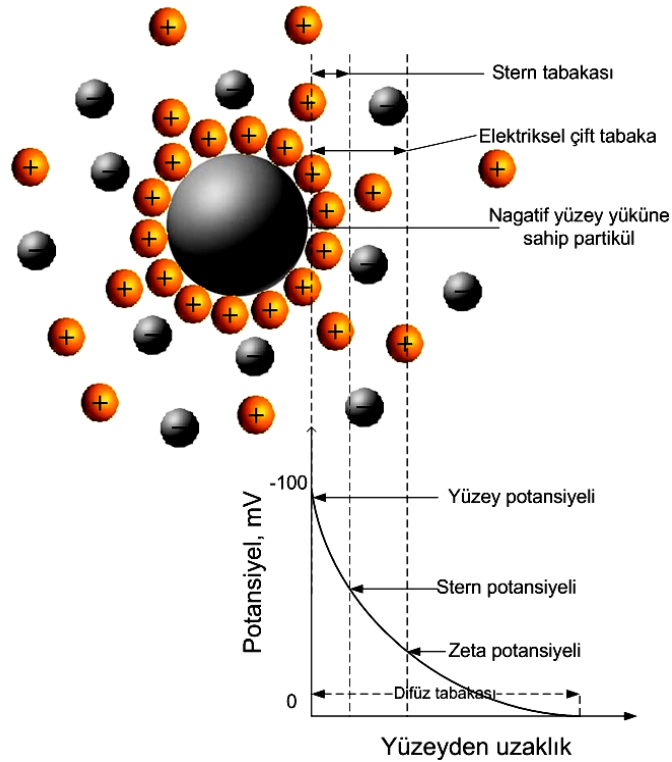
1.2. Kağıt Üretiminde Elektrokinetiği

Kağıt üretiminde, sulu lif süspansiyonunun oluşturduğu koloidal sistemler kullanılan hammadden ortaya çıkan ÇKM fraksiyonuna ilaveten lif ve lifsel kırıntılar, dolgu maddesi

ve pigmentler, doğal ve sentetik ilave maddeleri içermektedir (Lancaster, 1998). Bu maddelerin elektrokinetiğini anlamak kağıt üretiminde gerçekleştirilen tutunma, drenaj, iç yapıştırma işlemlerinin ve sağlamlık veren maddelerin kontrol edilmesi açısından son derece önemlidir.

Kolloidal sistemde partiküller arasında birçok itme ve çekme kuvvetleri mevcuttur. Bu kuvvetler partiküllerin yüzey özelliklerine, yüzey yüküne ve çarpışma frekansına bağlıdır. Bunlar arasında en iyi bilinen kuvvetler, elektrostatik kuvvetler, van der Waals kuvvetleri, adsorplanan moleküller arasında oluşan etkileşimler ve hidrodinamik kuvvetlerdir (Eklund ve Lindström, 1991).

Partiküllerin yüzeyinde bulunan yükler, yüzeydeki iyonik grupların disosiyasyonu olmasından, yüklü iyonların yüzeye adsorplanmasından, kristal kafesteki izomorfik yer değiştirmeden ya da yüzey grupların asit-baz dengesinden kaynaklanabilir. Yüklü bir yüzey, iyon içeren suya sokulduğu zaman yüzey etrafında Şekil 1'de görüldüğü gibi elektriksel çift tabaka meydana gelir (Lindström, 1996).



Şekil 1. Negatif yüklü partikül etrafında oluşan iyon dağılımı ve elektriksel çift tabakanın şematik gösterimi (URL-1).

Sistem her zaman elektronegatiflik oluşturmak için çaba sarf eder. Bu nedenle, dış tarafta yüzey yükünü dengelemek için bir iyon dağılımı meydana gelmektedir. Negatif yüklü yüzey, pozitif iyonları kendine çekerken aynı yüke sahip negatif iyonları iter.

Yüzeğe yakın olan pozitif yüklü tabaka “*stern tabakası*” olarak adlandırılmaktadır. Difüz tabakasında ise yüzeğe olan mesafe arttıkça iyon konsantrasyonu azalmaktadır. Difüz tabakasının ötesinde iyon yoğunluğu eşit hale gelir. Stern tabakası ile zıt yüklü iyonların dağılım gösterdiği difüz tabakası “*difüz elektriksel çift tabakayı*” oluşturmaktadır (Winters, 1998).

Yüzey yükünün ve potansiyelin düşük olduğu sistemlerde, difüz elektriksel çift tabaka Poisson-Boltzman eşitliği ile tanımlanmıştır. Bu formülle, partikül yüzeyinden olan uzaklığın fonksiyonu olarak elektrostatik potansiyeli aşağıdaki gibi hesaplamak mümkündür (Lindström 1996):

$$\psi = \psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (1)$$

Denklemde, ψ_0 yüzey potansiyeli, $1/\kappa$ Debye uzunluğu, x yüzeğe olan mesafedir. Debye uzunluğu, difüz elektrik çift tabakaya ait difüz tabakasının genişliğinin bir ölçüsüdür ve Grahame denklemine göre aşağıdaki şekilde tanımlanır (Valle-Delgado, 2003):

$$\kappa = \left(\sum_i \rho_{\infty,i} e^2 z_i^2 / \epsilon \epsilon_0 kT \right)^{1/2} \quad (2)$$

Denklemde ρ zıt yüklü iyonların konsantrasyonu, e elementer yük, z elektrolit değeri, ϵ suyun dielektrik sabiti, ϵ_0 vakumdaki geçirgenlik, k Boltzman sabiti ve T mutlak sıcaklıktır. Debye uzunluğu, yük ve potansiyel gibi yüzey özelliklerinden etkilenmezken tamamıyla sıvının özelliklerine bağlıdır. İtme kuvvetleri oluşan elektriksel çift tabaka içerisinde meydana gelir ve bu tabakanın kalınlığına bağlıdır. Partiküller arasında oluşan itme kuvvetleri aşağıdaki formülle tanımlanmaktadır (Winters, 1998).

$$V_R = 2\pi\epsilon a \psi_0^2 \log(1 + e^{-\kappa x}) \quad (3)$$

Denklemde, a partikül çapı ve x partiküller arasındaki mesafedir ve $\psi_0 < 25$ ve $\kappa a \gg 1$ olarak kabul edilmiştir. İtme kuvveti partiküller arası mesafenin artması ile azalmaktadır. Ayrıca, itme kuvveti çözelti iletkenliğinden, partikül boyutu ve yüzey

potansiyelinden şiddetli şekilde etkilenmektedir. İtme kuvvetleri genellikle 5 nm gibi küçük bir aralıkta önemli hale gelmektedir (Winters, 1998).

Partiküller arasındaki çekime neden olan van der Waals kuvvetleri kimyasal bağlanma kuvvetlerinden ortaya çıkan farklı bir orijine sahip atom ve moleküller arasındaki kuvvetlerdir. Kimyasal bağlardan daha zayıftır. Fakat bir hacim içerisinde tüm atomlara toplandıklarından dolayı toplamda çok büyüktür ve geniş bir etki aralığına sahiptir. Özellikle, London dağılım kuvveti (indüklenmiş dipol/indüklenmiş dipol tipi) geniş bir mesafede partiküller arası etkileşim meydana getirir ve nispeten yavaş bir şekilde etkisini yitirir. Van der Waals kuvvetlerinin şiddeti partikül boyutuna bağlıdır. Aşağıdaki çekim kuvveti formülünden görüldüğü üzere, büyük boyuta sahip partiküller arasında daha büyük çekim kuvveti oluşmaktadır (Lindström, 1996).

$$V_a = - Ar/12H \quad (3)$$

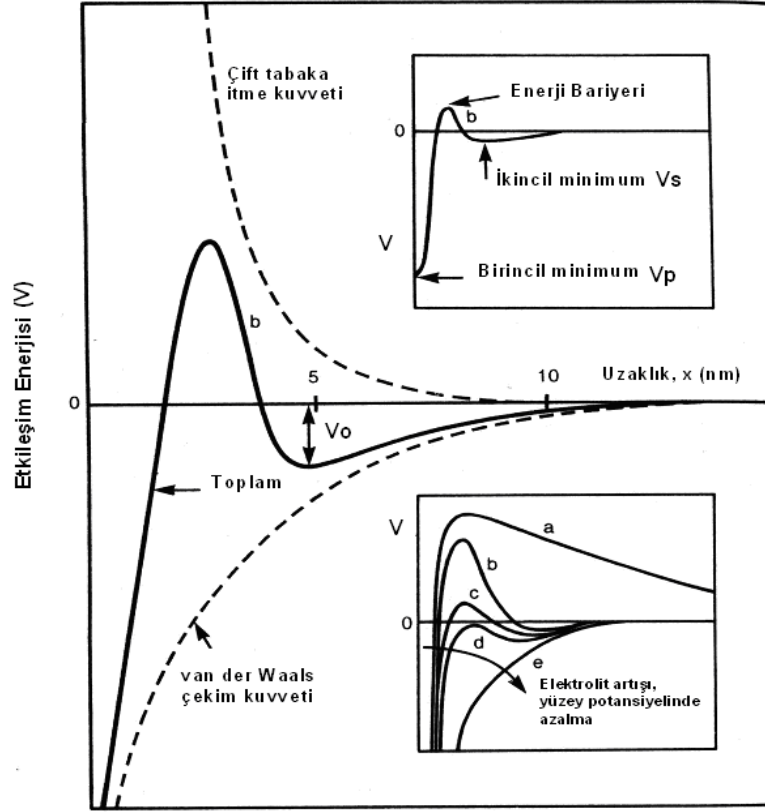
Denklemden A sistem için Halmaker sabiti, r partikül yarı çapı ve H partiküller arasındaki mesafedir. Partikülleri oluşturan moleküllerin yoğunluğuna ve polarize olabilmesine bağlı olan partikül/çözücü sisteminin Halmaker sabitinin yüksek olması partiküller arasındaki çekimin kuvvetli olduğunu göstermektedir (Lindström, 1996).

1.2.1. DLVO Teorisi

Kolloidal dispersiyonların ve süspansiyonların etkileşimleri ve stabilitesini tanımlamak için DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) teorisi geliştirilmiştir. Bu teori, iki partikül arasında etkili olan van der Waals ve elektriksel çift tabaka kuvvetlerini birbirinden bağımsız olarak dikkate almaktadır. Çift tabaka kuvvetlerinden farklı olarak, van der Waals kuvvetleri büyük oranda elektrolit ve pH değişmelerinden etkilenmemektedir. Şekil 2'de bu iki kuvvetin farklı kombinasyonlarında iki kolloidal partikül ya da yüzey arasında meydana gelen etkileşim potansiyellerinin farklı türleri şematik olarak gösterilmiştir (Israelachvili, 1991).

Düşük iyon konsantrasyonunda, yüksek yüke sahip olan yüzey için enerji bariyer pikinde çok geniş bir itme aralığı söz konusudur (a). Yüksek iyon konsantrasyonunda ise enerji bariyerinden önce enerjide ikincil bir minimum vardır. Yüzeye yaklaştıkça enerji

bariyeri partiküllerin birincil minimum olarak adlandırılan bölgeye ulaşmasını engeller. Bu enerji bariyeri aşılamayacak kadar yüksekse partiküller ya ikincil minimumda kalır ya da “kinetik olarak stabil” durumda tamamen dispers şekilde bulunur (b). Düşük yüke veya potansiyele sahip yüzeyler için enerji bariyeri her zaman düşüktür. Bu koagülasyon ya da flokülasyon olarak adlandırılan yavaş bir kümelenmeye neden olur (c). Kritik koagülasyon konsantrasyonu olarak bilinen elektrolit konsantrasyonunun üstünde, enerji bariyeri $V=0$ eksenine altına düşer ve partiküller kolayca kümelenir. Bu durumda partiküller stabil değildir (d). Yüzey yükü ve potansiyeli sıfıra yaklaştığında etkileşim eğrisi saf van der Waals eğrisine yaklaşır ve iki yüzey artık tüm ayrılmalarda birbirlerini kuvvetli şekilde çeker (e) (Israelachvili, 1991).

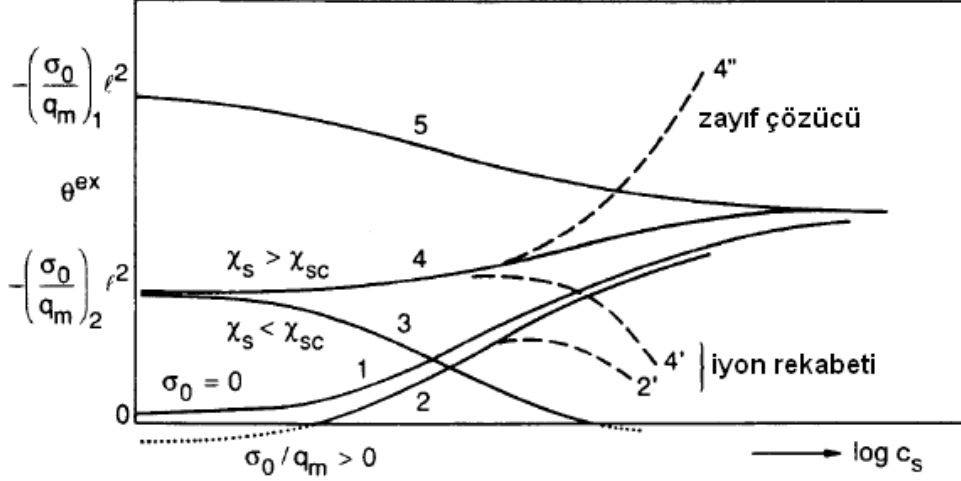


Şekil 2. DLVO etkileşiminde enerjinin yüzeye olan uzaklıkla değişimi (Israelachvili, 1991).

1.3. Polielektrolit Adsorpsiyonu

Polimerlerin yüzeye adsorpsiyonu farklı endüstrilerde birçok uygulama için oldukça önemlidir (van der Schee ve Lyklema, 1984; Fler vd., 1993; Dobrynin vd., 2001). Polielektrolitlerin zıt yüklü bir yüzey üzerine adsorpsiyonu elektrostatik (Coulomb)

kuvvetler ile gerçekleşir. Bu durumda, hem polielektrolitin hem de yüzeyin yük yoğunluğu adsorpsiyonu etkilemektedir. Elektrolit konsantrasyonu ve bazı durumlarda pH adsorpsiyon üzerinde önemli etkilere sahiptir (Cohen Stuart vd., 1991; Andelman ve Joanny, 2000).



Şekil 3. Polielektrolit adsorpsiyonunun şematik gösterimi (Fleer vd., 1993).

Polielektrolitlerin bir yüzeye adsorpsiyonu bilim adamları tarafından farklı adsorpsiyon teorilerine göre incelenmiştir (van de Steeg vd., 1992; Cohen Stuart vd., 1993; Netz ve Joanny, 1999; Dobrynin vd., 2001; Netz, 2003). En yaygın olarak kullanılan iyonik olmayan etkileşimli ve etkileşimsiz polielektrolit adsorpsiyonu tanımlayan ve Scheutjens ve Fleer tarafından geliştirilen ortalama-alan (mean-field) teoridir (Fleer vd., 1993). Bu teoride, denge koşullarında yüzeye adsorplanan polimer miktarı, polimer yük yoğunluğu, yüzey yükü, konsantrasyon, polimerin çözünürlüğü, polimerin yüzeye olan kimyasal ilgisi ve iyonik kuvvetten etkilenmektedir. Şekil 3' te gösterilen bilgiler bu teoriyi özetlemektedir.

Grafikteki veriler, adsorplanan polimer yükü ve yüzey yükü arasındaki dengeye dayanmaktadır, $q_m \cdot \theta^{ex} = \sigma_0 \cdot l^2$. Denklemden, q_m polimerin yük yoğunluğu, θ^{ex} adsorplanan polimer miktarı, σ_0 yüzeyin yükü, l^2 yüzey alanıdır. Grafikte ayrıca adsorpsiyon enerji parametresi χ_s ve adsorpsiyonun gerçekleştiği kritik adsorpsiyon enerji parametresi χ_{sc} bulunmaktadır. $\chi_s = -(u_A - u_0)/kT$ (Silberberg, 1968), u_A bir polimer parçasının adsorpsiyon enerjisi, u_0 bir çözücü molekülünün adsorpsiyon enerjisi, k

Boltzmann sabiti, T mutlak sıcaklıktır. Adsorpsiyon enerji parametresinin pozitif olduğu değerlerde çözelti içerisinde polimer parçaları yüzeye adsorplanabilir.

Şekil 3' teki 1. eğri polielektrolitin yüksüz bir yüzeye adsorpsiyonunu göstermektedir. Polimer parçaları arasındaki karşılıklı güçlü itme, bunların yüzeyde toplanmalarını engelleyeceği için elektrostatik katkı adsorpsiyona karşı hareket etmektedir. Elektrolit konsantrasyonundaki artışla polimer parçaları arasındaki elektrostatik etkileşimin zayıflaması polimer adsorpsiyonunda artışa neden olmaktadır. Burada polielektrolit yüksüz polimerlerin davranışına sahiptir.

Polielektrolit yükü ile yüzey yükünün aynı olduğu durumda adsorpsiyon 2. eğri ile gösterildiği gibidir. Hem polimer parçaları arasındaki hem de polimer parçaları ile yüzey arasındaki itme, noktalı kısımda gösterildiği gibi adsorpsiyonun meydana gelmesini engellerken artan elektrolit konsantrasyonu ile adsorpsiyon meydana gelmektedir. Bununla birlikte, yüksek iyonik kuvvette, elektrolitler ile polimer parçaları arasında iyonik rekabet meydana gelir ve elektrolitler polimer parçalarının yerine spesifik olarak yüzeye adsorplanır. Böylece adsorplanan polimer miktarında azalma meydana gelmektedir. Üçüncü eğri yüksek yük yoğunluklu polielektrolit için saf elektrosorpsiyona tekabül etmektedir. Adsorpsiyona neden olan tek kuvvet polimer parçaları ve yüzey arasındaki yük etkileşimidir. Bu durumda, yüzeyde ve polimerdeki yükler arasında yük dengesi bulunmaktadır. Elektrolit konsantrasyonunun artması ile birlikte polimer parçaları ve yüzey arasındaki etkileşim azalır ve buna bağlı olarak adsorplanan polimer miktarı azalır.

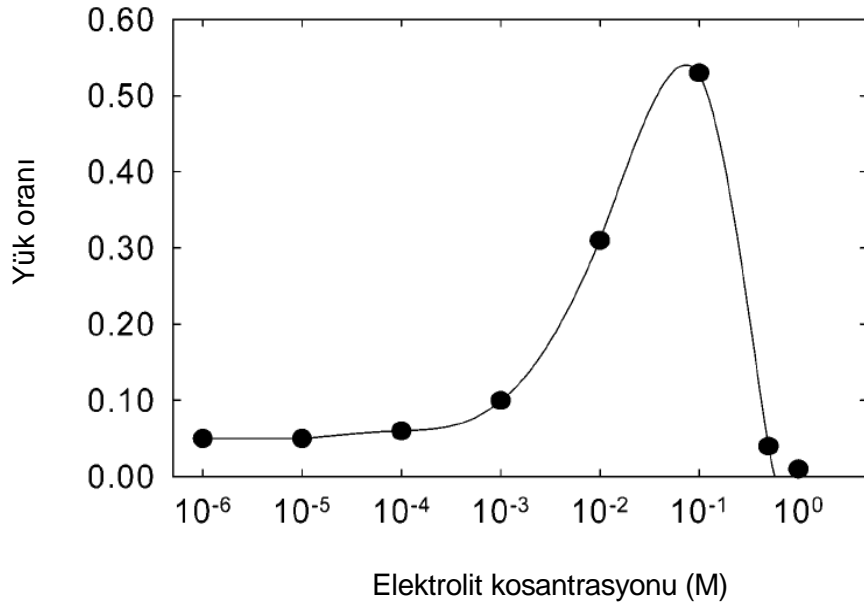
Dördüncü eğri için polimer adsorpsiyonuna elektrostatik olmayan bir katkı söz konusudur ve elektrolit konsantrasyonu arttıkça yüzeydeki polimer parçalarının arasındaki itme azaldığı için adsorpsiyon artmıştır. Çoğu iyonik polimerler çözünürlüğünü kaybettiği için, yani çözünürlük parametresi arttığı için polimer parçaları arasındaki itme kuvvetinin azalması ile adsorpsiyon daha da fazla artacaktır (4''). Bununla birlikte, yüzey ile karşı iyonlar arasında özel bir etkileşim olmasından dolayı, karşı iyonlar polimer parçalarıyla yüzeye adsorbe olmak için rekabet eder, böylece, adsorpsiyonda azalma meydana gelir (4'). Beşinci eğride görüldüğü üzere, düşük yük yoğunluğuna sahip polielektrolitlerin adsorpsiyonunda düşük elektrolit konsantrasyonunda yüzeyle polimer parçaları arasındaki hem elektrosorpsiyon hem de iyonik olmayan elektrostatik etkileşimler nedeniyle bir artış meydana gelmektedir. Daha yüksek elektrolit konsantrasyonlarında yüksek yük yoğunluğuna sahip polielektrolitin adsorpsiyonuna kadar azaldığı görülmektedir.

Bu bilgilere ilaveten, Van de Steeg ve arkadaşları (1992) polielektrolit adsorpsiyonunun iki rejime ayrılabilirliğini belirtmişlerdir. Bunlar, “perdeleme ile azaltılmış adsorpsiyon rejim” (2’ ve 4’) ve “perdeleme ile artırılmış adsorpsiyon rejimidir” (4’’). Perdeleme ile azaltılmış adsorpsiyonda, eğer etkileşim tamamen elektrostatik ise adsorpsiyon elektrolit konsantrasyonunun artışıyla azalır. Perdeleme ile artırılmış adsorpsiyon rejimi ise elektrostatik olmayan bir etkileşimde oluşur. Araştırmalar bu durumun polielektrolitlerin silika (Shubin, 1997), lateks (Shubin vd., 1997), mika (Rojas vd., 2002) ve selüloz (Tanaka vd., 1979; Lindström ve Wagberg, 1983; van de Steeg, 1992) üzerine adsorpsiyonunda geçerli olduğunu göstermiştir.

1.3.1. Polielektrolitlerin Kağıt Hamuru Liflerine Adsorpsiyonu

Hamur süspansiyonu içerisindeki maddeler (lif, dolgu maddesi, sentetik ve doğal polimerler ve diğer kimyasallar) arasında yukarıda belirtilen elektrostatik ve van der Waals etkileşimlerinin yanında hidrojen bağı oluşumuna dayalı etkileşimler de meydana gelir. Hidrojen bağları; hidroksil, karboksil, amin ve amid gruplarının asidik hidrojeniyle karbonil, eter veya hidroksil guruplarının bazik oksijeni ve amin ve amid gruplarının bazik azotu arasında meydana gelmektedir. Bu oluşum selüloz, hemiselüloz ve nişasta birimleri arasında meydana geldiği gibi hamur süspansiyonuna ilave edilen polimer, boya v.b. kimyasal maddeler ile kağıt bileşenleri arasında da meydana gelebilir (Norell vd., 1999; Beşergil, 2002).

Selülozik lifler, elde edildiği kaynak ve yöntem nedeniyle sahip olduğu farklılığın yanı sıra kaba ve gözenekli yapısı nedeniyle de polimerlerin lif yüzeyine adsorpsiyonu oldukça karmaşıktır (Horvath, 2006). Yapılan çalışmalarda, liflerin ~75 nm makro gözeneklere ve ~4 nm mikro gözeneklere (Alince ve van de Ven, 1997), ortalama olarak da 30-40 nm gözeneklere sahip olduğu (Duchasne ve Daniel, 1999; Anderson vd., 2003) belirlenmiştir. Liflerin yapısının gözenekli olmasından dolayı, polimerlerin buralara penetre olması adsorpsiyonu ciddi derecede etkilemektedir. Düşük molekül ağırlığına sahip polielektrolitler lifin hücre çeperi boşluklarından içeri girebilirken, yüksek molekül ağırlığına sahip polielektrolitler sadece yüzeyde bulunan negatif yüklerle etkileşime girerler. Bu nedenle, düşük molekül ağırlığına sahip polimerler lifler tarafından daha fazla tüketilir (Wagberg ve Hägglund, 2001; Lars vd., 2007).

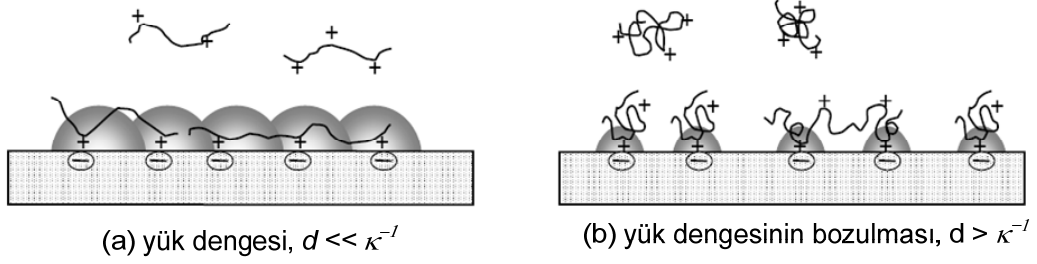


Şekil 4. Farklı elektrolit konsantrasyonlarında P-DADMAC adsorpsiyonu gösteren ağartılmış yumuşak odun kraft hamurunun yük oranı (lif yüzeyine adsorplanan polimer yükü/lifin toplam yükü) (Horwath vd., 2006).

Adsorpsiyon teorilerinde belirtildiği üzere, elektrolit konsantrasyonu polielektrolitlerin lif yüzeyine adsorplanmasında belirleyici faktörlerdendir. Şekil 4' te gösterildiği gibi, P-DADMAC' ın (9,2 kD) ağartılmış kraft hamuru üzerine adsorpsiyonunu farklı elektrolit konsantrasyonlarında incelendiğinde, adsorplanan polielektrolit miktarının 0,1 M elektrolit konsantrasyonuna kadar arttığı görülmektedir. Bu noktadan itibaren, elektrolitler yükleri perdelemeye başladığından adsorplanan polimer miktarında azalma gerçekleşmiştir (Horvath vd., 2006).

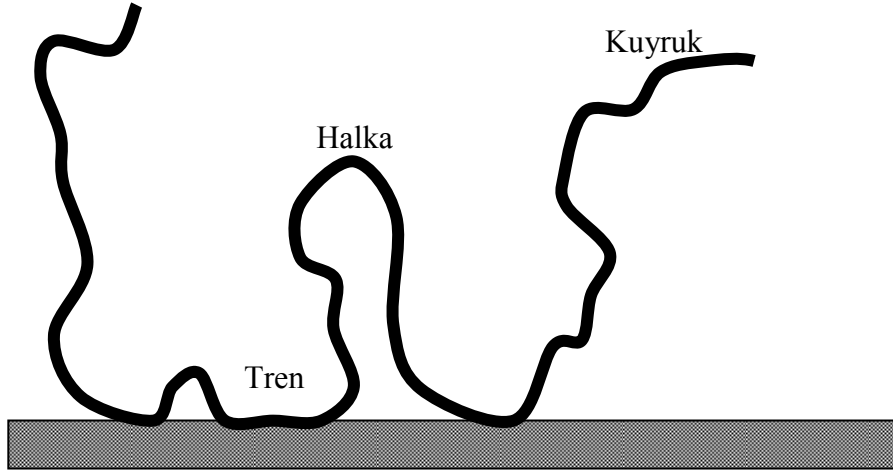
Bununla birlikte, lifin sahip olduğu yük yoğunluğu da polimer adsorpsiyonuna etki etmektedir. Yük yoğunluğu arttıkça lif üzerindeki yükler arası mesafenin azalması ve elektrolit ilavesi nedeniyle elektriksel çift tabaka kalınlığının daralması, polimer ile yüzey arasındaki stokiometri oranını etkileyecektir. Şekil 5' te gösterildiği gibi elektrolit konsantrasyonu arttıkça çift tabaka kalınlığı (κ^{-1}) azalacaktır ve sonuçta, yükler arası mesafe (d), κ^{-1} değerini aşacaktır. Ayrıca, elektrolitler tarafından kapatılan polielektrolit iskeleti üzerindeki yükler arasındaki zincir içi itmenin azalmasından dolayı polielektrolit yumaklaşarak boyutunu azaltır. Polielektrolit yükleri ve lif yüzeyindeki yükler ayrı yükler gibi hareket eder ve adsorpsiyon 1:1 stokiometrisinden sapar. Ayrıca polimerin

boyutunun azalması ile polimerin liflerin gözeneklerinden girme olasılığı da artacaktır. Bu durum düşük molekül ağırlığına sahip polimerler için geçerlidir. Büyük polimerler yumak haline gelse bile boyutları bu gözeneklerin boyutlarından daha fazla küçülemez (Horwath vd., 2006).



Şekil 5. Düşük (a) ve yüksek (b) elektrolit konsantrasyonunda polielektrolit adsorpsiyonunun şematik gösterimi (Horwath vd., 2006).

Lineer bir katyonik polielektrolit negatif yüke sahip bir yüzeye düz ya da kıvrılmış bir şekilde adsorbe olur. Yüzeye adsorplanan polimer kısmı “tren”, çözelti içerisine uzanan ve tekrar yüzeye adsorplanan kısmı “halka” ve çözelti içine uzanan polimer uçları da “kuyruk” olarak adlandırılmaktadır (Şekil 6). Polielektrolitin yük yoğunluğundaki artış ve çözeltinin düşük iyonik kuvvete sahip olması, ana zincir boyunca elektrostatik itmeyi artıracığından polielektrolitin düz bir şekil almasına neden olur. Böylece “tren” olarak ifade edilen adsorplanma şeklini daha baskın hale getirir. Çözeltinin sahip olduğu iyonikliğin artması polimer parçaları arasındaki ve polimer parçaları ile yüzey arasındaki etkileşimin azalmasına neden olacağından polimer konformasyonunu daha halkalı hale getirir. Ayrıca polimer yükünün azalması ve molekül ağırlığının artması halka oluşumunu artırmaktadır (Sennerfors, 2002).

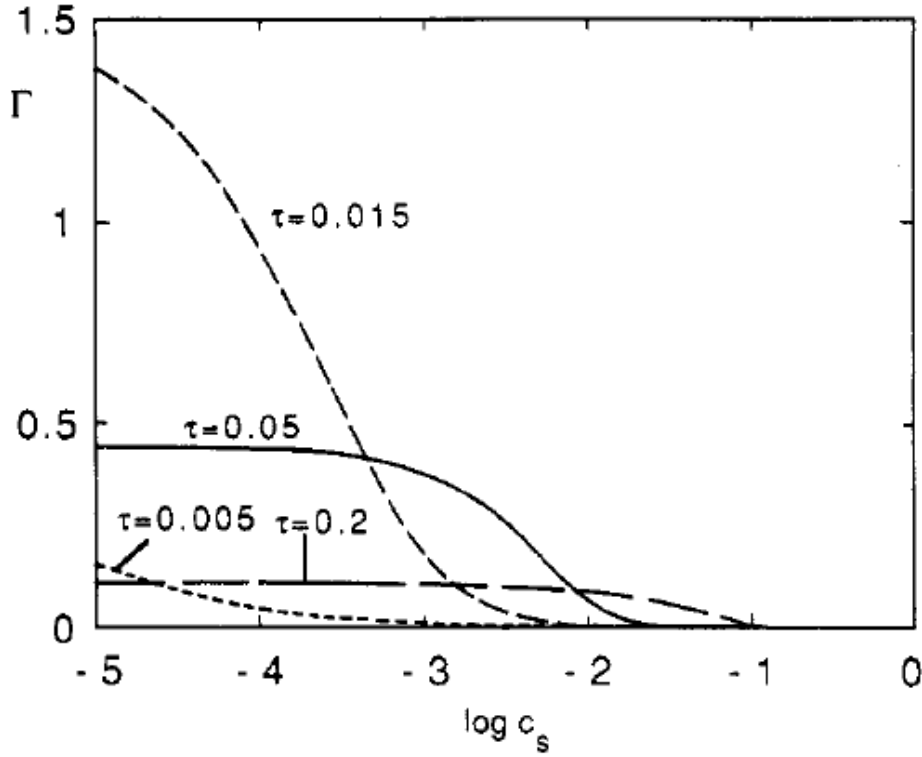


Şekil 6. Lineer bir polimerin yüzeydeki konformasyonu

Yüksek yük yoğunluklu polielektrolitlerin tren konformasyonlarının fazla olması düşük yük yoğunluklu polielektrolitlerden daha az miktarda adsorplanmasına neden olmaktadır. Adsorplanan polielektrolit miktarı polielektrolitin yükü arttıkça artar. Bunun nedeni, yüzeyin elektrostatik çekiciliğinin artmasıdır. Ancak, yük yoğunluğunun çok artması ile yüzey yükünün kapatılması için gereken polielektrolit miktarı azalacaktır. Bu nedenle, Şekil 7' de görüldüğü gibi adsorplanan polielektrolit miktarının belirli bir yük miktarı için maksimum noktası vardır (van de Steeg vd., 1992).

Polidispers bir polimerin adsorpsiyonunda, öncelikle düşük molekül ağırlığına sahip fraksiyonu yüzeye adsorbe olur. Yüksek molekül ağırlığına sahip polimerlerin adsorpsiyonu daha yavaş olmasına rağmen sistem için entropideki artıştan dolayı düşük molekül ağırlıklı polimerler ile yer değiştirir. Bununla birlikte, kopolimerlerin zincir bileşimi ve dolayısıyla da yüklerin dağılımı adsorpsiyona önemli derecede etki etmektedir. Yüksek çekiciliğe sahip bileşenden fazla orana sahip polimerler tercihli olarak yüzeye adsorbe olurlar (Fleer et al, 1993).

Yapılan çalışmalarda, lif üzerine adsorplanan polimer miktarının, polimerin molekül ağırlığı ile değiştiği bulunmuştur. İyonik olmayan polimerlerde molekül ağırlığının artması adsorplanan polimer miktarının da artmasına neden olmaktadır. Polielektrolitlerde bu durum her zaman gözlenmez, çünkü adsorpsiyon enerji parametresi χ_s adsorpsiyonda çok önemlidir. Düşük χ_s değerinde adsorpsiyon molekül ağırlığının artması ile artarken, yüksek χ_s değerinde molekül ağırlığındaki değişim adsorpsiyona etki etmemektedir (Fleer et al, 1993).



Şekil 7. Saf elektrosorpsiyon sırasında farklı yük yoğunlukları için adsorpsiyonun farklı elektrolit konsantrasyonlarında değişimi (van de Steeg vd., 1992).

1.4. Kağıt Bileşenleri Üzerindeki Yükler

1.4.1. Liflerin Sahip Olduğu Yükler

Selülozik liflerin içerdikleri yük miktarı, üretilen kağıt özelliklerinin yanında kağıt üretimi prosesi içerisinde ıslak son kimyası, su uzaklaştırma, yapışma, kümelenme gibi bir çok işlem için önemlidir (Eklund ve Lindström, 1991). Selülozik lifler anyonik yüklü polielektrolitik jeller olarak tanımlanmaktadır. Liflerin şişmesine jel içerisindeki yükler arasındaki itme kuvvetleri neden olmaktadır. Bu yüzden, liflerin şişmesi; yük miktarına, iyonik kuvvete ve zıt yüklü iyon tipine bağlıdır. Hücre çeperi içerisindeki yük miktarı, dövme hızına ve kağıdın sağlamlığına etki eden şişmede artışa neden olmaktadır. Lif yüzeyindeki yükler ise liflerin birim alanda daha kuvvetli bağ yapmasına ve diğer lif ve kimyasal maddelerle daha iyi etkileşime girmesine neden olmaktadır (Fors, 2000).

Odun, genel anlamda, fiziksel veya kimyasal olarak birbirine bağlanan selüloz, hemiselüloz ve ligninin bileşenlerini içermektedir. Selüloz ve hemiselüloz, karbonhidrat

olarak adlandırılan basit şeker birimlerinden oluşan polisakkaritlerdir. Lignin ise aromatik birimlerden oluşmaktadır. Bu üç bileşenin yanında, odun ayrıca ekstraktifleri ve az miktarda da inorganik maddeleri içermektedir. Odunu oluşturan bileşenlerin oranı ağaç türüne göre değişmektedir (Sjöström, 1989).

Hamur liflerinde bulunan çeşitli iyonik gruplar, genellikle, anyonik veya yüklü gruplar olarak adlandırılırlar. Aynı zamanda, bu gruplar ya hamur üretiminde hammadde olarak kullanılan odundan gelebilir ya da hamur üretme, ağartma ve kağıt üretimi prosesleri sırasında oluşabilir (Sjöström, 1989; Sjöström, 1993).

Karboksilik asit, sülfonik asit, fenolik ve hidroksil grupları selülozik lifler üzerinde bulunan iyonlaşabilen gruplardır. Bununla birlikte, nötral ya da zayıf asidik kağıt üretim koşullarında sadece karboksil ve sülfoksil grupları iyonlaşır. Fenolik ve hidroksil grupların iyonlaşabilmesi için daha yüksek bir pH' a ihtiyaç duyulur (Scallan, 1983; Zhang vd., 1994).

Karboksil grupları, doğal oduna ve mekanik hamur lifine negatif yük verir. Bu karboksil gruplarının büyük oranı üronik asit tipindedir ve ksilana bağlanmıştır. Aynı zamanda, bu grupların çoğunluğu iğne yapraklı ağaç ve yapraklı ağaç bünyesinde 4-O-methyl- α -D-glukopiranoilüronik asittir ve glukoronoksilanlar olarak adlandırılmaktadır. Bununla birlikte, karboksil gruplar ağaç türüne bağlı olarak değişik oranlarda esterleştiği için doğal odun çok az yük taşır. Ester yapıları mekanik hamurun ağartılmasında hidrolize olur ve hamur liflerinin karboksil miktarı artar. Geriye kalan karboksil grupları pektik maddeler gibi küçük polisakkarit yapılarında bulunmaktadır (Sjöström, 1989).

Hamur üretme ve ağartma işlemlerinde laktonlar ve esterler hidrolize olur ve asidik grupları oluşturur. Hamur üretme ve liflerin ağartılması işlemlerinde, kappa numarası düştüğü için toplam yük miktarının azalmasına rağmen, karboksilik asit grupları oluşmaktadır. Karboksil tüm ticari hamurlarda bulunurken, sülfonik asit grupları sadece sülfonlaştırma yapılmış hamurlarda (CTMP) bulunur. Sülfonlanmanın derecesi, hamur üretme ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak, yumuşak odun hamurlarında sert odun hamurlarından daha fazladır. Hem sülfonik asit gurubunu taşıyan kalıntı lignin ve hem de hemiselüloz içeriğinin azalmasından dolayı, iyon değişim kapasitesi sülfite hamurunun delignifikasyonu ile azalmaktadır (Sjöström, 1993).

Kraft hamuru üretimi sırasında, özellikle ksilan gibi asidik polisakkaritlerin çözünmesinden dolayı karboksil içeriği azalmaktadır. Ksilan içerisinde bulunan karboksil gruplarının çoğu hekzaüronik asitlerden gelmektedir. Sert odun, yüksek ksilan ve üronik

asit içeriğinden dolayı yumuşak oduna nazaran daha fazla bir yük içeriğine sahiptir. Kimyasal hamurların ağartılması lignin ve hemiselülozun çözülmesinden dolayı toplam yükü azaltır. Kraft hamuruna ait hekzauronik asit yan grupları elektrofilik ağartma kimyasallarına hassastır. Ozon, klor dioksit, klor ve perasitler hekzanuronik asit grupları ile reaksiyona girerken peroksit ve oksijen bu gruplarla reaksiyona girmez. 4-O-methylglukuronik asit ve arabinoz yan grupları ağartma sırasında stabildir (Buchert et al. 1995b). Şartların uygun olduğu durumlarda oksidatif ağartma koşullarında karboksil gurupları polisakkaritler üzerinde oluşur. Monomerik şeker birimlerinin C-2 ,C-3 veya C-6 pozisyonlarının oksidasyonu karbonil ve karboksil gruplarını oluşturur. Hipokloroz asitlerin (HOCl) oksidasyonu karbonil gruplarının oluşumuna neden olur. Fakat hipoklorit iyonları varsa, işlem karboksil grupları ile sonuçlanır. Karboksil grupları, selüloz ve hemiselüloza ozon, oksijen, ve peroksit gibi ağartma maddeleri ile kazandırılabilir, bunlar karbonil grupları gibi alkali degradasyona hassas değildir (Sjöström, 1993).

Liflerin yük oranı üzerine hamur üretme ve ağartma koşullarının etkisi farklı araştırmacılar tarafından çalışılmıştır. Mekanik hamur üretiminin ve ağartma prosedürlerinin yük oranını çok fazla etkilemediği bulunmuştur (Ampluski, 1985; Engstrand vd., 1991; Zhang vd., 1994). Laine ve Lindström (2000) ağartılmış yumuşak odun ve sert odun kimyasal liflerinin yük oranı bakımından büyük bir farka sahip olmadığını göstermişlerdir. Hamur üretme ve ağartma işlemleri ile liflerin yüklü gruplarının toplam miktarı büyük oranda değişmesine rağmen, lifin yüzeyindeki ve genelindeki yüklerin dağılımı bu işlemlerle çok değişmediği tespit edilmiştir (Tablo 1).

Bununla birlikte, yük oranı enzimatik işlem, dövme, hamurun kurutulması ile birlikte yapılan karboksimetilasyon, yüksek molekül ağırlığına sahip karboksimetil selülozun lif üzerine graflanması ile değişmektedir (Barzyk vd., 1997; Laine ve Lindström, 2000 ; Laine vd., 2003a,b; Horvath, 2003).

Tablo 1. Çeşitli hamur üretimi ve ağartma yöntemlerinin yük özelliklerine etkisi

Hamur türü	Toplam Yük ($\mu\text{eq/g}$)	Yüzey Yüğü ($\mu\text{eq/g}$)	Yük Oranı (%)	Referans
CTMP ağartılmamış	170	15	8,8	Zhang vd., 1994
CTMP ağartılmış	240-350	20-40	8,3-11,4	Zhang vd., 1994
TMP ağartılmamış	83	11	14	Horvath, 2003
TMP (P)	133	18	13	Horvath, 2003
ECF-YA (DEOPDD)	55	7	12,7	Laine vd., 1999
TCF -YA (OOQPO)	119	16	13,4	Laine vd., 1999
TCF-YA(OOQPO)	152	17	11,2	Laine vd., 1999
TCF-İYA(OOQPO)	68	11	16,2	Laine vd., 1999

1.4.2. Dolgu ve Pigment Maddeler Üzerindeki Yükler

Çoğu dolgu maddesi ve pigment amfoterik yapıdadır ve bu yüzden hem anyon hem katyon değişim bölgeleri mevcuttur. Anyon/katyon değişim oranı; pH ve kimyasal ortama bağlıdır. Saf kaolin için iyon değişim kapasitesini Al ve Si oranı belirlemektedir. Kaolin yüzeyinde silikaca zengin jelimsi yapı nedeni ile sahip olduğu silanol grupları negatif yük sağlamaktadır. Ayrıca, asidik koşullarda Al atomlarına bağlı hidroksil gruplarının protonize olmasıyla pozitif yük kazanır (Lindström, 1996; Seppanen, 2000)

Kaolin suda çözünmezken kalsiyum karbonat su içerisinde kısmen çözünür. Yüzeydeki Ca^{+2} ve CO_3^{-2} iyonlarının konsantrasyonu kalsiyum karbonat yükünü belirler. Çözelti içerisine her iki iyonu da bırakan kalsiyum karbonat bu zıt yüklü iyon konsantrasyonlarının eşit olması durumunda izoelektrik noktasına (IEP) ulaşır. Yaklaşık 8,4-9,2 pH aralığında IEP elde edilir. Dolayısıyla, kalsiyum karbonat 7,0-8,0 arasında alkali kağıt üretiminde zayıf da olsa pozitif yüke sahiptir (Ono ve Deng, 1997; Brown, 1998).

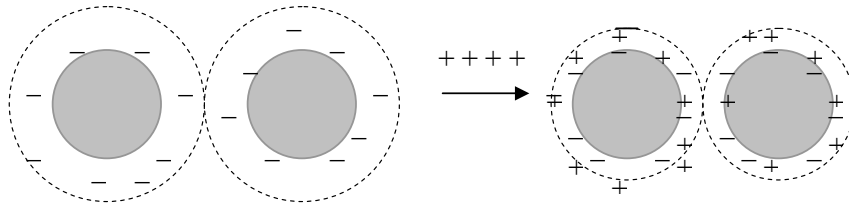
1.5. Kümelenme Sistemleri ve Mekanizmaları

Biyolojik, sentetik ve inorganik orijinli maddelerin kombinasyonundan meydana gelen kağıt karmaşık bir malzemedir. Esas olarak, kağıt bileşenleri lif ve dolgu maddesidir. Hem verim hem de istenen kalite ve özellikte kağıt üretmek için doğal ve sentetik ilave

maddeleri de kağıt üretiminde kullanılmaktadır. Bu maddelerin kağıt oluşumu sırasında safiha içerisinde kalması hem verimliliği hem de kaliteli üretim yapmayı sağlamaktadır (Eroğlu ve Usta, 2004). Üretim sırasında kağıt makinesinin oluşum kısmında süzülmenin gerçekleştiği eleğin gözenek boyutundan küçük boyuta sahip materyaller (kırıntı lif, dolgu maddesi ve diğer ilave maddeleri) elek üstünde kalmayarak beyaz su sistemi içerisine geçer. Bu tür maddelerin liflerle ve/veya kendi aralarında küme oluşturması bu açıdan son derece önemlidir. Ancak, küme oluşumu bu maddelerin elektrostatik olarak birbirine çekiciliği olmamasından dolayı imkansızdır. Kağıt üretiminde bu amaç için kümeleyici/tutundurucu kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Genellikle katyonik polielektrolitler bu amaç için yaygın şekilde kullanılır. Bununla birlikte, proses özelliklerine göre anyonik ve iyonik olmayan polimerler ve inorganik maddelerin de kullanıldığı farklı mekanizmalarla da küme oluşumu gerçekleştirilir (Unbehend, 1992).

1.5.1. Yük Nötralizasyonu

Bu kümelenme mekanizmasında kümelenecek partiküllerin yükünün tersi yüke sahip polimer ya da diğer bir kümeleyici madde ilavesi ile benzer yüke sahip partiküllerin toplam yükleri nötralize edilir ve bu partiküller arasındaki elektrostatik itme ve elektrostatik çift tabaka kalınlığı DLVO teorisine göre azalarak çekme kuvveti baskın hale gelir. Böylece, kümelenme meydana gelir (Şekil 8). Optimum kümelenme, partiküllerin elektroforetik hareketliliğinin sıfıra yaklaştığı durumda yani sıfır zeta potansiyelinde elde edilir.

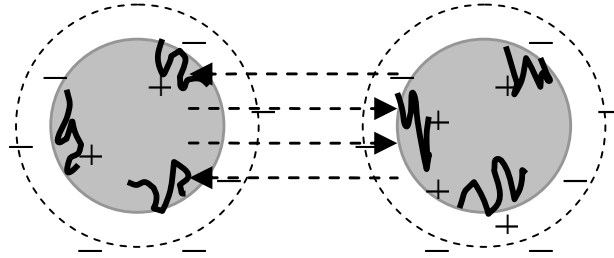


Şekil 8. Yük nötralizasyonu ile gerçekleşen kümelenme

Genellikle, alümiyum sülfat ve alümiyum klorür gibi alümiyum bileşikleri ile düşük molekül ağırlıklı ve yüksek yük yoğunluklu polielektrolitler (polietilenimin, P-DADMAC, poliaminler, poliamidamin, epiklorohidrin) yük nötralizasyonu aracılığıyla kümelenmeyi gerçekleştirir (Eklund ve Lindström, 1991; Norell vd., 1999).

1.5.2. Bölgesel Polielektrolit Adsorpsiyonu ile Kümelenme (Yama Oluşumu)

Bu mekanizma, yük nötralizasyonundan farklı olarak lif ya da dolgu maddesi yüzeyinde yama olarak tabir edilen zıt yüklü polielektrolit bölgelerinin oluşumuna dayanmaktadır. Polielektrolit ile partikül arasındaki güçlü etkileşimin olması durumunda, polielektrolit negatif yüklü partikül yüzeylerinde katyonik yamalar meydana getirir. Böylece, kısmi yük nötralizasyonu meydana gelir. Partiküllerin üzerindeki zıt yüklü bölgeler arasındaki elektrostatik çekimden dolayı kümelenme gerçekleşmektedir (Şekil 9). Çekim kuvveti polielektrolitin yük yoğunluğuna ve yüzey kaplama derecesine bağlıdır. Etkileşim enerjisi lokal yamaların yüklerine kuvvetli şekilde bağlı olmasından dolayı, kümelenmenin olabilmesi için sistemin zeta potansiyelinin sıfır olmasına gerek yoktur. Diğer taraftan, maksimum kümelenmenin izoelektrik noktasında gerçekleştiği tespit edilmiştir (Eklund ve Lindström, 1991; Norell vd., 1999).

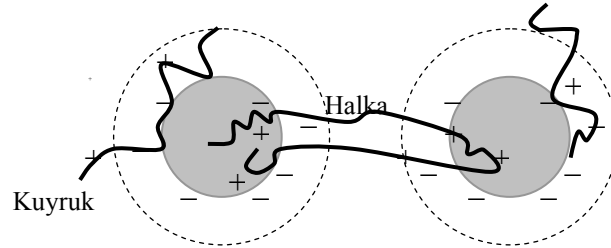


Şekil 9. Bölgesel polielektrolit adsorpsiyonu ile kümelenme

Yüksek yük yoğunluğuna sahip molekül ağırlığı 10^5 - 10^6 Da olan katyonik polielektrolitler bu mekanizmayla kümelenme gerçekleştirmektedir. Bununla birlikte, yüzey kaplama oranının %50 olduğu durumlarda daha etkili kümelenmenin meydana geldiği belirlenmiştir. Oluşan kümeler türbülansa oldukça duyarlı, kolay dağılabilir ancak tekrar kolayca oluşabilir yapıdadır (Doiron, 1998).

1.5.3. Polimer Köprü Oluşumu ile Kümelene

Yüksek molekül ağırlığına sahip (1000 kDa üzeri) nötral polimer ve polielektrolitler partiküller arasında köprü oluşturarak kümelene meydana getirmektedir. Polimerler bir çok noktadan partikül yüzeyine adsorbe olurken, adsorbe olmayan polimer kısımları dışarı doğru uzanır. Uzanan bu kısımlar diğer partikülün yüzeyine adsorbe olur ve böylece, partiküller arasında köprüler oluşur (Şekil 10). Partikül yüzeyinde oluşan polimer konformasyonu kümelene için belirleyici bir faktördür. Bu köprü teşekkülü için adsorbe olmayan polimer uzantılarının partiküller arasındaki elektriksel çift tabakaya bağlı ortalama mesafeden daha büyük olması gerekmektedir. Halka ve kuyruk olarak adlandırılan bu uzantılar polimerin yük yoğunluğu ve molekül ağırlığına bağlı olarak değişir. Yüksek yük yoğunluğuna sahip polielektrolitler partikül yüzeyinde düz bir tabaka oluşturarak daha kısa uzantılar meydana getirir. İyonik olmayan ya da çok az iyonik olan polimerler daha büyük uzantılar oluşturur. Bu etki polimerin molekül ağırlığının artması ile artmaktadır (Norell vd., 1999).



Şekil 10. Partiküller arasında köprü oluşumu ile kümelene

Belirli bir molekül büyüklüğünde iyi bir adsorpsiyon için optimum bir yük yoğunluğu vardır. Molekül zincirindeki yükler arasındaki itme kuvveti yük yoğunluğu ile arttığı için, yüksek yük yoğunluğu tercih edilmektedir. Bununla birlikte, optimum yük yoğunluğundan daha yüksek yük yoğunluğuna sahip polielektrolit yüzeyde daha düz tabaka oluşturur ki bu köprü oluşumu için engel teşkil eder. Buna ilaveten, yüzeyin yükü de polimer konformasyonunu aynı yönde etkilemektedir. Çok fazla negatif yüke sahip lif ve dolgu maddesi yüzeyinde aynı şekilde düz bir polielektrolit tabakası oluşur. Bu nedenle, iyi bir kümelene için ya polimerin yükü ya da yüzey yükü optimize edilmelidir. Süspansiyon içerisindeki elektrolit miktarı da oluşan polimer tabakasının oluşturacağı uzantıyı azaltır. Bu mekanizmayla oluşan kümeler türbülans kuvvetlerine daha çok

dirençlidir. Ancak, kümeler bir defa dağıtıldığında kümelerin aynı derecede tekrar oluşumu mümkün değildir. Bu sistemle oluşan kümenin bölgesel polimer adsorpsiyonu ile oluşan kümelenmeden daha güçlü olduğu belirlenmiştir (van de Steeg vd., 1992; Tanaka vd., 1993).

1.5.4. Kompleks Kümelenme Mekanizmaları

Bu tip kümelenme mekanizmasında iki farklı kimyasal madde kullanılır. Kullanılan maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak yaygın olarak kullanılan üç farklı kompleks kümelenme mekanizması mevcuttur (Norell vd., 1999). Bunların açıklamaları aşağıda verilmiştir.

1.5.4.1. İkili Polimer Kullanımı ile Kümelenme

Bu sistemin uygulanışında, ilk olarak anyonik lif ve dolgu maddelerinin katyonik bir polimerle kümelenmesi sağlanır. Kümelerin şiddetli makaslama kuvvetleri ile dağıtılması sonucu daha küçük katyonik karakterde küçük kümelerin oluşumu sağlanır. Bu kümeler daha sonra anyonik polimer ile aralarında köprüler oluşturarak yeni kümeler meydana getirilir (Doiron, 1998). İkili polimer kullanımı ile oluşturulan kümenin tek bileşenli sistemle oluşturulan kümeye nazaran dağılmadan sonra daha fazla küme oluşturduğu bulunmuştur (Yoon ve Deng, 2004).

1.5.4.2. Nano ya da Mikro Kümelenme

Bu tutundurma sistemi 1980' li yıllarda kağıt endüstrisine girmiştir. Genellikle, bu sistemde katyonik nişasta, zank, akrilamid gibi bir polimer koloidal silika, alümina veya montmorillonit (bentonit) ile kombine edilmektedir (Wagberg vd., 2006; Doiron, 1998). Uygulamada ilk önce lif ve dolgu maddeleri katyonik polimerle kümelendirilir. Oluşan kümelerin dağıtılmasından sonra anyonik özellikteki nano ya da mikro partiküllerin ilavesi ile daha küçük ve kuvvetli yeni kümeler oluşturulur. Bazı durumlarda mikro partikül anyonik polimerlerle de desteklenmektedir (Norell vd., 1999).

Bu tip kümelenme özellikle yüksek hıza sahip büyük makaslama kuvvetlerinin bulunduğu kağıt makinelerinde retansiyon ve drenajda çok etkili bir performans göstermektedir. Sodberg ve Wagberg (2003) yaptıkları çalışmada, katyonik polimer konsantrasyonunun tekrarlanan stabilizasyon noktasından öteye geçmediği durumlarda silika partikülleri ile kümelenmenin çok etkili olduğunu belirlemişlerdir. Daha büyük boyuta sahip silikanın daha fazla mesafeye uzanmasına bağlanarak daha etkili olduğunu belirlemişlerdir. Başka bir çalışmada ise anyonik mikro partiküllere ilaveten katyonik mikro partiküller de bu kümelenme sisteminde kullanılmıştır. Katyonik olarak modifiye edilmiş montmorillonitin modifiye edilmemiş olanla kıyaslandığında anyonik polimerle birlikte daha iyi kümelenme performansı verdiği ve bu kümelenmenin montmorillonitin yük yoğunluğunun artması ile arttığını tespit etmişlerdir (Liu vd., 2003). Ono ve Deng (1997) yaptıkları çalışmada, çeşitli boyutlarda katyonik polimerik mikropartiküller sentezleyerek anyonik poliakrilamidle beraber PCC tutunumu ve kümelemesinde etkili olduğunu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, katyonik silika ve katyonik polimerik mikropartikül PCC tutunumunda ikili sistemlerde oldukça etkili olduğu kaydedilmiştir (Yan ve Deng, 2000).

1.5.4.3. Ağ Şeklinde (Network) Kümelenme

Network flokülasyon mekanizması, fenolik reçine (fenol formaldehit)/polietilen oksit (PEO) ya da bentonit/poliakrilamid sistemleri ile hidrojen bağı etkileşimine dayanmaktadır. Uygulamada, PEO ve kofaktör karıştırılır ve böylece, PEO’te ait eter oksijenleri kofaktötün fenolik protonları arasında hidrojen bağları oluşur. Daha sonra PEO-kofaktör kompleksleri çözeltide geçici bir network olarak çökelir. Bu yapılar, fiziksel olarak kırıntı ve dolgu maddelerini boşluklu yapıları içerisinde tutarlar. Düşük konsantrasyonlu polimer çözeltisi genellikle kinetik olarak stabil olmadığı için networkların temizlenmesi ve dağılmadan önce dispers partiküllerin toplanması için liflerin sistemde bulunması gerekmektedir. Networkların yakalama performansı partikül boyutuna bağlıdır. Büyük partiküller küçük partiküllere kıyasla daha etkili yakalanırlar (Doiron, 1998; Lu ve Pelton, 2002; van de Ven vd., 2004).

1.6. Kağıdın Kuru Sağlamlık Özelliğinin Polimer İlavesiyle Gelişimi

Kağıdın sağlamlığı bireysel liflerin sağlamlığına, lifler arasındaki bağların sağlamlığına, bağların sayısına, lifler ve bağların dağılımına yani formasyonuna bağlıdır. Kağıdın 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 kağıt üretiminde genellikle istenmemektedir. Kuru sağlamlık maddesi ilavesi dövme işleminin alternatifi olarak ve diğer kağıt özelliklerini koruyarak kağıt sağlamlığını geliştirmede tercih edilmektedir. Bu maddelerin ilavesi, lifler arasındaki mekanik kenetlenmeye ilave olarak, polimerlerin karşılıklı liflere difüze olmasıyla bu lifleri perçinlemesi ve hidrojen bağı, van der Waals ve iyonik bağlar gibi moleküller arası etkileşimlere katkıda bulunmasıyla spesifik bağlanma direncinin artmasına katkı sağlar (Mckenzie, 1984). Yapılan araştırmalarda hidrofilik polimerlerin sağlamlık katkısı bakımından daha etkili olduğu tespit edilmiştir (Pelton, 2004). Polielektrolitler, lifler arasındaki adhezyonu, moleküller arası temas alanını ve temas noktalarının sayısını artırarak sağlamlığı geliştirdiği belirlenmiştir (Malin, 2006).

Ticari anlamda kağıt endüstrisinde kuru sağlamlık maddesi olarak kullanılan bir çok kimyasal madde mevcuttur. Bunlardan en yaygın olanları, nişastalar, akrilamid polimerleri ve sakızlardır. Bu maddelere ilaveten modifiye edilmiş nişastalar, karboksimetil selüloz gibi selüloz türevleri, polivinilalkol ve lateks gibi özel uygulamalarda kullanılan kuru sağlamlık maddeleri de mevcuttur (Marton, 1996).

Kuru sağlamlık maddesi olarak kullanılan PAM'ler genellikle düşük kümeleme eğilimi ve uygulama da kolaylık sağlayan düşük viskozitesi nedeniyle, kümeleme amacıyla kullanılanlardan daha düşük molekül ağırlığına (100-500 kDa) sahiptir. PAM üzerindeki polar amid grupları selülozun hidroksil gruplarıyla hidrojen bağları meydana getirerek lif-PAM-lif bağlanması ile kağıt sağlamlığına katkı yapmaktadır. Bu bağlanma lif-lif bağlanmasından daha yüksek dirence sahiptir. Bununla birlikte nişasta ve doğal sakızlardan farklı olarak bağlanma alanına ve yoğunluğuna etkisi bulunmamaktadır. Düşük miktarda anyonik yüke sahip PAM' in katyonik PAM' e göre daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte katyonik PAM' in tüm pH aralığında uygulanabilirliği ve ilave

katyonik kimyasala gereksinimin olmamasının yanında drenaj ve tutundurucu olarak etkin kullanımı nedeniyle daha avantajlı olabilmektedir. PAM'lerin yüksek maliyetli olmasından dolayı diğer katkıları da göz önünde tutularak uygulanmasında fayda vardır (Ketola ve Andersson, 1999).

1.7. Kağıt Üretiminde Beyaz-Su Sistem Kapalılığı

Dünya genelinde taze suya olan ihtiyaç dünya nüfusunun artmasıyla daha da artmıştır. Nüfus artışının yanında endüstriyel ve zirai gereksinimler ve su politikalarındaki başarısızlıklar bölgesel su sıkıntılarına neden olabilmektedir. Kağıt hamuru, kağıt ve karton üretimlerinde su kullanımındaki ciddi aşırılık son 25 yıldır dikkatleri çekmiş ve üretimde kullanılan taze su miktarı azaltılmaya çalışılmıştır (Ondaral vd., 2003). Artan atık su geri kazanma maliyetleri, düzenleyici standartlar, zayıf ya da güvenilir olmayan taze su temini, devletin atıksız teknolojilere yönelik teşvikleri ve kağıt hamuru ve kağıt endüstrisinin çevreye olan bilinci bu durumun yaygınlaşmasında etkili olmuştur (Polverari vd., 2001; Webb, 1997).

Su tüketimini azaltıcı yollardan biri fabrikadan çıkan atık suyun muamele edilmesi işlemidir. Bu işlemde, yüksek yatırım maliyetine gereksinim duyulmaktadır. İkinci yol ise kağıt üretiminde oluşan beyaz su olarak adlandırılan ve fabrika atığı olan proses suyunun, fabrikada belirli noktalarda tekrar kullanılması ile su sisteminin kapalı hale getirilmesidir. Tekrar kullanılan su yaygın olarak kağıt makinesi beyaz suyu, tromel ve diğer eleklerden gelen beyaz suyu ile yoğunlaştırıcıdaki soğutma suyudur. Bu sular, eleme ve temizleme işlemlerinden geçirilerek (geri kazanma üniteleri, disk filtreleri ve tromel filtreleri) ya da herhangi bir işlemde geçirilmeksizin hamur kasasında süspansiyonunun seyreltilmesinde, kağıt makinesi üzerindeki yıkayıcılarda (keçe ve elek yıkayıcıları), tromel ve diğer eleklerden gelen stoğun seyreltilmesinde, stoğun yıkanması ve açılmasında kullanılmaktadır (Panchapakesan, 1992).

Bununla birlikte, kağıt makinesinde beyaz-suyun kullanım oranının artması (sistem kapalılığının artması) beyaz-su ile birlikte fabrika atığına karışacak lifsel materyal ve dolgu maddesinin tekrar kullanılmasını mümkün kılmaktadır. Böylece, fabrika atık suyunun kirlilik oranı azaltılarak, arıtma işleminde kullanılacak tesisin yatırım ve işletme maliyeti de azaltılmaktadır. Bunlara ilaveten, beyaz-su sisteminin kapalılığının artması ile hamur süspansiyonunun sıcaklığı, çözülmüş ve kolloidal madde miktarı ve iyon konsantrasyonu

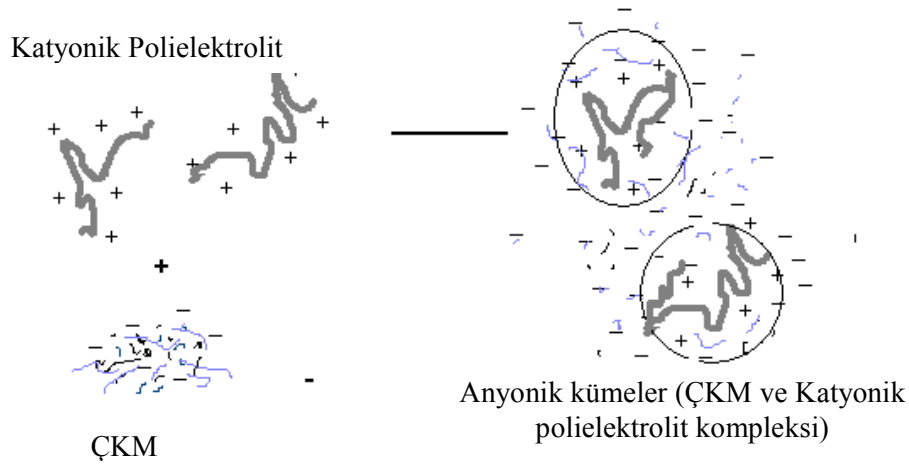
artmaktadır. Sıcaklık artışı zararlı etkiden çok fayda sağlamaktadır. Sıcaklık artışı kağıt makinesinin formasyon ve pres kısımlarında drenajı yükseltmektedir. İyon konsantrasyonundaki artış ise polimerlerin konformasyonlarını değiştirerek polimerlerin hamur süspansiyonu bileşenleri ile etkileşime giren spesifik yüzey alanını azaltmaktadır. Diğer taraftan, ÇKM fraksiyonu kağıt üretimine zarar vermektedir (Andersson, 1995).

1.6.1. Çözülmüş ve Kolloidal Madde (ÇKM) Fraksiyonu

Üretilen kağıt türüne ve kağıt makinesi dizaynına bağlı olarak beyaz-su farklı oranlarda ÇKM içermektedir. Özellikle, gazete kağıdı, süper kalenderlenmiş ve düşük gramajlı kuşeli magazin kağıdı gibi mekanik hamur içeren kağıtlarda beyaz-su sisteminin kapalı hale getirilmesi ile kullanılan su içerisinde ÇKM fraksiyonu artmaktadır. Lipofilik ekstraktifler, lignin, nötral polisakkaritler, iyonik polisakkaritler, proteinler ve diğer maddeler ÇKM' nin büyük bir oranını oluşturmaktadır (Sjöstrom, 1990; Sundberg vd., 1994). Bunlara ilaveten, özel ürün ve proses gereksinimi için ilave edilen maddelerde ÇKM olarak değerlendirilebilir.

Bu maddelerin kağıt üretim prosesinde bulunması birçok ciddi sorunlara neden olabilmektedir. Bu zararlı etkilerden başlıcaları; korozyon artışı, köpük oluşumu, çamur ve biyolojik büyüme, elek ve keçelere ÇKM içerisindeki ekstraktif materyallerin yapışması, safiha kopmalarında artış, katyonik polimerlerin performansında düşüş ve daha fazla miktarlarda tüketimi, kağıt parlaklığında kayıp, leke ve gözenek oluşumu ve safiha sağlamlığında düşüş olarak gösterilebilir (Panchapakesan, 1992; Hulko ve Deng, 1999; Zhang vd., 1999; Dunham vd., 2000; Francis ve Ouchi, 2001; Kekkonen, 2001; Dunham vd., 2002) .

ÇKM kağıt üretimi işleminde performans artırıcı olarak kullanılan katyonik polielektrolitlerle kompleksler oluştururlar. Bu kompleksler düşük ve orta düzeyde polielektrolit ilavelerinde negatif yüke sahiptirler. Dolayısıyla bu tür maddelerin anyonik liflere ve kırıntı materyallere tutunması söz konusu değildir. Şekil 11' de ÇKM ve katyonik polimerler arasında oluşan negatif yüklü kompleks şematik olarak gösterilmiştir (Ondaral vd., 2005).



Şekil 11. ÇKM ile katyonik polielektrolitler arasında oluşan kümelerin şematik gösterimi (Ondaral vd., 2005).

Bu maddelerin katyonik performans kimyasalların ilavesinden önce liflere tutundurulması gerekmektedir. Bu amaçla, literatürde çok farklı polimer türleri kullanılarak araştırmalar gerçekleştirilmiş olup, bu çalışmalarda ÇKM tutundurulması için polimer türüne bağlı olarak yama oluşumu, yük nötralizasyonu, köprü oluşumu gibi farklı mekanizmalar öngörülmüştür (Wågberg ve Ödberg, 1991; Wågberg ve Sundberg vd., 1993; Sundberg vd., 1994; Åsell, 1995; Dunham vd., 2000; Kekkonen, 2001; Mosbye vd., 2004; Rundlöf ve Wågberg, 2004). Belirtilen mekanizmaların hangisinin gerçekleşeceğinde polimere ait yük yoğunluğu, molekül boyutu ve yapısı büyük rol oynamaktadır. Ayrıca, lif süspansiyonunun pH'sı ve içerdiği elektrolit miktarı hem polimere ait yük yoğunluğuna hem de yapısına etki edeceğinden ÇKM tutundurulmasında etkili olmaktadır.

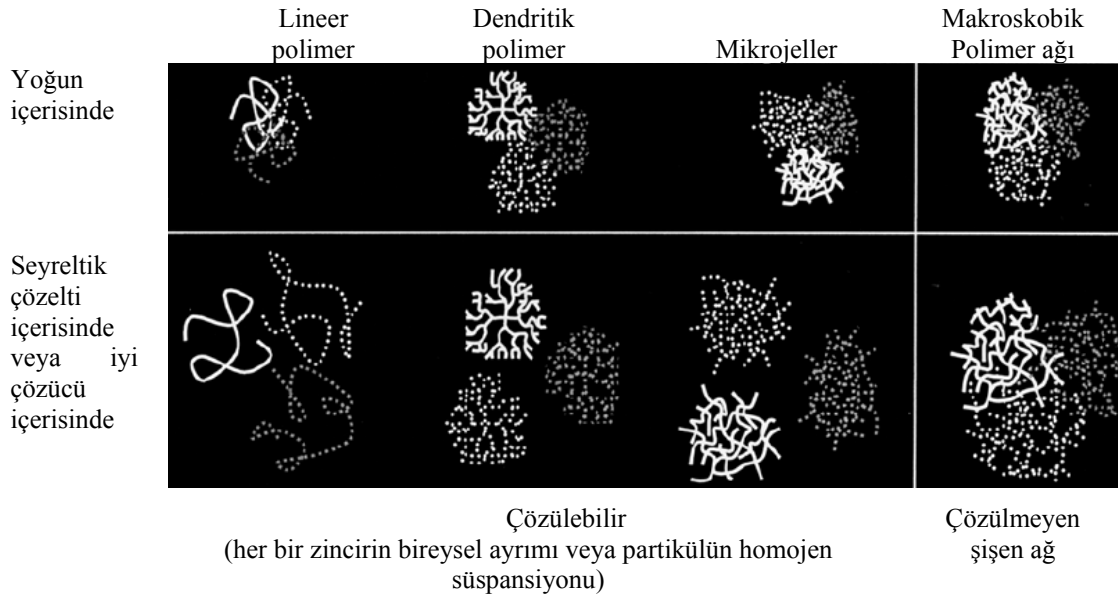
1.7. Suda Çözünebilen Çapraz Bağlı Polimerler (Mikrojeller)

Mikrojeller molekül içi çapraz bağlanmış, şişmelerine rağmen suda çözülebilir yapı gösteren polimerlerdir. Bu polimerler 10-1000 nm boyut aralığına sahiptirler. Dendritik polimerlere benzer davranışlar göstermektedirler. Şekil 12' de şematik olarak gösterildiği gibi doğrusal zincirli polimerlerden farklı olarak, sıkı ve çapraz bağlı yapı oluşturdukları için çözücü içerisinde şişmelerine rağmen yapılarını korumaktadırlar (Valette vd., 2002). Mikrojeller diğer polimerlere kıyaslandığında kimyasal olarak çapraz bağlanmalarına

rağmen sentetik kimyada sıklıkla kullanılan çözücüler içerisinde çözülebilir yapıdadırlar. Mikrojeller yüksek konsantrasyonlarda bile düşük çözelti ve erime viskozitesi ile bilinmektedirler. Bu sayede, işlem ve çöktürme özellikleri açısından faydalar sağlamaktadır (de Groot vd., 2001; Spanka vd., 2002). Molekül ağırlığı exponent katsayısı (Mark-Houwink denklemi) 0,3' ün altında iken lineer polimerler için bu katsayı yaklaşık 0,7' dir. Bu değer mikrojellerin lineer polimer yumaklarından daha çok "*Einstein küresi*" gibi hareket ettiğini göstermektedir (Graham ve Cameron, 1998; Funke vd., 1998).

Mikrojel oluşumunda, birçok makrojelleşmenin de meydana geldiği ileri sürülmüştür. Primer mikrojel partiküller, kıvrılan ve içsel olarak çapraz bağlanan tek doğrusal ana zincire sahiptirler. Polimerizasyon ilerlerken bu mikrojel kovalent bağlar aracılığıyla bitişik kümelerle birleşirse makrojelleşmeye neden olur (Dusek vd., 1980). Bu yüzden, mikrojel oluşumu genellikle düşük konsantrasyonlarda ve/veya düşük dönüşümlerde gerçekleştirilir. Makroskobik networkların ve erken jelleşme oluşumu uygun monomer-çözücü sistemi seçilerek engellenebilir, hatta yüksek konsantrasyonlarda ve yüksek dönüşümlerde bile bu durum sağlanabilir. Çözücünün çözme kuvveti makrojelleşmenin başlamasına etki eder ve iyi bir çözücü içerisinde makrojelleşme engellenir (Valette vd., 2002). Termodinamik olarak en iyi çözücü içerisinde daha yüksek monomer konsantrasyonunda ve tam dönüşümde makrojelleşmeden kaçınılabileceğini göstermişlerdir. Makrojelleşme kritik jelleşme konsantrasyonunun altında meydana gelemez. Bu durumlarda, başlangıç reaksiyonunda oluşan zincirler çözelti içerisinde mikropartiküller arasında itme kuvvetleri sağlamak için otosterik stabilizör olarak hareket eder. Böylece, daha fazla moleküller arası reaksiyon olması engellenir ve suda çözülen mikrojel oluşur (Graham ve Mao, 1996; Graham ve Cameron, 1998)

Polimerizasyon sırasında kullanılan çapraz bağlayıcı tipi ve miktarı, polimerizasyon reaksiyonunun gerçekleştirildiği sıcaklık ve süre üretilen mikrojel polimerin makroskobik özellikleri yanında mikroskobik özellikleri üzerinde de belirgin bir etkiye sahiptir. Çapraz bağlayıcı konsantrasyonu da monomer konsantrasyonuna benzer şekilde kritik bir noktaya sahiptir. Çapraz bağlayıcı konsantrasyonu artışı ile çok büyüyen polimer partikülleri stabilizör ile yeterince stabilize edilemez. Böylece partiküller arası bağlanmalar ve makro jelleşme meydana gelir. Bu nedenle suda çözülebilir çapraz bağlı partiküllerin sentezinde monomer konsantrasyonunun yanında çapraz bağlayıcı da dikkatlice kontrol edilmesi gerekmektedir (Dusek vd., 1980; de Groot vd., 2001; Valette vd., 2002).



Şekil 12. Suda çözülebilir doğrusal polimer, dendritik polimer, çapraz bağlı polimerik ve makroskobik polimer ağının şematik karşılaştırması (Valette vd., 2002).

Mikrojeller çapraz bağlama reaksiyonunun çok düşük konsantrasyonlarda gerçekleştirildiği polimerizasyon sistemlerinde elde edilebilir (Subramanian vd., 1999). Bu durumlarda, içsel çapraz bağlanma olasılığı artar, makroskobik jelleşme meydana gelmez ve sadece mikrojel oluşumu gerçekleşir. Bu tekniğin dezavantajı makro jelleşmeyi engellemek amacıyla polimerin çözelti içerisindeki hacim fraksiyonunu oldukça düşük yüzde tutulma zorunluluğudur. Jel noktasını geciktirmek için çok fonksiyonlu bir monomerle ve zincir transfer ajanı varlığında radikal polimerizasyonu mikrojel sentezi için başka bir metot olabilir. Mikrojeller ayrıca su içerisindeki yağ ortamında emülsiyon polimerizasyonu ile de sentezlenebilir. Bir diğer yöntem ise dispersiyon polimerizasyonudur (Valette vd., 2002).

1.7.1. Dispersiyon Polimerizasyonu

Dispersiyon polimerizasyonu homojen boyut dağılımına sahip polimer partikülleri hazırlamadaki benzersiz oluşu ve tek kademedeki gerçekleşmesi avantajıyla büyük ilgi çekmiştir (Barrett, 1987; Ray ve Mandal, 1999; Ye vd., 2002). Bu yöntemin ilk adımları 1970' li yıllarda ICI Cooperation tarafından atılmıştır (Barrett, 1987). Bu metot, bir monomerin reaksiyon ortamında uygun bir stabilizör varlığında polimerizasyonunun

gerçekleşirildiği çöktürme (precipitation) polimerizasyonunun özel bir türü olarak tanımlanabilir. Çözücü, polimerizasyona giren monomer, stabilizör ve başlatıcı için iyi bir çözücü iken oluşturulan polimer için çözücü değildir. Oluşan polimer partikülleri stabil halde reaksiyon ortamında bulunur (Kawaguchi ve Ito, 2005; Chen vd. 2006).

Dispersiyon polimerizasyonunu iki ana kısma ayırmak mümkündür: Partiküllerin ve çekirdeğin oluştuğu ve bunlar arasında kümelenmenin baskın olduğu ilk kademe “*partikül oluşumu kademesi*” ve partikül büyümesinin baskın olduğu sonraki kademe “*partikül büyüme kademesidir*”. Dispersiyon polimerizasyonunun başlangıcında tüm bileşenler reaksiyon başlangıcında çözülmüş durumdadır. Homojen olan bu reaksiyon karışımı ısıtıldığında başlatıcının bozulması ile serbest radikaller oluşturulur ve monomer katarak sürekli fazda büyüme başlar. Yeteri kadar yüksek zincir uzunluğuna ulaşan serbest radikaller çökeler ve stabilizör oluşan partiküllerin yüzeyine adsorplanır ve partikülleri stabil hale getirir. Stabilizörün partikülü stabil hale getirdiği mekanizmaya ilişkin farklı açıklamalar yapılmıştır. Yapılan bazı çalışmalarda stabilizörün emülsiyon polimerizasyonunda olduğu gibi emülgatör rolüyle partikülleri stabilize ettiği belirtilmiştir. Bununla birlikte, stabilizör polimer moleküllerinin oluşmakta olan polimere aşılandığını ve oluşan kostabilizörün partikül stabilizasyonunu gerçekleştirdiği belirtilmiştir. Ancak her iki mekanizmanın da stabilizasyonda rol oynadığı da yapılan araştırmalarda tespit edilmiştir. Partiküller oluşur oluşmaz, sürekli fazdan monomer adsorplanmaya başlar. Serbest radikalleri sürekli fazdan yakalayabilen yeterli sayıdaki partiküllerin oluşumundan sonra serbest radikaller yüksek derecede polimerizasyona kadar büyüyemez. Polimerizasyon esas olarak tüm monomerler tükeninceye kadar “monomer-şişen partikül” oluşumu içerisinde devam eder (Tseng vd., 1988; Yasuda vd., 2001a). Paine (1990) radikal ile stabilizör molekülünün zincir transfer reaksiyonu ile oluşan “in situ” stabilizör partikül formasyon kademesinde önemli rol oynadığını belirlemiştir. Paine’ ye göre yüzeyi in situ stabilizör ile kaplanmış stabilize partiküller birbirleri ile küme oluşturmazlar. Sürekli fazdaki radikalleri yakalayan partiküller yeteri kadar stabilize edilince yeni çekirdek ya da partiküller oluşmaz. Partikül oluşumundan sonra, polimerizasyonun ilerleyeceği iki yer bulunmaktadır; bunlar polimer partikülleri ve sürekli fazdır. Monomerlerin ve başlatıcının büyük bir kısmı sürekli fazda bulunmaktadır. Oligomer radikallerin hemen hemen tüm başlama ve büyüme reaksiyonları sürekli faz içerisinde meydana gelir. Sürekli faz içerisindeki oligomer radikallerini tutan stabilize partiküllerinin sayısı yeterli olduğunda,

polimer radikallerinin büyüme ve sonlanma reaksiyonları partikül içerisinde gerçekleşir (Yasuda vd., 2001b).

Literatürde, dispersiyon polimerizasyonu ile yapılan çalışmalara, en yaygın örnek vinil grubu taşıyan polistirenin polar bir reaksiyon ortamında hidroksipropil selüloz (Paine, 1990; Chen ve Yang, 1992), polivinilprolidon (PVP) (Ahmed ve Poehlein, 1997) gibi stabilizör kullanarak hazırlanmasıdır. Bu homopolimerlere ilaveten, dispersiyon polimerizasyonu ile farklı üretim şartlarında kopolimerler (Wu vd., 2006; Liu vd., 2006) ve çapraz bağlı polimerlerinin (Kim ve Suh, 1999; Choi vd., 2002) sentezine yönelik çeşitli çalışmalar da yapılmıştır.

Literatürdeki dispersiyon polimerizasyonu ile ilgili çalışmaların çoğu polar olmayan monomerlerin polar olmayan ve polar olan ortamdaki polimerizasyonu ile ilgilidir. Diğer taraftan, suda çözülebilir monomerler kullanarak suda çözülebilir polimerlerin üretildiği dispersiyon polimerizasyonu hakkında yapılan çalışmaların sayısı oldukça azdır. Uyama ve arkadaşları (1993 ve 1994) N-vinil formamidi ve Takahashi (1997) 4-vinil pridin ve poli(4-vinil pridin-co-metakrilik asit)' in dispersiyon polimerizasyonu ile uygun koşullarda monodispers polimer partikülleri hazırlamışlardır. Pelton ve arkadaşları (1989) dipersiyon polimerizasyonu ile çapraz bağlı poli(N-isopropilakrilamid) stabilizör hazırlanmasına yönelik çalışma yapmışlardır.

Son yıllarda, ticari olarak önemli suda çözünebilir poliakrilamidin dispersiyon polimerizasyonu ile hazırlandığı çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Başlatıcı olarak 2,2'-azobisisobütironitril (AIBN) (Ray ve Mandal, 1999; Guha vd., 2001) ve amonyum persülfat (Ray ve Mandal, 1997) kullanıldığı akrilamidin poli(vinil metil eter) stabilizörü kullanarak dispersiyon polimerizasyonunu araştırmışlardır. Ye vd. (2002) su/tert-bütanol (TBA) içerisinde AIBN ve PVP kullanarak 300-1000 nm boyutuna sahip poliakrilamid partiküllerini dispersiyon polimerizasyonu ile sentezlemişlerdir. Cho vd. (2002) başlatıcı olarak 2,2'-azobiz(2-metilpropionamidin) dihidroklorür (AIBA), stabilizör olarak poli(akriloloksietil trimetil amonyum klorür) (PAOTAC) kullanarak amonyum sülfat içerisinde bu metotla poliakrilamidi hazırlamışlardır.

Bunlara ilaveten, daha geniş bir uygulama alanı olan katyonik poliakrilamidin bu yöntemle üretildiği çalışmalar daha da azdır. Song vd. (2003) akrilamid-akriloloksietil dimetilbenzil amonyum sülfat klorür kopolimerini AIBA başlatıcısı ve PAOTAC stabilizörü kullanarak dispersiyon polimerizasyonu ile sentezlemişlerdir. Chen vd. (2006) akrilamidin katyonik monomer olan 2-metillakriloloksietil trimetil amonyum klorür ile

dispersiyon polimerizasyonunu amonyum sülfat ve sodyum klorürlü çözelti içerisinde poly(akrilolksietil trimetil amonyum klorür) stabilizörü ve 2,2-azobiz[2-(2-inidazolin-2-yl)propan]-dihidro klorür başlatıcısı ile gerçekleştirmişlerdir.

Tez kapsamında araştırılan suda çözülebilen çapraz bağlı polimerik mikropartikül sentezine yönelik dispersiyon polimerizasyonu ile gerçekleştirilen çalışma literatürde çok azdır. Valette vd. (2002) metakrilik çapraz bağlı polimer mikropartiküllerini AIBN başlatıcısı ile farklı monomerlerle farklı oranlardaki heptan/propan-2-ol karışımı içerisinde dispersiyon polimerizasyonu ile hazırlamışlardır. Üretilen polimerlerin yapısının çözücü ve monomer bileşimi ile kontrol edilebildiğini kaydetmişlerdir.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Materyaller

Tez kapsamındaki deneylerde kullanılan kimyasal hamur, Milda-Kağıt San. Tic. Aş. Giresun kağıt fabrikasından temin edilen ibreli ağaç odunundan üretilen ağartılmış kraft hamurudur. Bu hamur balyalar halinde fabrika tarafından yurtdışından ithal edilmiştir. Hamurun sahip olduğu ve üretici firma tarafından bildirilen bazı özellikleri Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Kraft hamurunun bazı teknik özellikleri

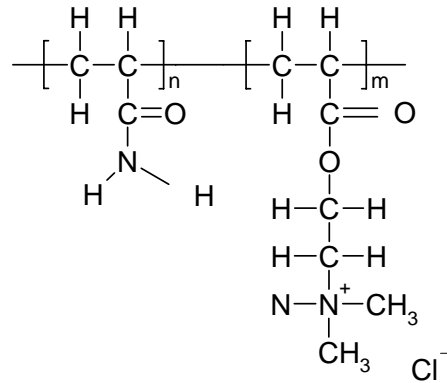
PFI cihazı kullanılarak gerçekleştirilen dövme ile oluşan özellikler		ISO standart metotlar	
		Başlangıç	PFI ile dövme
Kanada serbestlik derecesi	ml	688	400
Schopper Riegler	°SR	13	31
Süzülme faktörü	s/g	0,7	8,4
PFI devri		0	6500
Kopma mukavemeti	km	3,00	9,6
Yırtılma indisi	mN.m ² /g	11,80	11,6
Patlama indisi	kPa.m ² /g	1,70	7,50
Çift katlama		20,00	2500
İç Bağlanma Scott	J/m ²	110	430
Hacimlilik	cm ³ /g	1,63	1,33
Yoğunluk	g/cm ³	0,61	0,75
Kabalık (Parker H10)	µm	6,2	5,2
Hava geçirgenliği	s/100 ml	<2	52
Işık dağılım katsayısı	m ² /kg	33	20
Opaklık	(%)	73	61
Parlaklık	(ISO)*,%		>89
Viskozite (0,5%CED)	mPa.s		27
Kirlilik (TAPPI T 213)**	mm ² /m ²		<4
DCM ekstraktifleri	(%)		0,1
Kül (575 °C)	(%)		3,1
Kajaani FS-100 lif analizi			
Ortalama uzunluk	mm		2,5
Kabalık	mg/100 m		20
Lif sayısı	Milyon/g		3,10

*Fabrika ölçümü

** Hesaplanmış

Bununla birlikte, aynı fabrikada üretilen taş mekanik hamuru sistem kapalılığının tutunuma etkisi üzerine yapılan deneylerde kullanılmıştır. Dolgu maddesi olarak kaolin ve PCC kullanılmıştır. Kaolin (Intrafill C) IMERYS-İngiltere şirketinden, PCC (Megafill 2000) Minerals Technologies-ABD şirketinden temin edilmiştir.

Performansı incelenen P-DADMAC, ALCOFIX111 ticari adıyla Ciba Specialty Chemicals şirketinden temin edilmiştir. Şirket tarafından polimerin 624 kDa molekül ağırlığına sahip olduğu belirtilmiştir. Laboratuarda hesaplanan yük yoğunluğu 5,9 meq/g'dır. Teorik olarak bu değer 6,18 meq/g olması gerekmektedir. Aradaki fark ölçüm tekniğinden ve polimerin belirtilen konsantrasyonunun doğruluk derecesindeki sapmadan kaynaklanmıştır. Katyonik poliakrilamid (KPAM, Percol 230 HL) ise yine aynı şirketten temin edilmiştir. Şirket tarafından yüksek molekül ağırlıklı ve düşük yük yoğunluklu polimer olarak belirtilen KPAM'in kimyasal yapısı Şekil 13' de verilmiştir. Yine, Ciba Specialty Chemicals şirketinden alınan ve çift bileşenli tutundurucu sistemlerde kullanılan anyonik poliakrilamid (APAM, Percol 121L) yüksek molekül ağırlığına ve orta seviyede anyonik yüke sahip olduğu şirket tarafından hazırlanan teknik bilgilerde belirtilmiştir. Bu polimerin yük yoğunluğu pH 8,5'te 1,1 meq/g olarak belirlenmiştir.



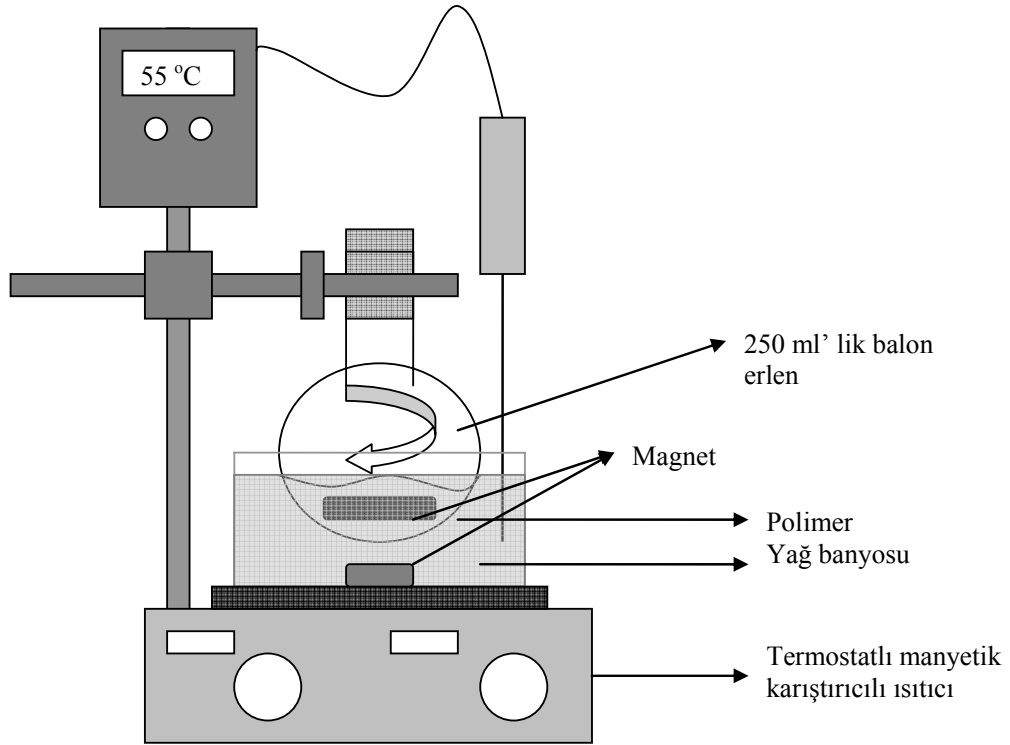
Şekil 13. KPAM'in kimyasal formülü

Polimer sentezinde kullanılan kimyasallar; akrilamid (Merck KGaA), diallildimetilamonyum klorür (Ciba®-AGEFLEX), metilen bis akrilamid (Sigma-Aldrich), poli-vinilprolidon (PVP40, 4×10^4 g/mol K 28-32, Sigma-Aldrich), tert-bütanol (Merck KGaA) ve 2,2-azobisisobutyronitrile (Riedel-de-Haen) ithal edilmiştir. Hem pH tamponlamasında hem de EDTA titrasyonunda kullanılan diğer kimyasallar analitik kalitede olacak şekilde seçilmiştir.

2.2. Metotlar

2.2.1. Suda Çözünebilir Çapraz Bağlı Katyonik Polimerik Mikro Partiküllerin Sentezi

Suda çözülebilir yapıdaki çapraz bağlı polimerler, monomer olarak akrilamid (AAm) ve dialildimetilamonyum klorür (DADMAC), çapraz bağlayıcı olarak metilen bis akrilamid (MBA) ve stabilizör olarak poli-vinilprolidon (PVP-40) kullanılarak dispersiyon polimerizasyonu ile üretilmiştir. Polimerizasyon tert-bütanol (TBA)/su (1.3/1) ortamında, 2,2-azobisisobutyronitrile (AIBN) başlatıcısı kullanılarak serbest radikal oluşumuyla gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon için gerekli tüm kimyasallar reaksiyon ortamında çözüldükten sonra çözelti içerisindeki oksijenin uzaklaştırılması için oda sıcaklığında 15 dakika N_2 gazına maruz bırakılmıştır. Çözelti 55 °C de 6 saat 125 rpm hızda karıştırılarak polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneği Şekil 14' de gösterildiği gibi dijital ısı kontrollü ve manyetik karıştırıcılı ısıtıcı ve yağ banyosundan oluşturulmuştur.



Şekil 14. Polimerizasyonun gerçekleştirildiği sistemin şematik gösterimi

Kullanılan tüm materyaller başlangıçta reaksiyon ortamında çözünür halde iken, polimerizasyon sonunda reaksiyon ortamında çözülmeyen stabil halde polimer partikülleri oluşmuştur. Üretilen polimerler iki farklı şekilde işleme tabi tutulmuştur. Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope, SEM) çekimleri için polimer süspansiyonu, içerisindeki reaksiyona girmemiş kimyasalların ve suyun uzaklaştırılması için 7000 rpm hızda oda sıcaklığında 30 dakika süre ile santrifüjlenerek temizlenmiştir. Santrifüjleme sonrası tüpün dibine çöken polimer tekrar TBA ile dağıtılmış ve bu şekilde santrifüjleme üç kez tekrar edilmiştir. Diğer taraftan, performansı ve diğer özellikleri üzerinde çalışmalar yapılan polimerler ise reaksiyon ortamından ve reaksiyona girmemiş monomer ve düşük molekül ağırlıklı makro moleküllerden temizlenmek için selüloz asetat membranı (Spectrum, MWCO:1000) kullanılarak de-iyonize su içerisinde üç-dört gün diyaliz edilerek temizlenmiştir. Daha sonra liyofilizatör kullanarak polimer katı hale getirilmiştir.

2.2.2. Kağıt Hamurunun Hazırlanması

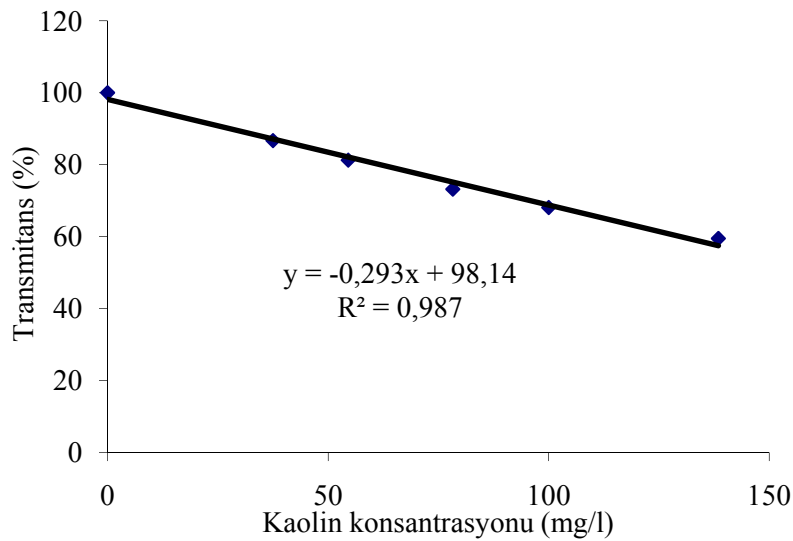
Kaolin adsorpsiyonunun ve ÇKM tutunmasının incelendiği çalışmalarda kullanılan kimyasal hamur lifleri sodyum formunda hazırlanmıştır. Bu maksatla, ağartılmış kraft hamuru TAPPI 205 sp 95 standardına göre açılarak lifleri bireysel hale getirilmiştir. Selüloz plakaları açma işlemine tabi tutulmadan önce, 4 saat de-iyonize suda bekletilmiştir. Yumuşayan tabakalar %1,2 konsantrasyonda desintegratörde açılmıştır. Hamur, içerisindeki metal iyonlarını uzaklaştırmak için 10^{-2} M HCl çözeltisi içerisinde (pH<2) 30 dakika bekletilmiştir. Hamur, filtre suyunun iletkenliği $5 \mu\text{S}/\text{cm}$ altına düşünceye kadar de-iyonize su ile yıkanmıştır. Daha sonra, hamuru sodyum formuna dönüştürmek için 10^{-3} M NaHCO_3 çözeltisinde 10 dakika bekletilmiştir (hamur konsantrasyonu %1,2). Hamur süspansiyonunun pH'ı NaOH ile 9' a ayarlanmış ve 30 dakika beklenmiştir. Hamur, filtre suyunun iletkenliği $5 \mu\text{S}/\text{cm}$ olana kadar de-iyonize su ile yıkanmıştır. Ardından, yaklaşık 175 mesh gözeneğe sahip elekte yıkanarak kırıntı materyallerden arındırılmıştır. Hamur içerisindeki su elde sıkma işlemi ile uzaklaştırılmıştır. Bu işlem sonunda yaklaşık hamurun kuru madde oranı %25-30 arasında olduğu belirlenmiştir. Hamur daha sonraki deneylerde kullanılmak üzere dolapta (yaklaşık $+4 \text{ }^\circ\text{C}$) muhafaza edilmiştir (Wagberg vd., 2007)

Polimerin lif süspansiyonunun drenajına, kağıt özelliklerine etkisinin incelendiği çalışmalar ve ayrıca sistem kapalılığının PCC tutunumuna etkisinin incelendiği

çalışmalarda ağartılmış kraft hamuru desitegratörde açıldıktan sonra Hollander'de istenen °SR' ne kadar dövülmüştür. Bu işlemin ardından kırıntı lif kaybını engellemek için yıkama işlemi kaba filtrasyon kağıdı üzerinde de-iyonize su kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu işlemden sonra hamur içerisindeki su elde sıkma işlemi ile uzaklaştırılmıştır. Bu işlem sonunda yaklaşık hamurun kuru madde oranı %25-30 arasında olduğu belirlenmiştir. Hamur daha sonraki deneylerde kullanılmak üzere dolapta (yaklaşık +4 °C) muhafaza edilmiştir.

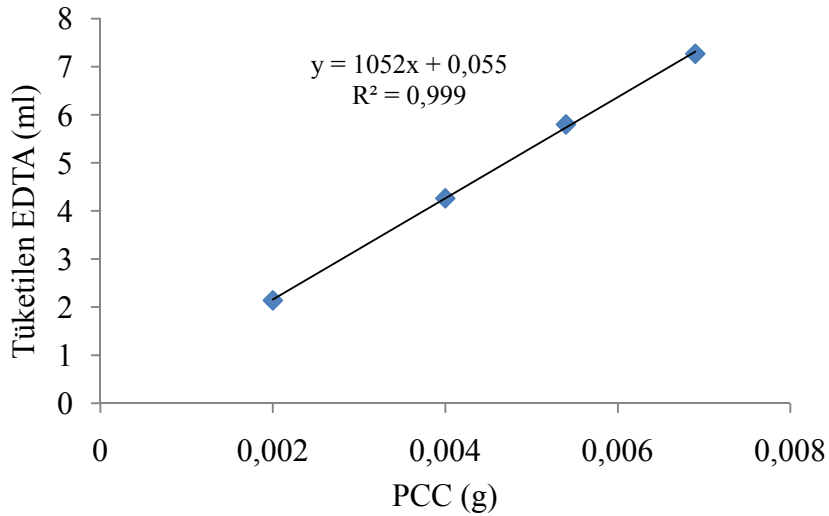
2.2.3. Dolgu Maddesinin Liflere Tutunumu

Farklı polimer konsantrasyonlarında hamur süspansiyonundan liflere tutunan dolgu maddesi miktarı hem çöktürülmüş kalsiyum karbonat hem de kaolin için araştırılmıştır. Kaolin tutunumunu belirlemeye yönelik deneysel çalışmada, öncelikle 0,5 g lif 250 ml su içerisinde 750 rpm devirde pervanesi lifleri kesmeyecek şekilde tasarlanmış karıştırıcı ile açılmıştır. 150 mg dolgu maddesi lif süspansiyonuna ilave edilmiş ve 30 saniye karıştırma işleminden sonra polimer ilave edilmiştir. Lif süspansiyonu 500 rpm devirde 10 dakika karıştırıldıktan sonra süspansiyonunun içerisinde ucunda 200 mesh gözenek boyutuna sahip elek bulunan şırınga ile yaklaşık 10 ml örnek alınmıştır. Örnek içerisindeki dolgu maddesi miktarı UV-VIS spektrofotometre (Specord 40, AnalytikJena) kullanılarak örneğin ışık geçirgenliği 500 nm de ölçülerek belirlenmiştir. Tutunan dolgu maddesi miktarı, örnek içerisindeki dolgu miktarının standart grafik (Şekil 15) kullanılarak hesaplanmasının ardından ilave edilen miktardan çıkartılması ile hesaplanmıştır.



Şekil 15. Kaolin miktarının hesaplanmasında kullanılan standart grafik

Beyaz-su sistem kapalılığı model çalışmalarında ise lif üzerine tutunan kalsiyum karonat miktarı EDTA (Etilen daiminasetik asit disodyum tuzu, Titriplex III) titrasyonu ile belirlenmiştir. Farklı kapalılık derecelerinde hazırlanan lif süspansiyonları, 150 ml toplam hacim içerisinde 0,4 g lif karışımı (%70 mekanik hamur + %30 kimyasal hamur) ve 140 mg/g PCC bulunduracak şekilde hazırlanmıştır. Polimer ilavesinden sonra manyetik karıştırıcı ile 10 dakika karıştırma işleminin ardından hamur süspansiyonu içerisindeki su fazı Schopper Riegler cihazında süzülerek alınmıştır. Safiha formasyonu ile mekanik tutunmanın azaltılması için toplam hacim 150 ml' de sınırlı tutulmuştur. Süzüntü süspansiyonundan alınan 10 ml örnek içerisinde yaklaşık 1 ml 0,6 M HCl ilave edilmiş ve böylece, kalsiyum karbonatın Ca^{+2} iyonlarına ayrılması sağlanmıştır. Çözelti içerisinde 2-3 ml amonyak tamponu ilave edilerek pH 10' a ayarlanmış ve sonra 5-6 damla Eriochrom Black T indikatörü (1 g Ericchrom Black T / 100 ml etil alkol) ilave edilmiştir. Ardından çözelti Titriplex III ile çözelti rengi pembeden menekşe mavisine dönene kadar titrasyon gerçekleştirilmiş. Çözelti içerisinde bulunan Ca^{+2} miktarı önceden hazırlanan Şekil 16' da verilen standart grafik kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 16. PCC tutunumunun hesaplamasında kullanılan PCC miktarına karşılık gelen EDTA tüketimini gösteren standart grafik

2.2.4. Polielektrolit Titrasyonu

Polimerlerin yük yoğunluğu, adsorplanan polimer miktarı ve süspansiyonların sahip olduğu yük isteği partikül yük belirleyicisi (PCD III, MÜETEK GmbH, Herrsching) kullanılarak potansiyometrik titrasyon ile belirlenmiştir. 10 ml örnek cihazın ölçüm

hücre sine ilave edildikten sonra uygun polielektrolit kullanılarak titrasyon gerçekleştirilmiştir. PCD III cihazının ekranında polielektrolit ilavesiyle gerçekleşen örneğin elektriksel potansiyelindeki (streaming potential, mV) değişim kaydedilmiş ve sıfır potansiyele kadar tüketilen standart polielektrolit miktarı belirlenmiştir. Daha sonra yük miktarı aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$q = \frac{N \cdot V}{m} \cdot 1000 \quad (4)$$

Formülde, q örneğin yükünü ($\mu\text{eq/g}$ ya da $\mu\text{eq/l}$); N titrasyonda kullanılan polielektrolitin konsantrasyonunu (mol/l); V harcanan polielektrolit miktarını (ml); m ise 10 ml içerisindeki örnek miktarını (mg ya da ml) ifade etmektedir (Suty ve Luzakova, 1998).

Titrasyon işleminde katyonik poli-dialildimetilamonyum klorür (p-DADMAC) ve anyonik sodyum polietilensülfonat (Pes-Na) standart polielektrolitler olarak kullanılmıştır. Her iki standart polielektrolitin normalitesi 0.001 N olacak şekilde hazırlanmıştır.

2.2.5. Polimer Adsorpsiyonu

Tez kapsamında kullanılan polimerlerin lif üzerine adsorpsiyonunun belirlenmesi için yapılan deneylerde, daha önce hazırlanan ağartılmış ibrelili kraft hamuru lifleri kullanılmıştır. Lifler 5 g/l konsantrasyona sahip olacak şekilde de-iyonize suda dağıtılmış ve süspansiyonun pH'ı istenen değere ayarlanmıştır. Belirtilen elektrolit konsantrasyonu, lif süspansiyonuna NaCl çözeltisi ilavesiyle sağlanmış ve toplam hacim 100 ml olacak şekilde de-iyonize su ve polimer ilave edilmiştir. 30 dakika karıştırmadan sonra lif süspansiyonu kaba filtre kağıdında süzülerek lifler uzaklaştırılmıştır. Çözelti içerisinde kalan polimer miktarı yukarıda bahsedilen polielektrolit titrasyonu ile belirlenmiştir. Lif üzerine adsorplanan polimer miktarı, başlangıçta ilave edilen polimer miktarından çözelti içerisinde kalan titrasyonla belirlenen polimer miktarının çıkartılması ile hesaplanmıştır. Bu veriler kullanılarak, life adsorplanan polimer miktarının (mg/g lif) çözelti içerisindeki polimerin denge konsantrasyonu (mg/l) ile değişimini gösteren adsorpsiyon izotermi hazırlanmıştır. Kırıntı materyal içeren lif süspansiyonunda adsorplanan polimer miktarını belirleme işleminde filtre kağıdı kısa sürede tıkanacağı için santrifüjleme ile ayırma işlemi

gerçekleştirilmiştir. Santrifüjleme işlemi 4000 rpm’de 10 dk sürede gerçekleştirilmiştir. Tüpün üst kısmındaki lifsiz kısımdan örnek alınmış ve içindeki polimer miktarı titrasyonla belirlenmiştir.

2.2.6. Çözülmüş ve Koloidal Madde (ÇKM) Fraksiyonun Hazırlanması

Tez kapsamında ÇKM hem termomekanik hamurdan (TMH, SCA Ortviken Kağıt Fabrikası, İsveç) hem de taş mekanik hamurundan (MH, Milda- Kağıt San. Tic. Aş. Giresun) elde edilmiştir. TMH deiyonize su kullanarak %10 konsantrasyona getirildikten sonra 60 °C sıcaklıkta 150 rpm devirde 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Bu işlem ile ÇKM fraksiyonu hamurdan çözelti fazına geçmiştir. Süspansiyon daha sonra Buchner hunisi üzerine yerleştirilen kaba filtre kağıdından süzülerek lifler uzaklaştırılmıştır. Elde edilen süzüntü, yeni TMH’ un seyreltilmesinde kullanılmıştır. Hamur süspansiyonu tekrar daha önce belirtilen işlemlere tabi tutulduktan sonra süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem döngüsü 3 kez tekrar edilerek daha konsantre ÇKM elde edilmiştir. En son işlem sonunda elde edilen ÇKM 2800 rpm devirde santrifüjlenerek süzme işlemlerinde ÇKM süspansiyonuna geçen kırıntı materyallerden arındırılmıştır. Hazırlanan ÇKM’nin konsantrasyonu, ağırlığı belirlenen örneğin içerisindeki suyun etüvde buharlaştırılarak uzaklaştırılması sonrası ağırlık kaybı esasına göre belirlenmiştir. Ancak uçucu materyal kaybının önüne geçmek için aşırı buharlaştırmadan kaçınılmıştır. Konsantre ÇKM kullanımından önce dolapta depolanmıştır (Wagberg vd., 2007).

Tablo 3. Taş mekanik hamurun alkali peroksitle ağartılma koşulları

Hamur konsantrasyonu		%7
Sıcaklık		80 °C
Süre		120 dk.
H ₂ O ₂		%4
Mg ₂ SO ₄		%0,1
Sodyum Silikat		%3
EDTA		% 0,4
NaOH		%0,2
Ağartmadan önce üretilmiş kağıt	ISO Parlaklık	49
	b*	18
Ağartmadan sonra üretilmiş kağıt	ISO Parlaklık	60
	b*	12
PCC-polimer ile üretilmiş kağıt	ISO Parlaklık	72
	b*	9

Taş mekanik hamurundan ÇKM elde edilmesi, bu hamurun alkali peroksitle ağartılmasını takiben gerçekleştirilmiştir (Peşman, 2006). Tablo 3’ te belirtilen koşullarda ağartılan hamur 80°C de iken Buchner hunisi üzerine yerleştirilen kaba filtre kâğıdından süzülerek ÇKM süspansiyonu hazırlanmıştır. ÇKM kullanımından önce +4°C de dolapta muhafaza edilmiştir. Filtre kağıdının üstünde kalan ağartılmış mekanik hamur sistem kapalılığı deneylerinde kullanılmak üzere dolapta saklanmıştır.

2.2.7. Polimerlerin ÇKM Tutunumundaki Etkinliğinin Belirlenmesi

Polimerlerin ÇKM tutunumundaki performanslarının incelendiği çalışmalarda, ÇKM’nin lif üzerine tutunmasının belirlenmesi amacıyla süspansiyonunun bulanıklılık değişimi elektriksel yükündeki değişim ile birlikte incelenmiştir. Bulanıklık değerleri kullanılarak hesaplanan nispi bulanıklıktaki değişim polimer konsantrasyonunun fonksiyonu olarak belirlenmiştir. Süspansiyonun bulanıklılığı, Hach marka bulanıklılık ölçerle (Model 2100A) ve süspansiyonun zeta potansiyeli Zetasizer (NanoZetaSizer, Malvern Instruments) ile belirlenmiştir. Bu amaçla, ÇKM ve lif 200 ml’lik bir behere konulduktan sonra toplam hacmi 100 ml’ ye tamamlayacak şekilde de-iyonize su ilave edilmiştir. Ardından, 10 saniye karıştırmadan sonra polimer çözeltisi süspansiyona ilave edilmiştir. Beş dakika karıştırma işleminden sonra ucuna 200 mesh’ elek takılmış bir şırınga ile süspansiyon içerisinden örnek alınmıştır. Lif içermeyen bu örnek kullanılarak ölçümler gerçekleştirilmiştir. Nispi bulanıklılık aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

$$RT = \tau/\tau_0 \quad (5)$$

τ süspansiyona belirli konsantrasyonda polimer ilave edildikten sonra okunan bulanıklılık değeri ve τ_0 polimer ilave edilmeden önce okunan bulanıklılık değeri. Deneylerde, ÇKM ve lif konsantrasyonu sırası ile 200 mg/l ve 5 g/l olacak şekilde sabit tutulmuştur.

2.2.8. Polimerlerin ÇKM Kümeleme ve Stabilize Etme Performanslarının Belirlenmesi

Polimerlerin ÇKM süspansiyonunu “kümeleme” ve “stabilize etme” performansı araştırılmıştır. Polimer sadece ÇKM içeren süspansiyonuna ilave edilmiş, oluşan

kümelenme ve yüzey yükündeki değişim Zetasizer cihazı ile belirlenmiştir. Bu amaçla, 2000 mg/l konsantrasyondaki ÇKM partiküllerinin ortalama çapı ve zeta potansiyeli değeri polimer konsantrasyonunun fonksiyonu olarak belirlenmiştir. ÇKM süspansiyonuna polimerin ilave edilmesinden sonra 10 saniye süre ile karıştırılmış ve partiküllerin zeta potansiyeli belirlenmiştir. Ortalama 3,5 dakika sonra partiküllerin ortalama çapı belirlenmiştir. Tüm deneylerde pH, ÇKM konsantrasyonu ve elektrolit konsantrasyonu belirtilen değerlerde sabit tutulmuştur.

2.2.9. Süspansiyonun Nispi Bulanıklılığın Belirlenmesi

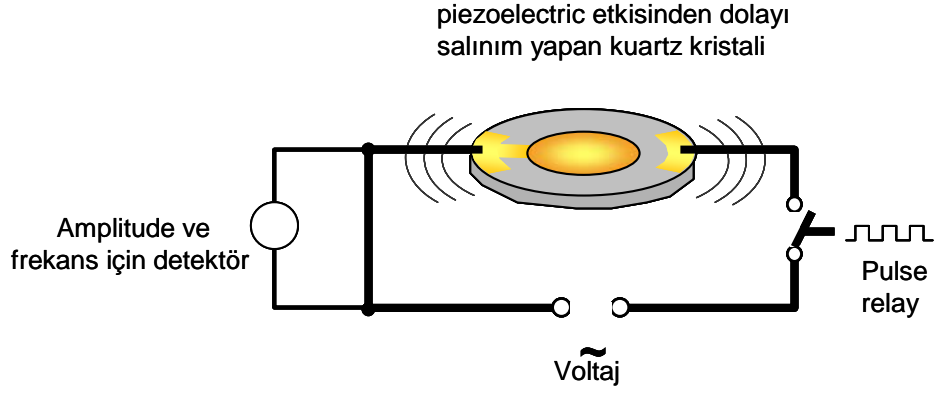
Lif süspansiyonu içerisindeki toplam madde tutunumunun incelendiği deneylerde nispi bulanıklılık değeri polimer konsantrasyonunun fonksiyonu olarak belirlenmiştir. Bu amaçla alınan örneğin 500 nm dalga boyundaki transmitans yüzdesi UV-VIS spektrofotometre (Specord 40, AnalytikJena) cihazında ölçülmüştür. Bu değerler kullanılarak, süspansiyonun nispi bulanıklılığı aşağıdaki formüle göre belirlenmiştir.

$$NB = T/T_0 \quad (6)$$

T süspansiyona belirli konsantrasyonda polimer ilave edildikten sonra okunan transmitans değeri ve T_0 polimer ilave edilmeden önce okunan transmitans değeri.

2.2.10. Polimerin Silikon Oksit Model Yüzeyine Adsorpsiyonu (Quartz Crystal Microbalance with Dissipation –QCM-D)

Polimerlerin lif üzerine adsorpsiyonuna model olarak silikon oksit kristali üzerine adsorpsiyonu da QCM-D (Q-Sense Ab, Gothenburg, Sweden) cihazı kullanılarak çalışılmıştır. Kristalin düzeni ve cihazın elektrik şeması Şekil 17'de görülmektedir.



Şekil 17. QCM-D sisteminin şematik gösterimi (Eriksson, 2006)

Kristal üzerine adsorpsiyonun gerçekleşmesi ile rezonans frekansında bir azalma meydana gelmektedir. Adsorblanan 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).

$$\Delta m = -\frac{C \Delta f}{n} \quad (7)$$

Burada f materyalin kristal yüzeyine adsorplandığındaki rezonans frekans, f_0 materyal adsorpsiyonundan 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 (Höök vd., 1997).

Adsorpsiyon sırasındaki enerji dağılımadaki değişim de cihaz ile incelenebilmektedir. Bu sayede adsorplanan polimer 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 (Rodahl vd., 1995):

$$D = \frac{E_d}{2\pi E_s} \quad (8)$$

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 (QSX 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 polimerin çözücüsünü içeren standart tampon çözeltisi kristale gönderilmiştir. Sabitleme işleminden sonra polimer çözeltisi sisteme verilmiştir. Adsorpsiyonla birlikte frekans ve dağılmadaki değişme Qsoft 3.1 programı tarafından kaydedilmiştir. Çalışmada daha stabil olmasından dolayı üçüncü tondaki veriler kullanılmıştır. Sistem içerisindeki sıcaklık 24.3 °C olacak şekilde sabit tutulmuştur. İlave edilen polimer konsantrasyonu 100 mg/l olarak tüm deneylerde sabit tutulmuştur.

Polimer adsorpsiyonunun incelenmesine ilaveten QCM-D cihazı ile ÇKM' nin polimer tabakasına adsorpsiyonu incelenmiştir. Deneyler pH 6.2' de gerçekleştirilmiş olup ilave edilen ÇKM konsantrasyonu 200 mg/l olarak sabit tutulmuştur. Dispersiyon polimerizasyonu ile sentezlenmiş iki adet farklı özelliğe sahip katyonik polimer bu amaçla kullanılmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

2.2.10. NMR ve GPC ölçümleri

Polimerlerin D₂O içerisindeki yüksek konsantrasyondaki çözeltilerinin ¹H NMR spektraları Mercury 200 MHz Varian NMR spektrometre cihazında belirlenmiştir. Polimerlerin de-iyonize su içerisindeki molekül ağırlıkları jel geçirgenlik spektrometresinde (GPC) belirlenmiştir. Cihaz, RI detektörlü HP 1050' ye bağlı üç adet kolondan (HSPgel AQ3.0, HSPgel AQ4.0, HSPgel AQ5.0) oluşmaktadır. Molekül ağırlığına ait veriler HP chemstation yazılımı ile sayısallaştırılmıştır. Standart grafik oluşturmada farklı molekül ağırlıklarına sahip polietilen oksit standartları kullanılmıştır.

2.2.11. Polimerlerin Boyut Analizleri

Dispersiyon polimerizasyonu ile sentezlenen polimerlerin daha önce belirtildiği gibi santrifüjle temizlenmesinden TBA içerisinde çözünmez yapıda bulunan polimer partikülleri daha sonra taramalı elektron mikroskopunda SEM görüntüleri alınmıştır. Bu amaçla, SEM diski üzerine birkaç damla polimer konulduktan sonra fazla miktar kurutma kağıdı ile uzaklaştırılmıştır. Disk üzerindeki polimer oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Çekilen fotoğrafta 50 adet polimer partikülünün çapı ölçülmüştür. Oval olan partiküllerin kısa ve uzun aksislerinin ortalaması alınarak çapı belirlenmiştir. Bu veriler kullanılarak polimerlere ait \bar{D}_n , \bar{D}_w ve polidispersite indeksi (PDI) aşağıdaki formüllerle belirlenmiştir.

$$\bar{D}_w = \frac{\sum_{i=1}^N di^4}{\sum_{i=1}^N di^3} \quad (9)$$

$$\bar{D}_n = \frac{\sum_{i=1}^N d_i}{N} \quad (10)$$

$$PDI = \frac{\bar{D}_w}{\bar{D}_n} \quad (11)$$

Formüllerde N sayılan partiküllerin toplam sayısı ve d_i 'i' ninci partikülün çapıdır.

2.2.12. Polimerlerin Kağıt Sağlamlığına Etkisinin Belirlenmesi

2.2.3.12.1. Kağıt Üretimi

Kağıt üretiminde daha önce tanımlandığı gibi hazırlanan yaklaşık 40 °SR'ye sahip ağartılmış kraft hamuru kullanılmıştır. Her bir polimer konsantrasyonu için beş adet kağıt üetilmiştir. Hesaplanan miktarda lif hamur karıştırma makinesine konmuş ve toplam hacim ilave edilecek polimer miktarı hesaplandıktan sonra de-iyonize su ile birlikte 2500 ml'ye

tamamlanmıştır. Süspansiyonun pH'ı 8,5'e ayarlandıktan sonra polimer ilave edilmiştir. Hamur süspansiyonu pH kontrolü ile birlikte 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 10 dakika süreyle kurutma işlemine tabi tutulmuştur.

2.2.3.12.2. Kağıtların Kondisyonlanması

Üretilen kağıtlar Tappi 402-om-88 standardına göre 23 ± 1 °C sıcaklığa ve %50 ± 2 bağıl neme sahip odada 24 saat bekletildikten sonra testler gerçekleştirilmiştir.

2.2.3.12.3. Kopma Testi

Kağıtların kopma kuvvetine karşı direnci gram kuvvet biriminde Tappi 404-om-87 standardına uygun olarak Karl-Frank-800 pendulum tipi kopma 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.

$$Kopma\ indisi(Nm/g) = \frac{Kopma\ direnci\ (gf) \times 0,0098}{Şerit\ genişliği\ (m) \times Gramaj\ (g/m^2)} \quad (12)$$

2.2.3.12.4. Patlama Testi

Kağıtların patlama direnci Tappi 403 om-91 standardına uygun şekilde HEM mullen tipi patlama cihazında ölçülmüştür. Patlama direnci kgf/cm² biriminde kaydedilmiş ve aşağıdaki formüle göre patlama indisine çevrilmiştir.

$$Patlama\ indisi\ (kPa.m^2/g) = \frac{Patlama\ direnci\ (kgf/cm^2) \times 98,06}{Gramaj\ (g/m^2)} \quad (14)$$

3. BULGULAR

3.1. Suda Çözülebilir Çapraz Bağlı Katyonik Poliakrilamid Sentezi ve Polimer Özelliklerine Ait Bulgular

Dispersiyon polimerizasyonu yöntemi ve serbest radikal oluşumuna dayalı başlatma sistemi ile AAm ve DADMAC monomerlerinin kopolimerizasyonu stabilizör (PVP) ve çapraz bağlayıcı kimyasalı (MBA) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan sentez çalışmalarında, monomer, başlatıcı, çapraz bağlayıcı ve stabilizör oranlarının polimerizasyona ve polimer özelliklerine etkileri araştırılmıştır. Tüm polimerizasyon deneyleri sabit sıcaklık (55°C) ve sabit karıştırma hızında (125 rpm) 6 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Deneylerde monomerlerin birbirine oranı (A/B) AAm/DADMAC=1,78 olarak sabit tutulmuştur.

3.1.1. Stabilizör Konsantrasyonunun Polimerizasyona Etkisi

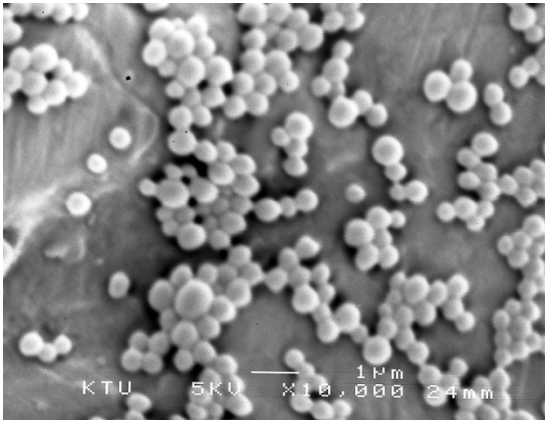
Polimerizasyonun gerçekleştiği reaksiyon karışımına ilave edilen PVP konsantrasyonunun polimer boyutuna ve polimer süspansiyonunun durumuna etkisi farklı monomer konsantrasyonlarında (%10, %15 ve %17) ve sabit MBA ve AIBN ilavelerinde incelenmiştir. Tablo 4' te farklı PVP konsantrasyonlarında sentezlenen polimerlerin boyutu ve durumuna ait bilgiler verilmiştir.

Tablodan görüldüğü üzere, %10 monomer, 2,26 mmol/l MBA ve 16,5 mmol/l AIBN konsantrasyonlarında sentezlenen polimerler incelendiğinde, en düşük PVP konsantrasyonunda (%1,1) polimerizasyon sisteminde kümelenmeler meydana gelirken daha yüksek PVP konsantrasyonlarında homojen polimer dispersiyonu olduğu tespit edilmiştir. Hem %10 hem de %15 başlangıç monomer konsantrasyonunda sentezlenen polimerlerde PVP oranının artmasıyla polimerlerin ortalama boyutunun (\bar{D}_n) arttığı belirlenmiştir. %17,5 monomer, 1,13 mmol/l MBA ve 21,2 mmol/l AIBN konsantrasyonlarında %1,1 ve %3,3 PVP ilavelerinde polimerizasyon sisteminde kümelenmeler meydana gelirken, %6,5 ve %9,8 PVP ilavesinde dispers polimer süspansiyonu hazırlanmıştır.

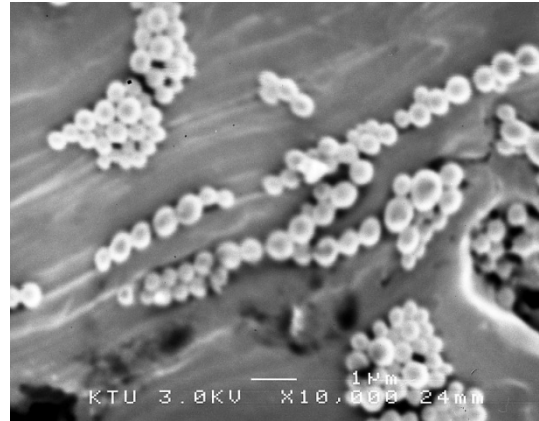
Tablo 4. Stabilizör konsantrasyonunun polimer boyutuna ve durumuna etkisi

Polimer No	Mono. A+B (% w/v)	PVP (% w/v)	MBA (mmol/l)	AIBN (mmol/l)	\bar{D}_n (nm)	PDI	Durum	Verim (%)
50	10	1,1	2,26	16,5	-	-	Küme	-
46	10	3,3	2,26	16,5	298	1,1	Dispers	53
47	10	9,8	2,26	16,5	333	1,1	Dispers	88
53	15	3,3	1,13	16,5	451	1,1	Dispers	75
52	15	6,5	1,13	16,5	485	1,1	Dispers	83
55	15	9,8	1,13	16,5	521	1,1	Dispers	89
23	17,5	1,1	1,13	21,2	-	-	Küme	-
24	17,5	3,3	1,13	21,2	-	-	Küme	-
19	17,5	6,5	1,13	21,2	337	1,1	Dispers	88

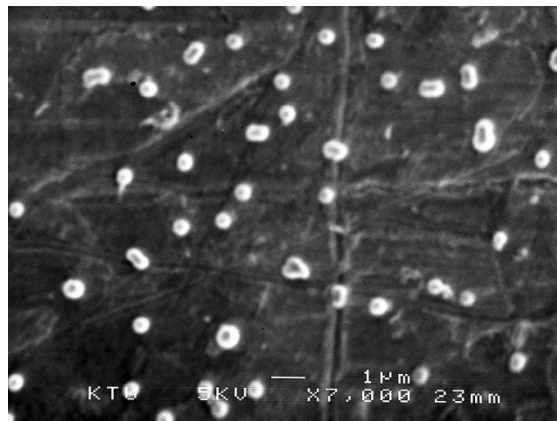
Bununla birlikte, artan stabilizör konsantrasyonunun verim artışına neden olduğu belirlenmiştir. P-55, P-53 ve P-52 polimerlerine ait SEM fotoğrafları Şekil 18’ de verilmiştir.



P-52



P-53



P-55

Şekil 18. P-55, P-53 ve P-52 polimerlerinin SEM görüntüleri

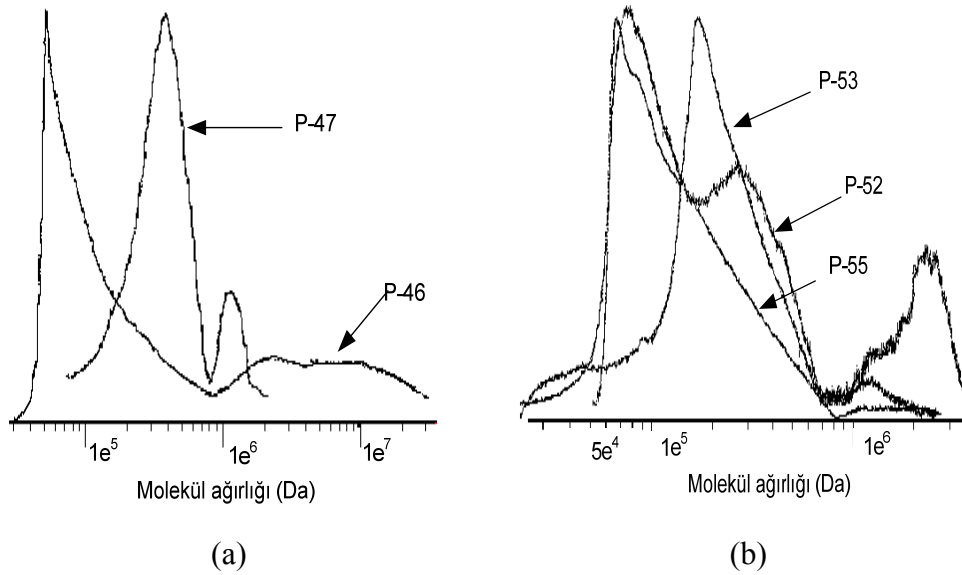
Tablo 5. Stabilizör konsantrasyonun polimerizasyona etkisinin araştırıldığı polimerlere ait molekül ağırlığı değerleri

Polimer No	Mw* (kDa)	Mn* (kDa)	Pdi*	Mw** (kDa)	Mn** (kDa)	Pdi**
50	-	-	-	-	-	-
46	1821	107	17,0	121	91	1,49
47	445	303	1,47	344	261	1.32
53	287	146	1,87			
52	514	153	3,35	192	129	1.49
55	180	101	1,79	157	99	1.58
23	-	-	-	-	-	-
24	-	-	-	-	-	-
19	293	186	1,52			

*Değerler polimere ait tüm pikler esas alınarak belirlenmiştir.

** Değerler polimerin birincil piki esas alınarak belirlenmiştir.

Tablo 5’ te PVP konsantrasyonundaki değişimin polimerlerin molekül ağırlığı üzerine etkisi verilmiştir. Monomer konsantrasyonu %10 alarak üretilen polimerlerde PVP konsantrasyonunun artması ile molekül ağırlığının azaldığı görülmektedir. Bununla birlikte, %15 monomer konsantrasyonunda sentezlenen polimerde ise PVP artışı ile molekül ağırlığının önce arttığı daha sonra azaldığı tespit edilmiştir. Bu polimerlerin molekül ağırlığı dağılımını gösteren grafikler Şekil 19’ da verilmiştir.



Şekil 19. Stabilizör konsantrasyonunun polimerizasyona etkisinin incelendiği polimerlere ait molekül ağırlığı dağılımı: (a) P-46 ve P-47 (b) P-52, P-53 ve P-55

Dinamik ışık saçılımı metodu kullanılarak belirlenen tampon çözelti (0,5 M sodyum asetat + 0,5 M asetik asit) içerisindeki polimer boyutuna ait değerler piklerin yoğunluklarına göre gruplandırılarak Tablo 6' da verilmiştir.

Tablo 6. Stabilizör konsantrasyonunun tampon çözelti içerisinde çözülmüş polimer boyutuna etkisi

Polimer No	Z-ort. (nm)	PdI	Pik1 (nm)	Pik 2 (nm)	Pik 3 (nm)	Pik 4 (nm)	Pik 5 (nm)
50	-	-	-	-	-	-	-
46	49	0,69	24	127	1089	-	-
47	213	0,41	34	148	717	4990	-
53	243	0,54	18	75	749	-	-
52	115	0,46	12	52	290	4073	-
24	-	-	-	-	-	-	-
23	-	-	-	-	-	-	-
19	492	0,72	7	23	95	812	4100

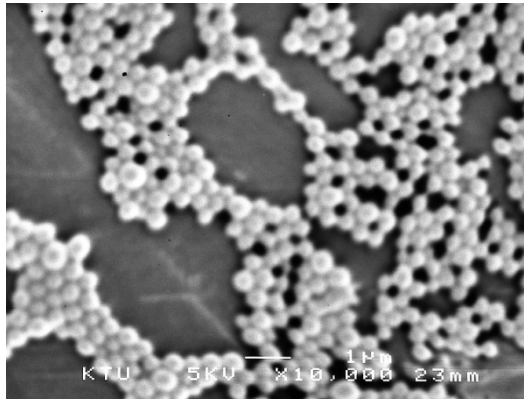
Tablo 6 incelendiğinde, boyut dağılımının oldukça geniş aralıkta olduğu, %10 monomer konsantrasyonu ile sentezlenmiş polimerler için PVP konsantrasyonu arttıkça polimer boyutunun Z-ortalama değerinin arttığı görülmektedir. Bununla birlikte, %15 monomer oranı ile sentezlenen P-53 ve P-52 polimerleri incelendiğinde ise değerlerin PVP artışı ile azaldığı tespit edilmiştir.

3.1.2. Çapraz Bağlayıcı Konsantrasyonunun Polimerizasyona Etkisi

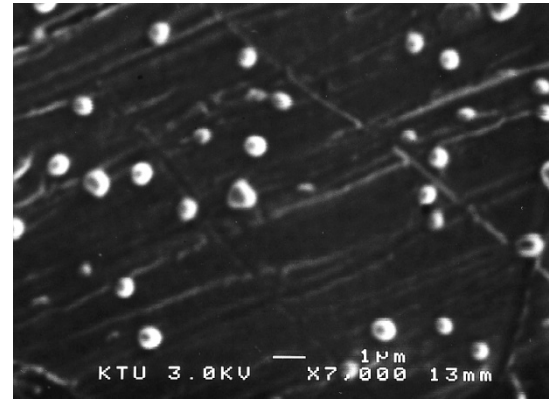
Çapraz bağlayıcı (MBA) konsantrasyonunun polimerizasyona etkisinin incelendiği polimerlere ait polimer boyutu ve polimer süspansiyonunun durumu Tablo 7' de verilmiştir. Tablodaki veriler incelendiğinde, %10 monomer konsantrasyonunda hazırlanan polimerler için MBA konsantrasyonunun artmasıyla polimer çapının önce arttığı daha sonra azaldığı görülmektedir. Bununla birlikte, %12,5 monomer konsantrasyonunda gerçekleştirilen polimerizasyonda, MBA konsantrasyonunun artması ile polimer boyutunun büyüdüğü görülmektedir. Bu monomer konsantrasyonunda MBA konsantrasyonunun 2,26 mmol/l' ye çıkartılmasının polimer süspansiyonunun kümelenmesine neden olduğu tespit edilmiştir. Bu polimerlere ait SEM görüntüleri Şekil 20' de verilmiştir. Bu polimerlere ait molekül ağırlığı dağılımı da Şekil 21' de verilmiştir.

Tablo 7. Çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun polimer boyutuna ve durumuna etkisi.

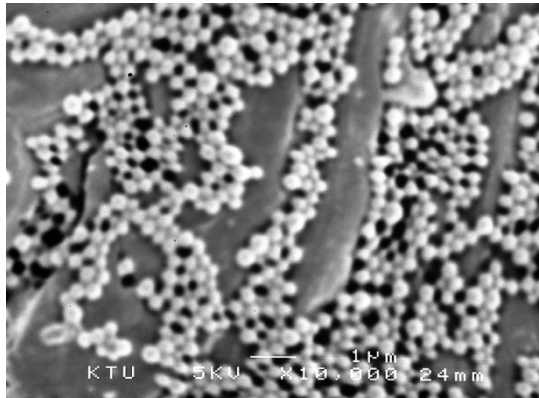
Polimer No	Mono. A+B (% w/v)	MBA (mmol/L)	AIBN (mmol/L)	PVP (% w/v)	\bar{D}_n (nm)	PD I	Durum	Verim (%)
35	10	1,13	21,2	6,5	403	1,1	Dispers	84
31	10	2,26	21,2	6,5	526	1,2	Dispers	87
36	10	3,13	21,2	6,5	265	1,2	Dispers	83
39	12,5	0	21,2	6,5	426	1,1	Dispers	95
38	12,5	1,77	21,2	6,5	350	1,1	Dispers	88
37	12,5	2,26	21,2	6,5	-	-	Küme	



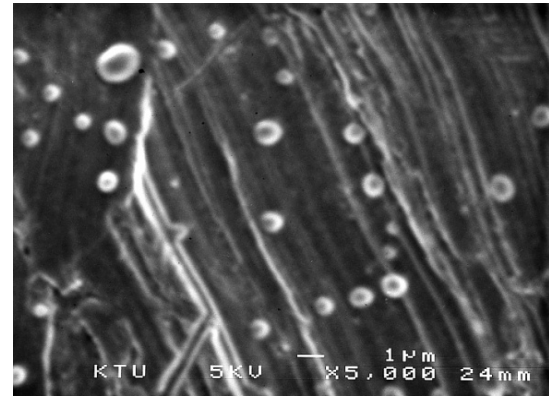
P-35



P-31



P-36



P-39

Şekil 20. P-31, P-35, P-36 ve P-39 polimerlerine ait SEM görüntüleri.

Ayrıca, Tablo 7 incelendiğinde, polimerizasyonun %12,5 monomer oranında gerçekleştiği durumlarda artan MBA oranı verimi azalttığı, ancak %10 monomer konsantrasyonunda ise verimde önce azalmaya sonrada artışa neden olduğu görülmektedir.

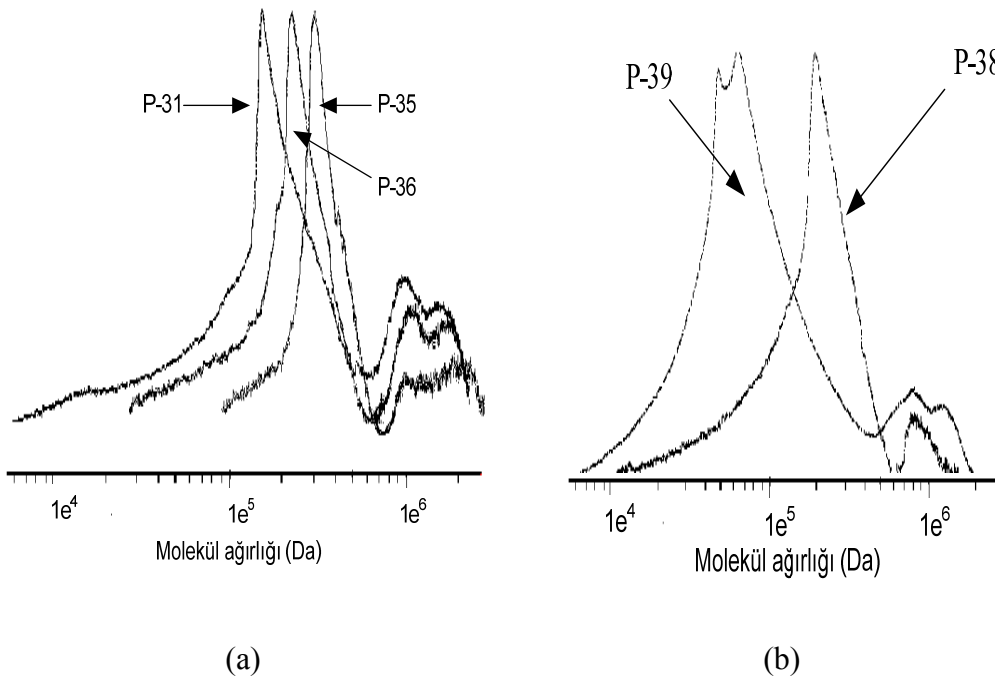
Tablo 8. Çapraz bağlayıcı konsantrasyonun etkisinin araştırıldığı polimerlere ait molekül ağırlığı değerleri

Polimer No	Mw* (kDa)	Mn* (kDa)	Pdi*	Mw** (kDa)	Mn** (kDa)	Pdi**
35	557,4	334,0	1,6	325,4	284,9	1,14
31	425,2	94,8	4,5	174,2	92,8	1,98
36	460,5	179,8	2,6	226,7	138,9	1,63
39	185	54,3	3,4	78,8	46,6	1,67
38	233,4	118,0	1,97	198,2	135,4	1,46
37	-	-	-	-	-	-

*Değerler polimere ait tüm pikler esas alınarak belirlenmiştir.

** Değerler polimerin birincil piki esas alınarak belirlenmiştir.

MBA konsantrasyonunun polimerlerin molekül ağırlığına etkisi Tablo 8'de verilmiştir. Tablodaki veriler incelendiğinde %10 monomer konsantrasyonu (P-31,P-35 ve P-36) sabit alındığında MBA konsantrasyonundaki artış ile polimerlerin molekül ağırlığının önce arttığı daha sonra azaldığı görülmüştür. %12,5 monomer konsantrasyonunda (P-38 ve P-39) ise MBA konsantrasyonunun artması ile polimerlerin molekül ağırlığında artış görülmektedir.



Şekil 21. Çapraz bağlayıcı etkisinin incelendiği polimerlere ait molekül ağırlığı dağılımı. (a) P-31, P-35 ve P-36 (b) P-52 ve P-58

MBA konsantrasyonunun polimerizasyona etkisinin araştırıldığı polimerlerin tampon çözelti içerisindeki Z-ortalama çapı ve pik dağılımları Tablo 9’da verilmiştir. Tabloda görüldüğü üzere, çapraz bağlayıcı konsantrasyonun artışı polimerlerin (P-35,P-31 ve P-36) Z-ortalama boyutunda azalmaya neden olmuştur. Diğer taraftan, MBA ilave edilmemiş polimere kıyasla (P-39) 1,77 mmol/l MBA ilave edilmiş polimerin (P-38) Z-ortalama boyutu daha yüksek bulunmuştur.

Tablo 9. Çapraz bağlayıcı konsantrasyonun tampon çözelti içerisinde çözülmüş polimer boyutuna etkisi.

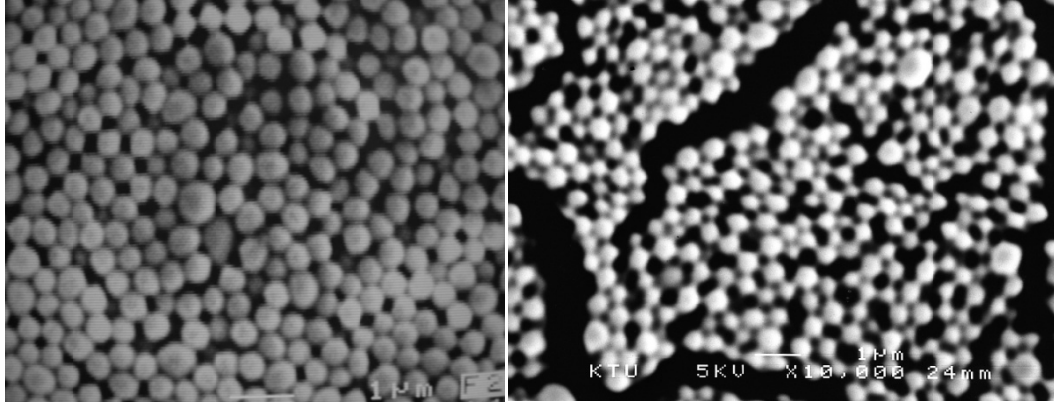
Polimer No	Z-ort. (nm)	PdI	Pik1 (nm)	Pik 2 (nm)	Pik 3 (nm)	Pik 4 (nm)	Pik 5 (nm)
35	512	0,571	19	58	679	-	-
31	194	0,557	24	116	493	3090	-
36	80	0,417	11	42	1077	-	-
39	62	0,502	12	120	232	4182	-
38	82	0,482	25	86	705	-	-
37	-	-	-	-	-	-	-

3.1.3. Başlatıcı Konsantrasyonunun Polimerizasyona Etkisi

Reaksiyon karışımına ilave edilen başlatıcı (AIBN) konsantrasyonunun hem polimer partikül çapına hem de sentez sonrası polimer süspansiyonunun durumuna etkisine ait sonuçlar Tablo 10’da ve polimerlere ait SEM görüntüleri de Şekil 22’ de verilmiştir. %10 ve %17,5 monomer konsantrasyonlarında sentezlenen polimerler dikkate alındığında AIBN oranı arttıkça polimerlerin boyutunun arttığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, AIBN konsantrasyonu artışı ile polimerizasyon veriminin yükseldiği de tablodan görülmektedir.

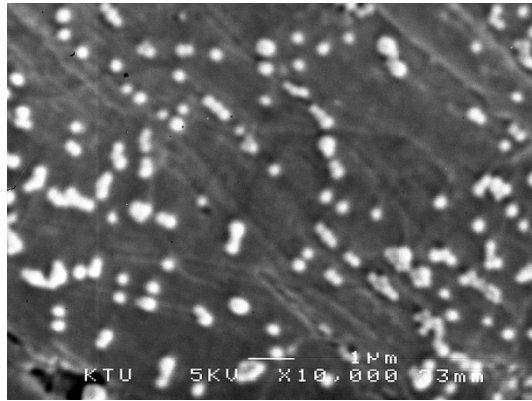
Tablo 10. Başlatıcı konsantrasyonunun polimer boyutuna ve durumuna etkisi

Polimer No	Mono. A+B (% w/v)	MBA (mmol/L)	AIBN (mmol/L)	Stabilizör (% w/v)	\bar{D}_n (nm)	PDI	Durum	Verim (%)
51	10	2,26	5,3	6.5	274	1,1	Dispers	79
31	10	2,26	21,2	6.5	526	1,2	Dispers	87
19	17.5	1,13	21,2	6.5	337	1,1	Dispers	88
22	17.5	1,13	26,5	6.5	341	1,1	Dispers	91



P-19

P-22



P-51

Şekil 22. P-19,P-22 ve P-51 polimerlerine ait SEM görüntüleri.

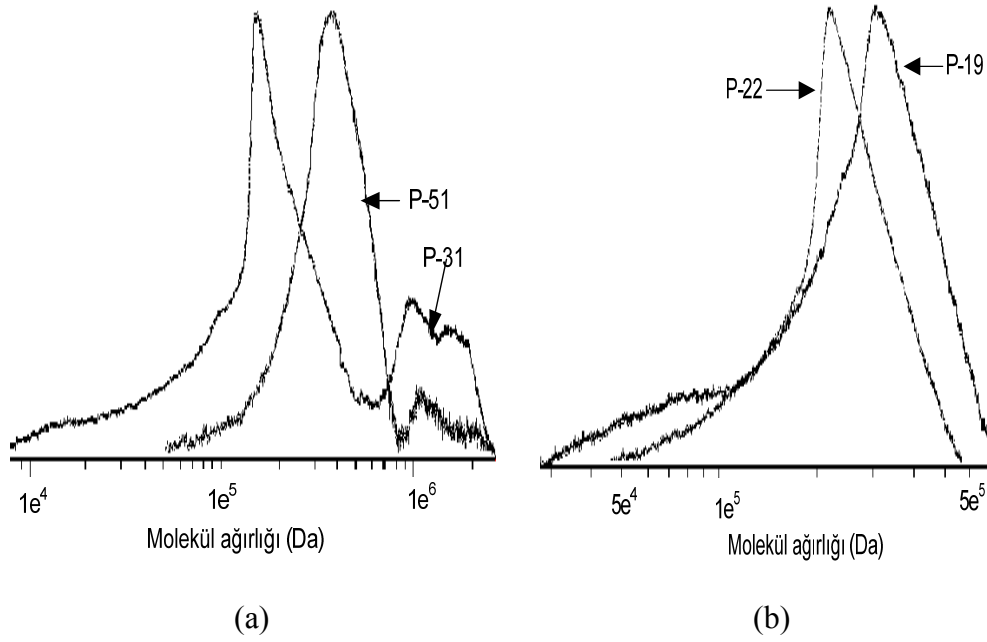
Tablo 11. Başlatıcı konsantrasyonunun etkisinin araştırıldığı polimerlere ait molekül ağırlığı değerleri.

Polimer No	Mw* (kDa)	Mn* (kDa)	Pdi*	Mw** (kDa)	Mn** (kDa)	Pdi**
51	458,8	309,7	1,49	381,4	316,4	1,21
31	425,2	94,8	4,49	174,2	92,8	1,98
19	293,2	186	1,52			
22	242,7	199,8	1,22			

*Değerler polimere ait tüm pikler esas alınarak belirlenmiştir.

** Değerler polimerin birincil piki esas alınarak belirlenmiştir.

Tablo 11' de görüldüğü üzere başlatıcı konsantrasyonunun artmasıyla molekül ağırlığının azaldığı tespit edilmiştir.



Şekil 23. Başlatıcı etkisinin incelendiği polimerlere ait molekül ağırlığı dağılımı: (a) P-31 ve P-51 (b) P-19 ve P-22

Bu polimerlerin tampon çözeltideki Z-ortalama boyut değeri ve boyut dağılımına ait pik değerleri Tablo 12’de verilmiştir. P-51 ve P-31 ‘ e ait polimer boyutunun bu polimerlere ait molekül ağırlığı değişimine paralel eğilim gösterdiği belirlenmiştir. Diğer taraftan P-19 ve P-22 için aynı durumdan söz edilememektedir.

Tablo 12. Başlatıcı konsantrasyonun tampon çözelti içerisinde çözülmüş polimer boyutuna etkisi

Polimer No	Z-ort. (nm)	PdI	Pik1 (nm)	Pik 2 (nm)	Pik 3 (nm)	Pik 4 (nm)	Pik 5 (nm)
51	242	0,780	14	62	-	-	-
31	194	0,557	24	116	493	3090	-
19	492	0,717	7	23	95	812	4100
22	1532	0,982	1	48	470	1470	-

3.1.4. Monomer Konsantrasyonunun Polimerizasyona Etkisi

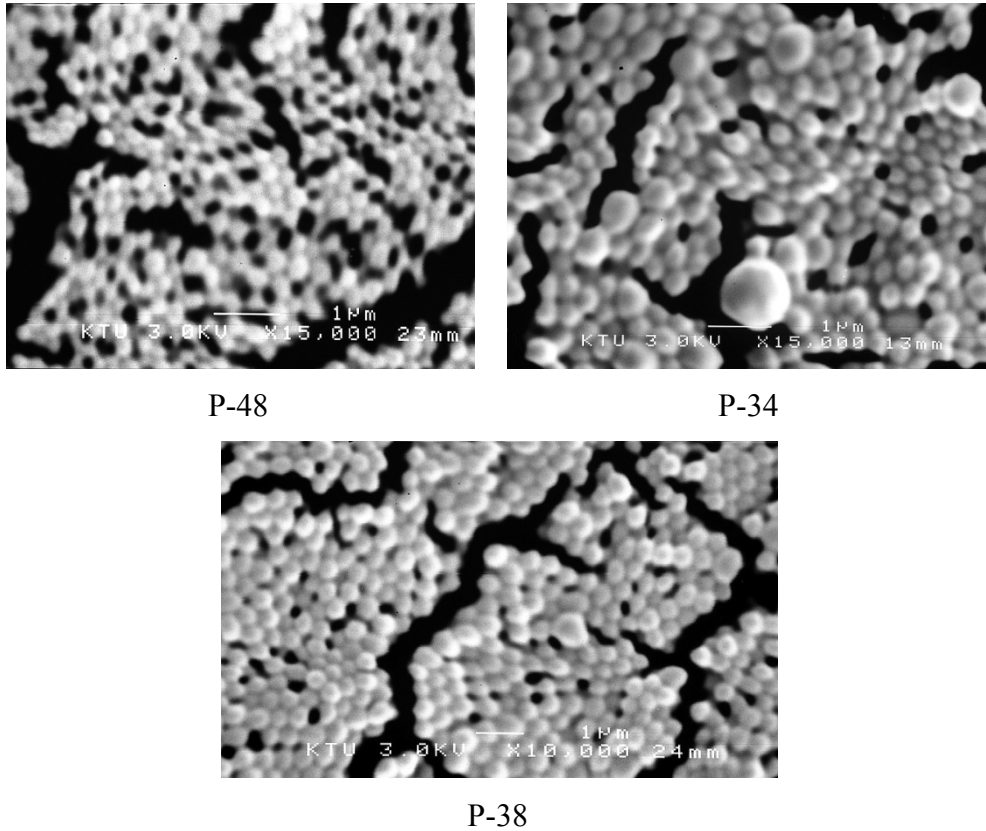
Polimer sentezinde ilave edilen monomer (AAm+DADMAC) konsantrasyonunun sentezlenen polimer boyutuna ve polimer süspansiyonunun durumuna etkisi Tablo 13’te verilmiştir. 2,26 mmol/l MBA, 21,2 mmol/l AIBN ve %6,5 PVP konsantrasyonunda

sentezlenen polimerler için monomer konsantrasyonunun %7,5'ten %10' a artırılmasıyla polimer çapının arttığı ancak daha yüksek monomer konsantrasyonlarında polimerizasyonun homojen bir şekilde gerçekleşmediği ve kümelenmenin meydana geldiği tespit edilmiştir. Ayrıca, monomer oranının artması ile polimerizasyon veriminin yükseldiği görülmektedir.

Tablo 13. Monomer konsantrasyonunun polimer boyutuna ve durumuna etkisi.

Polimer No	Mono. A+B (% w/v)	MBA (mmol/L)	AIBN (mmol/L)	PVP (% w/v)	\overline{D}_n (nm)	PDI	Polimer	Verim (%)
34	7,5	2,26	21,2	6,52	338	1,4	Dispers	81
31	10	2,26	21,2	6,52	526	1,2	Dispers	87
37	12,5	2,26	21,2	6,52	-	-	Küme	-
33	14,1	2,26	21,2	6,52	-	-	Küme	-
48	10	1,50*	21,2	6,52	237	1,1	Dispers	82
38	12,5	1,76*	21,2	6,52	350	1,1	Dispers	88

*MBA konsantrasyonu monomer miktarına oranla 0,23 olarak sabit alınmıştır.



Şekil 24. P-34, P-38 ve P-48 polimerlerine ait SEM görüntüleri

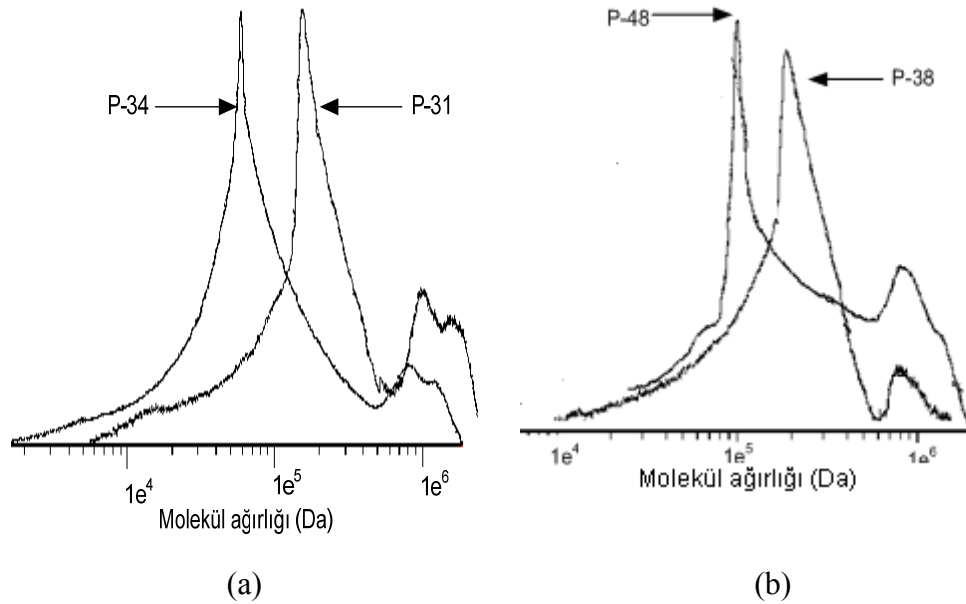
Çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun monomer miktarına oranı %0.23 olarak sabit alınarak sentezlenen polimerlerde ise monomer oranının artmasıyla polimer boyutunun arttığı görülmektedir. P-34, P-38 ve P-48 polimerlerine ait SEM görüntüleri Şekil 24' te verilmiştir.

Tablo 14. Monomer konsantrasyonunun etkisinin araştırıldığı polimerlere ait molekül ağırlığı pikleri

Polimer No	Mw* (kDa)	Mn* (kDa)	Pdi*	Mw** (kDa)	Mn** (kDa)	Pdi**
34	195,5	33,6	5,50	32,7	77,7	2,38
31	425,2	94,8	4,49	174,2	92,8	1,98
37	-	-	-	-	-	-
33	-	-	-	-	-	-
48	237,3	131,5	1,81	174,1	125,8	1,38
38	233,4	118,0	1,97	198,2	135,4	1,46

*Değerler polimere ait tüm pikler esas alınarak belirlenmiştir.

** Değerler polimerin birincil piki esas alınarak belirlenmiştir.



Şekil 25. Monomer etkisinin incelendiği polimerlere ait molekül ağırlığı dağılımı. (a) P-31 ve P-34 (b) P38 ve P-48

Tablo 15' te monomer konsantrasyonunun tampon çözelti içerisindeki polimer boyut dağılımına etkisi verilmiştir. Genel anlamda monomer konsantrasyonunun artışı ile polimerlerin çözülmüş haldeki boyutlarında artış olduğu tespit edilmiştir

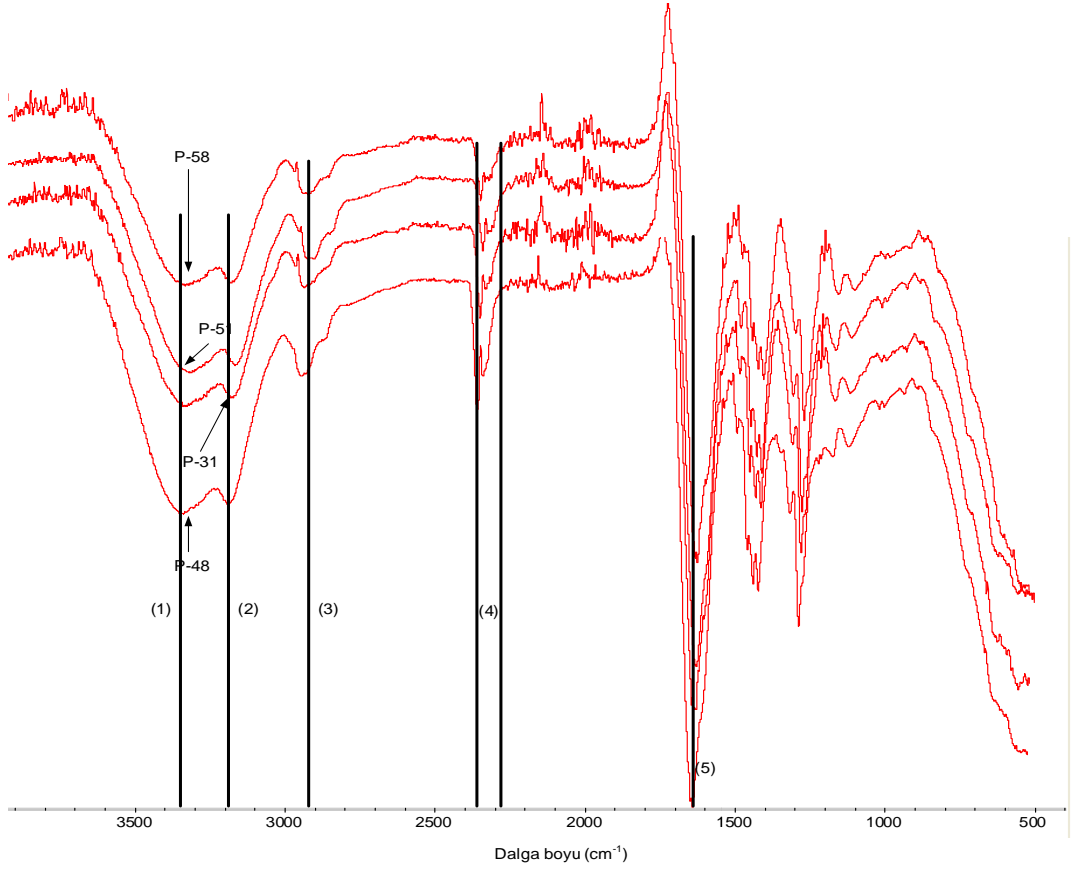
Tablo 15. Monomer konsantrasyonunun çözülmüş polimer boyutuna etkisi.

Polimer No	Z-ort. (nm)	PdI	Pik1 (nm)	Pik 2 (nm)	Pik 3 (nm)	Pik 4 (nm)	Pik 5 (nm)
34	25	0,451	30.1	249	-	-	-
31	194	0,557	24	116	493	3090	-
37	-	-	-	-	-	-	-
33	-	-	-	-	-	-	-
48	55	0,758	26	236	1110	-	-
38	82	0,482	25	86	705	-	-

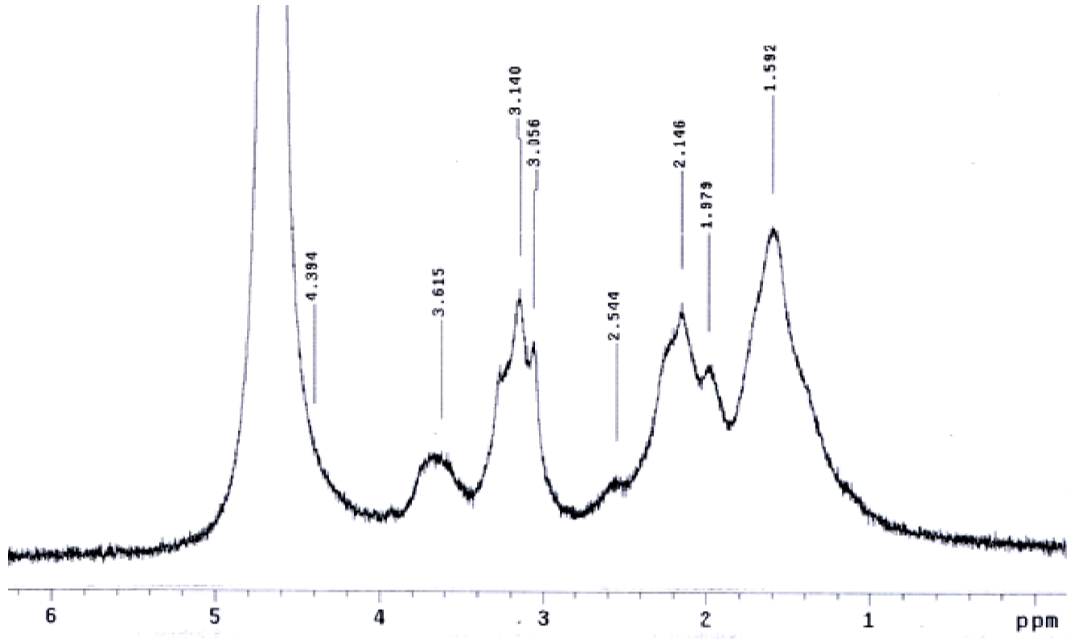
3.1.5. Sentezlenen Bazı Polimerlerin ATR ve ¹H NMR Spekturumları

Polimerlerin ATR-FTIR ve ¹H NMR pikleri polimerlerin genel özelliklerini görmek amacıyla alınmıştır. Şekil 26' da sentezlenen bazı polimerlerin verdiği karakteristik ATR-FTIR pikler görülmektedir. –CONH- grubuna ait N-H gerilmesi (2) nolu bantta ortaya çıkmıştır. Bu gurubun C=O gerilmesi (5) nolu bantta ortaya çıkmıştır. Bu gurup polimer içerisinde çapraz bağlayıcı kimyasal MBA varlığını kanıtlamaktadır. Böylelikle polimerlerin çapraz bağlanmış olduğu belirlenmiştir.

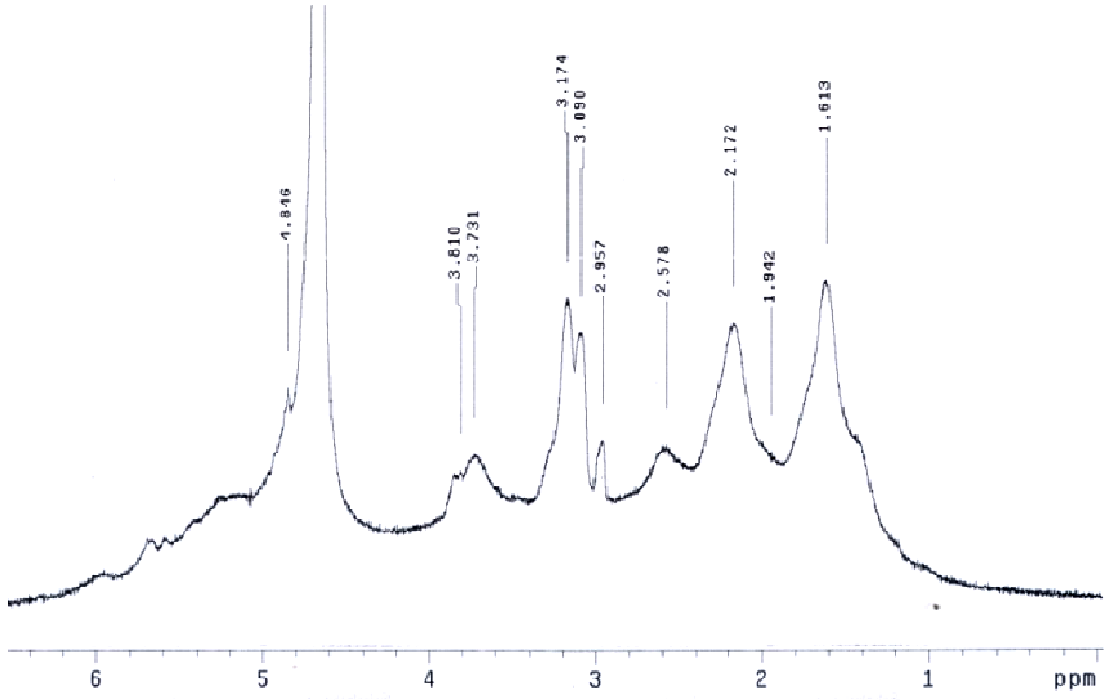
Polimerlerin NMR spektralarındaki piklerin hangi protonları ifade ettiği teorik olarak ACD/HNMR DB (v.6.12) programı ile belirlenmiştir. D₂O içerisinde alınan spektralarda çapraz bağlayıcı MBA kimyasalındaki NH gruplarının bağlı olduğu karbondaki proton (CH₂) teorik olarak 4,76 ppm de pik vermesi beklenirken, P-38' de (Şekil 28) 4,86 ppm de kendini göstermiştir. P-15' te bu pik D₂O standart pikin altında kaldığından dolayı görünmediği düşünülmüştür. P-38 için 3,174; 3,090; 2,957 ppm pikleri P 15 için ise 3,140 ve 3,056 ppm pikleri DADMAC ve PVP yapısındaki siklik yapıdaki karbona bağlı hidrojenleri göstermektedir. Bununla birlikte, çekilen diğer ¹H NMR pikleri Şekil 29' da görüldüğü gibi net çıkmamıştır.



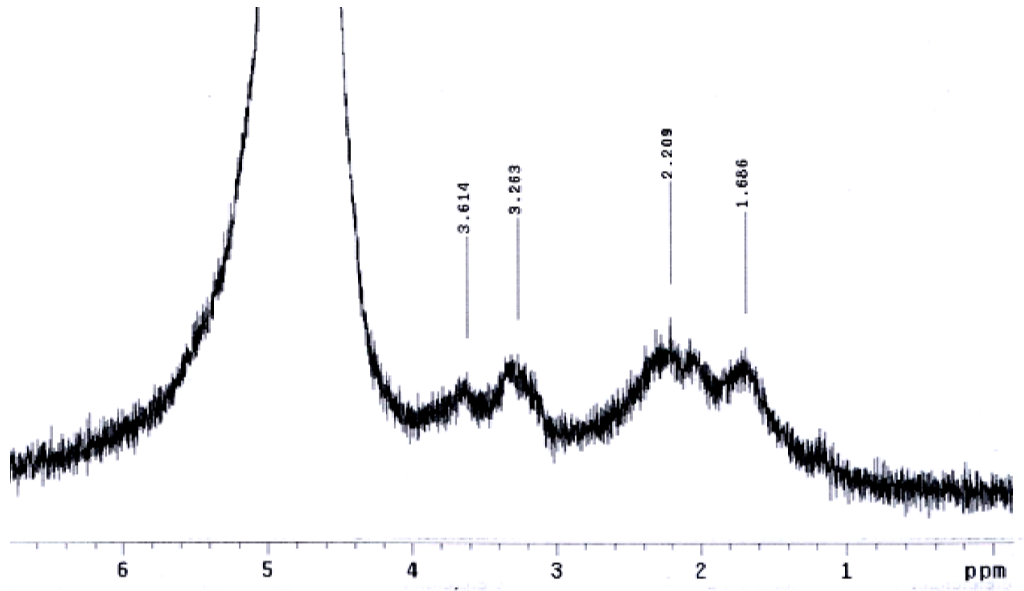
Şekil 26. P-31, P-48, P-51 ve P-58 polimerlerine ait ATR-FTIR spektraları



Şekil 27. P-15' in ^1H NMR spektrası (dializ ile temizleme işleminden sonra)



Şekil 28. P-38' in ^1H NMR spektrası (santrifüjleme ile temizleme işleminden sonra)



Şekil 29. P-38' in ^1H NMR spektrası (dializ ile temizleme işleminden sonra)

3.1.6. Kağıt Sanayindeki Uygulamalara Yönelik Performansları İncelenen Bazı Polimerlerin Yük Yoğunluklarına Ait Bulgular

Laboratuarda daha önce belirtildiği gibi sentezlenen ve bazı uygulamalarda performansları değerlendirilen polimerlerin (P-4, P-15, P-53, P-38, P-52, P-31 ve P-36) 4 farklı pH değerinde ki yük yoğunlukları belirlenmiş ve değerler Tablo 16’da verilmiştir.

Tablo 16. Sentezlenen bazı polimerlerin farklı pH değerlerinde yük yoğunlukları

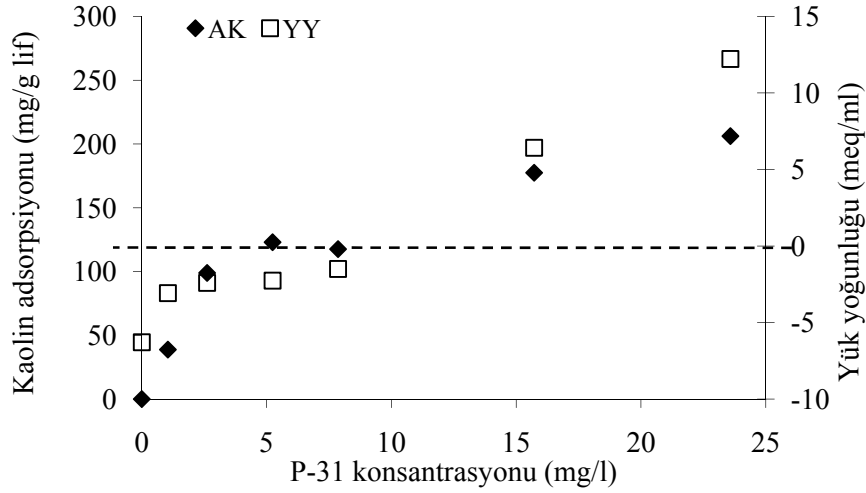
	Polimerler						
	P-4	P-15	P-53	P-38	P-52	P-36	P-31
pH	Yük Yoğunluğu (meq/g)						
2,5	1,60	1,70	1,65	1,80	1,51	1,18	1,24
6	1,13	1,20	1,16	1,22	1,13	0,92	0,92
8,5	0,97	1,10	1,05	1,16	1,10	0,88	0,86
10,5	0,95	1,10	1,02	1,12	0,90	0,77	0,78

Tablodan görüldüğü üzere tüm polimerlerin yük yoğunlukları pH’ın artmasıyla azalmaktadır. Bununla birlikte, yük yoğunluklarının polimerler arasında da değişim gösterdiği açık olarak tespit edilmiştir.

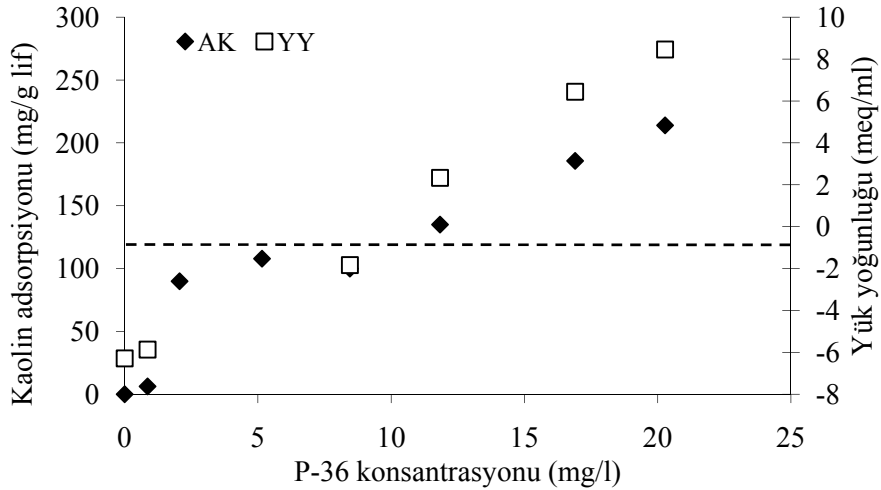
3.2. Polimer İlavesiyle Gerçekleşen Kaolin Adsorpsiyonu

Lif-kaolin süspansiyonuna polimer ilavesiyle gerçekleşen kaolin adsorpsiyonu dispersiyon polimerizasyonu ile hazırlanan dört farklı polimer ve kağıt sanayinde yaygın olarak kullanılan P-DADMAC ve KPAM incelenmiştir. Lif ve kaolin konsantrasyonları sırasıyla 2 g/l ve 600 mg/l olarak ayarlanmış ve tüm deneylerde sabit tutulmuştur. Süspansiyonun pH’sı tüm deneylerde 6,0 olarak ayarlanmış olup karıştırma işlemi 500 rpm ‘de 10 dakika süreyle yapılmıştır. Süspansiyondan lifler üzerine adsorplanan kaolin miktarı ve süspansiyonun yük yoğunluğu polimer konsantrasyonunun fonksiyonu olarak belirlenmiştir.

P-31, P-36, P-52, P-15, P-DADMAC ve KPAM için elde edilen veriler Şekil 30-35’te da gösterilmiştir. Şekiller incelendiğinde, P-31, P-36 ve P-52’ nin P-DADMAC’ tan lif üzerine daha fazla kaolin tutundurduğu görülürken P-15’ in ise yaklaşık olarak P-DADMAC’la benzer bir performans sergilediği tespit edilmiştir.

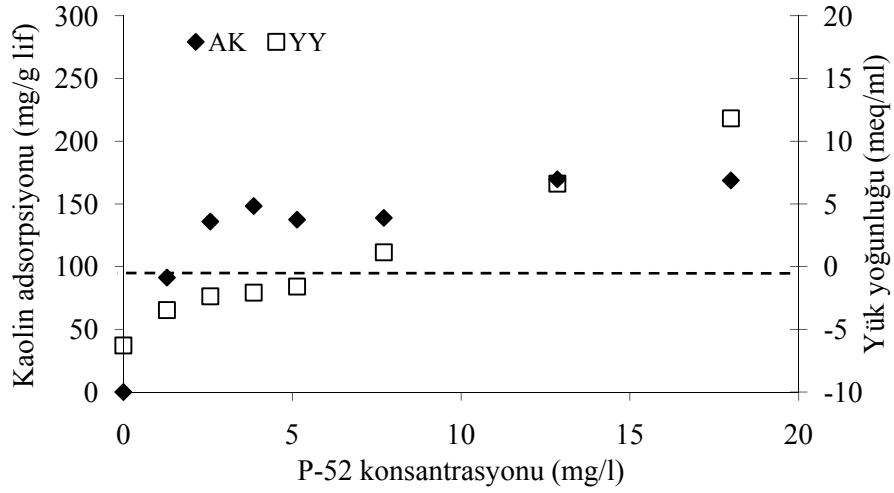


Şekil 30. Farklı konsantrasyonlarda P-31 ilavesiyle gerçekleşen kaolin adsorpsiyonu ve süspansiyon yük yoğunluğundaki değişim. AK: Adsorplanan kaolin miktarı, YY: yük yoğunluğu

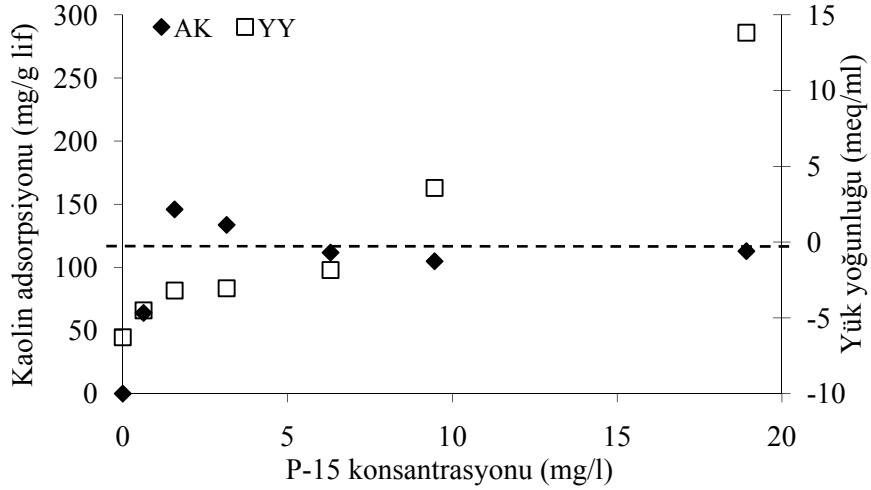


Şekil 31. Farklı konsantrasyonlarda P-36 ilavesiyle gerçekleşen kaolin adsorpsiyonu ve süspansiyon yük yoğunluğundaki değişim. AK: Adsorplanan kaolin miktarı, YY: yük yoğunluğu

P-31 ve P-36 ilave edilmiş süspansiyonlarda polimer konsantrasyonunun artması ile adsorplanan kaolin miktarı diğer polimerlere (P-52, P-15 ve P-DADMAC) kıyasla daha fazla artmıştır. P-52' nin kullanıldığı deneylerde ise bu artışın çok az olduğu tespit edilmiştir. Şekiller incelendiğinde, P-31 ve P-36 yüksek konsantrasyonlarda 200 mg/g lif den daha fazla kaolin tutunumuna neden olduğu görülmektedir. P-52 uygulamasında ise bu değer yaklaşık 160 mg/g lif kadardır.

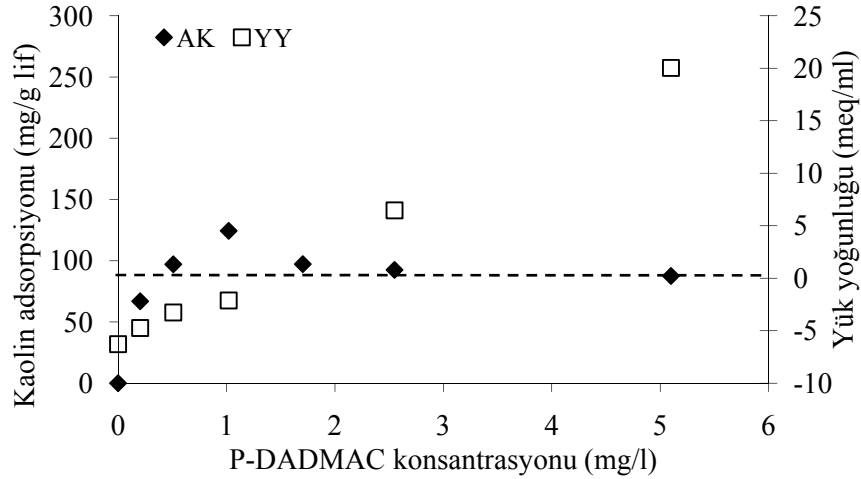


Şekil 32. Farklı konsantrasyonlarda P-52 ilavesiyle gerçekleşen kaolin adsorpsiyonu ve süspansiyon yük yoğunluğundaki değişim. AK: Adsorplanan kaolin miktarı, YY: yük yoğunluğu



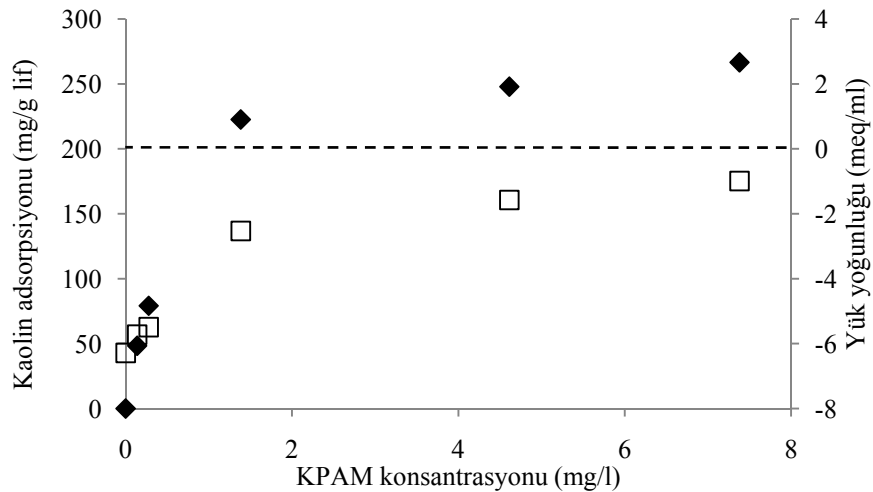
Şekil 33. Farklı konsantrasyonlarda P-15 ilavesiyle gerçekleşen kaolin adsorpsiyonu ve süspansiyon yük yoğunluğundaki değişim. AK: Adsorplanan kaolin miktarı, YY: yük yoğunluğu

P-15 ve P-DADMAC'ın yüksek konsantrasyonlardaki uygulamalarında ise lif üzerine adsorplanan kaolin miktarında çok değişme olmamakla bir dengeye ulaştığı tespit edilmiştir. Polimerlerin sağladığı kaolin tutunumu yanında süspansiyonun yük yoğunlukları incelendiğinde, sentezlenen polimerlerin ve P-DADMAC'ın süspansiyonun toplam elektrostatik yük yoğunluğunun sıfır olduğu (izoelektrik noktası, iep) konsantrasyonlardan hemen önce kümeleme gerçekleştirdiği görülmektedir. Bununla birlikte, KPAM ilave edilmiş süspansiyonda ise izoelektrik noktasından çok daha önce kümelenmenin gerçekleştiği tespit edilmiştir



Şekil 34. Farklı konsantrasyonlarda P-DADMAC ilavesiyle gerçekleşen kaolin adsorpsiyonu ve süspansiyon yük yoğunluğundaki değişim. AK: Adsorplanan kaolin miktarı, YY: yük yoğunluğu

Bununla birlikte, KPAM ilavesiyle gerçekleşen kaolin tutunumu ise kullanılan tüm polimerlerden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. P-31 ve P-36' nın diğer polimerlere kıyasla KPAM performansına yakın bir seviyede kaolin tutunumu sağlamıştır. Dikkat çekici bir diğer husus ise, sentezlenen polimerler ve P-DADMAC'ın düşük konsantrasyonlarda negatif yük yoğunluğuna sahip kritik bir bölgede adsorplanan kaolin miktarında bir pik vermesidir. Bu pik KPAM için gözlenmemiştir.



Şekil 35. Farklı konsantrasyonlarda KPAM ilavesiyle gerçekleşen kaolin adsorpsiyonu ve süspansiyon yük yoğunluğundaki değişim. AK: Adsorplanan kaolin miktarı, YY: yük yoğunluğu

3.2.1. Lifler Üzerindeki Kaolin Tutunmasına Ait SEM Görüntüleri

P-31 ve KPAM ilavesiyle gerçekleşen kaolin kümelenmesinin gözlenmesi için SEM görüntüleri çekilmiş ve Şekil 36, 37 ve 38’ de verilmiştir. Şekil 36’ da polimer ve kaolin ilave edilmemiş kraft lifleri gösterilmiştir. P-31’in 20 mg/l ilavesi ile gerçekleşen kaolin tutunmasını gösteren SEM görüntüleri Şekil 37’ de, verilmiştir. Aynı deney koşullarında, 8 mg/g KPAM ilavesiyle gerçekleşen kaolin tutunumunu gösteren SEM görüntüleri ise Şekil 38’ de verilmiştir. Şekillerden görüldüğü üzere, her iki farklı özellikteki polimerlerin ilavesi ile kaolin kümelerinin oluşumu ve bu kümelerin lifler üzerine tutunduğu açık olarak görülmektedir.



Şekil 36. Dövülmemiş ağartılmış kraft liflerine ait SEM görüntüsü



(a)



(b)

Şekil 37. P-31 ilavesiyle gerçekleşen kaolin tutunmasını gösteren SEM görüntüsü(a: x1000 büyütme, b: x100 büyütme)



(a)



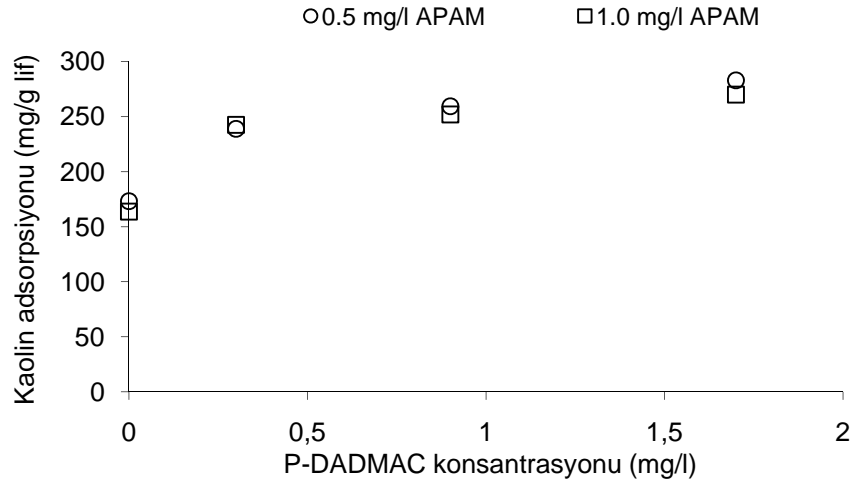
(b)

Şekil 38. KPAM ilavesiyle gerçekleşen kaolin tutunmasını gösteren SEM görüntüsü(a: x1000 büyütme, b: x100 büyütme)

3.2.2. Çift Bileşenli Tutundurma Sistemiyle Kaolin Adsorpsiyonuna Ait Bulgular

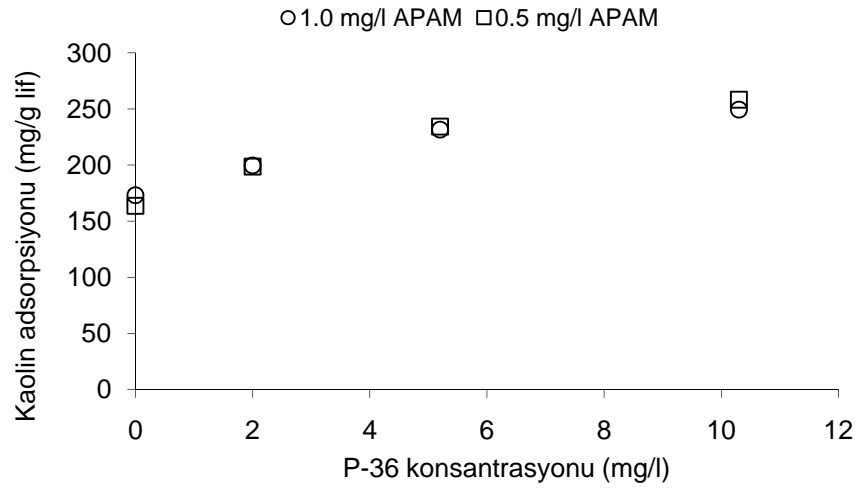
İlk bileşen olarak P-36 veya P-DADMAC'ın ve ikinci bileşen olarak APAM veya KPAM'ın kullanıldığı farklı çift bileşenli kompleks tutundurucu sistemleriyle gerçekleşen kaolin tutunumu incelenmiş ve sonuçlar Şekil 39-41' de verilmiştir. Lif süspansiyonuna ilave edilen P-36 ve P-DADMAC'ın konsantrasyonları, Şekil 31 ve 34' teki grafik değerleri kullanılarak izoelektrik noktası için gerekli konsantrasyonlar esas alınarak belirlenmiştir: C_{iep} , $C_{iep}/2$ ve $C_{iep}/5$. Buna göre, P-36 için ilave konsantrasyonları 10.6, 5.3 ve 2.2 mg/l, P-DADMAC için 1.7, 0.86 ve 0.34 mg/l olarak hesaplanmıştır.

Şekil 39 ve 40' deki veriler kıyaslandığında P-DADMAC'ın P-36' ya göre daha fazla kaolini lifler üzerine tutundurduğu görülmektedir. Bununla birlikte, her iki polimer için süspansiyona ilave edilen APAM (1.0 ve 0.5 mg/l) konsantrasyonundaki değişim ile lifler üzerine tutunan kaolin miktarında ciddi bir değişim meydana gelmemiştir.



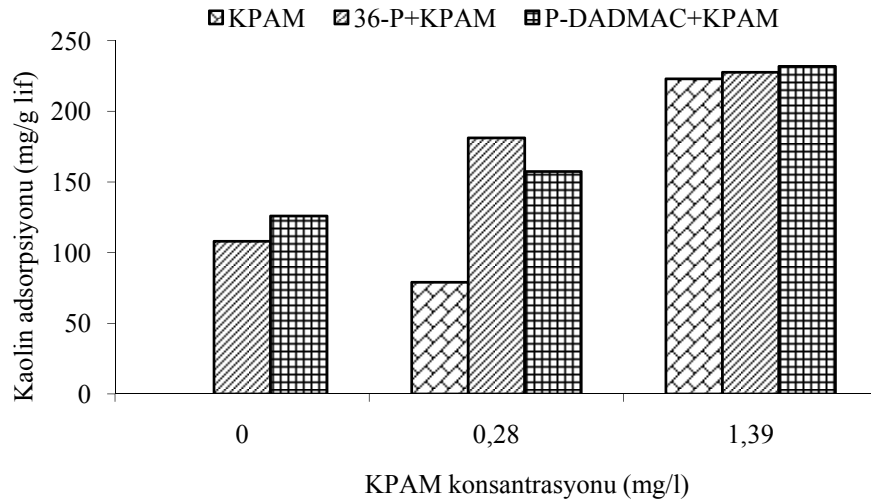
Şekil 39. P-DADMAC/APAM sistemi

P-36 ve P-DADMAC'ın KPAM ile birlikte kullanıldıkları tutundurma sistemleri ile lifler üzerine gerçekleşen kaolin tutunumu incelenmiş ve elde edilen değerler Şekil 41' de verilmiştir. Bu sistemlerde, KPAM lif süspansiyonuna ilk ilave edilen katyonik polimerden bir dakika sonra ilave edilmiştir.



Şekil 40. P-36/APAM sistemi

İlk bileşen katyonik polimerler daha önceden belirlenen $C_{iep}/2$ konsantrasyonunda lif-kaolin süspansiyonuna ilave edilmiş, ardından iki farklı dozda KPAM ilave edilmiştir. Şekil 41’ den görüldüğü üzere, ilave edilen ikinci katyonik polimerle her üç polimerin tek olarak kullanılmasından daha fazla kaolin tutunumu sağlanmıştır. Diğer taraftan, düşük konsantrasyonda KPAM ilavesinde P-36 daha iyi tutundurma sağlarken yüksek dozda polimerlerin tutundurduğu kaolin miktarı arasında ciddi bir fark tespit edilmemiştir.

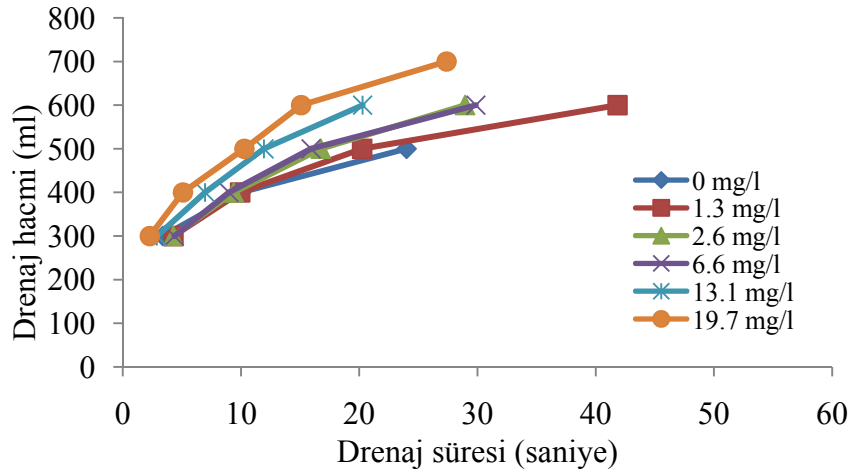


Şekil 41. P-36/KPAM ve P-DADMAC/KPAM sistemleri

3.3. Lif-Kaolin Süspansiyonuna Polimer İlavesinin Drenaj Üzerine Etkileri

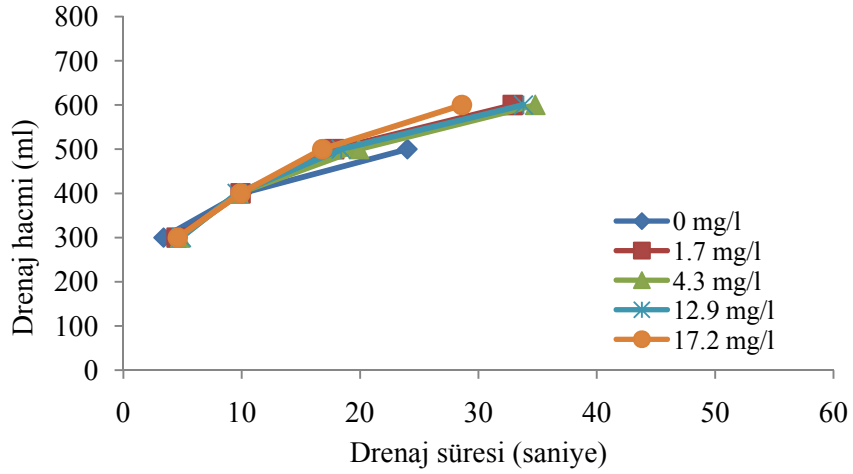
3.3.1. Drenaj Hacmi ve Drenaj Süresinin Polimer İlavesiyle Değişimine Ait Bulgular

Kağıt üretimi sırasında tutundurucu madde olarak kullanılan katyonik polimerler aynı zamanda hamur süspansiyonunun formasyon kısmındaki drenajını da iyileştirmektedir. Bu amaçla sentezlenen farklı özellikteki polimerlerin drenaja etkisi incelenmiştir. Çalışmada, dövülmüş kraft hamuru-kaolin süspansiyonuna polimer ilavesi neticesinde oluşan kümelenmenin süspansiyonun drenaj özelliklerine etkisi sentezlenen üç farklı polimer (P-31, P-36 ve P-15) ve kağıt sanayinde kullanılan P-DADMAC ve KPAM için farklı ilave konsantrasyonlarında belirlenmiş ve sonuçlar Şekil 42-46' da verilmiştir. Deneyleerde, lif konsantrasyonu 2 g/l, kaolin konsantrasyonu 600 mg/l, pH 6,0 olarak sabit tutulmuştur.

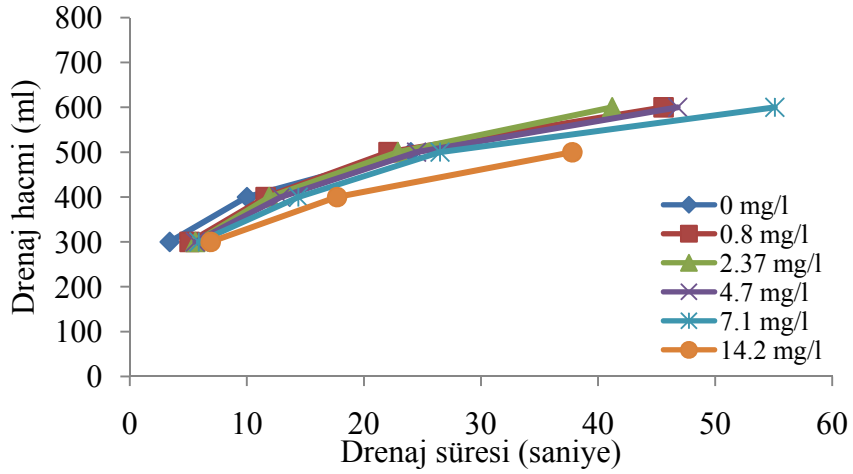


Şekil 42. Lif-kaolin süspansiyonuna P-31 ilavesiyle gerçekleştirilen drenajdaki değişim

Şekil 42-44' teki veriler incelendiğinde, lif-kaolin süspansiyonunun drenaj hacmi ve drenaj süresinin polimer ilavesiyle değiştiği görülmektedir. Bununla birlikte, P-31' in sentezlenen polimerler içerisinde drenaj üzerine en fazla olumlu etkiye sahip polimer olduğu ve bu etkinin diğer polimerler için P-36>P-15 sıralamasıyla değiştiği belirlenmiştir.

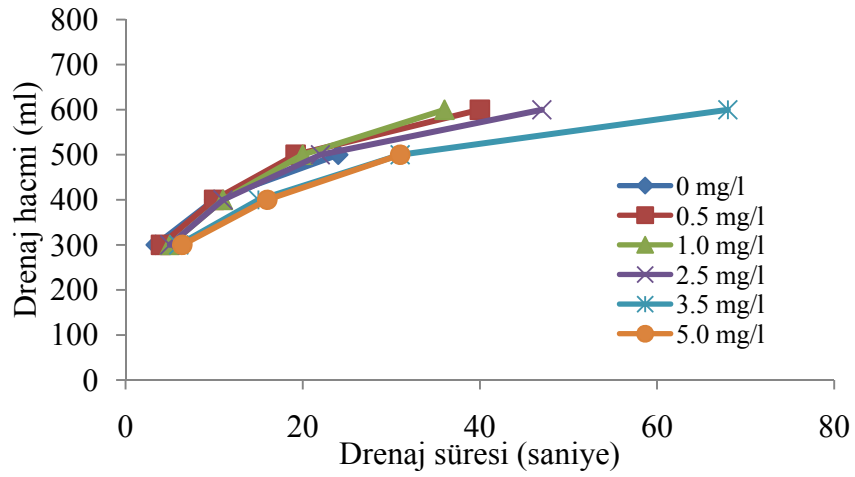


Şekil 43. Lif-kaolin süspansiyonuna P-36 ilavesiyle gerçekleşen drenajdaki değişim



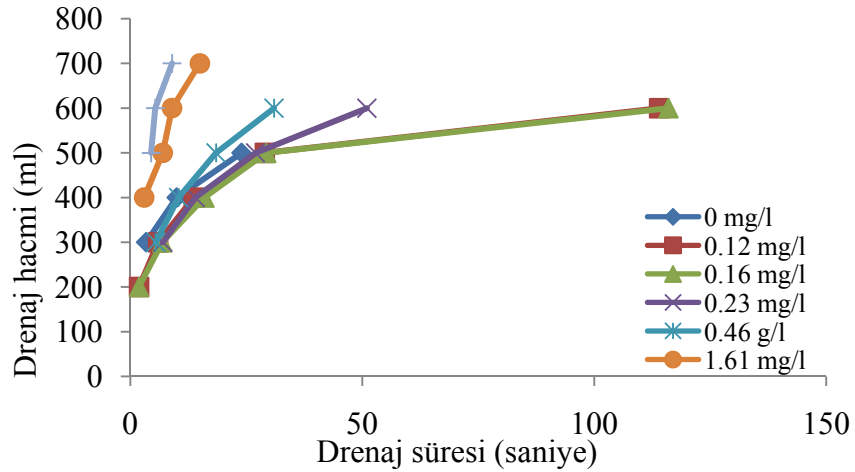
Şekil 44. Lif-kaolen süspansiyonuna P-15 ilavesiyle gerçekleşen drenajdaki değişim

P-31 ve P-36 için süspansiyona ilave edilen polimer konsantrasyonu arttıkça 500 ml drenaj hacmi için gereken sürenin azaldığı görülmektedir. Bu üç polimer arasındaki fark, P-31' in henüz drenajın başlangıcında daha fazla etki göstermesidir. P-15' in ise düşük konsantrasyonda az bir drenaj artışı sağlarken artan konsantrasyonla birlikte drenaja etkisinin azda olsa olumsuz yönde olduğu tespit edilmiştir. Buna ilaveten, en yüksek dozda drenajı belirgin şekilde yavaşlattığı görülmektedir.



Şekil 45. Lif-kaolin süspansiyonuna P-DADMAC ilavesiyle gerçekleştirilen drenajdaki değişim

Sentezlenen polimerlerin drenaj üzerindeki performanslarının kıyaslanması amacıyla aynı deney koşullarında P-DADMAC ve KPAM ilave edilmiş lif-kaolin süspansiyonlara ait drenaj süreleri ve drenaj hacmi incelenmiş ve sonuçlar Şekil 45 ve 46' de verilmiştir. Şekil 45' te görüldüğü üzere, P-DADMAC'ın düşük ilave konsantrasyonu drenaj süresinde azalma sağlarken, yüksek konsantrasyonlarda drenaj süresini arttırdığı tespit edilmiştir.

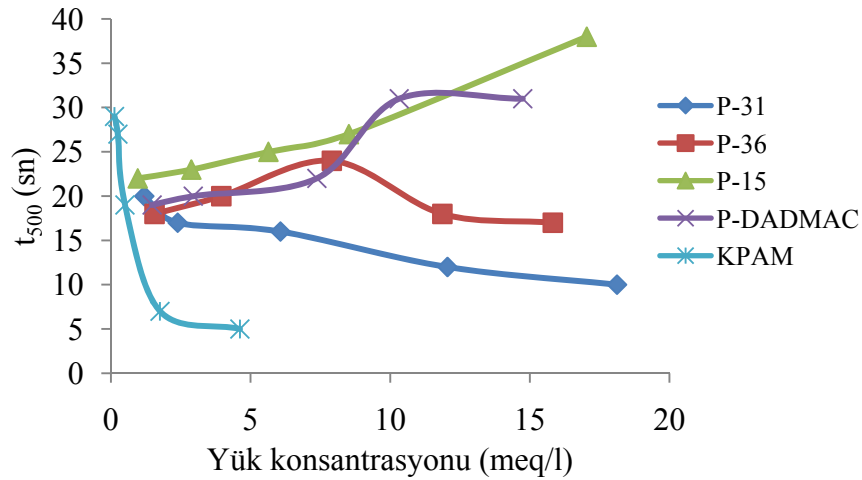


Şekil 46. Lif-kaolen süspansiyonuna KPAM ilavesiyle gerçekleştirilen drenajdaki değişim

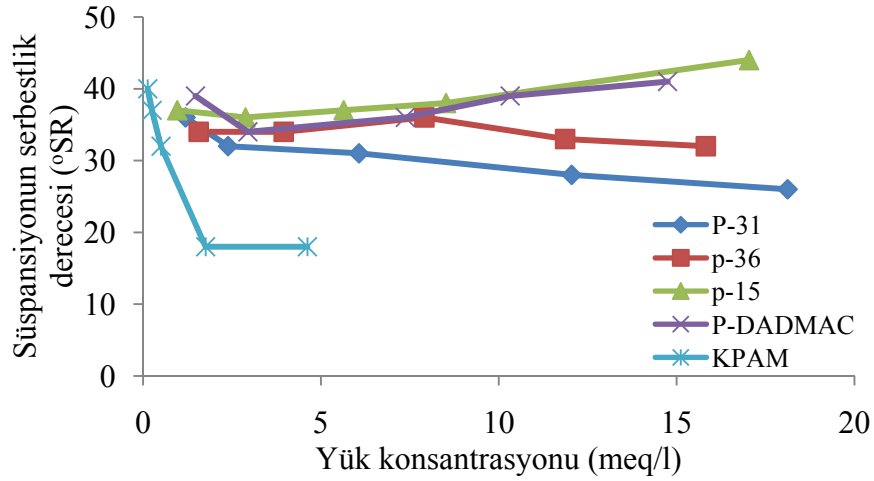
KPAM'ın süspansiyonunun drenaj süresi ve drenaj hacmine etkisi diğer polimerlerden oldukça farklı olup, yüksek polimer konsantrasyonunda drenaj süresinin ciddi derecede azaldığı tespit edilmiştir. Bu değer diğer polimerlerin ilavesiyle gerçekleştirilen

drenaj süreleriyle kıyaslandığında oldukça düşüktür. Düşük konsantrasyonda ise elde edilen drenaj süresinin kontrol örneğinden azda olsa yüksek olduğu bulunmuştur.

Polimerlerin ilavesiyle, lif-kaolin süspansiyonunun 500 ml drenaj hacim için gereken süresi (t_{500}) ve süspansiyonun serbestlik derecesindeki ($^{\circ}\text{SR}$) değişimi polimer yük konsantrasyonunun fonksiyonu olarak Şekil 47 ve 48’de verilmiştir. Şekil 47 incelendiğinde, lif-kaolin süspansiyonuna ilave edilen polimer yük konsantrasyonunun artması ile KPAM, P-31 ve P-36 için t_{500} değerinin azaldığı, P-15 ve P-DADMAC için ise t_{500} değerinin arttığı görülmektedir. Şekil 48’de benzer şekilde polimer yük konsantrasyonunun artması ile P-31, P-36 ve KPAM için $^{\circ}\text{SR}$ ’de azalma görülürken, P-15 ve P-DADMAC için ise artış görülmektedir. Süspansiyonun en düşük serbestlik derecesi dikkate alındığında, polimerlerin performansı $\text{KPAM} > \text{P-31} > \text{P-36} > \text{P-DADMAC} > \text{P-15}$ olarak sıralandığı belirlenmiştir. Serbestlik derecesi aynı zamanda lif süspansiyonundan çıkartılan toplam süzüntü hacmini ifade ettiği için, bu sıra aynı zamanda polimerlerin süspansiyondan maksimum su çıkarma açısından da performansını göstermektedir.



Şekil 47. Farklı polimer ilaveleriyle gerçekleşen lif-kaolin süspansiyonunun 500 ml drenaj hacmi için gereken drenaj süresinin (t_{500}) yük konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi

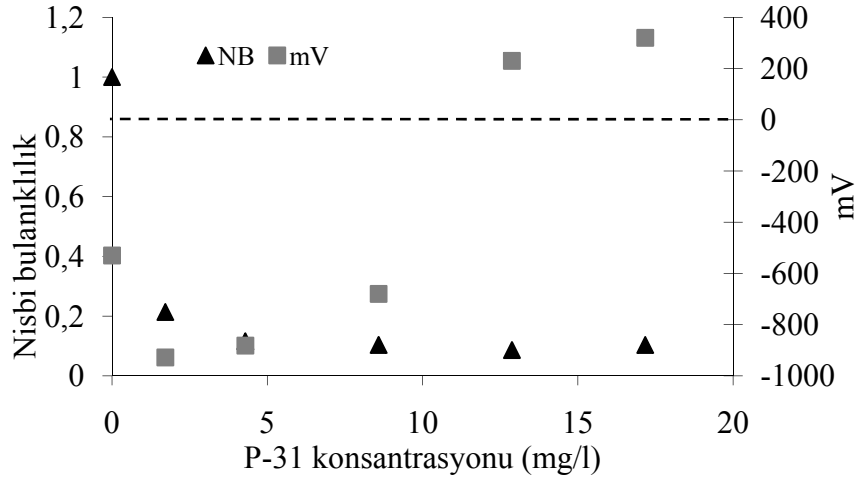


Şekil 48. Farklı polimer ilaveleriyle gerçekleşen lif-kaolin süspansiyonunun serbestlik derecesinin ($^{\circ}$ SR) yük konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi

3.3.1.1. Drenaj Testlerinden Alınan Süzüntü Suyun Nispi Bulanıklığı ve Streaming Potansiyel Değerleri

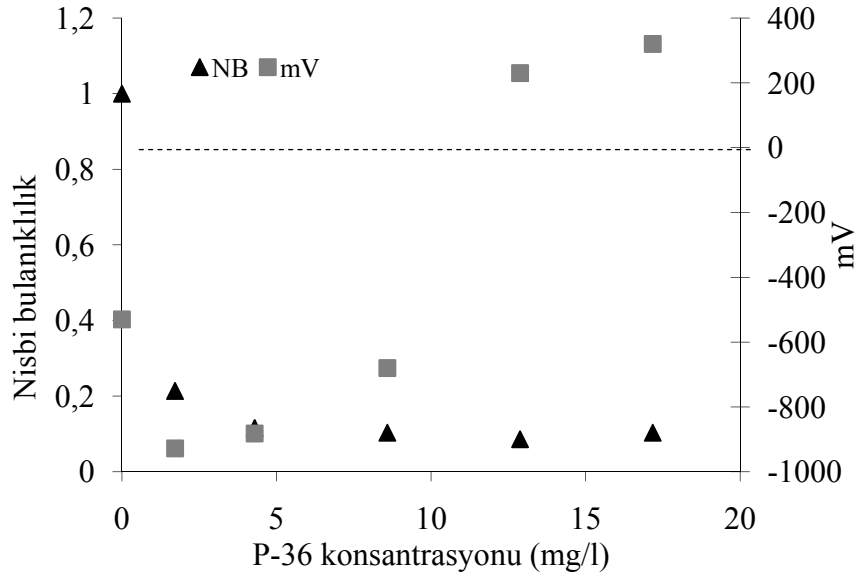
Lif-kaolin süspansiyonunun polimerle karıştırılmasını takiben Schopper Reigler cihazından süzülmesi ile elde edilen süzüntü örneğinin hem dolgu ve kırıntı materyal tutunumunu ifade eden nispi bulanıklılık değeri hem de elektriksel potansiyelini ifade eden streaming potansiyel değerleri belirlenmiş ve sonuçlar Şekil 49-53’ te verilmiştir. Böylece polimerlerin drenaj üzerine etkilerinin yanında kırıntı materyal tutundurmadaki performansları da incelenmiştir.

Sentezlenen polimerlerin (P-31, P-36, ve P-15) süspansiyona düşük konsantrasyonlarında ve süspansiyonun negatif potansiyel değerinde, nispi bulanıklılık değerinde azalma meydana geldiği tespit edilmiştir. Şekil 49-51 incelendiğinde, bu polimerler için nispi bulanıklılık değerinin sırası ile yüksek polimer konsantrasyonlarında yaklaşık 0,04, 0,1 ve 0,15 değerlerinde olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, süzüntü örneğinin negatif potansiyelden pozitif potansiyele geçişinde nispi bulanıklılığın yakın değerde kaldığı tespit edilmiştir.

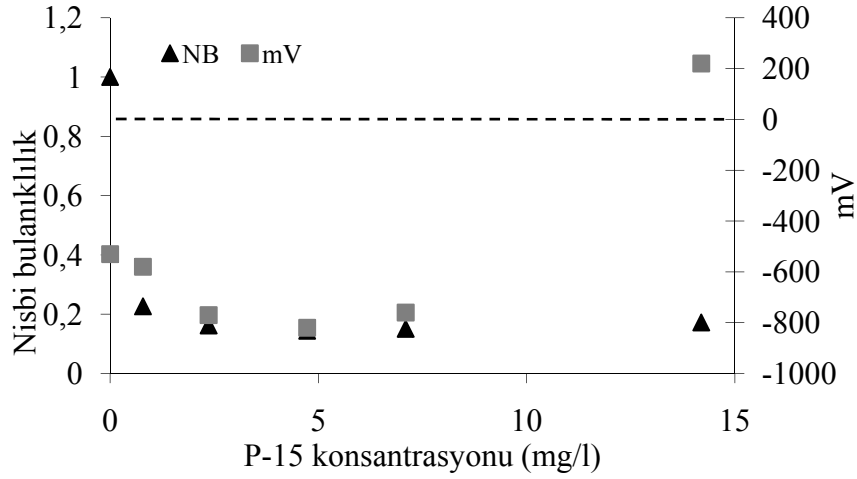


Şekil 49. P-31'in lif-kaolin süspansiyonuna ilave edilmesiyle süzüntü örneğinin nispi bulanıklılığı ve streaming potansiyelindeki değişim

Ayrıca, P-15' in P-31 ve P-36' ya kıyasla daha düşük konsantrasyonlarda maksimum nispi bulanıklılık değişimi sağladığı ve sistemi pozitif yüklediği tespit edilmiştir.

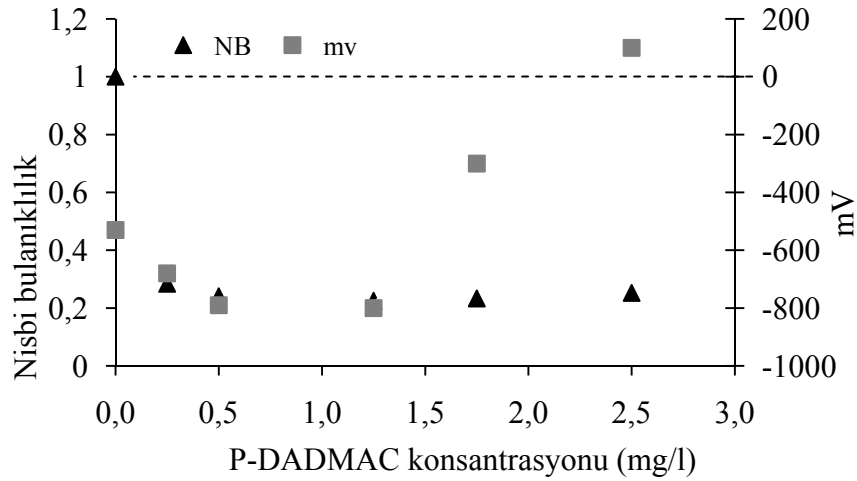


Şekil 50. P-36'nın lif-kaolin süspansiyonuna ilave edilmesiyle süzüntü örneğinin nispi bulanıklılığı ve streaming potansiyelindeki değişim

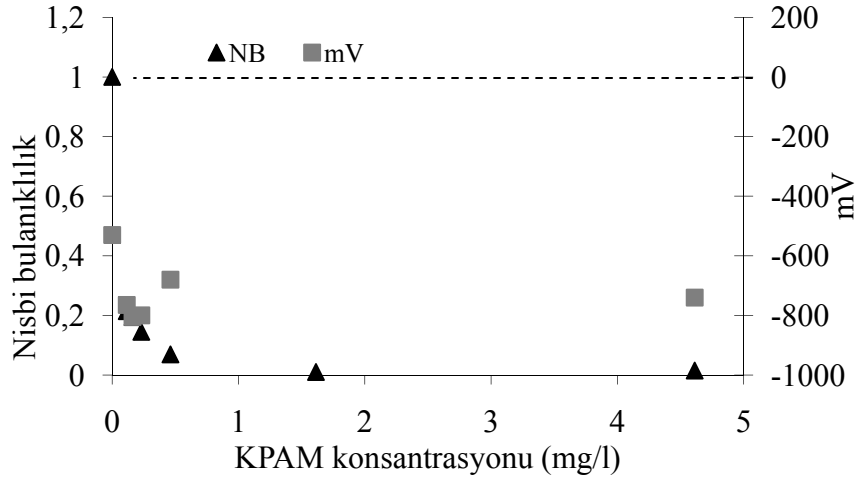


Şekil 51. P-15'in lif-kaolin süspansiyonuna ilavesiyle süzüntü örneğinin nispi bulanıklılığı ve streaming potansiyelindeki değişim

Şekil 52' de P-DADMAC'ın süspansiyona ilavesiyle elde edilen süzüntü nispi bulanıklılığı ve potansiyelindeki değişim verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere nispi bulanıklılık değeri 0,22 civarında olduğu ve bu değer pozitif streaming potansiyelinde çok fazla değişmediği tespit edilmiştir. Diğer polimerlere kıyasla, KPAM ilavesiyle gerçekleşen nispi bulanıklılık daha düşük olup yaklaşık 0,01 değerinde olduğu belirlenmiştir (Şekil 53).



Şekil 52. P-DADMAC'ın lif-kaolin süspansiyonuna ilavesiyle süzüntü örneğinin nispi bulanıklılığı ve streaming potansiyelindeki değişim

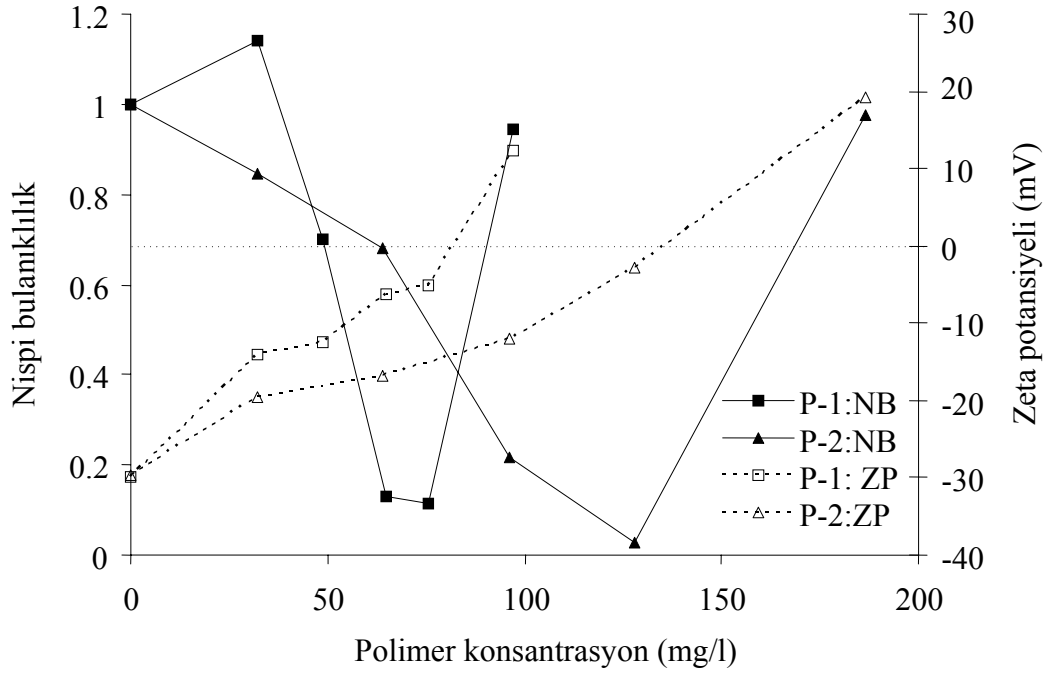


Şekil 53. KPAM'ın lif-kaolin süspansiyonuna ilave edilmesiyle süzüntü örneğinin nispi bulanıklılığı ve streaming potansiyelindeki değişim

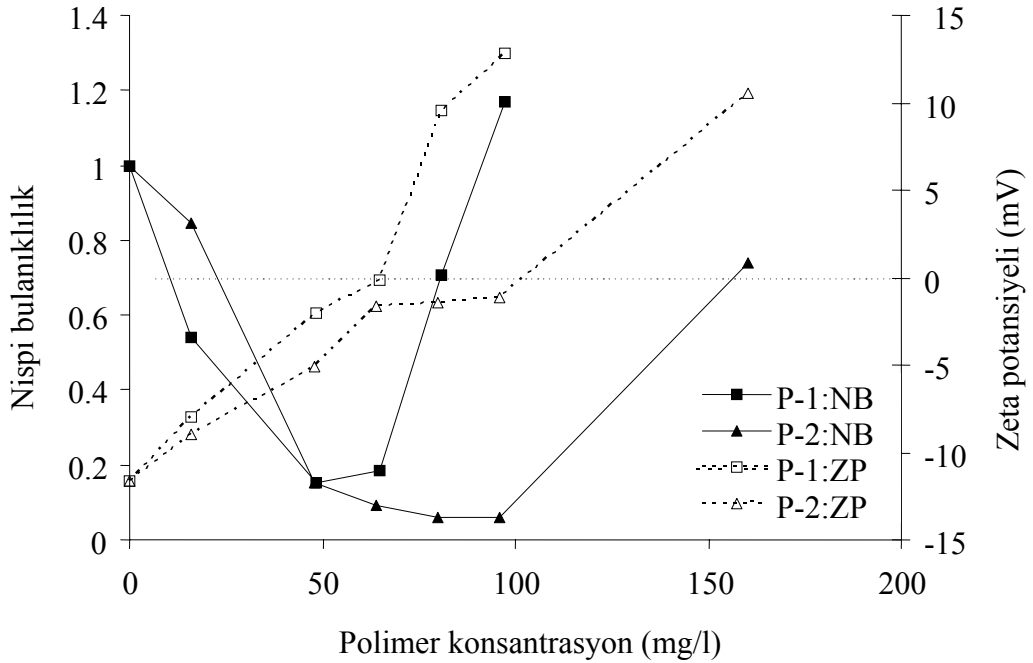
3.4.1. Polimer İlavesiyle Gerçekleştirilen Çözülmüş ve Kolloidal Maddenin (ÇKM) Lif Üzerine Tutunmasına Ait Bulgular

İki farklı özellikteki çapraz bağlı P-1 ve P-2 polimerlerinin farklı konsantrasyonlarda ilavesinin termomekanik hamurdan hazırlanan ÇKM'nin liflere tutunmasındaki performansları süzüntü örneğinin nispi bulanıklılığı ve zeta potansiyeli incelenerek değerlendirilmiş ve sonuçlar Şekil 54' te verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere, süspansiyonun nispi bulanıklılığının düşük polimer konsantrasyonlarında az miktarda artmakta, ancak daha yüksek konsantrasyonlardaki polimer ilavelerinde ise azaldığı görülmektedir. Bu azalmanın ardından, yaklaşık 75 mg/l P-1 ve 135 mg/l P-2 konsantrasyonlarından sonra nispi bulanıklılıkta tekrar bir artış olmaktadır.

Şekil 55' te görüldüğü üzere, lif-ÇKM süspansiyonunda elektrolit (10 mM NaCl) bulunması durumunda, polimer ilavesi ile gerçekleşen ÇKM tutunumunda iyileşme gözlenmiştir. Elektrolitin süspansiyondaki varlığı ÇKM adsorpsiyonunun düşük polimer konsantrasyonlarında başlamasına neden olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, düşük molekül ağırlığına ve yük yoğunluğuna sahip P-2, yüksek molekül ağırlığına ve yük yoğunluğuna sahip P-1'e kıyasla elektrolit ilavesinde çok daha iyi performansa sahip olduğu görülmektedir. Şekil 54 ve 55' teki zeta potansiyel eğrileri incelendiğinde, nispi bulanıklılıktaki maksimum değişimin süspansiyonunun zeta potansiyelinin 0 mV değerine yani izoelektrik noktasına yaklaştığında elde edildiği tespit edilmiştir.



Şekil 54. Lif-ÇKM süspansiyonundan alınan örneklerin nispi bulanıklılığında (NB) ve zeta potansiyelindeki değişim (lif konsantrasyonu 5 g/l, ÇKM konsantrasyonu 200 mg/l, pH 6,2)

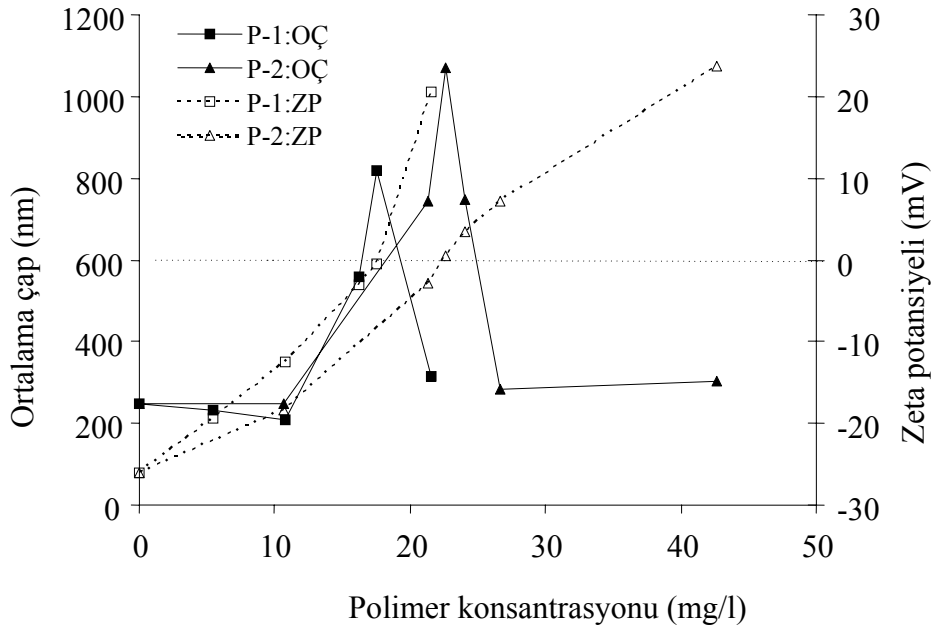


Şekil 55. Polimer konsantrasyonunun fonksiyonu olarak 10 mM NaCl elektrolit içeren lif-ÇKM süspansiyonundan alınan örneklerin nispi bulanıklılığında (NB) ve zeta potansiyelindeki değişim (lif konsantrasyonu 5 g/l, ÇKM konsantrasyonu 200 mg/l, pH 6,2)

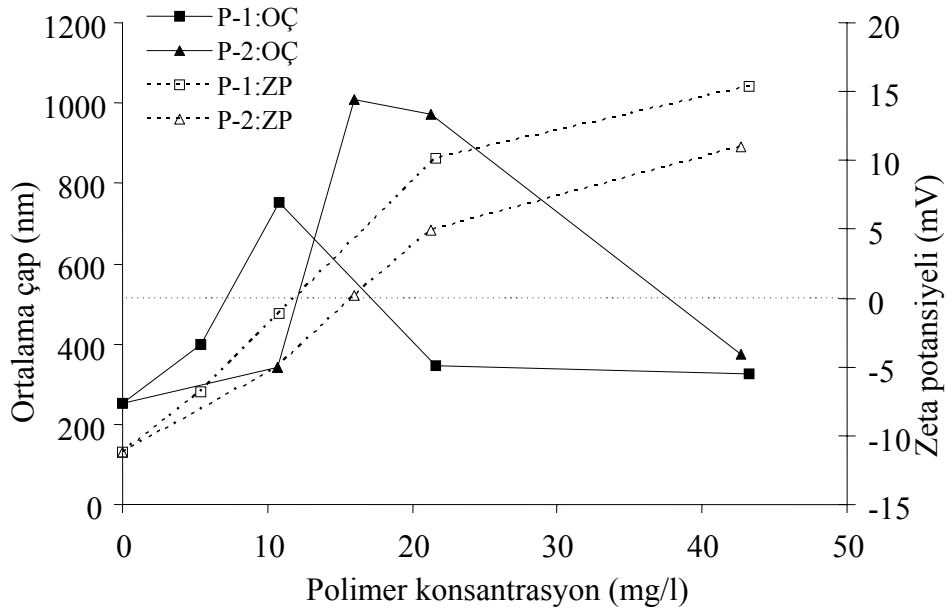
3.4.2. Polimer İlavesi ile ÇKM Kümelenmesi ve Stabilizasyonuna Ait Bulgular

Liflerin ÇKM tutunmasındaki etkinliğini ortaya çıkarmak ve aynı zamanda, polimer-ÇKM etkileşimini incelemek için sentezlenen P-1 ve P-2 lif içermeyen ÇKM süspansiyonuna ilave edilmiş ve süspansiyon içerisindeki partiküllerin ve kümelerin ortalama çapı ve zeta potansiyelleri ilave edilen polimer konsantrasyonuna bağlı olarak belirlenmiştir. Şekil 56'de görüldüğü üzere, ortalama boyut dikkate alındığında, maksimum değere 17 mg/l P-1 ilavesiyle ulaşılırken P-2 için bu değer 24 mg/l olarak tespit edilmiştir.

ÇKM süspansiyonuna 10 mM NaCl ilavesi, her iki polimerinde kümelenme performanslarını artırmıştır. Şekil 57'de süspansiyona elektrolit ilavesiyle ÇKM' nin ortalama çapının maksimum olması için gereken polimer miktarı P-1 ve P-2 için sırasıyla yaklaşık olarak 10 mg/l ve 15 mg/l olduğu görülmektedir. Ayrıca polimerlerin etkili olduğu konsantrasyon aralığı da artmıştır.



Şekil 56. Polimer ilavesi ile gerçekleştirilen ÇKM süspansiyonuna ait ortalama çap ve zeta potansiyel değerleri (0 mM NaCl)

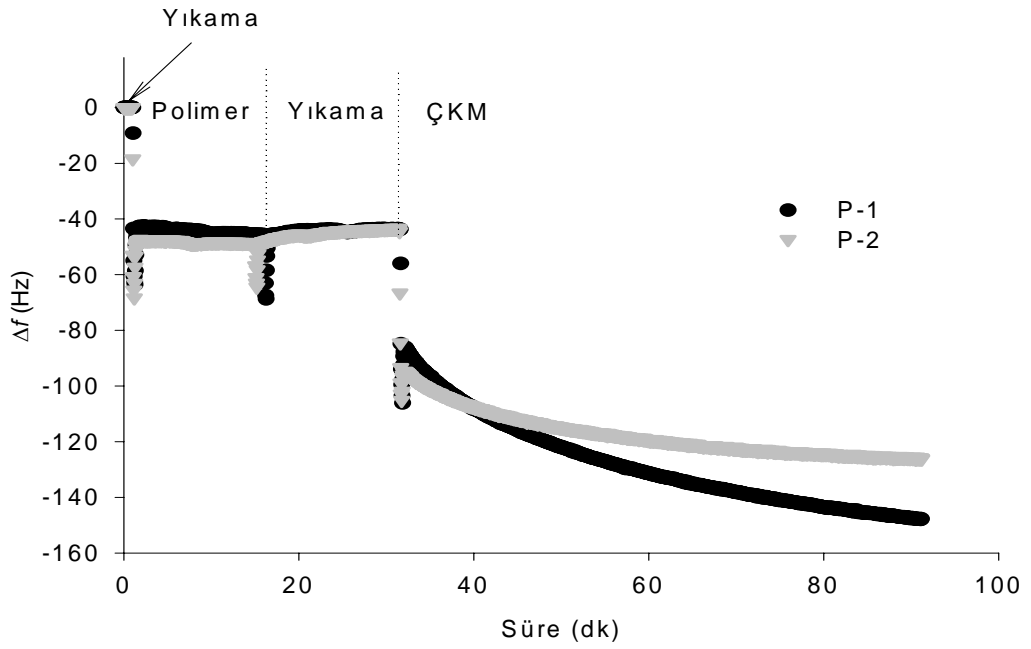


Şekil 57. Polimer ilavesi ile gerçekleşen ÇKM süspansiyonuna ait ortalama çap ve zeta potansiyel değerleri (10 mM NaCl)

3.4.3. Silikon Oksit Model Yüzeyine ÇBKP ve ÇKM Adsorpsiyonu

Liflerin sahip olduğu gözenekli ve heterojen yüzeyi nedeniyle polimerlerin ve ÇKM'nin adsorpsiyonu silikon oksit model yüzeyi kullanılarak QCM-D deneyleri ile incelenmiştir. Hem adsorplanan madde miktarının belirlenmesinin hem de adsorplanan tabakaların visko elastik özelliklerinin incelenmesinin hedeflendiği bu deneylerde, polimer direk olarak SiO₂ kristal yüzeyine adsorplanırken ÇKM önceden oluşan bu polimer tabakası üzerine gönderilmiştir. SiO₂ ile kaplanmış kuartz kristal yüzeyine adsorpsiyonla gerçekleşen 15 MHz' deki rezonans frekansındaki değişim (Δf) Şekil 58' de verilmiştir.

Grafik incelendiğinde P-2 adsorpsiyonuyla gerçekleşen Δf değeri P-1 adsorpsiyonu ile oluşan değerden daha yüksek olduğu görülmektedir. Polimerin kristal yüzeyine adsorpsiyonundan 15 dakika sonra yüzeye yakın adsorplanmamış polimerlerin yıkanarak uzaklaştırılmasının ardından ÇKM polimer tabakası üzerine gönderilmiştir. ÇKM ilavesinden 60 dakika sonraki Δf değerleri incelendiğinde P-1 tabakası üzerine ÇKM adsorplanmasından dolayı daha büyük değişimin olduğu görülmektedir.



Şekil 58. Polimer ve ÇKM adsorpsiyonu ile gerçekleşen frekans değişimi. Frekans (polimer konsantrasyonu 100 mg/l, ÇKM konsantrasyonu 200 mg/l, elektrolit konsantrasyonu 10 mM NaCl, n: 3rd, pH: 6,0)

Tablo 17’de ise Şekil 58’deki değerlerin Sauerbrey eşitliğinde kullanılması sonucu hesaplanan adsorplanan madde miktarları ve adsorplanan tabakanın visko-elastik özelliğini gösteren enerji dağılımsındaki (ΔD) değerindeki değişim verilmiştir.

Tablo 17. 15 MHz frekansta polimer ve ÇKM adsorpsiyonu ile elde edilen Δf , ΔD ve Δm değerleri

Polimer No	Δf (Polimer) Hz	ΔD (Polimer) 10^{-6}	Δm (Polimer) mg/m^2	Δf (ÇKM) Hz	ΔD (ÇKM) 10^{-6}	Δm (ÇKM) mg/m^2
P-1	-45	2,5	2,7	-104,2	7,1	6,2
P-2	-45	2,4	2,7	-82,7	6,4	4,9

Deneylerde, elektrolit konsantrasyonu 10 mM NaCl, pH 6,0 olarak alınmıştır. Polimere ait değerler ÇKM ilavesinden önce hesaplanırken, ÇKM’ye ait değerler ÇKM ilavesinden 60 dakika sonra hesaplanmıştır.

Tablodan, P-1 ve P-2’nin aynı miktarda SiO_2 yüzeyine adsorbe olduğu görülmektedir. Benzer şekilde, bu iki polimerin kristal yüzeyi üzerindeki visko-elastik davranışını gösteren ΔD değerinin yaklaşık aynı olduğu belirlenmiştir. Diğer taraftan, P-1

yüzeyine daha fazla miktarda ÇKM adsorplanmıştır. Oluşan polimer-ÇKM tabakasının ΔD değeri P-1 için 7.1×10^{-6} iken P-2 için 6.4×10^{-6} dır.

3.5. Beyaz-Su Sistem Kapalılığının Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat (PCC) Tutunumuna Etkisi

Mekanik hamur kullanan kağıt fabrikalarının beyaz-su sistemlerinin kapalı duruma getirilmesi sonucu suyun tekrar kullanılması ile oluşan kirlilik derecelerinin PCC tutunumuna etkisi sentezlenen iki farklı çapraz bağlı katyonik polimer ve P-DADMAC için araştırılmıştır. Bu amaçla, peroksitle ağartılmış taş mekanik hamur (TMH) ve ağartılmış kimyasal hamur karışımının kullanıldığı kağıt üretimi esas alınmıştır. Kirlilik dereceleri üç farklı derecede simüle edilmiştir. Simülasyon Tablo 18’de görüldüğü üzere süspansiyona farklı oranlarda ÇKM ve NaCl ilaveleriyle gerçekleştirilmiştir. Kağıt üretiminde beyaz-su sisteminde oluşabilecek ÇKM büyük oranda mekanik hamurdan kaynaklanmaktadır. Mekanik hamurun alkali peroksit ile ağartılmasının ardından hemen kaba filtre kâğıdından süzülmesi ile model ÇKM süspansiyonu hazırlanmıştır. Yapılan bu çalışmada, PCC’ nin tamponlayıcı etkisi ile süspansiyonun pH’ı yaklaşık olarak tüm deneylerde 9,0 değerinde sabitlenmiştir. Araştırmada, polimer ilavesinin neden olduğu süspansiyonun yük özelliklerindeki değişim 1. ve 2. sistem kapalılık dereceleri için yük yoğunluğu tespit edilerek incelenmiştir. Çok yüksek iletkenliğe ve çok yüksek çözünmüş madde içeren 3. sistem kapalılığı için yük özelliği süspansiyonun streaming potansiyeli belirlenerek incelenmiştir.

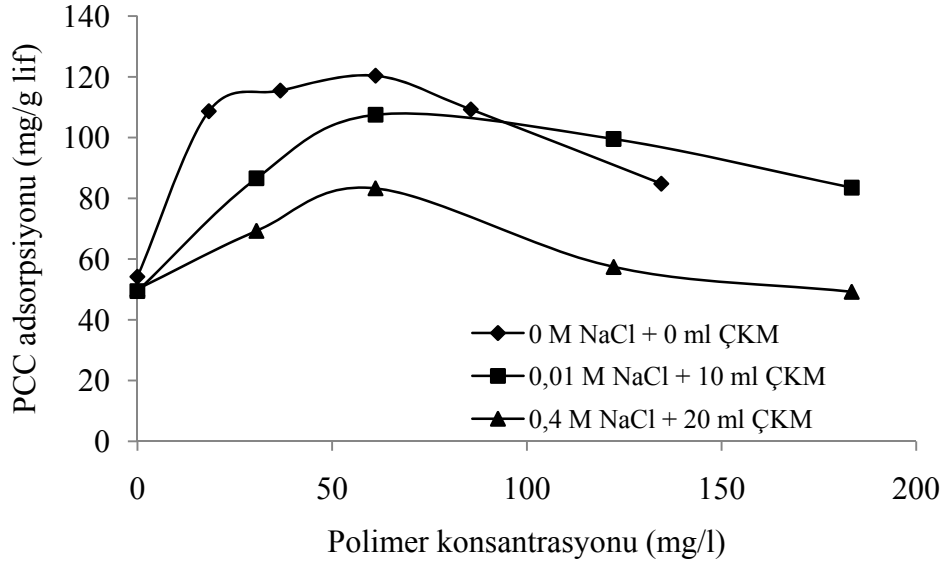
Tablo 18. Hazırlanan Beyaz-Su Sistem kapalılıkları

Beyaz-Su Sistemleri	NaCl	ÇKM	İletkenlik* ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Yük yoğunluğu* ($\mu\text{eq}/\text{l}$)
1. Sistem Kapalılığı	0 M	0 ml/150 ml	275	-32,5
2. Sistem Kapalılığı	0,01 M	10 ml/150 ml	1,740	-190
3. Sistem Kapalılığı	0,4 M	20 ml/150 ml	34,200	-315**

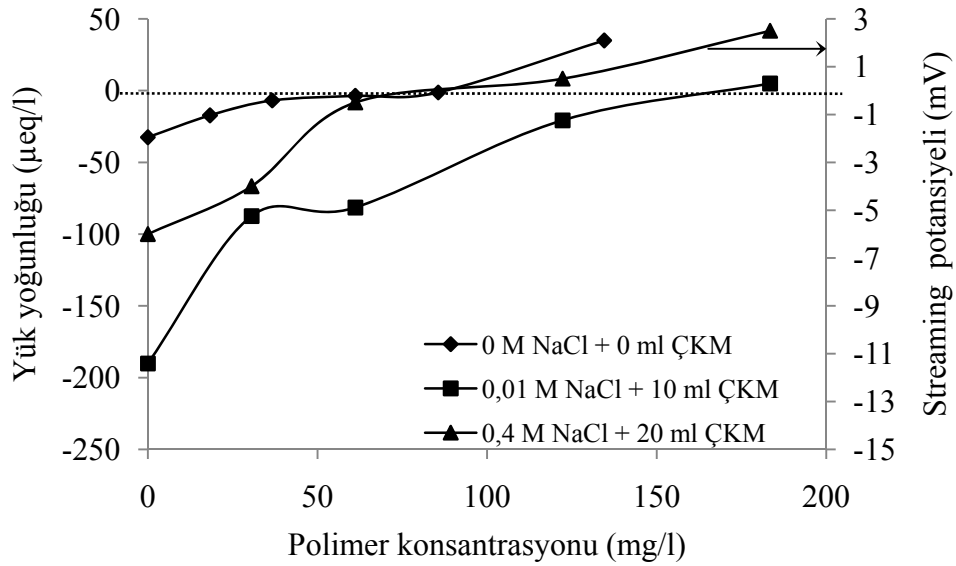
*Deneyler sırasında polimer kullanılmamış süzüntü örneklerinden hesaplanmıştır. Bu değer ayı zamanda PCC sağladığı negatif yükü de içermektedir. ** Bu değer 1.ve 2. sistem kapalılıklarına ait verilerden yaklaşık olarak hesaplanmıştır.

Tablo 18’ de belirtilen sistem kapalılıklarında, P-4 ilavesiyle gerçekleşen PCC tutunumları ve süspansiyonun yük özelliğindeki değişim polimer konsantrasyonuna bağlı olarak Şekil 59(a) ve (b)’ de verilmiştir. Şekil 59(a)’ da görüldüğü üzere süspansiyon

içerisine ilave edilen ÇKM ve NaCl konsantrasyonu arttıkça PCC tutunumunun azaldığı görülmektedir. Maksimum PCC tutunumu, ÇKM ve NaCl ilave edilmeyen 1. sistem kaplılığında 125 mg/g lif, 2. sistem kaplılığında 108 mg/g lif ve 3. sistem kaplılığında ise 84 mg/g lif olarak belirlenmiştir.



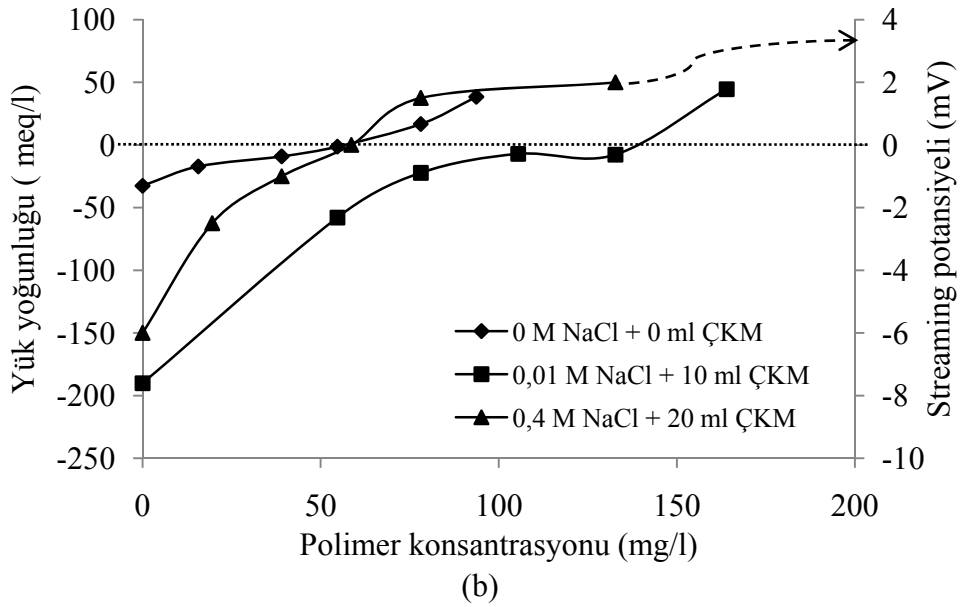
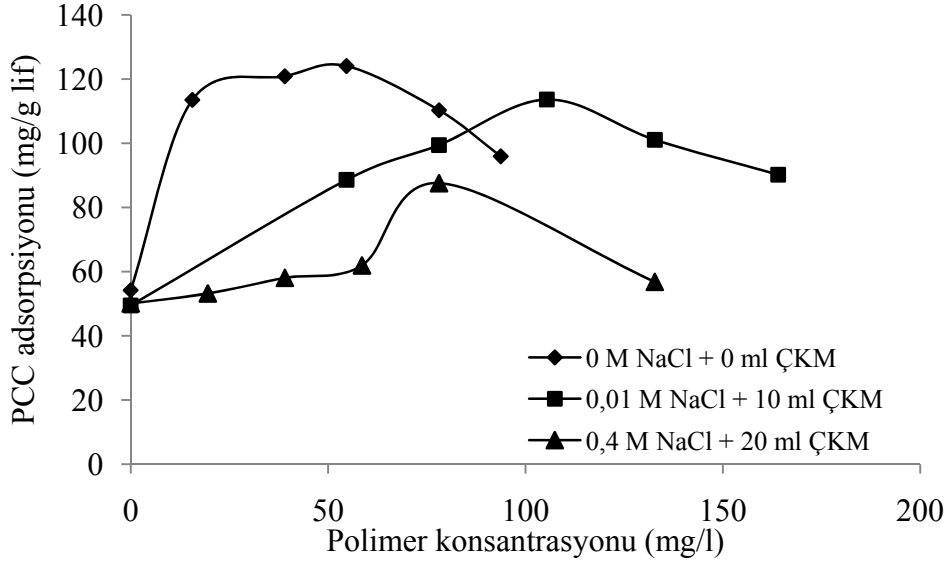
(a)



(c)

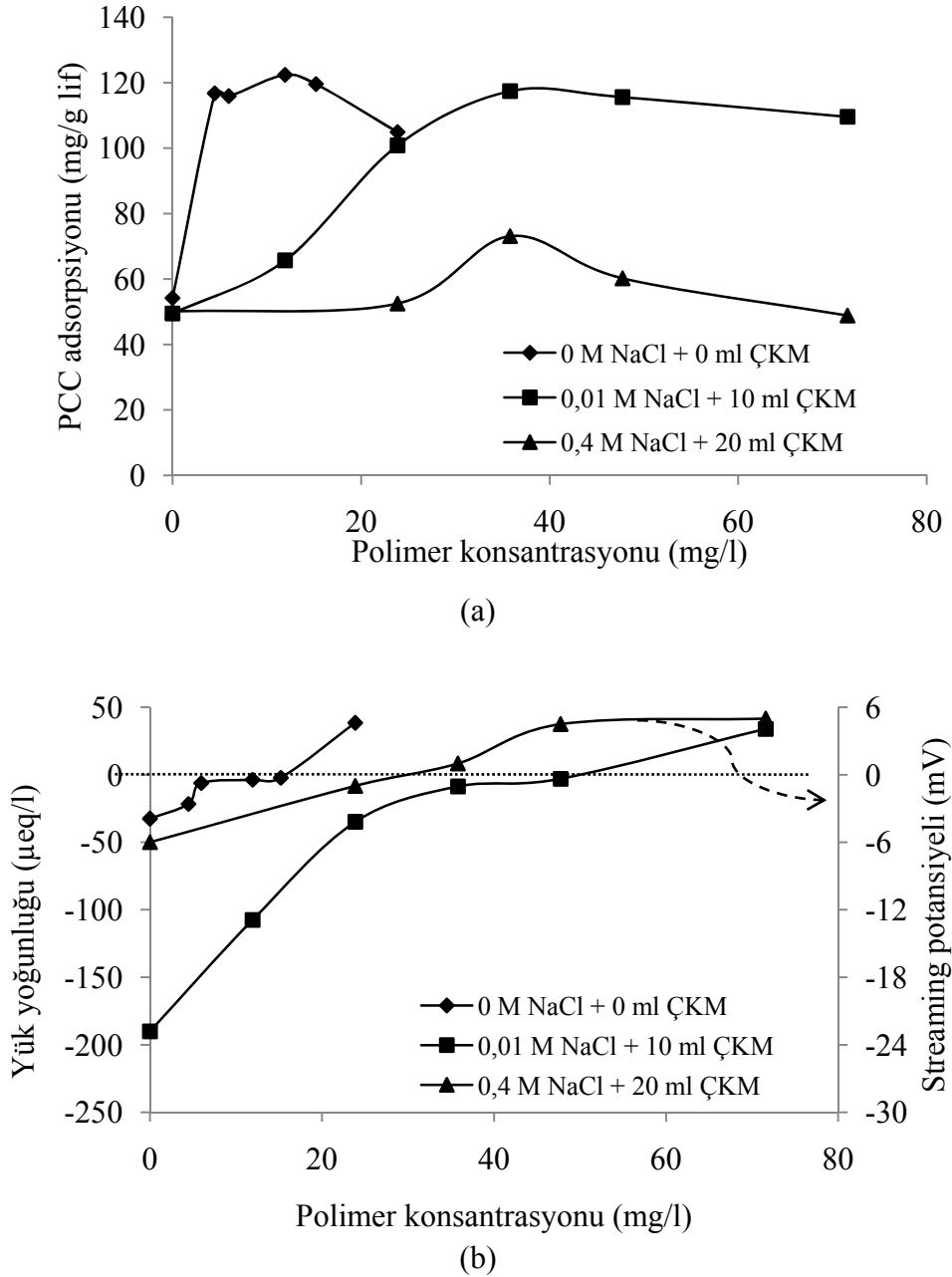
Şekil 59. (a) P-4 ilavesiyle gerçekleşen PCC tutunumuna sistem kaplılığının etkisi. (b) Sistem kaplılığın süspansiyonun yük yoğunluğuna ve streaming potansiyeline etkisi

Süspansiyonun sahip olduğu yük özelliklerini gösteren Şekil 59(b) PCC tutunumu ile birlikte incelendiğinde, tüm sistem kapalılıklarında gerçekleştirilen deneylerde PCC tutunumun izoelektrik noktasından önceki polimer dozlarında başladığı tespit edilmiştir. Diğer taraftan, en yoğun kirlilik içeren 3. sistem kapalılığında maksimum PCC tutunumunun diğer kapalılıklara göre izoelektrik noktasına daha yakın polimer konsantrasyonunda gerçekleştiği açıkça görülmektedir.



Şekil 60. (a) P-53 ilavesiyle gerçekleşen PCC tutunumuna sistem kaplılığının etkisi. (b) Sistem kaplılığın süspansiyonun yük yoğunluğuna ve streaming potansiyeline etkisi

Şekil 60(a) ve (b)'de P-53 ilavesiyle gerçekleşen PCC tutunumu ve süspansiyonun yük özelliğindeki değişim polimer konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak verilmiştir. Bu polimer için de sistem kapalılığının PCC tutunumuna olumsuz etkilediği görülmektedir. P-53 ilavesiyle gerçekleşen maksimum PCC tutunumu, ÇKM ve NaCl ilave edilmeyen 1. sistem kaplılığında 124 mg/g lif, 2. sistem kapalılığında 113 mg/g lif ve 3. sistem kaplılığında ise 88 mg/g lif olarak belirlenmiştir.

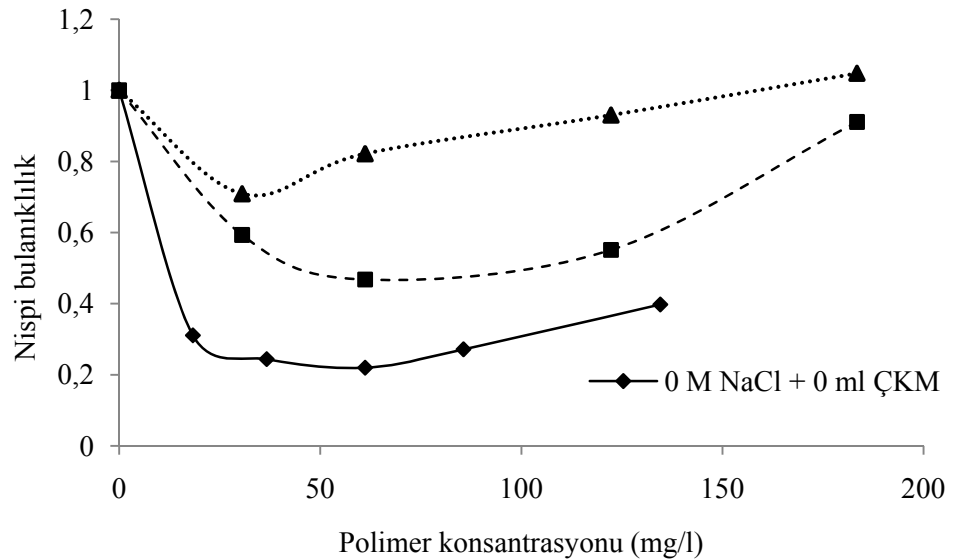


Şekil 61. (a) P-DADMAC ilavesiyle gerçekleşen PCC tutunumuna sistem kaplılığının etkisi. (b) Sistem kapalılığın süspansiyonun yük yoğunluğuna ve streaming potansiyeline etkisi

P-53 ilavesi ile gerçekleşen PCC tutunumu da P-4 polimerine benzer şekilde izoelektrik noktasının öncesinde meydana gelmiştir. Bununla birlikte, süspansiyonun izoelektrik noktası için gerekli polimer miktarı P-53 için daha düşük olduğu tespit edilmiştir. P-DADMAC ilavesiyle gerçekleşen PCC tutunumu ve süspansiyonun yük özelliğindeki değişim üç sistem kapalılığı için polimer konsantrasyonuna bağlı olarak Şekil 61 (a) ve (b)' de verilmiştir. Sentezlenen diğer iki farklı polimere kıyasla P-DADMAC'ın daha düşük polimer konsantrasyonlarında izoelektrik noktasına ulaşıldığı ve bu noktada maksimum PCC tutunumu gerçekleştiği görülmektedir.

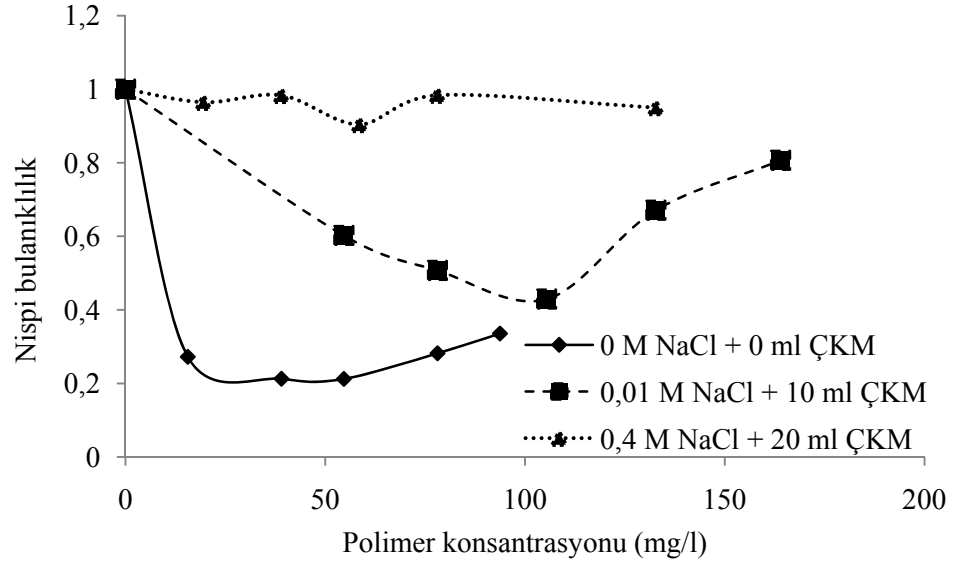
3.5.1. Sistem Kapalılığının Lifsel Kırıntı ve ÇKM Tutunumuna Etkisi

Sistem kapalılığının PCC tutunumu üzerine etkisinin yanında lif süspansiyonunun içerdiği diğer materyallerin de (kırıntı lif ve ÇKM) polimer ilavesiyle gerçekleşen tutunumu incelenmiştir. Bu maksatla, hamur süspansiyonundan alınan örneğin 500 nm'deki transmitans değerleri UV-VIS spektrofotometre ile belirlenmiştir. Bu değerler kullanılarak süspansiyonun içinde su fazında bulunan materyal miktarı ile orantılı olan nispi bulanıklık değerleri hesaplanmıştır.

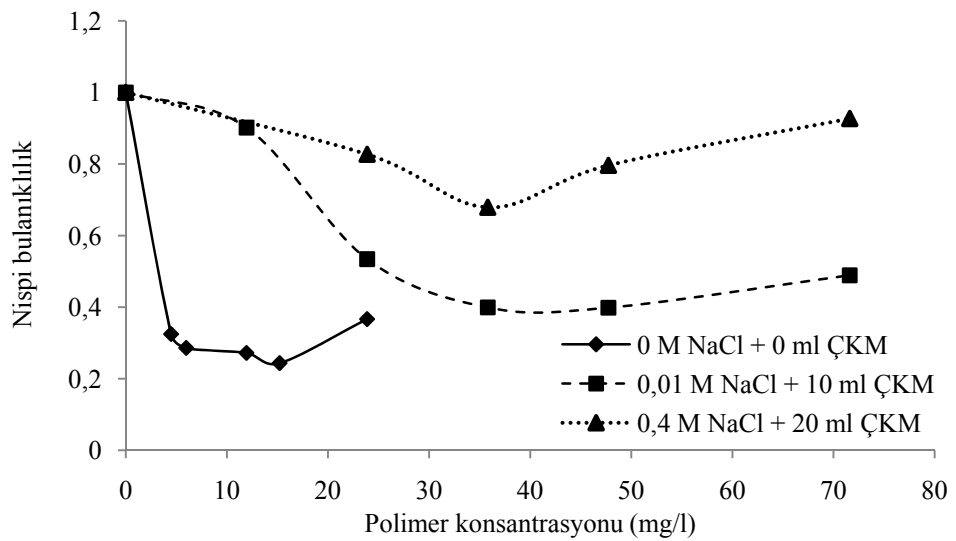


Şekil 62. Farklı kapalılık derecelerinde lif süspansiyonuna P-4 ilavesiyle gerçekleşen nispi bulanıklık değişimi

Şekil 62’de farklı konsantrasyonlarda P-4 ilavesiyle gerçekleşen süspansiyonun nispi bulanıklığındaki değişim polimer konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere nispi bulanıklık değişimi 1.ve 2. sistem kapalılıklarında PCC tutunumu (Şekil 59(a) ve (b)) ile paralellik gösterdiği tespit edilmiştir. Bununla birlikte, 3. sistem kapalılığında ise nispi bulanıklığın PCC tutunumundan daha düşük polimer konsantrasyonlarında gerçekleştiği belirlenmiştir.



Şekil 63. Farklı kapalılık derecelerinde lif süspansiyonuna P-53 ilavesiyle gerçekleşen nispi bulanıklık değişimi



Şekil 64. Farklı kapalılık derecelerinde lif süspansiyonuna P-DADMAC ilavesiyle gerçekleşen nispi bulanıklık değişimi

P-53 ilavesiyle gerçekleşen süspansiyonun nispi bulanıklılığındaki değişim polimer konsantrasyonunun fonksiyonu olarak Şekil 63'te verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere 1. ve 2. sistem kapalılıklarında nispi bulanıklılık değişiminin en yüksek değerlere çıktığı polimer konsantrasyonu PCC tutunumunun en yüksek değere çıktığı polimer konsantrasyonuna oldukça yakındır. Diğer taraftan, 3. sistem kapalılığında ise nispi bulanıklılıkta gerçekleşen en yüksek değişim için gerekli polimer konsantrasyonu PCC tutunumu için gerekenden daha az olduğu tespit edilmiştir. Sentezlenen bu iki polimerde, 1 ve 2. sistem kapalılıklarında yaklaşık aynı bulanıklılık değişim değeri gözlenirken, 3. sistem kapalılığında ise P-4'ün daha etkili olduğu yani nispi bulanıklılıkta daha büyük değişim sağladığı belirlenmiştir. Şekil 64'te P-DADMAC'nın ilavesiyle meydana gelen süspansiyonun nispi bulanıklılığındaki değişim, polimer konsantrasyonunun fonksiyonu olarak verilmiştir. Diğer iki polimerden farklı olarak P-DADMAC'ın her üç sistem kapalılığında en yüksek nispi bulanıklılık değişimi ve en yüksek PCC tutunumu için gereken miktarının yaklaşık aynı olduğu tespit edilmiştir.

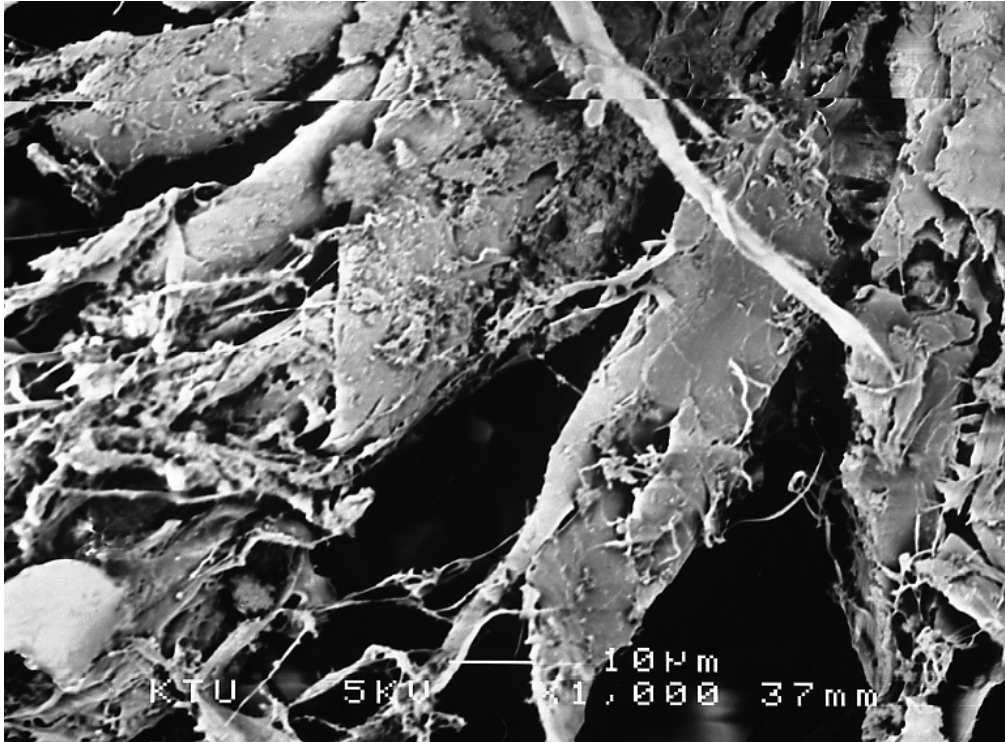
3.5.2. Farklı Beyaz-Su Sistem Kapalılıklarında Gerçekleşen Kümelenmelere Ait SEM Görüntüleri

PCC ve kırıntı materyal tutunumlarını gözlemlemek için maksimum PCC tutunumu için gerekli P-31 ve P-DADMAC konsantrasyonlarında lif süspansiyonundan alınan örneğin SEM görüntüleri çekilmiştir. SEM görüntüleri bu iki polimer için üç farklı sistem kapalılığında elde edilmiştir.

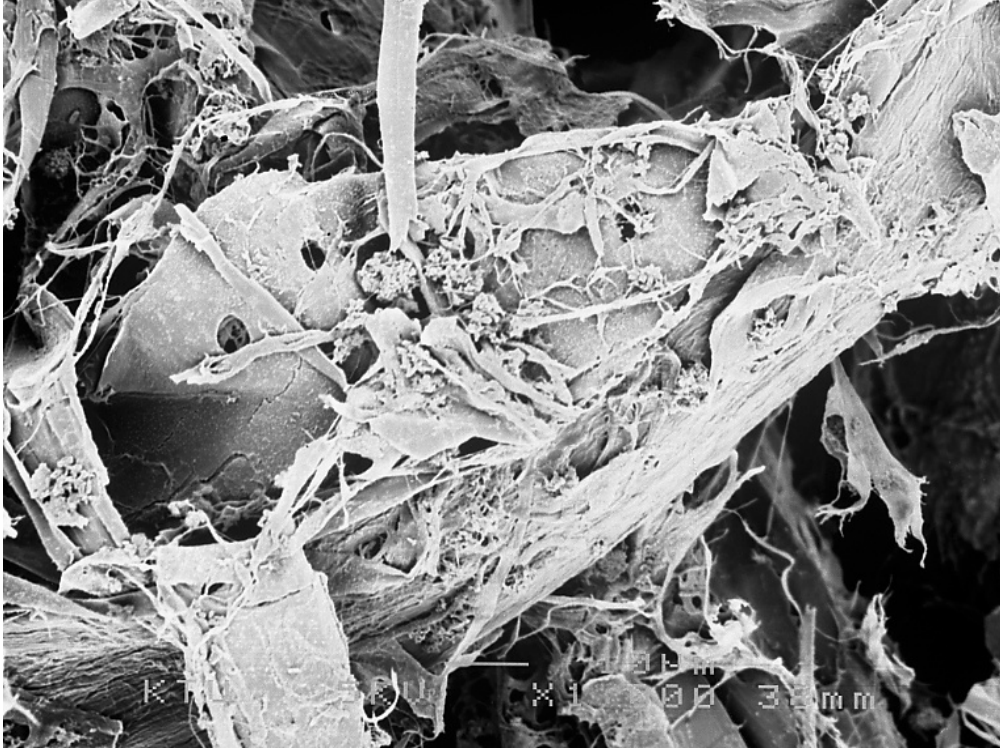
Lif süspansiyonuna polimer ilave edilmeden çekilen SEM görüntüsü Şekil 65'te verilmiştir. P-31 kullanımı ile 1., 2. ve 3. sistem kapalılıklarında gerçekleşen kümelenmeler sırasıyla Şekil 66, 67 ve 68'de verilmiştir. Benzer şekilde, P-DADMAC ilavesiyle gerçekleşen kümelenme farklı sistem kapalılıkları için Şekil 69, 70, ve 71'de verilmiştir. Şekiller incelendiğinde artan kapalılık derecesi ile PCC kümelerinde azalma her iki polimer için görülmektedir. Ayrıca kırıntı liflerinde tutunumu şekillerde görülmektedir.



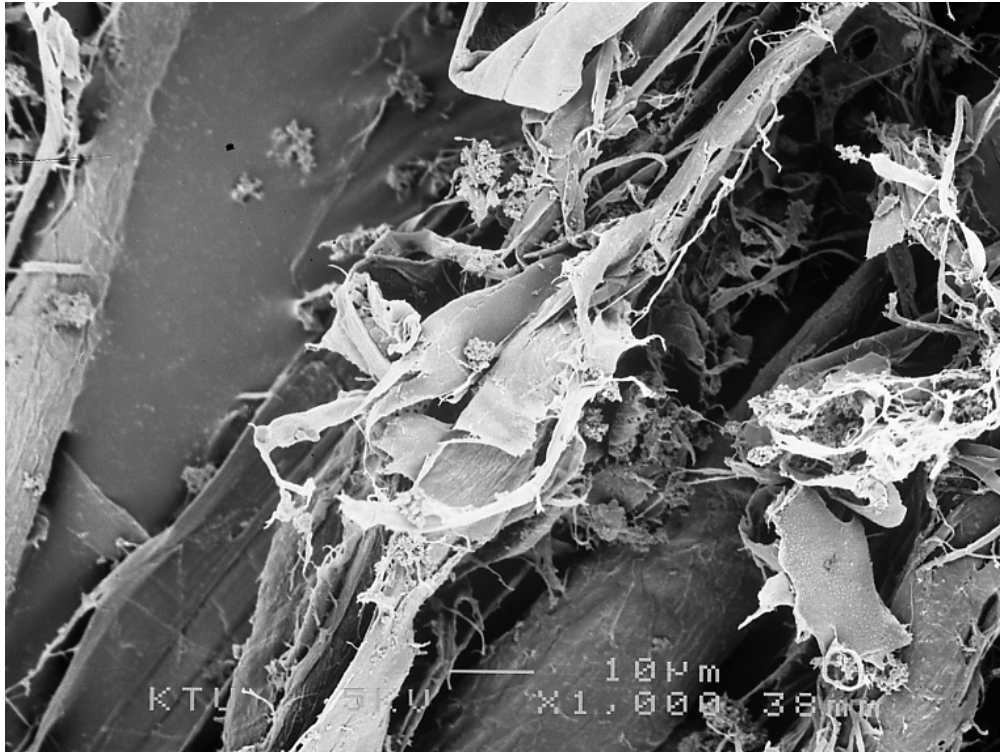
Şekil 65. %70 mekanik hamur ve %30 ağartılmış kraft hamurundan oluşan hamur süspansiyonunun SEM görüntüsü



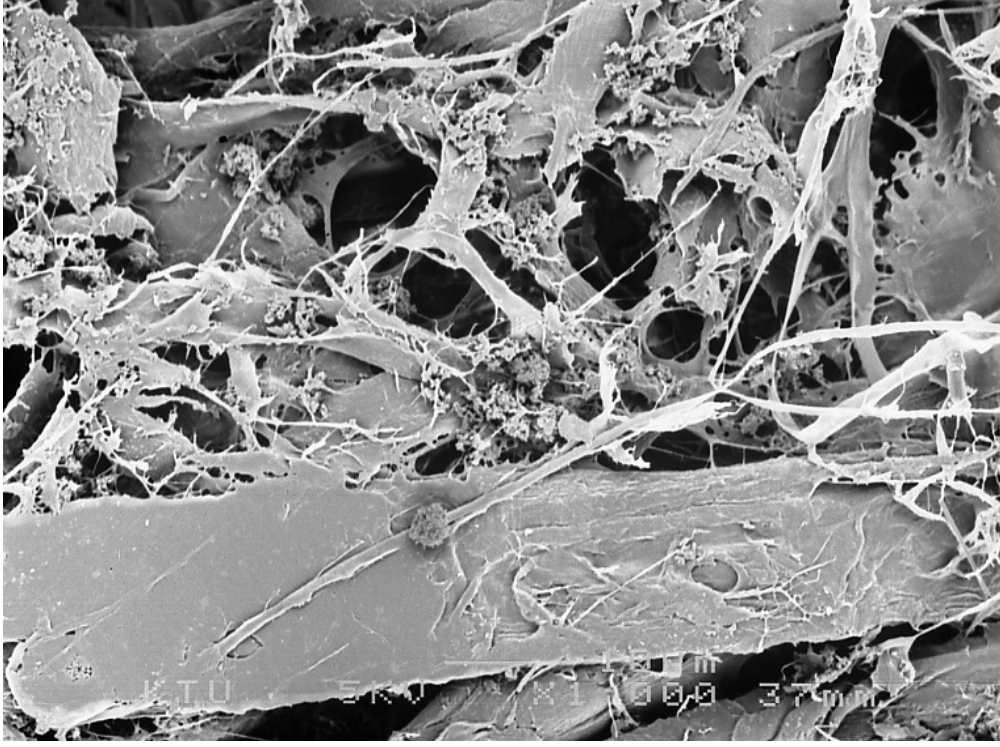
Şekil 66. P-31 ilavesi ile gerçekleşen 1. sistem kapalılığındaki kümelenmelerin görüntüsü



Şekil 67. P-31 ilavesi ile gerçekleşen 2. sistem kapalılığındaki kümelenmelerin görüntüsü



Şekil 68. P-31 ilavesi ile gerçekleşen 3. sistem kapalılığındaki kümelenmelerin görüntüsü



Şekil 69. P-DADMAC ilavesi ile gerçekleşen 1. sistem kapalılığındaki kümelenmelerin görüntüsü



Şekil 70. P-DADMAC ilavesi ile gerçekleşen 2. sistem kapalılığındaki kümelenmelerin görüntüsü

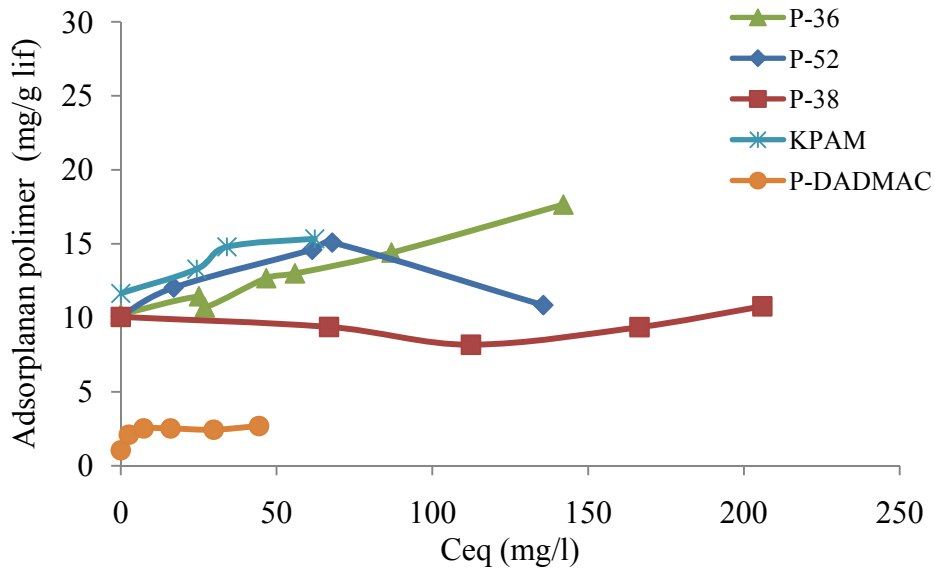


Şekil 71. P-DADMAC ilavesi ile gerçekleşen 3. sistem kapalılığındaki kümelenmelerin görüntüsü

3.6. Polimerlerin Kullanımının Üretilen Kağıtların Kuru Sağlamlığında Meydana Getirdiği Değişime Ait Bulgular

Dispersiyon polimerizasyonu ile üretilen üç farklı polimerin (P-36, P-52 ve P-38) ve endüstride yaygın olarak kullanılan P-DADMAC ve KPAM polimerlerinin kullanımının üretilen kağıtların sağlamlık özelliklerine etkisi belirlenmiştir. Belirtilen polimerlerin, hamur süspansiyonuna ne kadar ilave edileceğine karar vermek için polimerlerin adsorpsiyon izotermleri belirlenmiştir. Şekil 72’de test kağıtlarının üretildiği liflere adsorplanan polimer miktarını gösteren izotermler verilmiştir.

P-31, P-36 ve P-52 için ilave konsantrasyonları, izotermden belirlenen maksimum polimer konsantrasyonundan (C_p) başlamak kaydıyla 15 mg/g, 10 mg/g ve 5 mg/g olarak seçilmiştir. Polimer ilave konsantrasyonları, P-38 için 10 mg/g ve 5 mg/g, KPAM için 5 mg/g ve 1 mg/g olarak seçilirken, P-DADMAC için ise 3 mg/g olarak seçilmiştir.



Şekil 72. Kağıt üretiminde kullanılan polimerleri pH 8,5'ta adsorpsiyon izotermeleri

Tablo 19. P-36, P-52, P-38, P-DADMAC ve KPAM ilave edilerek üretilen test kağıtlarının kopma ve patlama indisleri

		Kopma İndisi (Nm/g)		Patlama indisi (kPa.m ² /g)	
		Art.Ort.	Std. Sap.	Art.Ort.	Std. Sap.
Kontrol Test Kağıdı		78,76	13,01	7,46	0,59
P-36	5 mg/g	83,93	14,03	7,88	0,61
	10 mg/g	85,14	7,26	8,10	0,35
	15 mg/g	90,10	11,95	8,32	0,50
P-52	5 mg/g	79,14	6,10	8,09	0,27
	10 mg/g	83,19	10,15	8,21	0,58
	15 mg/g	86,55	11,08	8,40	0,63
P-38	5 mg/g	86,11	13,12	8,06	0,61
	10 mg/g	87,87	6,62	8,52	0,90
KPAM	1 mg/g	68,48	9,93	6,28	1,93
	5 mg/g	64,47	8,56	5,98	0,89
P-DADMAC	3 mg/g	80,68	11,07	7,81	0,74

Tablo 19'da belirtilen konsantrasyonlarda polimerlerin sağladığı kağıt sağlamlığı kopma ve patlama indisi değerleri ile verilmiştir. Tablodan görüldüğü üzere, sentezlenen polimerlerin kullanımı ile test kağıtlarına ait her iki direnç özelliğinin kontrol test kağıdından yüksek olduğu ve artan polimer konsantrasyonu ile birlikte bu dirençlerin daha da geliştiği tespit edilmiştir. P-DADMAC ise tek konsantrasyonda ilave edilmiş ve

polimerin sağladığı kağıt direnci kontrol kağıt direnç değerlerinden yüksek olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, diğer polimerlerden farklı olarak KPAM ilavesi ile üretilen kağıtların kontrol test kağıdından daha dirençsiz olduğu ve polimer konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak bu dirençlerin azaldığı belirlenmiştir.

P-36, P-52 ve P-DADMAC hamur süspansiyonuna C_p konsantrasyonunda ilave edildikten sonra 10 mg/g CMC (karboksimetil selüloz) ilave edilmiştir. Çift polimer tabakasının sağladığı fiziksel direnç kazanımları Tablo 20’ de verilmiştir. Sentezlenen P-36 ve P-52 polimerlerinin CMC ile oluşturduğu ikili sistemin P-DADMAC/CMC sisteminden daha iyi direnç sağladığı tabloda görülmektedir.

Tablo 20. P-36, P-38 ve P-DADMAC / CMC çift bileşenli sistem ile üretilen test kağıtların kopma ve patlama indisleri

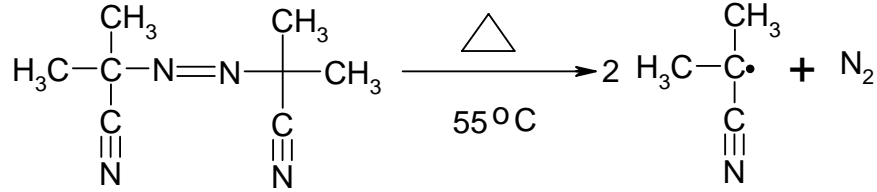
	Kopma İndisi (Nm/g)		Patlama İndisi (kPa. m ² /g)	
	Art.Ort.	Std. Sap.	Art.Ort.	Std. Sap.
P-36+CMC	95,46	12,63	8,66	0,38
P-38+CMC	91,76	12,63	8,49	0,57
P-DADMAC-CMC	86,56	14,05	8,38	0,8

4. İRDELEME

4.1. Polimer Sentezine Ait Bulguların İrdelenmesi

AAm ve DADMAC monomerlerinin çapraz bağlayıcı kimyasalı MBA varlığında sentezi AIBN başlatıcı kimyasalı kullanarak radikal polimerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen polimerizasyon türü reaksiyon ortamına göre TBA/su (1.3/1) çözücüsü ve stablizör polimeri PVP kullanıldığı dispersiyon polimerizasyonudur.

Bu polimerizasyon sisteminde reaksiyona giren AAm, DADMAC, MBA, AIBN, PVP maddeleri ısıtma işleminden önce reaksiyon ortamında tamamen çözülmüş durumdadır. Reaksiyon ortamının ısıtılması ile başlatıcı olarak kullanılan AIBN Şekil 73'te gösterildiği gibi her bir molekülünden iki adet başlatıcı radikali oluşturacak şekilde bozunur.

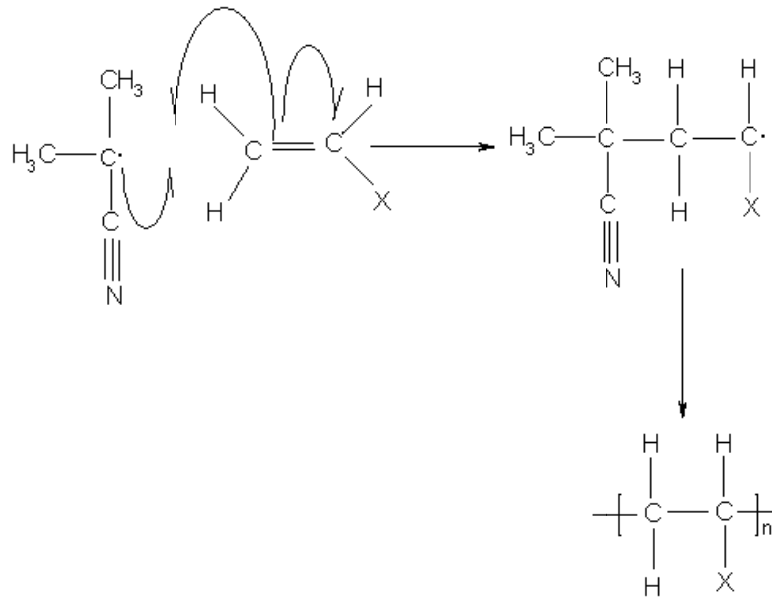


Şekil 73. AIBN'nin reaksiyon ortamının ısıtılması ile radikal oluşturması

Oluşan bu başlatıcı radikalleri reaksiyon ortamında bulunan monomerlerle (AAm, DADMAC ve MBA) reaksiyona girerek monomerik radikalleri oluşturur. Monomerik radikallerin diğer monomer birimleriyle reaksiyonu daha büyük molekül ağırlığına sahip oligomerik radikaller meydana getirir. Monomerlerin sahip olduğu doymamış yapıdaki etilen ($\text{CH}_2=\text{CHX}$ veya $\text{CH}_2=\text{CXY}$) yapısı başlatıcı radikali ile reaksiyonu Şekil 74' te olduğu gibi gerçekleşir.

Monomerlerin reaksiyonu polimerizasyon süresince üç farklı radikal üzerinden gerçekleşecektir. Bunlar, oligomerik radikallerin son grubuna göre M_{AAm}^* , M_{DADMAC}^* ve M_{MBA}^* şeklinde oluşur. Polimer ana zinciri boyunca monomerlerin sıralanması da bu grupların monomerlerle olan reaktivite oranı tarafından belirlenir. Tanaka (1986) tarafından yapılan çalışmada AAm ve DADMAC kopolimerizasyonunda bu monomerlerin reaktivite oranları $r_{\text{AAm}}=6,7$ ve $r_{\text{DADMAC}}=0,58$ olarak belirtilmiştir. Bu değerler M_{AAm}^*

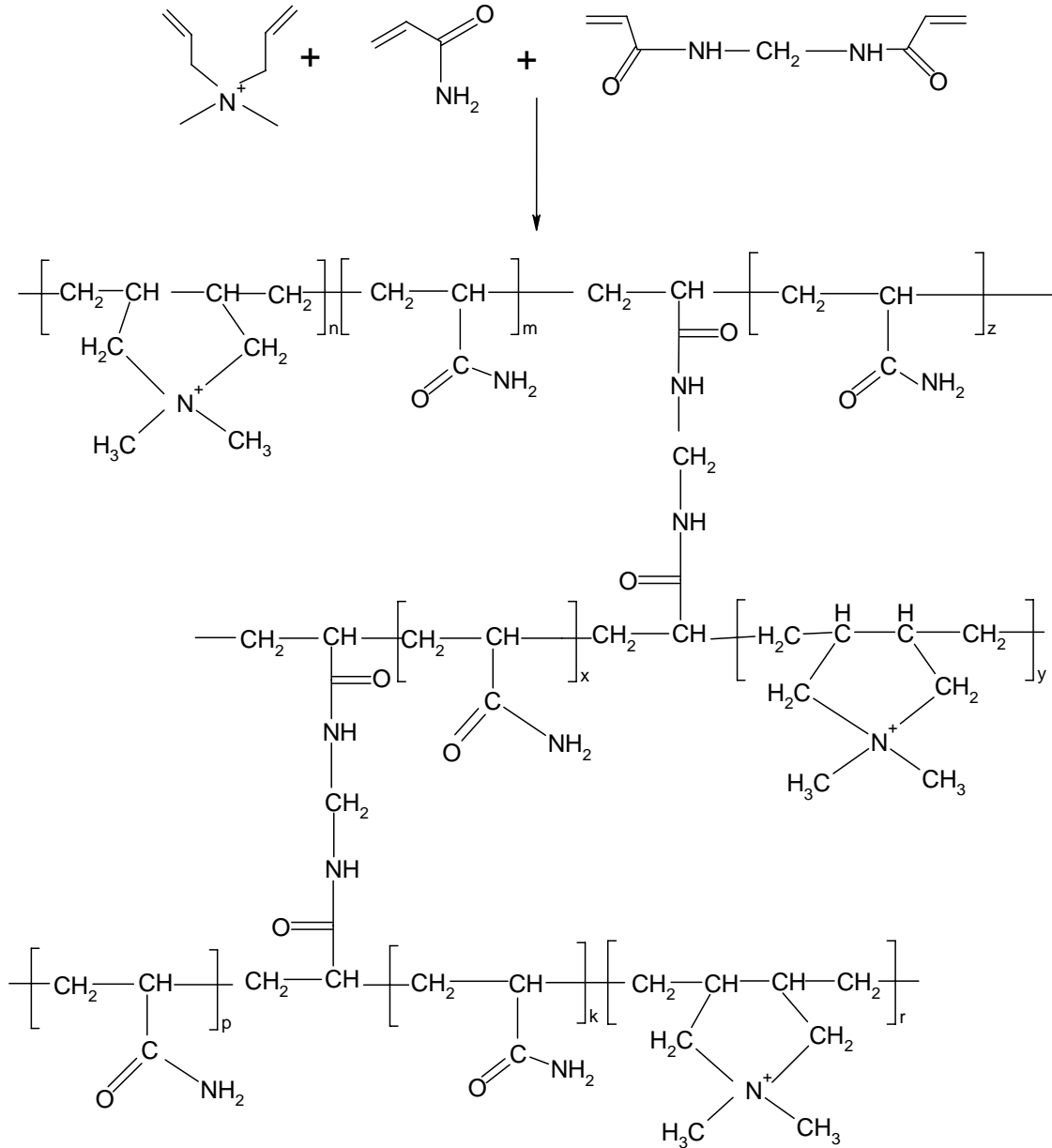
radikalinin AAm monomerini katmayı daha fazla yeğlediğini, M_{DADMAC}^* radikalının ise DADMAC monomerine kıyasla AAm monomerini katmayı istediğini göstermektedir. Bu nedenle, polimerizasyon sırasında oluşan polimer zinciri boyunca AAm monomerleri DADMAC monomerlerine kıyasla birbiri arkasına daha fazla sıralanacak olduğu anlaşılmaktadır. Buna ilaveten, üçüncü monomer olan ve diğer iki monomere kıyasla çok daha düşük konsantrasyonda ilave edilen MBA' oluşturduğu M_{MBA}^* radikali tercihen AAm monomerini katacaktır. MBA birbirinden uzakta iki çifte bağ içermektedir. Polimerizasyon bu iki bağdan ilerleyebilir ve böylece polimerik yapı molekül içi çapraz bağlanmış yapı oluşturur. Bu monomerlerin muhtemel polimerizasyonu Şekil 75' te verilmiştir. Bu polimerizasyonun rastgele oluşan kopolimer olarak adlandırılması uygun olacaktır.



Şekil 74. AIBN radikal başlatıcısı ile monomerlerden oligomerik radikal ve polimer oluşumu

Belirli bir polimerizasyon derecesine ulaşan kopolimer molekülleri çökeler ve çekirdek partikülleri meydana getirir. Bu partiküller Brownian difüzyonu ve sıvının karıştırılması sırasında oluşan makaslama gerilmeleriyle kümelenirler. PVP molekülleri oluşan bu partikülü stabil hale getirmeye başlar. Stabilizasyon mekanizmasında iki farklı oluşumdan bahsedilmektedir. Bunlar PVP nin kopolimer yüzeyine graflanması ve partiküllerin yüzeyine adsorplanması şeklinde açıklanmıştır (Zhang vd., 2002). Bununla

birlikte, hem PVP-g-P(AAm-co-DADMAC) oluşumlarının hem de PVP nin stabilizasyona etki ettiğini düşünmek doğru olacaktır. Tüm partikül yüzeyi kaplanarak stabilizasyon sağlandıktan sonra polimerizasyon çözücü fazından oligomerik radikallerin partikül içine girmesi ile gerçekleşen reaksiyon devam eder. Polimerizasyon reaksiyon ortamında oligomerik radikal kalmayınca kadar devam eder.



Şekil 75. AAm, DADMAC ve MMA monomerleri arasında gerçekleşen polimerizasyon

Polimerizasyon işlemi sonucunda stabil haldeki polimer partiküllerinin beyaz dispersiyonu elde edilmiştir. Polimerizasyona etki eden parametrelerden sıcaklık, karıştırma hızı, çözücü karışım oranı, polimerizasyon süresi gibi parametreler sabit tutularak, polimerizasyon üzerine stabilizör, çapraz bağlayıcı, başlatıcı ve monomer oranlarının etkileri incelenmiştir. Bu parametrelerin polimerizasyona etkileri irdelenirken, tablo ve şekil tekrar çizilmemiş ve “3.1.” bölümündeki tablo ve şekillerden yararlanılmıştır.

4.1.1. Stabilizör Konsantrasyonunun Polimerizasyona Etkisinin İrdelenmesi

Polimerizasyon sistemi içerisine farklı oranda PVP ilavesi ile stabilizörün polimerizasyonda meydana getirdiği değişim incelenmiştir. Tablo 4’ te PVP’nin %1,1 konsantrasyonda ilave edildiği polimerizasyon sisteminde (P-50) homojen polimer partikülleri oluşmadığı görülmektedir. Stabilizörün çok düşük konsantrasyonlarda ilavesi polimerizasyon sırasında oluşan polimer partiküllerinin yeterli şekilde stabilize edilememesine neden olmaktadır. Bu durumda polimer partikülleri arasında kümelenme meydana gelmiştir (Ray ve Mandal, 1997). Yürütülen bu çalışmada, P-24 ve P-23 polimerizasyonlarında da benzer kümelenme tespit edilmiştir.

Hem %10 hem de %15 monomer konsantrasyonlarında sentezlenen polimerler incelendiğinde stabilizör oranının artmasıyla oluşan polimer partiküllerinin boyutunda artış olduğu görülmektedir. Polimerizasyon sırasında polimer partikülleri sterik stabilizasyon mekanizması ile stabil hale gelirken, PVP’nin yüksek konsantrasyonlarda kullanımı ile PVP moleküllerinin ve PVP-g-P(AAm-co-DADMAC) yapılarının partiküller arasında bağlantılar oluşturabileceği ve böylece, daha büyük boyuta sahip polimerlerin oluşumuna neden olduğu düşünülmektedir (Cho vd., 2002). Bu durum Liu vd. (2006) tarafından gerçekleştirilen akrilamid ve akrilik asit kopolimerizasyonunda da tespit edilmiştir.

Tablo 5 ve Şekil 14 incelendiğinde, sentezlenen polimerlerin 1 kDa gözenek boyutuna sahip membranda diyaliz işleminden sonra jel geçirgenlik testlerinden elde edilen verilerle çok tepeli molekül ağırlığı dağılımına sahip oldukları belirlenmiştir. Polimerin yüksek fraksiyonunu temsil eden birinci pikin esas polimeri, ikinci pikin ise polimerlerin birleşerek oluşturdukları yapılardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durum, molekül ağırlığı dağılımını gösteren grafikler incelendiğinde açıkça görülmektedir. Bu nedenle, polimerlerin kıyaslanmasında genellikle birinci pik esas alınmıştır.

%10 monomer konsantrasyonunda PVP nin %3,3 oranda ilave edildiği P-46'nın molekül ağırlığının PVP'nin %9,8 oranında ilave edildiği P-47 'ye oranla daha yüksek olduğu görülmektedir. Ancak, Şekil 19(a) incelendiğinde bu durumun P-46'nın sahip olduğu yüksek molekül ağırlıklı fraksiyondan ileri geldiğini göstermektedir. Bu fraksiyonun fazlalığı PVP'nin etkili ve hızlı şekilde stabilite sağlayamadığı ve böylece, büyük moleküllü polimerlerin oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bununla birlikte birincil pikin M_w değeri esas alındığında PVP konsantrasyonunun artışı ile polimerlerin molekül ağırlığının arttığı görülmektedir.

%15 monomer oranında sentezlenen polimerler P-53, P-52 ve P-55 incelendiğinde PVP artışı ile polimerlerin molekül ağırlığı önce artmış daha sonra azalmıştır. P-52 polimerinin molekül ağırlığındaki artış daha önce belirtildiği gibi yüksek molekül ağırlıklı fraksiyondan ileri gelmektedir. Polimerlerin birincil pik değerleri esas alındığında ise PVP konsantrasyonundaki artışın bu polimerlerin molekül ağırlığında azalmaya neden olduğu görülmektedir.

Belirtilen iki farklı durum için polimerizasyon sırasında polimer partiküllerinin oluşumunun oldukça farklı olduğu düşünülmektedir. Ye vd., (2003) yaptıkları çalışmada stabilizör konsantrasyonunun artmasıyla jel etkisinin meydana geldiğini ve yeterli polimerizasyon seyrinde partikül fazının sürekli faz içerisinde oligomerik radikalleri daha fazla yakaladığını ve böylece polimerin molekül ağırlığında artışın meydana geldiğini belirtmişlerdir. İkinci durumda ise, PVP konsantrasyonundaki artışın neden olduğu molekül ağırlığındaki azalmanın PVP' nin neden olduğu zincir transferinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Zincir transferiyle, büyüme reaksiyonunda monomerlerin bağlanacağı radikalik uç grupları kapatılır ve polimerin kinetik zincir uzunluğu azalır (Liu vd., 2006).

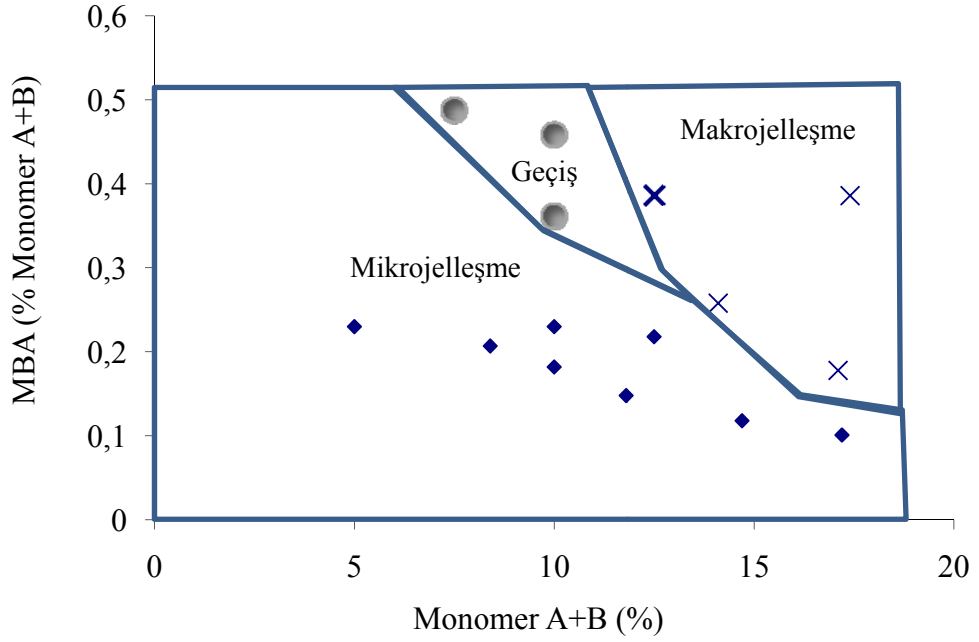
Dinamik ışık dağılımı metoduyla polimerlerin tampon çözelti içerisinde çözünür haldeki boyutları incelendiğinde, bu değerlerin molekül ağırlığı değerleri ile paralel olduğu tespit edilmiştir (Tablo 6). PVP artışı üstte bahsedildiği gibi birinci durumda molekül boyutunda artışa neden olurken ikinci durumda molekül boyutunda azalmaya neden olmuştur.

4.1.2. Çapraz Bağlayıcı Konsantrasyonunun Polimerizasyona Etkisinin İrdelenmesi

Polimerizasyona ilave edilerek molekül içi çapraz bağlanmanın hedeflendiği MBA kullanımının polimer boyutuna etkisi Tablo 7' de görüldüğü gibi iki farklı yönde olmuştur. %10 monomer, $21,2 \times 10^{-3}$ mol/L AIBN ve %6,5 PVP konsantrasyonlarında MBA artışı polimer çapını önce artırmış daha sonra azaltmıştır. %15 monomer, $16,5 \times 10^{-3}$ mol/L AIBN ve %6,5 PVP konsantrasyonlarında ise MBA artışı polimer partiküllerinin boyutunda azalmaya neden olmuştur.

Sabit monomer konsantrasyonunda, MBA ilavesindeki artış polimerin daha fazla dallanmış yapıya sahip olmasına neden olmuştur. Bu, polimer boyutunda artışa neden olmaktadır. Bununla birlikte, daha yüksek MBA konsantrasyonunda polimer çapında azalmanın meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu durum P-58 ve P-52 polimerizasyonlarında da gözlenmiştir. Bu duruma neden olan mekanizmanın MBA konsantrasyonunun artması ile oluşmakta olan polimerin daha sıkı bir yapıya sahip olmasından ileri geldiği düşünülmektedir. Polimerik yapının daha sıkı olması ile partikül içine giren oligomerik radikallerin partikülü şişirmesi daha az olacak ve böylece, partikülün boyutu artmayacaktır. Bu durum MBA oranının artmasıyla daha belirgin hale gelmiştir. Song ve Winnik (2005) tarafından yapılan araştırmada da benzer duruma dikkat çekilmiş ve yüksek çapraz bağlanan partikülün monomerlerle kolayca şişirilemeyeceği ve ayrıca network yapısının artması ile partikülün şişmesinin engelleneceği belirtilmiştir. Bununla birlikte, DADMAC monomerinin polimerin yapısında dallanma ve çapraz bağlanmaya neden olduğu yapılan çalışmalarda ortaya konmuştur. Bu nedenle MBA ilave edilmeden üretilen polimerlerinde çapraz bağlandığı düşünülmelidir.

P-39 ve P-37 incelendiğinde ise MBA ilavesinin oluşturduğu dallanmış yapının büyük olması nedeniyle PVP'nin stabilizasyonda etkili olamamasının molekül içi bağlanmanın yanı sıra moleküller arası bağlanmaya neden olduğu ve böylece, makrojelleşmenin oluştuğu tespit edilmiştir. P-39 ve P-31 karşılaştırıldığında ise çapraz bağlayıcı ve monomer konsantrasyonunun artmasıyla oluşan kopolimerin stabilizasyonundaki yetersizliğin P-39'un kümelenmesine neden olduğu belirlenmiştir.

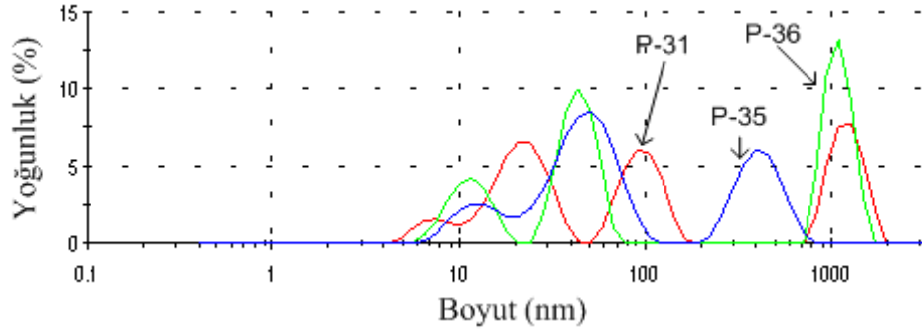


Şekil 76. Polimer yapısında meydana gelen yapısal değişim. A: AAm ve B: DADMAC

Polimerizasyonda meydana gelen makrojelleşme ve kümelenme MBA ve monomer oranına bağlı olduğu için %6,5 PVP ve $21,2 \times 10^{-3}$ mol/L AIBN konsantrasyonlarında gerçekleştirilen polimerlerin yapıları değerlendirilerek, mikrojelleşme sınırı belirlenmeye çalışılmıştır. Şekil 76' da görüldüğü gibi polimerlerin su içerisindeki durumlarıyla üç farklı bölge çizilmiştir. Birinci bölgede polimerizasyon dispers ve suda kolayca çözülebilen yapıya sahip iken ikinci bölgede dispers fakat su içerisinde gözle görülebilen jelleşme gözlenmiştir. Bu bölge geçiş bölgesi olarak adlandırılmıştır. Üçüncü bölgede ise homojen bir polimerizasyon gerçekleştirilememiş polimer süspansiyonu içerisinde kümelerin oluştuğu gözlenmiştir. Valette ve arkadaşlarının (2001) yaptıkları çalışmaya göre yüksek çapraz bağlayıcı oranı suda çözülemeyen network yapısının oluşumuna neden olduğu ortaya koyulmuştur. Monomer oranının artışı ile makrojelleşmeye neden olan kritik MBA konsantrasyonunun da azaldığı olduğu görülmektedir.

Tablo 8' de MBA konsantrasyonundaki değişimin, üretilen polimerlerin molekül ağırlığına etkisinin boyut değişimine zıt olarak, %10 monomer konsantrasyonunda sentezlenen P-35, P-31 ve P-36 için önce azaldığı sonra da arttığı görülmektedir. %12,5 monomer oranında sentezlenen polimerlerde ise (P-38 ve P-39) MBA konsantrasyonunun artmasıyla polimerlerin molekül ağırlığının arttığı açıkça görülmektedir. Bu veriler çapraz bağlanma ile polimerlerin daha sıkı yapıda olmasına rağmen monomerlerin polimer

partikülleri içerisinde rahat bir şekilde polimerizasyona katılarak molekül ağırlığında artışa neden olduğunu göstermektedir.



Şekil 77. P-35, P-31 ve P-36 polimerlerinin boyut dağılımı.

Polimerlerin tampon çözelti içerisinde çözünür haldeki boyutları (Tablo 9) incelendiğinde, boyut dağılımında ciddi farklılıklar görülmektedir. Bu farklılıklar MBA etkisini yorumlamada hataya neden olabileceğinden, polimerlerin sahip oldukları boyut dağılım grafiklerinin değerlendirilmesinin daha uygun olacağını düşündürmektedir. Bu nedenle, P-35, P-31 ve P-36 polimerlerine ait boyut dağılımları Zetasizer Nano ZS cihazından DTS yazılımı ile hazırlandığı haliyle Şekil 77' de gösterilmiştir. Şekilde göze çarpan en dikkat çekici hususun MBA konsantrasyonu düşük polimerizasyonla üretilmiş P-35'in yüksek boyut fraksiyonunun diğer iki polimere kıyasla daha düşük olduğudur. MBA konsantrasyonunun artışı ile polimerlerin daha fazla miktarda büyük boyutta fraksiyona sahip olduğunu göstermektedir. 1000 kDa molekül ağırlığına sahip katyonik poliakrilamidin yaklaşık boyutunun 100 nm (Lafuma, 1996) olduğu düşünülürse, sentezlenen polimerlerin çözelti içerisinde sahip oldukları yüksek boyut aralığı çapraz bağlanmanın daha yüksekte ise jelleşmenin göstergesi olarak kabul edilmelidir.

4.1.3. Başlatıcı Konsantrasyonunun Polimerizasyona Etkisinin İrdelenmesi

İki farklı monomer konsantrasyonunda (%10 ve %17,5) başlatıcı kimyasalının (AIBN) polimer boyutuna etkisinin verildiği Tablo 8 ve molekül ağırlığı dağılımına etkisinin verildiği Tablo 10 incelendiğinde, AIBN oranındaki artışın polimerin ortalama çapını arttırdığı ve molekül ağırlığını azalttığı görülmektedir. Polimer boyutunda gerçekleşen artış için iki farklı mekanizmaya literatürde yaygın olarak yer verilmiştir.

Ye vd., (2003) yaptıkları çalışmada yüksek başlatıcı konsantrasyonunun reaksiyon ortamında daha yüksek çözünürlüğe sahip kısa oligomer zincirlerinin graflanmasına neden olacağını belirtmişlerdir. Böylece graflanmış stabilizörün partikül üzerine adsorpsiyonu engellenir ve dolayısıyla daha büyük polimer partikülleri oluşmaktadır. Diğer taraftan başlatıcı konsantrasyonunun artması, stabil olmayan oligomerik radikallerin daha hızlı oluşmasına neden olduğu belirtilmiştir. Oligomer radikallerinin oluşumu stabilizör adsorpsiyon hızından daha fazla olduğu için yeteri kadar stabilizör adsorplanmadan önce oligomerler kümelenerek daha büyük ve çeşitli boyutlara sahip polimerlerin oluşumuna neden olacaktır (Cho vd., 2002; Tseng vd., 1986; Shen vd., 1993). Bununla birlikte, yüksek başlatıcı konsantrasyonu çok sayıda oligomerin oluşumuna neden olmaktadır. Bu nedenle, stabilizörün etkililiğinde azalma meydana getirerek, polimer partiküllerinin yeteri kadar stabil edilememesine neden olur ve daha büyük polimer partiküllerinin oluşumuna neden olmaktadır.

Başlatıcı konsantrasyonunun artması ile meydana gelen düşük molekül ağırlığı dispersiyon polimerizasyonunda yaygın olarak görülmektedir (Song vd., 2003; Shen vd., 1994). Çalışmalarda, bir radikal zincir polimerizasyonunun kinetik zincir uzunluğu her bir radikal tarafından tüketilen monomer moleküllerinin ortalama sayısı ile belirtilmiştir. Bu radikal konsantrasyonu ile orantılıdır. Dolayısıyla, AIBN konsantrasyonundaki artış daha düşük molekül ağırlığına neden olmuştur. Bununla birlikte, polimerlerin tampon çözelti içerisindeki boyutları incelendiğinde, %10 monomer oranında sentezlenen P-51 ve P-31 polimerlerinde AIBN artışı ile polimer boyutunun azaldığı görülmektedir (Tablo 12). Bu durum kısa molekül zincirli polimerlerin varlığından kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan, P-19 ve P-22 için boyut karşılaştırması yapılacak kadar homojen sonuçlar elde edilememiş P-22 polimerine ait boyut aşırı yüksek çıkmış ve bu yüzden, bu polimerlerin boyutları değerlendirilmemiştir.

4.1.4. Monomer Konsantrasyonunun Polimerizasyona Etkisinin İrdelenmesi

Monomer konsantrasyonunun polimerizasyona etkisinin araştırıldığı deneylere ait sonuçlar (Tablo 13) incelendiğinde, başlangıç monomer konsantrasyonunun artması ile sentezlenen polimerin ortalama partikül boyutunun arttığı tespit edilmiştir. Bu durum literatürdeki verilerle uygunluk göstermektedir (Ye vd., 2003; Hildebradt vd., 1997; Reichert 1984). Bu çalışmalarda genel olarak bu durumun açıklaması, monomer

konsantrasyonundaki artışın oluşan polimerin çözünürlüğünü artırması ve dolayısıyla da oligomerlerin çökmesi için kritik uzunluğun artması olarak yapılmıştır. Buna ilaveten, stabilizör çözünürlüğünün artması ve bu nedenle de oluşan kopolimere adsorpsiyonun azaldığı belirlenmiştir.

Monomer oranının artması ile pozitif yüke sahip DADMAC monomerinin konsantrasyonundaki artış “salting out” etkisinin meydana gelmesine neden olur (Wu vd., 2006). Bu kopolimer partiküllerinin stabilitesini negatif yönde etkilemesine ve partiküllerin birleşmesine neden olmaktadır. Yapılan araştırmada monomer konsantrasyonunun artması ile polimerizasyon hızının arttığı tespit edilmiştir (Jayachandran ve Chatterji, 2001). Polimerizasyon hızının stabilizasyondan daha yüksek olması tam stabilizasyon gerçekleşmeden büyük polimerlerin oluşumuna neden olacaktır. P-37 ve P-33 sentezleri incelendiğinde, yüksek monomer oranıyla polimerizasyon sisteminin kümelenmiş yapıya döndüğü görülmektedir. Stabilizasyon mekanizmasının çok yetersiz olduğu bu polimerizasyonlarda çapraz bağlayıcı kimyasalın da etkisi göz önünde tutulmalıdır. Daha düşük MBA konsantrasyonlarında bu kümelenme meydana gelmeyecektir. Bu durum Şekil 77’ de açıkça görülmektedir.

Monomer oranının artması P-37 ve P-33 için molekül ağırlığında artışa neden olurken P-48 ve P-38 için molekül ağırlığında belirgin bir değişime neden olmadığı Tablo 14’ te açıkça görülmektedir. Bununla birlikte, molekül ağırlığı dağılımını gösteren grafikler (Şekil 25) incelendiğinde monomer oranının artması molekül ağırlığını artırıcı yönde etki ettiği görülmektedir. Bu durum, yukarıda belirtilen kritik zincir uzunluğunun artmasından ileri gelmektedir. Polimerlerin tampon çözelti içerisindeki boyutları da molekül ağırlığındaki değişim trendine uygun olarak değiştiği görülmektedir. Oluşan yüksek molekül ağırlığı büyük boyutlu polimerlerin oluşumunu göstermektedir.

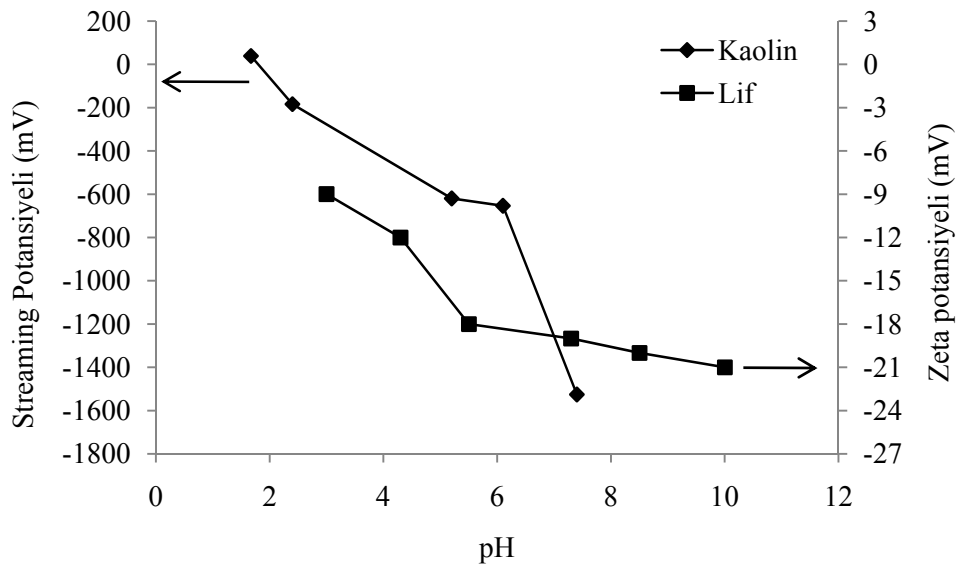
4.2. Kaolin Adsorpsiyonu

4.2.1. Tek Bileşenli Tutundurucu Sistemler ile Kaolin Adsorpsiyonu

Ağartılmış kraft hamuru ve kaolinden oluşan süspansiyon içerisinde deneylerin gerçekleştiği pH 6’da kaolin adsorpsiyonunun gerçekleşmesi elektrostatik etkileşimler açısından imkânsızdır. Bu pH’ta ağartılmış kraft hamuru içerdiği karboksil grupları nedeniyle negatif yüke sahiptir (Ono ve Deng,1997).

Bununla birlikte, kaolin partikülleri de bu pH ta negatif yüke sahiptir. Kaolin üzerindeki yükler Si ile Al iyonlarının izomorfik yer değişiminden kaynaklanır. Bununla birlikte, kaolin partikülleri silikaca zengin jelimsi bir tabakayla kaplıdır. Bunların silanol gurupları buldukları ortamın kimyasal koşullarına bağlı olarak farklı derecelerde iyonlaşabilir. Anyon değişim kapasitesi partikülün dış kenarlarındaki anyon adsorpsiyonuna bağlanmaktadır. Asidik koşullarda bu kenardaki hidroksil gurupların protonize olması ile kaolin partikülleri pozitif yüke sahip olurlar. Alkali koşullarda ise kaolin partikülleri negatif yüke sahip olurlar (Lindström, 1996). Şekil 78’ de çalışmalarda kullanılan kaolin partiküllerinin pH’ a bağlı olarak sahip olduğu potansiyel (streaming potansiyeli) ve Ono ve Deng (1997) tarafından belirlenen liflerin sahip olduğu zeta potansiyeli değerleri gösterilmektedir.

Süspansiyon içerisindeki negatif yüke sahip kaolin ve ağartılmış kraft liflerinin elektrostatik etkileşimini sağlamak için pozitif yüke sahip organik ve inorganik karakterde tutundurucu maddeler olarak adlandırılan kimyasallar kullanılmaktadır. Tez kapsamında sentezlenen (P-31, P-36, P-15 ve P-52) ve endüstriyel ölçekte yaygın olarak kullanılan farklı özelliklere sahip P-DADMAC ve KPAM bu amaçla lif-kaolin süspansiyonuna ilave edilmiş ve performansları lif üzerine adsorplanan kaolin miktarı ve süspansiyonun yük yoğunluğundaki değişim dikkate alınarak değerlendirilmiştir.



Şekil 78. Ağartılmış kraft lifleri ve kaolin partiküllerin yüzey potansiyellerinin pH’ a göre değişimi

Bulgular bölümündeki (3.2.) Şekil 30-35’ deki veriler incelendiğinde, polimerlerin performanslarının farklılık gösterdiği açıkça görülmektedir. Deneylerde süspansiyonun

pH'sı, sıcaklık, karıştırma hızı ve süresi, lif ve kaolin konsantrasyonları gibi şartların sabit tutulduğu göz önüne alındığında, polimerlerin performansına etki eden en önemli faktörlerin polimerlerin molekül ağırlıkları ve yük yoğunlukları ve de adsorplandıkları yüzeyde oluşturdukları konformasyonları olduğu ortaya çıkmaktadır. Bu değişkenler aynı zamanda polimerlerin hamur bileşenlerini (lif, kırıntı lif, dolgu maddesi v.b.) kümeleme mekanizmalarını da yönetmektedirler.

Tablo 21. Kaolinin lifler üzerine tutundurulmasında kullanılan polimerlerin özellikleri.

Polimer	Molekül ağırlığı (kDa)	Yük yoğunluğu (meq/g)	Boyut (nm)
P-31	425	0.92	194
P-36	461	0.92	80
P-52	514	1.13	82
P-15	225	1,20	43
P-DADMAC	624 ¹	5.8	55 ⁴
KPAM	Yüksek ²	Düşük ²	145 ³

¹ Ciba Company tarafından hazırlanan ALCOFIX111 teknik şartnamesinden alınmıştır. ² Ciba Company tarafından hazırlanan Percol 230HL teknik şartnamesinden alınmıştır. ³ Kekkonen vd. (2001) tarafından yapılan çalışmadan alınmıştır. Değer 100 mM NaCl içerisinde statik ışık dağılımı metoduyla belirlenmiştir. ⁴ (Dautzenberg, 1998)

Sentezlenen polimerin kaolini tutundurmadaki performansları incelendiğinde, P-31 ve P-36 diğer iki polimer P-52 ve P-15' e göre daha etkili şekilde kaolin tutunumu sağladığı ve polimerin konsantrasyonunun artmasıyla liflere tutunan kaolin miktarının yükseldiği tespit edilmiştir. P-DADMAC ve P-15'in yüksek konsantrasyonlarda süspansiyona ilave edilmesinin kaolin tutunumunda bir artışa neden olmadığı tespit edilmiştir. Bu polimerler arasındaki belirtilen performans farklılığına neden olduğu düşünülen etkenlerden polimerlerin molekül ağırlığı ve dolayısıyla da çözünmüş halde sahip oldukları boyutları ve sahip oldukları yük yoğunlukları Tablo 21' de verilmiştir. Yüksek molekül ağırlıklı ve düşük yük yoğunluklu polimerler adsorplandıkları yüzeyde daha kalın polimerik tabaka oluştururlar (Tammelin vd., 2004). Özellikle yüksek yük yoğunluklu lineer polimerler düşük elektrolit içeren ortamlarda adsorplandıkları yüzeyin şeklini alarak ince tabaka meydana getirirler (Wågberg ve Hagglund, 2001). Tablodaki değerler incelendiğinde KPAM, P-31 ve P-36 polimerlerinin hem lif hem de kaolin yüzeyinde elektrostatik çift tabakanın dışına doğru uzanan tabaka oluşturabileceğinin söylenmesi doğru olacaktır. Bu saptamayı adsorplanan kaolin miktarlarının bu polimerler kullanılarak yüksek değerlere çıkması doğrulamaktadır.

Çapraz bağlı polimerler lineer polimerlerden farklı olarak adsorplandıkları yüzeyde sahip oldukları molekül içi çapraz bağlanmadan dolayı şekillerini koruma eğilimindedirler. Ayrıca bu tür polimerler sahip oldukları yükü tamamen adsorplandığı yüzeyle paylaşmaz ve diğer yüzeylere etkileşime girebilecek daha serbest yüke sahiptirler. Bu nedenle aynı yüke sahip maddelerin birbirine yaklaşabilirliğini tayin eden elektrostatik çift tabaka dışına uzanmaları diğer maddelerle daha fazla etkileşime girmelerine neden olur. Bu deneylerde kullanılan polimerlerin yüzeyde oluşturdukları tabaka kalınlığı belirlenmemesine rağmen, ÇKM adsorpsiyonunun incelendiği çalışmadaki benzer özellikteki sentezlenen çapraz bağlı polimerlere ait değerler bu saptamaya ışık tutmaktadır.

Lif-kaolin süspansiyonuna polimer ilavesiyle gerçekleşen tutunan kaolin miktarındaki ve süspansiyonun yük yoğunluğundaki değişim, kullanılan polimerlerin tutundurma mekanizmaları hakkında bilgi vermektedir. P-31, P-36, P-52, P-15 ve P-DADMAC kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde, süspansiyonun yük yoğunluk değerleri sıfıra yani izoelektrik noktasına ulaşmadan önce adsorplanan kaolin miktarı artmaya başlamıştır. Polimerlerin daha yüksek konsantrasyonlarda ilavesi ile sistem katyonik olarak yüklü duruma gelmiştir. Bu veriler belirtilen polimerlerin kaolin tutundurmasının ardındaki mekanizmanın “bölgesel yama oluşumu” olduğunu göstermiştir. Bu mekanizmada hem lif hem de kaolin partikülleri üzerinde katyonik polimerler tarafından oluşturulan pozitif yüke sahip bölgelerin negatif yüke sahip diğer bölgelerle etkileşimi kümelenmeyi sağlamaktadır. Diğer taraftan özellikle P-31 ve P-36 polimerleri için oluşturacakları kalın tabaka nedeniyle az da olsa “köprü oluşumu” ile kümelenme sağladığı yönünde değerlendirmenin de yapılması yanlış olmayacaktır.

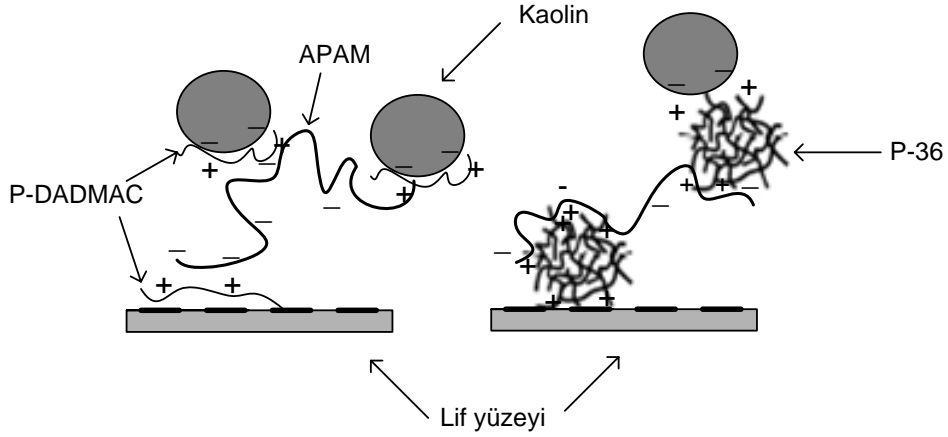
Yukarıda değerlendirilen polimerlerden farklı olarak KPAM ilavesiyle süspansiyonun yükü sıfır değerine ulaşmadan çok yüksek miktarda kaolin tutunumu sağlanmıştır. Bu da ancak yüksek molekül ağırlıklı polimerler ile gerçekleştirilebilen “köprü oluşumu” modelini işaret etmektedir. Bu modelde daha önce belirtildiği gibi negatif yüklü lif-lif, lif-kaolin ve kaolin-kaolin küme oluşumları meydana gelmektedir. Oluşan bu kümelerin çok kuvvetli ve büyük olması sağlanan yüksek madde tutundurmasını gölgede bırakacak safiha formasyonunda bozukluklara neden olacaktır. Bu kağıt sağlamlığına yönelik gerçekleştirilen çalışmalarda ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bunlara ilaveten, çekilen SEM görüntüleri (Şekil 31-38), P-31’in KPAM’ e benzer şekilde PCC kümelerini liflere tutundurduğunu göstermektedir.

4.2.2. Çift Bileşenli Sistemlerde Kaolin Adsorpsiyonu

İki farklı sistemde çift bileşenli tutundurma mekanizması P-36 ve P-DADMAC için incelenmiştir. Temel olarak pozitif-negatif yüklü polimerler ilavesi ve pozitif-pozitif polimerler ilavesi bu sistemleri oluşturmaktadır. Birinci sistemde P-36 veya P-DADMAC önce süspansiyona ilave edilmiş bir dakika karıştırmanın ardından negatif yüke sahip APAM ilave edilmiştir. Deneyler tek bileşenli sistemlerdeki koşullarda gerçekleştirilmiştir.

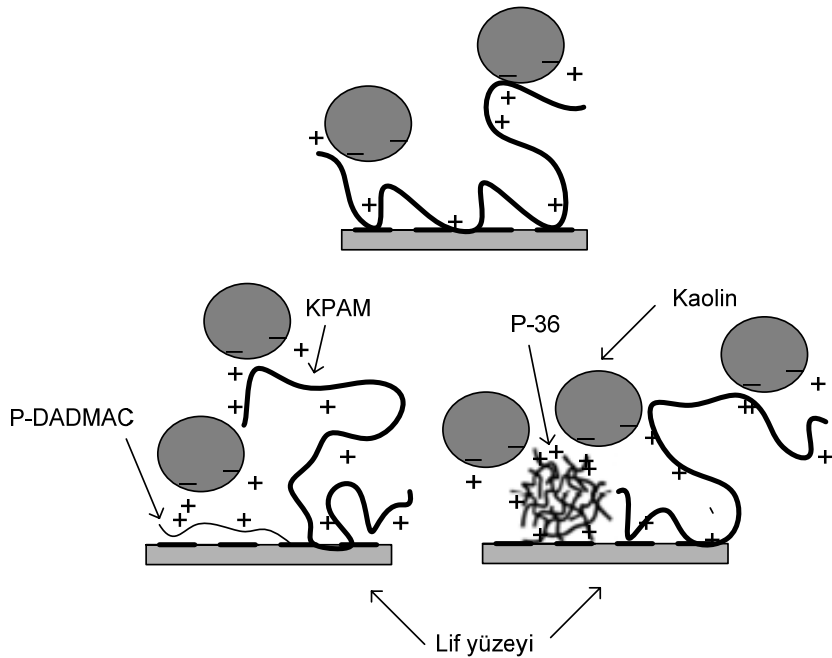
Bulgular bölümündeki Şekil 39 ve 40 incelendiğinde, P-DADMAC'ın P-36 ya göre tüm ilave konsantrasyonlarında daha fazla kaolin tutunumuna neden olduğu görülmektedir. Deneylerde katyonik polimer ilavesiyle elde edilen izoelektrik noktası esas alınmıştır. Bu konsantrasyonlarda polimerlerin süspansiyona verdiği yük miktarı hesaplandığında (Yük ($\mu\text{eq/l}$)=Polimerin yük yoğunluğu (meq/g) x polimer konsantrasyonu (mg/l) x 10^{-3}) her iki polimer için yaklaşık 9.8 $\mu\text{eq/l}$ değeri hesaplanmaktadır. Adsorplanan polimer yükü her iki polimer türü için aynı olmasından dolayı polimerlerin yüzeyde oluşturduğu konformasyonları önem kazanmaktadır.

P-DADMAC/APAM sisteminin P-36/APAM sisteminden daha etkili olmasının nedenleri farklı şekillerde açıklanabilir. İzoelektrik noktasındaki ve sistemin negatif bölgelerindeki polimer konsantrasyonlarında lif ve kaolin partikülleri üzerinde polimerin oluşturduğu pozitif bölgeler olduğu kadar üzerleri kapanmamış negatif bölgeler de bulunmaktadır. Bu negatif yüklü bölgelerin, ikinci bileşen APAM'a itici etki göstermesi nedeniyle APAM katyonik polimerik yüzey üzerine 1/1 eşleşmeden çok dışarıya uzanmış kuyruk ve halka formasyonları meydana getirecektir. Polimerin süspansiyon içerisine uzanan kısımlarındaki anyonik yük miktarı bu sistemlerin performansında belirleyici bir etmendir.



Şekil 79. P-DADMAC/APAM ve P-36/APAM çift bileşenli tutundurucu sistemleri

P-DADMAC lif ve kaolin yüzeyinde düz bir şekilde yatarken P-36 daha önce belirtildiği gibi üç boyutlu bir formasyon meydana getirir. Bu nedenle, P-36 daha fazla noktadan APAM tutacağı için etkili negatif yükte azalma meydana gelecektir. Bu duruma paralel olarak APAM, P-36'nın süspansiyona doğru uzanan bölgelerinde daha fazla "tren" olarak adlandırılan yapıyı oluşturmuş ve tutunumda etkili olan "halka ve kuyruk" oluşumları azalmıştır. Bu mekanizma Şekil 79' da şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 80. P-DADMAC/KPAM ve P-36/KPAM çift bileşenli tutundurucu sistemleri

İki pozitif yüklü polimerden oluşan P-36/KPAM ve P-DADMAC/KPAM sistemlerinin de performansı incelenmiş (Şekil 41) ve sonuçlar değerlendirildiğinde bu sistemde kullanılan her üç polimerin tek başına kullanıldığı mekanizmadan daha fazla kaolin partikülü liflere tutundurulduğu belirlenmiştir. Yüksek KPAM konsantrasyonlarında KPAM'in baskın rolü nedeniyle adsorplanan kaolin miktarları bakımından her iki sistem arasında belirgin bir fark bulunmamıştır. Düşük KPAM konsantrasyonunda ise P-36/KPAM sisteminin performansının daha iyi olduğu tespit edilmiştir.

Bu sistemin işleyiş mekanizması ilk bileşenin lif ve kaolin partikülleri yüzeyinde pozitif bölgeler oluşturması ve sonra ikinci katyonik polimerin yüzey üzerinde kalan negatif bölgelere adsorplanmasına dayanmaktadır. Böylece ikinci bileşenin süspansiyon dışına uzanmış kısımlarının oranı daha fazla olmaktadır. P-36'nın daha önce belirtilen yüzeyde kalın tabaka oluşturma özelliği P-36/KPAM sisteminin daha iyi performans göstermesine neden olur. Bu mekanizma Şekil 80' de şematik olarak gösterilmiştir.

4.3. Polimerlerin Lif-Kaolin Süspansiyonunun Drenajına Etkisi

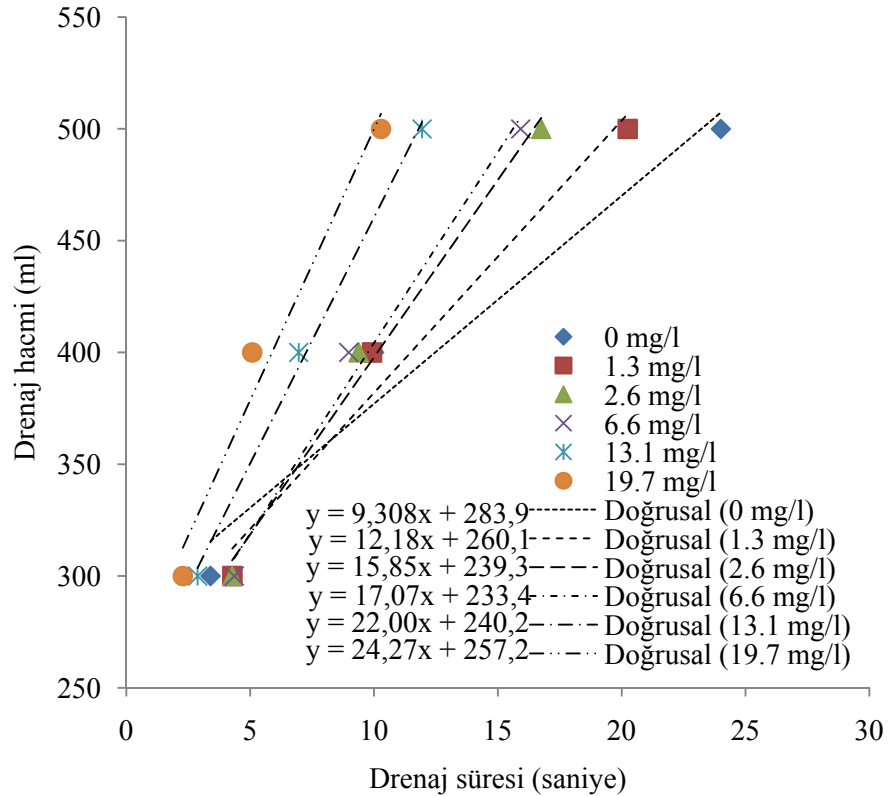
Katyonik polimerlerin hamur süspansiyonuna ilavesi kağıdı oluşturan ancak boyutu formasyonun meydana geldiği elek gözeneginden küçük olan maddelerin tutunmasını sağlarken aynı zamanda hamur süspansiyonunun daha hızlı süzülmesini de sağlamaktadır. Böylece kağıt makinesinin üretim hızı artarken safihanın içerdiği su miktarını azaltmak için tüketilen enerji de azalmaktadır (Chi vd., 2006).

Hamur süspansiyonuna ilave edilen polimerin yüzey yüklerinin izoelektrik noktası öncesinde ilave edilen konsantrasyonlarında partiküllerin polaritesinin azaltılması ve yüzeye adsorplanan polimerlerin ve bu sayede partiküllerin birbirine daha fazla yaklaşmasıyla yüzeye adsorplanan suyun uzaklaşması drenajı artırmaktadır. Bununla birlikte, polimerlerin spesifik yüzeyi çok fazla olan kırıntı materyalleri ve dolgu maddelerini kümelemesi ve daha büyük boyuta sahip liflere tutundurması ile safihanın daha fazla gözenek içerecek şekilde oluşmasını sağlamaktadır.

Dispersiyon polimerizasyonu ile hazırlanan üç farklı polimerin ve kağıt endüstrisinde yaygın olarak kullanılan P-DADMAC ve KPAM'ın farklı konsantrasyonlarda lif-kaolin süspansiyonuna ilave edilmesi ile süspansiyonun drenaj süresi, 500 ml drenaj hacmi için gereken süre ve süspansiyonun serbestlik derecesi incelenmiş ve bu parametreler ile polimerlerin drenaj üzerindeki performansları etkili şekilde değerlendirilmiştir. Bulgular

bölümündeki (3.3.1) Şekil 42-45 incelendiğinde P-31'in P-36, P-15 ve P-DADMAC' a göre drenajda daha fazla iyileşme sağladığı belirlenmiştir. Şekil 46' da ise KPAM'ın drenaj üzerine çok şiddetli etki ettiği tespit edilmiştir.

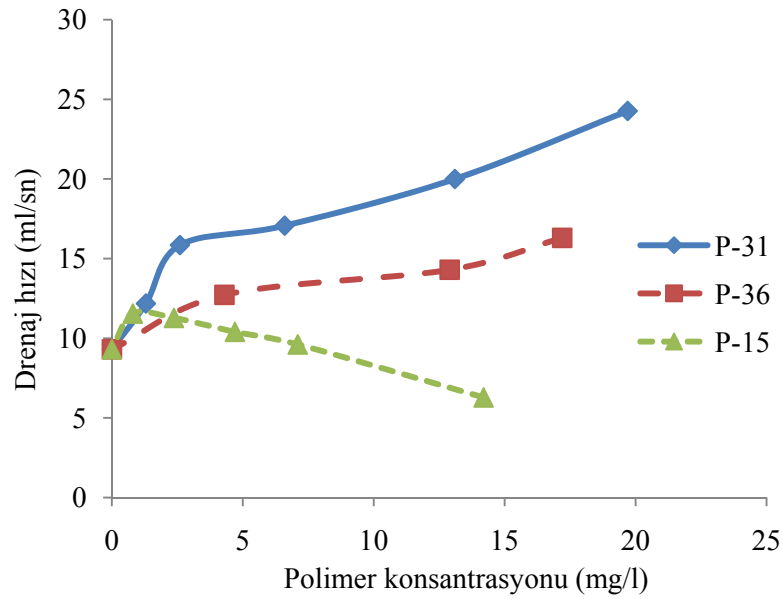
Bununla birlikte polimerlerin performanslarını daha açık incelemek için polimerin sağladığı drenaj hızları belirlenmiştir. Bu maksatla, Şekil 81' de gösterildiği gibi polimerlerin ilavesiyle gerçekleşen drenaj hacminin zamana bağlı değişimini gösteren şekillerdeki grafiklere % 95 ($R^2 > 0,95$) güvenilirlik derecesinin üstünde doğrusal fonksiyonlar uyarlanmıştır. Bu fonksiyonların birinci dereceden zamana bağlı türevi alınarak ($\frac{dy}{dx}$) drenaj hızı (ml/sn) belirlenmiştir.



Şekil 81. P-31 ilavesiyle lif-kaolin süspansiyonunun zamanın bir fonksiyonu olarak drenaj hacmi ve grafiklere doğrusal fonksiyonların uydurulması.

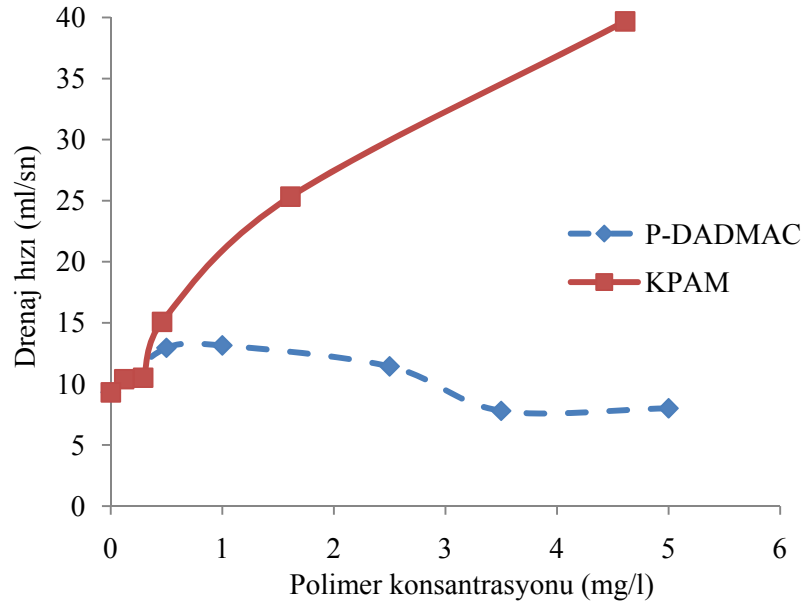
Polimerleri sağladığı drenaj hızı her ilave konsantrasyonu için yukarıda açıklandığı gibi belirlenmiş ve değerler Şekil 82 ve 83' te verilmiştir. Şekiller incelendiğinde P-31 ve P-36'nın artan polimer konsantrasyonu ile beraber süspansiyonun drenaj hızını artırdığı

görülmektedir. Yine benzer bir durum, KPAM ilave edilen süspansiyonlar içinde görülmektedir. Artan KPAM konsantrasyonu süspansiyonun drenaj hızını artırmıştır. Bu durum, belirtilen polimerlerin yüksek konsantrasyonda daha fazla lifsel kırıntıları ve dolgu maddelerini kümelemesi ve bu kümelerin liflere tutundurulmasıyla birlikte ıslak safihanın yapısının daha fazla gözenekli yapıya sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmelidir. Safihanın daha fazla gözenekli yapıya sahip olması ve bu gözeneklerin yapısının büyümesi drenaj sırasında suyun bu gözeneklerden hızla uzaklaşmasını sağlayacaktır.



Şekil 82. P-31, P-36 ve P-15 ilavesiyle gerçekleşen lif-kaolin süspansiyon drenaj hızı

Diğer taraftan, P-15 ve P-DADMAC'ın ilave edildiği hamur süspansiyonlarının drenaj hızı değişimi daha farklı şekilde gerçekleştiği açıkça görülmektedir. Bu polimerlerin düşük konsantrasyonda ilaveleri drenaj hızında azda olsa bir artış sağladığı ancak artan konsantrasyonla beraber bu durumun değişerek drenaj hızının azaldığı görülmektedir. Bu, polimerlerin ilavesinin ardından süspansiyonun serbestlik derecesinin de artan konsantrasyonla artması, safiha yapısının daha az gözenekli yapıda olması ve/veya eleğin bağımsız kümelerce tıkanmasından kaynaklanabilir. Bağımsız kümeler suyun aktığı kanallarda suyu takip ederler ve elek tarafından başlayarak safiha içerisinde gözeneklerin tıkanmasına neden olabilir.



Şekil 83. P-DADMAC ve KPAM ilavesiyle gerçekleşen lif-kaolin süspansiyon drenaj hızı

4.3.1. Drenaj Testlerinde Gerçekleşen Tutunmanın Değerlendirilmesi

Drenaj üzerine etkileri incelenen polimerlerin aynı zamanda bu testler sırasında tutundurucu performansları da incelenmiştir. Bu amaçla, Bulgular bölümünde (3.3.1.1.) drenaj suyunun nispi bulanıklılığında ve streaming potansiyelindeki değişim belirlenmiştir. Bu verilerden oluşan Şekil 49-53 incelendiğinde en yüksek nispi bulanıklılık değişimini KPAM'ın verdiği, diğer polimerlerin de sağladığı nispi bulanıklılık değişimine göre P-31>P-36>P-15>P-DADMAC olarak sıralandığı görülmektedir.

KPAM yüksek molekül ağırlığı ve dolayısıyla uzun molekül zinciri nedeniyle süspansiyonlar içerisindeki maddeler arasında köprüler meydana getirerek bir kümeleme sağlamaktadır. Şekil 53' te streaming potansiyel değeri dikkate alındığında kümelenmenin lif-kaolin süspansiyonunun oldukça yüksek negatif yüzey yükü içerdiği düşük polimer konsantrasyonlarında gerçekleştiği açıkça görülmektedir. Bu durum KPAM'ın "köprü oluşumu" ile sağladığı tutundurucu mekanizmaya da uymaktadır.

P-31 ve P-36 polimerleri drenaj hızlarındaki aynı trendi gösterdikleri için birlikte değerlendirilmeleri uygun olacaktır. Bu iki polimerin ilavesinde süspansiyonda izoelektrik noktadan çok önce tutunmanın başlaması tek başına düşünüldüğünde bu polimerlerin KPAM gibi sadece köprü oluşturarak tutundurma sağladığı yanılıgına neden olur. Lif üzerine kaolin adsorpsiyonunun incelendiği verilerle molekül ağırlık dağılımları dikkate

alındığında, bu polimerlerin “yama oluşumu” mekanizması temel olmak kaydıyla lifsel kırıntı ve dolgu maddesi tutunumu sağladığı ancak, bu durumun polimerlerin yüksek molekül ağırlıklı fraksiyona sahip olmaları nedeniyle biraz farklı olduğu sonucuna varılmaktadır. 1.000 KDa üzerinde molekül ağırlığına sahip bu polimerler aynı zamanda süspansiyon bileşenleri arasında köprü oluşumuna da neden olabilmektedir.

P-15 ilave edilmesi P-DADAMAC’ a göre daha fazla nispi bulanıklılık değişimine neden olduğu Şekil 51 ve 52’ den görülmektedir. Bu durum P-15’in molekül içi çapraz bağlanmadan dolayı üç boyutlu olması ve bu sayede daha iyi kümeleme sağlamasından kaynaklanmıştır. Bununla birlikte, yüksek polimer konsantrasyonunda nispi bulanıklılıkta bir değişim olmaması drenaj hızındaki düşüş dikkate alındığında safiha gözenekliliğindeki azalma ya da elek tıkanması nedeniyle mekanik bir filtrasyonun meydana geldiğinin bir göstergesi olabilir. Bu nedenle bulanıklılık oluşturan kırıntı materyal ve dolgu maddesinin drenaj suyuna geçmesi engellenmiş olabilir. Diğer taraftan, polimerlerin sağladığı kaolin adsorpsiyonuna ait veriler de değerlendirildiğinde kaolin satabilizasyonunu engelleyebilecek başka bir neden olabileceği de göz önünde tutulmalıdır.

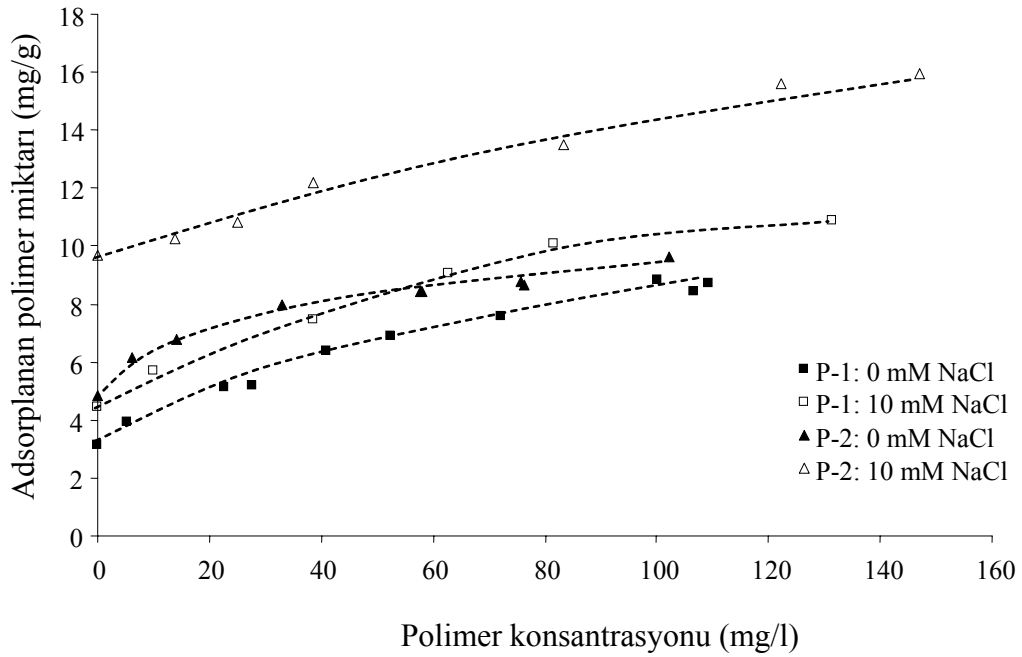
4.4. Lifler Üzerine Çözünmüş ve Koloidal Maddelerin (ÇKM) Tutunması

Laboratuvar koşullarında TMH’den sıcak su ekstraksiyonu ile elde edilen ÇKM fraksiyonu, kağıt üretim sisteminde oluşan ÇKM’yi temsil edecek şekilde hazırlanmıştır. Bu maddeleri içeren lif süspansiyonundan polimer ilavesiyle liflere tutundurulmuş uzaklaştırılması için dispersiyon polimerizasyonu ile sentezlenen iki farklı özellikteki çapraz bağlı katyonik polimerlerin etkililikleri araştırılmıştır.

Bölüm 3.4.1.’deki Şekil 54’ te görüldüğü gibi, P-1’ in düşük konsantrasyonlarda lif-ÇKM süspansiyonuna ilavesinde nispi bulanıklılıkta azda olsa bir artış gözlenmiştir. Bu artış süspansiyon içerisinde oluşan polimer-ÇKM kompleksi şeklindeki partiküller nedeniyle gerçekleşmiştir. Oluşan bu kompleksler Şekil 54’ deki zeta potansiyeli eğrisinden görüldüğü üzere, negatif yüzey yüküne sahiptir. Benzer sonuç konuyla ilgili yapılan araştırmalarda da bulunmuştur (Wagberg ve Odberg, 1991; Wagberg ve Asell, 1995). Düşük polimer konsantrasyonlarındaki bu düşüş P-2’ de gözlenmemiştir.

Başlangıçta oluşan negatif yüzey yüklü polimer-ÇKM kompleksleri daha yüksek polimer konsantrasyonlarında liflere tutunmaya başlayarak nispi bulanıklılıkta düşmeye neden olmuştur. Bölüm 3.4.1.’deki Şekil 54’ te değerler incelendiğinde, maksimum nispi

bulanıklılık düşüşü için gerekli olan P-1 konsantrasyonu P-2 ile karşılaştırıldığında daha düşüktür. Bununla birlikte, ÇKM'nin uzaklaştırması için yani nispi bulanıklılığın değişmesi için polimer konsantrasyonu aralığı P-1 için daha düşüktür. Belirtilen hususlar, P-1'in daha yüksek yük yoğunluğuna sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 84'te gösterilen doygunluk noktasında lifler üzerine adsorbe olan polimer miktarları da P-1' in daha düşük dozlarda etkili olmasını açıklamaktadır. Şekilden görüldüğü üzere, P-1 hem deiyonize su içerisinde hem de 10 mM NaCl içerisinde P-2 ile kıyaslandığında daha düşük doygunluk adsorpsiyonuna sahiptir. Ancak adsorplanan yük bakımından iki polimerde aynı özellik göstermektedir. Bu her iki polimerin lif dış yüzeyinde bulunan negatif yüke sahip noktalara adsorplandığı anlamını taşımaktadır. Her iki polimerinde sahip olduğu molekül ağırlığı liflerin gözeneklerinden geçişi engellemektedir. Horwarth vd. (2006) yaptıkları çalışmada 140 kDa molekül ağırlığına sahip poli-DADMAC'ın sadece lif yüzeyine adsorplandığı yönündeki tespitleri bu sonucu desteklemektedir.



Şekil 84. Polimer adsorpsiyon izotermi (pH 6)

ÇKM partiküllerinin negatif zeta potansiyeli değerinde lifler üzerine tutunmaya başlaması ve ayrıca süspansiyonun zeta potansiyel değeri pozitif olur olmaz stabilizasyonun tekrar gerçekleşmesi P-1 ve P-2 için “bölgesel yama oluşumu” ile gerçekleştirilen kümelenme mekanizmasının söz konusu olduğunu göstermektedir

(Gregory 1973; Kasper 1971). Bu mekanizmada, zıt yüke sahip partiküller üzerinde bölgesel polimer tabakaları meydana gelir ve bu tabakalar diğer partikül üzerinde polimer adsorplanmamış zıt yüklü bölge ile oluşan etkileşime dayanmaktadır (Eklund ve Lindström, 1991; Norell vd., 1999).

ÇKM-lif süspansiyonu içerisinde elektrolit (10 mM NaCl) bulunması durumunda her iki polimerinde performansı artmıştır. Na^+ ve Cl^- iyonları aynı yüke sahip partiküller arası itme kuvvetini azaltarak bir birlerine daha fazla yaklaşmasını sağlar. Bu da polimer ile etkileşime giren partikül sayısını artırır. Bununla birlikte bu iyonlar polimer ve lif ve/veya ÇKM arasındaki çekim kuvvetini de azaltmaktadır. Ancak bu etkinin daha az olduğu Şekil 55' den görülmektedir. Bununla birlikte, elektrolit ilavesi elektrostatik çift tabaka kalınlığında (κ^{-1}) azalma meydana getirmektedir. Böylece yüzey üzerindeki yükler arasındaki mesafe (d) κ^{-1} ' den daha büyük hale gelir. Sonuçta polimer yükü ile yüzey yükü arasındaki stokiyometri 1:1 den sapar ve süspansiyon içerisindeki partiküllerle etkileşime girebilecek polimer tabakasının dış tarafında daha fazla eşlenmemiş yük oluşur.

4.4.1. Çözünmüş ve Koloidal Maddelerin Polimer İlavesiyle Kümelmesi

P-1 ve P-2' nin ÇKM partiküllerini kümeleme performansı, hem ÇKM-ÇKM kümelene mekanizmasını hem de liflerin ÇKM uzaklaştırmadaki etkinliğini incelemek üzere çalışılmıştır. Polimerlerin lif içermeyen ÇKM süspansiyonuna ilavesi ile oluşan partikül (küme) boyutunda ve zeta potansiyelindeki değişim incelendiğinde P-1' in yüksek yük yoğunluğuna sahip olması nedeniyle daha düşük konsantrasyonlarda maksimum boyut değişimine neden olduğu bulunmuştur (Şekil 56). Maksimum boyut değişiminin 0 mV zeta potansiyelinde gerçekleşmesi ve sistemin tekrar pozitif yüke sahip olur olmaz tekrar stabilize olması ÇKM kümelene mekanizmasının “yük nötralizasyonu” ile gerçekleştiğinin göstergesidir.

Diğer taraftan 10 mM NaCl içeren ÇKM süspansiyonunda yapılan çalışmada maksimum boyut değişimi için gereken polimer konsantrasyonunun azaldığı görülmektedir. Dikkat çekici husus, boyut değişiminin negatif zeta potansiyeli değerinde başlamasıdır. Bu olay kümelene mekanizmasının elektrolit ilavesiyle yük nötralizasyonundan “bölgesel yama oluşumu” ile gerçekleşen kümelene döndüğünü göstermektedir.

Bununla birlikte, bölüm 3.4.2.'deki Şekil 56 ve 57 incelendiğinde düşük yük yoğunluğu ve molekül ağırlığına sahip P-2' nin daha büyük çaplı kümelenme meydana getirdiği gözlenmektedir. Benzer sonuç çöktürülmüş kalsiyum karbonatın katyonik polimerik mikropartikülün kullanımı ile kümelenmesinde de tespit edilmiştir (Ono ve Deng, 1997).

4.4.2. Polimerlerin ve ÇKM'nin SiO₂ Model Yüzeyine Adsorpsiyonu

QCM-D ile gerçekleştirilen çalışmalar SiO₂ yüzeyinde oluşan P-1 tabakası üzerine P-2' ye kıyasla daha fazla miktarda ÇKM adsorpladığını göstermiştir. Tablo 17' de (Bölüm 3.4.3.) hem polimer adsorpsiyonu hem de polimer tabakası üzerine gerçekleşen ÇKM adsorpsiyonu ile elde edilen Δf , ΔD ve Δm değerleri verilmiştir. Tablodan görüldüğü üzere, P-1 ve P-2' nin kristal yüzeyine adsorpsiyonu ile yaklaşık olarak aynı değerler elde edilmiştir. Ancak P-1 tabakasının üzerine gerçekleşen ÇKM adsorpsiyonu ile elde edilen Δf , ΔD ve Δm değerleri P-2'ye kıyasla daha yüksektir.

Adsorplanan polimer tabakasının yoğunluğu 1 g/cm³ kabul edilerek P-1 ve P-2'nin oluşturduğu tabaka kalınlığı 2,7 nm olarak hesaplanmıştır. SiO₂ yüzeyinde oluşan polimer tabakası kalınlığının her iki polimer için aynı olması adsorplanan ÇKM miktarını polimerlerin tabakadaki yük miktarlarını etkilediğini ortaya çıkarmaktadır. SiO₂ üzerine adsorplanan polimer miktarlarının yük miktarına çevrilmesi ile P-1 ve P-2 tabakalarının yük yoğunlukları 3,13 ve 1,67 $\mu\text{eq}/\text{m}^2$ olarak hesaplanmıştır. Neticede, P-1 tabakasının içerdiği yüksek yük miktarı daha fazla ÇKM' nin adsorplanmasına neden olmuştur.

Tablo 22. 15 MHz frekansta polimer ve ÇKM adsorpsiyonu ile elde edilen Δf , ΔD Δm değerleri (Wagberg v.d., 2007).

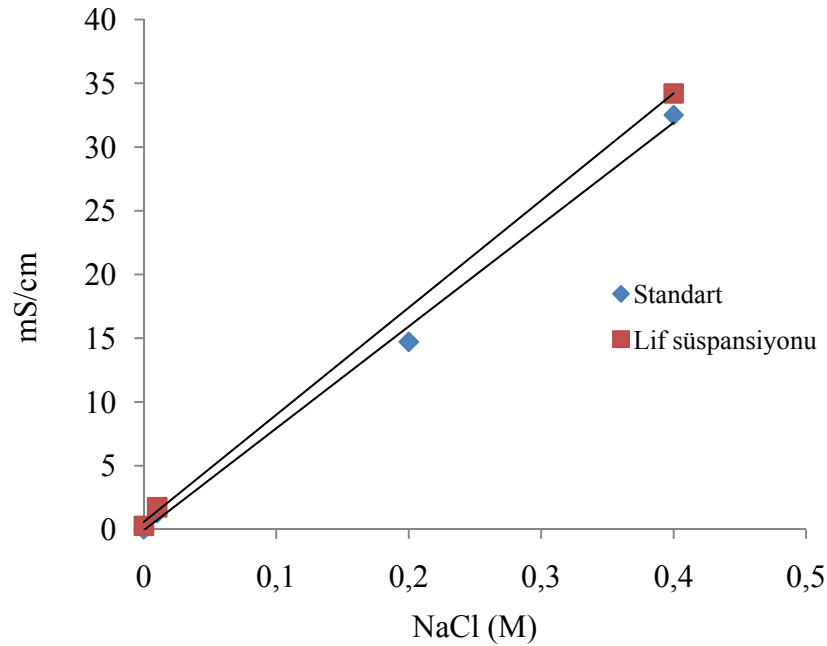
Polimer	Δf (Polimer) Hz	ΔD (Polimer) 10 ⁻⁶	Δm (Polimer) mg/m ²	Δf (ÇKM) Hz	ΔD (ÇKM) 10 ⁻⁶	Δm (ÇKM) mg/m ²
P-DADMAC	-9,3	0,4	0,6	-68,5	2,9	4,1

Bununla birlikte, elde edilen bu değerler Wagberg ve arkadaşları (2007) tarafından yapılan çalışmalarda elde edilen verilerle (Tablo 22) karşılaştırıldığında çapraz bağlı polimerlerin lineer polimer olan P-DADMAC'tan daha fazla ÇKM adsorpladığı

belirlenmiştir. Bu çalışmada adsorplanan P-DADMAC kalınlığının 0,6 nm olduğu belirtilmiş olup bu değer P-1 den yaklaşık 5 kat daha azdır. Bu değerlendirme yüzeye madde adsorpsiyonunda polimerik tabakanın kalınlığının önemini ortaya koymaktadır.

4.5. Beyaz-Su Sistem Kapalıllığının PCC Tutunumuna Etkisinin İrdelenmesi

Son yıllarda farklı nedenlerle ortaya çıkan kağıt fabrikalarındaki beyaz-su sistemini kapalı hale getirerek daha az taze su kullanma eğilimi, üretimde birçok farklı sakıncalar doğurmaktadır. Bu sakıncalardan birisi de lif süspansiyonu içerisindeki kırıntı materyal (kırıntı lif ve dolgu maddesi) tutunumunun beyaz suyun kirlilik oranının artmasıyla azalmasıdır. Bu bölümde peroksitle ağartılmış taş mekanik hamurun kağıt üretiminde ortaya çıkabilecek kirlilik yükü farklı derecelerde oluşturulmuştur. Bu çerçevede yüksek parlaklığa sahip mekanik hamur orijinli kağıtların PCC kullanımı ile üretilmesini destekleyici çalışma hedeflenmiştir.



Şekil 85. Lif süspansiyonunun sahip olduğu iletkenlik değerleri ile buna karşılık gelen NaCl standart çözeltilerin iletkenliği.

Kağıt üretim sisteminde, esas olarak suyun iletkenliğini artırıcı elektrolit miktarı ve hamur üretiminde oluşan ve sistemde biriken ÇKM miktarı dikkate alınarak üç farklı

beyaz-su sistemi oluşturulmuştur. Tablo 18’de bu sistemlere ait lif süspansiyonunun sahip olduğu iletkenlik ve yük miktarları verilmiştir. Tabloda görüldüğü üzere lif süspansiyonunun sahip olduğu iletkenlik ve yük yoğunluğu değerleri kademeli olarak artırılmıştır. Şekil 85’te süspansiyona ilave edilen NaCl konsantrasyonuna karşılık gelen lif süspansiyonunun iletkenlik değeri ile NaCl standart çözeltilerinin iletkenlik değerleri verilmiştir. Bu şekilde, lif süspansiyonunun NaCl ilavesi ile gerçekleşen iletkenlik değerinin standart değerlerden yüksek olduğu açıkça görülmektedir. Bu durum, mekanik hamur içerisinde bulunan ve ağartma işleminde yapısı değişen çözülmüş durumda olan materyalden ve ağartma işlemi sırasında ilave edilen kimyasallardan (EDTA, Mg₂SO₄, sodyum silikat ve NaOH) ileri gelmektedir.

Bölüm 3.5.’teki Şekil 59(a), 60(a) ve 61(a)’dan görüldüğü üzere lif süspansiyonunun içerisindeki ÇKM ve NaCl konsantrasyonunun artmasıyla başka bir ifadeyle beyaz-su sistem kapalılığının artması ile deneylerde kullanılan her üç polimer için PCC tutunumunun azaldığı görülmektedir. Bu durum, polimerlerin etkili şekilde çalışmadığının göstergesidir. Tutundurucu olarak kullanılan katyonik polimerin hem süspansiyon içerisindeki serbest yapısı hem de adsorplandığı yüzeydeki konformasyonel değişimine ilaveten sahip oldukları yük yoğunluğundaki değişim performanslarını etkilemektedir. Lif süspansiyonunda bulunan ÇKM içerisindeki negatif yüke sahip materyallerin (ksilanlar, ekstraktif maddeler, ligninler, sodyum silikat gibi) polimer üzerindeki pozitif yükleri tüketerek polimerlerin daha az oranda lif ve PCC ile birleşmesine neden olduğu yapılan bazı çalışmalarda belirtilmiştir (Ahrabi vd, 1986; Alince 1987; Linhort v.d. 1987). Bu maddelerin konsantrasyonu beyaz su sistem kapalılık derecesinin artmasıyla yükselmiş ve böylece PCC tutunumunda daha ciddi azalmalara neden olmuştur.

ÇKM’ nin belirtilen bu olumsuz etkisine ilaveten süspansiyon içerisindeki elektrolit miktarı da polimer performansına etki etmiştir. Na⁺ ve Cl⁻ iyonları, süspansiyon içerisindeki polimerin pozitif yükü ile lif ve PCC nin negatif yükü arasında oluşacak çekim kuvvetini azaltmıştır. Bu etki, iyonların zıt yüklü bölgeler üzerine gelerek kapatmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, polimerlerin pozitif yüklerinin zıt yüklü iyonlarla kapatılması özellikle doğrusal ve az miktarda da sentezlenen polimerlerin yumaklaşmasına neden olur. Böylece, adsorplandıkları yüzeyde kapladıkları alan azalır ve polimerin performansını düşürür. Buna ilaveten elektrolit ilavesinin sistemde yaratacağı olumlu etkilerde mevcuttur. Elektrolit ilavesiyle zıt yüklü materyal arasındaki itme kuvvetleri de aynı etkiyle azalır. Ayrıca elektrostatik çift tabaka kalınlığı (1/κ) düşmüştür. Denklem 2 kullanılarak

süspansiyonun üç sistem kapalılığı için $1/\kappa$ değeri hesaplandığında 1. sistem kapalılığı için $<1\mu\text{m}$, 2. sistem kapalılığı için $<3,04\text{ nm}$ ve 3. sistem kapalılığı için ise $<0,48\text{ nm}$ olarak hesaplanmıştır. Bu etki, zıt yüklü materyallerin birbirine daha fazla yaklaşacağı anlamına gelmektedir.

Üç polimerin PCC tutunumlarına etkisi incelendiğinde elektrolitlerin sağlayacağı olumlu etkinin ÇKM ve elektrolitlerin oluşturacağı olumsuz etkiler tarafından bastırıldığı görülmektedir. 1 ve 2. sistem kapalılıkları incelendiğinde polimerlerin PCC tutunumunu gerçekleştirdikleri konsantrasyon aralığının 2. sistem kapalılığında arttığı görülmektedir. Bu durum yukarıda açıklandığı gibi polimer yükünün kapatılması ve tüketilmesinden kaynaklanmaktadır. 3. sistem kapalılığında ise polimer konsantrasyon aralığının azaldığı görülmektedir. Bu durum polimer adsorpsiyon özelliklerine ait temel bilgilerin verildiği birinci bölümde Fleer vd. (1993) tarafından hazırlanan Şekil 3'te 4' eğrisi dikkate alındığında açıklanabilir. İyon rekabetinin etkisinin azaldığı ve iyonik olmayan etkileşimin baskın olmaya başladığı durumda polimer adsorpsiyonunun arttığı tespit edilmiştir. Polimer adsorpsiyonunun arttığı bu kapalılık sisteminde, PCC'nin daha düşük polimer konsantrasyonunda tutundurulmaya başlandığı ve daha sonra stabilize edildiği açıktır.

P-4 ve P-53 kıyaslandığında, P-4'ün biraz daha yüksek konsantrasyonda süspansiyonun yükünü izoelektrik noktasına taşıdığı tespit edilmiştir. Bu, P-4'ün yük yoğunluğunun P-53'ten daha düşük olmasından ileri gelmektedir. Polimerin yüksek yük yoğunluğuna sahip olması daha düşük konsantrasyonda daha yüksek miktarda pozitif yük vermesine neden olmaktadır. Benzer şekilde, P-DADMAC'ın yüksek yük yoğunluğu nedeniyle bu polimerin ilavesinde tüm kapalılık sistemlerinde PCC tutunumları diğer iki polimerden daha düşük konsantrasyonlarda gerçekleşmiştir.

Dikkat çekici diğer bir husus ise P-53 her ne kadar P-4' ten daha önce sistem yükünü nötr hale getirirse de 2.ve 3. sistem kapalılıklarında maksimum PCC tutunumu için gerekli polimer konsantrasyonu P-53 için daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, polimerin yük yoğunluğu yanın da molekül ağırlığı ve yapısındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır.

Polimerlerin süspansiyonun yük özelliğine yaptığı etkiyle birlikte sağladıkları tutunma miktarları incelendiğinde, polimerlerin tutundurma mekanizmaları hakkında değerlendirme yapmak mümkün olmaktadır. 1. ve 2. sistem kapalılıkları incelendiğinde her üç polimerinde izoelektrik noktasından önce PCC tutunumunu gerçekleştirmeye başladığı ve daha sonraki konsantrasyonlarda sistemin yavaş yavaş stabilize olduğu görülmektedir.

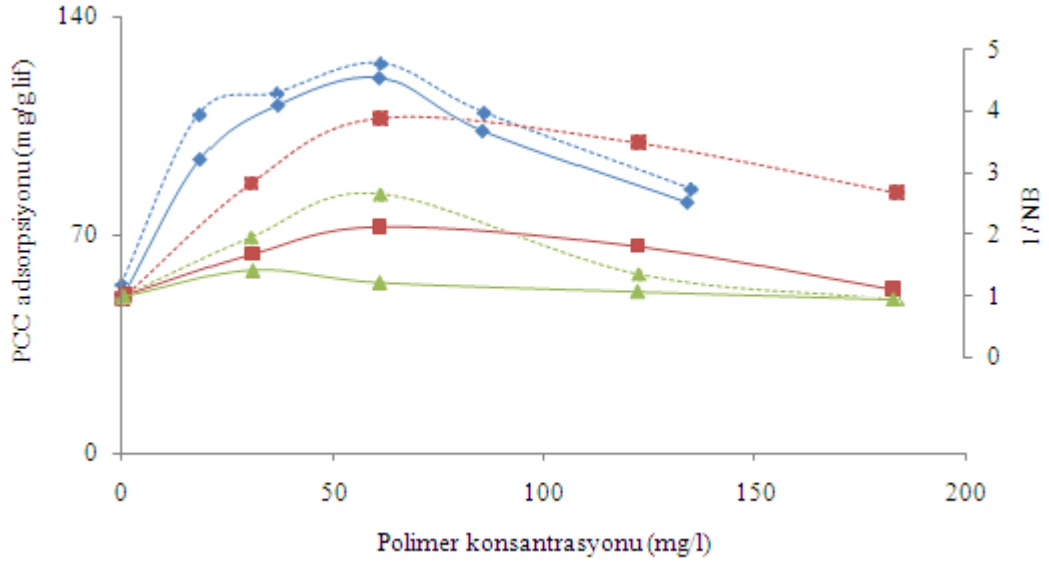
Bu bulgular PCC tutunumunun arkasındaki mekanizmanın “bölgesel yama oluşumu” olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan 3. sistem kapalılığı ise diğer kapalılıklardan oldukça farklı bir seyir izlemiştir. PCC tutunumunun daha dar konsantrasyonda ve izo elektrik noktasına oldukça yakın konsantrasyonda maksimum değere ulaşması tutundurmanın arkasında yük nötralizasyonun olduğu izlenimini vermektedir. Ancak bu kapalılık derecesinde her ne kadar iyonik etkileşim yerini iyonik olmayan etkileşime bıraksada polimer adsorpsiyonundaki artışın bu durumu sağladığı düşünülmektedir. Şekil 65-71’ de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde; P-4 ve P-DADMAC ilavesiyle her üç sistemde de PCC tutunumunun gerçekleştiği, ancak artan kirlilik yükü ile birlikte PCC kümelerinde azalma olduğu görülmektedir.

4.5.1. Sistem Kapalılığının Lifsel Kırıntı ve ÇKM Tutunumuna Etkisinin İrdelenmesi

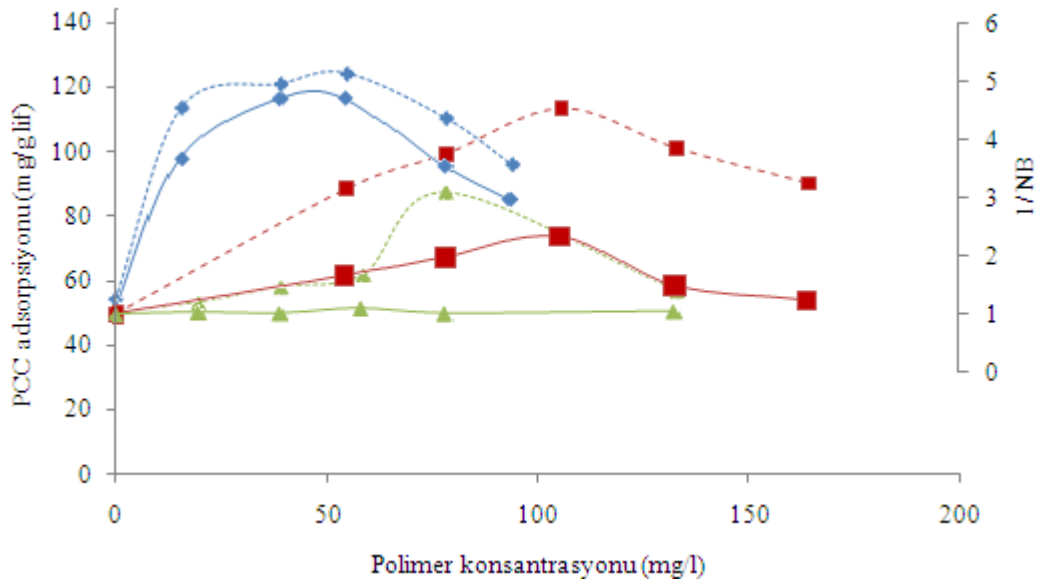
Kağıt üretim sisteminde beyaz su sisteminde oluşabilecek kirliliğin PCC tutunumuna etkisi incelenmiştir. Ancak polimer ilavesiyle lif süspansiyonu içerisinde sadece PCC tutunumu gerçekleşmemiş bunun yanı sıra kırıntı lif ve ÇKM tutunumları da gerçekleşmiştir. Lif süspansiyonunun içerdiği bu bileşenlerin süspansiyonun bulanıklılığına etki ettiği düşünülerek, polimer ilavesiyle süspansiyonun nispi bulanıklılığındaki değişim incelenmiştir. Bu değişim, süspansiyon içerisindeki toplam materyalin tutunumunu göstermektedir. Bölüm 3.5.1.’deki Şekil 62, 63 ve 64 incelendiğinde, PCC tutunumu gibi nispi bulanıklılıktaki değişimin de sistem kapalılığı artışı ile azaldığı görülmektedir. Lif süspansiyonu içerisindeki elekten geçebilecek olan bu materyallerin tutunumu daha önce belirtildiği gibi sistemin iletkenlik ve yük karakteristiklerinden etkilenmiştir.

Lif süspansiyonunun nispi bulanıklığının hesaplandığı transmitans yüzdesi örnek içerisindeki madde miktarını ifade eden adsorbans değeri arasında ters orantılı bir ilişki vardır. Homojen olmayan lif süspansiyonu nedeniyle transmitans değişimine karşılık gelen madde tutunumu belirlenmemiş bunun yerine hesaplanan nispi bulanıklılık (NB) değerleri toplam madde tutunumu ile orantılı olan $1/NB$ değerine çevrilerek PCC tutunumu ile karşılaştırılmıştır. Bu işlem ile sadece iki değer polimer konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi incelenmiş grafiklerin derinliği hakkında değerlendirme yapılmasının uygun olmadığı düşünülmüştür. P-4, P-53 ve P-DADMAC ilavesiyle gerçekleşen $1/NB$

değerindeki ve PCC tutunumundaki değişim Şekil 86-88' de verilmiştir. Bu şekiller, incelendiğinde 1. ve 2. sistem kapalılıklarında tüm polimerler için 1/NB değeri ve PCC tutunumunun polimer ilavesiyle yaklaşık aynı seyri izlediği tespit edilmiştir.

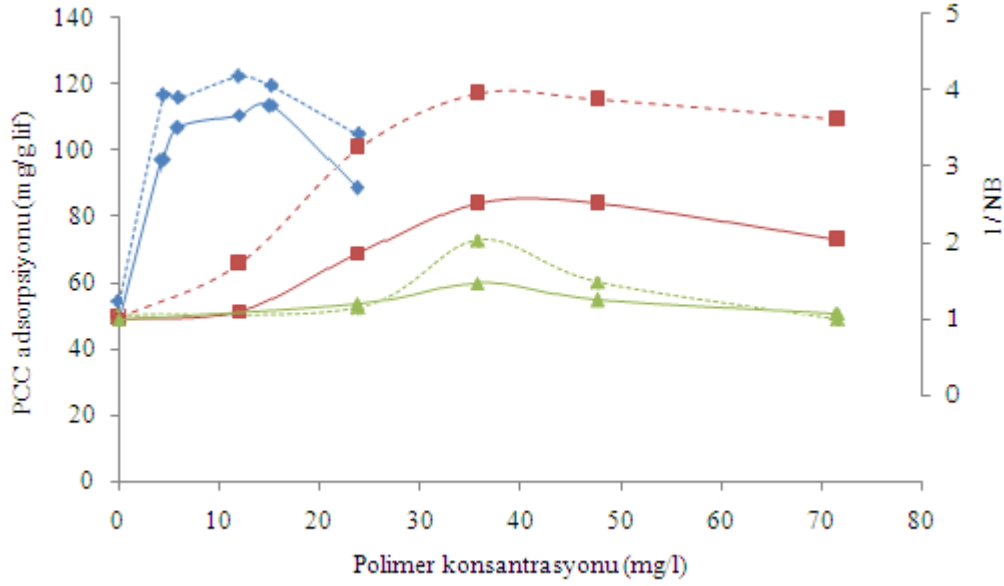


Şekil 86. Lif süspansiyonuna P-4 ilave edilmesi ile gerçekleşen 1/NB değeri ile PCC tutunumundaki değişim. ♦ 1. Sistem kapalılığı, ■ 2. Sistem kapalılığı, ▲ 3. Sistem kapalılığı. Düz çizgi: 1/NB, kesikli çizgi: PCC adsorpsiyonu.



Şekil 87. Lif süspansiyonuna P-53 ilave edilmesi ile gerçekleşen 1/NB değeri ile PCC tutunumundaki değişim. ♦ 1. Sistem kapalılığı, ■ 2. Sistem kapalılığı, ▲ 3. Sistem kapalılığı. Düz çizgi: 1/NB, kesikli çizgi: PCC adsorpsiyonu

Polimerler arasındaki farklılık 3. sistem kapalılığında meydana gelmiştir. Bu kapalılık düzeyinde yapılan çalışmalarda, sentezlenen P-4 ve P-53' ün sağladığı 1/NB değerindeki değişme PCC tutunumundaki değişmeden daha önce meydana geldiği tespit edilmiştir.

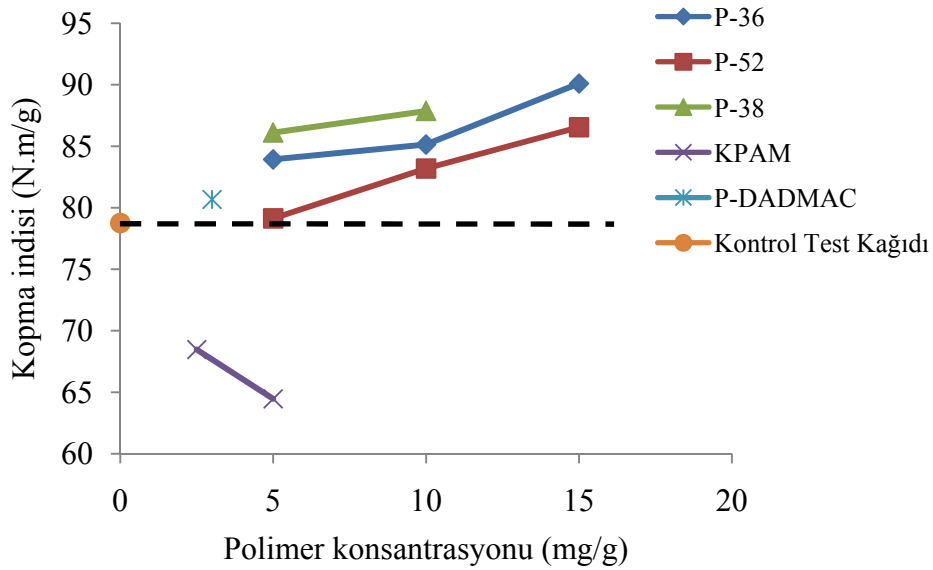


Şekil 88. Lif süspansiyonuna P-DADMAC ilavesiyle gerçekleşen 1/NB değeri ile PCC tutunumundaki değişim. ◆ 1. Sistem kapalılığı, ■ 2. Sistem kapalılığı, ▲ 3. Sistem kapalılığı. Düz çizgi: 1/NB, kesikli çizgi: PCC adsorpsiyonu

Diğer taraftan, bu durumdan çok farklı olarak P-DADMAC ilavesiyle gerçekleşen bu iki değerdeki değişim yaklaşık aynı polimer konsantrasyonunda meydana gelmiştir. Sentezlenen polimerler ile P-DADMAC arasındaki bu fark, P-DADMAC'ın lif süspansiyonunun içerisinde bulunan PCC ve diğer bileşenlerle aynı zamanda etkileşime girdiğini göstermektedir. P-4 ve P-53 ise süspansiyon içerisindeki PCC ye kıyasla daha hızlı olarak ÇKM ve kırıntı lifle etkileşime girmiştir. Polimerler bu maddelerle etkileşime girmelerinde sonra PCC ile etkileşime girmiştir.

4.6. Polimerlerin Kullanımının Üretilen Kağıtların Kuru Sağlamlığında Meydana Getirdiği Değişimin İrdelenmesi

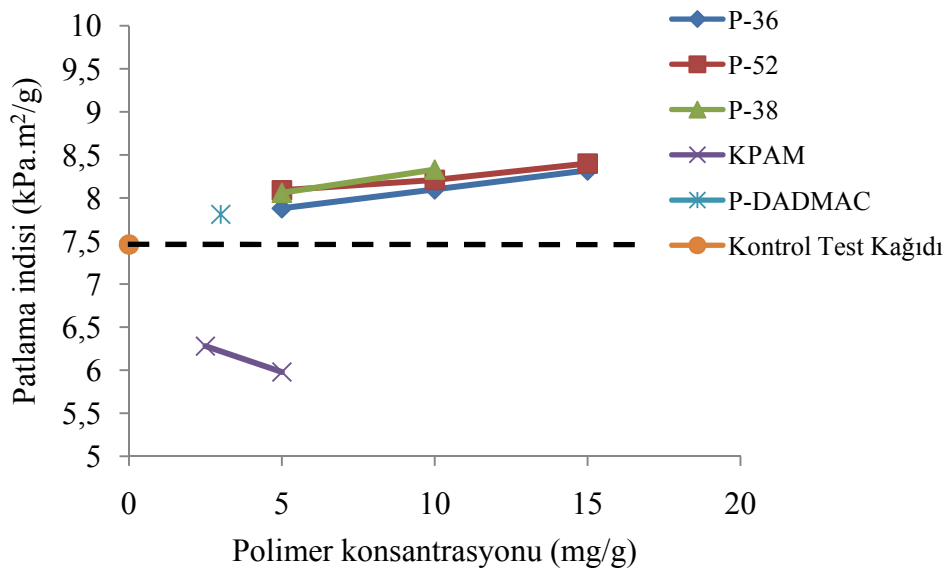
Üretilen üç polimer ile kağıt sanayinde yaygın olarak kullanılan P-DADMAC ve KPAM kağıt direncine etkileri, kağıtlara ait kopma ve patlama indislerinin belirlenmesi ile incelenmiştir. Şekil 89 incelendiğinde P-36, P-38 ve P-52 polimerlerinin artan polimer konsantrasyonu ile birlikte üretilen kağıtların kopma indisi değerinde artışa neden oldukları açık olarak görülmektedir. Hem üretilen polimerler hem de P-DADMAC ilavesi ile üretilen kağıtlar kontrol test kağıdından daha yüksek kopma indisine sahip olduğu belirlenmiştir. Diğer taraftan, KPAM ilavesi ile üretilen kağıtların kopma indisi kontrol test kağıdından oldukça düşük olduğu ve artan polimer konsantrasyonu ile birlikte de azaldığı tespit edilmiştir. Benzer durum, Şekil 90' da verilen patlama indis değerleri incelendiğinde de görülmektedir.



Şekil 89. Test kağıtlarının kopma indisi değerlerinin farklı polimer türü ve konsantrasyonlarına göre değişimi

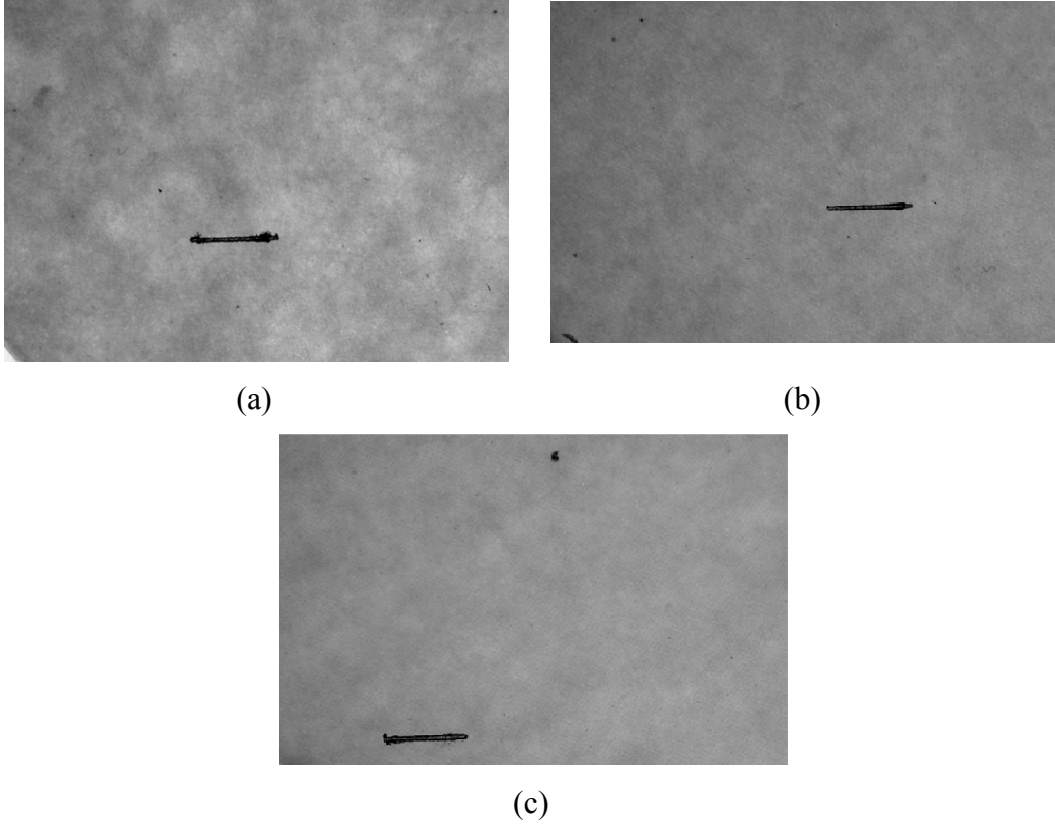
Kağıt içerisinde liflerin esnekliği ve bağ yapma kapasiteleri direnç kazanımı büyük bir paya sahiptir. Deneylerde aynı hamur türü kullanıldığı için lif esnekliğinden ziyade kağıt oluşumunda meydana gelen bağların sayısı kağıt direncine büyük etki yapacağı açıktır. Bu, bir yandan yüksek spesifik yüzey alanına sahip olan kırıntı materyal diğer yandan da

bağlanma grupları içeren sentetik polimer konsantrasyonunun artması ile sağlanabilir. Sentezlenen polimerlerin sağladığı artışın asıl nedeni de budur. Artan polimer konsantrasyonu ile hem kırıntı materyal tutunumu artmış hem de selüloz-selüloz hidrojen bağlarından daha fazla kuvvetli olan amid-selüloz hidrojen bağlarının sayısı artmıştır. Poliakrilamidlerin lif-lif bağlantı noktasında bulunması daha yüksek dirence sahip lif-PAM-lif bağlantılarının oluşmasını ve dolayısıyla da daha sağlam kağıtların üretilmesini sağlamaktadır. P-DADMAC ilavesinin sağladığı direnç artışının kırıntı materyal tutunumundan kaynaklandığı düşünülmektedir.



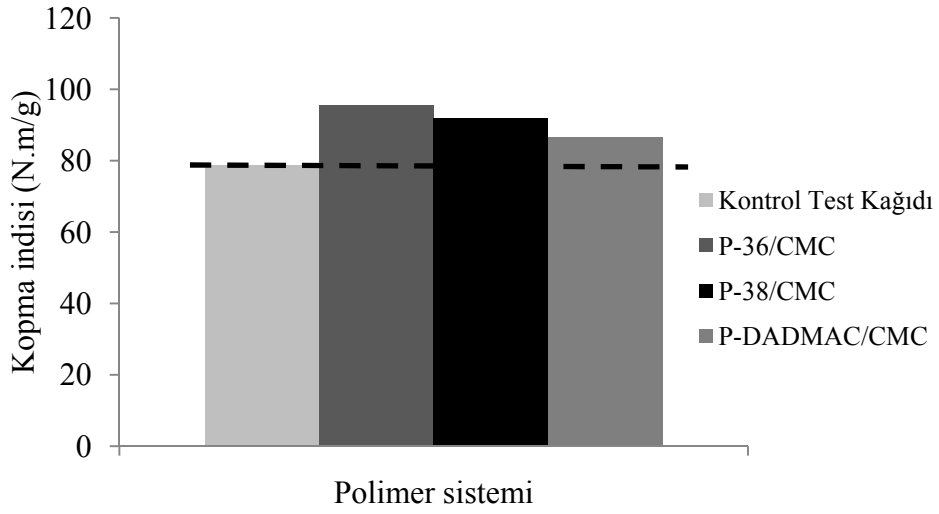
Şekil 90. Test kağıtlarının patlama indisi değerlerinin farklı polimer türü ve konsantrasyonlarına göre değişimi

Kaolin adsorpsiyonu ve drenaj testlerine ait veriler dikkate alındığında KPAM'ın diğer tüm polimerlerden daha fazla kırıntı lif tutundurduğunun düşünülmesi doğru olacaktır. Ancak bu durumun oluşturacağı pozitif etkinin gerçekleşmediği hem Şekil 69 hem de Şekil 70' de açık olarak görülmektedir. Direnç kaybına neden olan etkinin, formasyonda meydana gelen bozukluklardan kaynaklandığı deneylerin yapılışı sırasında gözlenmiştir. KPAM ilavesiyle üretilen kağıtlarda bulutluluk meydana gelmiştir. Bu oluşum ile safiha içerisinde kağıdın gerçek dayanıklılığını yansıtmayan zayıf bölgeler oluşmuştur. Bu durum KPAM ilavesi ile oluşan makro kümelerden meydana gelmiştir. Şekil 91' de KPAM ilavesi ile gerçekleşen formasyon bozuklukları görülmektedir.

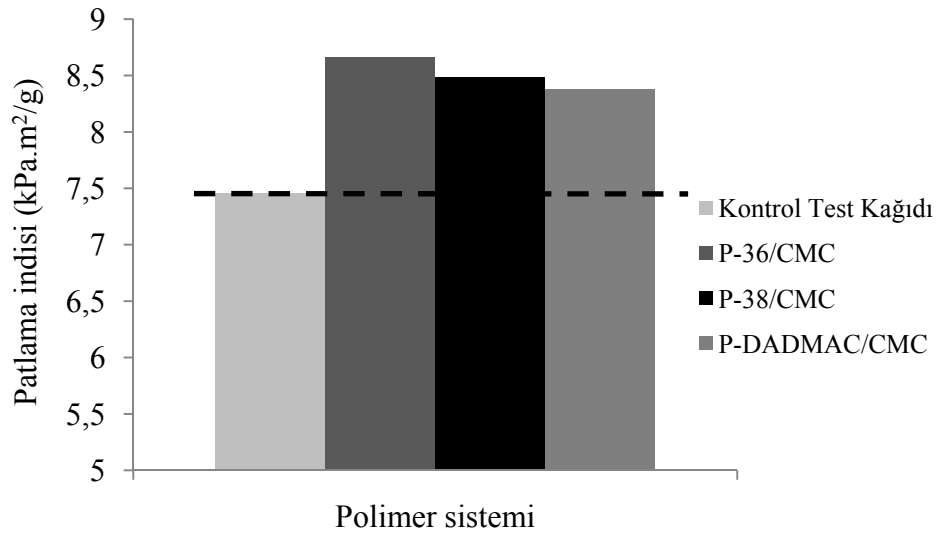


Şekil 91. Formasyon bozuklukları (a) 5 mg/g KPAM (b) 10 mg/g P-36 (c) Kontrol (Resimlerdeki birim çizgi boyutu 1 cm'dir)

P-36, P-38 ve P-DADMAC polimerlerinin CMC ile birlikte kullanıldıkları ikili sistemde sağladıkları direnç kazanımları Şekil 92 ve Şekil 93'te verilmiştir. Şekillerden görüldüğü üzere bu sistemlerde üretilen kağıtlar hem kontrol kağıdından hem de tek bileşenli olarak aynı konsantrasyonlarda kullanıldıkları kağıtlardan daha fazla dirence sahiptir. Katyonik polimer ile lif süspansiyonunun muamelesi, lifler üzerinde katyonik polimer bölgeleri oluştururlar. Böylece, CMC bağlanma noktaları oluşturmuştur. Bu durum bağlanma noktasındaki temas alanının artmasına neden olmuştur. Polimerler arasındaki fark ise adsorpladıkları CMC miktarındaki değişimden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 92. İkili polimer sistemi ile sağlanan kağıtlara ait kopma indisi değerindeki değişim



Şekil 93. İkili polimer sistemi ile sağlanan kağıtlara ait patlama indisi değerindeki değişim

5. SONUÇLAR

ÇBKP'ler üzerine yapılan bu tez, esas olarak bu tür polimerin sentezine yönelik çalışmalar ve kağıt endüstrisinde farklı uygulamalardaki performanslarını belirlemeye yönelik çalışmalar olarak ikiye ayrılmaktadır.

Yapılan sentez çalışmalarında akrilamid ve diallildimetilamonyum klorür monomerlerinden oluşan suda çözülebilir çapraz bağlı ÇBKP 'ler dispersiyon polimerizasyonu yöntemiyle başarıyla hazırlanmıştır. Gerçekleştirilen çalışmalarda stabilizör polimer (PVP), çapraz bağlayıcı (MBA), başlatıcı (AIBN) ve monomer konsantrasyonlarının polimerizasyona ve polimer özelliklerine etkileri araştırılmıştır. Araştırmalar sonucunda:

1. Polimerizasyonlarda, PVP konsantrasyonunun artmasıyla polimerlerin partikül boyutu ve polimerizasyon veriminin yükseldiği belirlenmiştir. Bununla birlikte, %10 monomer konsantrasyonunda PVP konsantrasyonunun artışı polimerlerin molekül ağırlığında azalmaya neden olduğu, ancak, %15 monomer konsantrasyonunda ise molekül ağırlığında önce artış sonra azalma meydana getirdiği tespit edilmiştir. Polimerizasyona çok düşük miktarda PVP ilave edilmesi durumunda, polimerizasyonun homojen şekilde gerçekleşmediği ve kümelenmelerin meydana geldiği belirlenmiştir.

2. MBA ilavesi ile polimer boyutunda ve polimerizasyon veriminde azalma meydana geldiği belirlenmiştir. Diğer taraftan %10 monomer oranında yapılan çalışmalarda ise MBA artışı ile polimer boyutunun ve verimin önce arttığı sonra azaldığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, polimerizasyona fazla miktarda MBA ilavesi polimerizasyonda kümelenmelere neden olduğu gözlenmiştir.

3. AIBN konsantrasyonunun artışı sentezlenen polimerlerin boyutunda ve polimerizasyon veriminde artışa neden olurken, polimerlerin molekül ağırlığında azalmaya neden olduğu tespit edilmiştir.

4. Polimerizasyona ilave edilen monomer konsantrasyonunun artması ile hem polimer boyutunun hem de polimerizasyon veriminin arttığı tespit edilmiştir. Buna ilaveten, artan monomer konsantrasyonunun polimerlerin molekül ağırlığını ve çözünür haldeki boyutunu yükselttiği belirlenmiştir. Monomer oranının çok yükselmesi polimerizasyonda kümelerin oluşumuna neden olduğu gözlenmiştir.

5. Sentezlenen polimerlerin sahip oldukları yük yoğunluklarının pH'ın artması ile arttığı belirlenmiştir. Bu durum amin gruplarının asidik ortamda protonize olmasından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, ^1H NMR ve ATR-FTIR spektralleri ile polimerizasyon sırasında MBA ile oluşan çapraz bağlanmalar kanıtlanmıştır.

Sentezlenen polimerlerden bazılarının ve kağıt endüstrisinde yaygın kullanıma sahip P-DADMAC ve KPAM'in kaolin tutunumundaki, lif-kaolin süspansiyonunun drenajındaki, lifler üzerine ÇKM adsorpsiyonundaki, farklı sistem kapalılıklarında PCC tutunumundaki ve kağıt kuru sağlamlığındaki performansları üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Araştırmalar sonucunda:

1. Sentezlenen polimerlerin P-31, P-36 ve P-52'nin P-DADMAC' tan daha etkili fakat KPAM 'den daha düşük kaolin tutunması sağladığı tespit edilmiştir. P-31 ve P-36 ilavesiyle tutunan kaolin miktarı yaklaşık 200 mg/g lif iken KPAM ilavesiyle tutunan kaolin miktarı yaklaşık 250 mg/g liftir.

2. Tutundurma mekanizmasının sentezlenen polimerler için “bölgesel yama oluşumuna” ilaveten molekül boyutuna bağlı olarak “köprü oluşumundan” ileri geldiği belirlenmiştir. Bununla birlikte, bu mekanizmanın P-DADMAC için “bölgesel yama oluşumu” ve KPAM için ise “köprü oluşumu” olduğu görülmüştür.

3. Polimerlerin lif-kaolin süspansiyonunun drenajına etkisi incelendiğinde, P-31 ve P-36'nın P-DADMAC' tan daha iyi drenaj sağladığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, KPAM ilavesiyle gerçekleşen drenajın diğer polimerler ilavesiyle gerçekleşen drenaj hızından çok daha fazla olduğu belirlenmiştir.

4. Mekanik hamur üreten kağıt fabrikalarının beyaz-su sisteminde oluşabilecek ÇKM fraksiyonunu ağartılmış kraft hamuruna tutundurmak suretiyle gerçekleştirilen çalışmalarda ise, P-1 ve P-2 polimerlerinin ÇKM tutundurmasında etkili olduğu ve süspansiyona 10 mM NaCl ilavesinin ÇKM tutunumunu artırıcı etki yaptığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, bu polimerlerin ÇKM tutunumunda gerçekleştirdiği mekanizmanın “bölgesel yama oluşumu” olduğu belirlenmiştir.

5. QCM-D ile gerçekleştirilen deneylerde suda çözülebilir ÇBKP'lerin lineer polimerlere kıyasla SiO_2 yüzeyinde daha kalın tabaka meydana getirdiği ortaya konmuştur. P-1 ve P-2 polimerlerinin oluşturdukları kalın tabakanın P-DADMAC'a kıyasla daha fazla ÇKM adsorplandıklarını ve bu tür polimerlerin yüzey uygulamalarında daha etkili olabileceği ortaya konmuştur.

6. Ağartılmış taş mekanik hamuru kullanan kağıt fabrikaların beyaz-su sisteminde oluşabilecek kirlilik üç farklı derecede simule edilmiş ve bu şartlarda polimer ilavesiyle gerçekleşen PCC tutunumu incelenmiştir. Sistem kapalılık derecesinin artmasıyla polimer (P-4 ve P-53 ve P-DADMAC) ilavesiyle gerçekleşen PCC tutunmunun azaldığı tespit edilmiştir. Çalışılan polimerlerin yaklaşık aynı düzeyde PCC tutunumu sağladığı belirlenmiştir.

7. Sentezlenen polimerlerden P-36, P-52 ve P-38'in ilave edildikleri kağıtların hem kopma hem de patlama direncine olumlu etki yaptığı ve bu etkinin artan polimer konsantrasyonu ile daha yükseldiği bulunmuştur. Diğer taraftan, KPAM'ın kullanılması ile üretilen kağıtların belirtilen dirençlerinde ciddi derecede azalma meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu durumun KPAM'ın meydana getirdiği makro düzeydeki küme oluşumuna ve dolayısıyla da formasyon bozukluklarına neden olmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

6. ÖNERİLER

“Suda Çözülebilir Çapraz Bağlı Polimerlerin Dispersiyon Polimerizasyonu ile Sentezi ve Kağıt Üretiminde Farklı Uygulamalardaki Performansları” isimli tez kapsamında farklı özelliklerde sentezlenen polimerlerin esas olarak dolgu maddesi tutunumu, ÇKM tutunumu ve kağıt direncine sağladığı katkı açısından performansları yapılan deneylerle belirlenmiştir.

Deney sonuçları incelendiğinde dispersiyon polimerizasyonu ile suda çözülebilir ve çapraz bağlanmış yapıda katyonik polimerlerin dispersiyon polimerizasyonu ile verimli şekilde sentezlenmiştir. İleride yapılacak çalışmalarla, sentezlenen polimerlerin molekül ağırlıkları yükseltilerek veya düşürülerek uygulanma potansiyelleri geliştirilebilir. Bununla birlikte reaksiyon ortamında kullanılan TBA yerine “su ve elektrolitten” oluşan çözücü sistemleri kullanılarak polimeri temizlemek için yapılan çalışmalar azaltılabilir.

Sentezlenen ÇBKP’lerin kağıt endüstrisinde gösterdikleri performans umut verici düzeylerde olup yapılacak araştırmalarla bu durum daha da ileriye taşınabilir. Bu tür polimerlerin aynı molekül ağırlığına sahip lineer yapıdaki polimerlerden daha yüksek adsorplama kapasitelerine sahip olmalarının yanı sıra kağıt formasyonuna kötü etkide bulunmamaları endüstriyel uygulamalarda çok önemlidir. Bu avantajlarının arkasındaki mekanizmalar yapılacak detaylı çalışmalarla daha ayrıntılı ortaya konulması, sahip oldukları performanslarını daha yukarıya taşımaya yönelik araştırmalara ışık tutacaktır.

7. KAYNAKLAR

- Ahmed, S. F. ve Poehlei, G. W., 1997. Kinetics of Dispersion Polymerization of Styrene in Ethanol. 2. Model Validation, Ind. Eng. Chem. Res., 36, 2605-2615.
- Alinec, B. ve van de Ven, T. G. H., 1997. Porosity of swollen pulp fibers evaluated by polymer adsorption. In *The Fundamentals in Papermaking Materials: The Transaction of the 11th Fundamental Research Symposium*, Cambridge, UK. Baker C.F. 2, 771–788.
- Ampulski, R. S., 1985. The influence of fiber surface charge on tensile strength, TAPPI Papermakers Conference, 9-16.
- Andelman, D. ve Joanny, J.-F., 2000. Polyelectrolyte adsorption, Polym. At Interfaces, 4, 1153-1162.
- Andreasson, B., Forsström, J., ve Wagberg, L., 2003. The porous structure of pulp fibres with different yields and its influence on paper strength, Cellulose, 10, 111–123.
- Avcı, D., Mol, N. ve Dagasan, 2002. New Cationic Polyelectrolytes for Flocculation Processes of Baker's Yeast Waste Water, Polymer Bulletin, 48, 353-359.
- Baade, W. ve Reichert, K.H., 1984. Kinetics of the dispersion polymerization of acrylamide, European Polymer Journal, 20,5, 505-512.
- Barzyk, D., Page, D. H. ve Ragauskas, A., 1997a, Acidic group topochemistry and fibre-to-fibre specific bond strength, Journal of Pulp and Paper Science, 23,2, 59-61.
- Brown, A.J., 1998, Ground Calcium Carbonate Fillers, Retention of Fines and Fillers During Papermaking, 1. Baskı, Edt. J.M. Gess, TAPPI Press, Atlanta, 271-278.
- Buchert, J., Teleman, A., Harjunpää, V., Tenkanen, M., Viikari, L. ve Vuorinen, T., 1995b: Effect of cooking and bleaching on the structure of xylan conventional pine kraft pulp, Tappi Journal, 78,11, 125-130.
- Chen, D., Liu, X., Yue Y., Zhang W., Wang, P., 2006. Dispersion copolymerization of acrylamide with quaternary ammonium cationic monomer in aqueous salts solution, European Polymer Journal, 42, 1284–1297.
- Cho, M.S., Song, B.K., Yoon, K.J., 2002. Flocculation characteristic of copolymer acrylamide and Quaternary Ammonium cationic Monomer (Running) Flocculation by Cationic polyacrylamide, J. Ind. Eng. Chem., 8,2,131-137.
- Cho, M.S., Yoon, K.J., Song, B.K., 2002. Dispersion Polymerization of Acrylamide in Aqueous Solution of Ammonium Sulfate: Synthesis and Characterization, Journal of Applied Polymer Science, 83, 1397–1405.

- Choi, J., Kwak, S.Y., Kang, S., Lee, S.S., Park, M., Lim, S., Kim, J., Choe, C.R. ve Hong, S. I., 2002. Synthesis of Highly Crosslinked Monodisperse Polymer Particles: Effect of Reaction Parameters on the Size and Size Distribution, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 40, 4368–4377.
- Cohen Stuart, M. A.; Fleer, G. J.; Lyklema, J.; Norde, W.; Scheutjens, J. M. H. M., 1991. Adsorption of Ions, Polyelectrolytes and Proteins, Adv. Colloid Interface Sci., 34, 477-535.
- Cohen Stuart, M.A., 1993. Polyelectrolyte adsorption: a picture of the landscape, Nordic Pulp Pap. Res. J., 8,1, 10.
- Cong, R. ve Pelton, R., The influence of PEO/poly(vinyl phenol-co-styrene sulfonate) aqueous complex structure on flocculation, Journal of Colloid and Interface Science, 261,1, 65-73.
- Dautzenberg H., Görnitz, E. ve Jaeger, W., 1998. Synthesis and characterization of poly(diallyldimethylammonium chloride) in a broad range of molecular weight, Macromol. Chem. Phys. 199, 1561–1571.
- de Groot, H.D., Zurutuza, A., Moran C.R., Graham, N.B., Hodd, K.A. ve Norrby, S., 2001. Water-soluble microgels made by radical polymerization in solution, Colloid Polym. Sci., 279,1219-1224.
- Delgado, J.J. V., Bolivar J.A.M., Gonzalez F. G. ve Ruiz, M.J.G., 2003. Study of the Colloidal Stability of An Amphoteric Latex, Colloid and Polymer Science, 281,8, 708–715.
- Dobrynin, A.V., Deshkovski, A. ve Rubinstein, M., 2001. Adsorption of Polyelectrolytes at Oppositely Charged Surfaces, Macromolecules, 34,10, 3421-3436.
- Dobrynin, A. V. ve Rubinstein, M., 2005. Theory of Polyelectrolytes in Solutions and at Surfaces, Prog. Polym. Sci., 30, 1049–1118.
- Doiron, B.E., 1998. Retention Aids System, Edt. J.M. Gess, Retention of Fines and Fillers During Papermaking, 1. Baskı, TAPPI Press, Atlanta, 159-195.
- Duchesne, I. ve Daniel, G., 1999. The ultra structure of wood fibre surfaces as shown by a variety of macroscopic methods - a review, Nordic Pulp and Paper Research Journal, 14,2, 129–139.
- Dunham, A. J. Sherman, S.L. ve Alfano, J.C., 2002. Effect of Dissolved and Colloidal Substances on Drainage Properties of Mechanical Pulp Suspension. J. Pulp Pap. Sci., 28,9, 298-304.
- Dunham, A. J., Tubergen, K.R., Govoni, S.T. ve Alfano, J.C., 2000. The Effects of Dissolved and Colloidal Substances on Flocculation of Mechanical Pulps. J. Pulp Pap. Sci., 26,3, 95-101.
- Dusek, K., Galina, H. ve Mikes, 1980. Features of network formation in the chain crosslinking (co)polymerization, Polym Bulletin, 3,1-2, 19-25.

- Eklund, D. ve Lindström, T., 1991. Retention and Dewatering, Paper Chemistry. Dt Paper Science Publications, Grankula, Finlandiya.
- Elisabet Horvath, A. E., 2006. The Effects of Cellulosic Fiber Charges on Polyelectrolyte Adsorption and Fiber-Fiber Interactions, Ph.D. thesis, Royal Institute of Technology, Department of Fibre and Polymer Technology, Stockholm, Sweden.
- Engstrand, P., Sjögren, B., Ölander, K. ve Htun, M., 1991. The significance of carboxylic groups for the physical properties of mechanical pulp fibers, 6th International Symposium Wood Pulping Chemistry, 1, 75-79
- Eriksson, M., 2006. The Influence of Molecular Adhesion on Paper Strength, Doktora tezi, Royal Institute of Technology, Department of Fibre and Polymer Technology, Stockholm, 2006.
- Eroğlu, H. ve Usta M., 2004. Kağıt ve Karton Üretim Teknolojisi, K.T.Ü. Basım evi, Trabzon.
- Fleer, G. J., Cohen Stuart, M. A., Scheutjens, J. M. H. M., Cosgrove, T. ve Vincent, B., 1993. Polymers at Interfaces, Chapman & Hall: London,
- Fors, C. 2000. The effect of fibre charge on web consolidation in Papermaking, Ph.D. Thesis, Royal Institute of Technology, Department of Pulp and Paper Chemistry and Technology, Stockholm, Sweden.
- Francis, D. W. ve Ouchi, M. D., 2001. Effect of Dissolved and Colloidal Solids on Newsprint Properties, J. Pulp Pap. Sci., 27,9, 289-295.
- Funke, W., Okay, O. ve Joos-Muller, B., 1998. Microgels- intramolecularly crosslinked macromolecules with a globular structure, Advances in Polymer Science, 136,139-234.
- Gao, C. ve Yan, D., 2004. Hyperbranched Polymers: From Synthesis to Applications. Prog. Polym. Sci., 29,3, 183–275.
- Graham, N.B. ve Mao, 1996. Microgels .2. Solution polymerization using a urethane stepgrowth mechanism, Colloids. Surf A Physicochem Eng Asp, 118,3, 211-220.
- Graham, N.B., Cameron, A., 1998. Nanogels and microgels: the new polymeric materials playground, Pure & Appl. Chem., 70, 6, 1271-1275.
- Guha S., Mandal B.M., 2004. Dispersion polymerization of acrylamide III. Partial isopropyl ester of poly(vinyl methyl ether-alt-maleic anhydride) as a stabilizer, Journal of Colloid and Interface Science, 271, 55–59.
- Guha, S., Ray, B., Mandal B. M., 2001. Anomalous Solubility of Polyacrylamide Prepared by Dispersion (Precipitation) Polymerization in Aqueous tert-Butyl Alcohol, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 39, 3434–3442.

- Hidebrandt, V. ve Reichert, K. H., 1997. On the kinetics of the stabilized precipitation polymerization of a cationic monomer in aqueous sodium chloride solutions Angewandte Makromolekulare Chemie, 245, 165-181.
- Hobson, L.J. ve Feast, W.J., 1999. Poly(Amidoamine) Hyperbranched Systems: Synthesis, Structure and Characterization, Polymer, 40,5, 1279-1297.
- Horvath, A. E. (2003): Appropriate conditions for polyelectrolyte titration to determine the charge of cellulosic fibres, Licentiate Thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.
- 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, 824-830.
- Hulko, V. M. ve Deng, Y., 1999. Effects of Water-Soluble Inorganic Salts and Organic Materials on the Performance of Different Polymer Retention Aids. J. Pulp Pap. Sci., 25,11, 378-383.
- Inoue, K., 2000. Functional Dendrimers, Hyperbranched and Star Polymers. Prog. Polym. Sci. 25,4, 453-571.
- Israelachvili, J., 1991. Intermolecular & Surface Forces, İkinci baskı, Academi Press, London.
- Jayachandran, K. N.N. ve Chatterji, P.R., 2001. Preparation of Linear and Crosslinked Polymer Microspheres by Dispersion Polymerization, J. Macromol. Sci.— Polymer Reviews, 41,1-2, 79-94.
- Kawaguchi S. ve Ito K., 2005. Dispersion polymerization. Adv Polym Sci, 175, 299-328.
- Kekkonen, J., Laukkanen, A., Stenius, P. ve Tenhu, H., 2001. Adsorption of Polymeric Additives and Their Effect on the Deposition of Wood Materials in Paper Production. Colloids Surf. A., 190,3, 305-318.
- Ketola, H. ve Tuija Anderson, 1999. Dry Strength Additives, Edt. J. Gullichsen, H. Paulapuro ve L. Neimo, Paper Chemistry, TAPPI Press, and Fapet Oy, Helsinki, Finland, 269-287.
- Kim, J.W. ve Suh, K.D., 1999. Highly monodisperse crosslinked polymethylmethacrylate by dispersion polymerization, Colloid Polymer Science, 277, 66-72.
- Kötz, J., Kosmella, S. ve Beitz, T., 2001. Self-assembled Polyelectrolyte System, Prog. Polym. Sci., 26, 1199-1232.
- Lafuma, F., 1996. Mechanism of flocculation and Stabilisation of suspensions by organic polymer. Paper Chemistry, 2. Baskı, Edt. J.C. Roberts, Blackie Academic & Professional, Glaskow, İngiltere, 44-82.

- Laine, J. ve Lindström, T., 2000. The Colloid/Polyelectrolyte Titration Technique -A Review and an Appraisal of the Technique. International workshop on new measurement techniques for monitoring white water chemistry in papermaking. (COST ACTION E14) Lisbon,Portugal.
- Laine, J., Lindström, T., Bremberg, C. ve Glad-Nordmark, G., 2003b. Studies on topochemical modification of cellulosic fibres. Part 5. Comparison of the effects of surface and bulk chemical modification and beating of pulps on paper properties., Nordic Pulp and Paper Research Journal, 18,3, 326–333.
- Laine, J., Lindström, T., Bremberg, C., ve Glad-Nordmark, G., 2003a. Studies on topochemical modification of cellulosic fibres. Part 4. Toposelectivity of carboxymethylation and its effects on the swelling of fibres, Nordic Pulp and Paper Research Journal, 18,3, 321–325.
- Laine, J., Lövgren, L., Stenius, P. ve Sjöberg, S., 1994. Potentiometric titration of unbleached kraft cellulose fiber surfaces, Coloids and Surfaces, 88,2-3, 277-287.
- Lancaster, E.P., 1998. Retention: Definitions, Methods, and Calculations, Ed. J.M. Gess, Retention of Fines and Fillers During Papermaking, 1. Baskı, TAPPI Press, Atlanta, 3-10.
- Lindstrom, T. ve Floren, T., 1984. The Effects of Cationic Starch Wet-End Addition on the Properties of Clay Filled Papers, Svensk Papperstidning-Nordisk Cellulosa, 87,12, 99-104.
- Lindström, T. ve Wågberg, L., 1983. Effects of ph and electrolyte concentration on the adsorption of cationic polyacrylamides on cellulose, Tappi J., 66,6, 83-85.
- Lindström, T., 1996. Electrokinetics of Papermaking Industry, Paper Chemistry, 2. Baskı, Edt. J.C. Roberts, Blackie Academic & Professional, Glaskow, İngiltere,25-43.
- Liu, W., Ni, Y. ve Xiao, H., 2003. Cationic montmorillonite: Preparation and synergy with anionic polymer in filler flocculation, Journal of Pulp and Paper Science, 29,5, 145-149.
- Liu, X., Chen, D., Yue, Y., Zhang, W. ve Wang, P., 2006. Dispersion Copolymerization of Acrylamide with Acrylic Acid in an Aqueous Solution of Ammonium Sulfate: Synthesis and Characterization, Journal of Applied Polymer Science, 102, 3685–3690.
- Lu, C. ve Pelton, R., 2002. PEO Flocculation with Phenolic Microparticles,Journal of Colloid and Interface Science 254, 101–107.
- Marton,J., 1996. Dry-Strength Additives, Paper chemistry, 2. Baskı, Edt. J.C. Roberts, Blackie Academic & Professional, Glaskow, İngiltere, 25-43.
- Mckenzie, A. W., 1984. The structure and properties of paper. XXI: The diffusion theory of adhesion applied to interfibre bonding, Appita Journal, 37,7, 580-583.

- Mosbye, J., Tammelin, T., Saarinen, T. ve Laine, J., 2004. The Ability of PEO to Remove Model Colloidal Extractives from Solutions with Different Types of Fines. Nord. Pulp Pap. Res. J., 19,1, 59-66.
- Netz, R. R. ve Joanny, JF., 1999. Adsorption of semiflexible polyelectrolytes on charged planar surfaces: charge compensation, charge reversal and multilayer formation, Macromolecules, 32, 9013-9025.
- Netz, R. R.; Andelman, D., 2003. Neutral and Charged Polymers at Interfaces, Phys. Rep., 380, 1.
- Norell, M., Johansson, K. ve Persson M., 1999. Retention and Drainage, Edt. J. Gullichsen, H. Paulapuro ve L. Neimo, Paper Chemistry, TAPPI Press, and Fapet Oy, Helsinki, Finlandiya, 43-81.
- Ondaral, S., Serin, Z. ve Gümüşkaya, E., 2003. The Effects of White-Water System Closure on The Efficiency of Retention Systems, XXXI International Forestry Students Symposium, 1-15 Eylül, İstanbul.
- Ondaral, S., Usta, M., Gümüşderelioğlu, M. ve Wågberg, L. 2005. The fixation of dissolved and colloidal substances on fiber and silicon oxide surfaces with cross-linked poly(am-co-dadmac) prepared by dispersion polymerization 12th Meeting of the Pulp and Paper Industry of Southeast European countries S. 21st - 23rd September Brasov, Romania.
- Ono, H. ve Deng, Y., 1997. Flocculation and Retention of Precipitated Calcium Carbonate by Cationic Polymeric Microparticle Flocculants, Journal of Colloid and Interface Science, 188, 183-192.
- Öslund, J.A., Löfroth, J.E., Holmberg, K. ve Nyden, M., 2002. Flocculation Behavior of Asphaltenes in Solvent/Nonsolvent Systems, Journal of Colloid and Interface Science, 253, 150-158.
- Paine, J., 1990. Dispersion polymerization of styrene in polar solvents. 7. A simple mechanistic model to predict particle size, Macromolecules, 23,12, 3109-3117.
- Panchapakesan, B., 1992. Wet-End White Water Reuse and Savealls, Edt. R. W. Hagemeyer, D. W. Manson and M. J. Kocurek, Stock Preparation, 3. Baskı, TAPPI and CPPA Press: Montral, Canada, 112-157.
- Pelton, R., 2004. On the design of polymers for increased paper dry strength - A review. Appita Journal, 57,3, 181-190.
- Pelton, R.H., Pelton, H.M., Morhesis, A. ve Rowell, R. L. 1989. Particle sizes and electrophoretic mobilities of poly(N-isopropylacrylamide) latex, Langmuir, 5(3), 816-818.
- Peşman, E., Kırıcı, H. ve Kalyoncu, E. E. 2006. Taş mekanik kağıt hamurunun sodium perborat ile ağartılması. 3. Uluslararası Bor Sempozyumu, Ankara, 75-79.

- Polverari, M., Allen, L. ve Sithole, B., Effects of system closure on retention and drainage Aids Performanca in TMP newsprint Manufacture Part II, TAPPI journal, 84,3.
- Porubska, J., Alince B. ve van de Ven, T. G.M., 2002. Homo- and Heteroflocculation of Papermaking Fines and Fillers, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 210, 223-230.
- Ray B. ve Mandal M.B.,1997. Dispersion polymerization of acrylamide, Langmuir, 13, 2191-2196.
- Ray B. ve Mandal M.B.,1999. Dispersion Polymerization of Acrylamide: Part II. 2,2'-Azobisisobutyronitrile Initiator, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry,37, 493-499.
- Rojas, O. J., Ernstsson, M., Neuman, R. D. ve Claesson, P. M., 2002. Effect of polyelectrolyte charge density on the adsorption and desorption behavior on mica, Langmuir, 18,5 1604-1612.
- Rundlöf, M. ve Wågberg, L., 2004. Formation of Multilayer on Silica Surfaces of a Cationic Polyelectrolytes and Dissolved and Colloidal Substances Originating from Mechanical Wood Pulp-Adsorption and Influence on Adhesion. Colloids Surf. A., 237, 33-47.
- Scallan, A. M., 1983. The effect of acidic groups on the swelling of pulps:a review, Tappi Journal, 60,11, 73-75.
- Sennerfors, T., 2002. Interfacial Behaviour of Polyelectrolyte-Nanoparticle Systems, Licentiate Thesis, Royal Institute of Technology, Department of Pulp and Paper Chemistry and Technology, Stockholm, Sweden.
- Seppanen, R., Ström, G. ve Elftonson J., 2000. Heteroflocculation of kaolin pre-treated with oppositely charged polyelectrolytes, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 164, 131-141.
- Shen, S. E., Sudol, D. ve El-Aasser, M. S., 1994. Dispersion polymerization of methyl-methacrylate - mechanism of particle formation, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 32,6, 1087-1100.
- Shen, S.; Sudol, E. D.; El-Aasser, M. S.,1993. Control of particle-size in dispersion polymerization of methyl-methacrylate, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 31,6, 1393-1402.
- Shubin, V. J., 1997. Adsorption of cationic polyacrylamide onto monodisperse colloidal silica from aqueous electrolyte solutions, Colloid Interface Sci. , 191,2, 372-377.
- Shubin, V. ve Linse, P. J., 1995. Effect of electrolytes on adsorption of cationic polyacrylamide on silica - ellipsometric study and theoretical modelling J. Phys. Chem.,99,4, 1285-1291.

- Shubin, V., Samoshina, Y., Menshikova, A. ve Evseeva, T., 1997. Adsorption of cationic polyelectrolyte onto a model carboxylic latex and the influence of adsorbed polycation on the charge regulation at the latex surface, Colloid Polym.Sci., 275,7, 655-660.
- Sjöstrom, J., 1990. Fractionation and Characterization of Organic Substances Dissolved in Water During Groundwood Pulping of Spruce, Nord. Pulp Pap. Res. J., 6, 9-15.
- Sjöström, E., 1989. The origin of charge on cellulosic fibre, Nordic Pulp and Paper Research Journal, 2, 90-93.
- Sjöström, E., 1993. Wood Chemistry, Fundamentals and Applications, 2nd ed., Academic Press, New York.
- Solberg D. ve Wagberg L., 2003. Adsorption and flocculation behavior of cationic polyacrylamide and colloidal silica, Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 219,1-3, 161-172.
- Song, B. K., Cho, M. S., Yoon, K. J., Lee, D. C., 2003, Dispersion Polymerization of Acrylamide with Quaternary Ammonium Cationic Comonomer in Aqueous Solution, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 87, 1101–1108
- Song, J. S., Winnik, M.A., 2005. Cross-Linked, Monodisperse, Micron-Sized Polystyrene Particles by Two-Stage Dispersion Polymerization, Macromolecules, 38, 8300-8307.
- Spanka, C., Clapham, B., ve Janda, K. D., 2002. Preparation of New Microgel Polymers and Their Application as Supports in Organic Synthesis, J. Org. Chem. 67, 3045-3050.
- Subramanian, R., Zhu, S. ve Pelton, R.H., (1999). Synthesis and Flocculation Performance of Graft and Random Copolymer Microgels of Acrylamide and Diallyldimethylammonium Chloride, Colloids and Polymer Science. 277, 939-946.
- Sundberg, A., Ekman, R., Holmbom, B. ve Sundberg K., 1993. Interactions between Dissolved and Colloidal Substances and a Cationic Fixing Agent in Mechanical Pulp Suspension. Nord. Pulp and Pap. Res. J., 1, 226-231.
- Sundberg, K., Thornton, J., Ekman, R. and Holmbom, B. Interaction between Simple Electrolytes and Dissolved and Colloidal Substances in Mechanical Pulp, Nord. Pulp Pap. Res. J., 9,2, 125-128.
- Takahasi, K., Miyamori, S., Uyama, H.; Kobayashi, S., 1997. Preparation of monodisperse polymer particles from 4-vinylpyridine, Macromol Rapid Comm, 18,6, 471-475.
- Tammelin, T., Merta, J., Johansson, L.S. ve Stenius, P., 2004. Viscoelastic Properties of Cationic Starch Adsorbed on Quartz Studied by QCM-D, Langmuir, 20, 10900-10909.

- Tanaka, H., 1986. Copolymerization of cationic monomers with acrylamide in an aqueous solution, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 24,1, 29 – 36.
- Tanaka, H., Swerin, A. ve Ödberg, L., 1993. Transfer of cationic retention aid from fibers to fine particles and cleavage of polymer-chains under wet-end papermaking conditions, Tappi J.,76,5, 157-163.
- Tanaka, H., Tachiki, K. ve Sumimoto, M.,1979. Adsorption of cationic polymers onto bleached kraft pulp, Tappi J., 62,1, 41-49.
- Teseng, C.M., Lu, Y.Y., El-Aaaser M.S. ve Vanderhoff, J.M., 1986. Uniform polymer particles by dispersion polymerization in alcohol, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 24,11, 2995-3007.
- Unbehend, J.E., 1992. Wet-End Chemistry of Retention, Drainage, and Formation Aids, Edt. R. W. Hagemeyer, D. W. Manson and M. J. Kocurek, Stock Preparation, 3. Baskı, TAPPI and CPPA Press: Montral, Canada, 112-157.
- URL-1, <http://www.nbtc.cornell.edu/facilities/downloads/Zeta%20potential%20-%20An%20introduction%20in%2030%20minutes.pdf>
- Uyama, H.; Kato, H.; Kobayashi, S., 1993. Preparation of monodisperse poly(n-vinylformamide) particles by dispersion polymerization in methanol solvent, Chem Lett,2, 261-262.
- Uyama, H.; Kato, H.; Kobayashi, S., 1994. Dispersion polymerization of n-vinylformamide in polar media - preparation of monodisperse hydrophilic polymer particles, Polym Journal, 26,7, 858-863.
- Valette, L., Pascault, J-P., Magny, B., 2002. (Meth)acrylic Cross-Linked Polymer Microparticles: Synthesis by Dispersion Polymerization and Particle Characterization, Macromol. Mater. Eng., 287, 31-40.
- van de Steeg, H. G. M., Cohen Stuart, M. A., de Keizer, A. ve Bijsterbosch, B. H., 1992. Polyelectrolyte Adsorption: A Subtle Balance of Forces, Langmuir, 8, 2538-2546.
- van de Steeg, H. G. M., de Keizer, A., Cohen Stuart, M. A. ve Bijsterbosch, B. H., 1993. Adsorption of cationic starches on microcrystalline cellulose, Nord. Pulp Pap. Res. J., 8, 34-40.
- van de Ven, T.G.M., Abdallah Qasaimeh, M. ve Pari, J., 2004. PEO-induced Flocculation of Fines: Effects of PEO Dissolution Conditions and Shear History, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 248, 151–156.
- Van der Schee, H. A. ve Lyklema, J., 1984. A Lattice Theory of Polyelectrolyte Adsorption, J. Phys. Chem., 88, 6661-6667.

- Wagberg, L. 1987. Adsorption of Polyelectrolytes and Polymer Induced Flocculation of Cellulosic Fiber, Ph.D. Thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.
- Wågberg, L. ve Åsell, I., 1995. The Action of Cationic Polyelectrolytes Used For the Fixation of Dissolved and Colloidal Substances: Part 2, Colloids Surf. A., 104, 169-184.
- Wagberg, L. ve Hagglund, R., 2001. Kinetics of polyelectrolyte adsorption on cellulosic fibers, Langmuir, 17,4, 1096–1103.
- Wågberg, L. ve Hagglund, R., 2001. Kinetics of Polyelectrolyte Adsorption on Cellulosic Fibers, Langmuir, 17, 1096-1103.
- Wågberg, L. ve Ödberg, L., 1991. The Action of Cationic Polyelectrolytes Used for The Fixation of Dissolved and Colloidal Substances. Nord. Pulp and Pap. Res. J., 3, 127-135.
- Wågberg, L., Ondaral, S. ve Enarsson, L-E. 2007. Hyperbranched Polymers as a Fixing Agent for Dissolved and Colloidal Substances on Fiber and SiO₂ Surfaces, Ind. Eng. Chem. Res., 46, 2212-2219.
- Winters, J.C., 1998. Introduction to the Electrokinetics of Papermaking, Ed. J.M. Gess, Retention of Fines and Fillers During Papermaking, 1.Baskı, TAPPI Press, Atlanta, 29-50.
- Wu, Y. M., Wang, Y. P., Yu, Y. Q., Xu, J. ve Chen, Q. F., 2006. Dispersion Polymerization of Acrylamide with 2-Acrylamido-2-methyl-1-propane Sulfonate in Aqueous Solution, Journal of Applied Polymer Science, 102, 2379–2385.
- Y. Chen ve Yang, H. W., 1992. Hydroxypropyl cellulose (hpc)-stabilized dispersion polymerization of styrene in polar-solvents - effect of reaction parameters, J. Polym. Sci., Part A, 30,13, 2765-2707.
- Yan, Z. ve Deng, Y., 2000. Cationic microparticle based flocculation and retention systems, Chemical Engineering Journal, 80, 31–36.
- Yasuda M., Seki, H., Yokoyama, H., Ogino H., Ishimi K., Ishikawa H., 2001. Simulation of a Particle Formation Stage in the Dispersion Polymerization of Styrene, Macromolecules, 34, 3261-3270.
- Yasuda M., Yokoyama, H., Seki, H., Ogino H., Ishimi K., Ishikawa H., 2001. Simulation of Particle Growth in the Dispersion Polymerization of Styrene: The Termination Rate Constant in Particles, Macromol. Theory Simul. 10, 54–62
- Ye, Q., De, X., Liu, H., Jia, H., He, W., Zang, Z., 2002. Formation of Monodisperse polyacrylamide particles by dispersion polymerization. I. Synthesis and polymerization kinetics, J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem. A39(6), 545-556.

- Ye, Q., Zhang, Z., Ge, X., 2003. Formation of monodisperse polyacrylamide particles by dispersion polymerization: particle size and size distribution, Polym. Int., 52, 707–712.
- Yoon, S. ve Deng, Y., 2004. Flocculation and reflocculation of clay suspension by different polymer systems under turbulent conditions, J. Colloid and Interf. Sci., 278,1, 139-145.
- Zhang, H.T., Huang, J.X. ve Jiang, B.B., 2002. Kinetics of Polymerization and Particle Stabilization Mechanism on Dispersion Copolymerization of Styrene and Divinylbenzene, Journal of Applied Polymer Science, 85, 2230–2238.
- Zhang, X., Beatson, R.P., Cai, Y.J. ve Saddler J.N., 1999. Accumulation Specific Dissolved and Colloidal Substances During White Water Recycling Affects
- Zhang, Y., Sjögren, B., Engstrand, P. ve Htun, M., 1994. Determination of charged groups in mechanical pulp fibers and their influence on pulp properties, Journal of Wood Chemistry and Technology, 14,1, 83-102.

ÖZGEÇMİŞ

05.07.1976 yılında Adana ilinde doğan Sedat ONDARAL ilk ve orta öğrenimini Antalya’ da tamamladı. 1994 yılında K.T.Ü. Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümüne kayıt yaptırdı ve lisans öğrenimini 1998 yılında tamamladı. K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Lif ve Kağıt Teknolojisi Anabilim Dalında aynı yıl yüksek lisans eğitimine başlamış ve 2001 yılı Ağustos ayında yüksek lisans eğitimini tamladıktan sonra doktora eğitimine başladı. 2004-2005 yılında İsveç Enstitüsü tarafından verilen araştırma bursunu kazanarak bu ülkede sekiz ay süre ile çalışmalarda bulundu. Evli ve bir kız çocuğuna sahip olan Sedat ONDARAL İngilizce bilmekte olup halen K.T.Ü. Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliğinde Araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır