

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**BİYOPOLİELEKTROLİT KOMPLEKSLERİN ÜRETİMİ VE KURU
SAĞLAMLIK MADDESİ OLARAK KAĞIT ÜRETİMİNDE KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mehmet Emin ERGÜN

OCAK 2014

TRABZON

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**BİYOPOLİELEKTROLİT KOMPLEKSLERİN ÜRETİMİ VE KURU SAĞLAMLIK
MADDESİ OLARAK KAĞIT ÜRETİMİNDE KULLANIMI**

Orman Endüstri Mühendisi Mehmet Emin ERGÜN

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

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 12.12.2013

Tezin Savunma Tarihi : 03.01.2014

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Sedat ONDARAL

Trabzon 2014

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında

Mehmet Emin ERGÜN tarafından hazırlanan

**BİYOPOLİELEKTROLİT KOMPLEKSLERİN ÜRETİMİ VE KURU
SAĞLAMLIK MADDESİ OLARAK KÂĞIT ÜRETİMİNDE KULLANIMI**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 17 / 12 / 2013 gün ve 1534 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak kabul edilmiştir.**

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Mustafa USTA

Üye : Prof. Dr. Nurettin YAYLI

Üye : Doç. Dr. Sedat ONDARAL

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Biyopolielektrolit komplekslerin üretimi ve kuru sağlamlık maddesi olarak kağıt üretiminde kullanımına yönelik hazırlanan bu çalışma K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans tezi olarak hazırlanmıştır.

Yüksek lisans danışmanlığımı üstlenerek, çalışma konumu belirleyen, çalışmalarım sırasında her türlü yardım ve desteklerini esirgemeyen Sayın Hocam Doç.Dr. Sedat ONDARAL'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ürettiğim polielektrolit komplekslerin boyutunu belirlememde yardımcı olan Sayın Doç.Dr. Cengiz DEMİR'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bilgilerini ve deneyimlerini benimle paylaşan Lif ve Kâğıt Anabilim dalı öğretim üyeleri ve araştırma görevlilerine teşekkürlerimi sunarım. Manevi desteklerini esirgemeyen, bilgilerini benimle paylaşan, yanımda olduklarını hissettiren İsmail ÖZLÜSOYLU'ya, Orçun Çağlar KURTULUŞ'a ve Güliz HOCAOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman yanımda olan ve bana sabırla desteklerini esirgemeyen aileme ve Merdiye GÜL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca 1100554 nolu proje ile tezimi desteklediği için TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Mehmet Emin ERGÜN

Trabzon-2014

TEZ BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Biyopolielektrolit Komplekslerin Üretimi ve Kuru Sağlık Madde Olarak Kağıt Üretiminde Kullanımı ” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Doç. Dr. Sedat ONDARAL ‘ın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri kendim topladığımı, deneyleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.
09/01/2014

Mehmet Emin ERGÜN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa no</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VII
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
TABLolar DİZİNİ.....	XII
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Kâğıdın Kuru Sağlamlığı.....	3
1.3. Kâğıt Sağlamlığının Oluşumu	3
1.4. Nişasta	5
1.5. Kitosan.....	8
1.6. Karboksimetil Selüloz	9
1.7. Polielektrolit Kompleksler	11
1.8. PEK Adsorpsiyonu ve Yüzeydeki Konformasyonu.....	13
1.9. Kâğıt Sağlamlığını Geliştirmek Amacıyla PEK Kullanımı	14
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	20
2.1. Kullanılan Materyaller	20
2.2. Metodlar	20
2.2.1. Biyopolielektrolit komplekslerin (BPEK) üretimi	20
2.2.2. Yük Yoğunluğunun Belirlenmesi.....	22
2.2.3. Boyut ve Zeta Potansiyeli Ölçümü.....	22
2.2.4. Kitosan Modifikasyonu	22
2.2.5. BPEK ile Adsorpsiyon Çalışması.....	23
3. BULGULAR	24
3.1. Katyonik ve Anyonik Nişasta Çiftlerinden Kompleks Üretimi ve Partikül Boyutların.....	24
3.2. Katyonik Nişasta Ve Anyonik Karboksi Metil Selüloz (KMS) Çiftlerinden Katyonik Kompleks Üretimi Ve Partikül Boyutların İncelenmesi	37

3.3.	Katyonik Nişasta Ve Anyonik Karboksi Metil Selüloz (KMS) Çiftlerinden Anyonik Kompleks Üretimi Ve Partikül Boyutların İncelenmesi	37
3.4.	Üretim konsantrasyonunu etkisi Kitosan ve Anyonik Karboksi Metil Selüloz (KMS) Çiftlerinden Kompleks Üretimi	42
3.5.	BPEK ile Kağıt Sağlamlığı.....	43
3.6.	BPEK ile Adsorpsiyon Çalışması.....	58
4.	İRDELEME.....	60
4.1.	BPEK Üretimi	60
4.1.1.	Katyonik-Anyonik Nişasta Çiftlerinden Katyonik Kompleks Üretimi	61
4.1.2.	Katyonik Nişasta ve Anyonik Karboksi Metil Selüloz (KMS) Çiftlerinden BPEK Üretimi.....	64
4.1.3.	Katyonik Nişasta ve Anyonik Karboksi Metil Selüloz (KMS) Çiftlerinden Anyonik Kompleks Üretimi	64
4.1.4.	Katyonik Kitosan ve Anyonik Karboksi Metil Selüloz (KMS) Çiftlerinden Katyonik Kompleks Üretimi	65
4.2.	BPEK ile Kağıt Sağlamlığı.....	66
4.3.	BPEK ile Adsorpsiyon Çalışması.....	70
5.	SONUÇLAR	71
6.	ÖNERİLER	74
7.	KAYNAKLAR.....	75

ÖZGEÇMİŞ

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

BIYOPOLİELEKTROLİT KOMPLEKSLERİN ÜRETİMİ VE KURU SAĞLAMLIK
MADDESİ OLARAK KAĞIT ÜRETİMİNDE KULLANIMI

Mehmet Emin ERGÜN

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Sedat ONDARAL
2014, 79 sayfa

Anyonik ve katyonik iki polielektrolitin karıştırılması ile üretilen polielektrolit kompleksler (PEK), özellikle son yıllarda biyolojik sistemlere ve biyomedikal uygulamalara ilaveten geniş bir endüstri yelpazesi içerisinde kümeleyici, kaplayıcı ve bağlayıcı olarak birçok temel ve uygulamalı araştırmalara konu olmuştur. Hazırlanan bu tezde, ülkemizin dışa bağımlı olduğu sentetik polimerlere alternatif olan farklı biyopolielektrolitlerden nano boyutta biyopolielektrolit komplekslerin (BPEK) hazırlanması ve kağıdın kuru sağlamlığını geliştirici kimyasal olarak etkisi detaylı olarak incelenmiştir. BPEK'ler molekül yapısı ve yük yoğunluğu farklı nişasta, kitosan ve karboksi metil selülozlerden (KMS) oluşan anyonik ve katyonik özellikte, zıt yüklere sahip iki biyopolielektrolitin karıştırılması ile üretilmiştir. Kullanılan biyopolielektrolitin çözelti konsantrasyonu, dozajlama hızı, yük oranı ve karıştırma hızı gibi değişkenlerin BPEK özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Ortalama boyut, zeta potansiyeli ve yük yoğunluğu değerleri BPEK partiküllerinin karakterize edilmesinde kullanılmıştır. Laboratuvar çalışmalarında kitosan, glisidiltrimetilamonyum klorür ile modifiye edilerek kuaternar amonyum grupları yapısına ilave edilmiştir. Böylece hem çözünürlüğü hem de katyonikliği iyileştirilmiştir. Üretimlerde katyonik nişasta-anyonik nişasta, katyonik nişasta-KMS ve katyonik kitosan-KMS polimer çiftleri kullanılmıştır. Hazırlanan kompleksler ile test kağıtları üretilerek kağıdın kuru sağlamlığındaki değişim incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, özellikle nişasta çiftlerinden üretilen BPEK'lerin aynı miktarda nişasta ilaveleriyle karşılaştırıldığında çok daha yüksek kopma ve patlama indisi verdiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyopolielektrolit kompleksi, kitosan, nişasta, KMS, kağıt sağlamlığı

Master Thesis

Summary

PRODUCTION OF BIOPOLYELECTROLYTE COMPLEXES AND THEIR
APPLICATION AS A DRY STRENGTH ADDITIVE FOR PAPERMAKING

Mehmet Emin ERGÜN

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Forest Product Engineering
2014, 79 pages

Use of polyelectrolyte complexes prepared by mixing anionic and cationic polyelectrolytes have grown rapidly in the large scale industrial applications, such as coatings, binders, flocculants, as well as in biotechnical and biomedical applications recently. In this thesis, preparation of biopolyelectrolyte complexes (BPEK) from different biopolyelectrolytes and their applications as a dry strength additive for papermaking were investigated in detail. BPEKs will be produced by mixing anionic and cationic biopolyelectrolytes with different molecular weight and charge density. Starches, carboxymethyl celluloses (CMC), and chitosans were used as biopolyelectrolytes. The effects of concentration of biopolyelectrolyte solution, dosage rate, charge ratio, and mixing rate on BPEK properties will be studied. Average diameter, zeta potential and charge density were used to characterize BPEK particles. Chitosan were modified with glycidyltrimethylammonium chloride to give quaternary ammonium groups to the structure. Therefore, with this modification the solubility and cationic charges of chitosan were improved. The BPEK's were produced by using cationic starch-anionic starch, cationic starch-CMC, and cationic starch-CMC couples. The produced BPEK's were added to paper to test their performance as a dry strength additive. The results showed that BPEKs were higher performance comparing to the single addition of biopolyelectrolyte at the same addition level.

Key words: Biopolyelectrolyte complex, chitosan, starch, carboxy methyl cellulose, dry strength

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.	Lifler arasında oluşan bağlanmanın şematik gösterimi	4
Şekil 2.	Lifler arasındaki bağ kuvveti belirleyen farklı etkileşim tiplerinin şematik gösterimleri.....	4
Şekil 3.	Nişasta Granüllerinin Mikrofotografaları.....	6
Şekil 4.	a.Amiloz, b. Amilopektin	7
Şekil 5.	Kitin ve kitosanın kimyasal yapısı.....	8
Şekil 6.	Karboksümetil selülozun kimyasal yapısı	10
Şekil 7.	PEK Biyopolielektrolit kompleks(BPEK) oluşumu	11
Şekil 8.	Atomik Kuvvet Mikroskobu ile gerçekleştirilen çalışma ile PEK-1 ve PEK-2 partiküllerinin SiO ₂ yüzeyine adsorpsiyonu fotoğrafları	13
Şekil 9.	Atomik kuvvet mikroskobu ile ÇTPT ile kaplanmış yüzeyler arasındaki adezyon kuvvetinin ölçümü.....	16
Şekil 10.	Farklı pH değerlerinde PAH/PAA katmanlarının kağıda uygulanması ile gerçekleşen kopma indisi (A) ve kopmadan önceki uzama yüzdesi değişimi (B).....	17
Şekil 11.	PEK ve ÇKPT teknikleri ile kâğıt direncinde sağlanan iyileşmenin karşılaştırılması.....	18
Şekil 12.	PEK partiküllerinin silika üzerindeki üç boyutlu görüntüsü (AFM) ve Gecko ayağı ve üzerindeki kıllar	19
Şekil 13.	Kompleks üretiminde gerçekleştirilen işlem akışı ve parametreler.....	21
Şekil 14.	Peristaltik pompa kullanılarak titrasyon yöntemi ile kompleks üretimi	22
Şekil 15.	Tablo 2' de verilen şartlarda üretilen BPEK'lerin fotoğrafları.....	26
Şekil 16.	Yük oranının kompleks boyutuna etkisi.....	26
Şekil 17.	Farklı yük oranlarında ve farklı nişasta çiftlerinden üretilen komplekslerin zetasizer boyut diyagramları.....	28
Şekil 18.	Farklı yük oranlarında üretilen komplekslerin zeta potansiyeli değerleri.	29
Şekil 19.	Katyonik ve anyonik nişastalara ait zeta potansiyeli diyagramları.	29
Şekil 20.	Farklı yük oranlarına sahip komplekslerin akış potansiyelleri.	30
Şekil 21.	Karıştırma hızının kompleks boyutuna etkisi.	30
Şekil 22.	Farklı karıştırma hızlarında üretilen komplekslerin zetasizer boyut diyagramları31	
Şekil 23.	Dozaj hızının kompleks boyutuna etkisi.....	32
Şekil 24.	Farklı nişasta çiftlerinden üretilen komplekslerde dozaj hızının boyut dağılımına etkisi.....	33
Şekil 25.	Farklı üretim konsantrasyonlarında kompleks boyutlarındaki değişim.	34

Şekil 26.	Farklı nişasta çiftlerinden üretilen komplekslerde üretim konsantrasyonunun boyut dağılımına etkisi.	35
Şekil 27.	Farklı nişasta çiftlerinden üretilen komplekslere ait boyut değerleri (0.5 g/l) .	36
Şekil 28.	Farklı nişasta çiftlerinden üretilen komplekslere ait boyut değerleri (1 g/l). ...	36
Şekil 29.	BPEK 101 zeta potansiyeli değeri	38
Şeki 30.	Amylofax PW-KMS komplekslerinde karıştırma hızının etkisi	39
Şekil 31.	Farklı karıştırma hızında KMS katyonik nişasta çiftinden üretilen komplekslerin zeta sizer boyut diyagramı	39
Şekil 32.	Amylofax PW-KMS komplekslerinde dozaj hızının etkisi	40
Şekil 33.	Farklı dozaj hızında KMS katyonik nişasta çiftinden üretilen komplekslerin zeta sizer boyut diyagramı	40
Şekil 34.	Amylofax PW-KMS komplekslerinde konsantrasyonunu etkisi.....	41
Şekil 35.	Farklı konsantrasyonda KMS katyonik nişasta çiftinden üretilen komplekslerin zeta sizer boyut diyagramı	41
Şekil 36.	Modifiye edilmemiş ve modifiye edilmiş kitosanların FTIR spektraları.	42
Şekil 37.	BPEK 83 zeta potansiyel değeri	43
Şekil 38.	Yük oranları farklı komplekslerin kopma indisine etkisi (1.Grup)	44
Şekil 39.	Üretim konsantrasyonları farklı komplekslerin kopma indisine etkisi (1.Grup)	45
Şekil 40.	Yük oranları farklı komplekslerin kopma indisine etkisi (2.Grup).	46
Şekil 41.	Üretim konsantrasyonları ve dozaj hızları farklı komplekslerin kopma indisine etkisi (2.Grup).....	47
Şekil 42.	Yük oranları farklı komplekslerin kopma indisine etkisi (3.Grup).....	48
Şekil 43.	Üretim konsantrasyonları ve dozaj hızları farklı komplekslerin kopma indisine etkisi (3.Grup).....	48
Şekil 44.	Farklı nişastalardan üretilen komplekslerin kağıdın kopma indisine etkisi	49
Şekil 45.	Yük oranları farklı komplekslerin patlama indisine etkisi (1.Grup).....	50
Şekil 46.	Üretim konsantrasyonları farklı komplekslerin patlama indisine etkisi (1.Grup)	51
Şekil 47.	Yük oranları farklı komplekslerin patlama indisine etkisi (2.Grup).....	51
Şekil 48.	Üretim konsantrasyonunun ve dozaj hızının patlama indisine etkisi (2.Grup).	51
Şekil 49.	Yük oranları farklı komplekslerin patlama indisine etkisi (3.Grup).....	52
Şekil 50.	Üretim konsantrasyonları ve dozaj hızları farklı komplekslerin patlama indisine etkisi (2.Grup).....	52
Şekil 51.	Farklı nişastalardan üretilen komplekslerin kağıdın patlama indisine etkisi....	53
Şekil 52.	Üretim konsantrasyonları kopma indisine etkisi	54
Şekil 53.	Üretim konsantrasyonları kopma indisine etkisi	54
Şekil 54.	Üretim konsantrasyonları kopma indisine etkisi	55
Şekil 55.	Üretim konsantrasyonları kopma indisine etkisi	55

Şekil 56.	Üretim konsantrasyonları patlama indisine etkisi.....	56
Şekil 57.	Üretim konsantrasyonları patlama indisine etkisi.....	57
Şekil 58.	Üretim konsantrasyonları patlama indisine etkisi.....	57
Şekil 59.	Üretim konsantrasyonlarının patlama indisine etkisi	58
Şekil 60.	00-A4692 kodlu nişastlar kullanılarak üretilen komplekslerin liflere tutunma miktarları	58
Şekil 61.	PW-A4692 kodlu nişastlar kullanılarak üretilen komplekslerin liflere tutunma miktarları.....	59
Şekil 62.	NE60-A4692 kodlu nişastlar kullanılarak üretilen komplekslerin liflere tutunma miktarları	59
Şekil 63.	Solüsyona NaCl ilavesiyle polielektrolitin yumaklaşması	60
Şekil 64.	Üretilen polielektrolit kompleksin farklı büyütme oranlarında AFM’de görünümü.....	61
Şekil 65.	Kompleks yük oranının yük miktarına etkisi.....	62
Şekil 66.	Konsantrasyona bağlı olarak zeta potansiyelindeki değişim	65
Şekil 67.	Kitosanın suda çözünür forma gelmesi sırasında gerçekleşen reaksiyon.....	66
Şekil 68.	Lif-lif temas bölgesinde PEK parçacıklarının doldurabileceği boşluklar.....	68

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Kompleks üretiminde kullanılan polimerlerin yük yoğunlukları.....	24
Tablo 2. 1. Grup BPEK üretimindeki parametreler ve kompleks boyutları.....	25
Tablo 3. 2. Grup BPEK üretimindeki parametreler ve kompleks boyutları.....	25
Tablo 4. 3. Grup BPEK üretimindeki parametreler ve kompleks boyutları.....	25
Tablo 5. BPEK üretimindeki parametreler ve kompleks boyutları.....	37
Tablo 6. BPEK üretimindeki parametreler ve kompleks boyutları.....	38
Tablo 7. Modifikasyonda kullanılan maddelerin miktarları ve modifiye kitosanların yük yoğunlukları	42
Tablo 8. BPEK üretimindeki parametreler ve kompleks boyutları.....	43
Tablo 9. Kağıt üretiminde kullanılan 1. Grup BPEK üretimindeki parametreler ve kompleks boyutları.....	46
Tablo 10. Kağıt üretiminde kullanılan 2. Grup BPEK üretimindeki parametreler ve kompleks boyutları.....	47
Tablo 11. Kağıt üretiminde kullanılan 3. Grup BPEK üretimindeki parametreler ve kompleks boyutları.....	48

SEMBOLLER DİZİNİ

BPEK	: Biyopolielektrolit kompleks
KMS	: Karboksi metil selüloz
KMS ₁	: 90.000 g/mol molekül ağırlıklı karboksi metil selüloz
KMS ₂	: 250.000 g/mol molekül ağırlıklı karboksi metil selüloz
ÇKM	: Çözünmüş ve koloidal madde
ÇKPT	: Çok katmanlı polielektrolit tabaka
DS	: Süstitüsyon derecesi
GTMAK	: Glisiditrimetilamonyum klorit
Kit ₁	: Düşük molekül ağırlıklı kitosan
Kit ₂	: Orta molekül ağırlıklı kitosan
NaCl	:Sodyum klorür
PAA	: Poli(akrilik asit)
PAE	: Poli(amidamin epiklorohidrin)
PAH	: Poli(allilamin hidroklorür)
PDADMAK	: Poli(diallildimetillamonyum klorür)
PEK	: Polielektrolit kompleksler
PMA-MS	: Sodyum poli(maleik asit-co- α -metilstiren)

1.GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Lifsel hammadde ve dolgu maddesine ilaveten, farklı kimyasallar da kâğıt üretiminde kullanılmaktadır. Bu maddeler, kâğıdın kuşelenmesi, sıvılarla etkileşiminin ayarlanması, ıslak ve kuru ortamlardaki kullanım koşullarına dayanıklılık sağlanması ve renklendirilmesi gibi kâğıt özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla kullanıldığı gibi aynı zamanda drenaj, retansiyon zift önleme ve köpük söndürme gibi kâğıt fabrikasının etkili şekilde çalışmasını sağlamak amacıyla da kullanılmaktadırlar. Polimerik materyaller, kâğıt üretiminde birçok uygulamalarda farklı mekanizmalarla çok yaygın şekilde kullanılmaktadır.

Polielektrolitler iyonlaşabilen gruplara sahip polimerler olarak tanımlanmaktadırlar ve su gibi polar çözücüler içerisinde karşı iyonlarını çözelti içerisinde bırakarak iyonik hale gelirler. Günümüzde, polielektrolitler; sentetik, doğal veya modifiye edilmiş yapılarda çok geniş bir çeşitliliğe sahiptir. Genellikle, su arıtma ve atık su işleminde, kâğıt üretiminde, kozmetik sanayinde, yiyecek endüstrisinde, ilaç sanayinde kümeleyici olarak kullanılabileceği gibi, su uzaklaştırma, stabilizör gibi farklı amaçlar için de yaygın şekilde kullanılmaktadır [30].

Anyonik ve katyonik polielektrolitlerin sulu ortamlarda karıştırılması sonucu polielektrolit kompleksler (PEK) kendiliğinden oluşur. Bu olay ise 60 yıldan daha uzun zamandan beri bilinmektedir. Oluşan kompleks partikülleri, üretimlerinde kullanılan polielektrolitlerden oldukça farklı özellikler gösterir. PEK oluşumu her bir polielektrolitin çevresinde bulunan elektrostatik çift tabaka içerisinde küçük molekül ağırlıklı iyonların uzaklaşmasından dolayı oluşan entropi artışıyla desteklenmektedir. Zıt yüke sahip polielektrolitlerin kompleks oluşturmasında ana mekanizma Coulomb kuvvetleridir. Bununla birlikte, hidrojen bağı, yük transferi, dipol-dipol etkileşimi ve hidrofobik kuvvetler farklı kompleks oluşumlarında rol oynayabilir [11,13]. PEK üretiminde sentetik ve doğal polielektrolitler kullanılabileceği gibi inorganik iyonik maddeleri de kullanılabilir [15].

Hazırlanan bu tezde biyopolimer ile kompleks üretimi ve komplekslerin kağıt üretiminde sağlamlık kimyasalı olarak kullanımı araştırılmıştır. Biyopolielektrolitlerin kullanımının başlıca nedenleri bu maddelerin doğada bol miktarda bulunmaları ve doğal döngü içerisinde sürekli yenilenebilir olmasındandır. Bir diğer nedeni de petrol esaslı sentetik kimyasalların hem insan sağlığını hem de doğa üzerindeki olumsuz etkileridir. Bu sentetik polimerlerin üretiminde kullanılan ve/veya üretimden sonra polimer solüsyonu içerisinde oluşan monomerik ve/veya klor gibi elementel yapıdaki maddelerin hem ürün bünyesinde hem de proses suyu içerisinde çevreye etkileri her zaman göz önünde tutulmak zorundadır. Bununla birlikte petrol esaslı kimyasalların kullanımı ülkemizin dışa bağımlılığını artırmakta ve kağıt sanayini kimyasal madde temininde petrole bağlı fiyat dalgalanmalarıyla yüz yüze bırakmaktadır.

Biyopolimerlerin sentetik polimerlere ikamesi kağıt sanayisi için yeni bir durum değildir. Özellikle nişastanın farklı modifikasyonlarla kâğıt üretiminde kullanımı çok yaygındır. Özellikle bu kimyasallardan biri de karboksi metil selülozdur (KMS). KMS günümüzde temizlik kağıtlarında su emiciliği ve formasyonu iyileştirme maksadıyla kağıt üretiminde kullanılmaktadır. Bununla birlikte, kitosan, zamklar ve bitkisel proteinlerin kullanımına yönelik araştırmalar da gündemden güne artmaktadır.

Uygulamaya yönelik PEK üretimlerinden farklı olarak kâğıt üretim prosesinde farklı polimerik kompleksler kendiliğinden oluşmaktadır. Prosesle ilave edilen kimyasallar hem kendileriyle hem de kağıt hamuru içerisinde çözünen başta hemiselülozlar olmak üzere mekanik hamur içeren hamurlarda lignin ve ekstarktif maddelerle de kompleks oluşturabilirler. Çözünmüş ve koloidal maddeler (ÇKM) olarak adlandırılan bu maddeler özellikle prosesle ilave edilen katyonik polielektrolitlerle kompleks oluşturarak performanslarının düşmesine ve dolayısıyla kullanım miktarlarında artışa neden olmaktadır. Bu nedenle kağıt üretimlerinde bu maddeler ya sistem içerisinde arıtma ile uzaklaştırılır ya da düşük molekül ağırlıklı yüksek yük yoğunluğuna sahip katyonik polielektrolitlerin ilaveleriyle liflerin üzerine tutundurulularak pasif duruma getirilirler.

Hazırlanan bu tez kapsamında kâğıt sağlamlığını geliştirmede kullanılmakta olan geleneksel polimer uygulamalarından daha yüksek performans gösterecek biyopolielektrolit komplekslerin (BPEK) üretimi ve uygulanmasına yönelik deneysel araştırmalar gerçekleştirilmiştir. Endüstriyel olarak kullanılan nişasta ve KMS'ye ilaveten

laboratuarda katyonikleştirilen kitosanın bu maksatla kullanımı araştırılmıştır. Bu çalışmalarda iki ana hedef belirlenmiştir:

Tezin birinci hedefi, nişasta, kitosan ve KMS'lerden nano boyutta BPEK'lerin hazırlanması ve özelliklerinin belirlenmesidir. Bu amaç dahilinde, zıt yüke sahip anyonik ve katyonik biyopolielektrolitlerin kontrol edilebilir şartlar altında karıştırılması ile farklı yük oranlarında ve ortalama 50-250 nm boyut aralığında BPEK'ler hazırlanmıştır. Tezin ikinci hedefi ise BPEK'lerin kağıt sağlamlığını geliştirmede kullanımının araştırılmasıdır. Bu anlamda, BPEK ile muamele edilmiş liflerden üretilmiş kağıtların kopma ve patlamaya karşı olan mukavemetleri incelenmiştir.

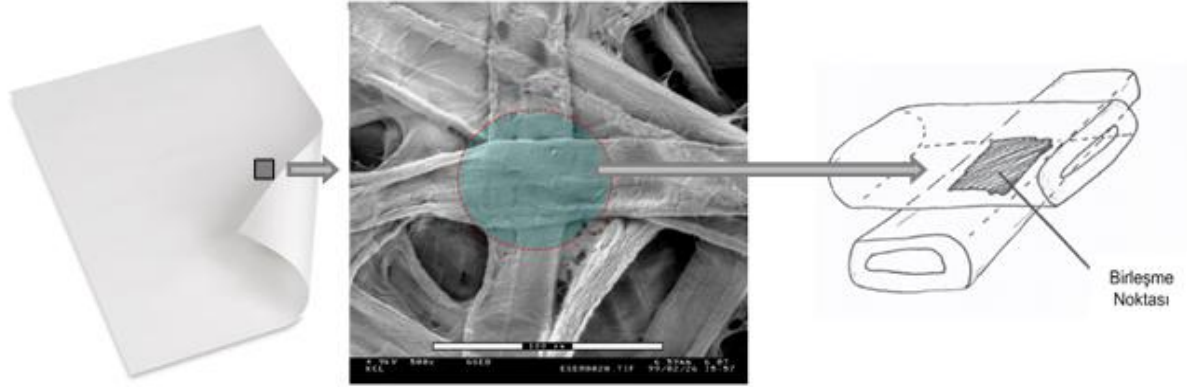
1.2. Kâğıdın Kuru Sağlamlığı

Kağıdın sağlamlığı bireysel liflerin sağlamlığına, lifler arasındaki bağların sağlamlığına ve 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 kâğıt üretiminde genellikle istenmemektedir. Kuru sağlamlık maddesi ilavesi dövme işleminin alternatifi olarak ve diğer kâğıt özelliklerini koruyarak kâğıt sağlamlığını geliştirmede tercih edilmektedir. Bu maddelerin ilavesi, lifler arasında gerçekleşen mekanik kenetlenmeye ilave olarak, polimerlerin karşılıklı liflere difüze olarak liflerin perçinlemesine neden olur. Bununla birlikte, hidrojen bağı, van der Waals ve iyonik bağlar gibi moleküller arası etkileşimlere katkıda bulunarak spesifik bağlanma direncinin artmasına katkı sağlar. Yapılan araştırmalarda hidrofilik polimerlerin kâğıt sağlamlığına katkısının daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Polielektrolitler, lifler arasındaki adhezyonu, moleküller arası temas alanını ve temas noktalarının sayısını artırarak kâğıt sağlamlığını iyileştirdiği belirlenmiştir [1].

1.3. Kağıt Sağlamlığının Oluşumu

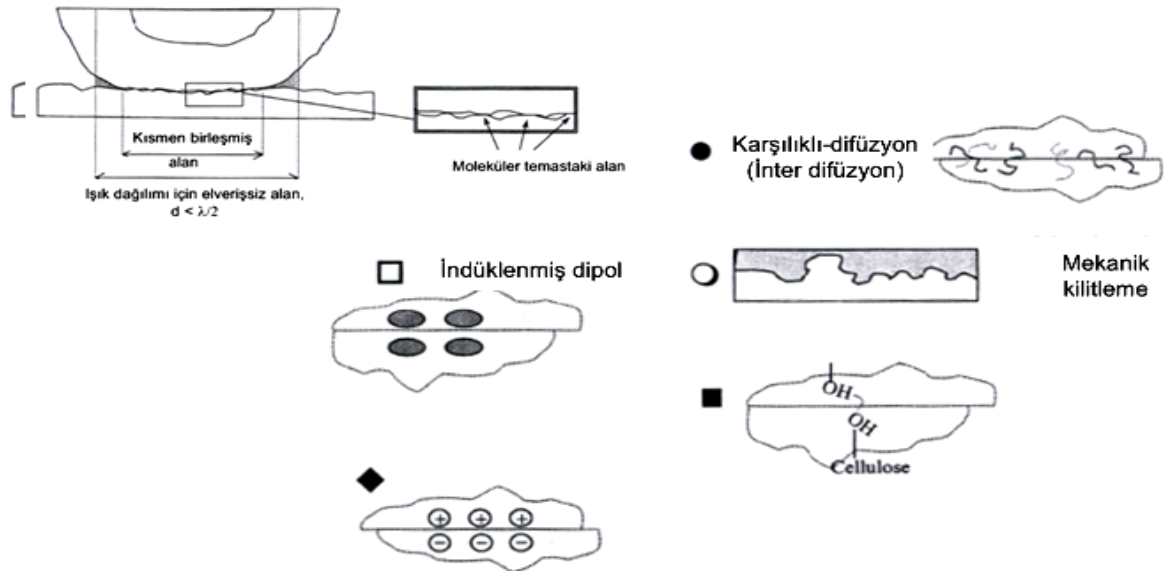
İki lif arasındaki etkileşimine neden olan tüm mekanizmalara ilaveten, safiha oluşumunda ve kuruma boyunca lifler arasındaki etkileşim kâğıdın sağlamlığı için çok

önemlidir. Safiha oluşumunda ve kuruma süresince fazlaca şişen lif yüzeyleri, suyun uzaklaştırılması sırasında lifler arasında oluşan kapiler kuvvetler ile birlikte itilecektir. Bu kapiler güç liflerin dış yüzeylerini deforme edecek ve içsel bir bağlanma Şekil 1’de verilen şematik gösterimde olduğu gibi kâğıdı oluşturan lifler arasında gerçekleşecektir [1].



Şekil 1. Lifler arasında oluşan bağlanmanın şematik gösterimi

Bu bağlanma noktasının sağlamlığı, bağlantı bölgesindeki moleküler bağlantı alanına, moleküler arası kuvvetlere, karşıt yüzeyler arasındaki mekanik kenetlenmeye ve kovalent bağların muhtemel mevcudiyetine bağlıdır.



Şekil 2. Lifler arasındaki bağ kuvvetini belirleyen farklı etkileşim tiplerinin şematik gösterimleri.

Yüzeyler arası mekaniksel kilitlenme bağlanma kuvvetine yardımcı olmaktadır. Diğer meydana gelebilecek kilitlenme tipi, karşı yüzeyler arası polimerlerin interdifüzyonudur. Bu interdifüzyon polimerin bir kısmının, bir faz içerisindeki bölümde diğer kısmının ise diğer karşı faz içerisindeki bölümde bulunması ile oluşur. Bunun bağ direncine toplam katkısı her bir fazdaki yerleşmiş polimerin uzunluğuna ve ara yüzeyi geçen moleküllerin sayısına bağlı olacaktır. Uygulamada, hemiselülozun kısa zincirleri lifler arasında karşı yüzeyler arasına geçebilir ve bu yolla spesifik bağ direncine katkıda bulunduğu tespit edilmiştir [1].

Şekil 2’de ifade edilen moleküller arası kuvvetler üç farklı gruba ayrılır:

- a. Hidrojen bağı
- b. Van der Waals kuvvetleri
- c. İyonik bağlanma

Bunlardan hangisinin moleküller arası kuvvetlere katkıda baskın olacağına dair gerçek bir kanıt bulunmamış olmasına rağmen hidrojen bağı ve van der Waals kuvvetleri baskın faktörler olacağı muhtemel görülmektedir [1].

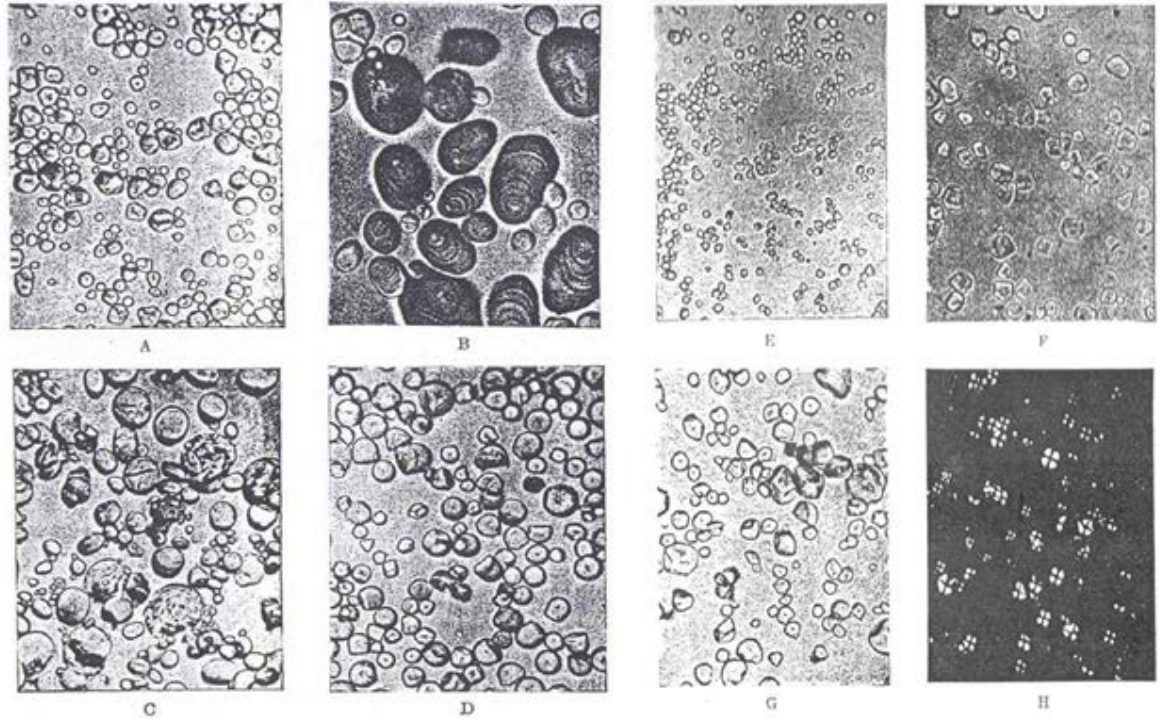
1.4. Nişasta

Nişasta ilk olarak Mısırlılar tarafından bulunmuş ve papirüs liflerinin bağlanmasında kullanılmıştır. Nişasta bitkilerin temel gıda stoklarıdır. Bu nedenle, tohumlar, meyveler, yumru kökler, kökler ve gövde çukurları gibi depo organlarında yüksek miktarlarda bulunurlar. Nişasta, amiloz ve amilopektin isimli iki polimerik karbonhidratın birleşimidir. Amiloz, doğrusal glikoz monomer birimlerinin alfa-1,4 bağlanmasıyla uç uca eklenmesinden oluşur. Amilozdan farklı olarak amilopektinde dallanma vardır, her doğrusal 24-30 glikoz monomerinden birinde alfa-1,6 bağlantısı ile bir yan zincir başlar.

Amiloz lineer bir moleküldür (Şekil 4.a), ancak birbirini izleyen glikoz birimlerinin açılı olma eğiliminden dolayı bir sarmal oluşturur. İki amiloz molekülü birbirine sarılarak bir çifte sarmal da oluşturabilirler. Bu sarmalın iç yüzeyi hidrofobik olduğu için içinde yer alan su molekülleri kolaylıkla daha hidrofobik moleküllerle yer değiştirebilir. Nişasta

testinde kullanılan iyot molekülleri amiloz sarmallarının içine dizilince mavi bir renk oluşur. Amiloz sarmalları arasında oluşan hidrojen bağları nedeniyle içinde çok az su barındıran yoğun bir yapı oluşur [2].

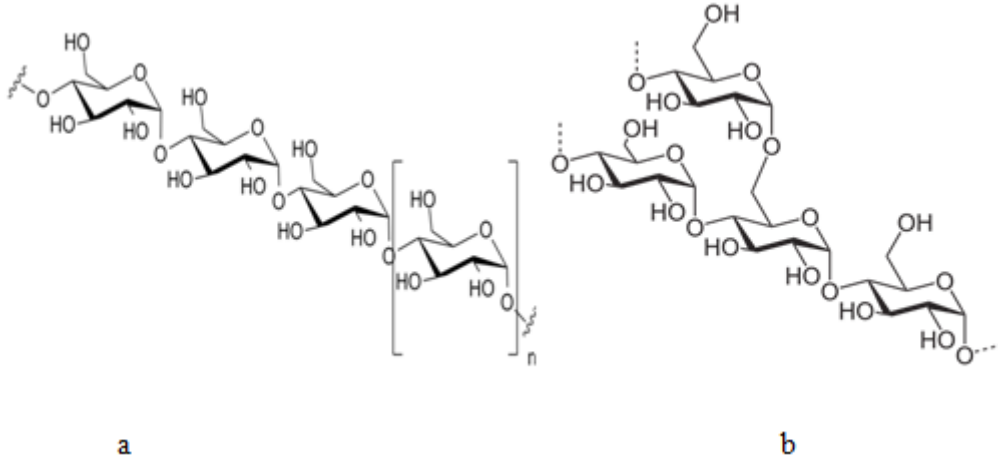
Amilopektin yapısında dallanma noktalarından sonra birbirine paralel iki zincir birbirlerine sarılarak bir çifte sarmal oluşturur (Şekil 4.b.) ve merkezden dallanarak genişleyen bir şekle sahiptir. Dallanma noktalarında molekül düzensiz iken iki dallanma noktası arasında çifte sarmallar düzgün bir şekilde istiflenerek kristal bir yapı oluştururlar. Bu yüzden mikroskopta nişasta tanecikleri içerisinde bu düzenli ve düzensiz bölgeler büyüme halkaları gibi görünür (Şekil 3). Tipik bir amiloz polimeri 500-20.000 glikoz molekülünden, bir amilopektin molekülü ise yaklaşık bir milyon glikozdan oluşur.



Şekil 3:Nişasta Granüllerinin Mikrofotoğrafları (x200) A) Mısır Nişastası B) Patates Nişastası C) Buğday Nişastası D) Tapyoka Nişastası E) Pirinç Nişastası F) Mumsu Mısır Nişastası G) Tatlı Patates Nişastası H) Polarize Işıktaki Tapyoka Nişastası [3].

Nişasta granülleri büyük ölçüde karbonhidrat içerirler. Ancak granüllerin yapısını etkileyen az miktarda başka bileşenleri de içerebilirler. Tahıl nişastaları genellikle % 0,5 –1 yağ asidi içerirler. Bu asitler karbonhidrat tarafından adsorplanmıştır ve uygun organik solventler kullanılarak ekstraksiyonla tamamen uzaklaştırılabilirler. Nişasta granüllerinde

ayrıca %0,01 – 0,2 civarında fosfor da bulunabilir. Mısır, buğday ve pirinç nişastalarındaki fosfor ılık su ve alkol ekstraksiyonla uzaklaştırılabilir. Patates, ararot, tapyoka gibi bazı nişastalarda fosfor çeşitli D-glukoz moleküllerinin altıncı karbon atomuna esterleşmiş olarak bağlı bulunmaktadır [3].



Şekil 4. a. Amiloz, b. Amilopektin

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

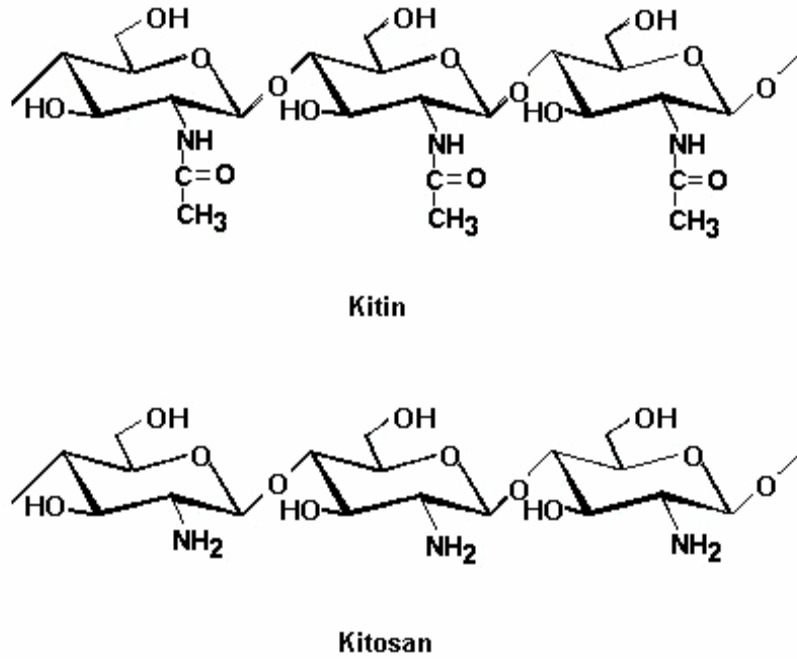
Kağıt üretiminde kullanım amacına bağlı olarak % 0,25-2,5 arasında ilave edilir. Nişasta liflere hızlı ve dönüşümsüz olarak adsorplanmaktadır. Nişastalar dövülmemiş liflerde daha etkili şekilde kalırlar. Dövme işlemiyle oluşan kırıntı materyallere daha fazla yüzey alanına sahip oldukları için daha fazla nişasta adsorplanır. Kırıntı materyalin kağıt oluşumu sırasında liflere kıyasla üretilen kağıt içerisinde daha az tutunması kağıt içerisinde daha az nişasta kalmasına neden olabilmektedir. Nişasta adsorpsiyonu lif-lif bağlarının sayısının artmasına ve mevcut bağların güçlendirilmesine neden olur.

Katyonik nişastanın selüloza tutunması kationik gruplar ile selülozun asidik grupları arasında oluşan iyonik etkileşimle açıklanmaktadır. Bununla birlikte, daha az derecede de olsa hidrojen bağı da nişasta adsorpsiyonunda rol oynamaktadır [1].

1.5. Kitosan

Kitin, selülozdan sonra dünyada en çok bulunan ikinci doğal biyopolimerdir. Aynı zamanda doğal olarak en çok “amino şeker” içeren polisakkarittir. Doğada bol bulunuşu, kitin ve onun bir türevi olan kitosanın kendilerine özgü pek çok potansiyel uygulamalarını ortaya çıkarmıştır. Kitin, kabukluların, böcek dış iskeletlerinin, mantar hücre duvarlarının, mikrofauna ve planktonun bir bileşeni olarak bulunmaktadır. Kimyasal olarak $\beta(1-4)$ -2-asitamido-2-deoksi-D-glikoz (veya N-asetil gliozaamin) tekrarlanan birimlerinden oluşan bir polimerdir.

Kitosan, kitine göre daha reaktiftir ve toz, film, lif ve bunun gibi pek çok formda üretilmektedir. Bu yüzden pek çok ticari uygulamada, kitine nazaran, asetil yapısı uzaklaştırılmış türevi olan kitosan kullanılmaktadır. Kitosan $\beta(1-4)$ -2-amino-2 deoksi-D-glukoz (veya D-glukosamin) tekrarlanan gruplarından oluşmuş bir polisakkarittir [4]. Şekil 5’te kitin ve kitosanın kimyasal yapıları karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 5. Kitin ve kitosanın kimyasal yapısı

Kitin ve kitosanın ticari olarak ilgi görmeleri yüksek oranda (% 6.89) azot içermelerindedir (sentetik selüloz için bu oran % 1.25'dir.). Bu yüksek azot oranı kitini yararlı bir şelat ajanı yapar.

Günümüzde kullanılan polimerlerin pek çoğu sentetik malzemelerdir. Fakat bunların biyolojik yapılara uyuşabilmeleri ve biyobozunabilirlikleri selüloz, kitin, kitosan gibi doğal polimerlere nazaran oldukça sınırlıdır. Diğer taraftan bu doğal polimerlerin de reaktiviteleri ve işlenebilirlikleri sınırlıdır. Bu konuda kitin ve kitosan uygun fonksiyonel malzemeler olarak tavsiye edilmektedirler. Çünkü bu doğal polimerler, ayrıca toksik olmama ve adsorpsiyon gibi mükemmel özelliklere sahiptirler.

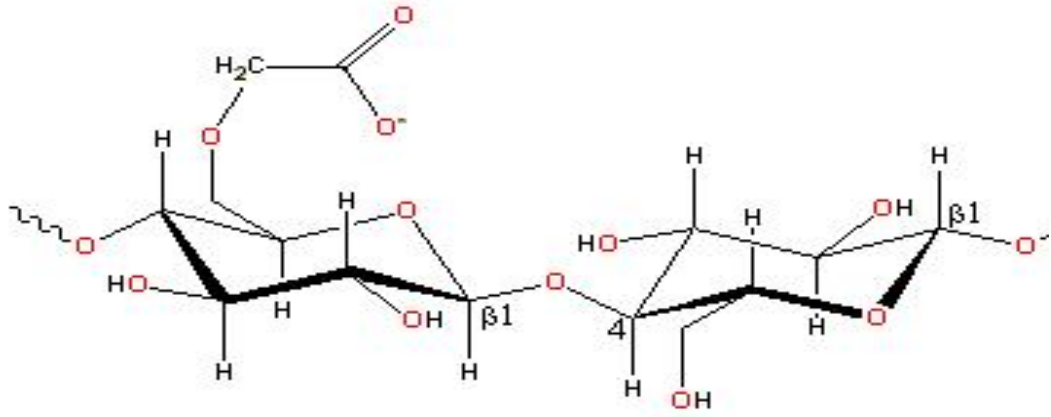
Kitosan;, antibakteriyal, antifungal ve antitumoral etki, ağır metal, protein ve yağ absorpsiyonu, biyodegradasyon gibi özellikler nedeniyle birçok alanda yaygın kullanım alanına sahiptir. Bu kullanım alanlarının başında kontrollü ilaç salımı, biyosensör uygulamaları, hücre kültürü, gıda ve su arıtım sistemleri yer almaktadır.

Gıda teknolojisinde antibakteriyal etkisi nedeni ile kitosan renk ve yapı stabilizatörü olarak sentetik kimyasallara alternatif olarak kullanılabilir. Kitosan membranların mekanik dayanıklılıkları ve antimikrobiyal etkileri, kaplama ve paketleme malzemeleri olarak kullanılmalarına olanak sağlamaktadır. Su arıtım sistemlerinde en çok kitosanın ağır metal bağlama özelliğinden yararlanılmaktadır. Kitosan sırasıyla Pd>Au>Hg>Pt>Cu>Ni>Zn>Mn>Pb>Co>Cr>Cd>Ag bağlamaktadır. Kitosanın jel tanecikleri, çözelti ve membran formlarında bu metalleri kendine bağladığı gözlemlenmiştir [7].

1.6. Karboksi Metil Selüloz (KMS)

Başlıca gıda, ilaç ve kozmetik ürünlerinde viskoziteyi geliştirici, emülsiyon stabilizatörü, kıvam artırıcı ve tekstürü iyileştirmek amacıyla kullanılan KMS, kimyasal modifikasyonlara uğratılmış bir selüloz türevidir.

Suda çözünen tüm hidrokolloidler içinde çok yönlü fonksiyona sahip olan KMS, gıda endüstrisinde de yaygın bir şekilde kullanılmakta olup katıldığı formülasyonların yapısını, hidrofilik özelliklerini ve fonksiyonel kalitesini olumlu yönde etkileyen önemli bir gıda katkı maddesidir.



Şekil 6. Karboksimetil selülozün kimyasal yapısı

Gıda endüstrisinde karboksimetil selülozün sodyum tuzu kullanılırken, gıda dışı özel kullanımlar için K, Ca, NH_4 gibi diğer tuzları da üretilmektedir. Sentetik, suda çözünebilir bir selüloz eteri olan sodyum karboksimetil selüloz üretiminde selüloz, sodyum hidroksit çözeltisi ile muamele edilmekte ve daha sonra elde edilen alkali selüloz, monokloroasetat veya monokloroasetik asit ile reaksiyona sokulmaktadır. Söz konusu reaksiyon tamamlandıktan sonra elde edilen ürün nötralize edilmekte ve kurutulmaktadır. Gıda saflığında KMS elde edilmesi sırasında ise bu işlemlere ek olarak, alkol-su karışımı ile yıkanarak tuzlar uzaklaştırılmaktadır [8].

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

İyonlanmış karboksil grupları nedeniyle negatif yüklü, uzun ve bükülmez özellikteki moleküllerden oluştuğu için moleküller çözeltide birbirini iter. Bu nedenle KMS çözeltileri, stabil yapıda olup ve yüksek viskoziteye sahiptir [9].

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

1.7. Polielektrolit Kompleksler

Polielektrolit kompleksleri (PEK) zıt yüklü polielektrolit çözeltilerinin karıştırılmasıyla elde edilmektedir. PEK oluşumu her bir polielektrolitin çevresinde bulunan elektrostatik çift tabaka içerisinde küçük molekül ağırlıklı iyonların uzaklaşmasından dolayı oluşan entropi artışıyla desteklenmektedir. Zıt yüke sahip polielektrolitlerin kompleks oluşturmada ana mekanizma Coulomb kuvvetlerdir. Bununla birlikte, hidrojen bağı, yük transferi, dipol-dipol etkileşimi ve hidrofobik kuvvetler farklı kompleks oluşumlarında rol oynayabilir [12,14]. PEK oluşumunda, zıt yüklü polielektrolitlerin moleküler düzeyde eşleşmesi (merdiven modeli) ve düzensiz şekilde yumak oluşturma şeklinde iki farklı yapı ve konformasyon modeli bulunmaktadır (Şekil 7). Bununla birlikte, yumak oluşumu modeli daha fazla kabul görmektedir [15]. Oluşan partiküller, polielektrolit komplekslerin üretimlerinde kullanılan polimerlerden oldukça farklı ve tamamen yeni özellikler gösterir. Bu nedenle polielektrolit kompleksler çözelti içinde çok yönlü ve uygun bileşim yapılarına sahip makro-moleküler sistemlerin özel bir sınıfı olarak temsil edilmektedir [16].



Şekil 7. PEK Biyopolielektrolit kompleks(BPEK) oluşumu

Karıştırma oranı, polielektrolit konsantrasyonu, pH, elektrolit konsantrasyonu, iyonik grupların yapısı, sıcaklık ve hazırlama koşulları gibi parametrelere bağlı olarak PEK' ler üç farklı formda oluşabilir: koaservat kompleksler, suda çözünen yapıdaki PEK yapıları ve koloidal olarak kararlı PEK partikülleri [5,8]. Düşük yük yoğunluğuna ve zıt yüklere sahip polielektrolitlerin karşılıklı bağlanmasından oluşan koaservatlar akışkan, hareketli ve tersinir yapıya sahiptirler [5,8]. Suda çözünen PEK formu belirli elektrolit

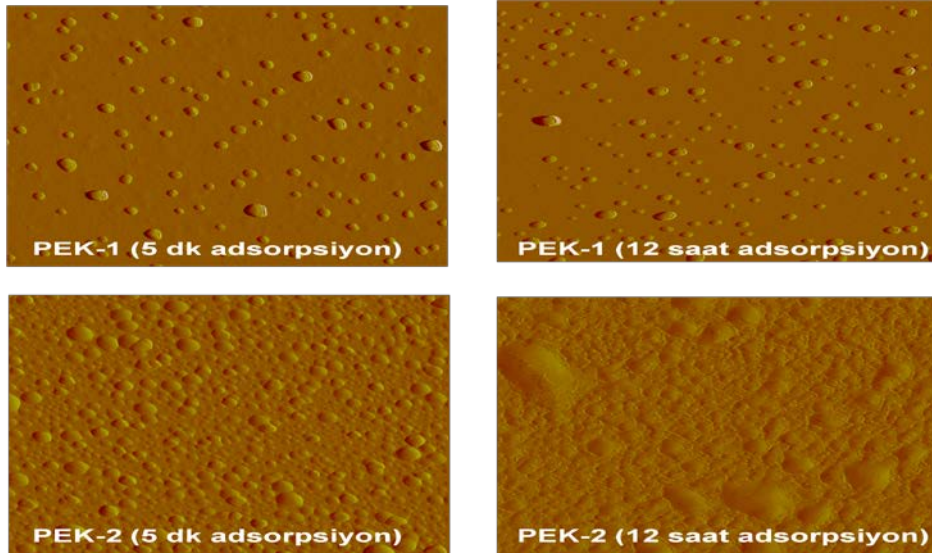
konsantrasyonlarında stokiyometrik olmayan bir karışım içerisinde, molekül ağırlığı birbirinden çok farklı, zayıf iyonik gruplara sahip polielektrolitlerin kombinasyonundan oluşmaktadır. Bu tip bir oluşum, moleküler düzeyde eşleşme modelinde olduğu gibidir ve uzun zincirli polielektrolit üzerinde kısa zincirli polielektrolit segmentlerinin eşleşmesi söz konusudur. Elektrolitlerin çözelti içerisindeki konsantrasyonunun artışı PEK yapısında çökelmeye kadar varan değişikliklere neden olmaktadır [12,19].

Kuvvetli iyonik gruplara sahip polielektrolitler arasında PEK oluşumu, kümelenmiş bir kolloidal yapıya neden olmaktadır. Seyreltik solüsyonlarla kümelenme kolloidal düzeyde (10-100 nm) sonlandırılarak genel olarak küresel yapıya sahip polidispers sistemler elde edilebilir. Kuvvetli polielektrolitler için genellikle 1:1 stokiyometri söz konusu olmaktadır. Ancak, polielektrolitlerin rijit ve dallanmış zincir yapısına sahip olmaları ve çözelti içerisinde elektrolit mevcudiyeti ile Debye uzunluğunun, polielektrolit yükleri arasındaki mesafeden daha küçük olması stokiyometriden sapmalara neden olmaktadır [12,22,23]. Kuvvetli iyonik gruplara sahip polielektrolitler ile hazırlanan PEK solüsyonlarına NaCl ilavesinin kümenin bozulmasına ve kuvvetli bir şişmenin ardından ikincil bir kümelenmeye neden olduğu ortaya konulmuştur [24]. Bununla birlikte, iki ve üç değerlikli elektrolitlerin ilavesi, PEK yapısında meydana gelen ikincil kümelenmeyi ve çözünmeyi engellediği ve böylece daha kararlı PEK solüsyonlarının hazırlanabileceği tespit edilmiştir [22]. Çok değerlikli katyonların, katyonik PEK içerisinde bulunan anyonik polielektrolitle etkileşime girerek, katyonik polielektrolitle yer değiştirdiği ve böylece, katyonik polielektrolitin PEK yüzeyine hareket etmesi ile kalın ve elektrostatik olarak stabilize edilmiş bir tabaka meydana getirdiği kabul edilmektedir [25].

PEK'in hazırlanmasında elektrolitlerin bulunması durumunda iki temel etki oluşmaktadır. Elektrolitin düşük miktardaki mevcudiyeti, PEK hazırlanmasında kümelenmenin daha az derecelerde gerçekleşmesine neden olmaktadır. Bu durum, polielektrolitlerin yapısının daha esnek ve yumaklaşmış olmasından kaynaklanmaktadır. Çok yüksek elektrolit konsantrasyonu ise PEK'in dış yapısında oluşması beklenen stabil tabakayı engelleyerek makroskobik kümelenmeye neden olmaktadır [25]. Ayrıca, farklı iyon türlerinin polielektrolitlerin etkileşiminde farklı sonuçlar verdiği tespit edilmiştir [26].

1.8. PEK Adsorpsiyonu ve Yüzeydeki Konformasyonu

Farklı özelliklere sahip PEK'lerin birçok endüstride, biyoteknoloji ve biyomedikal uygulamalarda, kaplayıcı, kümeleyici, bağlayıcı madde olarak kullanımı son yıllarda artan ilgiyle araştırılmıştır [31,32]. Bu uygulamalarda, PEK özelliklerinin daha önce belirtilen faktörlerle nasıl değiştiğinin yanında PEK'in adsorpsiyon ve konformasyonel davranışları hakkında bilgiye sahip olmak çok önemlidir. Ancak, belirtilen bu konuları esas alan bilimsel çalışma çok azdır. Reis ve çalışma arkadaşlarının yaptığı bilimsel çalışmalar, bu anlamda önemli yer tutmaktadır. Poli(dialildimetilamonyum klorür) (PDADMAC) ve sodium poli(maleik asit-co- α -metilstiren) (PMA-MS) karışımından hazırlanan PEK partiküllerinin koaservat fraksiyonunun, polielektrolitlerden hazırlanmış çok katmanlı tabaka üzerine daha hızlı bir difüzyon ile adsorplandığı ve yüzey kaplama oranının fraksiyonlandırılmamış PEK partiküllerine göre yaklaşık 2,5 kat fazla olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, koaservat fraksiyonun daha homojen bir dağılımla yüzey üzerine adsorplandığı gözlenmiştir [33]. Benzer çalışmaların sonucunda, polielektrolit yapısına bağlı olarak PEK partiküllerinin yüzeyde yassılaştırmış, küresel ve/veya iğne şekli" gibi konformasyonlarla adsorplandığı belirlenmiştir [34,35]. Adsorplanma kinetiği ile ilgili olarak yapılan çalışmada, PEK hazırlama işleminde seçilen yük oranı ve pH parametrelerinin bu hususta büyük etkiye sahip olduğu kaydedilmiştir [36].



Şekil 8. Atomik Kuvvet Mikroskobu ile gerçekleştirilen çalışma ile PEK-1 ve PEK-2 partiküllerinin SiO₂ yüzeyine adsorpsiyonu fotoğrafları (Amplitude modu) [37].

Ondaral ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmada (2010), farklı molekül ağırlıklarına sahip poli(allilamin hidroklorür) (PAH) ve poli(akrilik asit) (PAA) çiftleri ile hazırlanan katyonik PEK'lerin hem solüsyon içerisindeki yapıları hem de adsorpsiyon özellikleri ve yüzeydeki konformasyonları incelenmiştir. Çalışmada, PEK solüsyonunun içerisindeki kompleks oluşturmamış PAH ve çok küçük boyuta sahip kompleks yapıların PEK' in hem solüsyon içerisindeki özelliklerine hem de adsorpsiyonuna ciddi derecede etki ettiği tespit edilmiştir. Ayrıca, PEK yapısını oluşturan polielektrolitlerin molekül ağırlığının neden olduğu değişimin PEK' lerin negatif yüke sahip yüzey üzerine adsorpsiyonunda ve konformasyonunda farklılık oluşturduğu gözlenmiştir. Yüksek molekül ağırlığına sahip PAH ve PAA ile üretilen PEK-2 partikülleri, düşük molekül ağırlığına sahip PAH ve PAA çiftinden üretilen PEK-1 partiküllerine göre daha fazla miktarlarda adsorplanırken ciddi derecede daha yüksek yüzey kaplama oranı verdiği gözlenmiştir (Şekil 8) [37].Yapılan diğer araştırmada, PEK'lerin boyut ve adsorpsiyon özellikleri kullanılan polielektrolit türüne ve ortam özelliklerine bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir [38].

1.9. Kâğıt Sağlamlığını Geliştirmek Amacıyla PEK Kullanımı

Kâğıdın sağlamlığı, bireysel liflerin sağlamlığına, lifler arasındaki bağların sağlamlığına, bağların sayısına, lifler ve bağların dağılımına bağlıdır. Kâğıdın sağlamlığı, ayrıca, uzun lifli kimyasal hamurların kâğıt içerisindeki oranının artırılması, dolgu oranının azaltılması veya kuru sağlamlık maddesi ilavesiyle artırılabilir. Kâğıt endüstrisinde sağlamlığı artırmak için yaygın olarak dövme işlemi kullanılmaktadır. Dövme işleminde, liflerin saçaklanması ve hidratlanması sağlanarak daha fazla hidrojen bağı yapması amaçlanır. Ancak, elektrik enerjisi maliyetinin artması, kâğıt makinesi üzerinde drenajın yavaşlaması, safiha yoğunluğunun yükselmesi, porozitenin ve opaklığın azalması kâğıt üretiminde genellikle istenmemektedir. Kuru sağlamlık maddesinin ilavesi dövme işlemine alternatif olarak, diğer kâğıt özelliklerini koruyarak kâğıt sağlamlığının geliştirmesinde tercih edilen bir yöntemdir. Bu maddelerin ilavesi, lifler arasındaki mekanik kenetlenmeye ilave olarak, polimerlerin karşılıklı liflere difüze olmasıyla lifleri perçinlemesi ve hidrojen bağı, van der Waals kuvvetleri ve iyonik bağlar gibi moleküller arası etkileşimlere katkıda bulunmasıyla spesifik bağlanma direncinin artmasına katkı sağlar [39]. Yapılan araştırmalarda hidrofilik polimerlerin kâğıdın sağlamlığına katkısı bakımından daha etkili olduğu tespit edilmiştir [40]. Polielektrolitler, lifler arasındaki

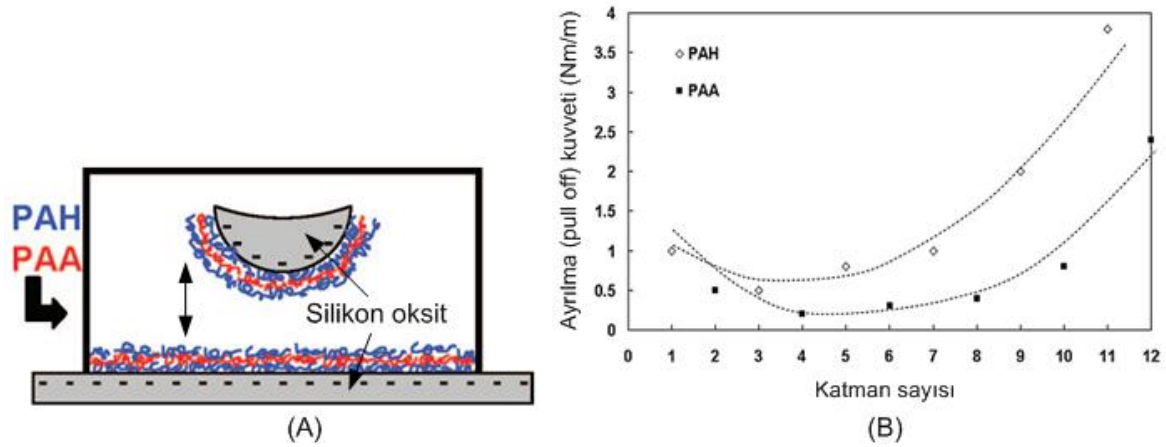
adhezyonu, moleküller arası temas alanını ve temas noktalarının sayısını artırarak sağlamlığı geliştirdiği belirlenmiştir [41]. Ticari anlamda, kâğıt endüstrisinde kuru sağlamlık maddesi olarak kullanılan bir çok kimyasal madde mevcuttur. Bunlardan en yaygın olanları, nişastalar, akrilamid polimerleri ve sakızlardır. Bu maddelere ilaveten modifiye edilmiş nişastalar, karboksi metil selüloz gibi selüloz türevleri, polivinilalkol ve lateks gibi özel uygulamalarda kullanılan kuru sağlamlık maddeleri de mevcuttur [42].

PEA ve karboksi metil selüloz çifti ile hazırlanan PEK'lerin üç farklı hamura (ağartılmış yapraklı ağaç kraf hamuru, ağartılmış iğne yapraklı ağaç kraft hamuru ve kavaktan üretilen ağartılmış kimyasal termo mekanik hamur) ilavesi ile elde edilen sağlamlık artışı bu hamurların dövülerek sağlanan sağlamlık değerleri ile karşılaştırılmıştır [43]. Çalışma sonuçları, PEK kullanımının da yoğunlukta bir artış sağladığını, ancak bu artışın dövme ile gerçekleşen yoğunluk artışından daha düşük olduğunu ve böylece PEK' in safiha yoğunluğunu önemli bir aralıkta tutarak kâğıt dayanımını artıracığından dolayı büyük bir kullanım potansiyeline sahip olduğunu göstermiştir. Diğer bir çalışmada, PAH ve PAA karışımı ile hazırlanan kompleks partikülleri, ağartılmamış kraft hamuruna ilave edilmesi ile test kâğıtları üretilmiş ve kâğıtların kopmaya karşı direnç değerleri, sadece PAH ilave edilmesiyle hazırlanan test kâğıtlarının direnç değerleriyle karşılaştırılmıştır. Araştırma sonucunda, PAH ilavesiyle sağlanan direnç artışının yaklaşık %40 olduğu ve PEK kullanımı ile bu değer %57 gibi ciddi derecelerde yükseldiği tespit edilmiştir [44]. Yine bu çalışmada, PEK kullanımı ile lif-lif birleşme yerindeki moleküler temas alanındaki artışın bağlanma direncini artırdığı tespit edilmiştir. Torgnysdotter ve Wagberg (2006) lif-lif bağlanmasından önce PEK muamelesiyle yaklaşık %100'e varan kopma direnci sağlandığını tespit etmişlerdir. Bu durumun, hem lif-lif birleşme yerindeki moleküler temas alanının hem de moleküler temasın gerçekleştiği alanda moleküler adezyonun artmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır [45].

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

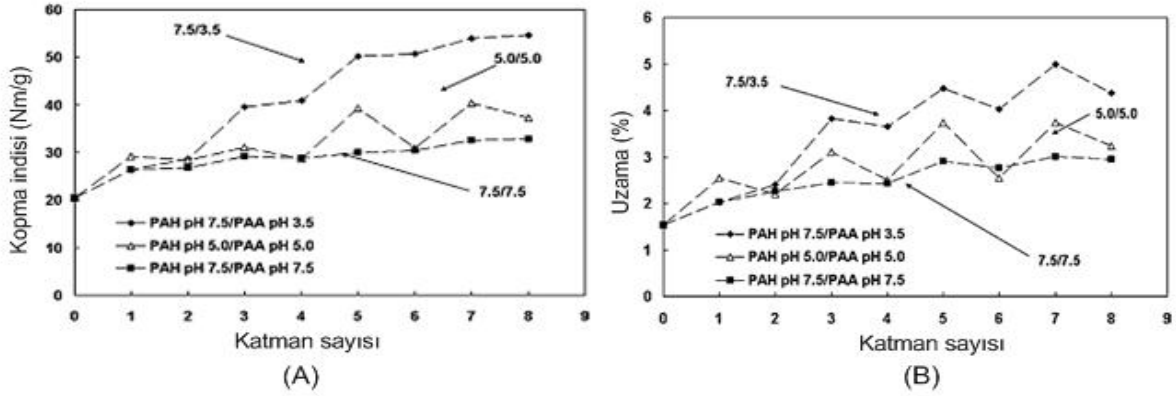
belirlemişlerdir [46]. Bu çalışmada, lifler üzerine uygulanan çok katmanlı polielektrolit tabaka (ÇKPT) oluşumunun da kağıdın direnç özelliklerine pozitif etkisi söz konusudur.

Son on yılda ÇKPT uygulaması ile kâğıt sağlamlığının artırılmasına yönelik çalışmalarda çok değerli veriler elde edilmiştir. Bu çalışmalarda, tabaka sayısının artması ile hem tabaka içerisindeki adezyon kuvvetinin [47,49] hem de üretilen kâğıtların direnç özelliklerinin [50,51] arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 9. Atomik kuvvet mikroskobu ile ÇTPT ile kaplanmış yüzeyler arasındaki adezyon kuvvetinin ölçümü: (A) Sıvı hücre sistemi içerisinde karşılıklı iki negatif yüzey üzerinde oluşan çok katmanlı PAH/PAA tabakasının şematik gösterimi [47] ve (B) Koloidal prob tekniği ile hücre içerisinde oluşturulan PAH/PAA tabakaların birbirine temasından sonra uzaklaşmaları esnasında gereken ayrılma kuvvetinin (pull-off) katman sayısına göre değişimi (tek rakamlı tabakalarda en üst katmanda PAH, çiftlerde ise PAA bulunmaktadır) [48].

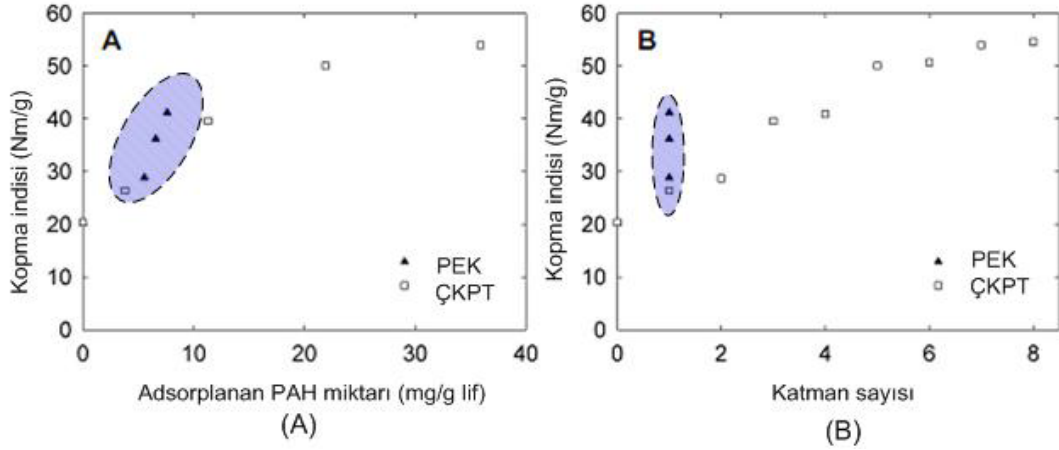
Şekil 9A ve B'de ÇKPT ile kaplanmış silika yüzeyleri arasında gerçekleşen adezyon kuvvetinin Atomik Kuvvet Mikroskobundaki ölçüm sistemi ve adezyon kuvveti değişimi verilmiştir. Yüzeylerin temasından sonra ayrılması esnasındaki en yüksek adezyon kuvvetini ifade eden ayrılma (pull-off) kuvvetinin katman sayısına ve tabakanın en üst katmanında bulunan polielektrolit türüne göre değiştiği görülmektedir. Grafik incelendiğinde, katman sayısı arttıkça adezyonun arttığı ve en üst katmanın PAH olması durumunda daha yüksek adezyon gerçekleştiği açıkça görülmektedir.



Şekil 10. Farklı pH değerlerinde PAH/PAA katmanlarının kağıda uygulanması ile gerçekleşen kopma indisi (A) ve kopmadan önceki uzama yüzdesi değişimi (B). [49].

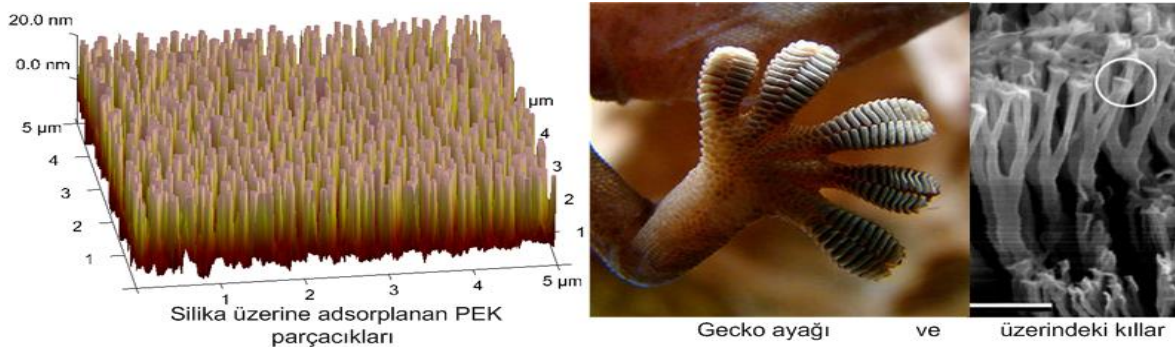
Benzer PAH/PAA çifti kullanılarak gerçekleştirilen ÇKPT uygulamasında üretilen kâğıtların kopma indisi ve uzama yüzde değerlerinin, katman sayısı artışı ile arttığı ve bu değerlerin üst katmandaki polielektrolit türüne göre değiştiği belirlenmiştir (Şekil 10 A ve B). Paralel sonuçların elde edildiği bu çalışmalarda tabaka içerisinde oluşan adezyon kuvveti artışının kâğıt sağlamlığında iyileşme olarak ortaya çıktığı sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte, katmanlardaki adsorplanan polielektrolit miktarları, katmanların viskoelastik özellikleri ve hidrofobiklik derecesinin de adezyonda ve kâğıt sağlamlığında etkili olduğu belirlenmiştir [49].

Aynı özelliklere sahip PAH/PAA çiftinin kullanıldığı PEK ve ÇKPT teknikleri ile kâğıt sağlamlığının araştırıldığı iki çalışma karşılaştırıldığında, Şekil 11A'da görüldüğü üzere PEK kullanımının, daha düşük PAH adsorpsiyon değerlerinde daha etkili olduğu bulunmuştur. Bir başka ifade ile daha az PAH kullanımı ile daha sağlam kâğıtların üretilebileceği açıkça görülmektedir. Bununla birlikte, Şekil 11 B' de PEK'in lifler üzerinde oluşturduğu bir tek katmanın sağladığı kopma direncinin, aynı polielektrolitlerle yaklaşık dördüncü katmanda sağlandığı görülmektedir [50,52]. Bu durum, endüstriyel alanlarda PEK kullanımını daha kolay uygulanabilir kılacak olup aynı zamanda anyonik ve katyonik PEK'lerin çok katmanlı tabaka tekniği ile çok daha sağlam kâğıtların üretilebileceğinin göstergesi olarak kabul edilebilir.



Şekil 11. PEK ve ÇKPT teknikleri ile kâğıt direncinde sağlanan iyileşmenin karşılaştırılması [50,52].

PEK ve polielektrolitin tek tabaka olarak uygulamalarında ortaya çıkan performans farklılığının lif-lif birleşme noktasındaki adezyon kuvvetinin farklı olmasından kaynaklandığının düşünülmesi doğru olacaktır. Hem yüzeyin PEK ile daha iyi kaplanması hem de temas alanının adsorplanan PEK partiküllerinin sayısı kadar bölünmesi iki yüzeyin daha kuvvetli birleşmesini sağlayacaktır. Temas alanının bölünmesi ile adezyon kuvvetinin artışı doğada bir çok canlının düzgün ve kaygan zeminlerde kolayca hareketini sağlayan ayak sisteminde mevcuttur. Örnek olarak, son yıllarda biyomimetik araştırmalara konu olan, mükemmel bir adezyon örneği olan Geggonia familyasından olan küçük kertenkeleler (geckolar) verilebilir. Herbir ayağında bulunan yaklaşık 200.000 (yaklaşık 1.000 adet /100 μm^2) adet kılın sağladığı adezyon kuvveti geckonun rahatlıkla kaygan zeminlerde tırmanmasını sağlamaktadır. Bu adezyonun van der Waals kuvvetlerince ortaya çıktığı kabul edilmektedir. Temas bölgesinin çok sayıda alt temas noktalarına bölünmesinin van der Waals kuvvetinde artışa neden olduğu bilinmektedir [53,55].



Şekil 12. PEK partiküllerinin silika üzerindeki üç boyutlu görüntüsü (AFM) [37] ve Gecko ayağı ve üzerindeki kıllar [53].

Şekil 12' de silikon oksit üzerine adsorplanan PEK partiküllerinin üç boyutlu görüntüsü ve geckonun ayak yapısı gösterilmektedir. Geckonun adezyon kuvvetini atıran ayak yapısına benzer özellik gösteren PEK partiküllerinin, özellikle heterojen yüzeye sahip liflerin temas eden yüzeylerinde daha fazla temas yüzeyi sağlayacaktır.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Materyaller

Kompleks üretiminde biyopolielektrolit olarak nişasta, kitosan ve KMS kullanılmıştır. Nişasta olarak Amylofax PW, Amylofax 00, Amylofax HS ve Perfectamyl A 4692 kodlu nişastalar AVEBE Nişasta şirketinden (Hollanda) temin edilmiştir. Ayrıca Solbond NE 60 ve Emox TO2050 kodlu nişastalar ise Emsland Nişasta şirketinden (Almanya) tedarik edilmiştir.

Farklı molekül ağırlıklarına sahip KMS ve kitosanlar Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır. KMS'lerin molekül ağırlıkları 90.000 ve 250.000 g/mol olarak seçilmiştir. Kitosan ise düşük ve orta molekül ağırlıklarında temin edilmiştir. Kitosanın modifikasyonunda kullanılan glisidiltirimetilamonyum klorit (GTMAK) ve diğer laboratuvar kimyasalları Sigma-Aldrich ve Merck şirketlerinden temin edilmiştir.

Test kağıtlarının üretiminde kullanılan yumuşak odun ağartılmış kraft hamuru Lila Kağıt A.Ş.'den temin edilmiştir.

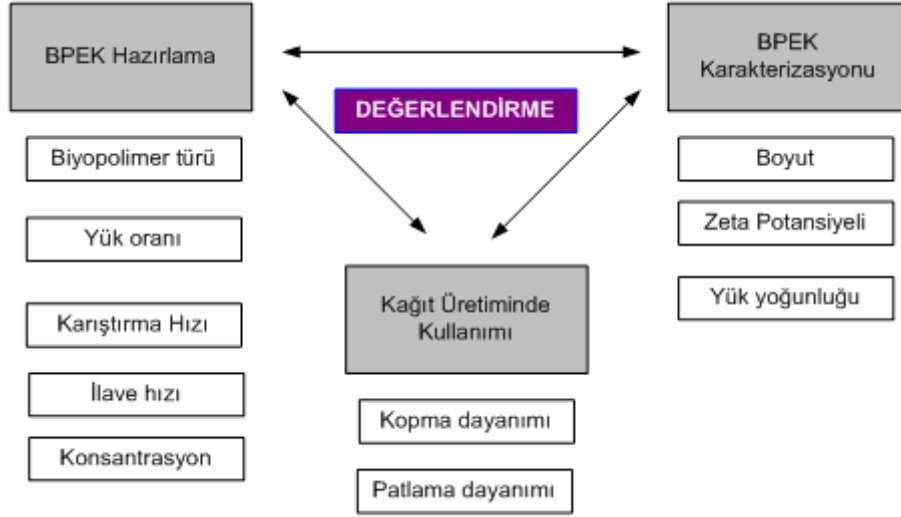
2.2. Metotlar

2.2.1. Biyopolielektrolit Komplekslerin (BPEK) üretimi

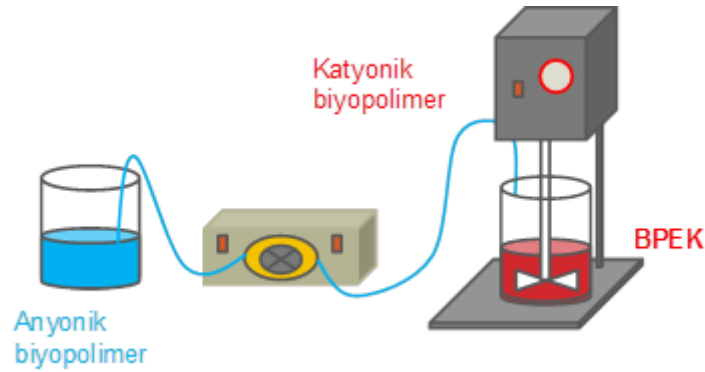
Tez kapsamında farklı türlerde ve parametrelerde BPEK'ler üretilmiştir. Katyonik nişasta-anyonik nişasta, katyonik nişasta-KMS ve katyonik kitosan-KMS polimer çiftleri kullanılarak kompleksler üretilmiş ve karakterizasyonları yapılmıştır. Bu üretimlerde aşağıdaki diyagramda (Şekil 13) gösterilen işlem akışı ve parametreler dikkate alınmıştır.

Kompleks üretimleri Şekil 14' te şematik gösterimde belirtildiği gibi gerçekleştirilmiştir. Şekil 14' te gösterilen sistemde, katyonik yüke sahip komplekslerin üretimi için önceden hesaplanan miktarda katyonik biyopolimer karıştırmada kullanılan kaba konulur. Farklı yük oranlarında ($q^-/q^+ = 0.4, 0.6$ ve 0.8) komplekslerin üretimi için hesaplanan miktarda anyonik polimer belirli hızda karıştırılan katyonik polimer içerisine

belirli dozaj hızında ilave edilir. Bu yöntem literatürde “titrasyon yöntemi” olarak adlandırılmaktadır [18,27]. Kompleks üretiminde yük oranına ilaveten polimer konsantrasyonu, dozaj hızı, polimer türü ve karıştırma hızı parametreleri incelenmiştir.



Şekil 13. Kompleks üretiminde gerçekleştirilen işlem akışı ve parametreler.



Şekil 14. Peristaltik pompa kullanılarak titrasyon yöntemi ile kompleks üretimi.

Kompleks üretiminden önce biyopolimerlere ait yük yoğunlukları belirlenmiş olup değerler Tablo 1’ de verilmiştir. Tabloda görüldüğü üzere üretimlerde farklı türlerde nişastalara ilaveten KMS ve laboratuarda hazırlanan kitosanlar kullanılmıştır. Nişastalar 95 °C de, % 1 konsantrasyonda, 30 dakika süreyle buharla pişirilerek hazırlanmıştır.

2.2.2. Yük Yoğunluğunun Belirlenmesi

Biyopolimerlerin yük yoğunlukları Partikül Yük Belirleyicisi (PCD III, MÜTEK GmbH, Herrsching) kullanılarak potansiyometrik titrasyon ile belirlenmiştir. 10 ml polimer örneği cihazın ölçüm hücresine ilave edildikten sonra uygun polielektrolit kullanılarak titrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Polielektrolit ilavesiyle örneğin elektriksel potansiyelindeki (streaming potential, mV) değişim kaydedilmiş ve sıfır potansiyele kadar tüketilen standart polielektrolit miktarı belirlenmiştir. Polimerlerin yük miktarı aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır [28].

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

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

2.2.3. Boyut ve Zeta Potansiyeli Ölçümü

Üretilen kompleks partiküllerinin boyutları ve zeta potansiyel değerleri KTÜ-Maden Mühendisliği Bölümünde bulunan Nanosizer (Malvern Ltd., İngiltere) cihazında ölçülmüştür. Bu çalışmalarda her numune için üç ölçüm yapılarak ortalamaları hesaplanmıştır. Bulgular kısmında zeta potansiyeli ve boyut diyagramları orijinal olarak verilmiştir.

2.2.4. Kitosan Modifikasyonu:

Kitosan modifikasyonunda gerçekleştirilen literatür araştırmaları sonucu glisidiltirimetilamonyum klorit (GTMAK) katyonik modifikasyon için uygun bulunmuş ve çalışmalar GTMAK ile yapılmıştır. Modifikasyon işleminde ilk olarak kitosan ile deiyonize su 60°C'de 300 rpm karıştırma hızında 30 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra modifikasyonda kullanılan GTMAK 3 eşit miktarda 30 dakika aralıklarla kitosan solüsyonuna ilave edilmiştir. Reaksiyon 75°C sıcaklıkta ve 300 rpm karıştırma hızında 8 saat boyunca devam ettirilmiştir. Üretilen modifiye kitosan 4 nolu krozeden süzülerek temizlendikten ve yük yoğunluğu ölçüldükten sonra kompleks üretiminde kullanılmıştır.

2.2.5. BPEK ile Adsorpsiyon Çalışması

Liflere polimerin adsorpsiyon deneyi için ilk olarak 0,25 gram tam kuru life 2,5, 5,10,30, ve 50 mg/g nişasta ve kompleks ilave edilerek 30 dakika karıştırılarak polimerlerin liflere tutunumu sağlanır. Daha sonra lifler filtre kağıdı ile süzülür ve süzüntü kısım santrifüj yapılarak tamamen life tutunmamış polimer çözeltisini asit fenol yöntemiyle tayin etmek için hazırlanır. Hazırlanan çözeltiden 2 mililitre alınıp tüpe konulur. Daha sonra üzerine 125 mikrolitre %80'lik fenol çözeltisi konulup çalkalanır. Onun ardından 5 mililitre sülfirik asit tüpteki karışıma ilave edilir. 10 dakika oda sıcaklığında bekletildikten sonra tekrar çalkalanır ve 10 dakika daha 25⁰C de su banyosunda bekletilir. Daha sonra uv spektrometrede 490 nanometrede adsorbans değeri ölçülür.

3. BULGULAR

Partikül yük belirleyicisi ile biyopolimerlerin ölçülen yük yoğunlukları altta verilmiştir.

Tablo 1. Kompleks üretiminde kullanılan polimerlerin yük yoğunlukları

Polimer adı	Yük yoğunluğu (meq/g)
Perfactamyl A 4692	-0,56
Amylofax PW(+)	+0,60
Amylofax 00(+)	+0,34
Amylofax HS(+)	+0,73
Solbond NE60 (+)	+1.00
Emox TO2050 (-)	-0.20
Kitosan 1 (+)	+4,31
Kitosan 2 (+)	+4,44
KMS 1(-)	-5,84
KMS 2(-)	-6.20

3.1. Katyonik-Anyonik Nişasta Çiftlerinden Kompleks Üretimi ve Partikül Boyutların İncelenmesi

Tezde nişasta çiftlerinden üretilen kompleksler üç gruba ayrılmış olup bunlar aşağıda verilmiştir:

1. Grup: Amylofax PW (+) ve Perfactamyl A 4692(-)
2. Grup: Amylofax 00 (+) ve Perfactamyl A 4692(-)
3. Grup: Solbond NE60 (+) ve Perfactamyl A 4692(-)

Kompleks üretimleri Şekil 13'te verilen parametrelere uygun şekilde gerçekleştirilmiştir. Her üç grup içerisinde gerçekleştirilen BPEK üretimlerine ait parametreler ve boyut özellikleri aşağıdaki tablolarda özetlenmiştir.

Tablo 2. 1. Grup BPEK üretimindeki parametreler ve kompleks boyutları

	Anyonik	Katyonik	Karış. Hızı (rpm)	Debi (ml/dk)	Kons. (g/l)	q-/q+	Ort.boyut (nm)	Zeta Pot. (mV)
BPEK1	Perf. A4692	Amyl.PW	250	50	0.5	0.4	183	0*
BPEK2	Perf. A4692	Amyl.PW	500	50	0.5	0.4	187	0*
BPEK3	Perf. A4692	Amyl.PW	1250	50	0.5	0.4	187	0*
BPEK4	Perf. A4692	Amyl.PW	1250	25	0.5	0.4	97	0*
BPEK5	Perf. A4692	Amyl.PW	1250	100	0,5	0.4	193	0*
BPEK6	Perf. A4692	Amyl.PW	1250	50	1.0	0.4	183	0*
BPEK7	Perf. A4692	Amyl.PW	1250	50	1.5	0.4	165	0*
BPEK11	Perf. A4692	Amyl.PW	1250	50	0.5	0.2	182	0*
BPEK8	Perf. A4692	Amyl.PW	1250	50	0.5	0.6	191	0*
BPEK9	Perf. A4692	Amyl.PW	1250	50	0.5	0.8	181	0*

Tablo 3. 2. Grup BPEK üretimindeki parametreler ve kompleks boyutları

	Anyonik	Katyonik	Karış. Hızı (rpm)	Debi (ml/dk)	Kons. (g/l)	q-/q+	Ort.boyut (nm)	Zeta Pot. (mV)
BPEK21	Perf. A4692	Amyl.00	250	50	0.5	0.4	205	0*
BPEK22	Perf. A4692	Amyl.00	500	50	0.5	0.4	209	0*
BPEK23	Perf. A4692	Amyl.00	750	50	0.5	0.4	193	0*
BPEK24	Perf. A4692	Amyl.00	1250	50	0.5	0.4	196	0*
BPEK25	Perf. A4692	Amyl.00	1500	50	0.5	0.4	211	0*
BPEK26	Perf. A4692	Amyl.00	1250	10	0.5	0.4	135	0*
BPEK27	Perf. A4692	Amyl.00	1250	25	0.5	0.4	144	0*
BPEK28	Perf. A4692	Amyl.00	1250	75	0.5	0.4	196	0*
BPEK29	Perf. A4692	Amyl.00	1250	100	0.5	0.4	206	0*
BPEK30	Perf. A4692	Amyl.00	1250	50	1.0	0.4	192	0*
BPEK31	Perf. A4692	Amyl.00	1250	50	1.5	0.4	201	0*
BPEK32	Perf. A4692	Amyl.00	1250	50	2.0	0.4	221	0*
BPEK33	Perf. A4692	Amyl.00	1250	50	0.5	0.2	144	0*
BPEK34	Perf. A4692	Amyl.00	1250	50	0.5	0.6	202	0*
BPEK35	Perf. A4692	Amyl.00	1250	50	0.5	0.8	191	0*
BPEK36	Perf. A4692	Amyl.00	1250	50	0.5	0.9	199	0*

Tablo 4. 3. Grup BPEK üretimindeki parametreler ve kompleks boyutları

	Anyonik	Katyonik	Karış. Hızı (rpm)	Debi (ml/dk)	Kons. (g/l)	q-/q+	Ort.boyut (nm)	Zeta Pot. (mV)
BPEK41	Perf. A4692	Sol. NE60	500	50	0.5	0.4	134	0*
BPEK42	Perf. A4692	Sol. NE60	800	50	0.5	0.4	125	0*
BPEK43	Perf. A4692	Sol. NE60	1250	50	0.5	0.4	133	0*
BPEK44	Perf. A4692	Sol. NE60	1250	25	0.5	0.4	134	0*
BPEK45	Perf. A4692	Sol. NE60	1250	75	0.5	0.4	140	0*
BPEK46	Perf. A4692	Sol. NE60	1250	100	0.5	0.4	137	0*
BPEK47	Perf. A4692	Sol. NE60	1250	50	1.0	0.4	136	0*
BPEK48	Perf. A4692	Sol. NE60	1250	50	1.5	0.4	137	0*
BPEK49	Perf. A4692	Sol. NE60	1250	50	2.0	0.4	140	0*
BPEK50	Perf. A4692	Sol. NE60	1250	50	0.5	0.8	113	0*
BPEK51	Perf. A4692	Sol. NE60	1250	50	0.5	1.0	113	0*

*Zeta potansiyeli ölçülmüştür ve ölçüm 0 mV çıkmıştır.

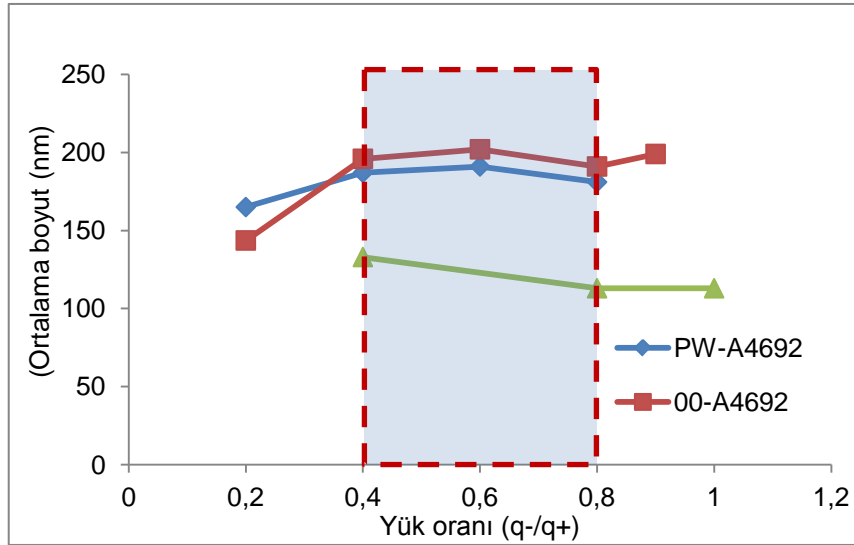


Şekil 15. Tablo 2' de verilen şartlarda üretilen BPEK'lerin fotoğrafları.

Üretilen komplekslerin (1.Grup) fotoğrafları çekilmiş ve görüntüler Şekil 15' te verilmiştir. Fotoğraflarda görüldüğü üzere kompleksler stabil halde, homojen ve küme içermeyen süspansiyonlardır. 2. ve 3. Grup kompleksler de üretimlerinden sonra incelenmiş ve tüm komplekslerin küme içermediği tespit edilmiştir. Bu durum, sonraki bölümlerde verilen zetasizer boyut diyagramlarında açıkça görülmektedir.

a. Yük oranının etkisi

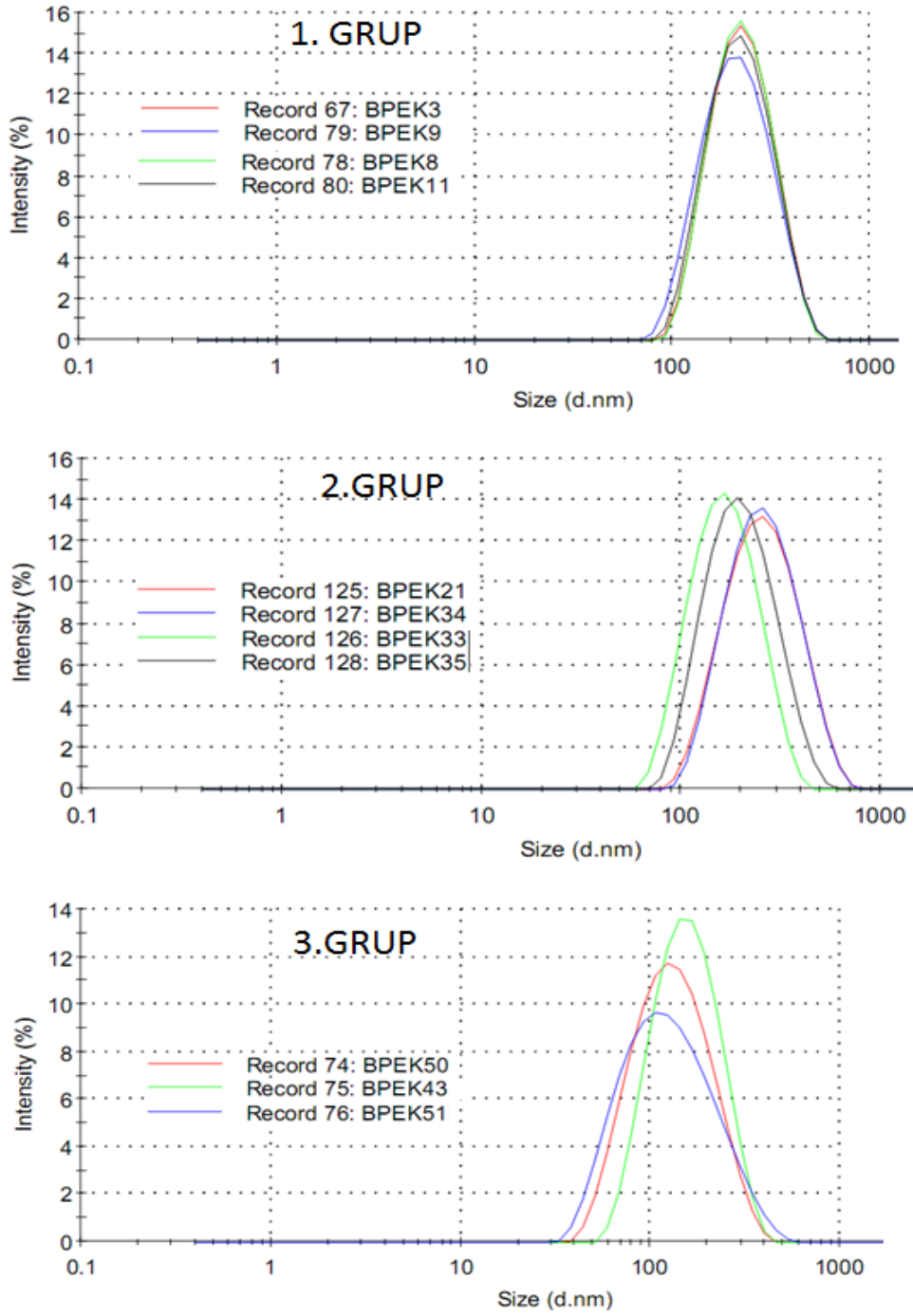
Yük oranının (q^-/q^+) etkisinin incelendiği üç gruba ait bulgular tek bir şekil içerisinde verilmiştir (Şekil 16).



Şekil 16. Yük oranının kompleks boyutuna etkisi.

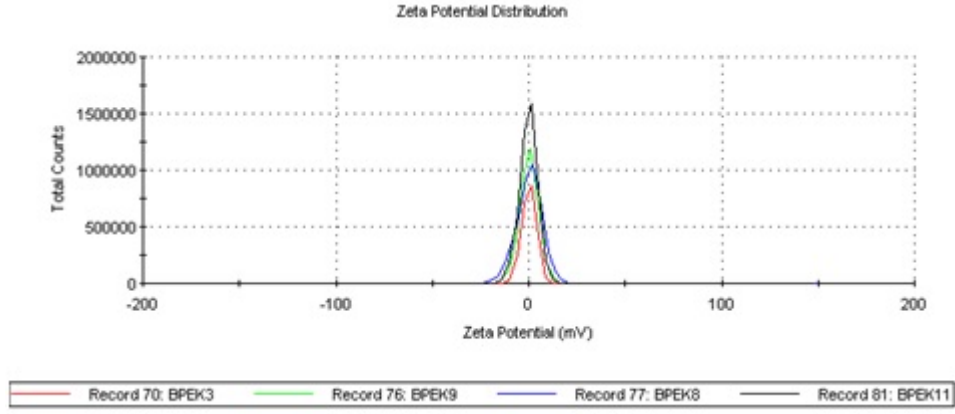
Şekil 16' da görüldüğü üzere üretilen kompleks boyutları başarı ölçütlerinde belirtilen 50-250 nm boyut aralığındadır.

Şekil 17'de verilen üç farklı gruba ait komplekslerin Zetasizer cihazında elde edilen boyut dağılım diyagramları verilmiştir. Diyagramlar incelendiğinde her üç gruba ait komplekslerin boyutunun 70-600 nm boyut aralığında ve tek tepeli dağılıma sahip olduğu görülmektedir. Dağılımın bu şekilde olmasının üretimde ve uygulamada parametrelerin kontrolü açısından kolaylık sağlayacağı düşünülmektedir.

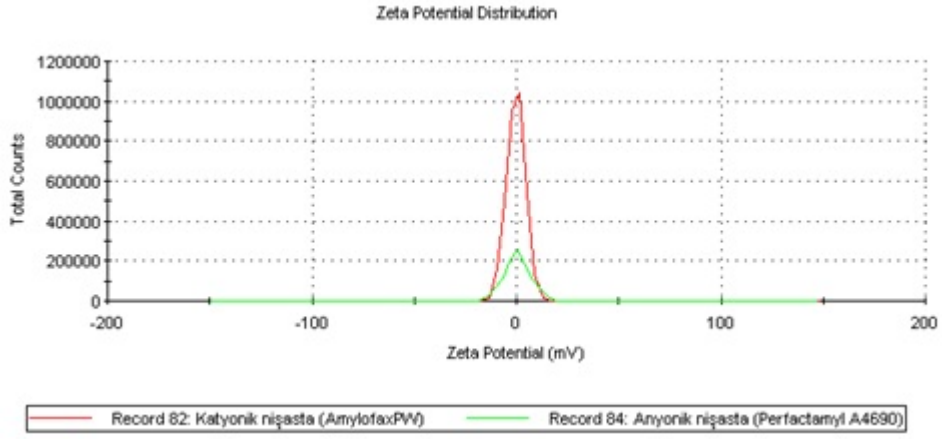


Şekil 17. Farklı yük oranlarında ve farklı nişasta çiftlerinden üretilen komplekslerin zetasizer boyut diyagramları.

Üretilen komplekslerin zeta potansiyeli değerlerinin “0 mV” olduğu tespit edilmiştir (Şekil 18). Farklı nişasta türlerinden üretilen 2. ve 3. Grup komplekslerinin de benzer şekilde 0” mV” zeta potansiyele sahip olduğu ölçümler sonucu ortaya çıkmıştır (Tablo 2-4).

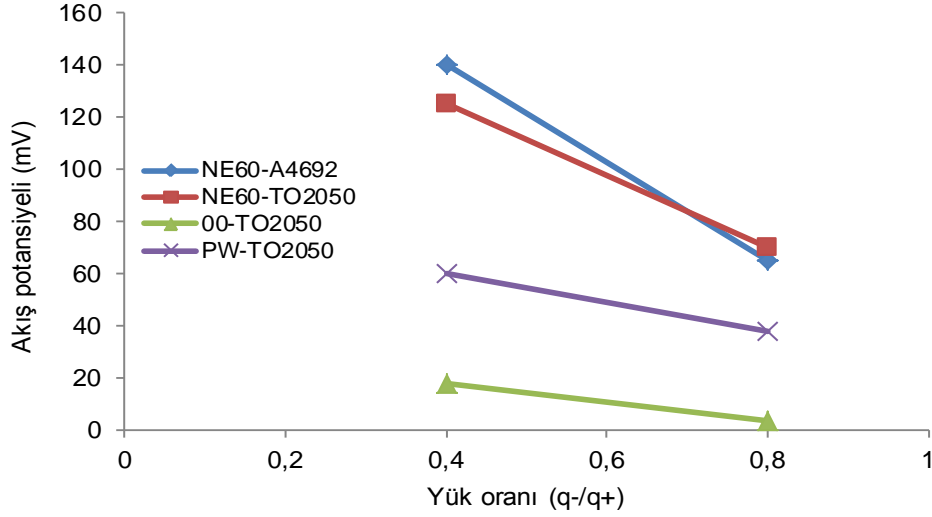


Şekil 18. Farklı yük oranlarında üretilen komplekslerin zeta potansiyeli değerleri.



Şekil 19. Katyonik ve anyonik nişastalara ait zeta potansiyeli diyagramları.

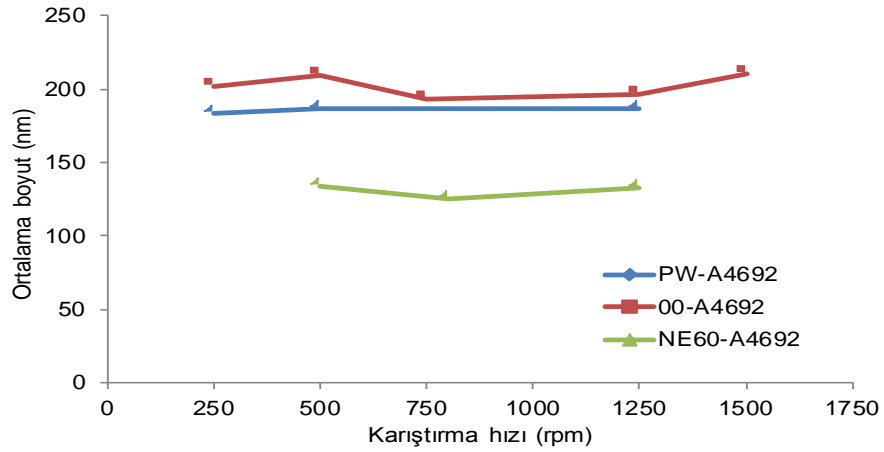
Gerçekleştirilen ölçümlerde kompleks üretiminde kullanılan anyonik ve katyonik yüke sahip nişastaların da 0.5 g/l konsantrasyonda 0 mV zeta potansiyeline sahip olduğu belirlenmiştir. Özellikle 0,4 yük oranında, 0 mV zeta potansiyeli ilginç bulunmuş (Şekil 19) ve bu nedenle üretilen bazı komplekslerin Partikül Yük Belirleyicisinde (PCD3) akış potansiyelleri (Streaming Potential) incelenmiştir. Bu amaçla cihazın ölçüm hücresine 10 ml kompleks konulmuş ve ölçüm gerçekleştirilmiştir. Aşağıda Şekil 20’de verilen grafik incelendiğinde 0,4 yük oranına sahip kompleksler 0,8 yük oranına sahip komplekslerden daha pozitif akış potansiyeline sahip olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 20. Farklı yük oranlarına sahip komplekslerin akış potansiyelleri.

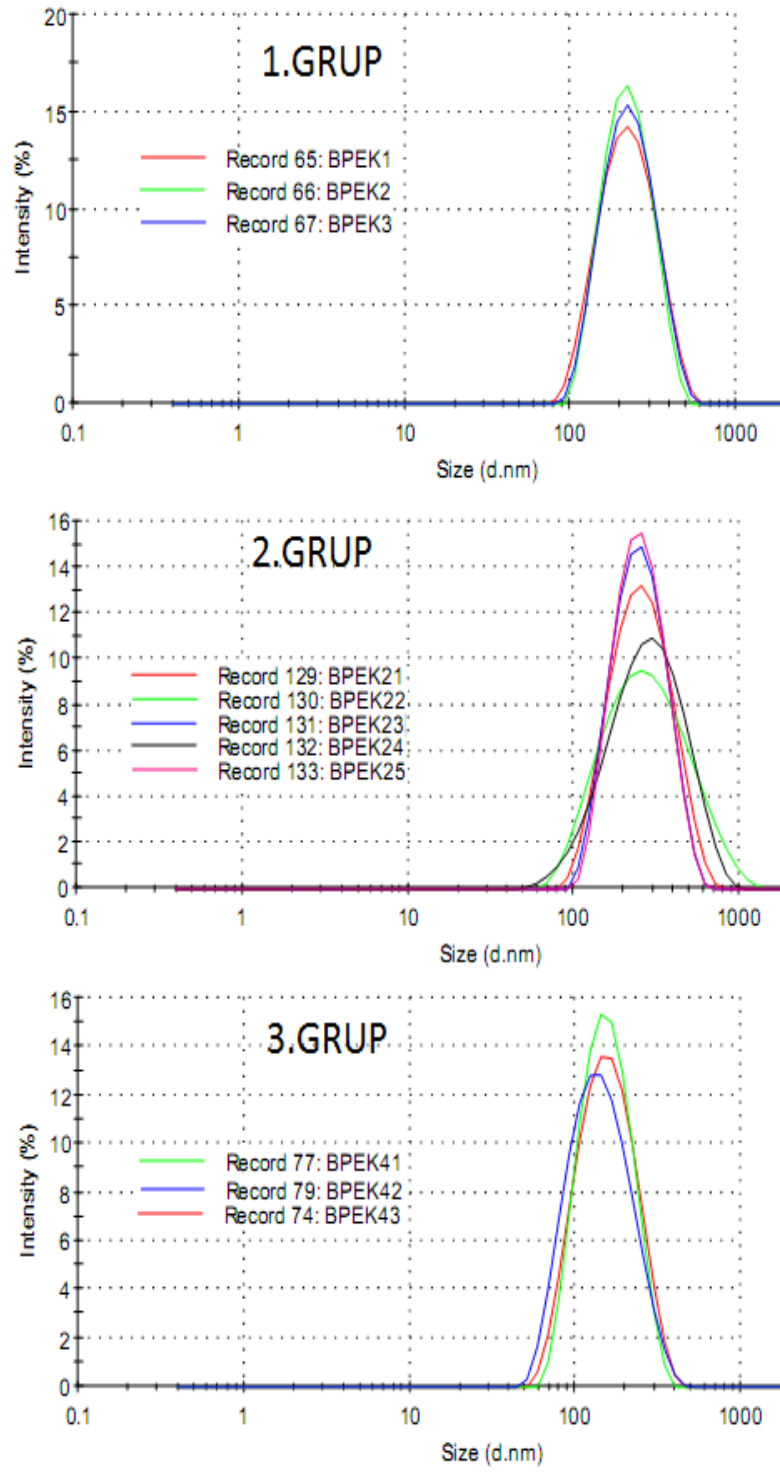
b. Karıştırma Hızının Etkisi

Farklı nişasta çiftlerinden oluşan üç grup için karıştırma hızının etkisi incelenmiş olup bu veriler Şekil 21’de verilmiştir. Bu üretimlerde nişasta türü, dozaj hızı, yük oranı ve polimer konsantrasyonu parametreleri sabit tutulmuştur. Grafikte PW-A4692 nişasta çiftinin bulunduğu grafik incelendiğinde üç serinin farklı boyutlarda olduğu ve karıştırma hızının değiştirilmesi ile kompleks boyutlarında ciddi bir değişimin olmadığı görülmektedir.



Şekil 21. Karıştırma hızının kompleks boyutuna etkisi.

Her üç gruba ait boyut dağılımları aşağıda Şekil 22’de verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere komplekslerin boyutları tek tepeli dağılımlara sahiptir.

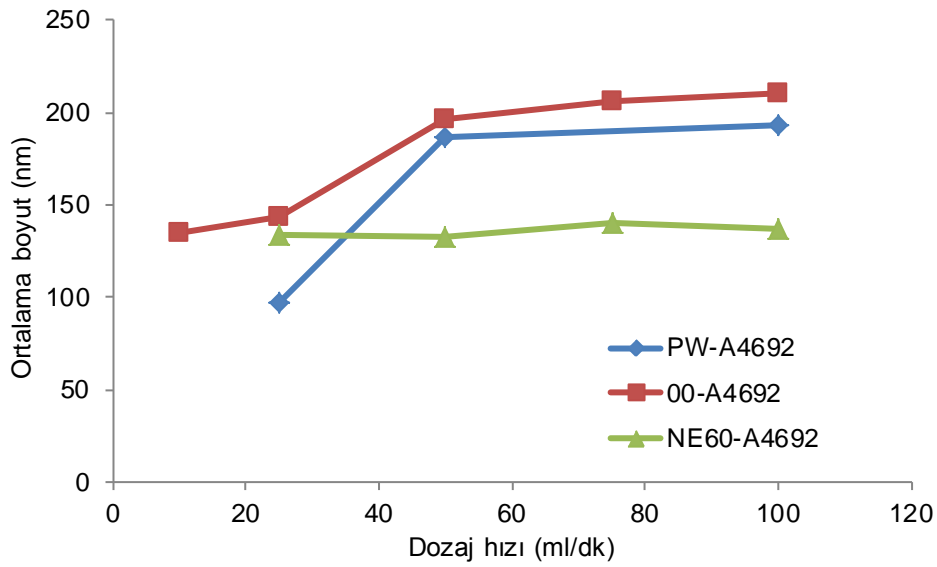


Şekil 22. Farklı karıştırma hızlarında üretilen komplekslerin zetasizer boyut diyagramları

c. Dozaj hızının etkisi

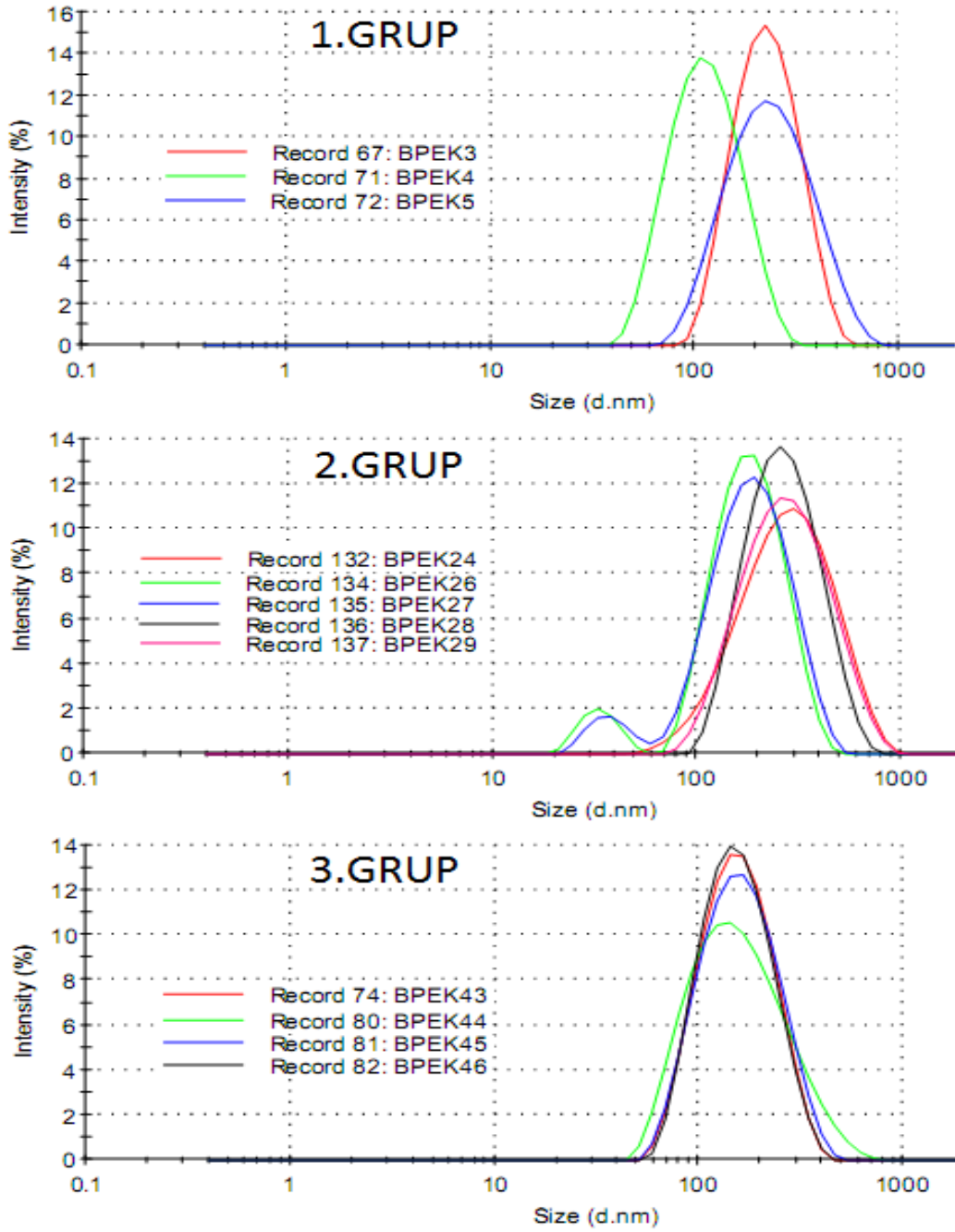
Kompleks üretiminde dozaj hızının etkisi farklı nişasta türleri için incelenmiş olup sonuçlar Şekil 23 ve 24'te verilmiştir. Bu üretimlerde karıştırma hızı, yük oranı ve polimer konsantrasyonu parametreleri sabit tutulmuştur.

Şekil 24'te görüldüğü üzere PW-A4692 (1. Grup) ve 00-A4692 (2.Grup) kompleks üretiminde karıştırma sırasında dozaj hızının artmasıyla kompleks partiküllerinin boyutlarında artış gözlenmiştir. Bu iki grupta dozaj hızının 25 ml/dk' dan 50 ml/dk hıza çıkmasıyla kompleks boyutu yaklaşık iki kat artmıştır.



Şekil 23. Dozaj hızının kompleks boyutuna etkisi.

Yukarıda Şekil 23'te verilen tüm komplekslerin boyut diyagramı Şekil 24'te verilmiştir. Şekilde verilen diyagramlar incelendiğinde sadece 2.grupta yer alan 00-A4692 çiftinden 10 ml/dk ve 25 m/dk dozaj hızlarında üretilen komplekslerin iki tepeli dağılıma sahip olduğu görülmektedir. Ana dağılımından daha küçük ikinci bir boyut fraksiyonuna işaret eden bu durum eşlenmemiş ya da kompleks partikülü oluşturmamış nişastalardan kaynaklanabileceği gibi cihazın ölçümlerinde bazen karşılaşılan geçici ikinci pik oluşumu da olabilir. İkinci pikin çok küçük olması ve boyut ortalamasını çok değiştirmemesinden dolayı çok önemsenmemektedir. Ölçüm incelendiğinde ana pik alanı %93 iken küçük pikin alanı %7 olduğu tespit edilmiştir.

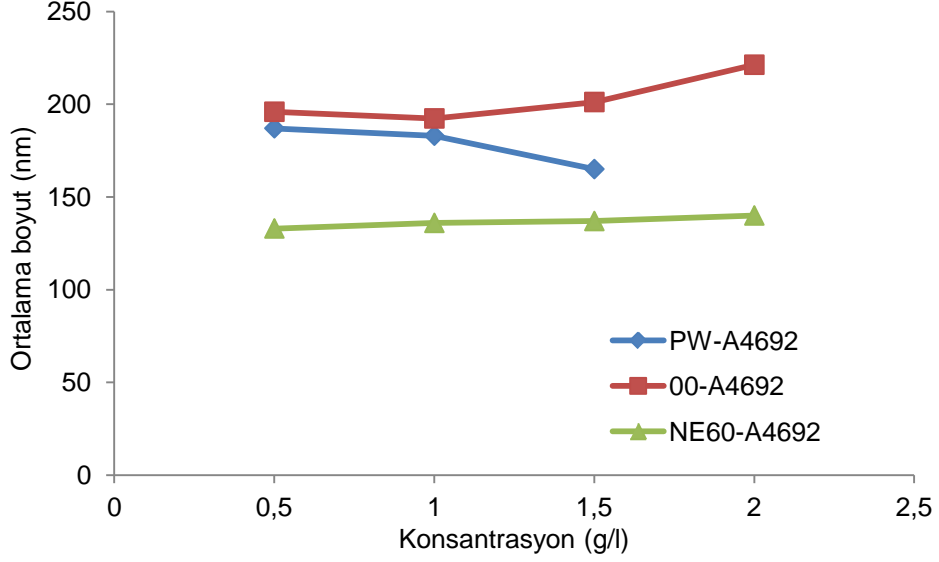


Şekil 24. Farklı nişasta çiftlerinden üretilen komplekslerde dozaj hızının boyut dağılımına etkisi.

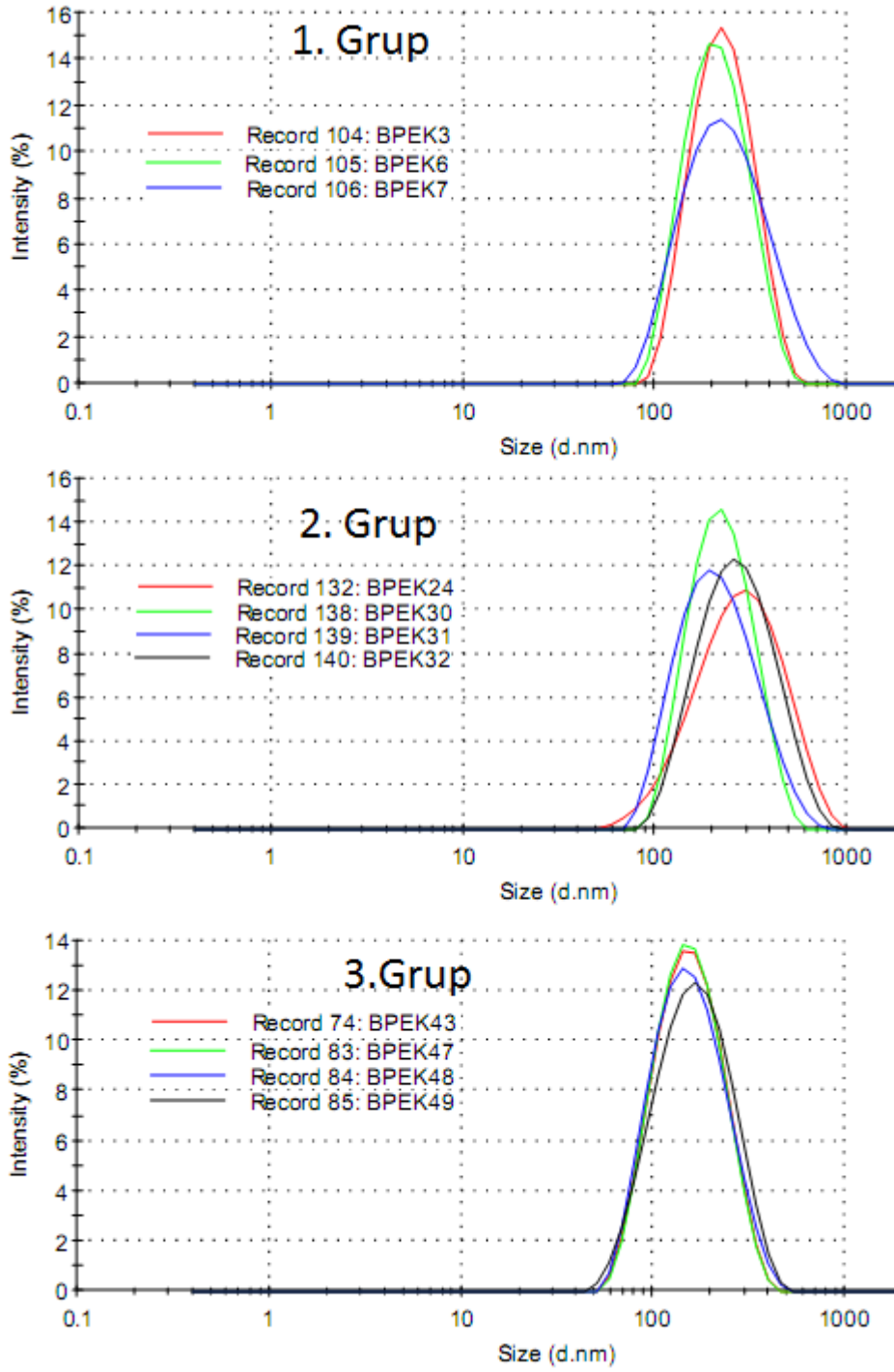
d. Konsantrasyonun etkisi

Kompleks üretiminde üretim konsantrasyonunun etkisi farklı nişasta türleri için incelenmiş olup sonuçlar Şekil 25 ve 26'de verilmiştir. Bu üretimlerde karıştırma hızı, yük oranı ve dozaj hızı parametreleri sabit tutulmuştur. Şekil 25'de verilen veriler incelendiğinde 0,5-1,0 g/l konsantrasyonlarında komplekslerin boyutlarının çok değişmediği görülmektedir. Artan konsantrasyonla birlikte PW-A4692 komplekslerinin

boyutunda azalma olurken 00 –A4692 ve A4692- NE 60 komplekslerin boyutlarında artış gözlenmiştir. Bu şekilde yer alan komplekslerin boyut dağılım diyagramları Şekil 26’da verilmiştir. Diyagramlarda boyut dağılımlarının tek tepeli olduğu açık olarak görülmektedir.



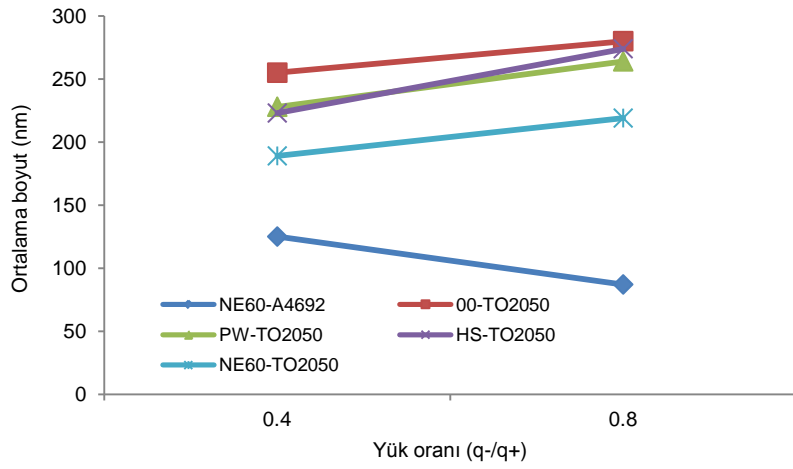
Şekil 25. Farklı üretim konsantrasyonlarında kompleks boyutlarındaki değişim.



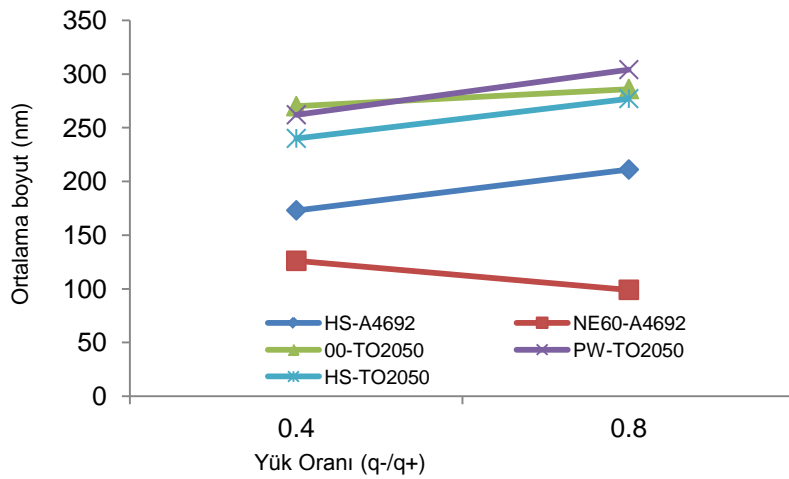
Şekil 26. Farklı nişasta çiftlerinden üretilen komplekslerde üretim konsantrasyonunun boyut dağılımına etkisi.

e. Nişasta türünün etkisi

Farklı firmalardan temin edilen nişastalarla öncelikle buharla pişirme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yurt dışından çeşitli nişasta şirketlerinden çok sayıda nişasta alınarak ön çalışmalar yapılmıştır. Bu araştırmalar sonucu belirlenen nişastalar kompleks üretiminde kullanılmıştır. Bunlar arasında gerçekleştirdiğimiz bazı çalışmalara ait veriler aşağıda verilmiştir. Bu verilerde görüleceği üzere nişasta türü ile kompleks boyutu değişmektedir. Nişastanın molekül ağırlığı, molekül yapısı ve yük yoğunluğu boyut üzerinde belirleyici etkiye sahip parametrelerdir.



Şekil 27. Farklı nişasta çiftlerinden üretilen komplekslere ait boyut değerleri (0,5 g/l)



Şekil 28. Farklı nişasta çiftlerinden üretilen komplekslere ait boyut değerleri (1 g/l).

Yukarıdaki şekillerde görüldüğü üzere farklı yük oranları ve konsantrasyonlarda hazırlanmış farklı türdeki nişastalardan oluşan komplekslerin boyutları verilmiştir. Anyonik karakterde olan TO2050 kodlu nişasta ile üretilen diğer komplekslerin boyutu 250 nm üzerinde olduğu tespit edilmiştir.

3.2. Katyonik Nişasta ve Anyonik Karboksi Metil Selüloz (KMS) Çiftlerinden Katyonik Kompleks Üretimi ve Partikül Boyutların İncelenmesi

Farklı parametrelerle katyonik nişasta ve anyonik KMS çiftleri kullanılarak katyonik kompleks üretimine yönelik bulgular aşağıdaki Tablo 5 da verilmiştir.

Tablo 5. BPEK üretimindeki parametreler ve kompleks boyutları

Polimer (+)	Polimer (-)	q^+/q^-	Debi (ml/dk)	Karış. Hızı (rpm)	Kons. (g/l)	Boyut (nm)	Zeta P. (mV)
PW	KMS ₁	0,6	50	1250	2	Kümelenme oluştu	
PW	KMS ₁	0,8	50	1250	2	Kümelenme oluştu	
NE 60	KMS ₁	0,4	50	1250	2	391	
NE 60	KMS ₁	0,6	50	1250	2	676	
NE 60	KMS ₁	0,8	50	1250	2	Kümelenme oluştu	
PW	KMS ₂	0,4	50	1250	2	419	

BPEK 68b, BPEK 68c ve 68j' de makro kümelenme gözlenmiştir.

Katyonik nişasta ve KMS den hazırlanan yüksek konsantrasyonlu komplekslerin boyutları incelenmiştir. Yukarıdaki tabloda da görüldüğü üzere yüksek konsantrasyonda (2 g/l) çeşitli parametrelerin partikül boyutuna olan etkisi araştırılmıştır. Araştırmaların ardından yüksek konsantrasyonda katyonik kompleks üretiminde partikül boyutu 250 nm üzerinde çıkmıştır.

3.3. Katyonik Nişasta ve Anyonik Karboksi Metil Selüloz (KMS) Çiftlerinden Anyonik Kompleks Üretimi ve Partikül Boyutların İncelenmesi

Düşük molekül ağırlıklı ve yüksek yük yoğunluklu KMS'nin stabilize etme yeteneğinin daha fazla olacağı düşünüldüğünden dolayı anyonik kompleks üretimine başlanmıştır. Aşağıdaki tabloda üretilen anyonik komplekslerin üretim parametreleri ve özellikleri verilmiştir.

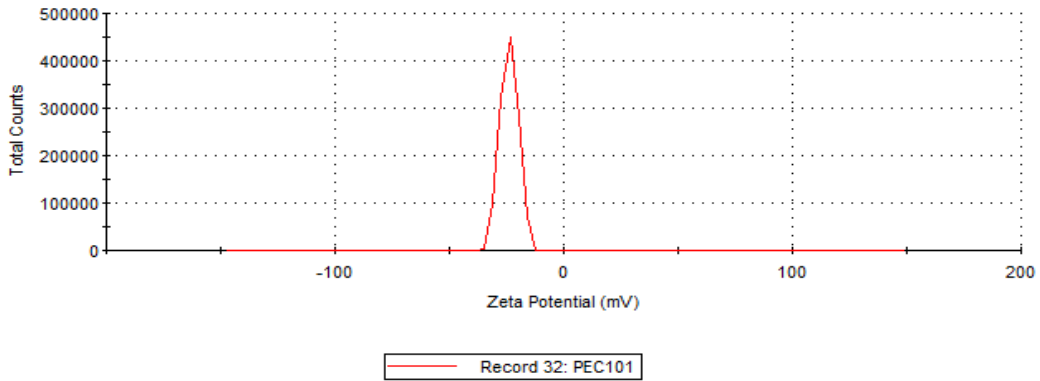
Tablo 6. Anyonik BPEK üretimindeki parametreler ve kompleks boyutları

Kompleks no	Polimer (+)	Polimer (-)	q^+/q^-	Debi (ml/dk)	Karış. Hızı (rpm)	Kons. (g/l)	Boyut (nm)	Zeta P. (mV)
BPEK 101	PW	KMS ₁	0,4	50	1250	1,5	143	-23,8
BPEK 102	PW	KMS ₁	0,8	50	1250	1,5	*	
BPEK 103	PW	KMS ₁	0,6	50	1250	1,5	*	
BPEK 104	PW	KMS ₁	0,4	25	1250	1,5	131	
BPEK 105	PW	KMS ₁	0,4	100	1250	1,5	107	
BPEK106	PW	KMS ₁	0,4	50	1250	0,5	124	-21,5
BPEK 107	PW	KMS ₁	0,4	50	1250	1	134	-22,5
BPEK 108	PW	KMS ₁	0,4	50	1250	2	137	-22,8
BPEK 109	PW	KMS ₁	0,4	50	500	1,5	140	
BPEK 110	PW	KMS ₁	0,4	50	750	1,5	150	

*BPEK 102 ve BPEK 103'te makro kümelenme gözlemlendi.

a. Yük Oranının Etkisi

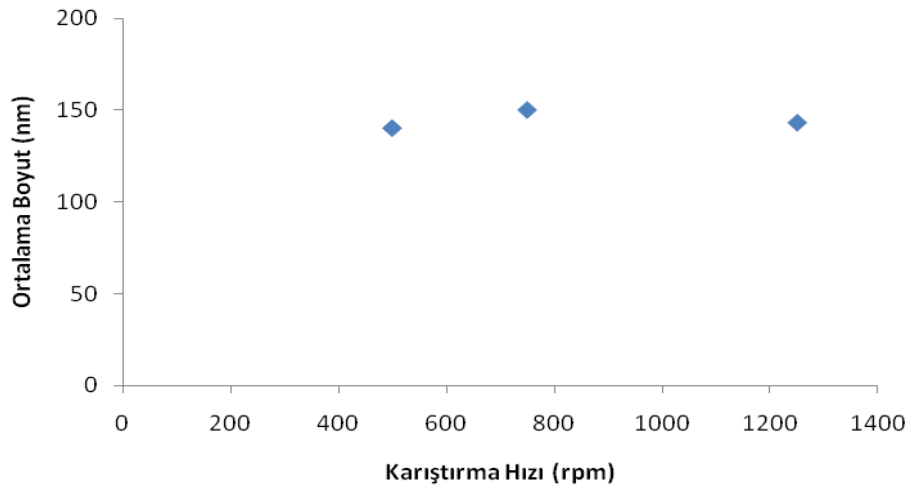
Amylofax PW-KMS çiftlerinden üretilen komplekslerde yük oranının etkisini görmek amacıyla üretim konsantrasyonu, dozaj hızı ve karıştırma hızı sabit tutularak gerçekleştirilen deneylere ait veriler yukarıdaki Tablo 6'da verilmiştir. Tablo 6 incelendiğinde yük oranı arttıkça yani kompleks üretiminde nişasta miktarı arttıkça kompleks boyutunun arttığı görülmektedir. Ancak yük oranı arttıkça makro kümelenme oluşmuştur ve bu yüzden farklı yük oranlarında kompleks üretimi yapılamamıştır. BPEK 101'in zeta potansiyeli Şekil 29'da görüldüğü üzere -23,8 mV olduğu tespit edilmiştir. Benzer şekilde diğer anyonik komplekslerin zeta potansiyelleri 22-24 mV aralığında çıkmıştır.



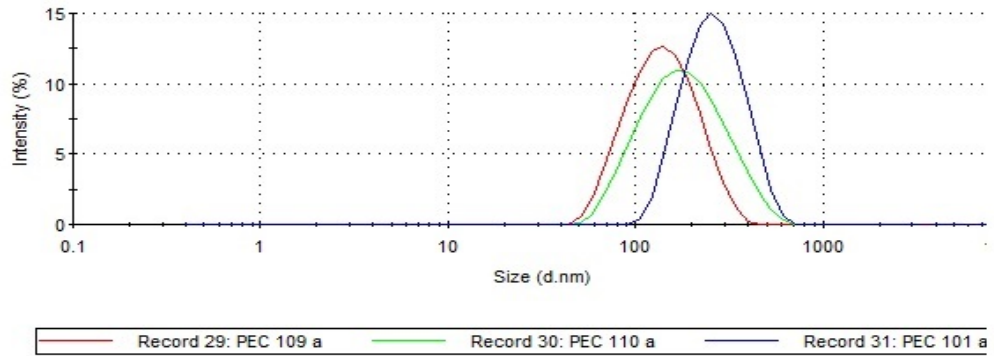
Şekil 29. BPEK 101 zeta potansiyeli değeri

b. Karıştırma Hızının Etkisi

Kompleks üretiminde karıştırma hızının etkisini görmek için gerçekleştirilen deneylerde yük oranı, dozaj hızı ve konsantrasyonun sabit tutulduğu araştırmalara ilişkin sonuçlar Şekil 30 ve 31’de verilmiştir. 500-1250 rpm arasında çok fazla partikül boyutunda değişme olmadığı tespit edilmiştir. Üretilen komplekslerin boyutları 250 nm’den düşük olması tezin amacına uygun üretimlerin gerçekleştiğini ifade etmektedir. Ayrıca Şekil 31’de verilen boyut diyagramlarında komplekslerin tek tepeli boyuta sahip olduğu görülmektedir.



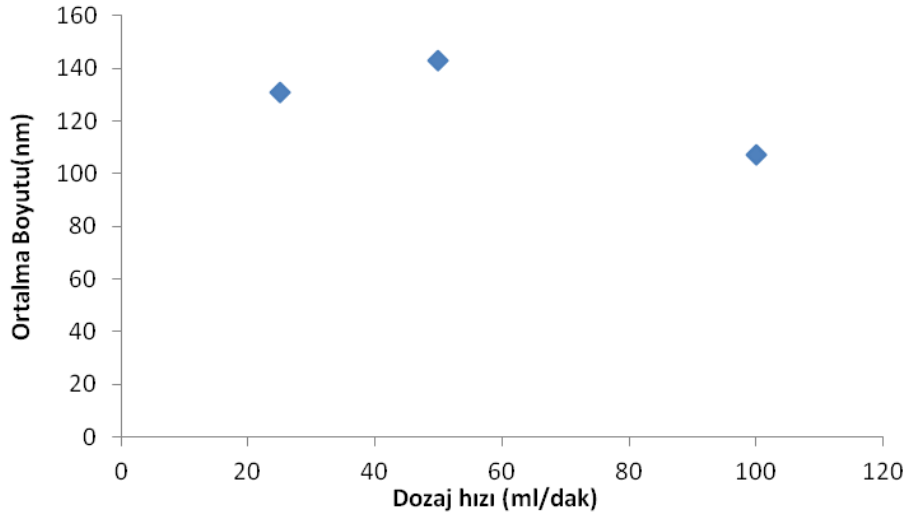
Şekil 30. Amylofax PW-KMS komplekslerinde karıştırma hızının etkisi



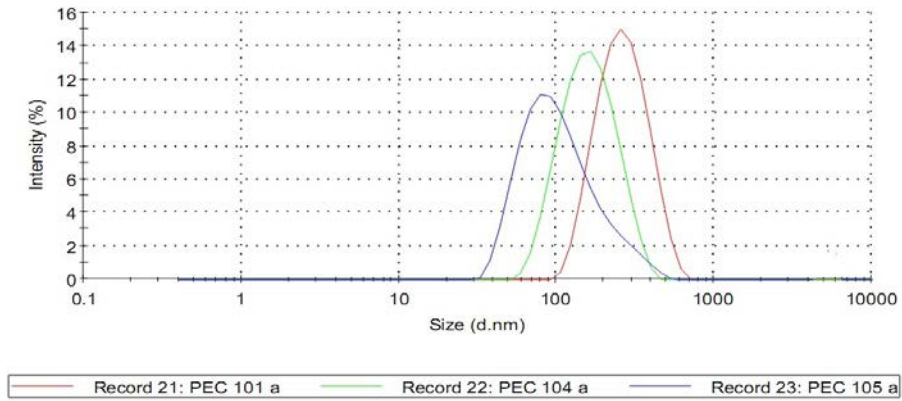
Şekil 31. Farklı karıştırma hızında KMS katyonik nişasta çiftinden üretilen komplekslerin zeta sizer boyut diyagramı

c. Dozaj Hızının Etkisi

Amylofax PW KMS çiftlerinden kompleks üretimlerinde dozaj hızının etkisini görmek için diğer parametrelerin sabit tutulduğu araştırmalardan elde edilen veriler aşağıda Şekil 32 ve 33'te gösterilmiştir. Şekil 32'de görüldüğü üzere düşük dozaj hızlarında (25-50 ml/dk) ile kompleks boyutunda çok fazla bir değişim gerçekleşmemiş ve hızın 100 ml/dk'ya yükseldiğinde kompleks boyutunda azalma tespit edilmiştir. Ayrıca, bu komplekslerin boyut dağılımlarının tek tepeli olduğu Şekil 33'te açık olarak görülmektedir.



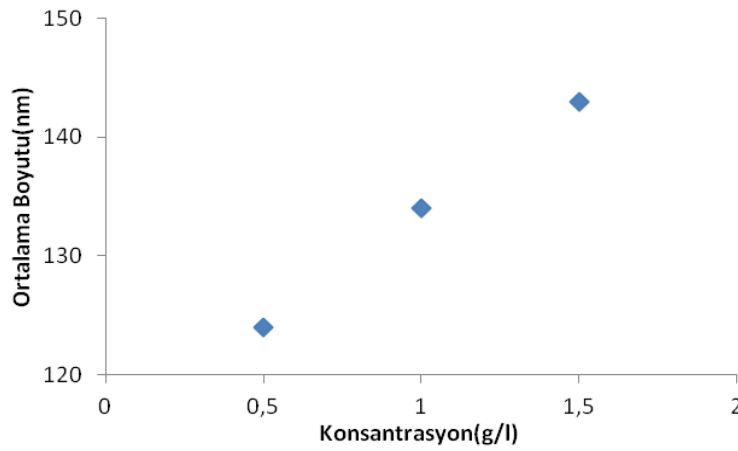
Şekil 32. Amylofax PW-KMS komplekslerinde dozaj hızının etkisi



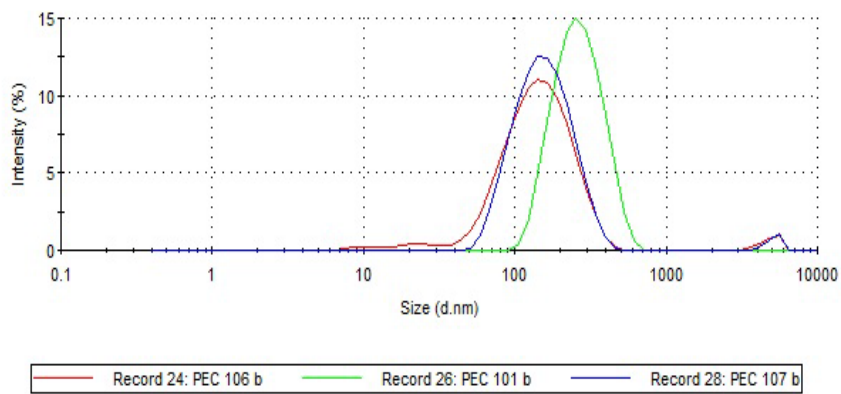
Şekil 33. Farklı dozaj hızında KMS katyonik nişasta çiftinden üretilen komplekslerin zeta sizer boyut diyagramı

d. Üretim Konsantrasyonunun Etkisi

Kompleks üretiminde üretim konsantrasyonunun etkisini görmek için gerçekleştirilen deneylerde yük oranı, dozaj hızı ve karıştırma hızının sabit tutulduğu araştırmalara ilişkin sonuçlar Şekil 34 ve 35’de verilmiştir. Şekil 34 incelendiğinde üretim konsantrasyonunun artması ile kompleks boyutunun ciddi derecede arttığı görülmektedir. 1,5 gr/lt konsantrasyona kadar kompleks boyutları artmış olup bu durum grafikte açıkça görülmektedir. Ayrıca bu komplekslerin boyut dağılımlarının tek tepeli olduğu Şekil 35’de görülmektedir.



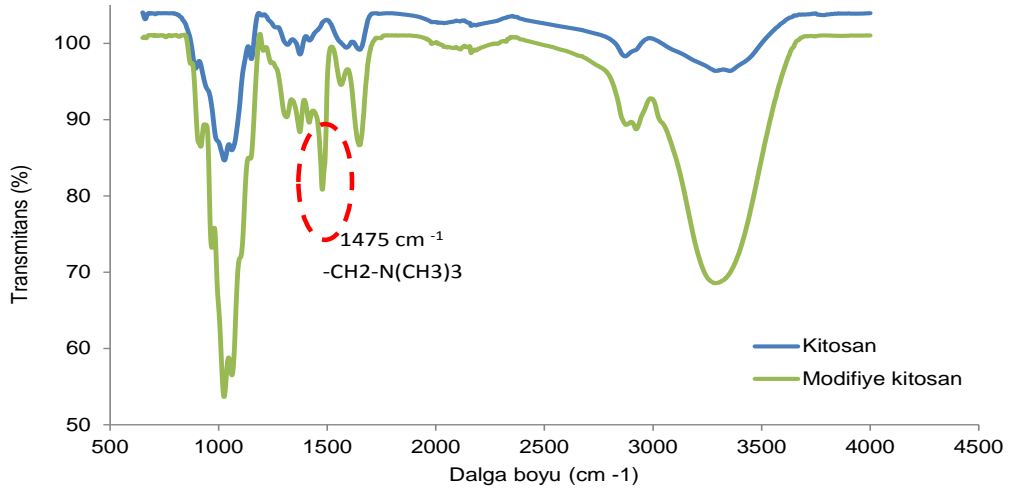
Şekil 34. Amylofax PW-KMS komplekslerinde konsantrasyonunun etkisi



Şekil 35. Farklı konsantrasyonda KMS katyonik nişasta çiftinden üretilen komplekslerin zeta sizer boyut diyagramı

3.4. Kitosan ve Anyonik Karboksi Metil Selüloz (KMS) Çiftlerinden Kompleks Üretimi ve Partikül Boyutların İncelenmesi

Farklı parametrelerle kitosan ve anyonik karboksi metil selüloz (KMS) çiftlerinden kompleks üretimi çalışmalarından elde edilen veriler Tablo 8’de verilmiştir. Kompleks üretimi için düşük molekül ağırlıklı kitosan ve düşük molekül ağırlıklı KMS kullanılmıştır.



Şekil 36. Modifiye edilmemiş ve modifiye edilmiş kitosanların FTIR spektraları.

Hem kitosan hem de modifiye kitosanın FTIR spektraları şekil 36’da verilmiştir. Modifiye kitosanın karakteristik piki olan NH_2 yaklaşık 1590 cm^{-1} de gözlenmiştir. Ayrıca 1475 cm^{-1} de de yeni bir pik oluşmuştur. Bu zayıf pik amonyum gruplarının metil gruplarına bağlanmasından dolayı gözlenmektedir.

Tablo 7. Modifikasyonda kullanılan maddelerin miktarları ve modifiye kitosanların yük yoğunlukları

Polimer Türü	Molekül Ağırlığı	Örnek Kodu	Örnek Miktarı (gr)	GTMAC Miktarı (gr)	Su Miktarı (gr)	Yük yoğunluğu (meq/g)
Kitosan1	Düşük	Kit ₁	10,0341	75,028	200	+4,31
Kitosan2	Orta	Kit ₂	10,0456	75,203	200	+4,44

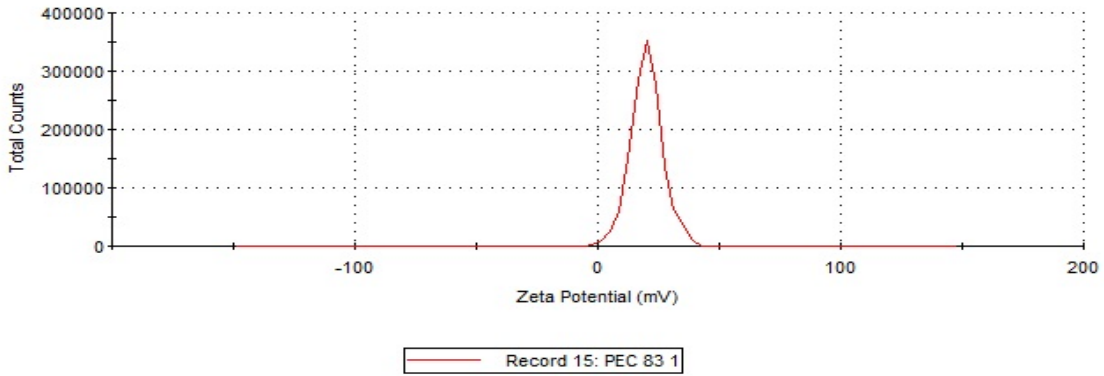
Tablo 7’de modifiye edilmiş orta ve düşük molekül ağırlıklı kitosanların üretim parametreleri ve yük yoğunlukları verilmiştir.

Tablo 8. BPEK üretimindeki parametreler ve kompleks boyutları

Kompleks no	Polimer (+)	Polimer (-)	q^+/q^-	Debi (ml/dk)	Karış. Hızı (rpm)	Kons. (g/l)	Boyut (nm)	Zeta P. (mV)
BPEK 83	Kit ₁	KMS ₁	0,4	50	1250	0,5	198,3	+20,1
BPEK 90	Kit ₁	KMS ₁	0,6	50	1250	0,5	463	
BPEK 91	Kit ₁	KMS ₁	0,8	50	1250	0,5	*	
BPEK 92	Kit ₁	KMS ₁	-0,4	25	1250	0,5	178,2	

*BPEK 91 de makro kümelenme gözlemlendi

Kitosan-KMS çiftlerinden üretilen komplekslerde yük oranının etkisini görmek amacıyla üretim, konsantrasyon, dozaj hızı ve karıştırma hızı sabit tutularak gerçekleştirilmiştir. Tabloda açıkça görüldüğü üzere yük oranının artmasıyla komplekslerin partikül boyutlarında artış gözlemlenmiştir. BPEK 90'ın boyutu 250 nm'nin üzerinde olduğu için üretiminden vazgeçilmiştir. Ayrıca BPEK 91 de makro kümelenme gözlemlenmiş olup onunda üretiminden vazgeçilmiştir. Bu yüzden 250 nm altında olan BPEK 83'ün üretilip kağıt üretiminde denenmesine karar verilmiştir. Şekil 37'de zeta potansiyel değeri 0 mv farklı olup değeri +20,1 mV olarak belirlenmiştir. Bunun nedeni ise kullanılan polimerlerin yük yoğunluğunun yüksek olmasıdır.



Şekil 37. BPEK 83 zeta potansiyel değeri

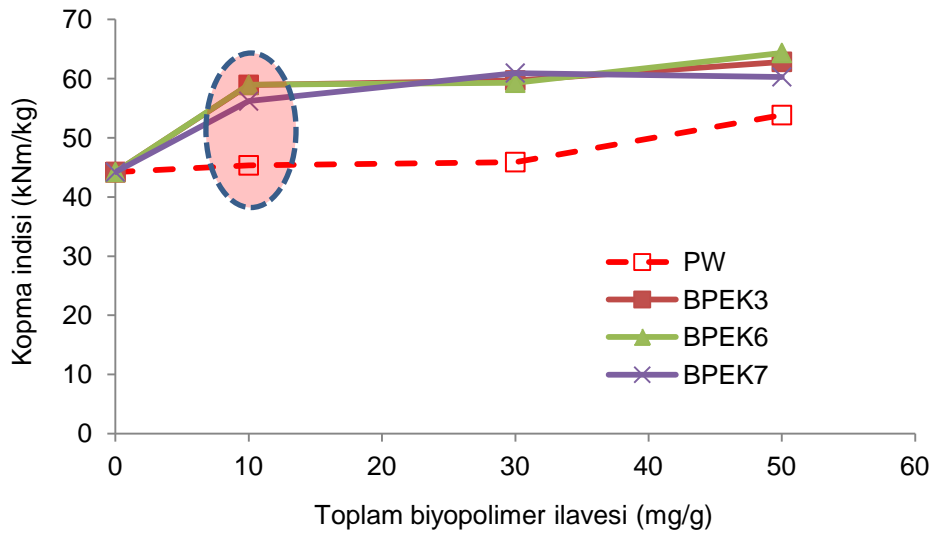
3.5. BPEK ile Kağıt Sağlamlığı

Üretilen ve özellikleri tayin edilen kompleksler “kuru sağlamlık kimyasalı” olarak kağıt üretiminde kullanılmıştır. Bu kompleksler aşağıda verildiği üzere 5 grupta incelenmiştir:

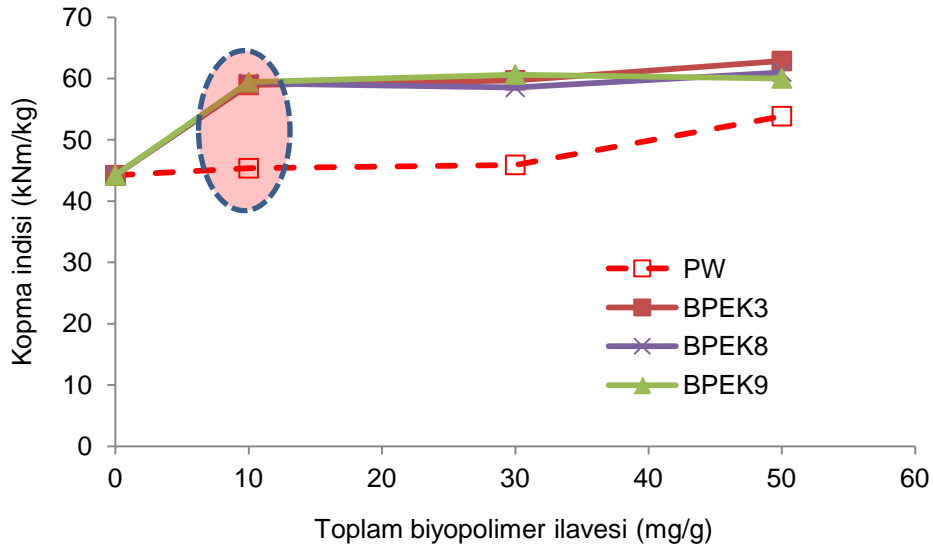
1. Grup: Amylofax PW⁽⁺⁾ ve Perfactamyl A 4692⁽⁻⁾
2. Grup: Amylofax 00⁽⁺⁾ ve Perfactamyl A 4692⁽⁻⁾
3. Grup: Solbond NE60⁽⁺⁾ ve Perfactamyl A 4692⁽⁻⁾
4. Grup Amylofax PW⁽⁺⁾ ve KMS₁⁽⁻⁾
5. Grup: Kitosan₁⁽⁺⁾ ve KMS₁⁽⁻⁾

Komplekslerin kuru sağlamlık kimyasalı olarak kullanımında performanslarına etki edecek faktörler olarak nişasta türü, karıştırma oranı ve boyutu dikkate alınmıştır. Test kâğıtları TAPPI 205 sp 95 standardına göre Rapid Göthen Safiha yapıcısında üretilmiştir. Üretimlerinde kâğıda 10,30 ve 50 mg/g BPEK veya tek katyonik polimer ilave edilmiştir. Böylece BPEK ve BPEK hazırlanmasında kullanılan katyonik polimerin tek kullanımı ile oluşacak farkın ortaya konması hedeflenmiştir.

Aşağıda 1. Gruba ait farklı BPEK (Tablo 9) ve AmylofaxPW ile üretilen test kâğıtlarının kopma indisi değerleri verilmiştir. Şekil 38 ve 39'da yük oranı ve konsantrasyonu farklı komplekslerin kâğıda farklı oranlarda ilavesi ile kopma indisindeki değişimler verilmiştir.



Şekil 38. Yük oranları farklı komplekslerin kopma indisine etkisi (1.Grup)



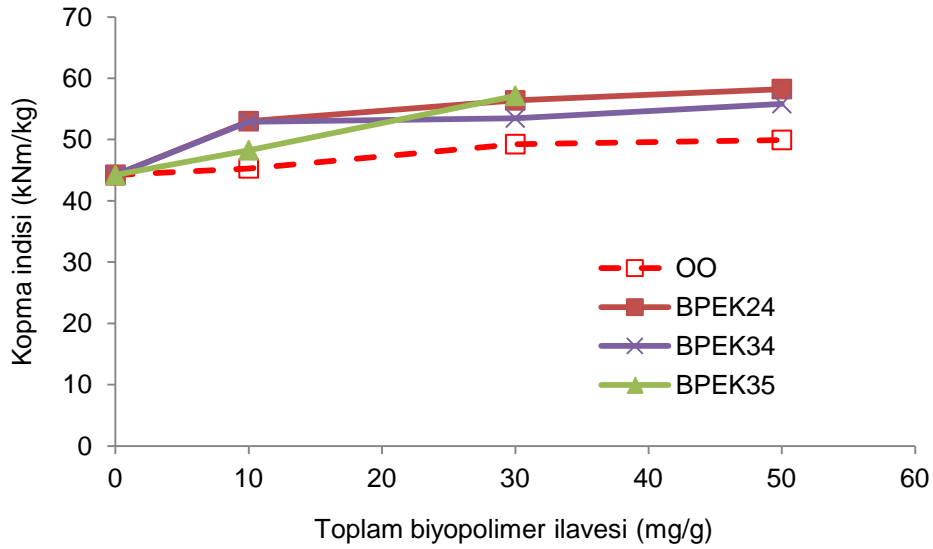
Şekil 39. Üretim konsantrasyonları farklı komplekslerin kopma indisine etkisi (1.Grup)

Yukarıda verilen grafikler incelendiğinde komplekslerin düşük dozda (10 mg/g) kağıda ilavesinde tek katyonik nişasta ilavesine göre kağıdın kopma mukavemetini ciddi derecede arttırdığı görülmektedir. 10 mg/g ilavesinde BPEK uygulaması tek katmanlı nişasta uygulamasına göre yaklaşık %31 oranında kopma indisinde fark sağlamıştır. Bu bulgu hem literatür hem de endüstriyel uygulamalar için son derece önemli bir bulgu olup tezin kompleks boyutundan sonra diğer önemli bir hedefine ulaşıldığı anlamı taşımaktadır. Tek katmanlı nişasta ilavesinin BPEK ile sağlanan kopma indisi artışına ulaşması için kompleksten en az 5 kattan daha fazla ilave edilmesi gerekmektedir. Bir diğer önemli bulgu ise BPEK ilave konsantrasyonundaki artışın kopma indisinde daha fazla artışa neden olmamasıdır. Ayrıca, Şekil 38 ve 39’de kompleks yük oranının ve üretim konsantrasyonunun bu nişasta çiftlerinden üretilen kompleks performanslarında değişime neden olmadığı bulunmuştur.

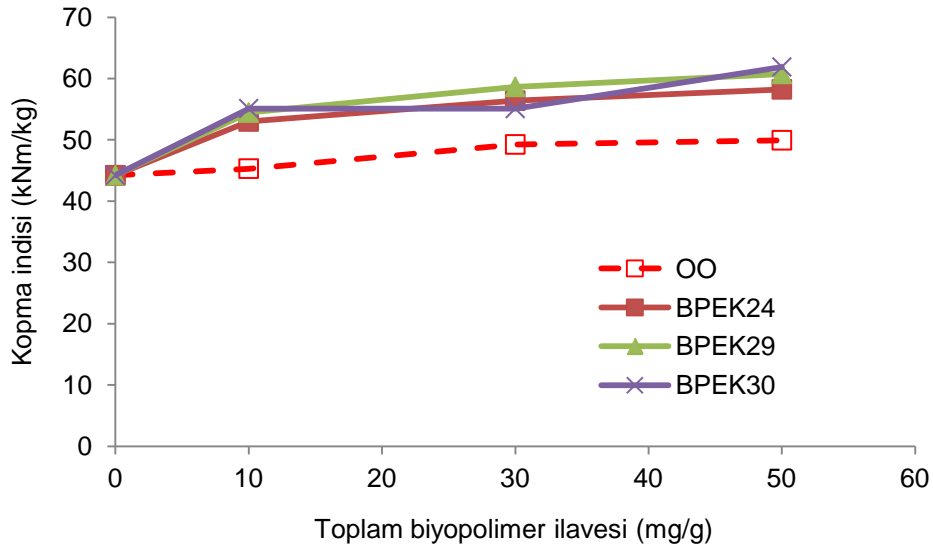
Tablo 9. Kağıt üretiminde kullanılan 1. Grup BPEK üretimindeki parametreler ve kompleks boyutları

	Anyonik	Katyonik	Karış. Hızı (rpm)	Debi (ml/dk)	Kons. (g/l)	q-/q+	Ort.boyut (nm)	Zeta Pot. (mV)
BPEK3	Perf. A4692	Amyl.PW	1250	50	0.5	0.4	187	0
BPEK6	Perf. A4692	Amyl.PW	1250	50	1.0	0.4	145	0
BPEK7	Perf. A4692	Amyl.PW	1250	50	1.5	0.4	106	0
BPEK8	Perf. A4692	Amyl.PW	1250	50	0.5	0.6	191	0
BPEK9	Perf. A4692	Amyl.PW	1250	50	0.5	0.8	181	0

Şekil 40 ve 41'de 2. Gruptan yük oranı, dozaj hızı ve konsantrasyonu farklı komplekslerin (Tablo 10) kağıda farklı oranlarda ilavesi ile kopma indisindeki değişimler verilmiştir. Bu kompleks üretimlerinde 1. Grupta kullanılan Amylofax PW yerine katyonik nişasta olarak Amylofax 00 kullanılmıştır.



Şekil 40. Yük oranları farklı komplekslerin kopma indisine etkisi (2.Grup).



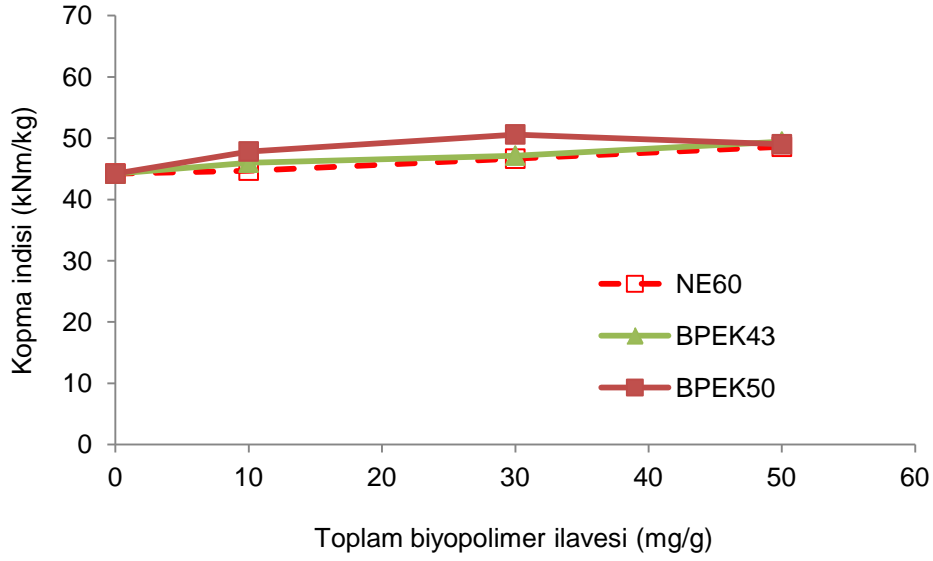
Şekil 41. Üretim konsantrasyonları ve dozaj hızları farklı komplekslerin kopma indisine etkisi (2.Grup).

Tablo 10. Kağıt üretiminde kullanılan 2. Grup BPEK üretimindeki parametreler ve kompleks boyutları

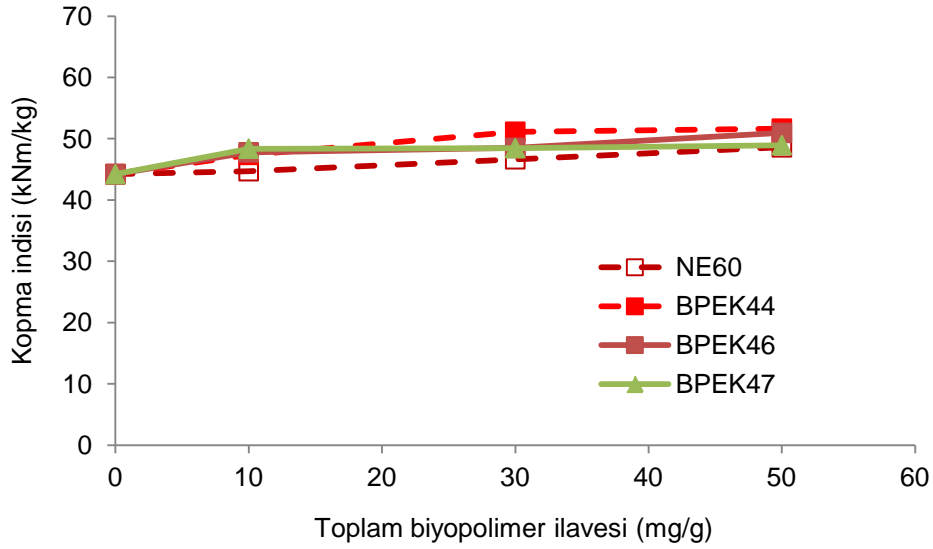
Kompleks adı	Anyonik Polimer	Katyonik Polimer	Karış. Hız. (rpm)	Debi (ml/dk)	Kons. (g/l)	Yük oranı q-/q+	Ort.boyut (nm)	Zeta Pot. (mV)
BPEK24	Perf. A4692	Amyl.00	1250	50	0.5	0.4	196	0
BPEK29	Perf. A4692	Amyl.00	1250	100	0.5	0.4	206	0
BPEK30	Perf. A4692	Amyl.00	1250	50	1.0	0.4	192	0
BPEK34	Perf. A4692	Amyl.00	1250	50	0.5	0.6	202	0
BPEK35	Perf. A4692	Amyl.00	1250	50	0.5	0.8	191	0

Şekil 40 ve 41 incelendiğinde 2. Grup nişasta komplekslerinin de düşük dozlarda etkili olmaya başladığı ve ilave miktarlarının artması ile performanslarının azda olsa arttığı görülmektedir. Bununla birlikte üretim parametrelerinin komplekslerin performanslarında ciddi bir değişime neden olmadığı tespit edilmiştir.

Aşağıda verilen Şekil 42 ve 43'te 3. Gruptan yük oranı, dozaj hızı ve konsantrasyonu farklı komplekslerin kağıda farklı oranlarda ilavesi ile kopma indisindeki değişimler yer almaktadır. Şekiller incelendiğinde 3. Grup komplekslerin diğer grup komplekslerine göre kopma indisinde daha az bir iyileşme sağladığı açık olarak görülmektedir. Bununla birlikte, bu parametrelerin kopma indisinde ciddi bir değişime neden olmadığı belirlenmiştir.



Şekil 42. Yük oranları farklı komplekslerin kopma indisine etkisi (3.Grup).

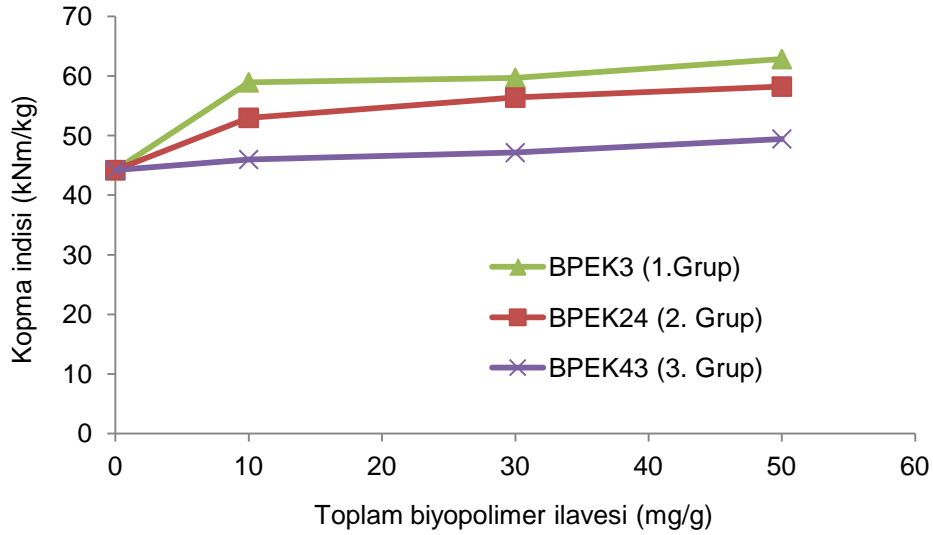


Şekil 43. Üretim konsantrasyonları ve dozaj hızları farklı komplekslerin kopma indisine etkisi (3.Grup).

Tablo 11. Kağıt üretiminde kullanılan 3. Grup BPEK üretimindeki parametreler ve kompleks boyutları

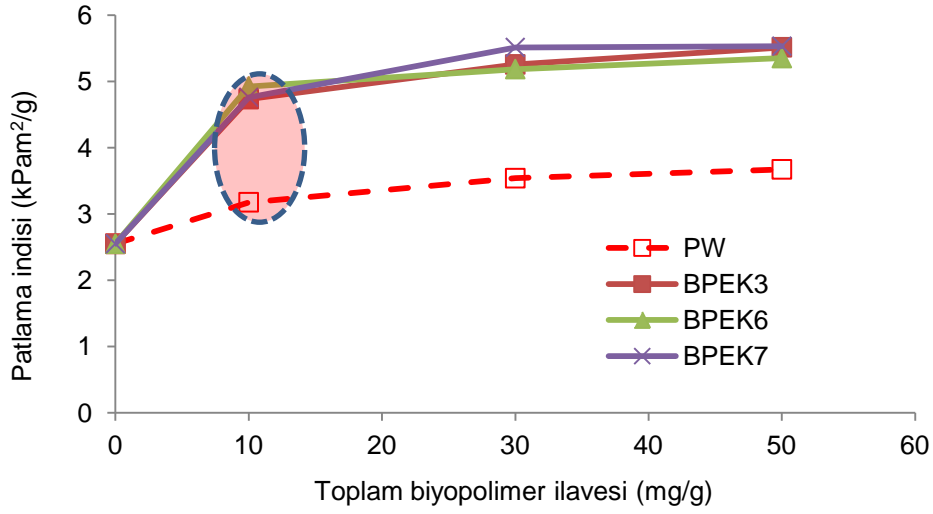
	Anyonik	Katyonik	Karış. Hızı (rpm)	Debi (ml/dk)	Kons. (g/l)	q-/q+	Ort.boyut (nm)	Zeta Pot. (mV)
BPEK43	Perf. A4692	Sol. NE60	1250	50	0.5	0.4	133	0
BPEK44	Perf. A4692	Sol. NE60	1250	25	0.5	0.4	134	0
BPEK46	Perf. A4692	Sol. NE60	1250	100	0.5	0.4	137	0
BPEK47	Perf. A4692	Sol. NE60	1250	50	1.0	0.4	136	0
BPEK50	Perf. A4692	Sol. NE60	1250	50	0.5	0.8	113	0

Test kağıtlarına ilave edilen komplekslerden hangi grubun daha iyi olduğunu görmek için benzer üretim şartlarında üretilmiş üç farklı kompleksin performansı karşılaştırılmıştır. Şekil 44'da BPEK3, BPEK 24 ve BPEK 43 komplekslerinin karşılaştırması verilmiştir. Grafik incelendiğinde BPEK 3'ün en iyi performansa sahip olduğu; BPEK43'ün ise en düşük performansa sahip olduğu açıkça görülmektedir.

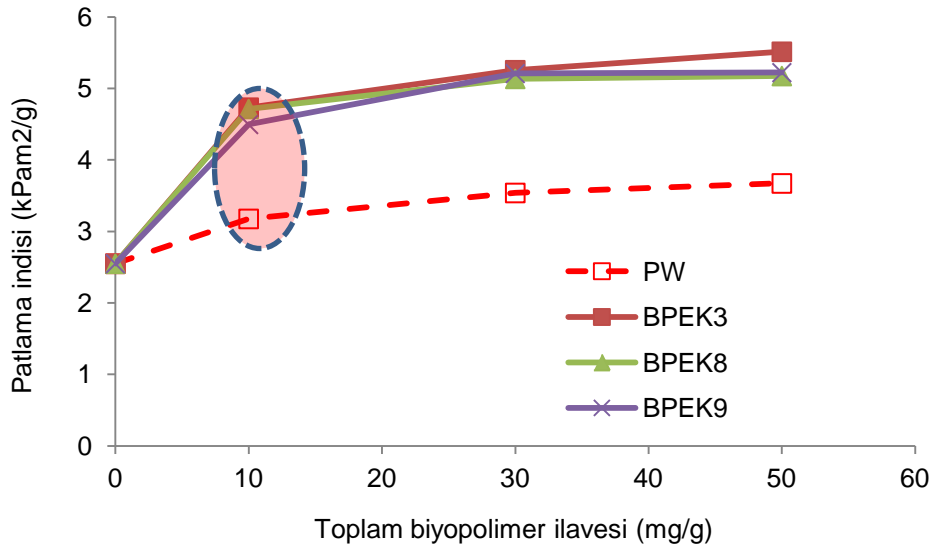


Şekil 44. Farklı nişastalardan üretilen komplekslerin kağıdın kopma indisine etkisi

Komplekslerin kağıda kazandırdığı dayanım özelliklerinden bir tanesi de patlama direncidir. Takip eden grafiklerde farklı nişasta çiftlerinden üretilen komplekslerin kağıda ilavesiyle patlama indisinde sağlanan değişimlere ait bulgular yer almaktadır. Şekil 45 ve 46 1. Grup komplekslerinin performanslarını gösterilmektedir. Kopma mukavemetine benzer şekilde 10 mg/g ilave miktarında kompleksin tek nişasta kullanımına göre yaklaşık %50 daha iyi patlama indisi sağladığı tespit edilmiştir. Bu bulgu daha önce de belirtildiği üzere hem literatür hem de endüstriyel uygulamalar için çok değerli bir bulgudur.

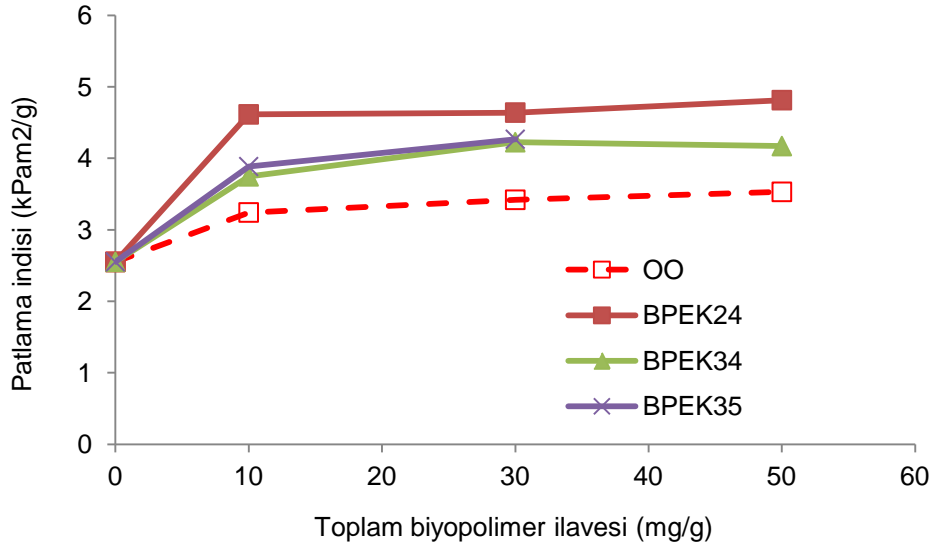


Şekil 45. Yük oranları farklı komplekslerin patlama indisine etkisi (1.Grup)

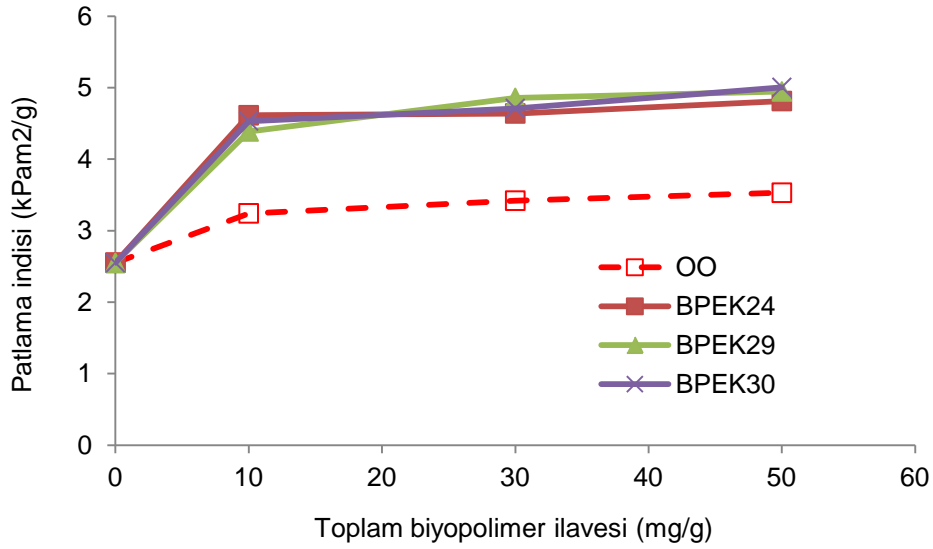


Şekil 46. Üretim konsantrasyonları farklı komplekslerin patlama indisine etkisi (1.Grup)

Amylofax 00-A4692 nişasta çiftlerinden üretilen komplekslerin kâğıda ilavesiyle gerçekleşen patlama indisi değişimleri aşağıda verilen Şekil 47 ve 48’de görülmektedir. Şekil 47’de verilen değerleri incelendiğinde yük oranının 0,4 olduğu BPEK 24’ün kâğıdın patlama indisinde daha fazla artış sağladığı belirgin şekilde görülmektedir. Bu fark kopma indisi grafiklerinde olduğu kadar belirgin değildir.



Şekil 47. Yük oranları farklı komplekslerin patlama indisine etkisi (2.Grup).

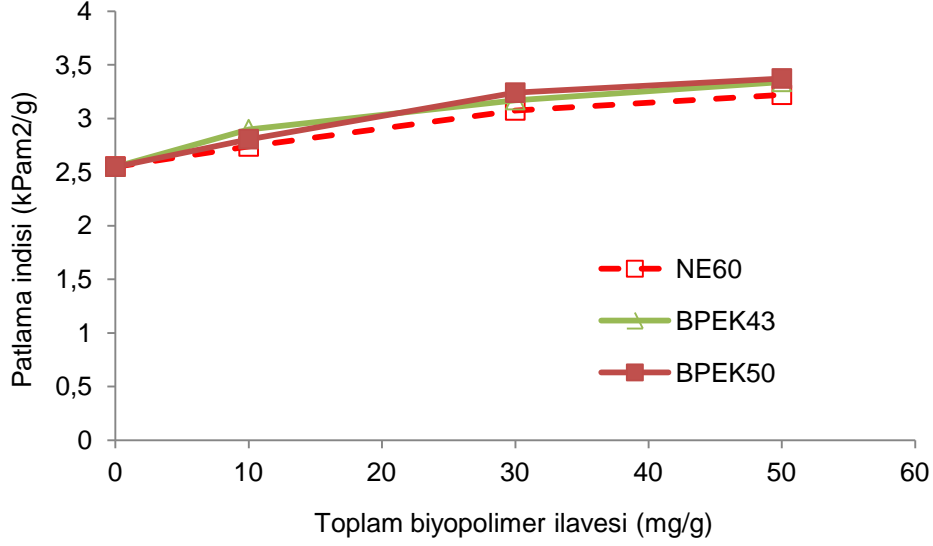


Şekil 48. Üretim konsantrasyonunun ve dozaj hızının patlama indisine etkisi (2.Grup).

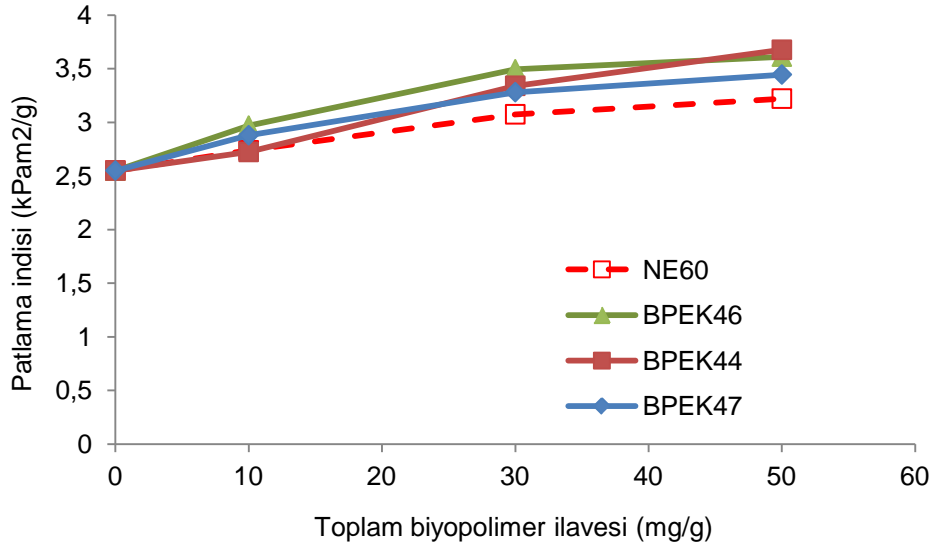
Şekil 48'de üretim konsantrasyonu ve dozaj hızı farklı komplekslerin kâğıdın patlama indisinde aynı derecede iyileştirme sağladığı görülmektedir. Tek nişasta ilavesine göre düşük konsantrasyonda ciddi artışın olduğu yine belirgin şekilde ortaya çıkmıştır.

Aşağıda verilen Şekil 49 ve 50'de NE60 ve A4692 çiftinden üretilen komplekslerin kâğıdın patlama indisinde sağladığı değişim verilmiştir. Şekil 49'da verilen değerler incelendiğinde komplekslerin patlama indisine çok az bir katkı sağladığı görülmektedir.

Yük oranının sağlanan katkıda bir fark yaratmadığı da tespit edilmiştir. Şekil 50'de ise üretim konsantrasyonu daha düşük olan kompleksin kâğıdın kopma indisinde az da olsa diğerlerinden daha fazla artış sağladığı görülmektedir. Şekilde ayrıca yüksek dozaj hızında üretilen kompleksin sağladığı katkının da daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.



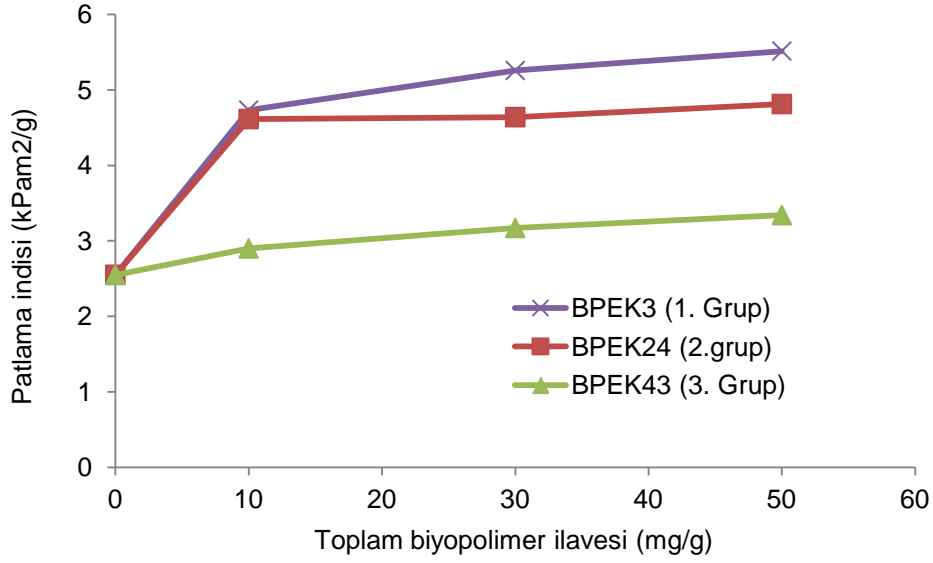
Şekil 49. Yük oranları farklı komplekslerin patlama indisine etkisi (3.Grup).



Şekil 50. Üretim konsantrasyonları ve dozaj hızları farklı komplekslerin patlama indisine etkisi (3.Grup).

Benzer parametrelerle üretilen üç farklı gruba ait komplekslerin kağıdın patlama indisinde sağladığı katkı aşağıda Şekil 51'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde kopma

mukavemetine benzer şekilde 3. Grup komplekslerinden BPEK3'ün sağladığı katkı diğer komplekslerden belirgin şekilde daha fazla olduğu görülmektedir.

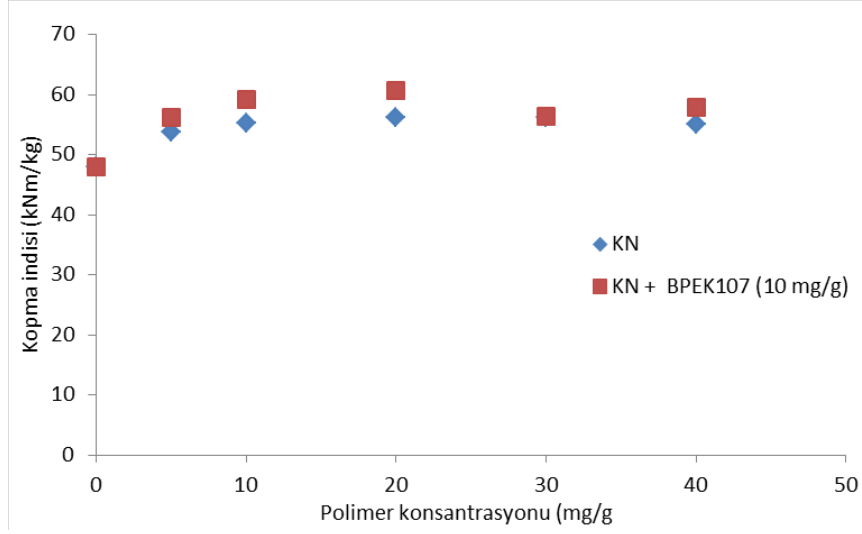


Şekil 51. Farklı nişastalardan üretilen komplekslerin kağıdın patlama indisine etkisi

4. Grup: Amylofax PW (+) ve KMS (-)

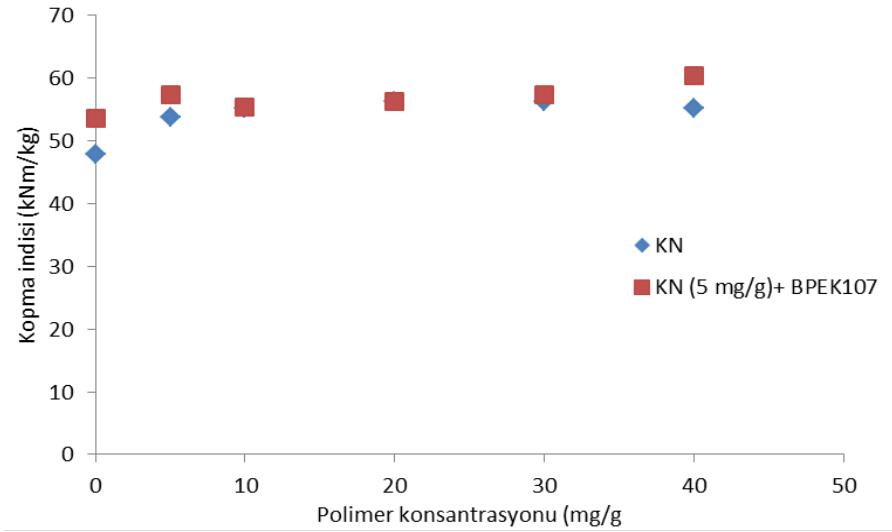
5. Grup: Kitosan (+) ve KMS (-)

Aşağıda 4. Gruba ait farklı BPEK ve AmylofaxPW ile üretilen test kağıtlarının TAPPI 494 om 96 standardına uygun olarak belirlenen kopma indisi değerleri verilmiştir. Şekil 54'da anyonik kompleks miktarı sabit tutulup (BPEK 107-10 mg/g), katyonik nişasta konsantrasyonunun kağıda farklı oranlarda ilavesi ile kopma indisindeki değişimler aşağıda şekil 52'de verilmiştir. Liflere önce katyonik nişasta ilave edilerek lifler üzerinde anyonik komplekslerin etkileşime gireceği katyonik bölgeler oluşturulmuştur. Grafik incelendiği zaman tek nişasta ilavesi ile anyonik kompleks ilavesi karşılaştırıldığında kompleksin kopma indisindeki gerçekleşen artış açıkça görülmektedir.



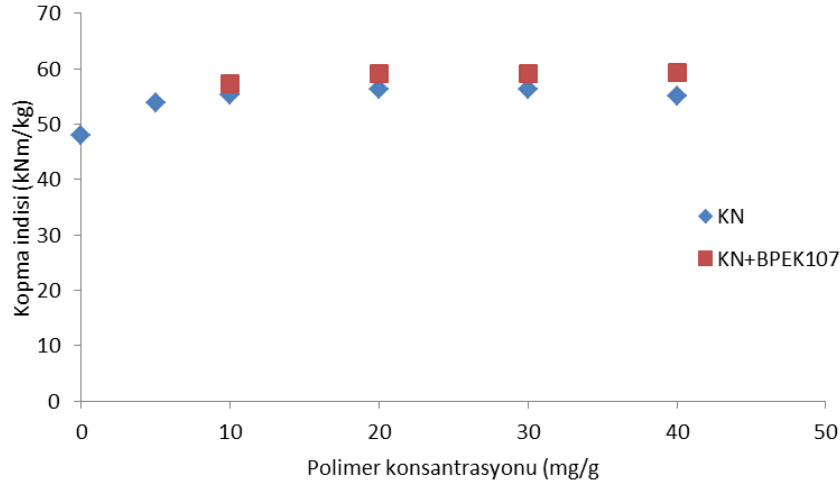
Şekil 52: Üretim konsantrasyonları kopma indisine etkisi

Şekil 53'te kationik nişasta miktarı sabit tutulup (5 mg/g), anyonik kompleksin farklı konsantrasyonlarda kağıda ilavesiyle gerçekleşen üzerine çalışma yapılmasıyla kopma indislerindeki değişimler verilmiştir.



Şekil 53: Üretim konsantrasyonları kopma indisine etkisi

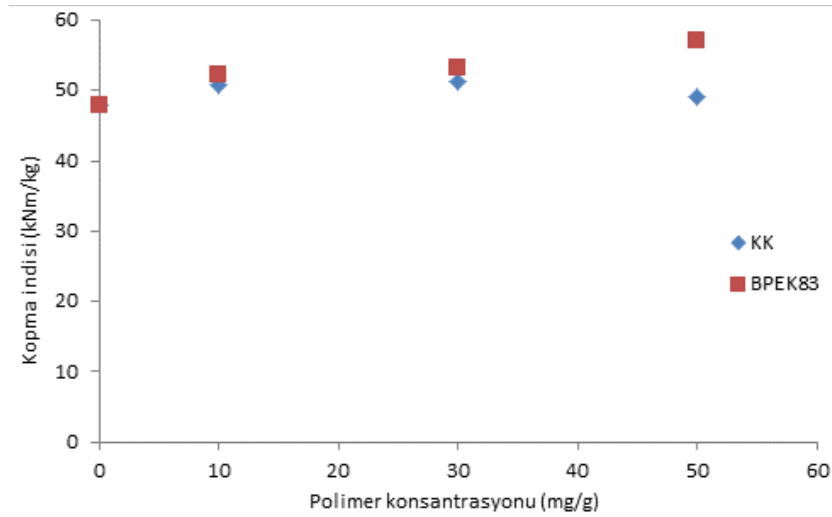
Grafikte görüldüğü gibi anyonik kompleks tek kat nişastadan kopma indisinde çok fazla değişim sağlanmıştır.



Şekil 54: Üretim konsantrasyonları kopma indisine etkisi

Şekil 54'te katyonik nişasta ve anyonik kompleksin eşit konsantrasyonda ilave edilmesi ile kopma indisinde gerçekleşen değişim verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi anyonik kompleks tek kat nişastadan kopma indisinde daha fazla artış sağlamıştır. Ayrıca kompleks miktarı arttıkça da kopma indisinde sürekli bir artış gözlenmiştir.

5. Grupta yer alan BPEK 83'ün kağıda farklı oranlarda ilavesi ile kopma indisindeki değişimler incelendiği üzere kitosan ve KMS kullanılmıştır.

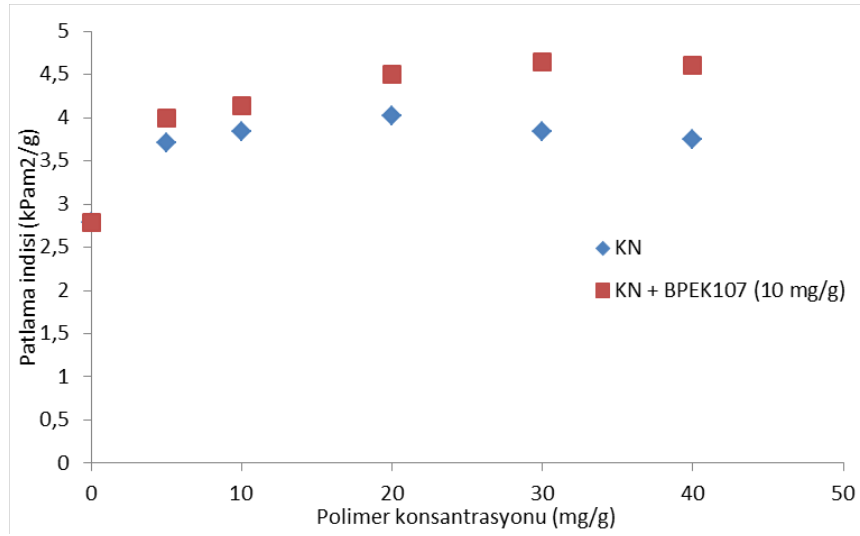


Şekil 55. Üretim konsantrasyonları kopma indisine etkisi

Yukarıdaki grafikte görüldüğü gibi BPEK 83 tek kat kitosanla karşılaştırıldığında kopma indisinde özellikle yüksek polimer konsantrasyonlarında (50 mg/g) artış

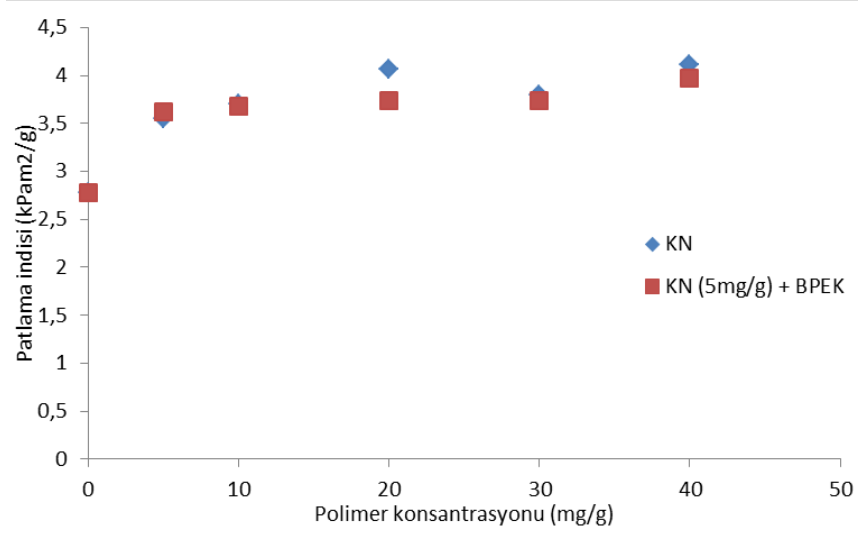
gözlenmiştir. Aynı zamanda kompleks miktarı arttıkça da kopma indisinde artış olmuştur.

Komplekslerin kağıda kazandırdığı dayanım özelliklerinden bir tanesi de patlama direncidir. Takip eden grafiklerde nişasta-KMS ve kitosan-KMS çiftlerinden üretilen komplekslerin kağıda ilavesiyle patlama indisinde sağlanan değişimlere ait bulgular yer almaktadır. Kopma mukavemetine benzer şekilde kompleksin tek nişasta ve tek kitosan kullanımına göre patlama indisinde ciddi artış sağladığı tespit edilmiştir.



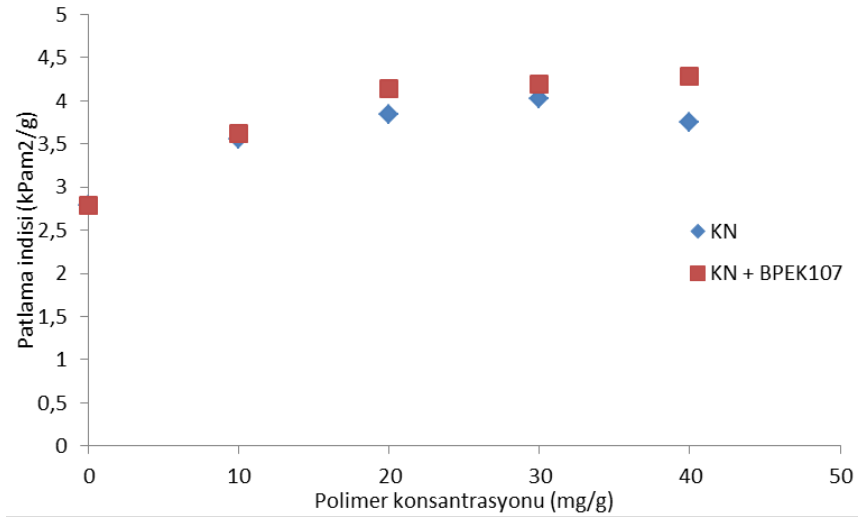
Şekil 56. Üretim konsantrasyonları patlama indisine etkisi

BPEK 107 miktarı sabit tutulup (10mg/g) farklı miktarlarda katyonik nişastayla üretilen kâğıtların patlama indislerinde ki değişim Şekil 56'da görülmektedir. Şekil 56'da verilen değerler incelendiğinde tek katlı nişasta ile karşılaştırıldığında kompleksin life tutunumunu sağlamak için eklenen katyonik nişasta miktarının artışıyla patlama indisinde ciddi artış sağladığı gözlenmiştir.



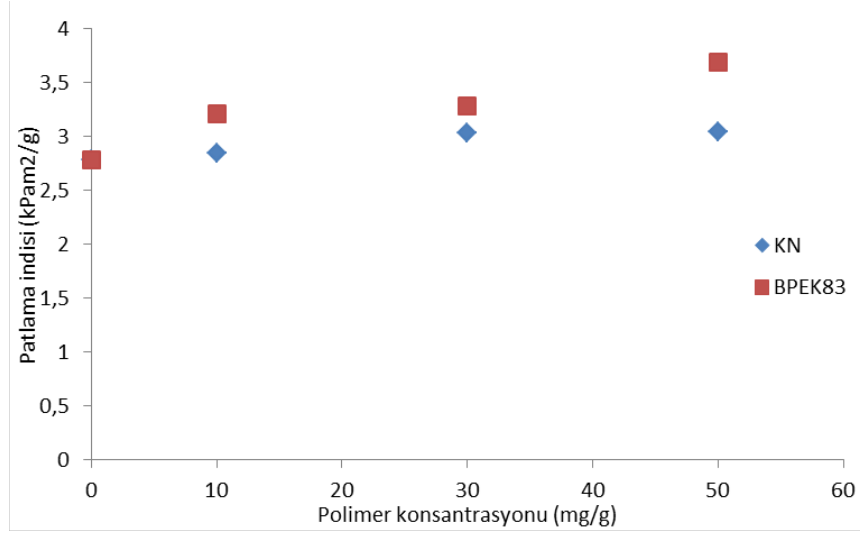
Şekil 57. Üretim konsantrasyonları patlama indisine etkisi

Katyonik nişastayla miktarı sabit tutulup (5 mg/gr) farklı miktarlarda BPEK 107 ilavesiyle üretilen kâğıtların patlama indislerinde ki değişim Şekil 57’de görülmektedir. Şekilde verilen değerler incelendiğinde tek katlı nişasta ile karşılaştırıldığında komplekslerin patlama indisinde değişimin olmadığı gözlenmiştir.



Şekil 58: Üretim konsantrasyonları patlama indisine etkisi

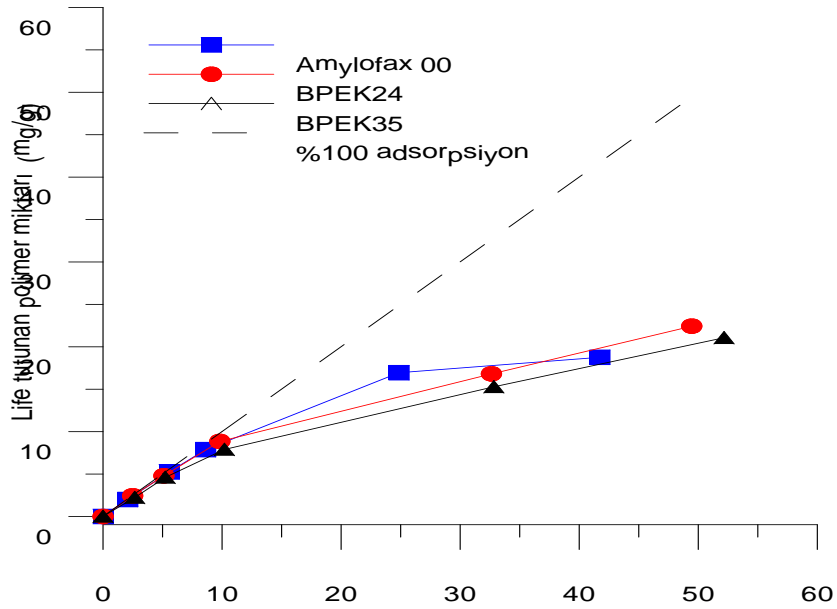
Eşit miktarlarda katyonik nişasta ve anyonik kompleksin kağıda ilavesi sonucu patlama indislerindeki değişim Şekil 58’de görülmektedir. Polimer konsantrasyonu artışıyla beraber patlama indislerinde artış gözlenmiştir. Ancak bu artış kompleks ilave edilerek üretilen kağıtlarda daha fazla olmuştur.



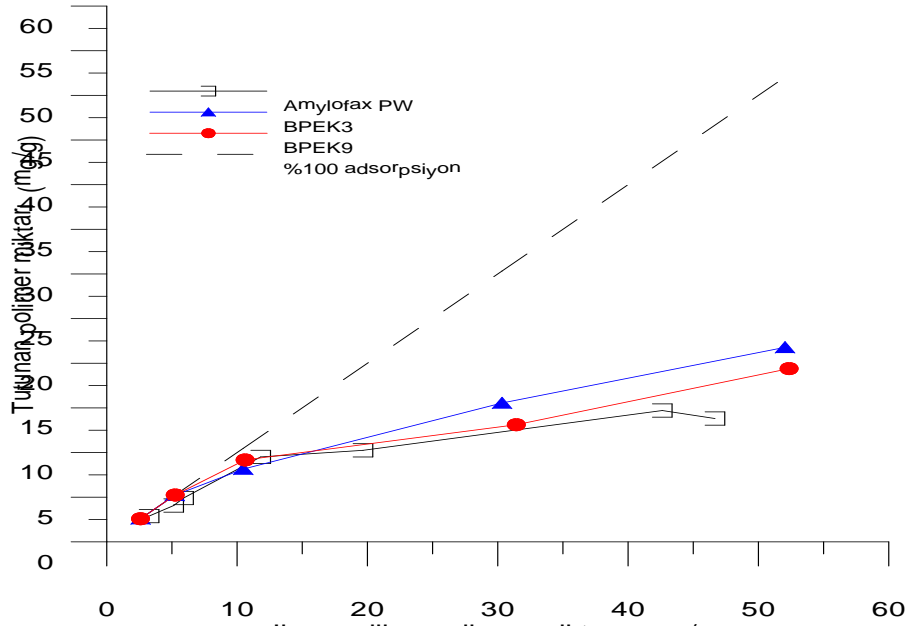
Şekil 59: Üretim konsantrasyonlarının patlama indisine etkisi

Bir diğer biyopolimer olan kitosanın KMS ile olan kompleksinin ve sadece kitosanın farklı konsantrasyonlarda kağıda ilavesi sonucu patlama indislerindeki değişim Şekil 59’da verilmiştir. Grafikte görüldüğü üzere BPEK 83’ün tek katlı kitosana göre üstün performansı açıkça görülmektedir.

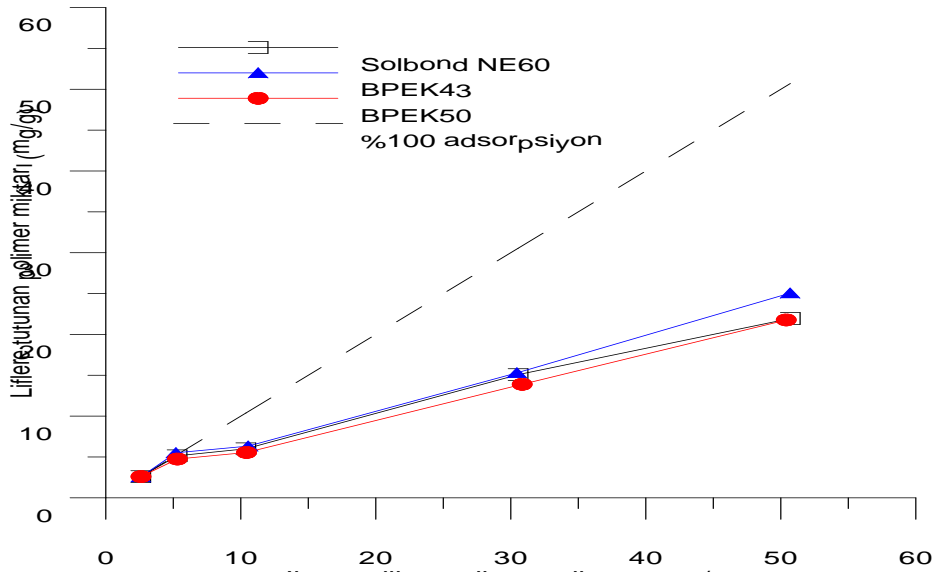
3.6. BPEK ile Adsorpsiyon Çalışması



Şekil 60: 00-A4692 kodlu nişastlar kullanılarak üretilen komplekslerin liflere tutunma miktarları



Şekil 61: PW-A4692 kodlu nişastalar kullanılarak üretilen komplekslerin liflere tutunma miktarları



Şekil 62: NE60-A4692 kodlu nişastalar kullanılarak üretilen komplekslerin liflere tutunma miktarları

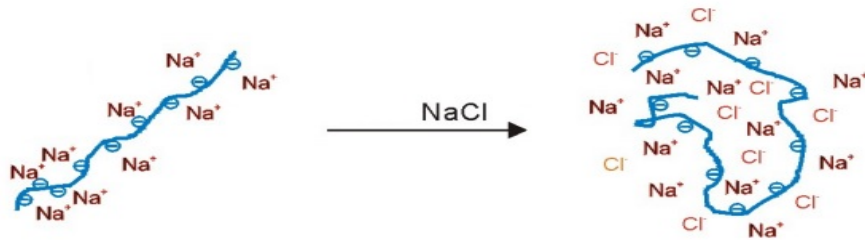
Şekil 60,61 ve 62'de görüldüğü üzere 3 farklı nişasta ve nişastalardan üretilen komplekslerin liflere tutunmaları miktarları (mg/g) verilmiştir.

4. İRDELEME

4.1. BPEK Üretimi

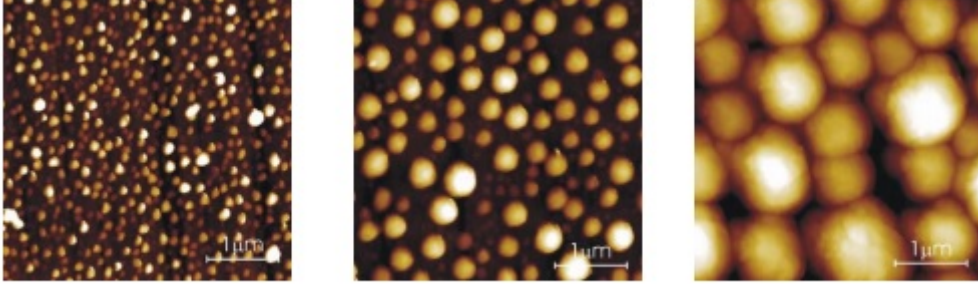
Tez bünyesinde gerçekleştirilen çalışmalarda farklı biyopolimerler kullanımıyla BPEK üretimi araştırılmıştır. Araştırmalarda konsantrasyon, dozaj hızı, karıştırma hızı, yük oranı ve polimer türünün etkileri üzerinde durulmuştur. Ardından kontrol edilebilir şartlarda üretilen homojen boyut dağılımına sahip BPEK'lerin kâğıt üretiminde uygulanarak kâğıt kuru sağlamlığı üzerindeki performanları değerlendirilmiştir. Kompleksler Metodlar kısmında yer alan Şekil 15'te şematik olarak gösterildiği gibi titrasyon yöntemiyle üretilmiştir [18,27].

Komplekslerin üretiminde kullanılan polimer solüsyonlarının elektrolit konsantrasyonu 10^{-2} M NaCl ve pH'ı 7.00 ± 0.1 olarak ayarlanmıştır. Süspansiyon içerisinde elektrolit konsantrasyonunun artırılması elektrostatik çift tabaka kalınlığının azalması ve elektrolitler tarafından polielektrolit yüklerinin kapatılmasıyla zincir-içeritiminin azalmasına neden olur. Böylece, polielektrolit zinciri yumaklaşarak boyutu küçülür (Şekil 63) [29]. Esnek bir zincir ile yumaklaşabilen polimer yapısına ilaveten zincir üzerindeki iyonik yüklerin elektrolitler ile perdelenmesi kompleks oluşumu sırasında iki farklı yükteki polimerin daha etkili eşleşmesine neden olur. 10^{-2} M NaCl konsantrasyonu seçilmesinin bir diğer amacı da literatürde sentetik polielektrolitlerle yapılan çalışmalarla [56] karşılaştırma olanağının oluşturulmasıdır. Bununla birlikte, kâğıt üretiminde gerçek koşullar göz önüne alındığında elektrolit miktarının ve çeşidinin farklı olacağı açıktır.



Şekil 63. Solüsyona NaCl ilavesiyle polielektrolitin yumaklaşması

Titrasyon yöntemi ile üretilen komplekslerin AFM’de görünümü, Gördlund ve çalışma arkadaşlarının gerçekleştirdiği araştırmada ki gibi küre şeklinde olduğu tespit edilmiştir (Şekil 64).



Şekil 64. Üretilen polielektrolit kompleksin farklı büyütme oranlarında AFM’de görünümü

Küre şeklinde görünümünün nedeni zıt yüklü polimerlerin belli karıştırma hızında oluşan entropi artışı olduğu belirtilmektedir. Zıt yüke sahip polimerlerin kompleks oluşturmasında ana mekanizma Coulomb kuvvetleridir. Bununla birlikte, hidrojen bağı, yük transferi, dipol-dipol etkileşimi ve hidrofobik kuvvetler farklı kompleks oluşumlarında rol oynayabilir [56].

4.1.1. Katyonik-Anyonik Nişasta Çiftlerinden Katyonik Kompleks Üretimi

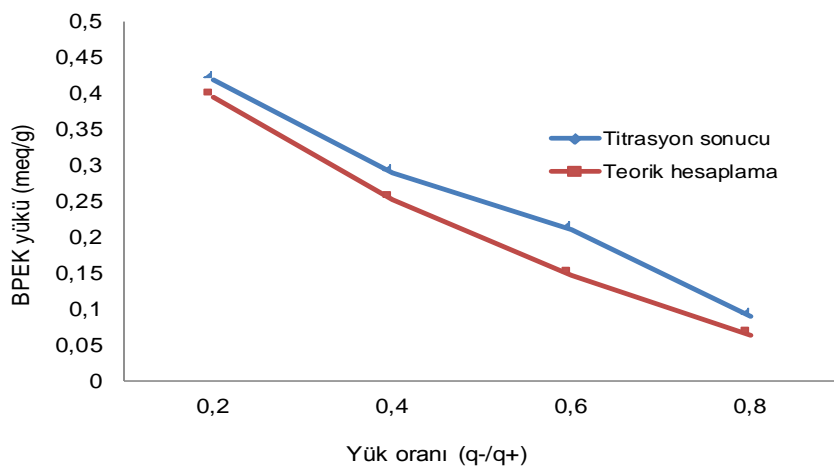
Kompleks üretiminde araştırılan parametrelerden biri olan “yük oranı”; üretimde kullanılan anyonik polimerin yük konsantrasyonunun katyonik polimerin yük konsantrasyonuna oranıdır [27]. Şekil 17’ de görüldüğü üzere üretilen kompleks boyutları 50-250 nm boyut aralığında ve boyut dağılımının şekil 18’de görüldüğü gibi tek tepeli olduğu bulunmuştur. Tez kapsamında araştırılması öngörülen 0.4, 0.6 ve 0.8 yük oranları arasında kompleks boyutlarında ciddi bir değişimin meydana gelmediği tespit edilmiştir. Yük oranındaki artışın 1:1 stokiyometriye yaklaşması (yük oranının $q^-/q^+=1$ e yaklaşması) anyonik ve katyonik polimerler arasında makro kümelenmenin meydana gelmesi anlamına gelmektedir. Gardlund ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada, kompleks boyutunun 0.8 yük oranı altında çok değişmediği ancak yük oranının 0.9 üzerine çıkması durumunda kompleks boyutunda makro kümelenmeden dolayı çok ciddi artışların meydana geldiği kaydedilmiştir [18,30].

Ayrıca, bu polimer çiftlerinden üretilen komplekslerin zeta potansiyel değerinin 0 mv vermesi kabul edilebilir bir bulgudur. Çünkü sentetik polimerlerle kompleks üretimlerinde +30-45 mV aralığında zeta potansiyeli elde edildiği kaydedilmiştir. Bu çalışmada kullanılan pozitif yük konsantrasyonu 4 meq/l iken tez kapsamında kullanılan katyonik nişasta yük konsantrasyonu 0.3 meq/l'dir. Bu durum araştırmacının zetasizer cihazında daha şiddetli sinyal almasını sağlamış ve ölçüm kalitesini arttırmıştır [37]. Diğer taraftan, tezde kullanılan düşük yük yoğunluğuna sahip nişastadan yayında belirtilen yük konsantrasyonu için yaklaşık 18 kat daha düşük solüsyon hazırlanması gerekmektedir. Bu, kompleks üretiminde oldukça yüksek bir konsantrasyondur. Yukarıda bahsedilen konsantrasyon farkı aşağıdaki hesaplamada kısaca gösterilmiştir.

Polialilamin hidroklorür (yayınlanmış çalışmadan): 10.8 meq/g yük yoğunluğuna sahip olup 4 meq/l konsantrasyon için $4 \text{ meq/l} / 10.8 \text{ meq/g} = 0.37 \text{ g/l}$ hazırlanmıştır.

Katyonik nişasta (tezde kullanılan): 0.6 meq/g yük yoğunluğuna sahip olup 4 meq/l konsantrasyon için $4 \text{ meq/l} / 0.6 \text{ meq/g} = 6.7 \text{ g/l}$ hazırlanmalıdır.

Tezde zeta potansiyeli ölçümlerine ilave olarak kompleks partiküllerinin yük miktarları partikül yük belirleyicisi ile araştırılmıştır. Şekil 65'te komplekslerin sahip olduğu yük miktarının yük oranı ile değişimi görülmektedir. Şekil 65 incelendiğinde kompleks üretiminde teorik ve deneysel hesapların uyumlu olduğu ve komplekslerin pozitif yüke sahip olduğu açık olarak görülmektedir.



Şekil 65. Kompleks yük oranının yük miktarına etkisi.

Kâğıt üretiminde kullanılan katyonik nişastaların yük yoğunluklarının ortalama 0,2-0,7 meq/g aralığında değiştiği dikkate alındığında üretilen komplekslerin yük yoğunluğunun uygulamada yeterli olacağı aşikârdır. Bu durum komplekslerin lif üzerine tutunmaları için yeterli katyonik gruplara sahip olduğunu göstermektedir.

Nişasta çiftleri ile üretilen üç serinin farklı boyutlarda olduğu ve karıştırma hızının değiştirilmesi ile kompleks boyutlarında ciddi bir değişimin olmadığı tespit edilmiştir. Bu durum, titrasyon yöntemi ile kompleks üretiminde karıştırma hızının 500-750 rmp arasında tutulabileceğini göstermektedir.

Peristaltik pompa yardımı ile katyonik nişasta içerisine ilave edilen birim zamandaki anyonik polimer miktarının az olması ve böylece kompleks partiküllerin daha fazla büyümeden katyonik polimerlerle stabilize edilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 24). Diğer taraftan, NE60-A4692 (3.Grup) komplekslerinde dozaj hızının artması ile kompleks boyutlarında çok az bir artış meydana gelmiştir. Meydana gelen bu farklılığın NE60'ın diğer nişastalardan daha yüksek yük yoğunluğunda ve böylece moleküler bazda daha fazla anyonik nişasta ile eşleşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir düşünülmektedir.

Polielektrolit kompleks üretiminde konsantrasyonun 0,1-10 g/l arasında olması istenir. Çünkü 0,1 g/l'den düşük olursa kompleks solüsyonunda yeterli partikül bulunmaz ve böylece zetasizer ölçüm kalitesinde etkili olan partikül sayısı konsantrasyonu azalır. Bu durumda ölçümler yeterli kaliteye ulaşamaz. Eğer konsantrasyon 10 g/l'den büyük olursa bu sefer de kompleks içerisinde makro kümelenme meydana gelir [15]. Tez kapsamında gerçekleştirilen kompleks üretimde kullanılan biyopolimerler sentetik polimerlere göre yük yoğunluğunun düşüklüğünden dolayı alt sınır daha yüksek ve üst sınır ise daha düşüktür. Konsantrasyonun etkisi Şekil 26'da görüldüğü üzere NE60-A4692 ve 00-A4692 çifti ile üretilen komplekslerin boyutunda ciddi bir değişimin olmadığı görülmüştür. PW-A4692 çiftinden üretilen komplekste ise partikül boyutunda azalma gözlenmiştir.

Kâğıt sanayisi için çok çeşitli nişasta türleri üretilmektedir. Çalışma için nişastanın buharla pişebilmesi son derece önemlidir. Bu anlamda nişastanın hangi kaynaktan üretildiği ve nasıl modifiye edildiği nişasta çözünürlüğünde önemli olmaktadır. Şekil 26 ve 27'de verilen farklı konsantrasyon ve yük oranlarında yapılan çalışmalarda ve tezin önceki sayfalarında bulunan kompleksler incelendiğinde anyonik nişasta olarak kullanılan A4692

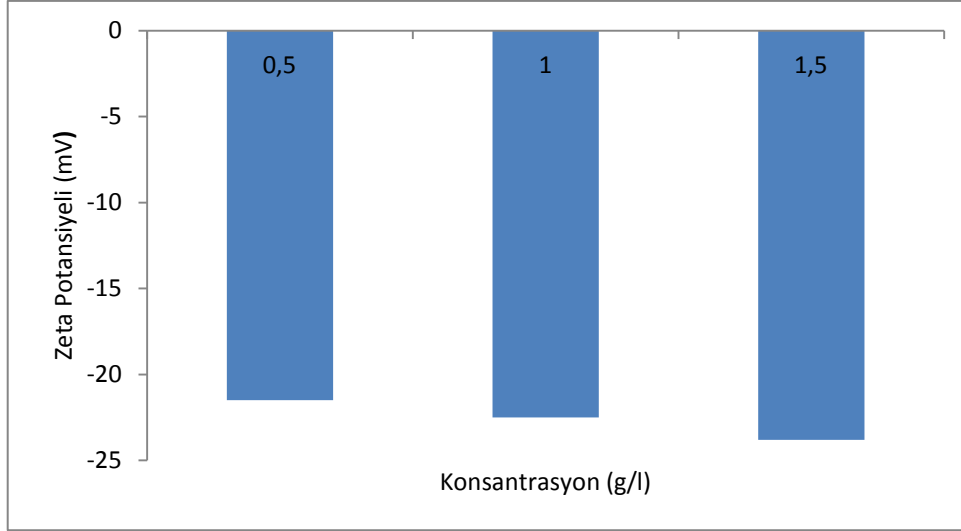
tezin hedeflerinde yer alan “50-250 nm boyuta sahip kompleks üretimini” sağladığı açıkça görülmektedir. Diğer taraftan, yine anyonik karakterde olan TO2050 nişastası ile üretilen diğer komplekslerin bu boyut aralığı dışına çıktığı tespit edilmiştir. Bu nişastanın kompleks boyutunun artışıdaki neden anyonik A4692 nişastasına göre molekül ağırlığının yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu nedenle, anyonik nişasta olarak A4692'nin ve katyonik nişasta olarak PW, 00 ve NE60'ın kullanılmasının uygun olacağı kararına varılmıştır.

4.1.2. Katyonik Nişasta ve Anyonik Karboksi Metil Selüloz (KMS) Çiftlerinden BPEK Üretimi

Kasyonik nişasta ve anyonik KMS çiftinden kompleks üretimi 0,5-1-1,5 ve 2 g/l konsantrasyonda araştırılmıştır. 0,5,1,0 ve 1,5 g/l konsantrasyonlarda üretilen komplekslerde yeterli sayıda partikül bulunmadığından zetasizer ölçümlerinde yeterli kaliteye ulaşılmamıştır. Bu yüzden kompleks üretimine 2 g/l'den devam edilmiştir. Ancak bu durumda kompleks üretiminde yük oranı arttıkça boyutta makro kümelenme oluşmuştur. Yüksek yük yoğunluğuna sahip KMS'nin düşük yük yoğunluğuna sahip katyonik nişasta ile stabilize edilemediği sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte üretilen komplekslerin çoğunda partikül boyutunun 250 nm üzerinde olduğu için yüksek konsantrasyonlu katyonik kompleks üretiminden vazgeçilmiştir.

4.1.3. Katyonik Nişasta ve Anyonik Karboksi Metil Selüloz (KMS) Çiftlerinden Anyonik Kompleks Üretimi

Düşük molekül ağırlıklı ve yüksek yük yoğunluklu olan KMS'nin katyonik nişastayı stabilize etme yeteneğinin daha fazla olacağı düşünüldüğünden dolayı anyonik kompleks üretilmesine karar verilmiştir. Tablo 7'de görüldüğü üzere yük oranı artmasıyla boyutta belirgin şekilde artma hatta makro kümelenme olmuştur. Zeta potansiyeli ölçümünde ise nişasta çiftinden üretilen komplekslerden farklı olduğu belirlenmiştir. Şekil 66'da konsantrasyona bağlı olarak zeta potansiyelindeki değişim verilmiştir. Bunun nedeni ise literatürde de kullanıldığı gibi KMS'nin yüksek yük yoğunluklu olmasından dolayı kompleks partikülün etrafında anyonik yükçe zengin polimer tabakası oluşturmasından kaynaklanmaktadır [56].



Şekil 66. Konsantrasyona bağlı olarak zeta potansiyelindeki değişim

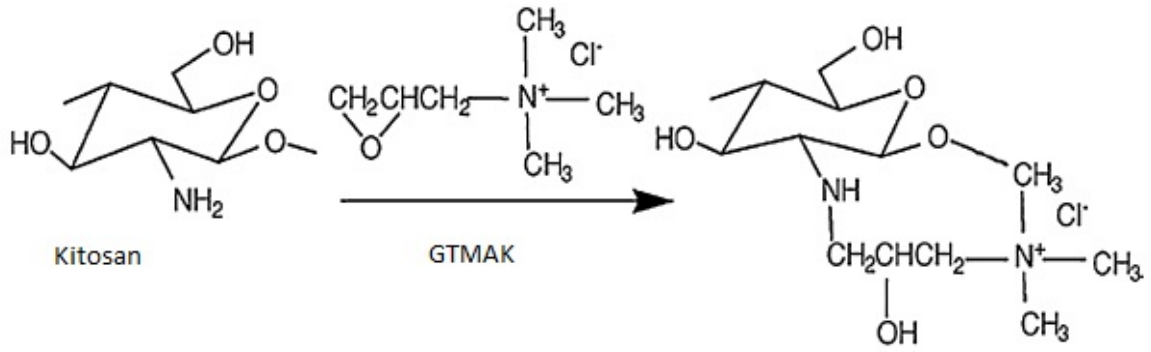
Üretimlerde karıştırma hızının ve dozaj hızının değiştirilmesi ile kompleks boyutlarında ciddi bir değişimin olmadığı tespit edilmiştir.

Birim zamanda peristaltik pompa yardımı ile anyonik KMS içerisine ilave edilen birim zamandaki katyonik nişasta miktarının artması ile partikül boyutunun çok fazla değişmediği belirlenmiştir.

Polimerlerin konsantrasyonları arttıkça şekil 35’de görüldüğü üzere kompleks boyutunda artma gözlenmiştir. Bunun nedeni literatürdeki kadar düşük molekül ağırlığında polimer kullanılmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü molekül ağırlığı arttıkça kompleks boyutu da artmaktadır [12]. Ancak bu değişim kitosan-KMS çiftinden üretilen kompleksler kadar büyük değildir ve 250 nm’nin altındadır.

4.1.4. Katyonik Kitosan ve Anyonik Karboksi Metil Selüloz (KMS) Çiftlerinden Katyonik Kompleks Üretimi

Düşük molekül ağırlıklı ve yüksek yük yoğunluklu iki polimer olan kitosan ve KMS’den üretilen komplekslerin boyutları Tablo 8’de yük oranındaki değişim ile boyut değişimi verilmiştir. Metod kısmında açıklandığı gibi kitosan kuarternal forma dönüştürülmüştür (Şekil 67).



Şekil 67. Kitosanın suda çözünür forma gelmesi sırasında gerçekleşen reaksiyon

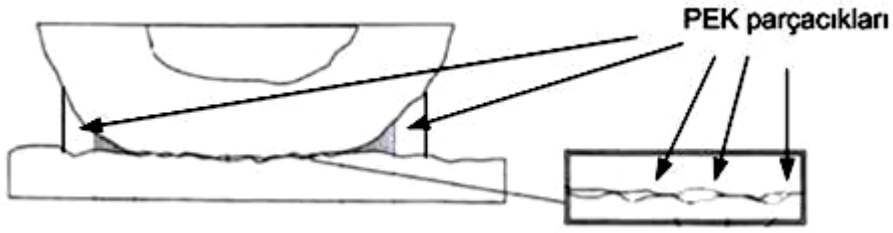
Yük oranındaki artışın 1:1 stokiyometriye yaklaşması (yük oranının $q^-/q^+=1$ e yaklaşması) anyonik ve kationik polimerler arasında makro kümelenmenin meydana gelmesi anlamına gelmektedir. Bu açıklamanın yanında kompleks boyutunu etkileyen diğer etken olan molekül ağırlığı da oldukça önemlidir. Gardlund ve çalışma arkadaşları tarafından üretilen PEK'lerin üretildiği polimerlerin molekül ağırlığı, PAA'nın 8.000 g/mol PAH'ın ise 65.000 gr/mol'dür. Bunun sonucu üretilen PEK'lerin konsantrasyonla çok fazla değişmediği gözlenmiştir [56]. Ancak tez kapsamında üretilen komplekslerde kullanılan KMS'nin molekül ağırlığı 90.000 g/mol, kitosanın molekül ağırlığı ise yaklaşık 70.000 g/mol'dür. Molekül ağırlığı arttıkça BPEK'lerin partikül boyutları tablo 8'de görüldüğü gibi doğru orantılı şekilde artmaktadır. Bu yüzden tezin başarı ölçütleri arasında yer alan partikül boyutunun 250 nm'den küçük olma koşulunu yalnız BPEK 83 sağlamıştır. Bu kompleksin Şekil 37'de zeta potansiyel değeri 0 mv farklı olup değeri +20,1 mV olarak belirlenmiştir. Bunun nedeni ise daha önce açıklandığı gibi kullanılan polimerlerin yük yoğunluğunun yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

4.2. BPEK ile Kağıt Sağlamlığı

Kâğıt sağlamlığını geliştirmek için PEK kullanımına yönelik Görldund ve çalışma arkadaşlarının gerçekleştirdiği araştırmada, poli(amidamin epiklorohidrin) (PAE) ve karboksi metil selüloz çifti ile hazırlanan anyonik PEK, PAE ile ön işleme tabi tutulmuş ağartılmış sülfat hamuruyla karıştırılmıştır. Araştırmada, yüksek yük oranına sahip bir başka ifadeyle düşük yük yoğunluğuna sahip PEK'in kâğıda en yüksek kuru ve ıslak sağlamlık direnci verdiği kaydedilmiştir [29]. Tezde ise 1. Gruba ait farklı BPEK (Tablo 9) ve AmylofaxPW ile üretilen test kâğıtlarının TAPPI 494 om 96 standardına uygun olarak

belirlenen kopma indisi değerleri verilmiştir. Farklı parametrelerde üretilen komplekslerin kâğıt kuru sağlamlığı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Araştırmalar sonucu Şekil 38 ve 39'da yük oranı ve konsantrasyonu farklı komplekslerin kâğıda 10,30,50 mg/g ilavesi ile kopma indisindeki değişimler verilmiştir. Bu değişimlere göre BPEK ilavesi ile üretilen kâğıtlar arasında belirgin bir fark görülmemektedir. BPEK sadece katyonik polimer ilavesine göre oldukça büyük bir fark yaratmıştır. Buda literatürde PAH ve PAA karışımı ile hazırlanan kompleks partikülleri, ağartılmamış kraft hamuruna ilave edilmesi ile test kâğıtları üretilmiş ve kâğıtların kopmaya karşı direnç değerleri, sadece PAH ilave edilmesiyle hazırlanan test kâğıtlarının direnç değerleriyle karşılaştırılmıştır. Araştırma sonucunda, PAH ilavesiyle sağlanan direnç artışının yaklaşık %40 olduğu ve PEK kullanımı ile bu değerin %57 gibi ciddi derecelerde yükseldiği tespit edilmiştir [44]. Ayrıca bu çalışmada, PEK kullanımı ile lif-lif birleşme yerindeki moleküler temas alanındaki artışın bağlanma direncini arttırdığı tespit edilmiştir. Torgnysdotter ve Wagberg lif-lif bağlanmasından önce PEK muamelesiyle yaklaşık %100'e varan kopma direnci sağlandığını tespit etmişlerdir. Bu durumun, hem lif-lif birleşme yerindeki moleküler temas alanının hem de moleküler temasın gerçekteleştiği alanda moleküler adezyonun artmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır [45]. Farklı nişastalardan üretilen BPEK'lerin kendi aralarında ki performansta Şekil 44 değerlendirildiği gibi en iyi sonucu BPEK 3 vermiştir. Bunun ardında iki neden olduğu düşünölmektedir. Bunlardan birincisi komplekslerin üretiminde kullanılan katyonik nişastalara ait özellikler; moleköl ağırlığı ve yapısı. İkinci neden ise kağıt üretimi sırasında liflere tutunan kompleks miktarından kaynaklandığı düşünölmektedir.

Amylofax PW- KMS'den üretilen anyonik komplekslerden üretilen kağıtların kopma indisi değerlendirilmiştir ve tek kat katyonik polimer ilavesine göre oldukça iyi olduğu bulunmuştur. BPEK'lerin tek katlı katyonik polimer ilavesine göre üstün performansının nedeni yukarıda ki açıklanan nedenler dışında PEK'in üç boyutlu yapısı nedeniyle temas eden iki lif yüzeyi arasındaki boşlukları (Şekil 68) daha iyi doldurması ile birleşme yerinde daha kuvvetli bağlanma sağladığı düşünölmektedir.



Şekil 68. Lif-lif temas bölgesinde PEK parçacıklarının doldurabileceği boşluklar [55].

Tez kapsamında bir diğer çalışmada ise Kitosan-KMS'den üretilen kompleksler ilave edilerek üretilen kâğıtlar tek kat katyonik polimer ilavesine göre üstün performans verilmiştir. Bunun nedeni ise literatürde belirtildiği gibi kompleks üretiminde kullanılan biyopolimerler kendi özellikleri dışında yeni özellikler kazandığı için daha iyi performans sağlar. PEK partiküllerinin, özellikle heterojen yüzeye sahip liflerin temas eden yüzeylerinde daha fazla temas yüzeyi sağladığı düşünülmektedir. En iyi performansı nişasta çifti vermiştir. Bunun nedeni ise nişastaya göre kitosanın ve KMS'nin daha yüksek yük yoğunluğuna sahip olması ve dolayısıyla daha az KMS ve kitosan tutunumu nedeniyle olduğunu düşünülmektedir.

Komplekslerin kâğıda kazandırdığı dayanım özelliklerinden bir tanesi de patlama direncidir. Bulgular kısmında ki grafiklerde farklı nişasta çiftlerinden üretilen komplekslerin kâğıda ilavesiyle patlama indisinde sağlanan değişimlere ait bulgular yer almaktadır. Şekil 45 ve 46'da 1. Grup komplekslerinin performanslarını gösterilmektedir. Kopma mukavemetine benzer şekilde 10 mg/g ilave miktarında kompleksin tek nişasta kullanımına göre yaklaşık %50 daha iyi patlama indisi sağladığı tespit edilmiştir. Bu bulgu daha önce de belirtildiği üzere hem literatür hem de endüstriyel uygulamalar için çok değerli bir bulgudur. Şekil 47 incelendiğinde yük oranının 0,4 olduğu BPEK 24'ün kâğıdın patlama indisinde daha fazla artış sağladığı belirgin şekilde görülmektedir. Bu fark kopma indisi grafiklerinde olduğu kadar belirgin değildir.

Şekil 49'da verilen değerler incelendiğinde komplekslerin patlama indisinde çok az bir katkı sağladığı görülmektedir. Yük oranının patlama indisinde bir fark yaratmadığı da tespit edilmiştir. Şekil 50'de ise üretim konsantrasyonu daha düşük olan kompleksin kâğıdın kopma indisinde az da olsa diğerlerinden daha fazla artış sağladığı görülmektedir. Yine kompleksler tek kat katyonik polimerlerin ilavesine göre sağladığı dayanım oldukça

üstündür. Bunun nedeni PEK ve tek tabaka katyonik polimer ilave edilen uygulamalarda ortaya çıkan performans farklılığının lif-lif birleşme noktasındaki adezyon kuvvetinin farklı olmasından kaynaklandığını düşünülmektedir. Hem yüzeyin PEK ile daha iyi kaplanması hem de temas alanının adsorplanan PEK partiküllerinin sayısı kadar bölünmesi iki yüzeyin daha kuvvetli birleşmesini sağlamaktadır. Bu adezyonun van der Waals kuvvetlerince ortaya çıktığı kabul edilmektedir. Temas bölgesinin çok sayıda alt temas noktalarına bölünmesinin van der Waals kuvvetinde artışa neden olduğu bilinmektedir [53,55].

Şekil 51 incelendiğinde kopma mukavemetine benzer şekilde 3. Grup komplekslerinden BPEK 3'ün sağladığı katkı diğer komplekslerden belirgin şekilde daha fazla olduğu görülmektedir.

Şekil 56'da verilen değerler incelendiğinde tek katlı nişasta ilavesi ile karşılaştırıldığında kompleksin life tutunumunu sağlamak için eklenen katyonik nişasta miktarı artışıyla patlama indisinde ciddi bir artış sağladığı gözlenmiştir. PEK lifin kaba yüzeyine makroskopik olarak köprü oluşur ve lifin daha yüksek şekilde özümser [44].

Şekil 57'de verilen değerler incelendiğinde tek katlı nişasta ile karşılaştırıldığında komplekslerin patlama indisinde artış sağlamadığı gözlenmiştir.

Şekil 58'de polimer konsantrasyonu artışıyla beraber patlama indislerinde artış gözlenmiştir. Ancak bu artış kompleks ilave edilerek üretilen kağıtlarda daha fazla olmuştur. Literatürde dövülmemiş hamura PEK ilavesinin verdiği sağlamlık ile dövmenin vermiş olduğu sağlamlık karşılaştırılmıştır. Gardlund ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada dövme yapılarak ve PEK ilave edilerek patlama direnci araştırılmıştır. Çalışma sonunda dövme ile ışık saçınım katsayısı arasında ters orantılı bir ilişki olduğu belirlenmiştir. Ayrıca dövme ile PEK karşılaştırıldığında PEK'in kâğıda sağladığı patlama direncini arttırdığı bulunmuştur. Bunun nedeni temas bölgesi ile lif arasındaki gücü arttırmasından kaynaklanmaktadır. [56].

Şekil 59'da görüldüğü üzere BPEK 83'ün tek katlı kitosana göre üstün performansı açıkça görülmektedir.

4.3. BPEK ile Adsorpsiyon Çalışması

Asit fenol yöntemiyle UV spektrometrede belirlenen adsorbans değeri ile tespit edilen değerler şekil 60,61 ve 62 de verilmekte olup her üç grafikte de en az life adsorpsiyonunu sadece nişasta kullanımı ile gerçekleştirmiştir. Literatürde kompleks adsorpsiyonunu QCM-D ve lazer reflektometre ile tespit edilmiştir [56]. Tez kapsamında asit fenol yöntemiyle çalışmalar sürdürülmüştür. Şekil 60,61 ve 62’de görüldüğü üzere en yüksek adsorpsiyon değerini 0,4 yük oranında olan kompleksler vermiştir. Bu değerler kağıt sağlamlık testleriyle örtüşmekte olup kağıdın adsorpsiyonu arttıkça sağlamlığının da arttığı açıkça görülmektedir. Diğer taraftan 0,8 yük oranındaki komplekslerin daha az adsorplanma nedeni olarak yük oranının nötr değere yaklaşması ve dolayısıyla life tutunumun daha az olacaktır.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada biyobozunur materyaller olan anyonik ve katyonik nişasta, anyonik KMS ve katyonik kitosandan oluşan biyopolielektrolit kompleksler üretilmiştir. Üretilen BPEK'ler karakterize edildikten sonra kâğıtta kuru sağlamlık maddesi olarak ilave edilerek etkileri araştırılmıştır. Çalışma boyunca elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- ❖ Nişastalar % 1'lik konsantrasyonda 30 dakika süre ile su buharıyla pişirilmiştir, kitosan GTMAK ile katyonik modifikasyon yapılarak suda çözünür forma getirilmiştir, KMS ise oda sıcaklığındaki deiyonize suda çözülerek kullanıma hazır hale getirilmiştir.
- ❖ Üretilen polimerlerin yük yoğunlukları potansiyometrik titrasyon ile pH 7'de belirlenmiştir.
- ❖ Yükleri ve konsantrasyonu belirlenmiş olan biyobozunur polimerlerin belirli yük oranı ve parametrelerde titrasyon yöntemi ile pH 7'de anyonik ve katyonik kompleks hazırlanmıştır.
- ❖ Biyobozunur polimerlerden üretilen komplekslerin karıştırma hızı, dozaj hızı, yük oranı, polimer türü, konsantrasyon gibi parametreler üzerine komplekslerin boyutları incelenmiştir. Bu araştırmalar zetasizer cihazı ile yapılmıştır. Boyutu 250 nm ve altındakiler değerlendirilmeye alınmıştır. Yapılan araştırmalar sonucu karıştırma hızının değiştirilmesi ile kompleks boyutlarında ciddi bir değişimin olmadığı görülmektedir. Bu durum, titrasyon yöntemi ile kompleks üretiminde karıştırma hızının 500-750 rpm arasında tutulabileceğini göstermektedir. Yük oranının artması ile kompleks boyutlarında ciddi bir değişimin meydana gelmediği tespit edilmiştir. Yük oranındaki artışın 1:1 stokiyometriye yaklaşması (yük oranının $q^-/q^+=1$ ve/veya $q^+/q^-=1$ 'e yaklaşması) anyonik ve katyonik polimerler arasında makro kümelenme meydana geldiği gözlenmiştir. Dozaj hızının 25 ml/dk' dan 50 ml/dk hıza çıkmasıyla kompleks boyutu yaklaşık iki kat artmıştır. Bu durumun katyonik nişasta içerisine ilave edilen birim zamandaki anyonik polimer miktarının az

olması ve böylece kompleks partiküllerin daha fazla büyümeden katyonik polimerlerle stabilize edilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer taraftan, NE60-A4692 (3.Grup) komplekslerinde dozaj hızının artması ile kompleks boyutlarında çok az bir artış meydana gelmiştir. Meydana gelen bu farklılığın moleküler yapıdan ve molekül ağırlığından kaynaklandığı düşünülmektedir. . Artan konsantrasyonla birlikte PW-A4692 komplekslerinin boyutunda azalma olurken 00-A4692 ve A4692-NE60 komplekslerin boyutlarında artış gözlenmiştir. PW-KMS çiftlerinden üretilen anyonik komplekslerin üretim konsantrasyonunun artması ile kompleks boyutunun ciddi derecede arttığı görülmektedir. 1,5 g/l konsantrasyona kadar kompleks boyutları artmıştır. Nişasta türü ile kompleks boyutu değişmektedir. Nişastanın molekül ağırlığı, molekül yapısı ve yük yoğunluğu boyut üzerinde belirleyici etkiye sahip parametrelerdir. Kitosan ve KMS'nin ise orta molekül ağırlığından üretilen kompleksler 250 nm'nin üzerinde değerler vermiştir. Ayrıca cihazda ölçülen verilerin tek tepeli bir boyut dağılımı verilmesi halinde kâğıt üzerindeki performansı incelenmiştir. Aynı zamanda cihazda zeta potansiyeli ölçümü de yapılmıştır. Zeta potansiyeli ölçümü sonunda Perfectamyl A4692-Amylofax PW, Perfectamyl A4692-Amylofax 00 çiftlerinden üretilen katyonik kompleksin zeta potansiyeli 0 mV çıkmıştır. Bunun nedeni nişastaların yük yoğunluğunun düşük olmasından kaynaklanmaktadır, kitosan-KMS çiftinden oluşan katyonik kompleksin zeta potansiyeli +20,1 mV, Perfectamyl A4692-KMS anyonik kompleksin zeta potansiyeli -23,8 mV'tur. Bu değerlerin 0'dan farklı çıkmasının nedeni yüksek yük yoğunluğunda ki polimerlerin kullanılmasından kaynaklanmaktadır.

- ❖ Tek kat katyonik polimer ve polielektrolit kompleks ile 10,30,50 mg/g ilave edilerek kağıtlar üretilmiştir. Eklenen polimer miktarı 50 mg/g olduğunda kağıt yapımında kullanılan formasyon kağıdına üretilen kağıtların yapışması gözlenmiştir. Bunun nedeni kağıt üretilirken lif süspansiyonu içerisindeki tutunmayan polimerin formasyon kağıdı ile etkileşime girip onunla bağ yapmasından kaynaklanmaktadır. Üretilen kağıtlar kopma ve patlama testi yapılmıştır. Bu testler sonucunda polielektrolit komplekslerin tek katlı katyonik polimerlerin ilavesine göre özellikle nişasta çiftlerinden üretilen

komplekslerin kopma indislerinde yaklaşık %31, patlama indislerinde ise yaklaşık %50'lik bir artışa neden olmuştur. En iyi sonucu ise Perfactamyl A4692-Amylofax PW çiftinden üretilen BPEK 3'ten üretilen kâğıtlar vermiştir. Bu sonucun arkasında temel iki nedeni olduğu düşünülmektedir. Bunlardan birincisi komplekslerin üretiminde kullanılan katyonik nişastalara ait özellikler; molekül ağırlığı ve yapısı. İkinci neden ise kâğıt üretimi sırasında liflere tutunan kompleks miktarından kaynaklandığı düşünülmektedir. KMS-Anyonik nişasta çiftinden oluşturulan anyonik kompleks ve kâğıda tutunumunu sağlamak için katyonik nişasta olan Amylofax PW kullanılmış olup kâğıda 10mg/g verilmiş ve anyonik kompleksi farklı miktarlarda ekleyerek verilmiş olduğu performans değerlendirilmiştir. Aynı şekilde kâğıda tutunumunu sağlamak için katyonik nişasta olan Amylofax PW farklı miktarlarda verilip anyonik kompleks miktarı 5 mg/g verilerek kâğıt testleri üzerindeki performansı incelenmiştir. Üretilen kâğıtların yapılan kopma ve patlama testleri sonucu nişasta çiftlerinden üretilen komplekslerden yapılan kâğıtlar kadar yüksek çıkmadığı tespit edilmiştir. Aynı şekilde kitosan-KMS çiftinden üretilen kâğıtların testleri de tek kat katyonik polimerden üstün çıkmıştır ancak nişasta çiftlerinden üretilen komplekslerden yapılan kâğıtların performansı daha düşük çıkmıştır. Bu komplekslerin daha düşük performans verme nedeni nişastaya göre kitosanın ve KMS'nin daha yüksek yük yoğunluğuna sahip olması ve dolayısıyla daha az KMS ve kitosan tutunumu nedeniyle olduğunu düşünmekteyiz.

- ❖ Adsorpsiyon çalışmaları ile birlikte en az tutunumun sadece katyonik nişasta ile elde edilmiş olup, en yüksek adsorpsiyonun ise 0,4 yük oranında olan kompleksler ile sağlanmıştır.

6. ÖNERİLER

Nişasta, KMS ve kitosan kullanılarak kompleks üretiminin araştırıldığı bu tez çalışmasında farklı üretim parametreleri değerlendirilerek 50-250 nm boyut aralığında kompleksler başarıyla hazırlanıp karakterize edilmiştir. Çalışmalardan elde edilen veriler ışığında 1 g/l konsantrasyon, 750 rpm karıştırma hızı, 0,4 yük oranı, 50 ml/dk dozaj hızıyla endüstriyel olarak komplekslerin üretileceği düşünölmektedir.

Özellikle kağıt endüstrisinde kullanımı yaygın olan nişastanın kompleks formuna dönüştürölerek performansının artırılması çok önemli bir çıktıdır. Aynı miktarda ilave edilen katyonik nişastaya göre ortaya çıkan yüksek kompleks performansı daha düşük miktarda ilave ile istenilen performansında karşılanacağı anlamına gelmektedir. Bununla birlikte uygulama açısından kompleks solüsyonlarının konsantrasyonu uygulama açısından dezavantaj oluşturulabileceği ancak bu durumun hem kağıt üretim prosesindeki hemde nişastaların yapısında (yük yoğunlu, molekül ağırlığı, molekül yapısı) gerçekleştirilecek değişimlerle birlikte iyileştirilebilecektir.

Tez çalışmasında ayrıca selölözdan sonra dünyada en çok bulunan doğal polimer olan kitosanda araştırılması kompleks üretimi açısından oldukça yeni ve önemli bir durumdur. Kitosanın yapısında bulunan amin gruplarına ilaveten kuarternal gurupların ilavesi ile hem çözünürlüğün hem de yük yoğunluğunun kompleks üretimine diğer kağıt kimyasallarından beklenen düzeye çekilmesi sağlanmıştır. Kitosan-KMS çiftlerinden de kompleks üretimleri kontrol edilebilir şartlarda üretilmiş olup kağıt üretiminde nişastaya göre daha düşük performans vermesine rağmen genel sonuçlar umut verici kabul edilebilir. Bununla birlikte hem kitosanın hem de KMS'nin özelliklerinde sağlanacak değişimlerle daha da etkili sonuçlar elde edilebilecektir.

Kağıt sağlamlığının gelişiminde etkili olan mekanizmaların başında lif temas bölgesinin alanının ve bu alandaki bağlarının artışı kompleks partiküllerinin kullanımı tek polimer ilavesine kıyasla daha fazla artmıştır. Bu anlamda kağıt içersinde kalan polimer miktarı son derece önemlidir. Tez çalışmasında bu parametre araştırılmamış olup benzer çalışmaları ve uygulamaları gerçekleştirilen araştırmacılar bu konu üzerinde durmalıdırlar.

7. KAYNAKLAR

1. Ondaral, S., Kağıt Kimyasalları Ders Notu, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Trabzon, 2012
2. Pigman, W: The Carbohydrates, Academiz Pres Inc., New York, USA C12,4, 128-129,672-678(1957).
3. Arık, E.,A., Doğal Mısır Nişastasının Jelatinizasyonu ve Retrogradasyonu ile Stearik Asidin Retrogradasyona Etkisinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, HÜ., Fen Bilimleri Enstitüsü , Ankara , 2004.
4. Champagne L., M., The Synthesis Of Water Soluble *N*-Acyl Chitosan Derivatives For Characterization As Antibacterial Agents, And Agricultural & Mechanical College In Partial Fulfillment Of The Requirements For The Degree Of Doctor Of Philosophy, Submitted To The Graduate Faculty Of The Louisiana State University,2008
5. Singh D. K., Ray A. R., Biomedical applications of chitin, chitosan and their derivatives, J.M.S.-Rev.Macromol. Chem. Phys., C40,1, (2000),69-83.).
6. Şahin ,M., Kitosanın Schiff Baz Türevlerinin Sentezi Ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi,Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 2007
7. Gümüşkaya E. Selüloz Türevleri Ders Notu, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Trabzon, 2011
8. Aqualon CMC Physical and Chemical Properties, Hercules,1999
9. Eroğlu, H. ve Usta M., Kağıt ve Karton Üretim Teknolojisi, K.T.Ü. Basım Evi, Trabzon, 2004
10. Özden, Ö., Kağıt Yüzeyinin Kaplanmasında Nişasta Kullanımı, Doktora Tezi, İÜ., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1998
11. Thünemann, A. F., Müller, M., Dautzenberg, H., Joanny J.-F., Löwen H. Polyelectrolyte Complexes. Polyelectrolytes With Defined Molecular Architecture II. M. Schmidt, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 2004, 166, 113.
12. Ankerfors, C. Polyelectrolyte Complexes:Their Preparation, Adsorption Behaviour, and Effect On Paper Properties, Yüksek Lisans Tezi, Royal Institute of Technology, Department of Fibre and Polymer Technology, Stockholm, 2008.

13. Kovacevic, D., Borkovic, S., Pozar J. The Influence of Ionic Strength, Electrolyte Type and Preparation Procedure On Formation Of Weak Polyelectrolyte Complexes Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, C4, Sayı 12, 302 (2007).
14. Michaels, A.S., Miekka, R. G. Polycation-Polyanion Complexes: Preparation And Properties of Poly-(Vinylbenzyltrimethylammonium) Poly-(styrenesulfonate), *J. Phys. Chem.* (1961), 65, 1765.
15. Shovsky A., Polyelectrolyte Complexes Of Bottle Brush Copolymers: Solution and Adsorption Properties, Doktora Tezi, Stockholm, Sweden, 2011
16. Philipp, B., Dautzenberg, H., Linow, K.-J., Kötz, J., Dawydoff, W. Polyelectrolyte Complexes - Recent Developments and Open Problems, *Adv. Polymer Sci.* 1989, 14, 91.
17. Gärdlund, L., Wågberg, L., Norgren, M., New Insights into the Structure of Polyelectrolyte Complexes, *J. Colloid Interface Sci.*, 312, 237, 2007.
18. Kabanov, V. Fundamentals of Polyelectrolyte Complexes in Solution and the Bulk. Multilayer Thin Films. G. Decher and J. B. Schlenoff, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 47-86, 2003.
19. Biesheuvel, P. M., Cohen Stuart M. A. Cylindrical Cell Model For The Electrostatic Free Energy Of Polyelectrolyte Complexes, *Langmuir*, 2004, 20, 4764.
20. Biesheuvel, P. M., Cohen Stuart M. A. Electrostatic Free Energy Of Weakly Charged Macromolecules In Solution And Intermacromolecular Complexes Consisting Of Oppositely Charged Polymers, *Langmuir*, 2004, 20, 2785.
21. Dautzenberg, H., Rother G. Response of Polyelectrolyte Complexes To Subsequent Addition Of Sodium Chloride: Time-Dependent Static Light Scattering Studies, *Macromol. Chem. Phys.* 2003, 205, 114.
22. Vanerek, A., van de Ven T. G. M. Coacervate Complex Formation Between Cationic Polyacrylamide And Anionic Sulfonated Kraft Lignin, *Colloid Surface.*, A 2006, 273, 55.
23. Dautzenberg, H., Karibyants, N. Polyelectrolyte Complex Formation In Highly Aggregating Systems. Effect Of Salt: Response To Subsequent Addition Of NaCl, *Macromol. Chem. Phys* 1999, 200, 118.
24. Dautzenberg, H. Polyelectrolyte Complex Formation In Highly Aggregating Systems. 1. Effect Of Salt: Polyelectrolyte Complex Formation In The Presence Of Nacl, *Macromolecules*, 30, 7810, 1997.
25. Sukhishvili, S. A., Kharlampieva, E., Izumrudov, V. Where Polyelectrolyte Multilayers And Polyelectrolyte Complexes Meet, *Macromolecules*, 39, 8873,

2006.

26. Ankerfors, C., Ondaral, S., Wågberg, L., Ödberg, L. Applying Jet Mixing To The Preparation Of Polyelectrolyte Complexes: Complex Properties And Their Interaction With Silicon Oxide Surfaces, *Journal of Polymer and Interface Science*, 2011, 351, 1, 88-95.
27. Ondaral, S. Usta, M., Gumusderelioglu, M., Arsu, N., And Balta, D.K. The Synthesis of Water Soluble Cationic Microgels by Dispersion Polymerization: Their Performance in Kaolin Deposition onto Fibre, *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 116(2), 1157-1164.
28. Horvath, A.E., Lindström, T. ve Laine, J. On the Indirect Polyelectrolyte Titration of Cellulosic Fibers. Conditions for Charge Stoichiometry and Comparison with ESCA, *Langmuir*, 2006, 22, 824-830.
29. Gärdlund, L., Wågberg, L., Gernandt, R. Polyelectrolyte Complexes For Surface Modification Of Wood Fibres II. Influence Of Complexes On Wet And Dry Strength Of Paper, *Colloid Surface. A*. 2003, 218, 137.
30. Ondaral, S., Suda Çözülebilir Çapraz Bağlı Polimerlerin Dispersiyon Polimerizasyonu ile Sentezi ve Kağıt Üretiminde Farklı Uygulamalardaki Performansları, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2007
31. Hubbe, M. A., Moore, S.M., Lee, S.Y. Effects of Charge Ratios and Cationic Polymer Nature on Polyelectrolyte Complex Deposition onto Cellulose, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 3068.
32. Mazumder, M. A.J., Shen, F., Burke, A. D.N., Potter, M. A., Stover, H. D. H. Self-Cross-Linking Polyelectrolyte Complexes for Therapeutic Cell Encapsulation, *Biomacromolecules*, 2008, 9, 2292.
33. Reihls, T., Müller, M., Lunkwitz, K. Preparation and Adsorption Of Refined Polyelectrolyte Complex Nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science*, C69, Sayı 271 (2004).
34. Reihls, T., Müller, M., Lunkwitz, K. Deposition Of Polyelectrolyte Ccomplex Nano-Particles At Silica Surfaces Characterized by ATR-FTIR and SEM, 2003, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2003, 212, 79.
35. Müller, M., Reihls, T., Ouyanf, W. Needlelike and Spherical Polyelectrolyte Complex Nanoparticles of Poly(L-lysine) and Copolymers of Maleic Acid, *Langmuir*, 2005, 21, 465.
36. Kekkonen, J., Lattu, H., Stenius, P. Adsorption Kinetics of Complexes Formed by Oppositely Charged Polyelectrolytes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, 234, 384.

37. Ondaral, S., Ankerfors, C., Wågberg, L. Odberg, L. Surface-Induced Rearrangement of Polyelectrolyte Complexes - Influence of Complex Composition on Adsorbed Layer Properties, *Langmuir*, 2010 .
38. Ankerfors, C., Ondaral, S., Wågberg, L. Odberg, L. Using Jet Mixing To Prepare Polyelectrolyte Complexes: Complex Properties And Their Interaction With Silicon Oxide Surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010.
39. Mckenzie, A. W., *The Structure And Properties Of Paper. XXI: The Diffusion Theory Of Adhesion Applied To Interfibre Bonding*, *Appita Journal*, 1984, 37,580.
40. Pelton, R., *On the Design Of Polymers For Increased Paper Dry Strength - A review*. *Appita Journal*, 2004, 57,181.
41. Eriksson, M. *The Influence of Molecular Adhesion on Paper Strength*, Doktora tezi, Royal Institute of Technology, Department of Fibre and Polymer Technology, Stockholm, 2006.
42. Marton, J. *Dry-Strength Additives, Paper chemistry*, 2. Baskı, Edt. J.C. Roberts, Blackie Academic & Professional, Glaskow, İngiltere, 1996, 25-43.
43. Gärdlund, L., Wågberg, L., Norgren, M. *New Insights Into The Structure Of Polyelectrolyte Complexes*, *J. Colloid Interface Sci.*2007, 312, 237.
44. Gärdlund, L., Forsström, J., Andreasson, B., Wågberg L. *Influence Of Polyelectrolyte Complexes On The Strength Properties Of Papers From Unbleached Kraft Pulp With Different Yields*, *Nord. Pulp Paper Res. J.* 2005, 20, 36.
45. Torgnysdotter, A., Wågberg, L. *Tailoring Of Fibre/Fibre Joints In Order To Avoid The Negative Impacts Of Drying On Paper Properties*, *Nord. Pulp Paper Res. J.* 2006, 21, 411.
46. Vainio, A., Paulapuro, H., Koljonen K., Laine J. *The Effect Of Drying Stress And Polyelectrolyte Complexes On The Strength Properties Of Paper*, *J. Pulp Paper Sci.* 2006, 32, 9.
47. Johansson, E., Blomberg, E., Lingström, R., Wågberg, L. *Adhesive Interaction between Polyelectrolyte Multilayers of Polyallylamine Hydrochloride and Polyacrylic Acid Studied Using Atomic Force Microscopy and Surface Force Apparatus*, *Langmuir* 2009, 25, 2887.
48. Notley, S. M., Eriksson, M., Wågberg, L. *Visco-Elastic And Adhesive Properties Of Adsorbed Polyelectrolyte Multilayers Determined In Situ With QCM-D and AFM measurements*, *Journal of Colloid and Interface Science*, C3,Sayı 42,292 (2005).
49. Johansson, E., Lundström, L., Norgren, M., Wågberg, L. *Adsorption Behavior and Adhesive Properties of Biopolyelectrolyte Multilayers Formed from Cationic and Anionic Starch*, *Biomacromolecules*, C10,Sayı 3, 1768 (2009).

50. Eriksson, M., Notley S. M., Wågberg L. The Influence On Paper Strength Properties When Building Multilayers Of Weak Polyelectrolytes Onto Wood Fibers, *J. Colloid Interface Sci.* 2005, 292, 38.
51. Eriksson, M., Torgnysdotter A., Wågberg L. Surface Modification Of Wood Fibers Using The Polyelectrolyte Multilayer Technique: Effects On Fiber Joint And Paper Strength Properties, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45, 5279.
52. Ankerfors, C., Lingström, R., Wågberg, L., Ödberg, L. A Comparison Of Polyelectrolyte Complexes And Multilayers: Their Adsorption Behaviour And Use For Enhancing Tensile Strength Of Paper, *Nord. Pulp Paper Res. J.* 2009,24,77.
53. Arzt, E., Gorb, S., Spolenak, R. From Micro To Nano Contacts In Biological Attachment Devices, *Applied Physical Sciences*, 100, 10603, 2003.
54. Tian, Y., Pesika, N., Zeng, H., Rosenberg, K., Zhao B., McGuiggan, P., Autumn, K., Israelachvili, J. Biophysic, Adhesion And Friction In Gecko Toe Attachment And Detachment, 103, 19321, 2006.
55. Liangl, Y.A. , Autumn, K., Hsieh, S. T., Zesch, W., Chans, W. P., Fearing, R. S., Fulls, R. J., Kenny T. W. Adhesion Force Measurements On Single Gecko Setae, Solid-State Sensor and Actuator Workshop Hilton Head Island, South Carolina, June 4-8, 2000.
56. Gardlund, L. Polyelectrolyte Complexes: Their Characterisation And Use For Modification Of Wood Fibre Surfaces , Doktora tezi, Royal Institute of Technology, Department of Fibre and Polymer Technology, Stockholm 2006.

ÖZGEÇMİŞ

Mehmet Emin ERGÜN, 26 Şubat 1988'da Muğla'da doğdu. İlkokul, orta öğrenimini Muğla'da yaptı. 2007 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümüne kayıt yaptırdı ve lisans öğrenimini 2011 yılında tamamladı. 2011 yılında K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalına kayıt yaptırdı. Mehmet Emin ERGÜN İngilizce bilmekte olup halen yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.