MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KUŞELEMEDE BİYOPOLİMER KULLANIMININ KÂĞIDIN BASILABİLİRLİK ÖZELLİKLERİNE VE YAĞ EMİLİMİNE ETKİSİ

BİLGE NAZLI ALTAY

DOKTORA TEZİ

Matbaa Eğitimi Anabilim Dalı

Matbaa Eğitimi Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Cem Aydemir

II. DANIŞMAN

Prof. Dr. Arif Karademir

İSTANBUL, 2023

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KUŞELEMEDE BİYOPOLİMER KULLANIMININ KÂĞIDIN BASILABİLİRLİK ÖZELLİKLERİNE VE YAĞ EMİLİMİNE ETKİSİ

BİLGE NAZLI ALTAY
(722 51 0001)

DOKTORA TEZİ

Matbaa Eğitimi Anabilim Dalı

Matbaa Eğitimi Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Cem Aydemir

II. DANIŞMAN

Prof. Dr. Arif Karademir

İSTANBUL, 2023

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, 2214-A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı kapsamında TUBİTAK tarafından desteklenmiş olup, deney çalışmaları Western Michigan Üniversitesi Kimya ve Kâğıt Mühendisliği bölümü, Rochester Institute of Technology Üniversitesi Ambalaj ve Grafik Medya Bilimi bölümü, North Caroline State Üniversitesi Orman Biyomalzemeleri bölümü laboratuvarlarında hazırlanmıştır. Bu süreçte çalışmalarımı yönlendiren ve destekleyen tez danışmanım sayın Prof. Dr. Cem Aydemir ve eş-danışmanım Bursa Teknik Üniversitesi'nden Prof. Dr. Arif Karademir'e; Western Michigan Üniversitesi'nde danışmanlığımı yapan Prof. Dr. Paul D. Fleming, Prof. Dr. Margaret Joyce, Prof. Dr. Alexandra Pekarovicova'ya, Lon E Pschigoda II ve Matthew Stoops'a; Auburn Üniversitesi'nden Prof. Dr. Burak Aksoy'a; North Caroline State Üniversitesi'nden Prof. Dr. Lokendra Pal'a; çalışmalarımı maddi yönden destekleyen TÜBİTAK kurumu ve çalışanlarına en içten teşekkürlerimi arz ederim. Eğitim hayatıma katkıda bulunan tüm hocalarım, ismini sayamadığım bütün arkadaşlarım ve her an yanımda olan aileme minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Ağustos 2023 **Bilge Nazlı Altay**

TEZ SÜRECİNDE YAYINLANAN MAKALELER

Altay, B. N., Bloembergen, S., Aydemir, C., Karademir, A., Fleming, P. D. (2017). ***Use of Nanoparticle Binders for Paper Coatings: A review***. Journal of Graphic Engineering and Design, 8, 1.

Altay, B. N., Klass, C., Aydemir, C., Karademir, A., Fleming. P. D. (2021). ***The effect of biobased latex on mechanical strengths of coated paper: A mill trial***. TappiCon 2021. Technical Association of Pulp and Paper Industry. 5 Ekim, Georgia, Atlanta, Amerika.

Altay, B. N., Klass, C., Chen, T., Fleck, A., Aydemir, C., Karademir, A., Fleming, P. D. (2021). ***The effect of green biobased binder on structural, mechanical, liquid absorption and wetting properties of coated papers***. Cleaner Engineering and Technology, 5, 100274.

Hazırlık aşamasında: ***Partial Replacement of Synthetic Latex with Starch-based Nanoparticle Latex: Evaluating Printability and Colorimetric Attributes***

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ i

TEZ SÜRECİNDE YAYINLANAN MAKALELER i

İÇİNDEKİLER ii

ÖZET v

ABSTRACT vii

YENİLİK BEYANI ix

SEMBOLLER ve KISALTMALAR x

ŞEKİL LİSTESİ xi

TABLO LİSTESİ xv

1. GİRİŞ 1

1.1. Kâğıt Yapım Aşamaları ve Kuşeleme 1

1.2. Kuşelemede Biyopolimer Lateks Nanopartiküllerin Kullanımı 12

1.3. Kuşelemede Biyopolimer Lateks Bağlayıcı Nanopartiküllerin Kullanımı 17

1.3.1. Doğal Nişasta Bazlı Nanopartikül Lateks Bağlayıcı 17

1.3.2. Kuşe Reolojisinin Ölçülmesi ve Reogramların Yorumlanması 24

1.3.3. Kuşe Su Tutma Özelliği 30

1.4. Kâğıtlarda Basılabilirlik Analizleri 31

1.4.1. Basılabilirlik ve Kuru Toner Elektrofotografi Baskı Teknolojisi 31

1.4.2. Yüzey Özellikleri, Porozite, Sürtünme Direnci Testleri 34

1.4.3. Islatılabilirlik, Emicilik, Yüzey Enerjisi Testleri 37

1.4.4. Mürekkep Densitesi 41

1.4.5. Renk Evreni Analizi 42

1.4.6. Görüntü, Nokta ve Metin Analizleri 43

1.4.7. Dielektrik Gevşeme Analizi 44

1.5. Kâğıtların Fiziksel, Mekanik ve Optik Özellikleri 45
1.5.1. Kâğıtların Fiziksel Özellikleri 46
1.5.2. Kâğıtların Optik Özellikleri 48
1.5.3. Kâğıtların Mekanik Özellikleri 50
1.6. Kuşelenmiş Kâğıtlarda Yağ Emilim Analizleri 51
2. PROBLEM TANIMI 54
3. MATERYAL VE YÖNTEM 55
3.1. Materyal 55
3.1.1. Kâğıt Laboratuvarında Kullanılan Malzemeler ve Kuşe Hazırlanışı 55
3.1.2. Kâğıt Fabrikasında Kullanılan Malzemeler ve Kuşe Hazırlanışı 57
3.2. Yöntem 58
3.2.1. Viskozite, Reoloji, Su Tutma ve Kuşe Özelliği Testleri 58
3.2.2. Gramaj, Yoğunluk ve Özgül Hacim Testleri 59
3.2.3. Kalınlık Testi 59
3.2.4. Nem İçeriği Testi 60
3.2.5. Yüzey Profili Analizi 60
3.2.6. PPS Porozite ve PPS Pürüzlülük Testi 61
3.2.7. Yüzey Görüntüsü Çekimi 61
3.2.8. Yüzey Düzgünlüğü Testi 62
3.2.9. Kesit Alan Görüntüleme 62
3.2.10. Mekanik Özelliklerinin Analizi 63
3.2.11. Temas Açısı ve Islanabilirlik Testleri 64
3.2.12. Basılabilirlik, Optik Özellikler ve Renk Ölçümleri 64
3.2.13. Satellite, Mottle, Nokta ve Metin Kalitesi Analizi 66
3.2.14. Dielektrik Gevşeme Testi 66

3.2.15. Yağ Emilimi Testi 66
3.2.16. Yüzey Gerilimi Testi 67
3.2.17. İstatistiksel Analiz 67
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 68
4.1. Kâğıt Laboratuvarında Hazırlanan Sentetik Lateks İçeren Kuşeye Farklı Düzeylerde Biyopolimer Lateks İlavesinin Karşılaştırmalı Analizi 68
4.1.1. Kuşe Sıvılarının Reolojik özellikleri 68
4.1.2. Kuşelenmiş Kâğıtların Fiziksel ve Optik Özellikleri 71
4.1.3. Basılabilirlik Özellikleri 74
4.2. Kâğıt Fabrikasında Hazırlanan %100 Sentetik Lateks İçeren Kağıtlarla, %50 Biyopolimer Lateks + %50 Sentetik Lateks Kompozit Bağlayıcı İçeren Kağıtların Karşılaştırmalı Analizi 78
4.2.1. Fiziksel, Mekanik ve Optik Özellikler 78
4.2.2. Yüzey Özellikleri ve Sürtünme Katsayısı 87
4.2.3. Basılabilirlik, Nokta ve Metin Özellikleri 89
4.2.5. Renk Evreni Özellikleri 92
4.2.6. Dielektrik Gevşeme Özellikleri 94
4.2.7. Yağ Emilim Özellikleri 95
5. SONUÇ ve ÖNERİLER 97
EKLER 99
KAYNAKLAR 120

ÖZET

KUŞELEMEDE BİYOPOLİMER KULLANIMININ KÂĞIDIN BASILABİLİRLİK ÖZELLİKLERİNE VE YAĞ EMİLİMİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Günümüzde, bilimsel ve endüstriyel alanda çok sayıda sektör, klasik petrol türevli sentetik malzemelerden uzaklaşmak amacıyla sürdürülebilir ve yenilenebilir yeni biyopolimer malzemelerin geliştirilmesini aktif olarak araştırmaktadır. Kâğıt endüstrisinde bu çaba, kaliteden ödün vermeden petrol bazlı kaynaklara bağımlılığı azaltılması, biyopolimerlerin kullanımının artırma, karbon ve toksik emisyonları azaltma, atıkları en aza indirme ve enerji ve su tüketimini azaltma konularını içermektedir.

Doğal bir biyopolimer olan nişasta, kağıt yapımında ve kuşelemede uygulama alanı bulmaktadır. İşlenmemiş veya modifiye edilmiş formlarda bulunan toz nişasta, üretim sürecine dahil edilmeden önce pişirme işlemine tabi tutulur. Zorlu kontrolüyle bilinen bu pişirme aşaması, üretimde aksamalara ve kağıt kalitesinde bozulmalara yol açabilir. Hatalı pişirme prosedürleri, jel oluşumu, pişirme sonrasında oda sıcaklığına dönüldüğünde viskozitenin artması, pişmiş nişastada bakteri üremesi ve depolama sırasında viskozite kontrolü zorlukları gibi sorunların tümü üretimi engelleyebilir. Nanoteknoloji bilimi, pişirme işlemi gerektirmeyen nanoparçacık biyopolimer nişasta bazlı lateksin (biyopolimer lateks) geliştirilmesini sağlayarak, üretimde yaşanan zorlukların üstesinden gelmeyi ve kağıt kuşeleme formülasyonlarında yaygın olarak kullanılan petrol türevi stiren bütadien (SB) ve stiren akrilik gibi lateks kimyasallarına olan bağımlılığı azaltmayı desteklemiştir. Bu tez çalışmasının ilk aşamasında, kontrol grubu olarak kullanılan %100 SB lateks içeren kuşe formülüne %25, %50, %75 ve %100 oranlarında biyopolimer lateks eklenirken, SB lateks oranı kademeli olarak azaltılarak tamamen kuşe formülünden çıkartılmış ve Mayer çubuk No.0 ile manuel olarak baz kâğıtlar üzerine kuşelenmiştir. Biyopolimer lateks ilavesinin, sıvı kuşelerin katı oranı (%60), pH (8) ve yoğunluk (1.6 g/cm^3) gibi özelliklerini etkilemediği, su tutma özelliğini (41 g/m^2) olumlu yönde düşürdüğü bulunmuştur. Reometre ölçümlerinde bütün kuşe örnekleri, Newtonyen olmayan, laminer akış sergilemiştir. Biyopolimer lateks ilavesi, kâğıdın pürüzlülüğünü (76 mL/dak) değiştirmemiş; aydınlık (%84) ve beyazlık (%85) özelliklerini iyileştirmiş, parlaklık (41 GU) özelliğini düşürmüştür. Biyopolimer lateks

içeren kuşelerle kaplanan kâğıtların kuru toner dijital baskı renk evreni hacmi, SB lateks içeren kuşeyle kaplanan kâğıtlarla aynı yapıdadır. Deneylerin ikinci aşamasında, %100 SB lateks ile %50 biyopolimer lateks + %50 SB lateks kompozit bağlayıcı içeren kuşe formülleri, bir kâğıt fabrikasında otomatik bıçaklı kaplayıcı kullanılarak baz kâğıtlar üzerine kuşelenmiştir. Biyopolimer lateksle kuşelenen kâğıtlar, SB lateksle kuşelenen kâğıtlarla karşılaştırıldığında, benzer yüzey pürüzlülüğü (1,4 μm), mekanik özellikler ve sürtünme katsayısı (0,4) değerleri göstermiştir. Özellikle, biyopolimer lateksle kuşelenen kâğıtların, SB lateksle kuşelenen kâğıtlara oranla daha iyi yüzey enerjisi (55 mN/m), daha iyi beyazlık (%94), aydınlık (%91) ve açıklık (95) özelliklerine sahip olduğu bulunmuştur. Ayrıca, biyopolimer lateks içeren kâğıtların dielektrik gevşeme özelliğini geliştirdiği ve toner transferini iyileştirdiği, SB lateks içeren kağıtlara oranla benzer renk evren hacmi ürettiği bulunmuştur. Yağ emilimi testleri, biyopolimer lateks içeren kuşenin 700-900 gm/cm aralığında ideal yapıda olduğu göstermiştir. Sonuç olarak, sentetik SB lateks bağlayıcının doğal biyopolimer lateks ile değiştirilmesinin kuru toner dijital baskı basılabilirlik özellikleri açısından avantaj sağlayacağı ortaya konmuştur. Bununla beraber, kuşelemede %100 biyopolimer lateks kullanımının kuru toner dijital baskıya etkileri kapsamlı bir şekilde kaynaklara kazandırılmıştır.

Bu doktora araştırması, TUBİTAK 2214-A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı ile desteklenmiştir.

Ağustos 2023 **Bilge Nazlı Altay**

ABSTRACT

INVESTIGATING THE EFFECTS OF USING BIOPOLYMER IN PAPER COATINGS ON PRINTABILITY AND OIL ABSORPTION

Currently, numerous sectors within the scientific and industrial communities are actively pursuing the development of novel biopolymer materials that are sustainable and renewable, with the aim of moving away from conventional petroleum-derived synthetic materials. In the paper industry, this endeavor involves efforts to decrease reliance on petroleum-based resources, increasing the utilization of biopolymers, reducing carbon and toxic emissions, minimizing waste, and decreasing energy and water consumption, while maintaining product quality.

Starch, a natural biopolymer, finds application in papermaking and coating. Powdered starch, available in unprocessed or modified forms, is subjected to cooking before being incorporated into the production process. This cooking phase, known for its challenging control, can lead to production disruptions and compromised paper quality. Issues like faulty cooking procedures, gel formation, increased viscosity upon returning to room temperature after cooking, bacterial growth in cooked starch, and viscosity control difficulties during storage can all impede production. Nanotechnology has facilitated the development of nanoparticle biopolymer starch based latex (biopolymer) that eliminates the need for the cooking process to address these challenges and reduce the dependence on latex chemicals, including petroleum-derived styrene butadiene (SB) and styrene acrylic, which are commonly used in paper coating formulations. In the first phase of this dissertation's experimentation, 25%, 50%, 75% and 100% biopolymer were added to the coated formula containing 100% SB latex that was used as a control group while gradually reducing SB latex to completely remove from the coating formula, then they were coated on base papers using Mayer rod No.0. The introduction of biopolymer had negligible impact on parameters such as solid content (60%), pH (8), and density (1.6 g/cm^3), with a slight reduction in water retention (41 g/m^2). Rheometer assessments revealed that all coating samples exhibited non-Newtonian, laminar flow behavior. Incorporating biopolymer did not alter paper roughness (76 mL/min); however, it improved brightness (84%) and whiteness (85%) while decreasing gloss properties (41 GU). The color gamut volume achieved through dry toner digital printing using

papers coated with the biopolymer formula was similar with those coated with SB latex. In the subsequent experimental phase, coatings containing 100% SB latex and a composite binder of 50% biopolymer and 50% SB latex were applied to base papers using an automatic knife coater in a paper mill. The biopolymer-coated papers exhibited comparable surface roughness (1.4 μm), mechanical properties, and coefficient of friction (0.4) to SB latex-coated papers. Notably, the biopolymer-coated papers displayed enhanced surface energy (55 mN/m), improved whiteness (94%), brightness (91%), and lightness (95) when compared to SB latex-coated papers. Furthermore, biopolymer-coated papers demonstrated improved dielectric relaxation properties and toner transfer, achieving a color gamut volume similar to SB latex-coated papers. Oil absorption tests indicated that biopolymer-coated papers exhibited an optimal structure within the ideal 700-900 gm/cm range. In conclusion, the adoption of natural biopolymer as a replacement for synthetic SB latex binder has been substantiated to yield advantages in terms of printability properties in dry toner digital printing. Additionally, the impact of fully integrating 100% biopolymer into the coating process for dry toner digital printing has been thoroughly documented in the academic literature.

This doctoral research was supported by TUBITAK 2214-A - International Research Fellowship Program for PhD Students.

August 2023 **Bilge Nazlı Altay**

YENİLİK BEYANI

KUŞELEMEDE BİYOPOLİMER KULLANIMININ KÂĞIDIN BASILABİLİRLİK ÖZELLİKLERİNE VE YAĞ EMİLİMİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Doğal ya da modifiye olarak satılan toz nişasta, kâğıt üretimine dahil edilmeden önce pişirilir. Kontrolü zor olan bu süreçte, üretimin durmasına kadar varabilen aksaklıklar yaşanabilmekte ve kâğıdın kalitesini düşürebilmektedir. Hatalı pişirme işlemi, jelleşme, oda sıcaklığına dönerken viskozitesinde artma, pişmiş nişastada bakteri oluşumu, bekleme/depolama sırasında viskozite kontrolünde zorluklar problemlere neden olup, üretimi durdurabilmektedir. Bu ve benzeri problemlerin önüne geçmek için, pişirme işlemi gerektirmeyen nanoparçacık boyutuna sahip biyopolimer nişasta, diğer bir adıyla biyopolimer lateks, geliştirilmiştir. Kaynaklarda biyopolimer lateks kullanılarak yapılan araştırmalar genellikle laboratuvar ortamında SB latekse 1:1 oranında ilave edilerek yapılmış, sıvı kuşe formülünün reolojik özellikleri incelenmiş, ofset baskı teknolojisinde kullanımı anlamak için yolma testi sonucu raporlanmıştır.

Bu tez çalışmasının deney aşamasında, ilk olarak kontrol grubu olarak kullanılan %100 SB lateks içeren kuşeye, biyopolimer lateks %25, %50, %75 ve %100 oranlarında eklenmiş, SB lateks oranı kademeli olarak azaltılarak ilk defa bu tez çalışmasıyla tamamen kuşe formülünden çıkartılmıştır. Hazırlanan kuşelerin reolojik özellikleri karakterize edilmiş; No.0 Mayer çubuk ile manuel olarak baz kâğıtlar üzerine kuşelenerek, kâğıtların fiziksel, optik, mekanik, ıslatılabilirlik ve kuru toner dijital elektrofotografi basılabilirliği ilk defa incelenerek kaynaklara kazandırılmıştır.

Deneylerin ikinci aşamasında, %100 SB lateks ve kompozit %50 biyopolimer lateks + %50 SB lateks bağlayıcı içeren kuşe formülleri bir kâğıt fabrikasında otomatik bıçaklı kaplayıcı kullanılarak baz kâğıtlar üzerine kuşelenmiş, üretilen kâğıtların fiziksel, optik, mekanik, ıslatılabilirlik, kuru toner dijital elektrofotografi basılabilirliği ve yağ emilimi özelikleri yine ilk defa incelenerek kaynaklara kazandırılmıştır.

Ağustos 2023 **Bilge Nazlı Altay**

SEMBOLLER ve KISALTMALAR

3D : Üç boyutlu

AMF : Altay-Ma-Fleming

CD : Makine doğrultusunun tersi, su yönünün tersi

CMC : Karboksimetil selüloz

DI : Diyonize su

G : Gaz

GCC : Öğütülmüş kalsiyum karbonat

HD : Heksadekan

K : Katı

MD : Makine doğrultusu, su yönü

MI : Metilenli iyot

NCC : Nano kristal selüloz

NFC : Nano liflenmiş selüloz

OBA : Optik beyazlatıcı

OW : Owens-Wendt

PET : Polietilen tereftalat

PVA : Polivinil alkol

S : Sıvı

SB : Sitiren bütadiyen kauçuk lateks

TiO_2 : Titanyum dioksit

TOCN : TEMPO-oksitlenmiş selüloz nano lifleri

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1-1. Matbaa teknolojileri kullanılarak hazırlanmış ürün örnekleri: (a) Hız göstergesi, (b) Giyilebilir elektronik, (c) 3D baskı yöntemiyle hazırlanmış bir anahtarlık 1

Şekil 1-2. Kâğıt üretim aşamalarının şematiği (kaynak: cepi.org) 2

Şekil 1-3. 1 mm^2 Kâğıt yüzey alanının mikroskobik görüntüsü (sol). 60 g/m^2 gramaja sahip bir kâğıdın düşük ve yüksek lif yoğunluktaki alanlarının ara kesiti (sağ) 3

Şekil 1-4. Yaprak döken ağaçlar 4

Şekil 1-5. Kısa selüloz liflerinin mikroskobik görünümü 4

Şekil 1-6. Yaprak dökmeyen ağaçlar 4

Şekil 1-7. Uzun selüloz liflerinin mikroskobik görünümü 5

Şekil 1-8. Kâğıt makinesi 5

Şekil 1-9. Standart bir kâğıt üretim makinesinin ana bölümleri ve % lif değerleri 5

Şekil 1-10. Kabuklarından ayrılarak küçük yonga haline getirilmiş odunlar 6

Şekil 1-11. Selüloz liflerinin üretilmesi 6

Şekil 1-12. Kâğıt makinesinin elek bölümü 7

Şekil 1-13. Suyun yer çekimi ve emme yöntemiyle uzaklaştırıldığı tel bant şematiği 7

Şekil 1-14. Kâğıt hamurunun, tabaka olarak fark edilmeye başladığı elek bölümü 7

Şekil 1-15. İyi (sol) ve kötü (sağ) forma sahip kâğıt tabakalarının karşılaştırılması 8

Şekil 1-16. Pres bölümünde kâğıt tabakasının sıkıştırılması 8

Şekil 1-17. Kâğıt makinesinin kurutma bölümü 9

Şekil 1-18. Kâğıt makinesinin kalenderleme ünitesi 9

Şekil 1-19. Kâğıt makinesinin çıkışı 10

Şekil 1-20. Sarma makineleri ve küçük rulolar halinde kesilmiş kâğıt bobinleri 10

Şekil 1-21. Kuşe malzemesi 12

Şekil 1-22. Nano boyutta selüloz lif kullanılarak üretilmiş şeffaf bir kâğıt 15

Şekil 1-23. Dokunmatik ekran uygulamasında kullanılabilen şeffaf kâğıt ve PET plastiğin ışık karşısındaki performanslarının karşılaştırılması 16

Şekil 1-24. TOCN nano liflerle hazırlanmış kâğıdın mekanik özelliğinin farklı malzemelerle karşılaştırılması 17

Şekil 1-25. Kesme işlemini gerçekleştiren ekstrüzyon vidası 19

Şekil 1-26. Doğal mısır nişastası ve geliştirilen nişasta bazlı biyopolimer lateks tane büyüklüklerinin karşılaştırılması 20

Şekil 1-27. Bağlayıcı malzemelerin tane büyüklüklerinin karşılaştırılması 21

Şekil 1-28. Çapraz bağlı biyopolimer lateksin şişmesi ve küçülmesini gösteren şematik 23

Şekil 1-29. Pigment, sentetik lateks ve biyopolimer lateksin yüksek hızda şekil değişimini karşılaştırmalı olarak gösteren şematik [66] 24

Şekil 1-30. Malzemelerin reoloji alanında genel sınıflandırılması 26

Şekil 1-31. Malzemelerin genel reoloji eğrileri [85] 26

Şekil 1-32. Reometre cihazı ve çeşitli uygulama alanlarındaki kayma hızları 27

Şekil 1-33. Farklı uygulamalarda kullanılan kayma hızları 27

Şekil 1-34. Hercules DV-10 yüksek hızlı reometre [85] 28

Şekil 1-35. Tipik tiksotropik ve reopektik malzeme reogramı [85] 28

Şekil 1-36. Abo Akademi gravimetrik su tutma test cihazı 30

Şekil 1-37. Elektrik yüklü tonerin fotoiletken tambur üzerine aktarılması 34

Şekil 1-38. Kuşelenmiş ve kuşelenmemiş kâğıt yüzey profilini gösteren arakesit 35

Şekil 1-39. Kâğıt yüzeyinin derinliklerine ulaşamayan mürekkep filminin şematiği 35

Şekil 1-40. Polar ve dispers bileşenlerinin ıslatılabilirlik ile ilişkisi 37

Şekil 1-41. Sıvının katı malzeme üzerine damlatılmasıyla oluşan temas açısı 38

Şekil 1-42. Genel bir CMYK renk evreni (a) 2D - iki boyutlu (b) 3D - üç boyutlu 42

Şekil 1-43. İki farklı renk evreninin karşılaştırılması (a) 2D, (b) 3D 42
Şekil 1-44. Elektrik yük azalması test şematiği 45
Şekil 1-45. Örnek bir kâğıdın kalınlığı boyunca kül dağılımı 48
Şekil 1-46. Pürüzlülüğün kâğıt parlaklığı üzerindeki şematik etkisi 49
Şekil 3-1. iSiS XL spektrofotometresi için hazırlanan renk test skalası 65
Şekil 3-2. i1iO spektrofotometresi için hazırlanan renk test skalası 65
Şekil 4-1. Kuşelerin düşük devir reoloji eğrileri 69
Şekil 4-2. Kuşelerin yüksek devir reoloji eğrileri 69
Şekil 4-3. Kuşe sosunun görsel analizi 70
Şekil 4-4. Reynolds sayısı ve dengelenme indeksi verileri 71
Şekil 4-5. Kuşeleme ve kalenderlemenin kalınlık üzerindeki etkisi 71
Şekil 4-6. Biyopolimer lateks kullanımının pürüzlülük üzerine etkisi 72
Şekil 4-7. Biyopolimer lateks kullanımının kâğıdın optik özellikleri üzerindeki etkisi. 74
Şekil 4-8. Biyopolimer lateks ilavesinin yüzey enerjisi ve ıslatılabilirlik üzerine etkisi 75
Şekil 4-9. CMYK renk densite değerleri 76
Şekil 4-10. Renk evreni hacim değerleri 77
Şekil 4-11. Kalenderlenmemiş kontrol grubundaki aynı test skalasının X-rite iSiS XL spektrofotometreyle tekrarlanan ölçümü 77
Şekil 4-12. %100 SB (siyah) ve 100% biyopolimer lateks içeren kâğıtların 3D renk evrenlerinin karşılaştırması 78
Şekil 4-13. Kuşelenmiş kâğıtların gramaj ve kalınlıklarının karşılaştırılması 79
Şekil 4-14. 8.000 (sol) ve 40.000 (sağ) defa büyütülmüş SEM görüntüleri 79
Şekil 4-15. (a) SB ve (b) biyopolimer lateks ile kuşelenmiş kâğıt yüzeylerinin 3D topografisi 80
Şekil 4-16. DI ve MI sıvılarının SB lateks ve biyopolimer lateks ile kuşelenmiş kâğıt yüzeyleri üzerindeki temas açısı ve damla hacim değişimleri 81

Şekil 4-17. Sıvı ve katı malzemelerin, polar ve dispers bileşenleri arasındaki ilişkisi ve ıslatma özelliğine olan etkisinin şematik olarak gösterilmesi 82

Şekil 4-18. SB ve biyopolimer lateks kâğıtların gözeneklilik ve pürüzlülük değerleri.. 82

Şekil 4-19. SB ve biyopolimer lateks kâğıtların (a) patlama ve (b) yırtılma dayanımları 84

Şekil 4-20. SB lateks ve biyopolimer lateksin kimyasal yapıları 84

Şekil 4-21. Çekme direnci, TEA ve esneme değerlerinin karşılaştırılması..... 85

Şekil 4-22. SB ve biyopolimer lateks kâğıtların kuvvet-uzama eğrileri..... 86

Şekil 4-23. 200 kere büyütülmüş kâğıt arakesiti (a) SB lateks (b) Biyopolimer lateks . 87

Şekil 4-24. (a) Kâğıt ara kesiti, (b) biyopolimer lateks ve (c) sentetik lateksle kuşelenmiş kâğıtların AFM mikroskobu kullanılarak ölçülen yüzey pürüzlülüğü 88

Şekil 4-25. 3D dikey tarama interferometresi kullanılarak ölçülen yüzey pürüzlülüğü. 88

Şekil 4-26. CMYK renklerin mottle ve grenlilik değerleri ve dijital %10 nokta alanı özelliklerinin karşılaştırılması 90

Şekil 4-27. Kuşelenmiş örneklerde metin kalitesi (a-b) ve arka plan (c-d) oluşumu 91

Şekil 4-28. Görüntü analiz mikroskobu kullanılarak ölçülen arka plan sayı miktarları. 92

Şekil 4-29. 3D renk evreni ve hacim değerleri..... 93

Şekil 4-30. Renk evren hacimlerinin karşılaştırması..... 94

Şekil 4-31. Dielektrik gevşeme özelliklerinin karşılaştırılması..... 94

Şekil 4-32. NPA ince yağ emilim testi 95

TABLO LİSTESİ

Tablo 1-1. Kâğıt endüstrisinin vizyonu 11

Tablo 1-2. Kuşelemede kullanılan genel malzemeler ve görevleri 13

Tablo 1-3. Ülkemizde kâğıt ve kuşeleme alanında yapılmış araştırmalar..... 14

Tablo 1-4. 1:1 oranında Biyopolimer lateks:SB lateks kullanılarak hazırlanmış kuşelerle yapılan deneylerin genel sonuçları 22

Tablo 1-5. Yüzey gerilimi ve yüzey enerjisi ölçme metotları 39

Tablo 1-6. Yüzey enerjisi ölçmede genel olarak kullanılan test sıvıları 39

Tablo 1-7. Kâğıt üretiminde aydınlık değerindeki hatalardan kaynaklı maliyetler..... 48

Tablo 1-8. İdeal NPA emilim test değerleri 52

Tablo 1-9. Çeşitli yağ ve gres yağı dayanım test yöntemlerinin özeti 53

Tablo 3-1. Kuşe formülünde kullanılan malzemeler ve oranları..... 56

Tablo 3-2. Kontrol grubu kuşe formülü..... 56

Tablo 3-3. Kuşe 1 formülü: %25 biyopolimer lateks ilavesi..... 56

Tablo 3-4. Kuşe 2 formülü: %50 biyopolimer lateks ilavesi..... 57

Tablo 3-5. Kuşe 3 formülü: %75 biyopolimer lateks ilavesi..... 57

Tablo 3-6. Kuşe 4 formülü: %100 biyopolimer lateks 57

Tablo 3-7. Kuşe formülünde kullanılan malzemeler ve oranları..... 58

Tablo 4-1. Kuşe sıvılarının genel özellikleri 68

Tablo 4-2. CIE LAB ve sarılık özellikleri 74

Tablo 4-3. Kalenderlenmemiş kâğıtlarda ΔE_{00} analizi 76

Tablo 4-4. Kalenderlenmiş kâğıtlarda ΔE_{00} analizi 76

Tablo 4-5. Test sıvılarının yüzey enerjisi ve kâğıt üzerinde oluşturduğu temas açıları . 81

Tablo 4-6. Kâğıtların yüzey enerji değerleri 81

Tablo 4-7. Optik özelliklerin karşılaştırılması..... 86

Tablo 4-8. Statik ve kinetik COF değerleri 89

Tablo 4-9. CMYK renklerin densite ve renk farkı analizi..... 90

Tablo 4-10. Basılı nokta özellikleri 91

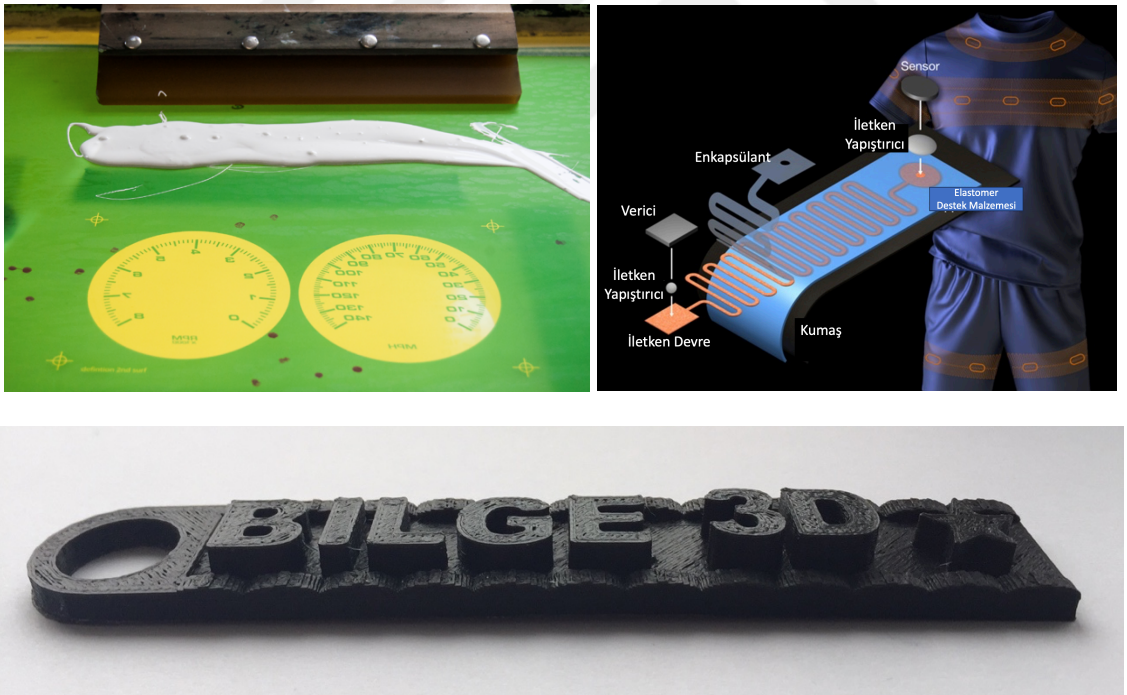
Tablo 4-11. Dielektrik gevşeme analizi ortalama voltaj değerleri 95

Tablo 4-12. Yağ emilim test sonuçları 96

1. GİRİŞ

1.1. Kâğıt Yapım Aşamaları ve Kuşeleme

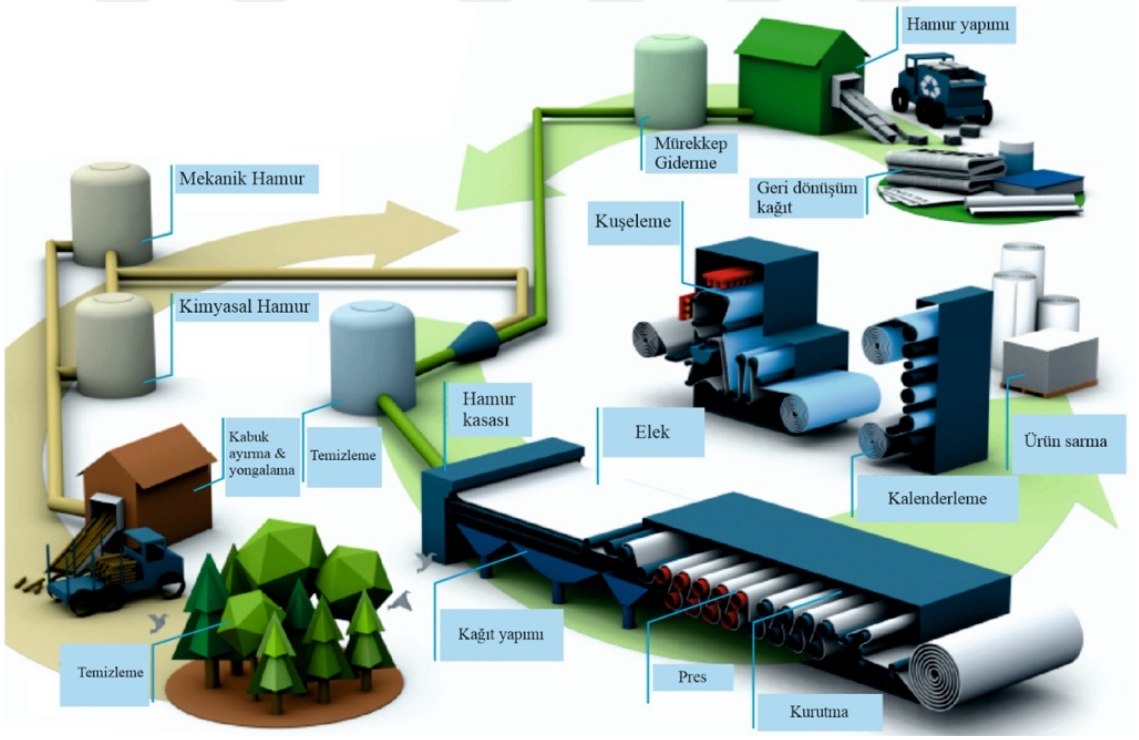
Matbaa endüstrisi ve teknolojileri günlük yaşantımıza büyük ölçüde katkıda bulunmasına rağmen, belki de en az bilinen ve değer gören sektörler arasında yer alır. Milyonlarca adet kutu, paket gibi koruyucu özelliği sahip ambalaj ürünleri; kitap, gazete, magazin, kartpostal, pul gibi yayın ürünleri; duvar kâğıtları, yer döşemeleri, mobilya yüzeyleri gibi özel amaçlı ürünler; poster, reklam panoları ve araç giydirme gibi ilan ürünleri; hız göstergesi, giyilebilir elektronik ve üç boyutlu (3D) baskı gibi teknik ürünler tamamen ya da kısmen baskı makineleri, baskı kalıpları, mürekkepler ve baskıaltı malzemeleri (kâğıt, plastik, tekstil vb.) kullanılarak üretilmektedir [1]. Şekil 1-1'de matbaa teknolojilerine örnek olarak serigrafi tekniği kullanılarak basılmaya hazırlanan bir hız göstergesi (a), giyilebilir, yıkanabilen sensör (b) ve 3D yazıcı ile basılmış bir anahtarlık (c) gösterilmektedir [2,3].



Şekil 1-1. Matbaa teknolojileri kullanılarak hazırlanmış ürün örnekleri: (a) Hız göstergesi, (b) Giyilebilir elektronik, (c) 3D baskı yöntemiyle hazırlanmış bir anahtarlık

Baskıaltı malzemesinden beklenen özellikler, üretilecek ürünün nihai kullanım amacına göre değişebilmektedir. Örneğin, inanç, eğitim, edebiyat gibi içeriklere sahip kitaplarda genellikle gözü yormayan, ışık geldiğinde yansıma yapmayan mat kâğıtlar tercih

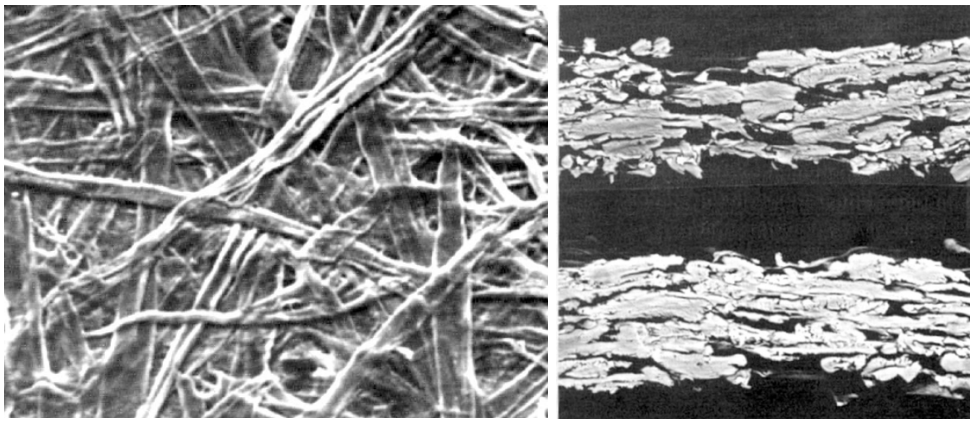
edilirken fotoğraf ve görsel detayların önemli olduğu bilim ve teknoloji kitaplarında kuşelenmiş parlak kağıtlar tercih edilmektedir. Deterjan kutusunun suya dayanıklı olması beklenirken, temizlik/hijyen kağıtlarının suda çözünmesi istenir. Kâğıt bu farklı beklentilere üretim aşamalarında veya kullanılan kimyasallarda yapılan çeşitlemelerle cevap verebilir. Daha ince, daha kalın ya da çok katlı kağıtlar (karton, mukavva gibi), farklı fonksiyonel (su tutucu, suda çözünen, yağ emici, şeffaf, vb.) ya da farklı mekanik özelliklere sahip kâğıtlar üretmek için farklı tip kâğıt makineleri, farklı kâğıt hamurları, farklı elyaf (lif) çeşitleri, farklı katkı maddeleri, farklı yüzey işleme teknikleri (kalenderleme, kuşeleme, tutkallama), farklı kurutma teknikleri gibi çeşitli üretim aşamaları ve karmaşık mühendislik yaklaşımları gerekmektedir. Şekil 1-2'de şematik olarak kâğıt ve karton üretim aşamaları gösterilmektedir [4].



Şekil 1-2. Kâğıt üretim aşamalarının şematiği (kaynak: cepi.org)

Kâğıt, odun ve bitkilerden elde edilen selüloz liflerinden oluşur. Üretilen kâğıdın kalitesi, selüloz lifinin kaynağı ve üretim yöntemiyle alakalıdır. Kâğıt ister modern bir fabrikada ister elde üretilsin, liflerin birbirine bağlanmasıyla oluşur (Şekil 1-3) [5]. Odun ve bitkilerden elde edilen selüloz lifleri, birincil lifler olarak adlandırılırken, hurda kâğıtlardan geri dönüşüm yapılarak elde edilen selüloz lifleri, ikincil lif olarak adlandırılmaktadır. Bunların dışında, pamuk linterleri, diğer odun dışı bitkisel lifler,

sentetik lifler (polietilen, polipropilen, vb.) ve mineral lifler (asbest, fiberglas) gibi lifli hammaddeler kâğıt yapımında kullanılabilir.



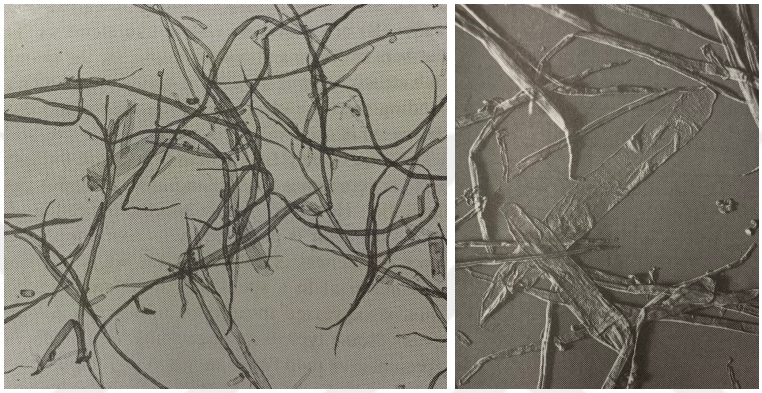
Şekil 1-3. 1 mm^2 Kâğıt yüzey alanının mikroskobik görüntüsü (sol). 60 g/m^2 gramaja sahip bir kâğıdın düşük ve yüksek lif yoğunluktaki alanlarının ara kesiti (sağ)

Odunlardan elde edilen selüloz lifleri sert ve yumuşak odun lifi olarak ikiye ayrılır. Sert ağaçlardan elde edilen selüloz lifleri, genellikle meşe, akağaç, huş ağacı gibi yapraklarını döken ağaçlardan elde edilir (Şekil 1-4) [6]. Bu ağaçlardan elde edilen lifler genellikle 1-2 mm kısalıktadır ve kâğıda hacim kazandırmak, yüzey pürüzlülüğünü azaltmak için kullanılır (Şekil 1-5) [6]. Sadece kısa lifler kullanılarak kâğıt üretimi yapılmamakta, genellikle belli oranlarda uzun liflerle karıştırılarak kâğıdın özelliklerini geliştirmek için kullanılmaktadırlar.

Uzun lifler, kâğıt yapımında en yaygın kullanılan lif tipidir. Ladin, cam, köknar ve karacam gibi iğne yapraklı ağaçlardan elde edilir (Şekil 1-6) [6]. Genellikle 3-5 mm uzunluğunda olabilen bu lifler (Şekil 1-7), kâğıda yüksek yırtılma direnci, birden fazla katlanmaya dayanma kabiliyeti ve mukavemetle ilgili bir dizi özellik sağlamaktadır. Kâğıt yapım sürecinde hem kâğıdın pürüzsüzlüğü hem de direnci, mukavemeti önemli olduğu için, kağıtlar her iki tip lifin karışımından elde edilir. Genel olarak, uzunluğu neredeyse bir futbol sahası kadar olan kâğıt makinelerinde (Şekil 1-8) [6] hazırlanan kâğıtların yapımında kullanılan odun liflerinin %85'i yumuşak ağaçlardan elde edilir.



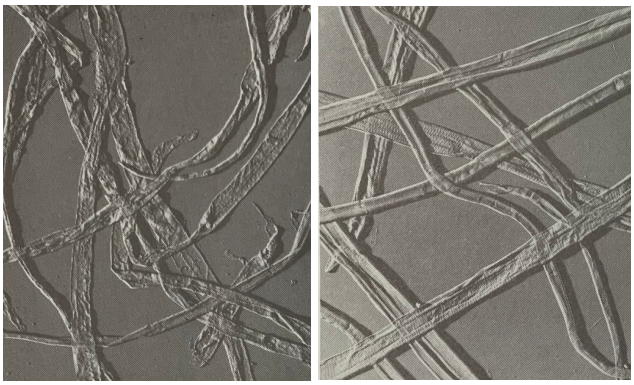
Şekil 1-4. Yaprak döken ağaçlar



Şekil 1-5. Kısa selüloz liflerinin mikroskobik görünümü



Şekil 1-6. Yaprak dökmeyen ağaçlar



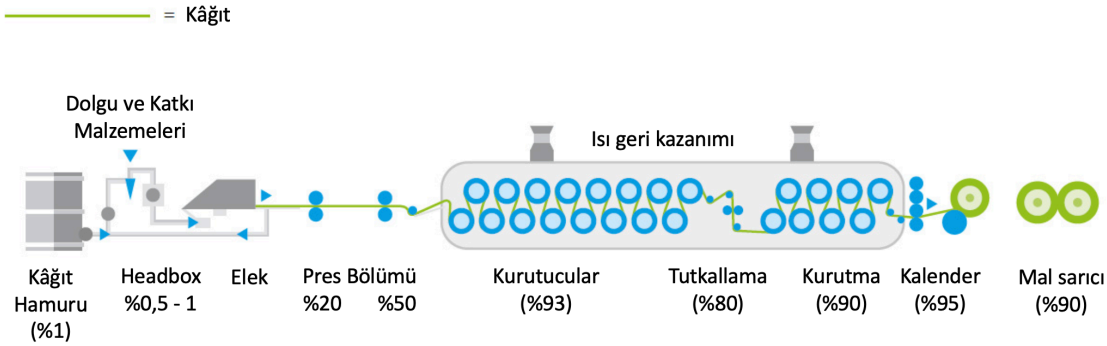
Şekil 1-7. Uzun selüloz liflerinin mikroskobik görünümü



Şekil 1-8. Kâğıt makinesi

Standart bir kâğıt üretim makinesi aşağıdaki bölümlerden oluşur (Şekil 1-9).

1. Hamur kasası
2. Elek
3. Pres
4. Kurutma
5. Tutkal presi
6. Kuşeleme
7. Kalenderleme
8. Mal/ürün sarıcı



Şekil 1-9. Standart bir kâğıt üretim makinesinin ana bölümleri ve % lif değerleri

Kâğıt yapımı sırasında, odunlar kabuklarından ayrılır ve küçük yongalar halinde kesilir (Şekil 1-10). Bu yongalar, farklı kimyasallar kullanılarak selüloz lifleri ayrışana kadar digester denilen makinelerde kâğıt hamuru elde edilene kadar işlem görür (Şekil 1-11).



Şekil 1-10. Kabuklarından ayrılarak küçük yonga haline getirilmiş odunlar

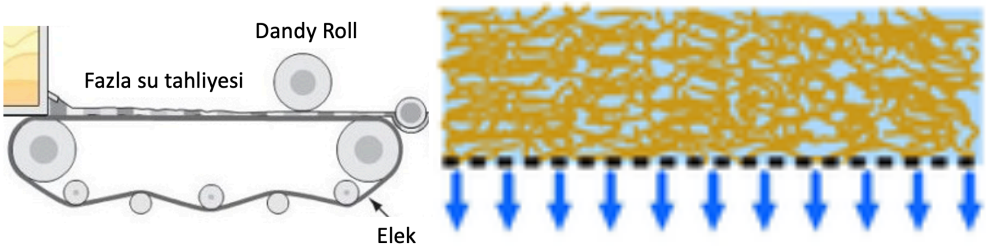


Şekil 1-11. Selüloz liflerinin üretilmesi

Katı madde olarak adlandırılan selüloz lifleri, dolgu ve katkı maddelerinin bir arada bulunduğu hamur kasasında genellikte %1 oranında katı madde, %99 oranında su bulunmaktadır (Şekil 1-9). Kâğıt makinesinin elek bölümü, kâğıt hamuruna şekil verilerek, liflerin kâğıt tabakasına dönüştürüldüğü yerdir (Şekil 1-12). Elek bölümü, kâğıdın gramaj ve düzgün bir forma sahip olması gibi birçok önemli kalite parametresinde etkisi olan önemli bir bölümdür. Kâğıt hamuru, elek ve pres bölümünde fourdrinier denilen hareketli bant (keçe) üzerine yayılıp, seyreltilir. Keçe üzerinde, su oranı %18-20 oranında yer çekimi ve emme yöntemiyle uzaklaştırılarak, liflerin eşit bir desen veya forma ulaşması sağlanır (Şekil 1-13). Lifler yayılmaya ve tel keçe üzerinde neredeyse bir kâğıt tabakası olarak fark edilebilen ince bir mat haline gelmeye başlar (Şekil 1-14).



Şekil 1-12. Kâğıt makinesinin elek bölümü

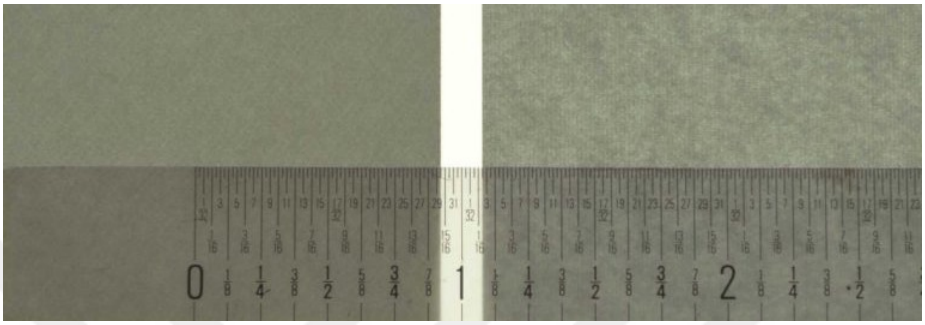


Şekil 1-13. Suyun yer çekimi ve emme yöntemiyle uzaklaştırıldığı tel bant şematiği

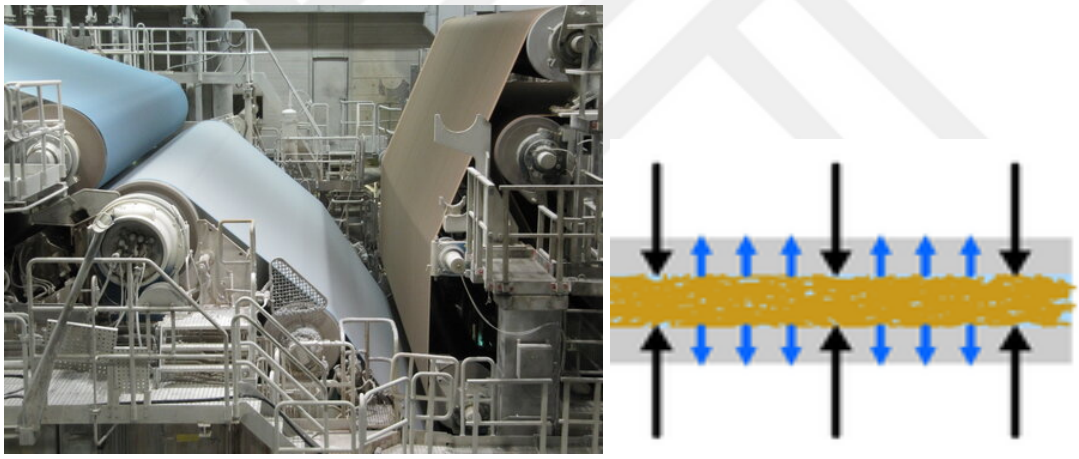


Şekil 1-14. Kâğıt hamurunun, tabaka olarak fark edilmeye başladığı elek bölümü

İyi bir kâğıt tabakasının yapılması (Şekil 1-15), selüloz liflerinin kalitesine, kâğıt hamuru formülünde kullanılan dolgu ve katkı maddelerine ve elek kısmındaki keçe bantın hızına bağlıdır. Kâğıt tabakası, keçe üzerinde hareket etmeye devam ederek pres bölümüne gelir ve bir dizi silindir arasında sıkıştırılır (Şekil 1-16). Pres bölümünden sonra, su içeriği genellikle %45-50 oranlarına gelir. Kâğıdın kalınlığının bir miktar daha azaltıldığı pres bölümünden sonra kâğıt kurutma bölümüne taşınır (Şekil 1-17).



Şekil 1-15. İyi (sol) ve kötü (sağ) forma sahip kâğıt tabakalarının karşılaştırılması



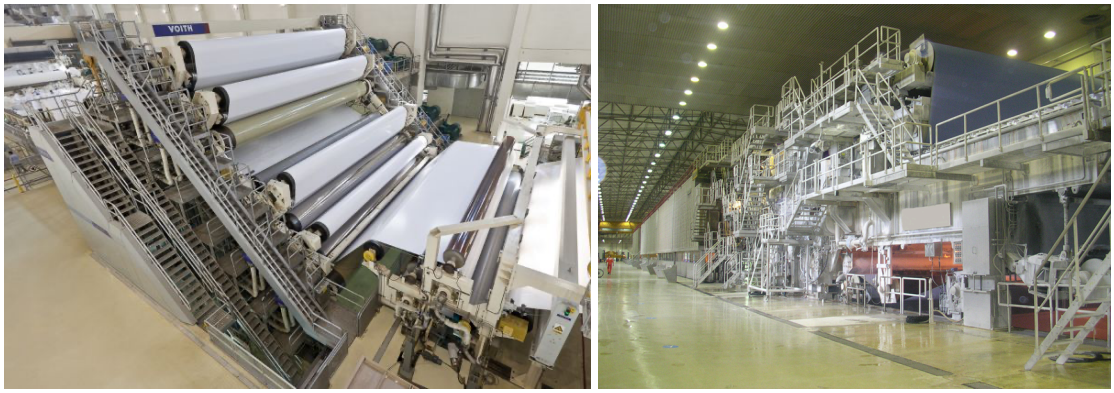
Şekil 1-16. Pres bölümünde kâğıt tabakasının sıkıştırılması

Kurutma, kâğıt makinesinin en uzun bölümüdür ve amacı buharlaştırma yoluyla kâğıttaki su oranını %2 ila %10 arasına getirmektir. Kurutma bölümü sırasında kâğıt tabakası, yapışma önleyici özelliği olan, yüksek sıcaklıklara ve su buharına dayanıklı malzemeden yapılan bir dizi silindirden geçer. Sonrasında, üretilen kâğıdın gerektirdiği özelliklere göre tutkallama bölümünde su itici veya başka özellikler gerekiyorsa (sıvılardan/yağlardan/kimyasallardan koruma veya yazılabilirlik, basılabilirlik özelliklerinin geliştirilmesi gibi) kuşeleme bölümünde kuşe işlemi yapılarak kâğıda yüzey, optik veya bariyer özellikleri kazandırılır.



Şekil 1-17. Kâğıt makinesinin kurutma bölümü

Yine istenilen kâğıdın özelliklerine göre, kâğıt makinelerinde kalender adı verilen, yüzeye daha hazla pürüzsüzlük, parlaklık sağlayabilen bir dizi silindir bulunur. Kalenderleme, birbiri üzerine dikey olarak yerleştirilmiş birkaç silindirden oluşur ve neredeyse kuru hale gelmiş kâğıt tabakasını yüksek basınç ve bazen de sıcaklıkla beraber sıkıştırarak kâğıdın yüzey özelliklerini geliştirir (Şekil 1-18). Kalenderleme, kâğıt yüzey özelliklerini geliştirmek/değiştirmekle beraber, kalınlığını da değiştirir. Burada uygulanan basınç, kâğıdın son halini belirler. Kalenderleme bölümünde kâğıdın kalitesi arttırılmış, daha fazla pürüzsüzlük ve parlaklık sağlanmış, daha muntazam kalınlık ve basılabilirlik özellikleri kazandırılmış olur.

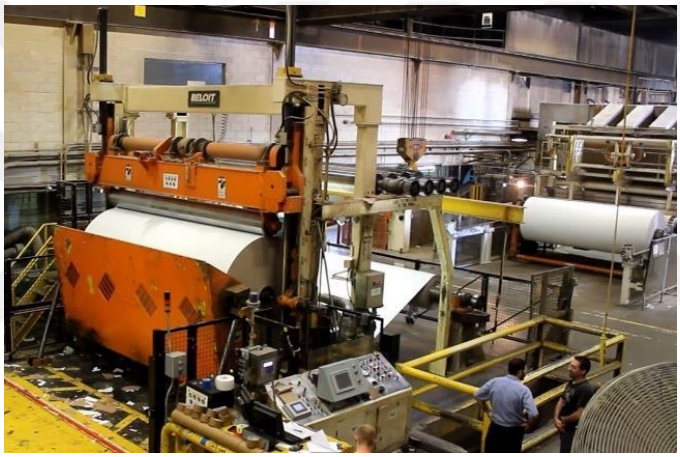


Şekil 1-18. Kâğıt makinesinin kalenderleme ünitesi

Son aşama olarak, kâğıt büyük bir bobine sarılır ve bu sırada bir tarayıcı ile tabakanın gramaj, nem içeriği ve kalınlık kontrolü yapılır. Yaklaşık 30 ton ağırlığındaki kâğıt bobini (Şekil 1-19), sarıcı makinelere gider (Şekil 1-20) ve burada daha küçük rulolar halinde kesilir.



Şekil 1-19. Kâğıt makinesinin çıkışı





Şekil 1-20. Sarma makineleri ve küçük rulolar halinde kesilmiş kâğıt bobinleri

Kâğıt ve karton üretiminin dünya çapında yıllık 400 milyon tondan 2050 yılına kadar 550 milyon tona yükselmesi beklenmektedir [7]. Bu kapasite artışıyla beraber, geleceğin kâğıt fabrikaları Tablo 1-1'de gösterilen vizyonlar çerçevesinde, daha sürdürülebilir, görsel

olarak daha çekici, kullanımı daha kolay, daha otonom, daha birbirine bağlı, daha verimli ve daha güvenli olacak şekilde tasarlanmaya çalışılmaktadır [8]. Sürdürülebilirlik alanında daha düşük su tüketimi, daha az enerji kullanımı ve CO_2 salınımı, üretimde lif kayıplarının azaltılması, hem doğal malzemelerin kullanımı arttırma hem de mümkün olduğunca az hammadde kullanılmasını sağlama gibi konular önemli araştırma alanları arasındadır. Örneğin, kâğıt endüstrisinin en büyük tedarikçilerinden biri olan Voith firmasının vizyonu içinde, 2030 yılına kadar enerji optimizasyonu sağlama, dijital çözümler getirme, yenilenebilir enerjiler kullanarak %100 karbon-nötr (ürettiği karbondioksit miktarıyla aynı miktarda karbondioksit emen) kâğıt üretimi, %90 su tasarrufu ve %90 lif geri dönüşüm oranı gibi hedefler bulunmaktadır [9].

Tablo 1-1. Kâğıt endüstrisinin vizyonu

Ana bölüm	**Alt bölümler**
Daha fazla sürdürülebilirlik	- Daha düşük su tüketimi - Daha az enerji tüketimi ve karbon salınımı - Fiber kayıplarının azaltılması - Doğal malzeme kullanımının arttırılması
Daha iyi makine tasarımları	- Daha modern görünüm - Düzenli genel görünüm
Kullanım kolaylığı	- Standartlaştırılmış ve uyarlanabilir çalışma konsepti - Dijital durum göstergeleri - Daha iyi aydınlatılmış çalışma alanları
Otomasyonun arttırılması	- Üretim süreçlerini sürekli izleme - Daha yüksek otomasyon derecesi - Kendi kendini optimize eden üretim hattı
Üretim süreçlerine bağlılık	- Tüm fonksiyonlar için standartlaştırılmış işletim platformu - Bulut tabanlı veri depolama ve analizi - Servis uzmanlarına ve diğer uygulamalara doğrudan arayüz
Arttırılmış Verimlilik	- Maliyet tasarrufu sağlama - Optimize edilmiş işlevsellik - Yüksek düzeyde kullanılabilirlik - İyileştirilmiş erişim - Daha kolay temizlik
Daha fazla güvenlik	- İş güvenliğinin optimizasyonu - Güvenilir siber güvenlik

1.2. Kuşelemede Biyopolimer Lateks Nanopartiküllerin Kullanımı

Yüzey işleme tekniklerinden biri olan kuşeleme, kâğıdın yüzey düzgünlüğünü arttırmak, sıvı emicilik (su, yağ, mürekkep gibi), basılabilirlik gibi özelliklerini geliştirmek ve çeşitlendirmek için kâğıt yüzeyine uygulanan bir kaplama işlemidir. Şekil 1-21'de kâğıt yüzeyine kaplanan, "kuşe" olarak adlandırılan sıvı malzeme gösterilmektedir. Kuşe malzemesine, "kuşe sütü", "kuşe sosu" ya da "kuşe dispersiyonu" da denilmektedir.



Şekil 1-21. Kuşe malzemesi

Kuşe içerisinde çeşitli pigmentler, bağlayıcı ve katkı kimyasalları bulunmaktadır. Tablo 1-2' örnek bir kuşe sosunun bileşenleri, malzeme örnekleri ve görevleri gösterilmektedir [10]. Bağlayıcı malzemenin görevi, pigment ve katkı malzemelerini hem birbirine bağlamak hem de kâğıt üzerine tutunmasını sağlamaktır. Kuşe, kâğıt yüzeyine ne kadar düzgün uygulanırsa, kâğıdın basılabilirlik özelliği de o ölçüde düzgün olacaktır. Basılabilirlik, yüksek yüzey ve baskı kalitesi, daha canlı renk elde etme ya da baskıda oluşacak kusurları engellemede aranan oldukça önemli bir ölçüttür. Teknik olarak basılabilirlik, kâğıdın mürekkebi kabul etmesi ve miktarını etkileyen porozite (gözeneklilik) özelliğidir. Porozite, kâğıdın yüzey düzgünlüğü, opaklık ve aydınlık gibi optik özellikleriyle ve kullanılan baskı metoduyla doğrudan ilişkilidir [10-12]. Kağıttaki gözenek yapısı ve sayısıyla ölçülendirilebilen bir özelliktir. Kuşelemede kullanılan pigment, bağlayıcı ve katkı maddelerinin çeşitli oranlarda formüle edilmesiyle porozite yapısı değiştirilebilir. Ülkemizde kâğıt hammaddeleri ve üretimi, yüzey işleme teknikleri, kuşeleme işlemi, kuşelemede kullanılan malzemeler ve karşılaşılan problemler, kuşelemede nişastanın pişirilmesi ve modifikasyonu, kâğıdın fiziksel-optik-mekanik (direnç) özellikleri, basılabilirlik ve baskı kalitesi konularında önceki yıllarda yapılmış birçok araştırma ve yazılı kaynak bulunmaktadır. Tablo 1-3'de bu çalışmaların konuları ve kaynak listesi gösterilmektedir.

Tablo 1-2. Kuşelemede kullanılan genel malzemeler ve görevleri

Kuşe içeriği	Örnek Malzemeler	Malzemenin Görevi
Pigmentler	Kaolin Kalsiyum karbonat Titanyum dioksit (TiO_2) Plastik ve özel pigmentler	- Düzgün gözenekli kâğıt yapısı sağlar. - Yüzeye ışığı yansıtma özelliği katar.
Bağlayıcılar	Suda çözünen bağlayıcılar (tutkal, reçine, nişasta, kazein, soy proteini, vb.) Polimer emülsiyonlar (lateks, akrilik, polivinil alkol (PVA), polivinil asetat)	- Pigment tanelerini birbirine bağlar. - Kuşeyi kâğıda bağlar. - Baz kâğıdı kuvvetlendirir. - Pigmentler arası boşlukları doldurur.
Katkı Maddeleri		
- Su geçirmezlik	Formaldehit donörler Gliyoksal Lateksler	- Kuşeyi suya daha az hassas hale getirir.
- Plastikleştirici	Stearatlar Parafin emülsiyonlar Azite	- Kuşenin esnekliğini arttırır.
- Reoloji kontrol	Doğal polimerler Selüloz türevleri Sentetik polimerler	- Kuşenin viskozite (akışkanlık) ve su tutuculuk özelliklerini kontrol eder.
- Dağıtıcı	Polifosfatlar Linyosülfonat Silikatlar	- Pigment dağılımını (yayılmasını) en uygun hale getirmeye yardımcı olur.
- Koruyucu	Formaldehit Betanaftol	- İş geçişleri (bekleme süresi) esnasında kuşenin bozulmasını önler.
- Köpük önleyici	Müseccel malzemeler	- Köpük oluşumu problemini kontrol eder. - Hava kabarcıklarını önler.
- Renklendirici	Direkt ve asit renklendiriciler	- Renkli kâğıt uygulamalarında kullanılır

Tablo 1-3. Ülkemizde kâğıt ve kuşeleme alanında yapılmış araştırmalar

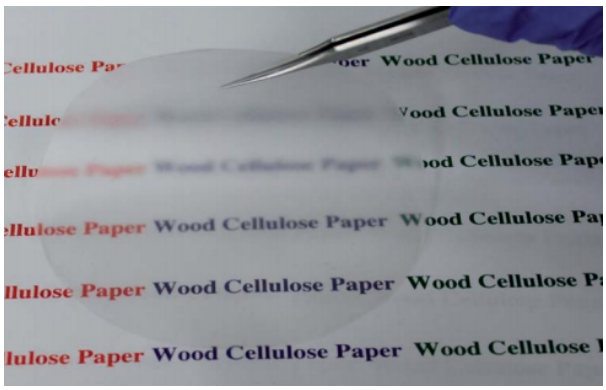
Konu içeriği	**Kaynaklar**
Kâğıt hammaddeleri ve üretimi	[10,13-18]
Kuşelemede kullanılan genel malzemeler	[19-21]
Nişasta, modifikasyonu ve pişirilmesi	[22]
Kuşelemede nişasta kullanımı	[19]
Size preste nişasta kullanımı (tutkallama)	[13,22]
Kuşeleme problemleri	[21]
Kâğıdın fiziksel özellikleri	[13,19,22,23]
Kâğıdın optik özellikleri	[13,19,22-24]
Kâğıdın mekanik özellikleri	[13,23,24]
Basılabilirlik	[10,13,19,21,23,24]
Baskı kalitesi	[25,26]

Kuşeleme işlemlerinde doğal ya da sentetik olmak üzere iki tip bağlayıcı kullanılabilmektedir. Sentetik bağlayıcılar petrol kaynaklarına dayanır ve kâğıdın doğada ayrışma ya da fabrikalarda geri dönüştürülebilme kabiliyetini azaltır. Doğal bağlayıcılar, doğada bol miktarda bulunan nişasta, protein ya da karboksimetil selüloz gibi hammaddelerden üretilmekte, kâğıdın geri dönüştürülebilirliği ve biyolojik olarak parçalanabilirliğini etkilememektedir. Ekolojik bakımdan yenilenebilir (yerine yenisi bir insan ömrü süresinde getirilebilen), sürdürülebilir (çevreci) malzemeler biyopolimer olarak tanımlanmaktadır. Avantajlarına bağlı olarak doğal polimerlerin ekonomik değeri yüksektir. Günümüzde birçok bilim ve endüstri alanı, sentetik malzemelerden uzaklaşma, yeni biyopolimer malzemeler geliştirerek üretime dahil etme çabası içindedir. Kâğıt üretimi ve kuşeleme alanında hâlihazırda kullanılan biyopolimer malzemelere örnek olarak selüloz, kitosan, soya proteini, aljinat, kazein, zein, lesitin, metil selüloz, karboksimetil selüloz (CMC) gibi selüloz türevleri verilebilir [27]. Kâğıdın basılabilirlik özelliğini geliştirmek, yüzey yapısını değiştirmek ya da işlevsel özelliğini arttırmak gibi nedenlerle, tek ya da her iki tarafına birden (ön-arka) bu biyopolimer malzemeler kuşeleme işlemiyle uygulanabilir.

Son yıllarda, kâğıt üretimi ve kuşeleme alanında kullanılan malzemeleri geliştirmek için nanoteknolojinin sunduğu avantajlardan faydalanılmaya çalışılmıştır. Nanoteknoloji

bilimi, malzemelerin tane büyüklüklerinin 1-100 nanometre (nm) aralığına getirilmesiyle daha farklı özellikler sergilediğini ortaya koymuştur. Yüksek katma değerli malzemeler üretmek için selüloz liflerini, mikron ya da nano boyutta selüloz lifleri olarak üretilmeye çalışılmıştır. Mikron boyutunda selüloz lifi kullanılarak hazırlanan bir kâğıt opak bir görünüm sergilerken, nano boyutta lif kullanılarak üretilen kâğıtlar şeffaf olabilmekte ve dokunmatik ekran gibi elektronik uygulamalarda kullanılabilmektedir [28-31]. Şekil 1-22'de elektronik uygulamalar için üretilmiş bir şeffaf kâğıt örneği gösterilmektedir [30].

Kimyasal işleme, homojenleştirme, mikroakışkanlaştırma, ultra ince sürtünmeli öğütme ve sonikasyon gibi mekanik parçalama işlemleri veya önceden kimyasal veya enzimatik ön işlemle veya ön işlem olmaksızın asit hidrolizi dahil olmak üzere nano selüloz üretmek için çeşitli yöntemler vardır [32,33]. Elde edilen nano selülozun yüksek en-boy oranına ve çok sayıda interfibriler hidrojen bağına sahip olması nedeniyle, elde edilen ürün yüksek mukavemet ve sertlik özelliklerine katkıda bulunduğu gösterilmiştir [34-36]. Nano selülozun diğer olumlu özellikleri, düşük yoğunluk, düşük termal genleşme katsayısı ve nem absorpsiyonu; daha yüksek termal kararlılık, yüzey düzgünlüğü, bariyer özellikleri ve optik şeffaflık olarak sayılabilir [37-40]. Bugüne kadar, işlenmemiş odun lifleri ile hazırlanan nano selüloz, kâğıt yapımı, 3D baskı, elektronik, akıllı giyilebilir ürünler, yakıt hücrelerinde membran, doku mühendisliği, absorpsiyon ve alev geciktirici gibi uygulamalar da kullanılmıştır [41-48]. Kâğıt yapımı uygulamalarında, işlenmemiş odun lifleri ile hazırlanan nano selüloz gösterdiği üstün özellikler, gelişmiş mukavemet, yüzey pürüzsüzlüğünde azalma, kâğıt parlaklığında artma, daha iyi bariyer özellikleri ve çalıştırılabilirlik, daha az gözeneklilik ve hava geçirgenliğinde azalma olarak sıralanmaktadır [49,50].



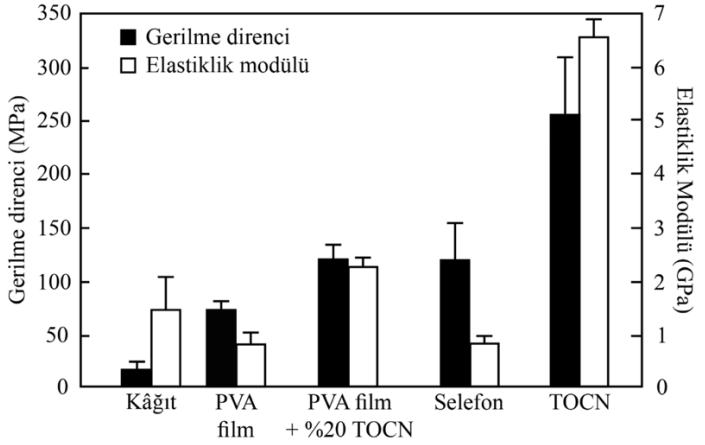
Şekil 1-22. Nano boyutta selüloz lif kullanılarak üretilmiş şeffaf bir kâğıt

Şekil 1-23'de şeffaf kâğıt ve polietilen tereftalat plastik (PET) kullanılarak üretilen dokunmatik ekranlar üzerine ışık yansıtıldığındaki görüntü kalitesi karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir [30]. PET plastik ile üretilen ekranın okunabilirliği son derece zayıfken şeffaf kâğıt ile üretilen ekranın okunabilirliği yüksektir.



Şekil 1-23. Dokunmatik ekran uygulamasında kullanılabilen şeffaf kâğıt ve PET plastiğin ışık karşısındaki performanslarının karşılaştırılması

Kâğıt ve kuşelemede kullanılan nanoparçacık büyüklüğüne sahip diğer malzemeler nano kristal selüloz (NCC) [51-53], nano liflenmiş selüloz (NFC) [54-56], TEMPO-oksitlenmiş selüloz nano lifleri (TOCN) [57-59] ve nano biyopolimer lateks bağlayıcılardır [60-73]. Şekil 1-24'da nano lifle üretilmiş TOCN kâğıdın mekanik özelliğinin farklı malzemelerle karşılaştırılması gösterilmektedir [59]. TOCN kâğıt, laboratuvarda hazırlanan kâğıttan 10 kat, selefondan 2 kat, PVA filmden yaklaşık 3,5 kat daha fazla gerilme direncine sahiptir. Elastiklik özelliği ise normal kâğıttan yaklaşık 3 kat, PVA ve selefondan 8 kat daha iyidir.



Şekil 1-24. TOCN nano liflerle hazırlanmış kâğıdın mekanik özelliğinin farklı malzemelerle karşılaştırılması

Bu tez çalışmasında, diğer araştırmalardan farklı olarak, sentetik SB lateksin, yeni geliştirilen ve pişirme işlemi gerektirmeyen nano boyuta sahip nişasta biyopolimer lateks bağlayıcılar ile kademeli ve tamamen değiştirilmesi incelenmiş, kâğıt fabrikasında yapılan bir pilot çalışmayla fiziksel, mekanik, ıslatılabilirlik, basılabilirlik, sıvı ve yağ emilimi özelliklerine etkileri araştırılmıştır.

1.3. Kuşelemede Biyopolimer Lateks Bağlayıcı Nanopartiküllerin Kullanımı

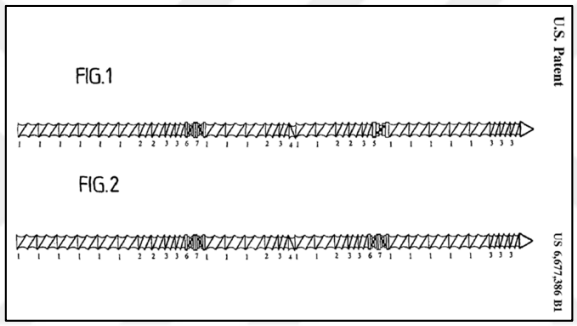
1.3.1. Doğal Nişasta Bazlı Nanopartikül Lateks Bağlayıcı

Kâğıt yapımı aşamasında, nanoparçacık büyüklüğünde üretilmiş bir diğer malzeme de bağlayıcılardır. Endüstride yaygın olarak kullanılan bağlayıcılar, SB kauçuk lateks, PVA, sitiren akrilik gibi sentetik kimyasallardır. Sentetik malzemeler petrol bazlı olduğu ve yerine yenisi bir insan ömrü süresinde getirilemediği için çevre açısından zararlı ve yenilenemez malzeme olarak kabul edilmektedir. Bu bağlayıcılar her ne kadar kâğıdın özelliklerini geliştirse de geri dönüştürülebilirliği engellemekte, ya da azaltmakta, üretim sırasında beyaz tortu denilen problemlere neden olmakta, kalenderleme aşamasında problemler çıkarmaktadır. Ayrıca, sentetik malzemelerin fiyatı, siyasi ve ekonomik olaylardan etkilenen petrol fiyatlarındaki artışlara bağlı olarak yükselebilmektedir. Bu fiyat artışları, SB lateksin küresel tüketiminin yaklaşık %35 ile en büyük kullanıcısı olan kâğıt üreticilerini oldukça zorlamaktadır [74]. Tüm bunların aksine biyopolimer bağlayıcılar; kolayca yenilenebilme, geri dönüştürülebilme, doğada kolayca çözünme ve petrol fiyatlarından bağımsız olma gibi birçok olumlu özelliğe sahip malzemelerdir.

Nişasta, kuşelemede yaygın olarak kullanılan bir biyopolimer bağlayıcıdır. Mısır, patates, tapyoka, buğday, bezelye, pirinç gibi bitki kökenli kaynaklardan üretilebilen nişasta, suda çözünebilen bir malzemedir. Nişasta, kâğıt üretiminde ana bağlayıcı ya da yardımcı bağlayıcı olarak kullanılabilmektedir [27]. Doğal ya da modifiye edilmiş (asitle inceltilmiş, termal modifiye, hidroksietil, vb.) olarak toz halinde satın alınan nişasta, kâğıt üretimine dahil edilmeden önce pişirilir [51]. Doğal nişasta her ne kadar ekonomik açıdan cazip olsa da yüksek molekül ağırlığının (>300 milyon g/mol) pişirilerek düşürülmesi gerekir. Kontrolü zor olan bu süreç, üretim aksaklıklarına yol açabilmekte ve kâğıdın kalitesini düşürebilmektedir [75]. Bu nedenle, işlevsel özelliği arttırılmış modifiye nişastaların kullanımı daha yaygındır. Tipik bir nişasta pişirme işlemi, oda sıcaklığında nişastanın karıştırılması ile başlar. Karıştırma işlemi durdurulmadan, 90-95°C derece sıcaklığa getirilen nişasta, 20-30 dakika arası bu sıcaklıkta tutularak pişirme işlemi tamamlanır. Hatalı pişirme işlemi, jelleşme (nişasta tanelerinin tam genleşmemesi), oda sıcaklığına dönme sırasında viskozitede artma, pişmiş nişastada bakteri oluşumu, bekleme/depolama sırasında viskozite kontrolünde zorluk ve benzeri problemlere neden olarak üretimde aksaklıklara ve durmaya sebep olabilmektedir. Bu tip problemlerin önüne geçebilmek için, alternatif olarak, pişirme işlemi gerektirmeyen nanoparçacık büyüklüğüne sahip biyopolimer lateks bağlayıcılar ilk defa 2000'li yılların başlarında geliştirilmiştir [65].

Geliştirilen yeni sistemle nişastanın, selüloz ve protein (örneğin jelatin, peynir altı suyu proteini) gibi diğer polisakkaritlerin, yüksek sıcaklıkta ekstrüzyon makinesinde kesme kuvveti ve çapraz bağlama sağlayan kimyasalların eşzamanlı kullanılarak işlenmesiyle nanoparçacık haline getirilebileceği bulunmuştur [60]. Nişasta kaynağının, patates, mısır, pirinç ya da mumsu mısır gibi ürünler olabildiği ifade edilmiştir. Nişasta biyopolimerlerin ekstrüzyon işleminden önce, katyonik veya karboksimetil gruplar kullanılarak asilasyon, fosforilasyon, hidroksialkilasyon, oksidasyon ve benzeri yollarla modifiye edilebileceği belirtilmiştir. Ya ham nişasta ya da en az %50 nişasta içeren diğer bir biyopolimerle karıştırılmış halde, kuru madde içeriğinin en az %50, ağırlıkça en az %60 olarak su, su/alkol ya da su/alkol/plastikleştirici içeren karışım içinde işleme tabi tutulmaktadır. Biyopolimerin ağırlıkça %5-40'ı düzeyinde kullanılabilen plastikleştiriciler arasında etilen glikol, propilenglikol, poliglikoller, gliserol, şeker alkolleri, sitrik asit esterleri, vb. gibi bir poliol bulunabilir. Bunların dışında, %0,5-2,5 oranında lesitin gibi bir yağlayıcı,

%0,01-5 oranında maleik asit, sitrik asit, oksalik, laktik, glukonik asit gibi katı veya yarı katı organik bir asit veya amilaz gibi karbonhidrat parçalayıcı bir enzim ile %0,1 - 10 arasında değişen asit anhidritler ve karışık anhidritler oluşturan dialdehitler ve polialdehitlerdir gibi çapraz bağlayıcılar bulunabilmektedir. Ekstrüzyon işlem sıcaklığının 40°C-60°C'den fazla, nişastanın yaklaşık 280°C olan bozunma sıcaklık noktasının altında, 140°C-200°C aralığında bir derecede olduğu belirtilmiştir. Kesme işleminin uyguladığı spesifik mekanik enerji (SME) gram biyopolimer başına en az 100 J/g, önceden jelatinleşmemiş malzeme kullanıldığı durumlarda 250 J/g - 500 J/g arasındadır. Yüksek konsantrasyonlardaki karışımlarda, işlemeye yardımcı olmak için 5 ila 150 bar arasında yüksek basınç kullanılabilir. Şekil 1-25'te kullanılan ekstrüderin iki vida konfigürasyonu gösterilmektedir [60].

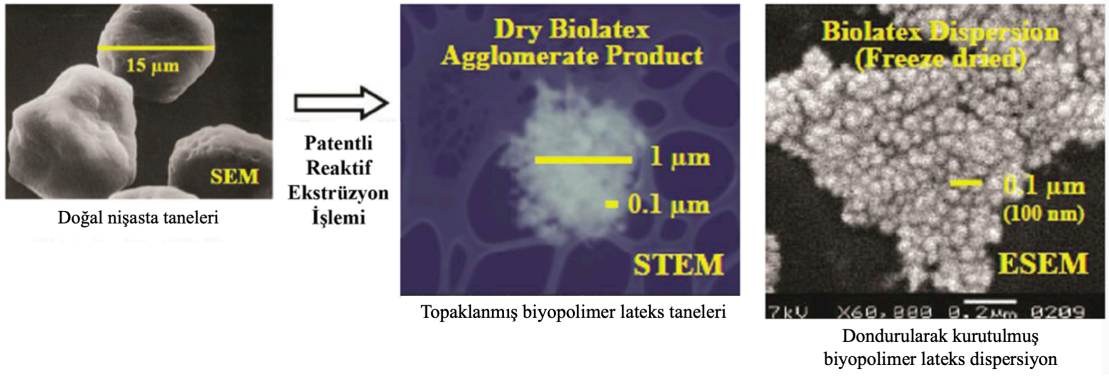


Şekil 1-25. Kesme işlemini gerçekleştiren ekstrüzyon vidası

Biyopolimer latekse dair patentlerde bahsedilen örnek bir nanoparçacık hazırlama yöntemi şu şekildedir. Doğal patates nişastası (12,6 kg, nem içeriği %18, Avebe) ve gliserolden (2,4 kg = ağırlıkça %16 ön karışım) oluşan bir ön karışım, homojen bir karışım elde etmek için Bear Vari karıştırıcıda 15 dakika boyunca oda sıcaklığında hazırlanmıştır. Ön karışım, bir K-Tron K2M hacimsel besleyici ile 8,4 kg/saat hızında bir ekstrüdere (Berstorff ZE40 kendinden silmeli, birlikte dönen çift vidalı ekstrüder, 38D) beslenmiştir. Ekstrüderde, 20-80-90-100-100-100-100-100-95°C ayarlanmış sıcaklık profiline sahip bölgeler vardır. Vida konfigürasyonu şematiği 1 (Şekil 1-25) kullanılmış, hızı 160 rpm olarak ayarlanmıştır. Ağırlıkça %5'lik bir glioksalin su çözeltisi, Prominent Meta HK20-12.5S piston dozaj pompası ile 1,2 kg/saat akış hızında kovana enjekte edilmiştir. Sonuç olarak, kuru nişasta miktarına göre saf glioksal yüzdesi %1 olmuştur. Ekstrüderde elde edilen ürün beş delikli bir kalıptan (deliklerin çapı 3 mm) geçerek çıkmış ve daha sonra granüle edilmiştir. Granüller öğütülmüş ve 150 μm'den daha küçük

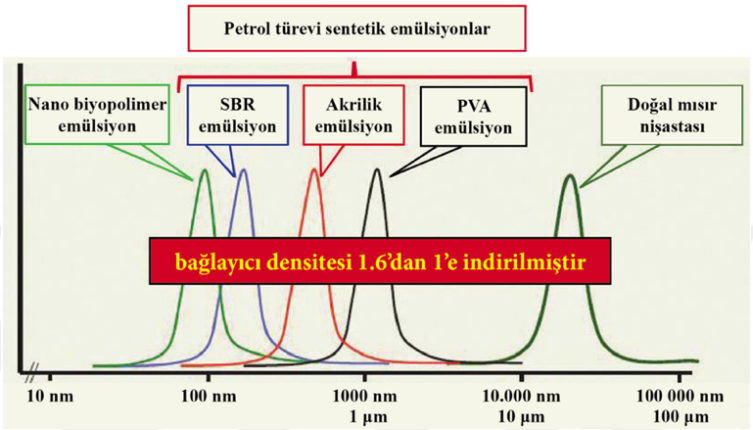
partiküller elde etmek için elenmiştir. Daha sonra bu toz su ile karıştırılmıştır. Toz miktarı, nihai dispersiyonda istenen katı yüküne göre ayarlanmıştır. Karışım oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra güçlü bir jel oluşmuştur. Bu jel bir süre sonra çökmüş ve düşük viskoziteli homojen şeffaf açık kahverengi bir dispersiyon oluşmuştur. %10w/w dispersiyonun viskozitesi Brookfield DV-III viskozimetre ile ölçülmüş ve oda sıcaklığında 55 s^{-1} kesme hızında 26 mPa.s viskozite göstermiştir. %10 w/w dağılımdaki partikül yarıçapları DLS (Dinamik Işık Saçılımı) ile belirlenmiş, 10 nm ile 500 nm arasında değerler göstermiş ve ortalama partikül yarıçapı 54 nm olarak hesaplanmıştır.

Mekanik olarak işlenmiş, çapraz bağlanmış biyopolimer daha sonra uygun bir çözücü (genellikle su ve/veya alkol gibi başka bir hidroksilik çözücü) içinde ağırlıkça %10 ila %40 arasında bir konsantrasyona kadar dağıtılarak biyopolimer lateks haline getirilir. Ekstrüzyon makinesinde saatte ortalama bir metrik ton üretim yapılabilen nişasta bazlı biyopolimer lateks nano parçacıkların ortalama boyutu 200 nm ila 100 µm arasındadır. Biyopolimer lateks, üretimi sırasında çapraz bağlanmış, biçim değiştirebilen hidrofili koloit yapısı sayesinde, doğal ve modifiye edilmiş nişastalardan farklı olarak pişirme işlemi gerektirmemektedir. Yıllık kapasitesi 100 bin tonun üzerinde olan biyopolimer lateks, sürdürülebilir, yenilenebilen ve doğada çözünen yapıdadır [76,77]. ASTM D6866 standart biyopolimer içerik test analiziyle, biyopolimer lateks %100'e yakın oranda tarımsal hammadde içerdiği ortaya konulmuştur [66-71]. Biyopolimer lateks bu özelliği sayesinde, üretici firmalara karbon ayak izi değerlerini düşürme imkânı da sağlamaktadır. Çift helezonlu ekstrüder kullanılarak üretilen biyopolimer lateksin tane büyüklüğü 20-150 nm aralığındadır. Şekil 1-26'de doğal nişasta ile ekstrüzyon sonrası biyopolimer lateks nişastanın tane büyüklükleri gösterilmektedir [27].



Şekil 1-26. Doğal mısır nişastası ve geliştirilen nişasta bazlı biyopolimer lateks tane büyüklüklerinin karşılaştırılması

Şekil 1-27'de petrol türevi sentetik bağlayıcılar ile doğal bağlayıcıların tane büyüklükleri karşılaştırılmaktadır [78]. Patentli ekstrüzyon işlemi, doğal nişasta tane büyüklüğünü mikrondan nano ölçüsüne getirebilmektedir. Son 20 yıldır kullanımı daha da yaygınlaşan SB lateks bağlayıcının tane büyüklüğü de 100-120 nm olacak şekilde düşürülmüştür. Tane büyüklüğü nano seviyeye geldikçe, yüzey alanı artmakta, daha iyi bağlayıcılık performansı elde edilmektedir.



Şekil 1-27. Bağlayıcı malzemelerin tane büyüklüklerinin karşılaştırılması

Kâğıdın özelliklerinin baskı kalitesi üzerinde büyük etkisi olduğu bilinmektedir. Kuşelenmiş kâğıtların özelliklerinin %80'i baz olarak seçilen kâğıdın özelliklerine bağlı olduğu halde, baskı kalitesini arttırmak için, kuşeleme ile kâğıt yüzeyindeki boşluklar doldurularak, optik, baskı ve fonksiyonel özellikleri iyileştirilir. Kuşe formülünde, kuşe pigmentleri, bağlayıcılar ve katkı maddelerinden oluşur. Genel olarak, kuşe malzemesinin içinde, %80-95 oranında pigment, %5-20 oranında bağlayıcı ve %1-2 oranında katkı maddeleri bulunmaktadır. Su içeriği ağırlıkça %30'a kadar çıkabilir. Kuşe tabakası kuruduktan sonra, hacim olarak %50 kadar pigment, %20-%30 kadar bağlayıcı, %25-%35 kadar hava ve %1-%3 katkı maddesi içerebilir [72]. Bağlayıcılar, pigment partikülleri arasındaki boşlukların bir kısmını doldururken, pigment partiküllerini birbirine ve ana kâğıda bağlar. Kuşenin reolojik, su tutma, kuruma gibi özellikleri üzerinde, kuşelenmiş kâğıdın dayanıklılık ve optik özellikler gibi son ürün özellikleri ve kâğıdın basılabilirliği üzerinde bağlayıcıların büyük bir etkisi vardır. Günümüzde diğer tüm endüstri alanlarında olduğu gibi, kâğıt ve ambalaj endüstrilerindeki araştırmalar da yenilenebilir, biyolojik olarak parçalanabilen, sürdürülebilir ve geri dönüştürülebilir malzemelerin kullanımının artırılmasına, üretimde su ve enerji tüketiminin azaltılmasına odaklanılmıştır. Kuşeleme alanında, sürdürülebilir ve geri dönüştürülebilir malzemelerin

kullanımının artırılması amacıyla, sentetik bağlayıcıların daha doğal malzemelerle değiştirilmesi önerilmektedir. Biyopolimer lateks kullanılarak bugüne kadar yapılan birçok araştırmada, sentetik lateks bağlayıcı içeren kuşe formülünün, 1:1 oranında nişasta bazlı biyopolimer lateks ile değiştirilerek incelendiği bulunmuştur. Biyopolimer lateks, üretimi sırasında çapraz bağlanmış, biçim değiştirebilen hidrofili koloit yapısı sayesinde, doğal ve modifiye edilmiş nişastalar gibi pişirme işlemi gerektirmemektedir [79-81]. Sentetik bağlayıcılarla kuşe hazırlanırken, kararlı bir dispersiyon yapısı elde etmek için itme (repulsiyon) ve yüzey aktifleştirişi (sürfaktan) katkı maddelerine ihtiyaç vardır. Biyopolimer lateks kullanılan kuşelerde, bu katkı maddelerinin kullanımına gerek olmadığı ve uzun bir raf ömrüne sahip olduğu yayınlanmıştır [65]. Nişastanın katı ve hassas yapısına kıyasla, biyopolimer lateksin daha esnek yapılı olduğu, katlama ve pilyaj işlemleri sırasında bozulmaların da azaltılmasına yardımcı olduğu bildirilmiştir [27].

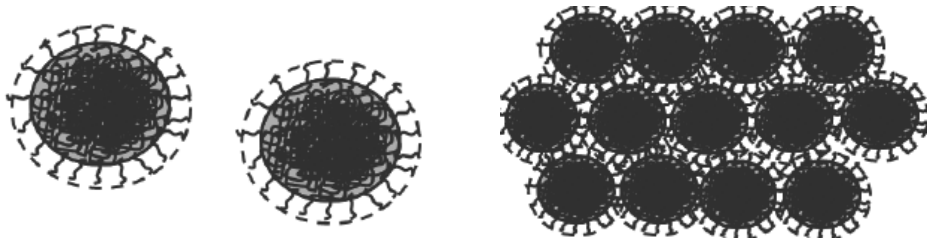
Biyopolimer lateksle bugüne kadar yapılan birçok araştırmada, sentetik lateks içeren kuşe formülü 1:1 oranında biyopolimer lateks ile değiştirilerek incelenmiştir [66-71]. Deneylerde kullanılan kuşelerde kaolin, öğütülmüş kalsiyum karbonat (GCC), titanyum dioksit (TiO_2) gibi pigmentler, karboksimetil selüloz (CMC), kayganlaştırıcı, reoloji değiştirici/geliştirici ve optik beyazlatıcı ajanlar (OBA) gibi katkı maddeleri kullanılmıştır [51,66-71]. Tablo 1-4'de bu araştırmaların genel sonuçları listelenmiştir.

Tablo 1-4. 1:1 oranında Biyopolimer lateks:SB lateks kullanılarak hazırlanmış kuşelerle yapılan deneylerin genel sonuçları

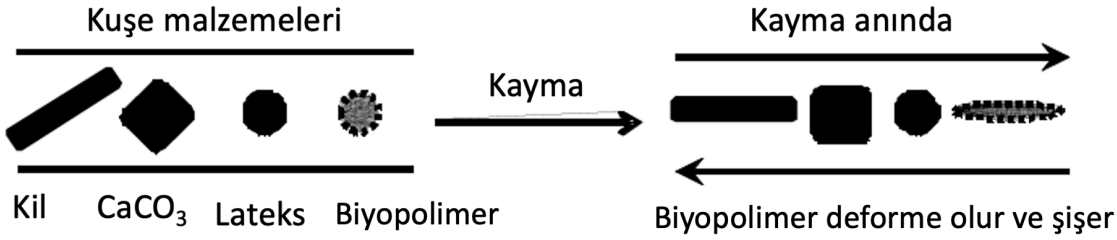
Öne çıkan deney sonuçları	**Kaynaklar**
%73 daha az karbon ayak izi	[66]
Aydınlık değerinde artış	[66]
Aynı ya da daha yüksek parlaklık değeri	[66]
Opaklık değerinde artış	[66]
%1-3 daha fazla katı madde kullanma imkânı	[67-71]
- *Daha az su kullanımı*	
- *Kurutma işlemi için daha az enerji gerekliliği*	
CMC, PVA, reoloji kontrol katkı maddelerinin kullanılmaması ya da azaltılması	[67,69-71]
Daha homojen kuşe, daha iyi reoloji ve su tutuculuk nedeniyle kuşe makinesinde performans artışı	[67,69]
Daha iyi bükülme dayanımı	[51]
Yolma probleminde %7-31 oranında iyileşme (IGT)	[71]
Daha az bağlayıcı migrasyonu	[71]

Laboratuvar ortamında yapılan araştırmalar, biyopolimer lateks bağlayıcıların %50 oranında üretime dahil edilmesiyle sentetik bağlayıcı kullanımını aynı oranda azaltmanın mümkün olduğunu göstermiştir. Bu bağlayıcıların kâğıdın aydınlık özelliğini arttırdığı, parlaklık ve opaklık değerini değiştirmediği ya da yükseltebildiği belirtilmiştir. Ekstrüzyon ile bağlayıcı üretimi sırasında TiO_2 pigmentinin sisteme dahil edilmesiyle kâğıdın aydınlık değerinin daha da arttırılabileceği bildirilmiştir [66]. Biyopolimer lateks bağlayıcı, kuşelemeye daha az sıvı dahil edilmesini sağladığı için, formülasyonun katı içeriği %1 - 3 oranında arttırılabilmektedir [67,71]. Biyopolimer lateks ilavesi ile CMC, PVOH ve reoloji değiştirici gibi bazı kuşeleme bileşenlerinin miktarı ya elimine edilmiş ya da azaltılabilmiştir. Biyopolimer lateks içeren kuşeler; kuşe formülasyonunun homojenliği, daha iyi reoloji ve su tutma özellikleri nedeniyle kâğıt üzerine daha rahat uygulanabilmektedir [67,69]. Deney çalışmaları ayrıca, biyopolimer lateks kullanımının kâğıdın bükülme dayanımı ve yolunma performansını %7-31 oranında arttırdığı, daha düşük bağlayıcı migrasyonu sağladığını ortaya koymuştur.

Biyopolimer lateks partikülleri su ile şişen çapraz bağlı hidrofilik polimerlerden oluşan özel bir lateks sınıfı olarak tanımlanmaktadır [66]. Alkoller ve diğer birçok çözücü gibi suyla karışabilen çözücülerin eklenmesiyle şişmekte, artan katı madde oranıyla birlikte şişmeleri de azalmaktadır (Şekil 1-28) [66]. Su ile yüksek oranda seyreltme koşulları altında şişmeleri maksimum şişme değerine ulaşır. Şişen nişasta nanoparçacıkların değişen şişme oranları, onları birbirinden farklı kılmakla kalmaz, aynı zamanda reolojik özellikleri bakımından da geleneksel nişasta ve sentetik latekslere göre farklılıklar göstermesine neden olmaktadır (Şekil 1-29). Reolojinin farklı olması, kâğıt kuşeleme performansının da farklılaşmasına neden olmaktadır.



Şekil 1-28. Çapraz bağlı biyopolimer lateksin şişmesi ve küçülmesini gösteren şematik



Şekil 1-29. Pigment, sentetik lateks ve biyopolimer lateksin yüksek hızda şekil değişimini karşılaştırmalı olarak gösteren şematik [66]

1.3.2. Kuşe Reolojisinin Ölçülmesi ve Reogramların Yorumlanması

Malzemelerin akış ve iç-dış kuvvetlerden nasıl etkilendiğini ortaya koyan reoloji bilimi, formülasyon yapılan her alanda oldukça önemlidir. Matbaa alanında da pigmentler, bağlayıcılar ve katkı maddelerinin çeşitli oranlarda formüle edilmesiyle hazırlanan kuşe veya mürekkebin, tutkal ve yapışkan gibi malzemelerin reolojik davranışının karakterize edilmesiyle malzemenin uygulanabilirliği (işlenebilirliği) tespit edilebilmekte, farklı formülasyonlar veya farklı makinelerde hazırlanan karışımların performansı karşılaştırılabilmektedir. Kaynaklarda reoloji bilimi, çoğunlukla "reoloji" kelimesinin etimolojik kökeniyle konuyu açıklamaya başlar. Temeli Yunancaya dayanan bu terim, reo=akış ve loji=bilim kelimelerinden türemiştir. Malzemelerin anlaşılması, karıştırılması, kararlılığı, ambalajlanması, ya da diş macunu gibi ambalajın sıkılıp ürünün dışarıya çıkarılması istenmesi, üretimde doğru cihazın seçilmesi, pompalama-aktarma gibi transfer işlemleri, formülasyon ya da çevre değişikliklerinin etkisini belirleme gibi birçok durumu anlamada reoloji biliminden faydalanılmaktadır. Reoloji, genel olarak gerilme (kayma) altında katı maddelerin uğradığı değişimi (deformasyon), sıvı malzemelerin uğradığı akış özelliğini inceleyen bir bilim dalıdır. Bu nedenle "deformasyon ve akış bilimi" olarak da adlandırılır. Malzemenin uğradığı deformasyon, uygulanan ya da maruz kalınan gerilimin şiddetine, hızına, doğrultusuna ve malzemenin viskozitesine bağlı olarak değişmektedir. Malzemelerin kendi ağırlığı da gerilme oluşturan bir unsurdur [82].

İdeal katı madde olarak tarif edilen malzemelerin kuvvet uygulandığındaki deformasyonu esnektir ve kuvvet kaldırıldığında malzeme eski haline dönebilmektedir [83]. Bu özellik elastik bir davranıştır. Viskoz davranış ise, kuvvet kaldırıldığında malzemenin gösterdiği gecikmeli şekil değişimidir. İdeal sıvı madde ise uygulanan kuvvet ile akışa geçer ve

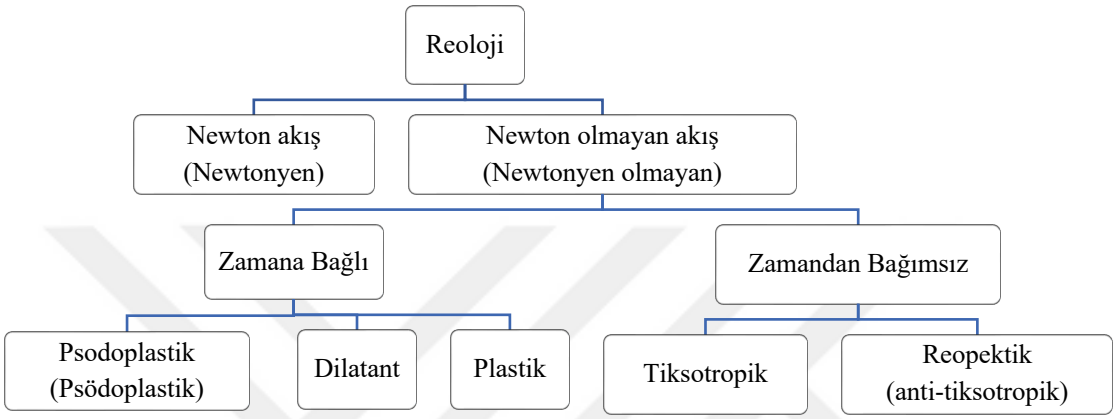
ortaya çıkan enerji sıvı malzeme içinde sıcaklık olarak dağılır, geri kazanılamaz [83]. "Viskoelastik" olarak adlandırılan davranış ise, malzemelerin hem elastik hem viskoz davranışıdır. Bu tip malzemelere örnek olarak kuşe, mürekkep ve boya verilebilir. Viskozite (η), malzemenin akmaya karşı gösterdiği dirençtir ve kayma gerilmesinin (σ, itme gücü), kayma hızına ($\dot{\gamma}$, hareket etme hızı) bölünmesi ile bulunabilir (Denklem 1.1).

$$\eta = \sigma / \dot{\gamma} \tag{1.1}$$

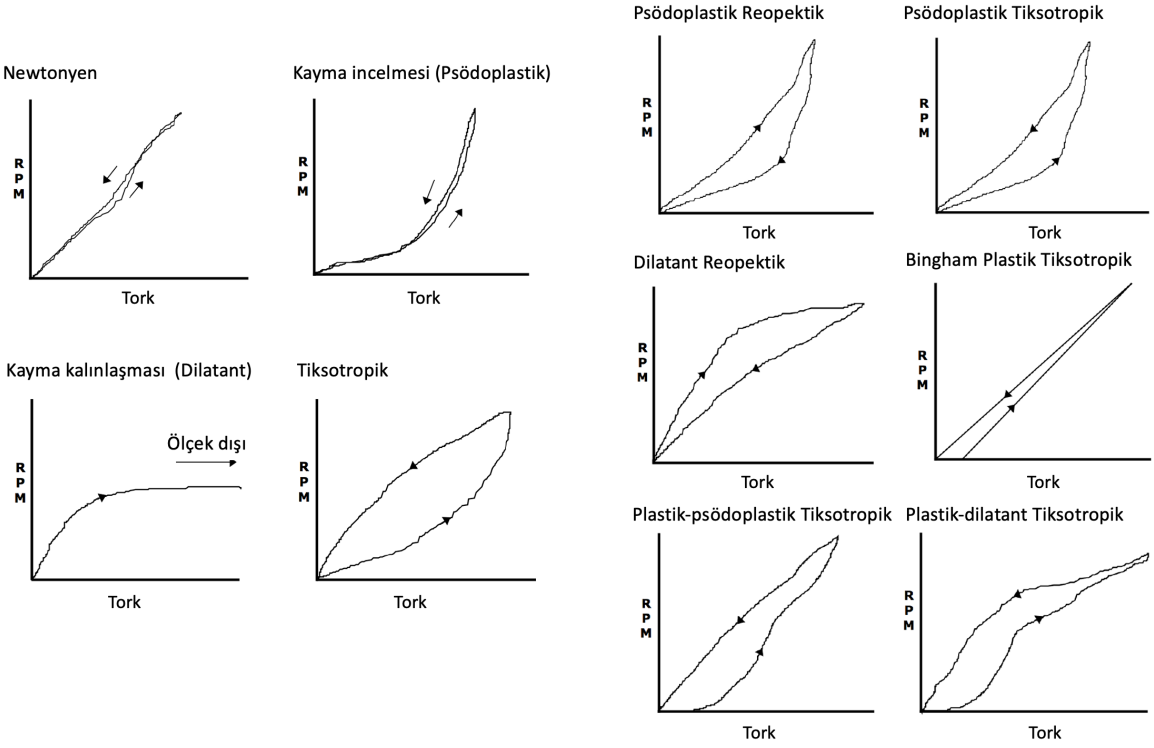
Viskozitenin birimi, metrik ve İngiliz ölçü sistemine (SI) göre değişiklik göstermektedir. Genellikle kullanılan birimlerden bazıları; metrik sistemde Poiz (P) ya da santipoiz (cP), uluslararası SI sistemde paskal-saniye (Pa·s, paskal·s) ya da milipaskal saniyedir (mPa·s). Birimler arasındaki eşitlik, 0.001 Pa·s = 1 mPa·s = 1 cP'dir.

Viskoziteyi anlamada, genel olarak su ve bal örnekleri verilir. Bal, suya oranla daha zor akar, yani viskozitesi daha fazladır. Suyun genel olarak bilinen viskozitesi 1 cP, balın viskozitesi 10.000 cP'dir. Buradan da anlaşılmaktadır ki, viskozite ile maddenin akmaya karşı gösterdiği direnç doğru orantılı, akışkanlık ise ters orantılıdır. Viskozitesi yüksek terimi akışkanlığın az olduğunu, viskozitesi düşük terimi ise akışkanlığın çok olduğunu belirtmektedir. Reoloji biliminde malzemelerin davranışı Şekil 1-30'da gösterildiği gibi iki gruba ayrılmaktadır. Malzemenin hangi davranışı sergilediğini tespit etmek için reometre cihazı kullanılır. Örneğin numune iki paralel yüzey arasına yerleştirilip döndürülerek kayma işlemine tabi tutulur, böylelikle akış özelliği (reoloji eğrileri, reogram) belirlenir (Şekil 1-31). Newtonyen akışkanların viskozitesi, kayma hızı değişse de sabit kalır. Su ve organik solventler bu gruba örnek olarak verilebilecek malzemelerdir [84]. Bu malzemelerin viskozitelerinin değişmesi için sıcaklık gerekir. Bunun tam tersi davranış sergileyen malzemeler ya zamana bağlı ya da zamandan bağımsız Newtonyen olmayan akışa sahiptir. "Bingham plastik" olarak adlandırılan malzemeler, Newtonyen olmayan malzeme kategorisinde olmalarına rağmen, akışkanlığa geçtikleri zaman Newtonyen özellik gösterirler. Mayonez ve ketçap, Bingham plastik tarzı reoloji davranışı sergileyen maddelerdendir. Psödoplastik (kayma incelmesi) malzemelerin viskozitesi, artan kayma hızıyla azalırken, dilatant (kayma kalınlaşması) malzemelerin viskoziteleri artar. Psödoplastik malzemelere örnek olarak mürekkep, şampuan verilebilirken, dilatant malzemelere ıslak kum ve nişasta süspansiyonları verilebilir.

Tiksotropik akışkanlarda, kuvvet arttıkça malzeme daha fazla akışkan hale gelir, kuvvet azaltıldıkça zamanla eski viskozitesine geri döner, başlangıçtan daha az viskozite değeri sergiler. Kuşeler, ofset ve serigrafi baskı mürekkeplerinde bu akışkanlığa sahip malzemelerdir. Tiksotropinin tersine, reopektik akışkanlarda, artan kuvvetle viskozite değeri artar ve zamanla eski haline döndüğünde başlangıca oranla viskoziteleri yüksek olur. Tiksotropik ve reopektik akış eğrileri Şekil 1-31'de gösterilmektedir.



Şekil 1-30. Malzemelerin reoloji alanında genel sınıflandırılması

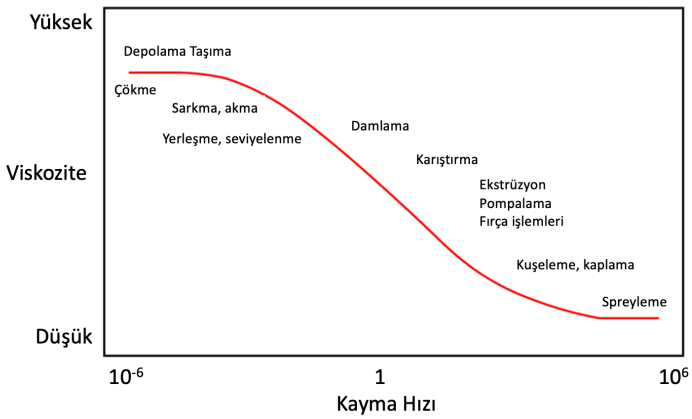


Şekil 1-31. Malzemelerin genel reoloji eğrileri [85]

Farklı kayma hızları gerektiren uygulamalar ve hangi reometrenin kullanılması gerektiğine dair bilgiler Şekil 1-32 ve Şekil 1-32'de gösterilmektedir.



Şekil 1-32. Reometre cihazı ve çeşitli uygulama alanlarındaki kayma hızları

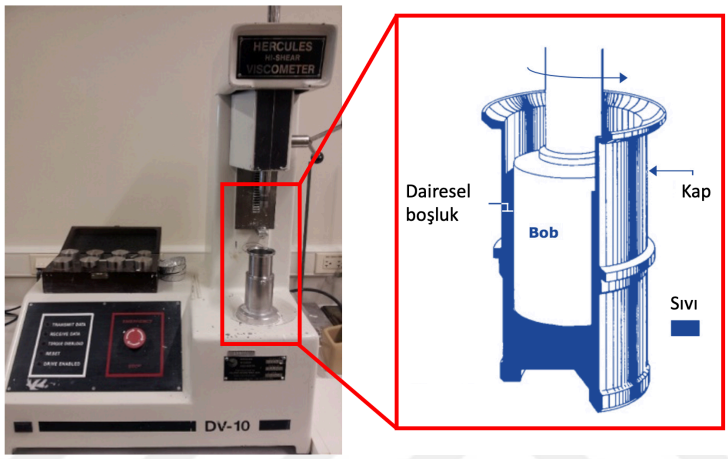


İşlem	Kayma Hızı (1/s)
Gravür baskı	100.000 – 1.000.000
Kaplama işlemleri	1.000 – 100.000
Karıştırma	10 – 1.000
Badana işlemleri	10 – 1.000
Pompalama	1 – 1.000
Ekstrüzyon	1 – 100
Mürekkebin yerleşmesi	0.01 – 0.1
Çökme	0.00001 – 0.01

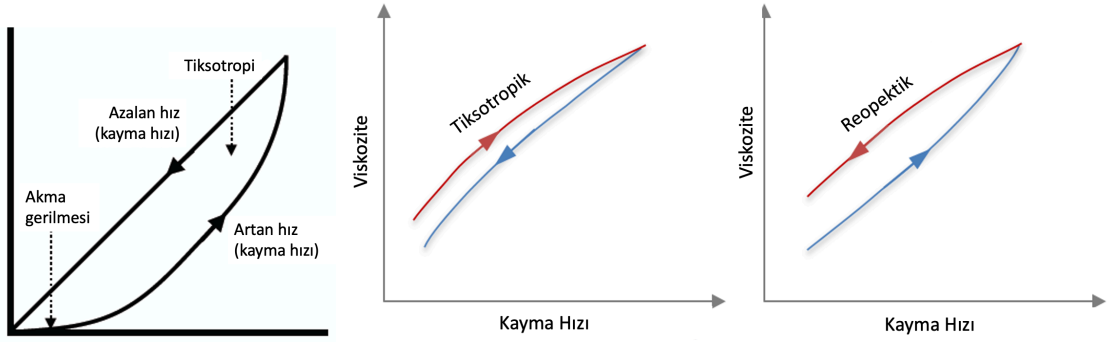
Şekil 1-33. Farklı uygulamalarda kullanılan kayma hızları

Newtonyen olmayan malzemelerin viskozitesi, akış hızına ve sürenin uzunluğuna bağlı olarak değişir. Veya, akışkan çeşitli sebeplerle daha viskoz veya daha az viskoz hale gelebilir, yani viskozite zamanla değişebilir. Bu nedenlerden ötürü, sabit bir hızda yapılan viskozite ölçümleri Newtonyen olmayan akışkanların davranışını anlamakta yetersiz kalabilir. Bu nedenle, çeşitli hızlarda viskozite ölçümlerinin yapılması ve elde edilen verilerin analiz edilmesi oldukça önemlidir. Bu amaçla, reometre kullanılarak farklı kayma hızları ve sürelerde gerçekleştirilen viskozite ölçümleri, akışkan malzemenin viskozite profilini ve zamanla değişen davranışını belirlemek için daha uygundur. Reometreler, akışkanın akış hızına karşı direncini ölçen ve viskozite davranışını belirleyen bir cihazlardır. Kuşeleme alanında sıklıkla kullanılan Hercules reometresi Şekil 1-34'de görülebilir. Reometrede, Bob ve kap arasında gerçeklesen akış türü, birbirine paralel iki plaka arasında hapsedilen akışa benzer. Akışkan malzeme, Bob ve kap arasına yerleştirildiğinde, bobin dönmesi boşluk boyunca bir hız oluşturur. Bu hız, kayma hızı olarak adlandırılır ve iki sıvı elemanı arasındaki doğrusal hızdaki (cm/sn)

değişimin santimetre cinsinden uzaklıklarına bölünmesiyle tanımlanır. Bu nedenle, kayma hızları saniyenin tersi (sn^{-1}, 1/sn) olarak ifade edilir. Hercules reometresi, iki farklı akış eğrisi içerir (Şekil 1-35). Eğillerden bir tanesi, hızlanmayı gösterirken, diğeri yavaşlamayı gösterir. Bu eğriler, cihazın sıfır hızdan maksimum RPM hıza ve sonrasında tekrar sıfır hıza çalıştırılmasıyla elde edilir. Malzemelerin tiksotropik veya reopektik davranışı kolayca gözlemlenebilir. Aynı viskozimetre ayarları ve aynı maksimum hız ile test edilen benzer akışkanların karşılaştırması rahatlıkla yapılabilir.



Şekil 1-34. Hercules DV-10 yüksek hızlı reometre [85]



Şekil 1-35. Tipik tiksotropik ve reopektik malzeme reogramı [85]

Reynolds sayısı (Re), Hercules reometresinin raporladığı terimlerden bir diğeridir. Reynolds sayısı, akışkanlar mekaniğinde bir akışkanın akış rejimini karakterize etmek için kullanılan boyutsuz bir parametredir.

$$Re = \rho \; x \; V \; x \; L \; / \; \mu \qquad (1.2)$$

Formülde ρ, akışkanın yoğunluğu; V, akış hızı; L, uzunluk ve μ, viskoziteyi temsil eder. Düşük Reynolds sayıları genellikle düzgün katmanlar halinde aktığı laminer akışı işaret

ederken, yüksek Reynolds sayıları ise öngörülemeyen türbülanslı akışı ifade eder. 2000'den düşük (<2000) Reynolds sayılar, genellikle daha öngörülebilir, kontrol etmesi kolay olan laminer akışı ifade eder. 4000'den büyük (>4000) değerler, tipik türbülanslı akışı ifade eder. Bu tip akışlar, daha çok yüksek akış ve yüksek viskozite durumlarında yaygın olan öngörülemez, girdap ve vorteksler oluşturan, kontrol etmesi zor akışı ifade eder. 2000 ve 4000 arasındaki değerler hem laminer hem de türbülanslı akış özelliklerini ifade eder. Reynolds sayısı, uygulamaya bağlı olarak değişebileceği unutulmamalıdır. Örneğin, bazı durumlarda, araştırmacılar 1000 Reynolds sayısını laminer akıştan türbülanslı akışa geçiş için bir eşik olarak kabul edebilirler. Ancak, diğer uygulamalarda bu eşik değeri daha yüksek veya daha düşük olabilir.

Kuşeleri karşılaştırmanın bir diğer yöntemi de dengelenme indeksidir. Dengelenme indeksi, yüksek hızlı kuşeleme işlemlerinin uygulanması açısından önemli bir özelliklerdir. Kuşenin, bir dozajlama nipinden çıktıktan sonra ne kadar kolay dengeleneceğini belirtmek için kullanılır. Yüksek bir dengelenme indeksi, akışkanların yüksek derecede tiksotropiye ve düşük plastik viskoziteye sahip olduğu durumlarda elde edilir. Genel olarak, 0.30'un altındaki dengelenme indeksi değerleri, düşük hızlı kuşeleme işlemlerinde düşük performansa işaret eder. Bununla birlikte, bu indeks, kuşe tabakasının hareketsizleşmesinin milisaniyeler içinde gerçekleştiği yüksek hızlı makinelerde sınırlı tahmin kapasitesine sahiptir.

Kuşe yapımında dikkate alınması gereken bir diğer konu, kuşe içinde oluşabilecek hava kabarcıklarıdır (köpük). Genel olarak hava kabarcıkları kuşenin viskozitesini azaltır. Hava kabarcıklarının varlığı sıvıyı daha az viskoz veya daha akışkan hale getirme eğilimindedir. Kuşe yapımı sırasında hava kabarcıkları oluştuğunda, sıvı matris içinde boşluk olarak hareket ederler. Bu boşluklar kuşenin sıvı kısmının yerini değiştirerek akış için mevcut kuşe malzemesinin gerçek hacmini etkili bir şekilde azaltır. Sonuç olarak, kuşedeki katıların etkin hacim oranı azalır ve viskozite düşme eğilimi gösterir. Daha basit bir ifadeyle, hava kabarcıkları kuşede "delikler" gibi davranarak kalan sıvının etraflarından akmasını kolaylaştırır. Bu da akışa karşı genel direncin azalmasına ve viskozitenin düşmesine yol açar. Bu nedenle, kuşe kalitesini ve homojenliğini olumsuz etkileyebileceğinden, kuşeleme işlemi sırasında hava kabarcıklarının varlığını kontrol etmek ve en aza indirmek oldukça önemlidir. Kuşelemede, aşırı hava kabarcığı oluşumunu önlemek için vakumlu gaz giderme, kontrollü karıştırma ve köpük giderici

maddelerin kullanımı gibi teknikler kullanılır. Hava kabarcıklarının sayısını ve boyutunu azaltarak, üreticiler daha tutarlı viskoziteye ve daha iyi genel performansa sahip kaplamalar elde edebilirler.

1.3.3. Kuşe Su Tutma Özelliği

Su tutma, kuşe uygulandığında suyun kuşeden baz kâğıda aktarılmasına karşı direnç derecesi olarak tanımlanmaktadır [86]. Pigment, bağlayıcı ve katkı malzemelerinden oluşan kuşe bileşeninin su tutma özelliği, kuşeleme açısından önemlidir. Kuşeleme esnasında, kuşe sosu gözenekli kâğıt yüzeyine temas ettikten sonra su fazının bir kısmı kâğıt tabakasına girer. Bu su kaybı, kuşe reolojisini etkiler ve kuşelemede kusurlara neden olabilir. Su tutma özelliğini değerlendirmek için doğrudan yöntemler (gravimetri, kazıma ve film yarma) ve dolaylı yöntemler (iletkenlik, optik ve ultrasonik yöntemler) dahil olmak üzere birçok yöntem geliştirilmiştir. Kâğıt endüstrisinde en yaygın olarak kullanılan yöntem, Abo Akademi gravimetrik su tutma test cihazının (Şekil 1-36) kullanıldığı yöntemdir (TAPPI T-701) [86]. Su tutma, metrekare başına aktarılan sıvı (g/m^2) olarak raporlanırken; kuşelemede kullanılan malzemeler, yüzde değerleri, toplam katı miktarı gibi parametreler su tutma değerini etkiler. Metrekare başına aktarılan sıvının yüksek bir değerde olması kuşelemede sorunlara yol açabilir [87]. TAPPI T 701 yönteminde, düşük sayılar "daha iyi" su tutmayı, yüksek değerler ise "daha zayıf" su tutmayı temsil etmektedir.



Şekil 1-36. Abo Akademi gravimetrik su tutma test cihazı

Kâğıt kaplama uygulamalarında, susuzlaştırma ve su tutma farklı amaçlara sahip iki ayrı işlemdir. Susuzlaştırma, kaplama uygulandıktan sonra fazla suyun kâğıttan uzaklaştırılması anlamına gelir. Bu işlem, kaplanan tabakanın kalınlığını ve kıvamını kontrol etmek için gereklidir. Susuzlaştırma, kaplanmış kâğıdın istenen kuruluk

seviyesine ulaşmasını sağlamaya yardımcı olur, bu da doğru görünüm ve özellikleri elde etmek için çok önemlidir. Etkili susuzlaştırma, kâğıdın kalitesini ve performansını etkileyebilecek eşit olmayan kaplama kalınlığı, buruşma veya aşırı nem gibi sorunları önler. Diğer yandan su tutma, kaplanmış kâğıdın kaplamadan sonra kontrollü miktarda suyu yapısında tutma kabiliyetidir. Bu tutulan su, kaplamanın kâğıt yüzeyine etkili bir şekilde yapışması için zaman tanımak, baskı sırasında mürekkebin homojen bir şekilde emilmesini sağlamak ve iğne delikleri veya zayıf yapışma gibi kaplama kusurlarını önlemek gibi birkaç önemli işleve hizmet eder. Su tutma, kaplama malzemesinin kâğıt üzerinde kalmasını ve düzgün bir şekilde yapışmadan önce ayrılmamasını veya çok çabuk kurumamasını sağlar. Susuzlaştırma kağıttaki fazla suyun uzaklaştırılmasıyla ilgiliyken, su tutma optimum kaplama performansı ve görünümü için kaplanmış kâğıtta doğru miktarda nem tutmaya odaklanır. Her iki işlem de yüksek kaliteli kaplamalı kâğıt ürünleri elde etmek için gereklidir, ancak kâğıt kaplama uygulamasında farklı amaçlara hizmet ederler. İstenen değerlerinin kuşeleme formülasyonu, baz kâğıt özellikleri, kuşe uygulama yöntemi ve amaçlanan kuşeleme özellikleri gibi faktörlere bağlı olarak değişebileceğini unutmamak gerekir. Üreticiler ve kuşeleme uzmanları genellikle kendi özel gereksinimlerine ve deneyimlerine dayanarak su tutma değerleri için kendi standartlarını ve spesifikasyonlarını belirlerler. Tipik olarak, bağlayıcı tipi, pigment seçimi, kaplama karışımının reolojik özellikleri ve kaplama yöntemi (örneğin, bıçak kaplama, çubuk kaplama, hava bıçağı kaplama) gibi faktörler dikkate alınarak deneysel denemeler yoluyla optimizasyon sağlanabilir. Su tutma özelliğinin optimize edilmesi, uygun akış ve dengeleme özellikleri sağlarken kuşenin su tutma kabiliyetini artırabilecek kıvam arttırıcılar veya reoloji değiştiriciler gibi katkı maddelerinin doğru kombinasyonunun bulunmasını içerir. Çok parlak baskı kağıtları, ambalaj panoları veya özel kağıtlar için kaplama gereksinimleri değişebilir ve bu nedenle istenen su tutma değerleri de farklılık gösterebilir.

1.4. Kâğıtlarda Basılabilirlik Analizleri

1.4.1. Basılabilirlik ve Kuru Toner Elektrofotografi Baskı Teknolojisi

Bu çalışmada basılabilirlik analizleri, kuru toner dijital elektrofotografi baskı tekniği kullanılarak yapılmıştır. Basılabilirlik, daha iyi yüzey ve daha iyi baskı kalitesi, daha canlı renkler elde etme veya baskıda oluşabilecek kusurları engelleme gibi önemli faktörlerin

göz önünde bulundurulduğu bir ölçüttür. Basılabilirlik özellikleri, bir malzemenin veya yüzeyin baskı işlemi için ne kadar uygun olduğunu belirlemek için kullanılan özelliklerdir. Basılabilirlik, bir malzemenin mürekkebi kabul etme yeteneği, mürekkebin yüzeyde yayılma ve tutunma kabiliyeti, baskıda oluşabilecek kusurların miktarı ve baskı sonucunda elde edilen kalite gibi faktörleri içerir. İyi bir basılabilirlik özelliği, daha yüksek baskı kalitesi, canlı renkler, net ve keskin görüntüler elde edilmesini sağlar. Basılabilirlik özellikleri, malzemenin yüzey düzgünlüğü, opaklık, porozite (gözeneklilik), emici kapasite ve yüzeyin mürekkep tutma yeteneği gibi faktörlerle ilişkilidir. Bu özellikler, baskı endüstrisinde önemli bir rol oynar ve uygun malzeme seçimi ve işleme tekniklerinin belirlenmesinde etkili olur. Kâğıtların basılabilirlik özelliklerini geliştirmek, yüzey yapısını değiştirmek veya işlevsel özelliklerini artırmak amacıyla, çeşitli malzemelerin kuşeleme işlemiyle kâğıtların tek ya da her iki tarafına (ön-arka) uygulanması yaygın bir yöntemdir.

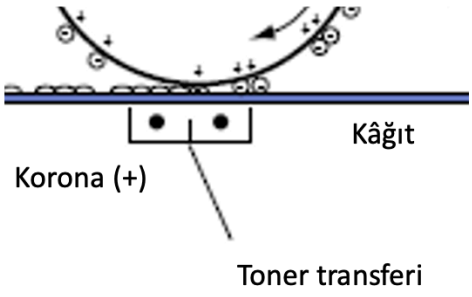
Sürdürülebilir baskı teknolojilerinin yanı sıra, çevre konusunda artan bilinç ve petrol bazlı kaynakların sınırlı mevcudiyeti nedeniyle sürdürülebilir malzemelerin önemi her gecen gün artmaktadır [88,89]. Bugüne kadar, fosil kaynaklara bağımlılığı en aza indirmek, karbon emisyonlarını azaltmak ve zararlı toksik maddeleri azaltmak veya ortadan kaldırmak için biyomalzemelerin ve daha temiz üretim tekniklerinin benimsenmesi için önemli çabalar sarf edilmiştir [90,91]. Formaldehit ve stirenler gibi sağlık ve güvenirlik endişeleriyle ilişkili petrol bazlı malzemelerin yerini alacak, biyolojik olarak parçalanabilir ve yenilenebilir bileşenler ve kimyasallar üretmek için daha yeşil malzemeler geliştirilmektedir. Kâğıt kuşeleme işlemlerinde, stiren bazlı sentetik lateks kimyasalları, basılabilirliği, kâğıdın yüzey özelliklerini iyileştirmek veya işlevsellik kazandırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Yenilenebilir biyopolimer lateks üzerine yapılan araştırmaların çoğu, temel çalışmalar için laboratuvar ölçeğinde yürütülmüştür [72,73,203]. Shin tarafından yapılan çalışmada, biyopolimer lateksin reolojik davranışı ve su tutma özellikleri sentetik latekse kıyasla incelenmiştir [73]. Chen tarafından yürütülen çalışmada, biyopolimer lateks içeren kuşelerin reolojisi, stabilitesi, kuşe ağırlığı, yüzey enerjisi, parlaklık, aydınlık ve yolma testi performansı incelenmiştir [72]. Bu tez çalışmasının bir önceki döneminde yapılmış olan deneylerde, biyopolimer lateks içeren kuşe formülüyle kaplanan örneklerinin, sentetik bağlayıcı içeren kuşeyle kaplanan örneklerle karşılaştırıldığında, fiziksel ve mekanik özelliklerinin benzer olduğu

ortaya konulmuş, nihai ürünlerin nakliye maliyetlerini azaltmak için çok istenen bir özellik olan kâğıdın gramajının, kâğıdın kalınlığı ve yüzey kalitesini değiştirmeden azalttığı da vurgulanmıştır [91].

Ofset, fleksografi ve gravür gibi analog baskı endüstrilerinden, dijital baskı üretimine iş geçişleri yaşanmaktadır. Dijital teknolojilerin, baskı kalıbı yapım süreci gerektirmemesi, daha hızlı pazara çıkış sağlaması, baskı öncesi hazırlık israfını önlemesi ve ortadan kaldırması, kişiselleştirme ve değişken veri baskı imkânıyla satış oranlarını artırma gibi avantajları bu is geçişlerinin nedenleri arasındadır [92]. Buna ek olarak, dijital baskı sistemlerinin, daha az enerji gerektirmesi, daha düşük karbon ayak izi ve çevre dostu tonerler sayesinde analog baskı teknolojilerine göre daha sürdürülebilir olduğu ortaya konmuştur [93]. 1990'lü yılların ortalarında, özellikle etiket üretimi, tutarlı ve güvenilir bir yüksek baskı kalitesi sağlayan analog sistemlerden, elektrofotografi baskı teknolojilerine geçmeye başladı [94]. Son 20 yılda, elektrofotografi baskı paketleme ve karton katlama alanlarını da kapsamaya başlamıştır [94,95]. Bir pazar analizine göre, ambalaj için elektrofotografi baskısının 10 yıl içinde 21 milyar ABD doları seviyesinden (2022), yaklaşık 44 milyar ABD doları seviyesine ulaşacağı öngörülmektedir [96].

Elektrofotografi baskı teknolojisinde, toner adı verilen mürekkebin içinde, renklendirici olarak pigmentler, şarj kontrol maddesi, polimer reçine ve katkı maddeleri bulunmaktadır. Toner üreticisine bağlı olarak, toner parçacıkları ya pozitif (+) ya da negatif (-) elektrik yüküyle yüklenir ve görüntü fotoiletken tambur [95] üzerinde aktarılır (Şekil 1-37). Daha sonra toner, fuser denilen sabitleme ünitesinde, ısı enerjisi ya sıcaklık ileten merdaneler kullanılarak 150°C - 220°C bir temas ısısı, radyasyon (flaş ışık, infrared ışık) yoluyla kâğıda aktarılır [97]. Toner, elektrostatik ve moleküler etkileşimli kuvvetler (van-der-Waals) sayesinde kâğıt lifine bağlanır, ardından ısı ve basınçla, toneri kabul edecek özel özelliklere sahip kâğıda sabitlenir [98]. Tonerin kâğıda elektrostatik yükler kullanılarak aktarılması, nemin kâğıdın dielektrik özelliğini etkilemesi gibi nedenlerden dolayı, nem seviyesi elektrofotografi baskıda kritik derecede önemlidir ve düşük seviyelerde olması istenir [95]. Genel olarak, nem içeriği seviyesi, toner transferine izin verecek yeterli bir seviyede olması beklenirken, dielektrik özelliğini korumak için de yeterince düşük seviyede olmalıdır. Prensip olarak, hızlı şarj kabulü sağlamak için kâğıdın bir miktar iletkenliğe sahip olması gerekir [99]. Ancak, kağıttaki çok yüksek nem içeriğinin neden olduğu, çok yüksek bir iletkenlik, foto iletken tambur ile kâğıt arasındaki

toner aktarımı olumsuz yönde etkiler. Çok fazla veya çok az kâğıt iletkenliği, iyi bir toner transferi için istenmeyen bir durumdur. Çok düşük veya çok yüksek nem elektrofotografi baskı için ideal değildir. Çok düşük olması durumunda toner taşımayı engelleyen aşırı elektrostatik yüke neden olabilir veya çok yüksek olması durumunda yeterli elektriksel yük tutamaz ve toner transferinin zayıf olmasına neden olur. Elektrofotografi baskıda, kâğıtların boyutsal kararlılığı için de kâğıdın yeterli miktarda neme sahip olması istenir. Kâğıdın, tonerin eritilerek sabitlendiği fuser ünitesinde uygulanan ısıdan etkilenerek genişlememesi veya küçülmemesi gerekir. Ani sıcaklık değişimi, kâğıdın kıvrılmasına ve üniteler arasında sıkışmaya neden olur [99]. Kâğıdın, özellikle fuser ünitesinde sıkışmasının yangın gibi tehlikelere de neden olabileceği kaynaklarda belirtilmiştir [97]. Kâğıdın ısınması, kâğıt türüne ve gramajına göre değişmektedir [100]. Kâğıt higroskopik bir malzeme olduğu için, hem nem ve hem de sıcaklıkla ilişkilidir. Çevredeki havada bulunan nem (rutubet) miktarına bağlı olarak, kâğıt ya nem alır ya da nem verir. Kâğıdın bağıl nem içeriği, mutlak su içeriğinin ve ilgili kâğıt türünün kâğıda özgü özelliklerinin (örneğin, gramaj ve kalınlık) bir fonksiyonudur [97] ve kâğıdın içerdiği su miktarıyla tanımlanır. Kağıtların tipik nem değerleri, gramaja ve kâğıt türüne bağlı olarak %3.5 ila %9.3 arasında değişmektedir [97]; ancak elektrofotografi dijital baskı için kağıtlarda beklenen nem seviyesi %5'ten azdır [101].

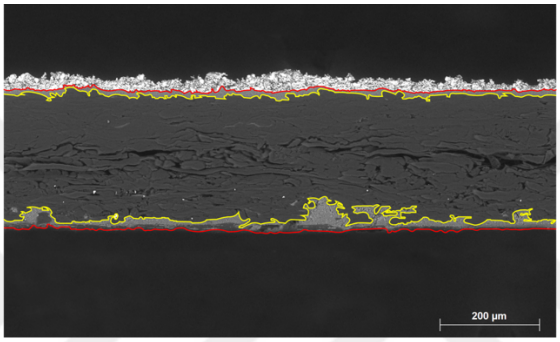


Şekil 1-37. Elektrik yüklü tonerin fotoiletken tambur üzerine aktarılması

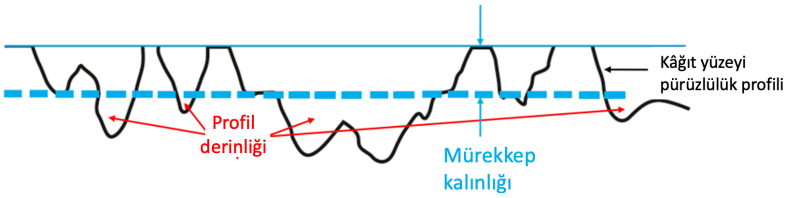
1.4.2. Yüzey Özellikleri, Porozite, Sürtünme Direnci Testleri

Kuşe malzemeleri genellikle kâğıt lifleri arasındaki boşlukları doldurarak (Şekil 1-38 [sarı çizgi ile gösterilen kesit alan]) yüzeydeki mikro kusurları azaltır ve kâğıdın yüzey düzgünlüğünü arttırır (Şekil 1-38 [kırmızı çizgi ile gösterilen kesit alan]). Kâğıdın yüzey düzgünlüğü (pürüzlülüğü), yüzey enerjisi ve gözenekliliği, kuşe içerisindeki bağlayıcıdan etkilenen önemli özelliklerindendir. Bu etkileşim, mürekkebin kâğıda nüfuz etmesi ve

baskı kalitesi gibi özelliklerini de etkiler. Matbaa mürekkebinin kâğıt yüzeyine düzgün olarak nüfuz etmesi sürecinde yüzey yapısı belirleyicidir [102]. Kâğıdın gramaj ve kalınlık dağılımındaki sapmalar, genellikle yüzey pürüzlülüğü ve düzgünlüğünde de düzensizliklere neden olur. Dolayısıyla, kâğıt yüzey kalitesi düşük olarak algılanır [103]. Daha pürüzlü yüzeyler, mürekkeplerin kâğıda yayılmasını olumsuz yönde etkiler ve bu da baskı kalitesini düşürür [104]. Yüzey pürüzlülüğü, ofset litografi, gravür ve fleksografi gibi geleneksel baskı işlemlerinde mürekkep transferini etkiler, çünkü yüzeydeki mürekkep filmi kalınlığı daha derin kenarlara / vadilere ulaşamayabilir (Şekil 7) ve beneklenme, eksik noktalar gibi sorunlara neden olabilir (Şekil 1-39) [105].



Şekil 1-38. Kuşelenmiş ve kuşelenmemiş kâğıt yüzey profilini gösteren arakesit



Şekil 1-39. Kâğıt yüzeyinin derinliklerine ulaşamayan mürekkep filminin şematiği

Sıvıların, kâğıt gibi gözenekli malzemeler içerisindeki kinetik akışı, yarı deneysel olarak Darcy Kanunu ile Denklem (1.3)'de gösterilen denklemle açıklanmaktadır [106].

$$Q = \frac{\mathrm{K}}{2\eta}\frac{\Delta P}{\Delta L}A \tag{1.3}$$

Bu formülde Q: akışı hızı (m^3/s), K: geçirgenlik katsayısı (m^2), ΔP: basınç farkı (Pa), L: akış uzunluğu ya da malzemenin kalınlığı (m), A: kesit alanı (m^2) ve η: sıvı viskozitesini ($Pa \cdot s$) temsil etmektedir. Geçirgenlik katsayısı olan K ne kadar yüksekse, sıvı da gözenekli malzeme içinde o oranda fazla hareket edecektir [106]. Darcy formülü, teorik ve deneysel olarak daha çok gözenekli malzemelerde laminer akış için geçerlidir. Kâğıt endüstrisinde, geçirgenlik katsayısı, K, yaygın olarak Denklem (1.4) kullanılarak

hesaplanmaktadır [106].

$$K\ (\mu m^2) = 0{,}048838\ \times\ Q\ (mL/dak)\ \times\ L(m) \qquad (1.4)$$

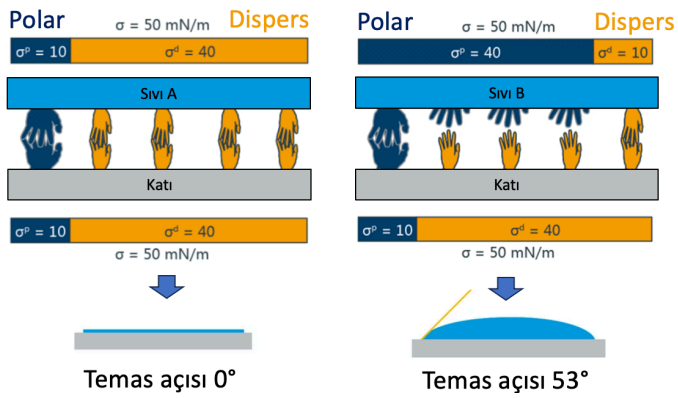
Q, PPS hava akış hızını ve L, kâğıt kalınlığını temsil etmektedir. Kağıtlar, genelde hacim olarak yaklaşık %50 havadır. Havanın bir kısmı liflerin içinde bulunsa da, daha çoğu tabaka yapısı içindeki gözeneklerde bulunur. Gözenek hacminin bir tabakanın toplam hacmine oranına tabakanın gözenekliliği ya da porozite denir. Porozite ile alakalı bir diğer özellik ise hava geçirgenliğidir. Hava geçirgenliği, bir kâğıdın, tabaka boyunca bir basınç farkı altında havanın içinden akmasına izin veren yeteneği olarak tanımlanır. Geçirgenlik katsayısı, tabakadaki gözeneklerin sayısına, boyutuna, şekline ve dağılımına bağlı olan, kâğıdın fiziksel yapısıyla ilgili bir özelliktir. Hava geçirgenliği ve porozite (gözeneklilik) terimleri sıklıkla birbirinin yerine kullanılıp, ilişkili olsa da, aslında birbirinden farklı olan iki özelliktir. Aynı porozite değerine sahip iki malzemeden biri çok sayıda küçük gözeneğe sahipken diğeri daha az ama daha büyük gözeneklere sahip olduğundan, farklı bir hava geçirgenlik değerine sahip olacaktır. Hava geçirgenliği kâğıdın çekme, patlama ve katlanma gibi direnç özellikleriyle ters orantılı, fakat opaklığıyla doğru orantılı olan, bir tabakaya sıvıların nüfuz etmesine nasıl tepki vereceğini gösteren bir testtir. Farklı basınçlarda test edilen pürüzlülük, kâğıdın bir sıkıştırma kuvvetine maruz kaldığında kalınlığını azaltma yeteneği yani sıkıştırılabilirliği hakkında fikir verir.

Pürüzlülüğün azalması yani yüzey düzgünlüğünün artması, sıkıştırılabilirlik, kâğıt ile baskı kalıbı veya blanket arasında daha kesintisiz bir temas oluşmasını sağlayacağından daha yüksek baskı transferi ve kalitesine olanak sağlayacaktır [107]. Sıkıştırılabilirlik; kâğıt yapımı sırasında kâğıdın yoğunluğu, elyaf dövme ve inceltme, kalenderleme ve süperkalenderleme ile ayarlanabilen bir özelliktir. Araştırmalar ayrıca nem içeriği fazla olan kâğıtların daha fazla sıkıştırılabildiğini ve artan sıkıştırma basıncıyla ters orantılı olarak pürüzlülüğün de azaldığını varsaymaktadır [108]. Nem oranının fazlalığının kâğıt katlama işlemlerine de olumlu etkisi olduğu bildirilmiştir [109]. Sıkıştırılabilirlik, iki farklı sıkıştırma basıncındaki yüzey pürüzlülüğü değerindeki yüzde azalma olarak hesaplanır. Kâğıdın nem ve sıkıştırılabilirlik özelliklerinin yanı sıra; baskı sırasında doğru tabaka beslemesi olabilmesi için, sürtünme özelliğiyle alakalı olan kalınlık ve gramaj değerlerinin homojen olması istenir [110]. Kâğıdın pürüzlülüğü, yüzey özellikleri, yüzey kimyası ve yüzey enerjisi de elektrofotografi baskı açışından önemlidir. Prensip olarak,

düşük pürüzlülüğün, tonerin daha iyi yapışmasına katkıda bulunduğu belirtilmiştir [95]. Çok pürüzlü kâğıt yüzeyi tonerin sabitlenmesini kötü yönde etkilerken, çok pürüzsüz olması da baskı makinesi içinde kâğıdın taşınması sırasında sorunlara neden olabilmektedir [95]. Genel olarak, raster noktalar ve kenar keskinliği gibi ayrıntılar elektrofotografi baskıda kuşelenmiş kağıtlar kullanıldığında önemli ölçüde iyileşir. Uygulanan kuşe, baz kâğıt yüzeyindeki boşlukları doldurup, kâğıdın pürüzlülüğünü iyileştirmekle kalmaz, aynı zamanda renk, ton ve baskıdaki detayları da iyileştirir [11]. Kâğıdın baskı makinesinde taşınması sorunlardan kaçınmak için, sürtünme katsayısının minimum değerde olması tavsiye edilmektedir [111]. Genellikle, sürtünme katsayısı oranı 0'a yaklaştıkça, malzemenin yüzey pürüzlülüğü azalır.

1.4.3. Islatılabilirlik, Emicilik, Yüzey Enerjisi Testleri

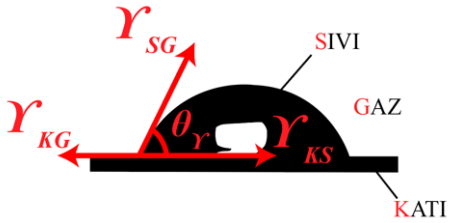
Kâğıt, boşluk ve gözenek gibi açık alanlar içeren gözenekli bir yapıya sahiptir. Sıvıların kâğıt içine nüfuz etmesi, kâğıdın gözeneklilik özelliğiyle doğrudan ilişkilidir. Bu yapı, kâğıt yapımı ya da kuşeleme sırasında kullanılan malzeme ya da işleme tekniklerinin değiştirilmesiyle farklılaştırılabilir, yüzeyin sıvılar tarafından ıslanmaya karşı direnci değiştirilebilir. Bu değişiklikler, kâğıdın hem genel mukavemet direncini hem de mürekkep ile kâğıt arasındaki etkileşimi değiştirerek baskı kalitesinin de etkilenmesine neden olur [106]. Kâğıtların ıslanma ve sıvı emme özelliği, kâğıt yüzeyine su, etil alkol, metilenli iyot gibi yüzey gerilimi bilinen kimyasalların kâğıt üzerine damlatılarak yüzey enerjisinin tespit edilmesiyle gözlemlenebilir. Tüm katı malzemelerin yüzey enerjileri, polar ve dispers bileşenlerin toplamıyla ifade edilir. Sıvı ve katı malzemelerin sahip olduğu polar ve dispers bileşenler ne kadar uyumlu olursa sıvının katı malzemeyi ıslatma derecesi de o oranda yüksek olur (Şekil 1-40).



Şekil 1-40. Polar ve dispers bileşenlerinin ıslatılabilirlik ile ilişkisi

Katı maddelerin yüzey enerjisinin tespit edilmesi birçok bilim dalı için önemlidir. Kimya [112-114], yüzey kaplama [115], kâğıt, mürekkep ve baskı bilimi [116-119], yapışkanlar [120,121], basılı ve esnek elektronikler [113,122,123], biyomalzemeler [124], karbon elyaflar [125], geliştirilmiş petrol üretimi [126] ve tıp mühendisliği [127] gibi alanlar yüzey enerjisi ile ilgilenen bilim dallarından bazılarıdır. Matbaa alanında su, yağ, alkol ya da ultraviyole gibi farklı bazlar kullanılarak hazırlanan mürekkeplerin baskı sırasında kuşelenmiş veya kuşelenmemiş kâğıtlar ya da plastik, metal gibi çeşitli baskıaltı malzemeleriyle olan ilişkisini anlamak en temel araştırma konulardan biridir. Mürekkep ile baskıaltı malzeme arasındaki ilişkileri açıklamada kullanılan yöntemlerden birisi, baskıaltı malzemesinin yüzey enerjisinin, mürekkeplerin de yüzey geriliminin ölçülmesidir. Islatılabilirlik, yüzeye tutunma ve nüfuz etme, yüzey bulaşımı, yapışkanlık gibi olayların anlaşılmasında malzemelerin sahip olduğu yüzey enerjisi ve sıvıların gerilim değerinin bilinmesi gerekmektedir [128-131].

Yüzey enerjisinin hesaplanması için, Fowkes [132-134], Owens –Wendt [135] - Rabel [136] - Kaelble [137], van Oss et al. [138], Fox [139,140], Neumann et al. [141-143], Wu [144,145], Zisman [146] ve Schultz [147] gibi birçok bilim adamı tarafından çok sayıda teorik ve yarı deneysel metot geliştirilmiştir. Bu metotlar içinde en yaygın olarak kullanılan Owens-Wendt (OW) metodudur [135,148-162]. OW metodunda, yüzey gerilimleri bilinen iki sıvının (dispers ve polar bileşenler dahil) katı malzeme üzerine damlatılmasıyla oluşan temas açılarının (Şekil 1-41) ölçülmesiyle yüzey enerjisi hesaplanabilmektedir [163-165]. Sıvıların yüzey gerilimleri, bir sıvı damlasının denge halindeki koşullarını açıklayan Laplace-Young denklemi temel alınarak hesaplanabilmektedir [166,167]. Sıvıların yüzey gerilimi ve temas açısı ölçümünde kullanılan yaygın yöntemler Tablo 1-5'da gösterilmektedir [168,169]. Yüzey enerjisi hesaplama deneylerinde yaygın olarak kullanılan test sıvıları Tablo 1-6'de belirtilmektedir.



Şekil 1-41. Sıvının katı malzeme üzerine damlatılmasıyla oluşan temas açısı

Tablo 1-5. Yüzey gerilimi ve yüzey enerjisi ölçme metotları

Sıvı malzemeler	**Sıvı malzemeler**	**Katı malzemeler**
Statik metotlar	**Dinamik metotlar**	**Temas açı metotları**
Asılı damla yöntemi	Kabarcık basıncı	Sessile damla
Wilhelmy plate	Damla hacmi/ağırlığı	Wilhelmy
Ring/Du-Noüy	Falling curtain	Washburn
Dönen damla		Üstten görünüm mesafesi
Sessile damla		

Tablo 1-6. Yüzey enerjisi ölçmede genel olarak kullanılan test sıvıları

Test sıvıları	**Kaynaklar**
Su	[112,120,148-161,170-172]
Metilenli iyot	[112,120,148-150,152-155,157,158,160,161]
Tiyodiglikol	[149]
Etilen glikol	[120,149-151,155,156,158,160,172]
Formamid	[120,151,159]
Propilen glikol	[120,151]
Gliserol	[120,156,159,172]
2-etanolamin	[156,159]
Heksadekan	[112,159]
Dimetil sülfoksit	[120,172]
1,2,6-Dihidroksiheksan	[120]
Trikresil fosfat	[120]
1-Bromonaftalen	[120]

Birçok araştırmacı, sıvıların literatürde belirtilen değerini kullanırken [112,120,148-157,159] diğer araştırmacılar laboratuvarda sıvının yüzey gerilimini ölçtükten sonra katı malzemenin yüzey enerjisini hesaplamaktadır [112,113,120,164,171]. Hesaplamada kullanılan formüllerdeki farklılıklar (OW, Fowkes, Zisman, vb.) ve test sıvılarındaki değişiklikler (su, etilalkol, vb.) aynı malzemeler için farklı yüzey enerjileri hesaplanmasına neden olmaktadır [120,172]. Sıvıların katı yüzeyler üzerinde oluşturduğu temas açılarının ölçülmesiyle yüzey enerjisi hesaplamanın temelleri Young ve Dupré tarafından atılmıştır [173,174]. Bir sıvının ideal bir katı yüzey üzerindeki temas açısı, üç ara yüzey gerilimi altındaki dengesi ile tanımlanır. Young-Dupré'ye göre bu ara yüzeyler (fazlar) Denklem (1.5)'de gösterilen eşitlikle ifade edilir:

$$\gamma_{KG} = \gamma_{KS} + \gamma_{SG} \cos\theta \tag{1.5}$$

Bu eşitlikte, γ_{KG} katı-gaz ara yüzey enerjisi, γ_{KS} katı-sıvı ara yüzey enerjisi, γ_{SG} sıvı-gaz ara yüzey enerjisi ve θ ise sıvı-gaz ara yüzü ve katı-sıvı ara yüzüne teğet çizgiler arasında kalan temas açısını temsil etmektedir (Şekil 1-41). Temas açısının teorik olarak açıklanmasındaki yöntemlerin çoğu, bu üç fazın termodinamik dengede olduğunu kabul eder. Bu denge hali, 1907 yılında Antonow tarafından Denklem (1.6)'de gösterildiği şekilde açıklanmış ve Antonow kuralı olarak kaynaklara geçmiştir [175].

$$\gamma_{SG} = \gamma_{KG} + \gamma_{KS} \tag{1.6}$$

Denklem (1.6), Good-Girifalco tarafından Denklem (1.7) geliştirilmiştir.

$$\gamma_{SL} = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - 2\Phi_{SL}\sqrt{\gamma_{SV}\gamma_{LV}} \tag{1.7}$$

Denklem (1.7), Denklem (1.5)'le birleştirildiğinde, Denklem (1.8) elde edilir.

$$\gamma_{LV}(1 + cos\theta) = 2\Phi_{SL}\sqrt{\gamma_{SV}\gamma_{LV}} \tag{1.8}$$

Trigonometri kullanılarak, formüldeki γ_{SV}, Denklem (1.9) ile çözülür.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LV}\frac{cos^4\frac{\theta}{2}}{{\Phi_{SL}}^2} \tag{1.9}$$

Deneyde kullanılan test sıvısının parametre değeri, $\Phi_{SL}\Phi_{SL}$ =1, γ_{SV} için alt sınır değeri belirler. Yani ölçülen malzemenin yüzey enerjisi değeri, bu alt sınırdan aşağı olamaz. Birden fazla test sıvısı kullanılarak, en yüksek alt sınırı tayin eden sıvıyı bulmak daha doğru bir yüzey enerjisi hesaplanmasına yardımcı olacaktır. Yöntemin, Denklem (1.6) ve (1.7)'de ifade edildiği gibi, Antonow kuralına uygun olması için Denklem (1.10) eşitliğine ihtiyaç vardır.

$${\Phi_{SL}}^2 \leq cos^2\frac{\theta}{2} \tag{1.10}$$

Bu eşitlikte ${\Phi_{SL}}^2$, α katsayısının <1 olmak şartıyla Denklem (1.11) ile hesaplanır.

$${\Phi_{SL}}^2 = \alpha cos^2\frac{\theta}{2} \tag{1.11}$$

Denklem (1.8), Denklem (1.10) ve (1.11)'deki eşitlikler dikkate alınarak, yüzey enerjisini hesaplamak için Denklem (1.12) formülü yazılır.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LV} \frac{cos^2\frac{\theta}{2}}{\alpha} \quad (1.12)$$

Denklem (1.12)'deki α değerinin, Denklem (1.11)'da ifade edilen denklemle uyumlu olabilmesi için, AMF metodu olarak açıklanan Denklem (1.13)'deki formülün kullanılmasını gerekmektedir [112].

$$1 - \alpha = \frac{1}{2cos^2\frac{\theta}{2}}\left[\frac{\Delta\gamma_{LV}}{\gamma_{LV}}\left(2 + cos^2\frac{\theta}{2}\right) + sin\theta\Delta\theta\right] \quad (1.13)$$

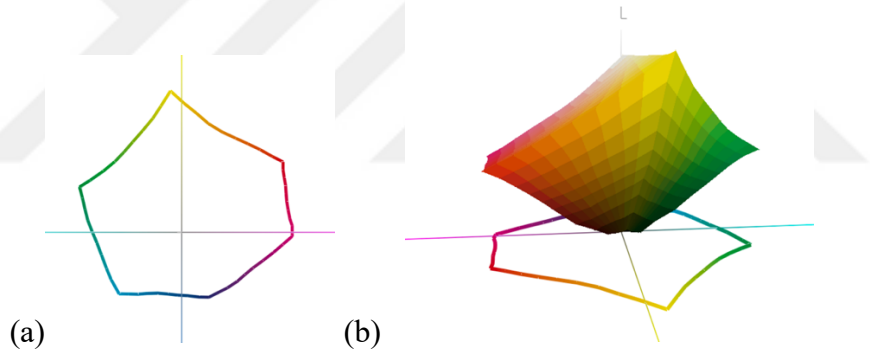
Bu araştırmada, kâğıt yüzey enerjilerinin hesaplanmasında yaygın olarak kullanılan OW ve AMF metotları kullanılmıştır.

1.4.4. Mürekkep Densitesi

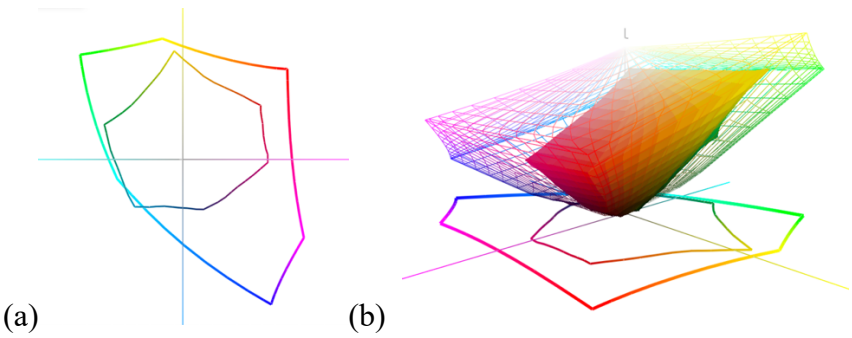
Mürekkep densitesi, baskıda yaygın olarak kullanılan, rengin yoğunluğu, koyuluk veya miktarı hakkında bilgi veren, densitometre ile ölçülen bir terimdir. Baskı işlerinde rengin yoğunluğu, baskı mürekkebindeki pigmentlerin baskı işlemi sırasında kâğıt üzerinde biriken ışığı durdurma özelliğinden kaynaklanır. Densitometreler, baskı sürecinin her adımında renk kontrolüne yardımcı olmak için grafik endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Densitometrede ışık, basılı yüzey üzerine yansıtılır ve densitometre içindeki mercek, mürekkep katmanından gelen ışık ışınlarını yakalar ve bir fotodiyoda gönderir. Fotodiyoda çarpan ışık, elektrik enerjisine dönüştürülür. Elektronik bu akımı bir referans değerle karşılaştırarak densite değerini bildirir. Densitometrik değerler göreceli ölçümlerdir. Aynı ölçüm koşullarına rağmen, farklı cihazlardan elde edilen değerler farklı olabilmektedir. Bunun nedeni, filtrelerin spektral saydamlığı (eskime vb.), ışık kaynaklarının spektral dağılımı, kullanılan fotodiyot, ölçüm geometrisi veya kullanım ve kalibrasyon kaynaklı olabilir. Düzgün mürekkep transferi, en iyi densite, görüntü detayı ve daha parlak bir görünüm elde etmek için yüzeyi düzgün ve kaplanmış kağıtların kullanımı önemlidir [24]. Matbaacıların her zaman en önemli hedeflerinden biri, en az mürekkep kullanarak en iyi baskı kalitesini elde etmektir [24]. Mürekkep gereksinimi, her bir kâğıt yüzeyi için ideal baskı densitesine ulaşmak için gerekli olan mürekkep miktarı olarak tanımlanır. Mürekkep miktarı ya da mürekkep film kalınlığındaki değişim, mürekkebin densitesini etkiler. Mürekkebin kâğıt yüzeyi üzerindeki davranışı, genellikle kâğıt yüzeyinin pürüzlülüğüne ve geçirgenliğine bağlıdır [24].

1.4.5. Renk Evreni Analizi

Renk evreni, bir baskı makinesi tarafından üretilebilen belirli renk aralığı olarak tanımlanmaktadır. Renkleri tanımlamak, karşılaştırmak, dönüştürmek ve düzenlemek için XYZ, CIE L*a*b* (CIE LAB), LCH, Yxy, Luv ve birçok 2 ve 3 boyutlu (2D ve 3D) renk evreni (renk uzayı) mevcuttur. Baskı makinesinin ürettiği renkleri tanımlanmak ve renk evren hacimlerinin çeşitli yazılımlar aracılığıyla 3D olarak çizmek, bize kenarları olan bir hacim gösterir (Şekil 1-42) ve renk evrenler arası karşılaştırma da sayısal bir hacim değeri sağlar. Bu sayede, baskı makinesinin renkleri ne kadar doygun ve ne kadar net ve parlak işleyebileceğini hızlı bir şekilde görülebilir. Renk evrenlerini üst üste konumlandırıldığında (Şekil 1-43), baskı sistemleri farklı kâğıt türleri veya mürekkep setleri arasındaki farkları tespit edebiliriz. Bu görselleştirme araçlarıyla karşılaştırma dışında, iş akışında, sorunlu mürekkepleri, kağıtları, cihazları, profilleri, uygulamaları ve benzerlerini metodik olarak incelemek de mümkündür.



Şekil 1-42. Genel bir CMYK renk evreni (a) 2D - iki boyutlu (b) 3D - üç boyutlu



Şekil 1-43. İki farklı renk evreninin karşılaştırılması (a) 2D, (b) 3D

Elektrofotografi baskı sisteminde, tonerin tamamen kâğıt içine nüfuz etmeyerek sadece kısmen bağlanıyor olması, benzer şekilde formüle edilerek kuşelenmiş kâğıtlar üzerinde

renk evren hacimlerinin hemen hemen aynı oranda hesaplanacağını düşündürmektedir. Toner parçacıklarının kâğıt gibi baskıaltı malzemelerine iyi şekilde yapışması için toner formülasyonunda genellikle PVC gibi bir plastik reçine kullanılmaktadır. Bu plastik malzeme, camlaşma sıcaklığının üzerinde bir sıcaklıkta ısıtılarak erime işlemine tabi tutulur ve tonerlerin hem birbirine hem de kâğıt yüzeyine bağlanması sağlanır. Daha önceki çalışmalarda, tonerin kâğıt üzerine bağlanmasının kâğıdın ıslatılabilirlik özelliğinden bağımsız ve yüzey pürüzlülüğüne uyumlu bir şekilde gerçekleştiği açıklanmıştır [178]. Islatılabilirlik, yüzey pürüzlülüğü ve yüzey kimyasının bir fonksiyonudur ve baskı sırasında mürekkebin yayılma ve yerleşme davranışını etkileyerek, tonerin yapışmasını etkileyebilmektedir. Ancak bazı yayınlarda, elektrofotografi baskı sisteminde, yapışma ve fusing kalitesi, sadece toner ve fusing işlemine bağlı olmadığı, aynı zamanda kâğıdın yapısına da bağlı olduğu; tonerin bu gözenekli yapı sayesinde kâğıda kısmen nüfuz ettiği de belirtilmiştir [97,176].

1.4.6. Görüntü, Nokta ve Metin Analizleri

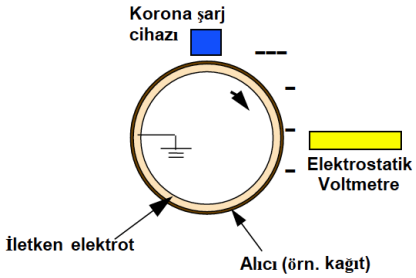
Genel olarak yüksek baskı kalitesi, çoğu baskı sisteminde doğru renk reprodüksiyonu ve densitesi ile eş anlamlıdır, ancak kalite algısını etkileyen özellikler sadece bunlar değildir [177]. Çizgi kalitesi (örn. düzensizlik), çizgi genişliği, metin kalitesi/keskinliği, bitişiklik (örn. renkler arası taşma) mikro ve makro tekdüzelik (örn. grenlilik ve beneklenme (mottle) veya mürekkep birleşmesi), arka plan, bantlama ve çiziklenme gibi problemlerin yanı sıra nokta alanı, dairesellik ve çevre de dahil olmak üzere genellikle ihmal edilen başka parametrelerde vardır [110,177]. Daha önce yapılan çalışmalarda, erimiş tonerin yüzey pürüzlülüğünü takip ettiğini ve yüzeyin frekansına göre yerleştiğini göstermiştir [178]. Hem sürtünme katsayısı hem de baskıda mottle denilen problem kâğıt yüzeyinin pürüzlülüğüyle alakalıdır [178]. Mottle problemi için önemli olan yüzey pürüzlülüğünü, düşük açılı ışık altında yüzeyin görüntü analiziyle ölçülürken [110], mottle problemi optik renk densitesi ve kuşe yüzeyinin homojenliğinin/düzgünlüğünün ölçümüyle tayin edilmektedir [179]. Mottle olarak da bilinen beneklenme, temel olarak densite değerindeki değişimleri ölçmektedir. Grenlilik ise, ISO 13660 göre, görüntü içindeki densite değerlerinin standart sapmasını ölçmektedir. Her iki ölçümde de 0'a yakın sayılar yüksek kaliteli mürekkep tabakasını, 100'e yakın sayılar ise çok kötü kaliteyi ifade etmektedir [180].

Elektrofotografi baskı tekniğinin metin kalitesi incelendiğinde, harflerin etrafında küçük noktacıklar görülür ve bu kuru toner elektrofotografi baskı tekniğinin tipik bir özelliğidir. Bu özellik, baskıyı gerçekleştirmek için toner parçacıklarının pozitif ya da negatif elektrikle yüklenmesi gerekliliğinden kaynaklanmaktadır [181]. Kuru toner formülasyonları, tipik olarak stiren-akrilat kopolimer termoplastik reçineler olan şarj kontrol maddesi (CCA) içinde dağıtılmış renklendiriciler (CMYK pigmentleri) içerir [182]. CCA, toner partiküllerini foto iletken tambur üzerindeki görüntü alanına yönlendirmek için gerekli elektrostatik yükü taşır ve yönetir. Ya negatif ya da pozitif yük taşırlar, ancak tamamen tek tip değildirler. Bu da bazı toner parçacıklarının baskı sırasında diğerlerinden daha az yük tutmasına neden olur [182]. Daha az yüklü parçacıklar daha yavaş aktarılırken ve bir metnin, noktanın, çizginin veya görüntünün kenarına yerleşerek kenar pürüzlülüğüne neden olur [182]. Alternatif bir hipoteze göre, aynı elektriksel yüke sahip toner parçacıkları arasında Coulomb Yasası ile açıklanan bir itme kuvveti oluşmaktadır [183]. Bu itme kuvveti, bazı toner parçacıklarının ana toner kütlesinden ayrılmasına neden olmakta ve baskıaltı malzeme üzerinde arka plan olarak adlandırılan, kâğıdın boş alanlarında gözlemlenebilen küçük noktacıklardan oluşan görüntüleri oluşturmaktadır. Arka plan bazen satellite (uydu) olarak da adlandırılır; ancak bu iki terim ve görüntü kalitesi üzerindeki etkileri farklıdır [177]. Uydular basılı öğenin (metin, görüntü) yakınına düşerken, arka plan tipik olarak EP baskıda üretilen öğeden daha uzaktaki yabancı işaretler olarak kabul edilir [97,179].

1.4.7. Dielektrik Gevşeme Analizi

Elektrofotografi baskı sisteminde, transfer sistemi fotoreseptör, toner tabakası, hava boşluğu, alıcı yüzey (kâğıt veya bir transfer bant) ve korona kaynağı tarafından sağlanan bir ön gerilimden (kutuplandırma gerilimi) oluşur. Toner transferinin en üst seviyeye olabilmesi için, alıcı yüzeydeki elektriksel alanın en düşük seviyeye getirilmesi gerekir ki bu da yalıtkanlık (dielektrik) gevşemesi denilen gecikme ile kontrol edilir. Dielektrik gevşeme terim olarak, bir malzemenin dielektrik sabitindeki anlık gecikmedir. ASTM D4949-89 standardı kâğıtların hacimsel ve yüzeysel özdirencini (iletkenliği) ölçmek için kullanılmaktadır fakat kâğıdın elektrofotografi baskıda göstereceği performansı anlama bakımından aydınlatıcı olmadığı yaygın olarak kabul edilmektedir [184]. Önceki çalışmalarda, elektrostatik yük azalması tekniği adı verilen yeni bir yöntem tanıtılmıştır [185]. Bu yöntem, kâğıdın dielektrik gevşeme davranışının "açık devre" ölçümünü

sağlamaktadır (Şekil 1-44) [184]. Bu yöntemde, gerçek baskıda uygulanan elektriksel yük besleme ve yük taşımasını simüle edilmekle kalmaz, aynı zamanda bilgisayarlı bir tarayıcı kullanarak kâğıt bünyesinde muntazam olmayan bir yapı varsa görüntülenebilir.



Şekil 1-44. Elektrik yük azalması test şematiği

1.5. Kâğıtların Fiziksel, Mekanik ve Optik Özellikleri

Kâğıdın temel özelliklerini anlamak, belirli uygulamalar için doğru kâğıt türünü seçmek, optimum performansı sağlamak ve istenen kalite standartlarını karşılamak için oldukça önemlidir. Kâğıdın ana özelikleri; fiziksel, mekanik, optik ve bariyer olarak dört temel gruba ayrılmaktadır. Genel olarak, kâğıdın bu temel özelliklerini anlamak, bilinçli kararlar almak, ürün kalitesini sağlamak, süreçleri optimize etmek, kâğıt endüstrisinde sürdürülebilirliği teşvik etmek ve çevresel etkiler açısından önemlidir. Farklı uygulamalar için en uygun kâğıt seçilerek performansın, maliyet etkinliğinin ve müşteri memnuniyetinin artmasına sağlanabilir. Örneğin, ambalajlama için kullanılacak kâğıtlarda, paketteki ürünü korumak için yüksek yırtılma direnci ve bariyer özellikleri gerekebilirken, baskı uygulamalarında kullanılacak kâğıtlar için parlaklık ve basılabilirliğe öncelik verilebilir. Kâğıdın yüzey ve optik özellikleri, basılı metin ve görüntülerin okunabilirliğini ve görsel çekiciliğini etkiler. Bu özelliklerin anlaşılması, kâğıdın belirli bir uygulama için istenen kalite standartlarını karşılamasını ve üretim süreçlerin optimize edilmesini sağlar. Örneğin, mürekkep emilimini ve kuruma süresini anlamak, optimum baskı sonuçları için uygun baskı tekniklerinin ve mürekkep formülasyonlarının seçilmesine yardımcı olur. Kâğıt özellikleri, kâğıt üretiminin ve kullanımının çevresel etkilerinin değerlendirilmesinde de rol oynar. Örneğin, nem direnci gibi bariyer özellikleri veya üretimde sentetik olmayan doğal ürünlerin kullanılmış olması kâğıt bazlı ambalajların geri dönüştürülebilirliğini veya kompostlanabilirliğini belirleyebilir. Bu özelliklerin anlaşılması, sürdürülebilir kâğıt ürünlerinin ve geri dönüşüm süreçlerinin geliştirilmesine yardımcı olur.

1.5.1. Kâğıtların Fiziksel Özellikleri

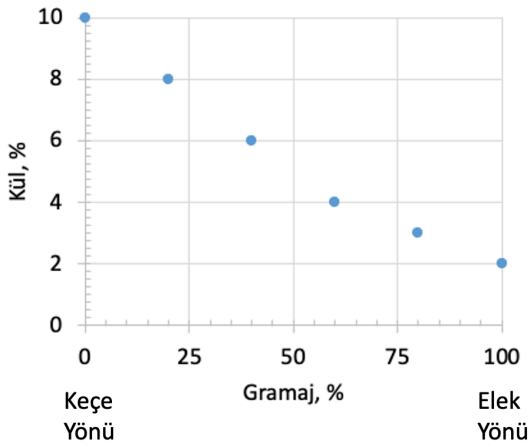
Kâğıdın fiziksel özelikleri arasında gramaj, kalınlık, pürüzlülük, yüzey topografisi ve yüzey enerjisi gibi özellikler bulunmaktadır. Kâğıt üretimi ya da kuşeleme işlemlerinde yapılan herhangi bir değişiklik, fiziksel özelliklerin de değişmesine neden olmaktadır. Gramaj, kâğıdın birim alan ağırlığını tanımlamaktadır. Kâğıt üreticisi ham kâğıdın gramajını öncelikle kâğıt makinesine yüklenen stok miktarına göre kontrol eder. Kâğıt veya kuşeleme formülüne gibi herhangi bir ek işlem ve malzeme, nihayetinde temel ağırlığa katkıda bulunacaktır. Kâğıdın gramajını etkileyen bir diğer özellik de nem içeriğidir. Bu nedenle, gramaj ölçümlerinin standart bağıl nem ve sıcaklık koşullarında dengede olan numuneler üzerinde yapılması oldukça önemlidir. Kâğıt ağırlığı metrekare başına gram (g/m^2) cinsinden belirtilir. Üretim sürecindeki toleranslar göz önüne alındığında, genellikle ±%5 gibi bir sapma payı bulunabilir.

Kalınlık, kâğıtlar için her zaman belirtilen bir başka özelliktir. Belirli koşullar altında kâğıt ve kartonun iki ana yüzeyi arasındaki dik mesafe olarak tanımlanır. Kalınlık, genellikle mikron (μm) cinsinden ölçülen bir özelliktir. Gramaj özelliği, kâğıt kalınlığını etkileyen faktörlerden biridir [186]. Kalınlığın homojenliği de büyük önem taşımaktadır. Örneğin, baskı kağıtlarının baskı makinesinde iyi performans göstermesi için iyi bir kalınlık homojenliği gerekir. Kâğıdın kalınlığında üretim süreci ve diğer faktörlerden kaynaklanan farklılıklar olabilir, ancak bu fark genellikle ±%10 sınırları içindedir. Nem içeriği de kalınlığı etkileyebilir, bu nedenle ölçümlerinin standart bağıl nem ve sıcaklık koşullarında yapılması gerekir.

Kâğıt yönü, fiziksel özelliklerden bir diğeridir ve kâğıt liflerinin üretim sürecine veya kâğıt makinesinin akışına göre nasıl hizalandığını ifade eder. İki temel kâğıt yönü türü vardır: makine yönü (MD) ve çapraz makine yönü (CD). Su yönü olarak da ifade edilen MD yönü, kâğıt makinesinin hareketine paralel olarak üretim sırasında kâğıt liflerinin hizalanmasını ifade eder. Kâğıt ruloları açısından MD, rulonun uzunluğu boyunca uzanır. CD, makine yönüne diktir ve kâğıt rulosunun genişliği boyunca uzanır. Kâğıt yönünün anlaşılması, mukavemet ve boyutsal kararlılık, katlama ve pilyaj, baskı ve kuşeleme çeşitli uygulamalarda kâğıdın özellikleri ve performansı üzerinde etkiye sahip olduğu için önemlidir. Kâğıt genellikle CD yönüne kıyasla MD yönünde daha fazla mukavemet ve boyutsal kararlılık göstermektedir. MD yönünde hizalanan daha uzun lifler, daha yüksek

gerilme mukavemeti ve yırtılma direncine katkıda bulunur. Kâğıdın yönü, yüksek gerilim veya stres içeren ambalajlama veya baskı işlemleri gibi mukavemet ve stabilite gerektiren uygulamalar için çok önemlidir. Kâğıt, makine yönünde katlandığında veya buruşturulduğunda, çapraz makine yönüne göre farklı davranır. Daha kısa lifler nedeniyle, kağıtlar CD yönünde daha düzgün ve kolay katlanma eğilimindedir. Tersine, MD yönü boyunca katlama çatlaklara, yırtıklara veya muntazam olmayan katlamalara yol açabilir. Kâğıt yönlülüğünü anlamak, özellikle ciltleme veya broşür üretimi gibi uygulamalarda istenen katlama ve pilyaj sonuçlarını elde etmede büyük önem taşır. Kâğıt yönlülüğü basılabilirliği ve kuşelerin uygulanmasını etkileyebilir. Örneğin, baskının MD yönünde yapılması, baskı sırasında kâğıdın kıvrılma veya kırışma riski en aza indirdiği ve renklerin doğru bir şekilde üst üste oturmasını sağladığı için baskıda genellikle MD yönünün baskı yönüne paralel olması tercih edilir. Ciltleme veya karton üretimi gibi kâğıt performansının kâğıt yönünden etkilendiği uygulamalarda da kâğıt yönünün bilinmesi oldukça önemlidir.

İki taraflılık, kâğıdın kâğıt yapım sürecinden kaynaklanan, keçe ve elek yönü olarak ifade edilen iki yüzeyini tanımlamak için kullanılan bir terimdir. Kâğıdın keçe tarafı, kâğıt yapımı sırasında liflerin taşındığı keçe ile temas eden tarafı ifade eder. Keçe, ıslak kâğıt tabakasının kâğıt makinesinin elek bölümünden pres bölümüne aktarmak için kullanılan bir kumaş bant veya konveyördür. Keçe tarafı genellikle elek tarafına kıyasla daha pürüzsüz ve düzgün bir yüzeye, daha iyi basılabilirlik ve görünüme sahip taraf olarak kabul edilir. Kâğıdın elek tarafı, kâğıt yapım süreci sırasında elek ile doğrudan temas eden tarafı ifade eder. Elek, kâğıt ağını oluşturmak için kâğıt liflerinin biriktirildiği ilk şekillendirme yüzeyidir. Eleğin yüzeyi, genellikle biraz daha pürüzlü bir yüzey dokusuna sahip olduğu için, elekten kaynaklanan daha belirgin bir doku ve keçe tarafına kıyasla biraz daha düşük basılabilirlik sergileyebilir. Şekil 1-45, kâğıt oluşumu sırasında elek yönü tarafında nispeten daha düşük dolgu maddesi konsantrasyonu olduğunu göstermektedir [186]. Tabaka boyunca keçe tarafı olarak adlandırılan diğer tarafa doğru ilerledikçe, dolgu maddesi içeriği artar ve haliyle kâğıdın diğer özellikleri etkiler. Örneğin, kâğıdın keçe ve elek yönündeki parlaklık ve pürüzlülük değerleri genellikle farklıdır.



Şekil 1-45. Örnek bir kâğıdın kalınlığı boyunca kül dağılımı

Yüzey özelliği, kâğıdın dış yüzey yapısını ele alan bir diğer fiziksel özelliktir. Kâğıdın pürüzsüz veya pürüzlü bir dokuya sahip olduğunu belirtmek için kullanılır, bu da yüzey düzensizliklerinin az veya fazla olduğu ifade eder.

1.5.2. Kâğıtların Optik Özellikleri

Aydınlık, opaklık, parlaklık, renk, beyazlık, CIE LAB, OBA ve sarılık değerleri kâğıdın en bilinen optik özellikleridir. Kâğıt yapımı sırasında, liflerinin ağartılmasının yansıtma özelliği öncelikle 400-500 nm aralığındaki kısa dalga boylarında gerçekleştiği için, kâğıt ağartma işlemi, aydınlık özelliğiyle takip edilmektedir. TAPPI T452 metoduyla tespit edilen aydınlık, beyaz, beyaza yakın ve doğal renkli kâğıtların 457 nm'de yansımasının belirlenmesi için kullanılmaktadır. Tablo 1-7'de aydınlık ölçümlerindeki küçük yanlışlıkların kâğıt üreticisi için ne kadar maliyetli olduğu gösterilmektedir.

Tablo 1-7. Kâğıt üretiminde aydınlık değerindeki hatalardan kaynaklı maliyetler

Aydınlık aralığı	2-birimlik parlaklık hatasının yıllık maliyeti*
70	$45,600
80	$125,600
85	$285,000
90	$1,255,000

** Varsayılan 500 ton/gün ağartılmış kâğıt hamuru üretimi*

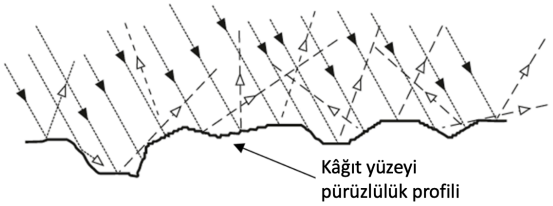
Aydınlık değeri, sadece mavi bölgedeki yansıtıcılığı dikkate aldığı için beyazlık ölçüsünü tanımlamada yeterli değildir. Görünür spektrumun sadece üçte birine odaklanan bu yöntem nedeniyle, görsel olarak birbirine benzemeyen iki kâğıt aynı aydınlık değerine sahip olabilir. Bu nedenle, görünür spektrumun tümünü dahil eden CIE LAB olarak

bilinen üç rakamlı kolorimetrik ölçüm, baskıaltı malzemelerin karşılaştırılmasında daha net bilgi sağlar [187]. CIE LAB değerleri ve Denklem (1.14) kullanılarak, delta E (ΔE) değeri hesaplanarak numuneler arasında gözle görülebilir bir fark olup olmadığı sayısal olarak tespit edilebilir [188].

$$\Delta E = \sqrt{(L_2 - L_1)^2 + (a_2 - a_1)^2 + (b_2 - b_1)^2} \qquad (1.14)$$

0 ila 2 ΔE aralığındaki renk farkının normalde görünmez bir fark olduğu ve aynı renk olarak kabul edilebileceği bildirilmiştir. 2'nin üzerindeki ΔE değerleri ise çoğunluk tarafından fark edilebilen renk farklılıkları olarak kabul edilmektedir. OBA katkı malzemeleri, kâğıtların aydınlık ve beyazlık değerleri üzerinde etkisi olan bir malzemedir. OBA, UV spektrumun 350-360 nm bölgesinden emdiği ışığı, görünür spektrumun mavi bölümünde 440-500 nm dalga boyunda yeniden yayar ve kâğıtların daha beyaz ve aydınlık görünmesini sağlar [189]. OBA katkı maddelerinin kullanımı, basılı ürünleri son kullanıcı için görsel olarak daha çekici hale getirse de, rengi matbaada doğru bir şekilde basmaya çalışanlar için zorluklar çıkarabilmektedir [190]. Bu nedenle, kâğıtların OBA değerini raporlamak önemlidir.

Kâğıt aydınlık hissi, açıklık (L*) değerinden de etkilenir [191]. Daha pürüzsüz, aydınlık ve açıklık değerine sahip kağıtların, aynı mürekkep seti kullanıldığında daha geniş bir renk evren hacmi ürettiği bilinmektedir [192]. Pürüzlülüğün azaltılması, genellikle hem kâğıt hem de baskı için yüksek parlaklık sağlamaktadır. Yüzeydeki pürüzlülük farklılıkları az olduğunda kâğıtlar yüksek parlaklık gösterirken, geniş bir dağılım halinde ışığın dağınık yansımasına neden olacağından parlaklığı azaltır (Şekil 1-46). Kuşe kağıttaki mikro pürüzlülük, kuşe olmayan kâğıda göre daha küçüktür.



Şekil 1-46. Pürüzlülüğün kâğıt parlaklığı üzerindeki şematik etkisi

Opaklık, kâğıdın şeffaf olmama derecesi olarak tanımlanmaktadır. Bir malzemenin opaklığı, bir metnin okunmasının alttaki bir sayfadaki metin tarafından bozulmasını önleme yeteneğinin bir ölçüsü olarak da tanımlanmaktadır. Gramaj arttığında opaklık da

artar. Kâğıdın kabul edilebilir olması için, genel olarak opaklığının %80'den yüksek olması beklenir [105]. Opaklık TiO_2 pigmenti ile geliştirilirken, kil, kalsiyum karbonat ve talk gibi pigmentler parlaklığı geliştirir. Opaklık düşük gramajlı ürünler için önemlidir. Baskı kağıtları için yüksek opaklık beklenirken, pergamin kâğıdı denilen kâğıtların neredeyse şeffaf olması beklenir.

İnsan beyni, yüzeyde bir parıltı, yüzeyin yapısında bir parlaklık veya yüzeyde bir ışığın doğrudan yansımasını gösteren parlak ışıklar varsa bir malzemenin parlak olduğunu düşünür. Ancak parlaklık, kolayca ölçülemeyen çok boyutlu bir olgudur. Bir kâğıdın parlaklığı, kâğıdın yüzeyinden dar bir koni içinde geliş açısına eşit bir açıyla (speküler açı) yansıyan ışık miktarının ölçülmesiyle değerlendirilir. Ölçümler yaygın olarak geliş ışını ile geliş noktasından geçen normal arasında 75°'lik bir açı ile ve buna karşılık gelen 75°'lik speküler açıda ölçüm ile yapılır. Çok parlak kağıtlar için daha küçük bir geliş açısıyla ölçüm yapılması önerilir. Çok parlak kağıtlar 20° olarak ölçülürken, baskı parlaklığı açısı 60°'dir.

1.5.3. Kâğıtların Mekanik Özellikleri

Kâğıtların mekanik özellikleri patlama, yırtılma, çekme direnci, gerilim enerjisi absorpsiyonu ve sürtünme katsayısı gibi özellikleri içermektedir. Patlama testi, kâğıdı yırtmak için gereken maksimum hidrostatik basıncı tespit eder ve TAPPI T403 standardına göre kâğıdın hem elek hem de keçe tarafına uygulanır. Yırtılma testi, kâğıt çanta, duvar kâğıtları, çocuk kitapları, harita gibi ürünler için oldukça önemlidir ve yırtılma işlemi başlatılmış birden fazla kâğıdın tamamen yırtılması için gereken kuvveti tespit etmek için kullanılmaktadır. TAPPI T414 metoduna göre deneyler kâğıdın hem su yönü (MD, makine doğrultusu) hem de su yönünün tersi (CD, makine doğrultusunun tersi) istikamette uygulanır. Yırtılma testi; kâğıdın içyapısı, üretimde kullanılan liflerin uzunluğu, liflerin birbirine olan bağlanma kuvveti, lif dövme ve inceltme işlemleri hakkında fikir vermektedir. Gerilme dayanımı olarak da adlandırılan çekme direnci testi, kâğıdın gerilim altında kopmaya karşı gösterdiği dirençtir. TAPPI T494 metoduna göre, belirli bir genişlik (2 cm) ve uzunluğa (15 cm) sahip kâğıt şeridi test makinesinin tutacakları arasına yerleştirilir ve belirli bir yük oranında kuvvet uygulanarak kopana kadar esnetilir. Çekme direnci, numunenin kopmadan önce dayanabileceği en yüksek kuvvet olarak tanımlanır. Kâğıt yapımı sırasında liflerinin çoğu makine yönünde

hizalandığı için, çekme direnci genel olarak MD yönünde her zaman CD yönünden daha yüksektir [186]. Gerilim enerjisi absorpsiyonu (TEA), kuşelenmiş kâğıdın yüzey mukavemeti ile kuşe tabakasındaki kopma enerjisi arasında ilişkiyi göstermektedir [193]. Kâğıtların baskı, kalenderleme ya da katlama, pilyaj gibi çeşitli baskı sonrası işlemleri sırasında uygulanan çekme, basınç gibi yüklere ve deformasyonlara karşı yırtılma ya da kopma olmadan dayanabilmesi kritik öneme sahip bir konudur. Esneme özelliği, yüksek baskı hızına sahip makinelerde kâğıt bobinlerinin çekme gerilimine dayanma kabiliyetinin bir göstergesidir [194]. Sürtünme katsayısı, TAPPI T549 standardına göre, kâğıdın yatay bir düzlemde kendi üzerinde kayma yöntemiyle bulunur. Kâğıdın baskı sırasında makineye ilk girişinin, tabaka beslemesinin, doğru bir şekilde yapılabilmesi ve makine içinde taşınması sırasında çıkabilecek sorunlardan kaçınmak için, sürtünme katsayısının (COF) bilinmesi ve minimum değerde olması tavsiye edilmektedir. Araştırmalar, kâğıt ürünlerinin genel mekanik özelliklerinin indentasyon, dinamik mekanik analiz ve çekme direnci dayanımı testi gibi geleneksel mekanik testlerle değerlendirilebileceğini göstermiştir [195]. Katlama, pilyaj ve ciltleme gibi işlemlerde, MD yönünde çalışmanın kritik öneme sahip olduğu ve bu yöndeki esnekliğin avantaj sağladığı belirtilmiştir [109].

1.6. Kuşelenmiş Kâğıtlarda Yağ Emilim Analizleri

Baskı sırasında mürekkebi kâğıda yerleşme ya da tutunma kabiliyeti çok önemli bir özelliktir. Mürekkebin emilme derecesi, mürekkep ile görüntüyü taşıyan kâğıt arasında oluşturulan kontrasttan dolayı önemlidir [24]. Kâğıt tarafından emilen mürekkep fazlalaştıkça, mürekkep film kalınlığı ve ışığı yansıtma özelliği azalır, dolayısıyla renk ve parlaklık kayıplarına neden olur. Emilimin çok az ya da aşırı olması istenmeyen durumlardır. Aşırı emilimle baskıda arkaya geçme gibi problemler yaşanırken, minimum olması durumunda zayıf transfer, hazne suyuyla etkileşime girme ve baskıda farklılıklar gösterme gibi sıkıntılar görülebilir. Kâğıdın emiciliğinin hızı, kâğıdın fiziksel içeriğine, kalınlığına, dolgu ve katkı maddesi içeriğine, kuşe içeriğine, kalenderleme gibi yüzey işlemlerine ve yoğunluğa bağlıdır [24]. Önceki yayınlarda, kâğıdın emicilik özelliği test edilirken, sadece mürekkep değil, baskı basıncını da dikkate alarak test etmenin önemi vurgulanmıştır [24]. Tablo 1-9'te çeşitli yağ ve gres yağı dayanım test yöntemlerinin özetlenmiştir [196]. Yaygın olarak kullanılan testlerde, yağ içeren özel olarak formüle edilmiş bir mürekkebin kâğıt yüzeyine sürülüp, herhangi bir baskı/ağırlık unsuru

olmadan, belli bir zaman sonra silinip, geride kalan lekenin yoğunluğu mürekkep emiliminin tayininde kullanılmaktadır. Basınç uygulayan testlerde kullanılan ağırlıklar ise baskı makinesi şartlarıyla uyumlu değildir (Tablo 1-9). Matbaacılık alanında kullanılan diğer yağ emilim testleri, Pira yağ emilim testi ve IGT basılabilirlik testi cihazı kullanılarak yapılan testlerdir. Pira test cihazı üzerine silindirine damlatılan parafin, kâğıdın iki kere sıkıştırılmasından sonra silinir. Yağın bıraktığı izin kısa olması, uzun olmasına oranla daha büyük bir emicilik demektedir [24]. Testin dezavantajları arasında, testi görsel olarak değerlendirmenin zor olduğu, kullanılan yağın sıcaklık değişikliklerine hassas olduğu ve sonuçların tekrarlanabilirliğiyle ilgili problemler sayılmıştır [24]. IGT basılabilirlik test cihazı kullanılarak yapılan testlerin, baskı hız ve basınç koşullarına uyması nedeniyle, yağların uygulanmasında daha iyi olduğu belirtilmiştir.

Daha çok Amerika'da yaygın olan NPA kâğıt - mürekkep stabilite testi de ince yağların emiliminin ölçüldüğü bir test yöntemidir. NPA testi, kâğıdın mürekkepten gelen ince yağları emme kabiliyetini, mürekkebin kâğıt üzerindeki baskı yapışkanlığında zamanla meydana gelen değişimi ölçerek bulur. Bu test için kullanılan standart mürekkep, yaklaşık %21 uçucu hidrokarbon yağ içeren ve hızlı yerleşen standart bir cyan ofset mürekkebidir. Baskı işleminden sonra, mürekkep filmindeki yağ kâğıt tarafından emildikçe, mürekkep sertleşir, yapışkanlığı artar ve zamanla kurur. Veriler zamana bağlı toplanarak bir eğri oluşturulur. Eğrinin eğim değeri, mürekkep ve kâğıt kombinasyonunun "yerleşme" hızı olarak rapor edilir. Eğimin değerinin yüksek olması yerleşme hızının o kadar hızlı olduğunu ve sayı ne kadar düşükse yerleşme hızı o kadar yavaş kabul edilir [197]. Genel olarak tavsiye edilen devir sayısı, minimum 4 kabul edilir. Bunun altındaki değerlerde yolma olması muhtemeldir. Tablo 1-8'de farklı kâğıt ve karton kaliteleri için NPA firmasının uzun yıllara dayanan deneyimlerine göre önerilen ideal değerler gösterilmektedir. Yolma anında kuvvet olarak belirtilen değer, yolma meydana gelmeden önce kâğıdın dayanabileceği maksimum kuvvettir (blanket üzerinde yolma).

Tablo 1-8. İdeal NPA emilim test değerleri

	#1 grade	#2 grade	#3 grade	#4 web	#5 web	Kalenderlenmiş
Eğim g/cm/sn	3.0 - 10	3.0 - 10	3.0 - 10	3.0 - 10	3.0 - 10	1.0 - 10
Devir sayısı	4 - 10	4 - 10	4 - 10	4 - 10	4 - 10	3 - 10
Yolma anında kuvvet	700 - 900	700 - 900	700 -900	600 - 800	600 - 800	300 - 500

Eğim değeri minimum değerin altına düşerse, tabaka beslemede ofsetting problemi, zayıf transfer ve hazne suyuyla etkileşime girme baskıda farklılıklar gösterme gibi sıkıntılar görülebilir. Maksimum değerden yüksek eğim değerleri ise, baskıda yolma, arkaya geçme ve mottle denilen beneklenme sorunlarına yol açabilir. Ayrıca, yağ bazlı mürekkebin yerleşmesi yavaşsa (4.0 gm/cm/sn'nin altında) kurutmada da sorunlar ortaya çıkacaktır. Kuşelenmiş yüzey, yağ bazlı mürekkebin yerleşmesinde çok yavaş davrandığı için, baskı sonrasında baskısı bitmiş kâğıtların kesmesi, ciltlenmesi veya katlanması gibi işlemlerde çalışırken çizilme ve sürtünme gibi sorunlar ortaya çıkabilir. Çok hızlı yerleştiği durumlarda ise (10,0 gm/cm/sn'nin üzerinde), yolma gibi sorunlar söz konusu olur [197].

Tablo 1-9. Çeşitli yağ ve gres yağı dayanım test yöntemlerinin özeti

Metot	Test sıvısı	Süre	Sıcaklık	Ağırlık	Sonuç
TAPPI T 559	Hint yağı, tolüen ve heptan içeren çözeltiler	15 sn.	23ºC	Yok	Bozulmanın olmadığı değer
RP2	Tescilli sentetik yağ	24 s.	40ºC	5 g kum	Kareli kâğıt üzerindeki leke yüzdesi
ASTM F119-82	Hayvansal yağ, mineral yağ, bitkisel yağ ve diğer reaktifler	Bozulana kadar	40ºC ya da 60ºC	50 g ağırlık	Numune arızasının/penetrasyonun meydana geldiği zaman
TAPPI T 454	Boyalı terebentin	30 dakikaya kadar	23ºC	5 g kum	Numune arızasının/ penetrasyonun gerçekleştiği zaman
TAPPI T 507	Oleik asit, bitkisel yağ, mineral yağ ve diğer katı/yağlar	4 s.	60ºC	408 g ağırlık	Lekeli noktaların sayısı ve alanı
Yağ asidi testi	Hint yağı, oleik asit ve oktanoik asit içeren çözeltiler	5 dak.	60ºC	Yok	Bozulma/renk değişiminin olmadığı değer

2. PROBLEM TANIMI

Kâğıt ve ambalaj endüstrisindeki araştırmalar, üretimde su kullanımı ve kurutma için gerekli enerji miktarını azaltmaya, birden fazla özelliği bulunan çok boyutlu ürünler üretmeye ve yenilenebilen, biyolojik olarak çözünebilen, sürdürülebilir ve geri dönüştürülebilir malzemelerin geliştirilmesi ve kullanımının arttırılmasına odaklanmıştır [198]. Yenilenemeyen petrol bazlı sentetik bağlayıcılar, kâğıt ve ambalajların özelliklerini geliştirmek için kuşeleme esnasında bağlayıcı madde olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır [199]. Doğada çözünemeyen malzeme olarak sınıflandırılan bu sentetik bağlayıcılar, kâğıt ürünlerinin biyolojik olarak bozunabilirliğini azaltmakta ve geri dönüşebilirliğini daha zor hale getirmektedir [200]. Araştırmalar, kuşeleme alanında sentetik bağlayıcıların doğal biyopolimer lateks bağlayıcılarla değiştirilerek bu problemlerin önüne geçebileceğini öne sürmüştür [201]. Mikron düzeyde liflenmiş selülozlar, peynir altı suyu proteinleri, kitosan, aljinatlar ve nişasta gibi birçok biyolojik olarak doğada bozunabilen ve yenilenebilen polimerler kâğıt kuşeleme malzemesi olarak değerlendirilmiştir [202]. Biyopolimer lateksin kâğıdın bariyer özelliklerini iyileştirdiği, nanoparçacık boyutunda üretilerek pişirme işlemi gerekmeden uygulanabildiği, karbon salınımını azalttığı, kuşelemede daha az su ve enerji kullanımı gerektirdiği, kâğıdın optik, bükülme dayanımı ve katlanabilirlik özelliklerini geliştirdiği laboratuvar ortamında yapılan araştırmalarla ortaya konmuştur [199,203]. Yıllık kapasitesi 100 bin tonun üzerinde olan biyopolimer lateksin, ASTM D6866 standart biyopolimer malzeme içerik test analiziyle de %100'e yakın oranda tarımsal hammadde içerdiği ispatlanmıştır. Biyopolimer lateks bu özelliği sayesinde, üretici firmalara karbon ayak izi değerlerini düşürme imkânı da sağlayabilmektedir. Bu tez çalışmasıyla, biyopolimer lateks ile kuşelenmiş kağıtların kuru toner elektrofotografi dijital baskı sistemi kullanılarak basılabilirlik performansı ve renk üretim özelliklerinin, sentetik lateks ile kuşelenmiş kâğıtlarla karşılaştırılarak analiz edilecektir. Biyopolimer lateks ile kuşelenmiş kâğıtların, fiziksel, mekanik, sıvı emme ve ıslatılabilirlik özellikleri, sentetik bağlayıcılar ile kuşelenmiş kâğıtlarla karşılaştırmalı olarak incelenecektir. Ayrıca, endüstriyel ölçekte bir baskı makinesinde biyopolimer lateks ile kuşelenmiş kâğıtların basılabilirliği, yağ emilimi ve renk reprodüksiyonu özelliklerini açıklayan bir çalışma bulunmamaktadır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kâğıt Laboratuvarında Kullanılan Malzemeler ve Kuşe Hazırlanışı

Bu çalışma, North Carolina State Üniversitesi, Orman Biyomalzemeleri Anabilim Dalı ve Rochester Institute of Technology laboratuvarlarında yapılmıştır. Kuşelerde pigment olarak GCC (*Hydrocarb 90, Omya*) ve kaolin (*Kaobrite 90 No. 2, Thiele Kaolin Company*); bağlayıcı olarak nişasta (*Penford Gum 270, Ingredion*), SB lateks (*Latex CP 620A, Dow Chemical*) ve biyopolimer lateks (biyo) (*Gizli*); katkı malzemeleri olarak dağıtıcı (*Dispex AA 4040 AS, BASF*) ve OBA (*Tinopal CBS-X, BASF*) kullanılmıştır. pH ayarlaması için amonyum hidroksit kullanılmıştır.

Kontrol ve deney grubu kuşe formülleri Tablo 3-1'de gösterilmektedir. Kontrol grubu olarak kullanılan kuşe formülünde SB lateks bağlayıcı kullanılmıştır. Deney grubu olarak kullanılan kuşelerde, biyopolimer lateks bağlayıcı kullanılmıştır. Tamamen SB bağlayıcı içeren formül (Tablo 3-2), doğal biyopolimer lateks kullanılarak %25 (Kuşe 1, Tablo 3-3), %50 (Kuşe 2, Tablo 3-4), %75 (Kuşe 3, Tablo 3-5) ve %100 (Kuşe 4, Tablo 3-6) oranlarında sistematik olarak azaltılarak değiştirilmiştir. Kuşelerin nihai hedef katı oranı %60, pH oranı 8-9 aralığında belirlenmiştir. Baz kâğıt olarak 90 g/m^2 kuşelenmemiş kâğıt (*Strathmore, Mohawk*) kullanılmıştır.

Kuşeler hazırlanırken, nişasta sabit torklu karıştırıcı (*Caframo Lab Solutions*) kullanılarak 1500 rpm'de 90-95°C'de 30 dakika pişirme yoluyla hazırlanmıştır. Yardımcı bağlayıcı olarak kullanılan pişirilmiş nişasta, kuşe formüllerine oda sıcaklığına getirildikten sonra ilave edilmiştir. %60 hedef katı oranı içeren kuşe formülasyonları için tablolarda belirtilen su miktarları hazırlanmıştır. Daha sonra %0,18 oranında dağıtıcı madde eklenmiş ve pH seviyesi 8-9 aralığına getirilmiştir. Tüm kuşe bileşenlerine, %35,84 kil ve %53,76 kalsiyum karbonat kili katılarak 20 dakika boyunca yüksek devirde karıştırılmıştır. Sonrasında, %1,79 pişmiş nişasta ve değişen miktarlarda SB lateks ve biyopolimer lateks ilaveleri yapılmıştır. Son olarak %1,25 OBA eklenerek 1500 rpm'de sabit torklu karıştırıcı ile sürekli karıştırma altında eklenmiştir.

Kuşelerin katı oranları, katı analiz cihazıyla (*Sartorius solid analyzer*) ölçülmüştür. Kuşe ağırlığı olan 15 g/m^2'ye ulaşmak için Mayer kaplama çubuğu No: 0 kullanılarak kuşeler

baz kâğıt üzerine kullanılmıştır. Her bir kuşeleme uygulamasının ardından, kuşelenmiş kâğıt 105 °C'de 1 dakika süreyle kurutulmuştur. Kuşeleme işleminden sonra 100 °C sıcaklıkta 500 pli kalenderleme işlemi uygulanmıştır. Kuşelenmiş kâğıt daha sonra 24 saat 23 °C ve %50 bağıl nemde şartlandırılmıştır.

Tablo 3-1. Kuşe formülünde kullanılan malzemeler ve oranları

Kuşe içeriği		**Kontrol (part)**	**Kuşe 1 (part)**	**Kuşe 2 (part)**	**Kuşe 3 (part)**	**Kuşe 4 (part)**
Pigmentler	GCC	60	60	60	60	60
	Kaolin	40	40	40	40	40
	Nişasta	2	2	2	2	2
Bağlayıcılar	**SB lateks**	**8**	**6**	**4**	**2**	**0**
	Biyopolimer lateks	**0**	**2**	**4**	**6**	**8**
Katkı	Dağıtıcı	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Malzemeleri	OBA	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4

Tablo 3-2. Kontrol grubu kuşe formülü

%100 SB + %0 Bio	**Formül (Part)**	**Formül oranı (%)**	**Ağırlık (gr)**	**Katı oran (%)**	**Kuşe için gereken ağırlık (gr)**
Kaolin	40	35.84	53.76	98	54.83
GCC	60	53.76	80.65	99	81.46
SB lateks	8	7.17	10.75	54.6	19.69
Nişasta	2	1.79	2.69	30	8.96
Biyopolimer lateks	0	0.00	0.00	30	0.00
Dağıtıcı	0.2	0.18	0.27	100	0.27
OBA	1.4	1.25	1.88	100	1.88
Toplam	111.60	100.00	150.00		167.10

Su miktarı: 82.90 gr

Tablo 3-3. Kuşe 1 formülü: %25 biyopolimer lateks ilavesi

%75 SB + %25 Bio	**Formül (Part)**	**Formül oranı (%)**	**Ağırlık (gr)**	**Katı oran (%)**	**Kuşe için gereken ağırlık (gr)**
Kaolin	40	35.84	53.76	98	54.83
GCC	60	53.76	80.65	99	81.46
SB lateks	6	5.38	8.06	54.6	14.77
Nişasta	2	1.79	2.69	30	8.96
Biyopolimer lateks	2	1.79	2.69	30	8.96
Dağıtıcı	0.2	0.18	0.27	100	0.27
OBA	1.4	1.25	1.88	100	1.88
Toplam	111.60	100.00	150.00		171.13

Su miktarı: 78.87 gr

Tablo 3-4. Kuşe 2 formülü: %50 biyopolimer lateks ilavesi

%50 SB + %50 Bio	Formül (Part)	Formül oranı (%)	Ağırlık (gr)	Katı oran (%)	Kuşe için gereken ağırlık (gr)
Kaolin	40	35.84	53.76	98	54.83
GCC	60	53.76	80.65	99	81.46
SB lateks	4	3.58	5.38	54.6	9.85
Nişasta	2	1.79	2.69	30	8.96
Biyopolimer lateks	4	3.58	5.38	30	17.92
Dağıtıcı	0.2	0.18	0.27	100	0.27
OBA	1.4	1.25	1.88	100	1.88
Toplam	111.60	100.00	150.00		175.17

Su miktarı: 74.83 gr

Tablo 3-5. Kuşe 3 formülü: %75 biyopolimer lateks ilavesi

%25 SB + %75 Bio	Formül (Part)	Formül oranı (%)	Ağırlık (gr)	Katı oran (%)	Kuşe için gereken ağırlık (gr)
Kaolin	40	35.84	53.76	98	54.83
GCC	60	53.76	80.65	99	81.46
SB lateks	2	1.79	2.69	54.6	4.92
Nişasta	2	1.79	2.69	30	8.96
Biyopolimer lateks	6	5.38	8.06	30	26.88
Dağıtıcı	0.2	0.18	0.27	100	0.27
OBA	1.4	1.25	1.88	100	1.88
Toplam	111.60	100.00	150.00		179.21

Su miktarı: 70.79 gr

Tablo 3-6. Kuşe 4 formülü: %100 biyopolimer lateks

%0 SB + %100 Bio	Formül (Part)	Formül oranı (%)	Ağırlık (gr)	Katı oran (%)	Kuşe için gereken ağırlık (gr)
Kaolin	40	35.84	53.76	98	54.83
GCC	60	53.76	80.65	99	81.46
SB lateks	0	0	0	54.6	0
Nişasta	2	1.79	2.69	30	8.96
Biyopolimer lateks	8	7.17	10.75	30	35.84
Dağıtıcı	0.2	0.18	0.27	100	0.27
OBA	1.4	1.25	1.88	100	1.88
Toplam	111.60	100.00	150.00		183.25

Su miktarı: 66.75 gr

3.1.2. Kâğıt Fabrikasında Kullanılan Malzemeler ve Kuşe Hazırlanışı

Bu çalışma, Western Michigan Üniversitesi, Kimya ve Kâğıt Mühendisliği bölümü ve Rochester Institute of Technology laboratuvarlarında hazırlanmıştır. Çalışmada kontrol

grubu kuşede petrol bazlı SB lateks bağlayıcı; deney grubunda ise biyopolimer lateks bağlayıcı kullanılmıştır. Hazırlanan kâğıtların kuşe formül içerikleri Tablo 3-7'de gösterilmektedir. Biyopolimer lateks, yüksek oranda amilopektin içeren, hammaddesi nişasta olan hazırlanmış bir bağlayıcıdır (*>%95 amilopektin, <%5 amiloz*) [204]. Kuşe formülü, 95 g/m^2 gramaja sahip baz kâğıdın her iki yüzeyine de 12 g/m^2 kuşe ağırlığı hedef alınarak 3000 ft/dk. (915 m/dk.) hızda bıçaklı kaplayıcı kullanılarak uygulanmıştır.

Tablo 3-7. Kuşe formülünde kullanılan malzemeler ve oranları

Kuşe içeriği		**Kontrol %100 SB (part)**	**Deney %50 SB + %50 Biyo (part)**
Pigmentler	GCC	60	60
	Kaolin	40	40
Bağlayıcılar	Nişasta	2	2
	SB lateks	**8**	**4**
	Biyopolimer lateks	**0**	**4**
Katkı Malzemeleri	Dağıtıcı	0,2	0,2
	OBA	1,4	1,4

3.2. Yöntem

Kâğıtların fiziksel ve mekanik özellikleri ölçülmeden önce Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI) standartlarından T402'ye göre %50 (±%2) bağıl nem, 23ºC (±1ºC) sıcaklık derecesinde 24 saat şartlandırılmıştır.

3.2.1. Viskozite, Reoloji, Su Tutma ve Kuşe Özelliği Testleri

Kuşelerin düşük kayma hızlarında viskozitelerinin takibi için programlanabilir reometre (*DV-II Ultra, Brookfield*) ve 4 çaplı spindle kullanılmıştır. Hız kontrolü 25 RPM aralıklarla, önce 0'dan 250 RPM'e (maksimum değer) yükseltilmiş, daha sonra 250'den 0 RPM'e düşürülerek viskozite, ısı ve tork değerleri takip edilmiştir. Kuşelerin yüksek kayma hızlarında viskozitelerinin takibi için Hercules® reometre (*Kaltec Scientific*) kullanılmıştır. Ölçüm parametreleri olarak hedef 4000 RPM (kayma hızı 17024 1/saniye), Bob A, rampa süresi 20.4 saniye, spring 100 olarak ayarlanarak viskozite, tork, kayma gerilimi, reogram histerezis alanı, kinematik viskozite ve dengelenme indeksi takip edilmiştir. Su tutma analizi için gravimetrik su tutma ölçer TAPPI T 701 metodu (*Gravimetric water retention meter AA-GWR, Kaltec Scientific*) kullanılarak, 50 kPa hava

basıncında 120 saniye süresinde test edilmiştir. Kuşelerin pH değerini ölçmek için Corning pH metre 430 kullanılmıştır. Kuşelerin katı içerik oranları, Sartorius MA160 MA IR nem analiz cihaz kullanılarak ölçülmüştür.

3.2.2. Gramaj, Yoğunluk ve Özgül Hacim Testleri

Kâğıt üretiminde en önemli özelliklerden biridir. Kâğıt firmaları üretimlerini ton olarak takip etmekte ve alıcının ihtiyacına göre, ürünü ağırlık ya da alan bazında satmaktadır. Kâğıdın ağırlığının metrekare başına gramı demek olan gramaj terimi ifade edilmektedir. Gramaj genellikle hassas bir laboratuvar terazisi kullanılarak ölçülebilir ve alanı santimetre cinsinden bir numunenin ağırlığının gram olarak ölçülür. Ağırlığın alana bölünmesi gramaj değerini verir ve birimi g/m^2'dir. Kâğıt içinde gramaj farklılıkları olduğundan, bu test için küçük bir numune kullanmaktan kaçınılmalıdır. TAPPI T410 standardına göre, an az 500 cm^2 alana sahip 10 adet kâğıt yaprağının ölçülmesi gerekmektedir. Gramaj, Denklem 3.1'te gösterilen denkleme göre hesaplanmıştır.

$$Gramaj\ (g/m^2) = 10000 * [ağırlık\ (gr)\ /(kâğıt\ eni\ (cm) * kâğıt\ boyu\ (cm)] \quad (3.1)$$

Gramajın, kâğıdın kalınlığına bölünmesiyle, yoğunluk değeri bulunur (g/cm^3). Kâğıtların yoğunluk değeri, genellikle 0,5 ile 0,75 arasında değişir, fakat yoğunluğu 1 veya daha fazla olan kâğıtlar da vardır. Görünür yoğunluk, kâğıdın en önemli özelliklerinden birisidir ve tüm kâğıdın direnç ve fiziksel özellikleri, sıvı emilimi ve basılabilirlik gibi birçok özellik üzeninde etkisi vardır. Yoğunluk, Denklem 3.2'te gösterilen formüle göre hesaplanmıştır.

$$Yoğunluk\ (g/cm^3) = \frac{Gramaj\ (g/m^2)}{Kalınlık\ (mikron)} \quad (3.2)$$

Yoğunluğun tersi, kâğıdın özgül hacmi olarak adlandırılır ve bir gramın kapladığı santimetre küp cinsinden hacmi temsil eder. Özgül hacim, Denklem 3.3'te gösterilen formüle göre hesaplanmıştır.

$$Özgül\ hacim\ (cm^3/g) = \frac{1}{Yoğunluk\ (g/cm^3)} \quad (3.3)$$

3.2.3. Kalınlık Testi

Kalınlık, çoğu kâğıt ve karton sınıfının son kullanım ve baskı işlemi gereksinimleri için çok önemli bir özelliktir. Kalınlık, belirli koşullar altında kâğıdın iki ana yüzey arasında kalan dik mesafe olarak ifade edilir ve genellik mikrometreyle ölçülür. Mikrometrede iki

ana yüzey arasında uygulanan basınç TAPPI T411 standardına göre 7,3 ± 0,3 psi'dır. Kalınlık ölçümü basit bir işlem olarak görülmemektedir. Örneğin, nem içeriği kalınlığı etkileyebilir. Bu nedenle, kalınlığın ölçülmesi ve karşılaştırılması, TAPPI T402'de belirtilen kontrollü sıcaklık ve nem koşulları göre dengelenmiş olan numuneler kullanılarak yapılmalıdır.

3.2.4. Nem İçeriği Testi

Kaplanmış kâğıt numunelerinin nem içeriğini TAPPI T550'ye göre, numuneler 24 saat şartlandırıldıktan (T402) sonra ölçülmüştür. Ölçümlerde Mettler Toledo HR83 nem tayin terazisi kullanılmıştır. Terazi her ölçümden önce darası alınmış ve her numuneden bir gram alüminyum tepsiye yerleştirilmiştir. Cihaz numuneyi tarttıktan sonra, 105 °C'ye kadar ısıtıp, numunenin kütle kaybı durduktan sonra numuneyi tekrar tartmıştır. Nem içeriğini Denklem 3.4'deki formüle göre hesaplamıştır.

$$Nem\ içerik\ yüzdesi\ (\%) = \frac{A_2 - A_1}{A_2 - A_D}\ x\ (100) \qquad (3.4)$$

A_2 = Kurutmadan önce alüminyum tepsi ve numunenin ağırlığı

A_1 = kuruduktan sonra plaka ve numunenin ağırlığı

A_D = Alüminyum tepsinin darası

3.2.5. Yüzey Profili Analizi

Kâğıdın, nasıl bir profile sahip olduğu ifade edilirken, yüzeydeki düzensizliklerinin küçük veya büyük oluşana göre pürüzsüz ya da pürüzlü olarak ifade edilir. Yüzey profili (Ra), 3D profilometre Contour GT-KO beyaz ışık interferometre mikroskopla (*Bruker Corporation: Billerica, MA, USA*) 5x lens, 100 µm geri tarama, 100 µm uzunluk ve %5 limit ayarları kullanılarak ölçülmüştür. Son zamanlarda, optik temassız ölçüm yöntemlerine dayanan çeşitli teknikler, uygun ve hızlı olarak ve ölçülen yüzeye zarar vermeden geliştirilmiştir. Optik ölçüm cihazları kullanıldığında, ışık yansıması ve iletimi gibi daha fazla değişkenin dikkate alınması gerekmektedir ve yüzey profili veya film kalınlığını (örneğin, mürekkep kalınlığı) belirlemede etkilidir. Optik profilometre, 1nm ile 5000 µm arasında değişen profil yüksekliğini ve 50'ye 50 mm veya 100'e 100 mm kadar büyük profil alanlarını ölçme kapasitesine sahip hızlı bir ölçüm yöntemidir.

3.2.6. PPS Porozite ve PPS Pürüzlülük Testi

Sıradan kağıtlar, hacim olarak yaklaşık %50 havadır. Havanın bir kısmı liflerin içinde bulunur, ancak daha çoğu tabaka yapısı içindeki gözeneklerde bulunur. Gözenek hacminin bir tabakanın toplam hacmine oranına tabakanın gözenekliliği ya da porozite denir. PPS porozite, sıkıştırılabilirlik ve pürüzlülük değerleri Parker Print Surf (PPS) (*TMI Testing Machines: New Castle, DE, USA*) cihazı ile ölçülmüştür. Diğer pürüzlülük ya da düzgünlük testlerinden farklı olarak, PPS numunenin basınç altındaki yüzey düzgünlüğüdür. Sıkıştırma basınçları olarak 500 kPa, 1.000 kPa ve 2.000 kPa kullanılmıştır. Bu test ile, kâğıdın hava geçişine karşı direnci ölçülmektedir. Hava geçirgenliği çekme, patlama ve katlanma gibi direnç özellikleriyle ters orantılı, fakat opaklıkla doğru orantılı olan, bir tabakanın sıvıların nüfuz etmesine nasıl tepki vereceğini gösteren bir testtir.

Porozite ile alakalı bir özellik olan hava geçirgenliğini belirlemek önemlidir. Hava geçirgenliği, bir kâğıdın, tabaka boyunca bir basınç farkı altında havanın içinden akmasına izin veren yeteneği olarak tanımlanır. Hava geçirgenlik katsayısı Darcy Denklem 3.5'de gösterilen formülle hesaplanmıştır.

$$Geçirgenlik\ Katsayısı, K\ (\mu m^2) = 0.048838 * PPS\ hava\ akış\ hızı\ (mL/min) * Kalınlık(m) \quad (3.5)$$

Bir tabakadaki gözeneklerin sayısına, boyutuna, şekline ve dağılımına bağlı olan, kâğıdın fiziksel yapısıyla ilgili bir özelliktir. Hava geçirgenliği ve porozite (gözeneklilik) terimleri sıklıkla birbirinin yerine kullanılan, birbirleriyle ilişkili olsa da aslında farklı olan iki özelliktir. Aynı porozite değerine sahip iki malzemeden biri çok sayıda küçük gözeneğe sahipken diğeri daha az ama daha büyük gözeneklere sahip olduğundan, farklı bir hava geçirgenlik değerine sahip olabilir. Bu test ile ölçülen, kâğıdın hava geçişine karşı direnci ölçülmektedir. Hava geçirgenliği çekme, patlama ve katlanma gibi direnç özellikleriyle ters orantılı, fakat opaklıkla doğru orantılı ve bir tabakanın sıvıların nüfuz etmesine nasıl tepki vereceğini gösteren bir testtir.

3.2.7. Yüzey Görüntüsü Çekimi

Kuşelenmiş kâğıtların yüzeyi, taramalı elektron mikroskobu kullanılarak 8.000 ve 40.000 kere büyütülerek çekilmiştir. Kâğıt üzerine uygulanan kuşe, mürekkep ya da fonksiyonel özelliği olan çeşitli malzemeler hakkında kapsamlı bilgi edinmek için, iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) boyutlu görüntüler çekilmesi, yüzeyin görüntüsü, pürüzlülüğü ve

topografisi gibi nicel veriler sağlayabilir. SEM mikroskop olarak da bilinen bu elektron mikroskobu, malzemelerin resimlerini elde etmek için bir numunenin yüzeyini yoğunlaştırılmış bir elektron akışıyla tarar. Elektronlar numunenin atomlarıyla temas ettikçe, numunenin yüzey ve bileşimi hakkında ayrıntılar sağlayan farklı sinyaller ortaya çıkar. SEM'de görüntü, odaklanmış bir elektron ışınının numune boyunca taranmasıyla adım adım oluşturulur. Birincil elektronlar katı numuneye nüfuz eder ve çok sayıda elastik saçılma işlemi tarafından saptırılır. Numuneyi terk eden elektronların enerji spektrumu, belirli bilgiler üretmek için detektör sistemi tarafından toplanır. Görüntü kontrastı, toplanan elektronların seçilen açısal aralığına bağlıdır. SEM, farklı malzemelerin yapısal incelemesi için oldukça popüler bir mikroskobik teknik haline getiren birkaç önemli özelliğe sahiptir.

3.2.8. Yüzey Düzgünlüğü Testi

Kâğıt numunelerinin yüzey düzgünlüğü ölçmek için Nanoscope Analysis yazılımına (*Bruker MultiMode 8-R: Billerica, MA*) sahip bir MultiMode 8-HR atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılmıştır. 3D yükseklik görüntüleri, 1 Hz tarama hızında 10x10 µm taramalar elde edilmiştir. ContactMode™ tarama alanı 100µm×100µm olarak belirlenmiştir. AFM, numunenin mekanik özellikleriyle birlikte topografik profilini elde eden yüzeye yönelik bir temas ölçüm tekniğidir. AFM'nin tipik yanal tarama aralığı, tarama çözünürlüğü yaklaşık birkaç nanometre ile birkaç yüz nanometreye kadardır. AFM'in test çubuğu yüzey boyunca malzemeyi tararken, test çubuğu ile numune arasında sürekli olarak korunan sabit bir kuvvet vardır. Yüzeyi tararken, test çubuğunun hareketini göz önünde bulundurarak yüzeyin topografik bir görüntüsü oluşturulur. AFM mikroskopların iki ayarı vardır, temas ve vurma. Vurma ayarı, çoğunlukla sert yüzeyleri taramak için kullanılır. Dokunma ayarında, AFM uç tutucusuna takılan küçük bir piezoelektrik cihazla, konsolun rezonans frekansına yakın bir frekansta yukarı ve aşağı titreşmesine neden olur. Bu salınım normalde 100 ila 200 nm arasında bir genliğe sahiptir.

3.2.9. Kesit Alan Görüntüleme

Her numunenin enine kesitlerini kesmek için modifiye edilmiş bir Microm HM 355 S döner mikrotom kullanılmıştır. Modifiye edilmiş aparatta bıçak, numune tutucuya ve numune de makine yuvasına monte edilmiştir. Her numuneden 3 mm x 15 mm'lik bir kesit kesilmiş ve makine yuvasına yapıştırılmış olan akrilik şeride bantlanmıştır. Bu

kesitten 4 mikron ölçülerinde birkaç kesit kesilerek cam mikroskop lamına yerleştirilmiş ve Stoddard çözücü sıvı ile monte edilmiştir. Örnekler, 20x lensli ve 7,5x objektifli bir Olympus AX70 bileşik mikroskoba monte edilmiş bir Canon EOS 5D Mark II Dijital Tek Lensli Refleks kamera ile görüntülenmiştir. Her kesitin birden fazla görüntüsü azalan odak düzlemlerinde alınmış ve Zerene Stacker yazılımı kullanılarak istiflenmiştir.

3.2.10. Mekanik Özelliklerinin Analizi

Patlama testi, bir numunenin 30,5 mm (1,20 inç) çapında dairesel kelepçeler arasında tutulduğu ve bir taraftan hidrostatik basınca maruz bırakıldığı bir test yöntemi ile ölçülür ve kâğıt yırtılana kadar devam eder. Patlama direnci testi, kâğıt endüstrisi tarafından kullanılan en eski testlerden biridir. Patlama direnci ve çekme direnci yüksek oranda ilişki gösterdiğinden, bazı fabrikalar kalite kontrol için çekme direnci yerine daha kolay ve basit olması nedeniyle patlama testleri yapmayı tercih etmektedirler. Patlama dayanımı testi için Mullen test cihazı (*BF Perkins: Chicopee, MA, USA*) kullanılmıştır. Patlama direnci ifade edilirken, metrekare başına kilonewton (kN/m^2) veya kilopaskal birimi kullanilir (kPa). Patlama indeksi, kağıtların gramaj farkını ortadan kaldırması açısından önemli bir veri setidir ve Denklem 3.6'de gösterildiği gibi hesaplanmıştır. Yırtılmanın yönü genellikle makine yönüne diktir.

$$Patlama\ Indeksi\ =\ Patlama\ kuvveti\ (kPa)\ /\ Gramaj\ (g/m^2) \qquad (3.6)$$

Yırtılma direncini ölçmek için kullanılan en yaygın test çeşididir. Test prosedürü, 63 mm genişliğindeki bir numunenin, biri sabit diğeri hareketli paralel çeneler arasında dikey konumda sıkıştırılmasını içerir. Numunenin alt kısmında, çeneler arasındaki açıklığı köprüleyen 20 mm'lik bir yırtık açılır. Hareketli çene serbest bırakıldığında, çenenin sabitlendiği sarkacın ağırlığı yarık numuneye yukarı doğru kesme gerilimi uygulayarak ikiye ayrılmasına neden olur. Sarkaca bağlı ölçek, yapılan işin toplam yırtılma uzunluğuna oranını okur. Yırtılma dayanımı testi için Elmendorf test cihazı (*TMI: New Castle, DE, USA*) kullanılmıştır. Yırtılma indeksi, kağıtların gramaj farkını ortadan kaldırması açısından önemli bir veri setidir ve Denklem 3.7'de gösterildiği gibi hesaplanmıştır.

$$Yırtılma\ Indeksi\ =\ Yırtılma\ kuvveti\ (mN)\ /\ Gramaj\ (g/m^2) \qquad (3.7)$$

Çekme direnci ölçümünde, 15x1.5 cm boyutunda kâğıt numunesi iki çene arasına sıkıştırılır. Çeneler, numune üzerinde bir gerilme gerilimi uygulamak için ayrılır ve

numune koptuğunda gerilme kuvveti kaydedilir. Çekme erilme dayanımı testi için Instron test cihazı (*Instron, UK)* kullanılmıştır. Gerilme dayanımı testinde, yük 1 kN ve gerdirme işlem hızı birbirinden uzaklaşma hızı dakikada 25,4 mm olacak şekilde ayarlanmıştır. Çekme indeksi, N/m cinsinden çekme mukavemetinin gramaja bölünmesiyle elde edilmiştir (Denklem 3.8).

$$Çekme\ Indeksi\ =\ Çekme\ kuvveti\ (N/m)\ /\ Gramaj\ (g/m^2) \qquad (3.8)$$

Sürtünme katsayısı testi, TAPPI T549 standardına göre, TMI COF test cihazı (*TMI Testing Machines: New Castle, USA*) kullanılarak, kâğıdın yatay bir düzlemde kendi üzerinde kayma yöntemiyle her örnek için beş kere ölçülerek, statik ve kinetik sürtünme katsayıları bulunmuştur. Kâğıdın baskı sırasında makineye ilk girişinin, tabaka beslemesinin, doğru bir şekilde yapılabilmesi ve makine içinde taşınması sırasında çıkabilecek sorunlardan kaçınmak için, sürtünme katsayısının (COF) bilinmesi ve minimum değerde olması tavsiye edilmektedir.

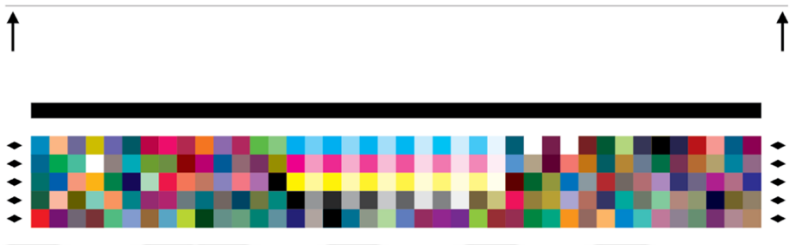
3.2.11. Temas Açısı ve Islanabilirlik Testleri

Islatılabilirlik testi, FTA200 video sistemi ve FTA32 yazılımı (*First Ten Angstrom; Portsmouth, VA*) kullanılarak temas açısı ve asılı damla metotlarıyla test edilmiştir. Sistem deney öncesinde 10-mL şırınga (*BD Luer Lok. Becton Dickinson, Franklin Lakes, NJ*) ve 0,55 mm çapında iğne ucu (*JG20-1.0. Jensen Global, Santa Barbara, CA*) kullanılarak kalibre edilmiştir. Deneylerde diyonize su (DI) (*ultra-filtrelenmiş, densite 1 g/cc; Fisher Scientific, Fair Lawn, NJ*) ve diyodometan (MI) (*ReagentPlus %99, densite 3,325 g/cc; Sigma Aldrich, St. Louis, MO*) sıvıları kullanılmıştır. DI ve MI, 1 µl/s hızda damlatılarak videoya kaydedilmiştir. Her sıvı için 10 ölçüm yapılarak, ortalama ve standart sapma değerleri hesaplanmıştır. Temas açısı deneylerinde, DI ve MI sıvıları kâğıt numuneleri üzerine damlatılarak 1 dakika boyunca videoya çekilmiştir. Açılar, FTA 32 yazılımıyla analiz edilmiştir. Microsoft Excel 2017 programında her bir sıvının kararlılık süreleri tespit edilerek ortalama temas açısı ve damla hacmi hesaplanmıştır. Yüzey enerjisi hesaplamalarında FTA32 yazılımı ve OW metodu kullanılmıştır.

3.2.12. Basılabilirlik, Optik Özellikler ve Renk Ölçümleri

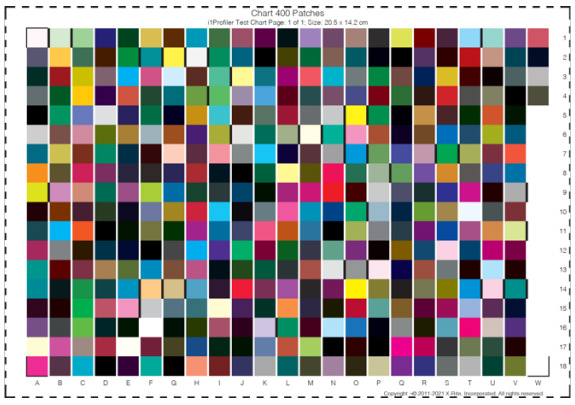
Şekil 3-1'de laboratuvarda hazırlanan kuşelenmiş kâğıtların basılabilirlik analizinde kullanılan 200 renk içeren test skalası, kuru toner elektrofotografi baskı tekniği (*Xerox Corporation, iGen5*), kullanılarak basılmıştır. Sentetik SB lateks bağlayıcının, doğal

biyopolimer lateks ile kademeli olarak değiştirilmesinin renk reprodüksiyonu üzerindeki etkisi renk evrenlerinin hesaplanmasıyla incelenmiştir. Öncelikle, X-Rite i1 Profile Maker yazılımı ve X-Rite iSiS XL otomatik renk tarama spektrofotometresi (*X-Rite: Grand Rapids, MI)*, D50 ışıklandırma ve 2° standart gözlemci ayarları kullanılarak ICC profilleri oluşturulmuştur. Daha sonra, ColorThink Pro 3.0 (*Chromix: Seattle, WA*) yazılımı kullanılarak ICC profillerin renk evren hacimleri hesaplanmıştır. %100 ton değerindeki CMYK renklerin densite ve CIE LAB değerleri Techkon SpectroDens kullanılarak ölçülmüştür.



Şekil 3-1. iSiS XL spektrofotometresi için hazırlanan renk test skalası

Şekil 3-2'de kâğıt fabrikasında kuşelenen kâğıtların basılabilirlik analizinde kullanılan 400 renk içeren test skalası gösterilmektedir. Test skalası, kuru toner elektrofotografi baskı tekniği (*Konica Minolta, bizhub PRESS C1070*), kullanılarak 1200 dpi ayarında SB lateks ve biyopolimer lateks ile kuşelenmiş kâğıtlar üzerine basılmıştır. Kuşelenmiş kağıtların renk reprodüksiyon kapasitesi üzerindeki etkisi, ColorThink Pro 3.0 (*Chromix: Seattle, WA*) kullanılarak renk evren hacimleri ICC profilleri oluşturularak değerlendirilmiştir. ICC profilleri, D50 ışıklandırma ve 2° standart gözlemci ayarları kullanılarak i1 Profile Maker ve i1iO otomatik tarama tablosu (*X-Rite: Grand Rapids, MI)* kullanılarak oluşturulmuştur.



Şekil 3-2. i1iO spektrofotometresi için hazırlanan renk test skalası

Aydınlık, CIE LAB, CIE beyazlık, sarılık ve OBA değerleri Technidyne ColorTouch®X ISO parlaklık ölçer ile ölçülmüştür. Parlaklık, TAPPI T480 metoduna göre 75°'de bir parlaklık ölçer ile ölçülmüştür. CIE LAB renk evreni üç boyutlu renk koordinasyonudur ve insanların renk algılama gamının tamamını kapsar. L* ekseni açıklık anlamına gelir ve L* 0 siyahı temsil ederken L* 100 beyazdır. a*, rengin kırmızı (+a*) - yeşil (-a*) bölgesindeki yerini, b* ise sarı (*b) - mavi (-b*) bölgesindeki yerini -128 ila +127 arasındaki değerleri temsil eder. Spektrodensitometre ayarları ΔE_{2000}, D50 aydınlatıcı, 2° standart gözlemci, polarizasyonsuz M1 modu olarak ayarlanmıştır.

3.2.13. Satellite, Mottle, Nokta ve Metin Kalitesi Analizi

Satellite (uydu) noktaları, mottle, nokta ve metinlerin kalitesinin ölçümlerinde PIAS-IIDF (*QEA: Acton, MA)* görüntü kalitesi analizi için geliştirilmiş yüksek performanslı dijital mikroskop, yüksek çözünürlük 5 µm/piksel, 3.2mm x 2.4mm ölçülerindeki kamera ayarında kullanılmıştır.

3.2.14. Dielektrik Gevşeme Testi

Elektrofotografi baskı sisteminde toner, kâğıda elektrostatik yükler kullanılarak aktarıldığı için, prensip olarak, hızlı şarj kabulü sağlamak için kâğıdın bir miktar iletkenliğe sahip olması gerekmektedir. Kâğıtların elektriksel özelliklerini ölçmede kullanılabilecek dielektrik gevşeme test sistemi, elektrostatik yük azalmasının açık devre ölçüm tekniğiyle DRA-2000L dielektrik gevşeme analiz sistemi kullanılarak, QEA firması tarafından karakterize edilmiştir.

3.2.15. Yağ Emilimi Testi

Kuşelenmiş kâğıt örneklerinin, mürekkepten gelen ince yağları emme kabiliyetini ölçmek için NPA stabilite testi [197] kullanılmış ve kuşelenmiş kâğıtların ince yağları emme yeteneğini ölçülmüştür. Genel olarak, yağlar mürekkep filminden ayrıldıkça sertleşir ve bir süre sonra kurur. Mürekkep, ağır oksidasyon tipi yağlar içerdiği durumlarda yavaş kurur; hidrokarbon denilen yağlarla formüle edilmişse hızlı kurur. Bu test sırasında, mürekkebin kâğıt üzerindeki ayrılma kuvveti ölçülür. Test sırasında, farklı basınç ayarları kullanılır ve zaman içinde bir eğrisi oluşur. Bu eğrinin eğimi, mürekkep yağ emilimi ve kâğıt kombinasyonunun ilişkisini gösterir. Test için standart, hızlı yerleşen Cyan mürekkep kullanılmıştır, ancak herhangi bir mürekkep de kullanılabilir. Bu test sırasında

numune, ölçüm cihazına bantlanır. Yük hücresi mürekkep, blanket ve kâğıt arasındaki ayrılma kuvvetini ve kâğıdın mürekkeplenmiş blankete yapışma direncini her 7 saniyede bir ölçer.

3.2.16. Yüzey Gerilimi Testi

Sıvıların yüzey gerilimi, laboratuvar ortamında normal ortam koşullarında 10 kere ölçülmüş, ortalama ve standart sapma değerleri hesaplanmıştır. Temas açısı deneylerinde, test sıvıları kâğıt yüzeyi üzerine damlatılarak TAPPI T458 metoduna göre 1 dakika boyunca videoya çekilmiştir. Açılar FTA 32 yazılımıyla analiz edilmiştir. Her bir sıvının kararlılık (denge) süreleri tespit edilerek ortalama temas açısı, damla hacmi hesaplanmıştır. Yüzey enerjilerini hesaplamada OW metodu ve FTA32 yazılımı kullanılmıştır.

3.2.17. İstatistiksel Analiz

Toplanan veriler, *p*-değerlerini elde etmek için istatistik yazılım kullanılarak değerlendirilmiştir. Güven aralığı %95 olarak belirlenmiştir ($\alpha = 0.05$). İki örneklem grubundaki varyansların ortalaması iki örnekli bağımsız *t*-test yöntemi kullanılarak JMP Pro 16 (*JMP: Cary, NC, USA*) programı kullanılarak analiz edilmiştir. Araştırmanın Denklem 3.9 ve 3.10'da gösterilen hipotezleri, numunelerin özellikleri arasındaki farklardan herhangi birinin önemli derecede farklı olup olmadığını üzerine kurulmuştur. Null (H_0) ve alternatif (H_1) hipotezler:

$$H_0: \mu_{sentetik} - \mu_{biyopolimer} = 0 \tag{3.9}$$

$$H_1: \mu_{sentetik} - \mu_{biyopolimer} \neq 0 \tag{3.10}$$

olarak belirlenmiştir. Sonuçlarda, *p*-olasılık değeri 0,05'ten büyükse, H_0 hipotezi reddedilmeyecek; küçükse H_0 hipotezi reddedilecek ve H_1 hipotezi kabul edilecektir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Kâğıt Laboratuvarında Hazırlanan Sentetik Lateks İçeren Kuşeye Farklı Düzeylerde Biyopolimer Lateks İlavesinin Karşılaştırmalı Analizi

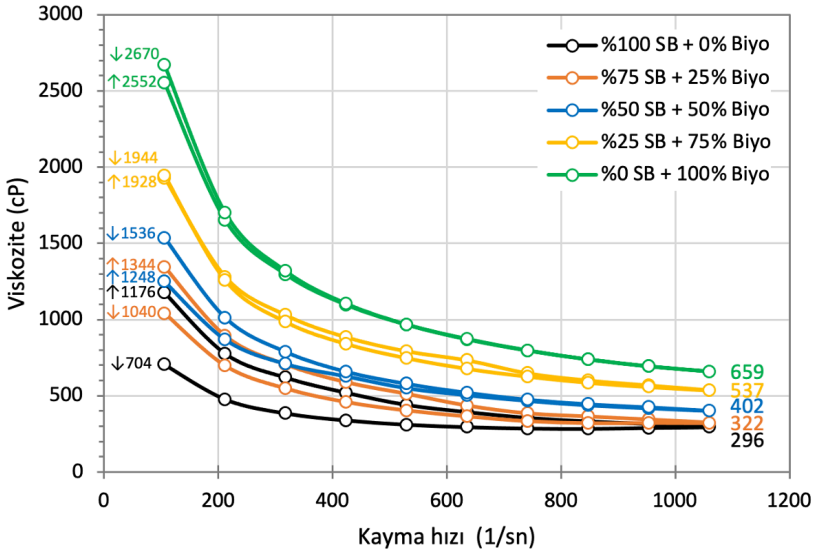
4.1.1. Kuşe Sıvılarının Reolojik özellikleri

Tablo 4-1'de hazırlanan kuşelerin katı oranı, pH, yoğunluk ve su tutma değerleri gösterilmektedir. Kontrol kuşe formülüne, biyopolimer lateks ilavesinin katı oranı, pH ve yoğunluk değerlerini önemli ölçüde değiştirmediği gözlemlenmiştir. %100 SB lateks içeren kuşenin su tutma değeri 76 g/m²; %100 biyopolimer lateks içeren kuşenin 41 g/m² olarak ölçülmüştür. TAPPI T 701 yönteminde, düşük sayıların "daha iyi" su tutmayı, yüksek değerlerin ise "daha zayıf" su tutmayı temsil ettiği düşünüldüğünde, %100 biyopolimer lateks içeren formülün, daha düşük bir değer vererek daha iyi su tutma özelliği gösterdiği görülmektedir.

Tablo 4-1. Kuşe sıvılarının genel özellikleri

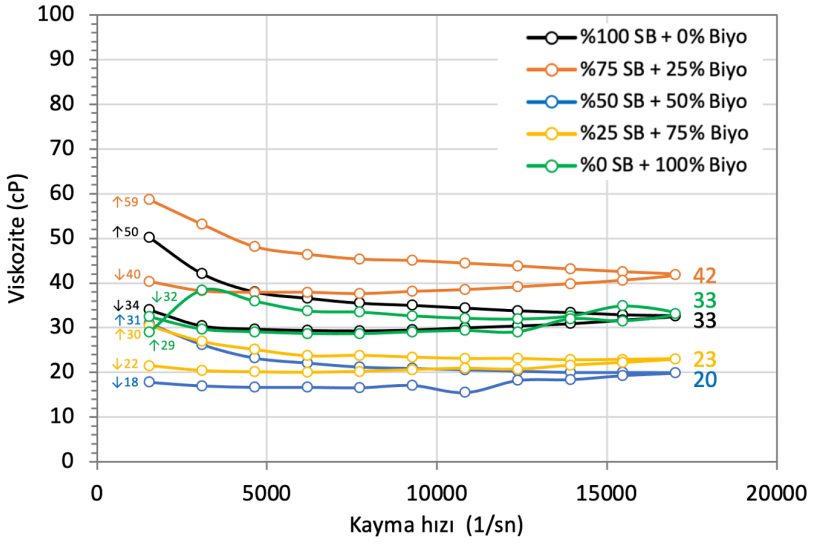
Bağlayıcı İçeriği	Katı oranı (%)	pH	Yoğunluk (g/cm^3)	Su tutma (g/m^2)
%100 SB + %0 Biyo	60.3	8.3	1.2	76.3
%75 SB + %25 Biyo	60.4	8.4	1.3	72.8
%50 SB + %50 Biyo	60.5	8.4	1.4	67.1
%25 SB + %75 Biyo	60.4	8.4	1.4	53.8
%0 SB + %100 Biyo	60.2	8.5	1.6	41.0

Tüm kuşeler, düşük devir reometre verilerine göre Newtonyen olmayan, psödoplastik akışa sahiptir (Şekil 4-1). Genel olarak, kuşelerin viskozitesi, artan kayma hızıyla azalmaktadır. Viskozite değerleri, artan biyopolimer lateks ilavesiyle doğru orantılı olarak artmaktadır. %100 SB + %0 Biyo ve %75 SB + %25 Biyo kuşeleri tiksotropik psödoplastik akışa sahiptir, viskozite değerleri başlangıca oranla daha azdır. %50 SB + %50 Biyo, %25 SB + %75 Biyo ve %0 SB + %100 Biyo kuşeleri reopektik psödoplastik akışa sahiptir, yani viskozite değerleri başlangıca oranla daha fazladır. En yüksek devirde viskozite %50 SB + %50 Biyo kuşe için 402 cP, %25 SB + %75 Biyo kuşe için 537 cP ve %0 SB + %100 Biyo kuşe için 659 cP olarak ölçülmüştür.



Şekil 4-1. Kuşelerin düşük devir reoloji eğrileri

Yüksek devir reometre verilerine göre de tüm kuşeler Newtonyen olmayan, psödoplastik akışa sahiptir (Şekil 4-2). Kuşelerin viskozitesi, artan kayma hızıyla azalmaktadır. Düşük devir reometre verilerinden farklı olarak, sadece 0% SB + 100% Biyo kuşesi reopektik psödoplastik akışa sahiptir. Diğer tüm kuşeler, tiksotropik psödoplastik akışa sahiptir. En yüksek devirde viskozite değerleri, %100 SB + %0 Biyo kuşe için 33 cP, %75 SB + %25 Biyo kuşe için 42 cP, %50 SB + %50 Biyo kuşe için 20 cP, %25 SB + %75 Biyo kuşe için 23 cP ve %0 SB + %100 Biyo kuşe için 33 cP olarak ölçülmüştür.



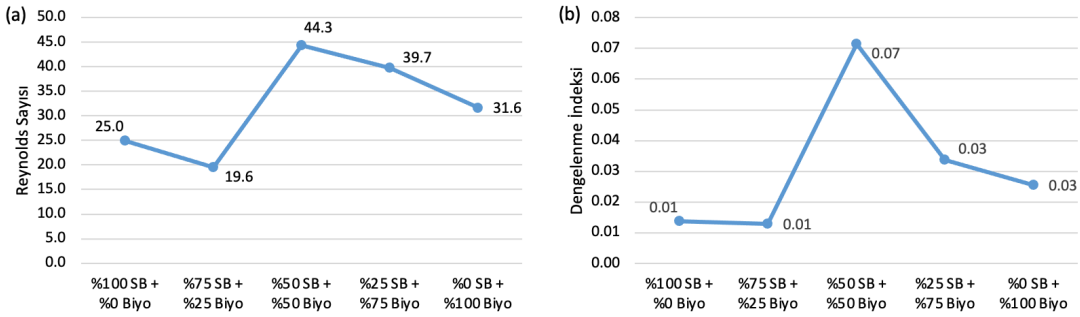
Şekil 4-2. Kuşelerin yüksek devir reoloji eğrileri

%100 SB lateks ve biyopolimer lateks içeren kuşelerin düşük devir reoloji eğrileri arasında fark olmasına rağmen (Şekil 4-1), yüksek devir reoloji eğrileri daha benzer yapıdadır (Şekil 4-2). Kuşeler, görsel olarak değerlendirildiğinde %100 SB lateks ve %100 biyopolimer lateks içeren kuşelerin daha benzer yapıda olduğu (Şekil 4-3), fakat 75% SB + 25% Biyo içeren kuşe, %50 SB + %50 Biyo içeren kuşe ve %25 SB + %75 Biyo içeren kuşelerde hava kabarcıkları olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4-2).



Şekil 4-3. Kuşe sosunun görsel analizi

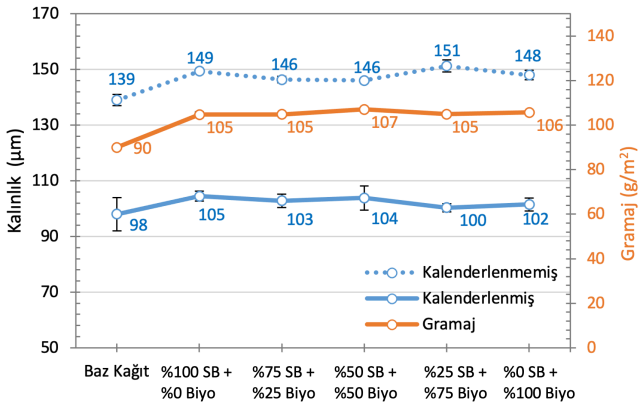
%100 SB ve %100 biyopolimer lateks içeren kuşeler, en yüksek devirde aynı viskoziteye sahiptir (Şekil 4-2). Şekil 4-4a'da gösterilen Reynolds sayıları, tüm kuşelerin düzgün katmanlar halinde akan laminer akışa sahip olduğunu belirtmektedir. Dengelenme indeksi verileri, Şekil 4-4b gösterilmektedir. Genel olarak, 0.3'un altındaki dengelenme indeksi değerleri, düşük hızlı kuşeleme işlemlerinde düşük performansa işaret eder. Bununla birlikte, bu indeks, kuşe tabakasının hareketsizleşmesinin milisaniyeler içinde gerçekleştiği yüksek hızlı makinelerde sınırlı tahmin kapasitesine sahiptir.



Şekil 4-4. Reynolds sayısı ve dengelenme indeksi verileri

4.1.2. Kuşelenmiş Kâğıtların Fiziksel ve Optik Özellikleri

Şekil 4-5'de kuşelenmiş kâğıtların gramaj değerleri ve kalenderleme işleminin kalınlık üzerindeki etkisi gösterilmektedir. 90 g/m^2 gramaj ağırlığına sahip baz kâğıt ile kontrol (%100 SB lateks) ve deney grubu (%25, %50, %75 ve %100 biyopolimer lateks ilaveli) kuşelenmiş kâğıtların gramajları karşılaştırıldığında kuşe ağırlığı sırasıyla 15, 15, 17, 15 ve 16 g/m^2 olarak hesaplanmıştır. Hedef kuşe ağırlığı 15 g/m^2 olduğu göz önüne alındığında, %50 SB + %50 Biyo bağlayıcı içeren ve %100 biyopolimer lateks içeren örneklerdeki farklılığın kuşenin manuel olarak uygulanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Kontrol grubu ve deney grubu kuşelerin gramaj değerleri arasında bağımsız örneklem *t*-test yöntemi ve %95 güven aralığı kullanılarak yapılan analizde, anlamlı bir fark bulunmamıştır (*p:*0,4290).

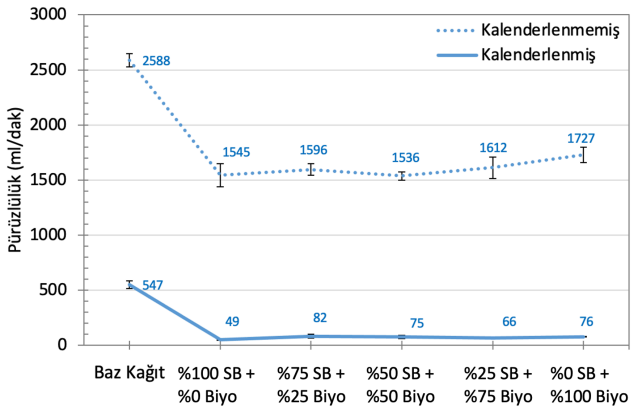


Şekil 4-5. Kuşeleme ve kalenderlemenin kalınlık üzerindeki etkisi

Kuşelenmemiş kâğıtların kalınlıkları arasında, baz kâğıt hariç, bağımsız örneklem *t*-test yöntemi ve %95 güven aralığı kullanılarak yapılan analizde, anlamlı bir fark bulunmuştur (*p:*0,0161*). Standart ticari baskı ve yazı kağıtları için kalınlık toleransı genellikle nominal kalınlığın ±%5'i kadardır. Örneğin, bir kâğıdın 100 mikrometre nominal

kalınlığa sahip olduğu belirtilmişse, kabul edilebilir kalınlık aralığı tipik olarak 95 ila 105 mikrometre arasında olacaktır. Dolayısıyla, ±%5 tolerans değeri dikkate alındığında 149 µm kalınlığı sahip olan kontrol grubu için, 141 ila 156 µm aralığındaki tüm deneysel grup değerleri kabul edilebilir aralık dahilindedir. Kalenderleme işlemiyle kâğıdın z-yönünde 500 pli (inç başına pound) değerinde yüksek bir basınç uygulanmıştır. Bu basınç, malzemenin plastik (kalıcı) ve viskoelastik deformasyon yaşamasına neden olarak kâğıdın kalınlığını azaltmaktadır [205]. Kalenderlenmiş kâğıtların kontrol ve deney grupları arasında anlamlı bir fark bulunmamıştır (*p:*0,3134).

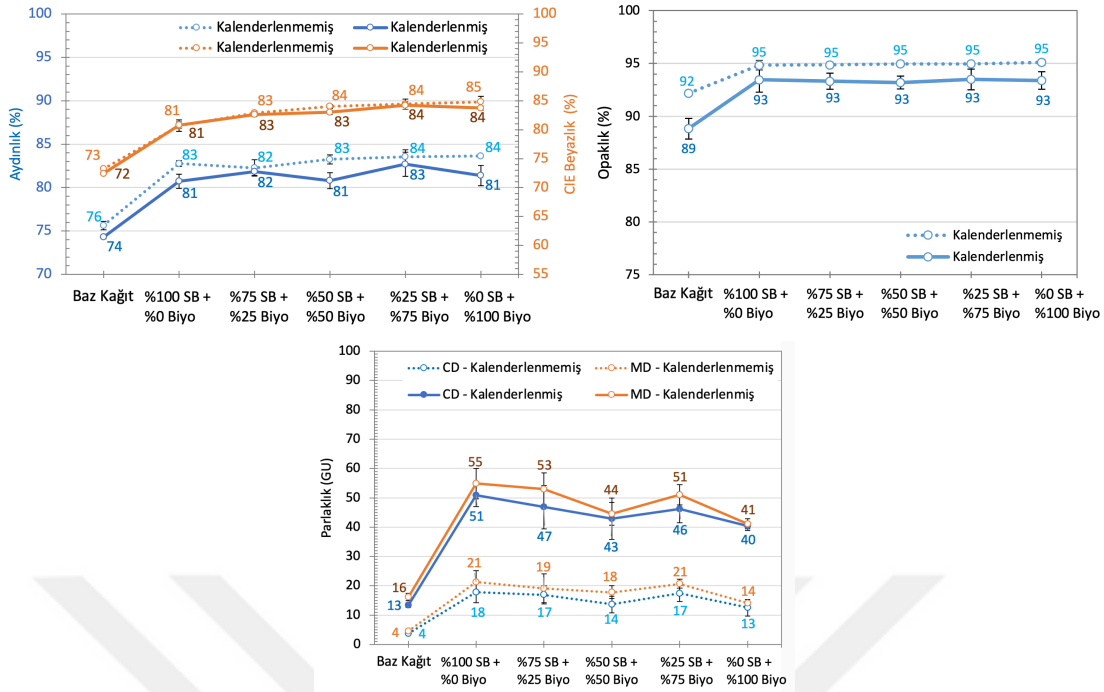
Kalenderleme, genel olarak kâğıt yüzey pürüzlülüğünü azaltarak yüzey kalitesini iyileştiren etkiye sahiptir. Şekil 4-6'da biyopolimer lateks kullanımının pürüzlülük üzerine etkisi gösterilmektedir. Baz kâğıda oranla, kuşe işlemi pürüzlülük değerini önemli ölçüde azaltarak, olumlu yönde etki sağlamıştır. Kuşeleme işlemiyle, kalenderlenmemiş kâğıtlarda, baz kâğıdın pürüzlülük değeri kontrol grubuna oranla %40 azaltılmıştır. Kalenderlenmiş kâğıtlarda, baz kâğıdın pürüzlülük değeri ve kontrol grubuna oranla %91 azaltılmıştır. Kalenderlenmemiş kâğıtlarda, kontrol grubu ve deney grubu pürüzlülük değerleri arasında bağımsız örneklem *t*-test yöntemi ve %95 güven aralığı kullanılarak yapılan analizde, anlamlı bir fark bulunmamıştır ve aynı kabul edilebilir (*p:*0,0751). Kalenderlenmiş kâğıtların kontrol grubu ve deney grubu pürüzlülük değerleri arasında anlamlı bir fark bulunmamıştır ve aynı kabul edilebilir (*p:*0,1202).



Şekil 4-6. Biyopolimer lateks kullanımının pürüzlülük üzerine etkisi

Şekil 4-7'de biyopolimer lateks kullanımının kâğıdın optik özellikleri üzerine etkisi gösterilmektedir. Kuşe işleminin, baz kâğıda oranla, optik özellikleri önemli ölçüde yükselttiği gösterilmektedir. Kuşeleme işlemiyle, kalenderlenmemiş ve kalenderlenmiş

kâğıtlarda, baz kâğıdın aydınlık değeri kontrol grubuna oranla %9 arttırılmıştır. Kalenderlenmemiş kâğıtlarda, kontrol grubu ve deney grubu aydınlık değerleri arasında bağımsız örneklem *t*-test yöntemi ve %95 güven aralığı kullanılarak yapılan analizde, anlamlı bir fark bulunmamıştır (*p:*0,1990). Kalenderlenmiş kâğıtlarda, gruplar arasındaki fark anlamlı bulunmuştur (*p:*0,0004*). Genel olarak, biyopolimer lateks ilavesinin aydınlık özelliğini olumlu yönde etkilediği görülmektedir. Kuşeleme işlemiyle, kalenderlenmemiş ve kalenderlenmiş kâğıtlarda, baz kâğıdın beyazlık değeri kontrol grubuna oranla %10-12 aralığında arttırılmıştır. Biyopolimer lateks ilavesinin, CIE beyazlık özelliğini önemli ölçüde arttırdığı görülmektedir. Opaklık özelliğine bakıldığında, biyopolimer lateks ilavesinin hem kalenderlenmemiş (*p:*0,1480) hem de kalenderlenmiş kâğıtlarda (*p:*0,9905) değişiklik yapmadığı görülmektedir. Parlaklık özelliği, kalenderleme ve kuşeleme işlemleriyle baz kâğıda oranla önemli ölçüde arttırılmıştır. Parlaklık önemli ölçüde yüzey pürüzlülüğüne bağlıdır, bu nedenle kalenderlenmiş kâğıtların parlaklık değeri daha fazladır. Yüzey profilinin dar bir dağılımı yüksek parlaklık verirken, geniş bir dağılım dağınık yansımaya neden olur ve parlaklığı azaltır (Şekil 1-46). Kâğıtların CD yönüne oranla, MD yönünün daha yüksek parlaklık değerine sahip olduğu görülmektedir. Kalenderlenmemiş ve kalenderlenmiş kâğıtlarda biyopolimer lateks ilavesinin, kontrol grubuna oranla hem %50 SB + %50 Bio içeren kuşe ve %0 SB + %100 içeren kâğıtlarda parlaklık değerini düşürdüğü gözlemlenmiştir. Standart sapma değerlerinin yüksek olması göz önüne alındığında, bu farklılığın kuşenin manuel olarak uygulanmasından kaynaklandığı düşünülebilir.



Şekil 4-7. Biyopolimer lateks kullanımının kâğıdın optik özellikleri üzerindeki etkisi

Kalenderlenmemiş (0 pli) ve kalenderlenmiş (500 pli) kâğıtların, CIE LAB ve sarılık özellikleri Tablo 4-2'de gösterilmektedir. Bağımsız örneklem *t*-test yöntemi ve %95 güven aralığı kullanılarak yapılan analizlerde, kalenderlenmemiş kâğıtların L* değeri hariç, tüm diğer sonuçlar arasında anlamlı bir fark bulunmuştur.

Tablo 4-2. CIE LAB ve sarılık özellikleri

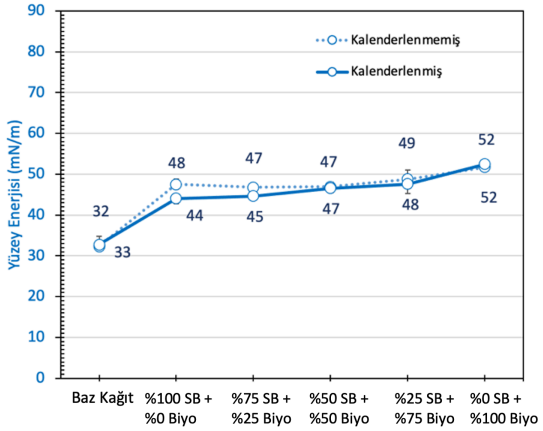
	Baz kâğıt	**%100 SB + %0 Biyo**	**%75 SB + %25 Biyo**	**%50 SB + %50 Biyo**	**%25 SB + %75 Biyo**	**%0 SB + %100 Biyo**
L* (0 pli) *p:0.3974*	89.9 ±0.1	92.8 ±0.5	92.8 ±0.6	92.7 ±0.5	92.3 ±0.3	92.9 ±0.5
L* (500 pli) *p:0.0019**	89.2 ±0.3	91.7 ±0.1	92.4 ±0.4	91.5 ±0.3	92.1 ±0.5	91.7 ±0.2
a* (0 pli) *p:0.0006**	-0.2 ±0.0	-0.2 ±0.1	-0.3 ±0.1	-0.3 ±0.1	-0.3 ±0.1	-0.6 ±0.2
a* (500 pli) *p:0.0001**	-0.3 ±0.0	-0.2 ±0.0	-0.3 ±0.0	-0.2 ±0.0	-0.4 ±0.1	-0.4 ±0.1
b* (0 pli) *p:0.0001**	0.6 ±0.6	-0.5 ±0.1	-0.4 ±0.1	-0.4 ±0.1	-0.3 ±0.1	0.4 ±0.5
b* (500 pli) *p:0.0001**	0.5 ±0.1	-0.8 ±0.1	-0.6 ±0.6	-0.8 ±0.1	-0.4 ±0.2	-0.2 ±0.1
Sarılık (0 pli) *p:0.0001**	1.1 ±0.0	-1.1 ±0.2	-1.0 ±0.2	-1.0 ±0.2	-0.9 ±0.2	0.4 ±0.7
Sarılık (500 pli) *p:0.0001**	0.7 ±0.2	-1.7 ±0.2	-1.3 ±0.1	-1.7 ±0.1	-1.1 ±0.4	-0.6 ±0.4

4.1.3. Basılabilirlik Özellikleri

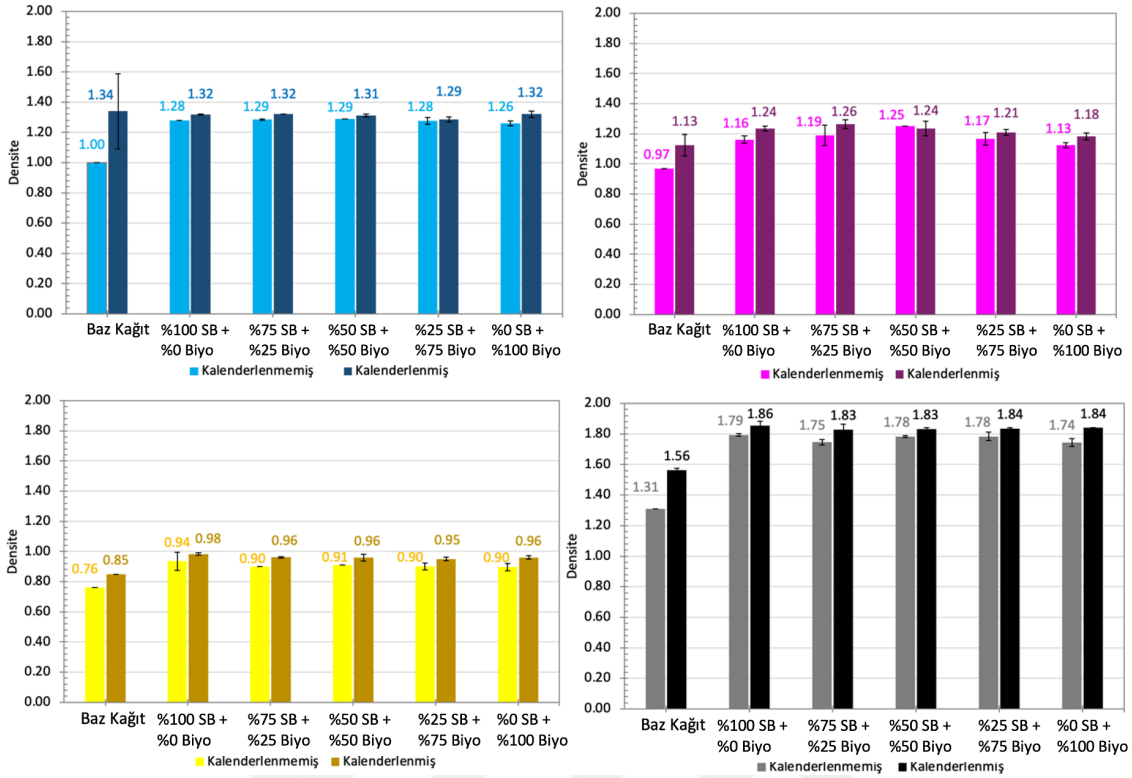
Biyopolimer lateks ilavesinin kuşelenmiş kâğıtların yüzey enerjisi ve ıslatılabilirlik değerlerini arttırdığı Şekil 4-8'de gösterilmektedir. Yüzey enerjisinin artması, sıvıların biyopolimer lateks ile kuşelenen kâğıt üzerinde daha fazla yayıldığını, yüzeyin daha

kolay ıslanabilir olduğunu göstermektedir.

Şekil 4-9'de test baskılarda elde edilen CMYK renklerin densite değerleri gösterilmektedir. Kalenderlenmiş kâğıtlarda mürekkep densitesinin, kalenderlenmemiş kâğıtlara oranla daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Kâğıtlarda düşük yüzey pürüzlülüğün, tonerin daha iyi transfer edilmesine ve kâğıt yüzeyine daha iyi tutunmasına katkıda bulunduğu kaynaklarda belirtilmiştir [95]. En yüksek pürüzlülüğe sahip baz kâğıt, en düşük densite değerlerine sahiptir. Kuşelenmiş ve kuşelenmemiş kontrol grubundaki kâğıtlar ve renkler kendi gruplarında karşılaştırıldığında, biyopolimer lateks ilavesinin, densitesi değerlerini önemli ölçüde etkilemediği görülmektedir. Densite değerinin, rengin nasıl göründüğü hakkında yeterli bilgi vermediği için, kontrol grubundaki CMYK renklerin CIE LAB değerleri hedef kabul edilerek, deney grubundaki kâğıtlarla arasındaki ΔE_{00} değerleri ölçülmüştür (Tablo 4-3, Tablo 4-4). 0 ila 2 ΔE aralığındaki renk farkının normalde görünmez bir fark olduğu ve aynı renk olarak kabul edilebileceği bildirilmiştir. 2'nin üzerindeki ΔE değerleri ise çoğunluk tarafından fark edilebilen renk farklılıkları olarak kabul edilmektedir. Baskıya yönelik uluslararası standartlardan ISO 12647-8 Validation Print Processes standardı, baskıyı doğrulama konusunda ortalama 3 ΔE değerini önermektedir. Bu bilgiler göz önüne alındığında, biyopolimer lateks ilavesinin, rengin görünümünü etkilemediği kabul edilir. Kalenderlenmemiş kâğıtların kontrol grubundaki CMYK değerleri hedef kabul edilip, yine kontrol grubundaki kalenderlenmiş kâğıtlarla karşılaştırıldığında ΔE değeri C için 0,67; M için 1,88; sarı ve siyah renkler için 1 olarak ölçülmüştür. Kuşeye biyopolimer lateks ilavesinin, dijital baskıda renkleri olumsuz yönde etkilemediği görülmüştür.



Şekil 4-8. Biyopolimer lateks ilavesinin yüzey enerjisi ve ıslatılabilirlik üzerine etkisi



Şekil 4-9. CMYK renk densite değerleri

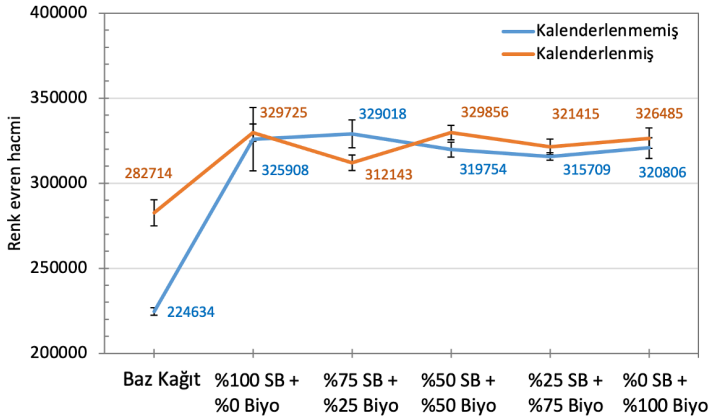
Tablo 4-3. Kalenderlenmemiş kâğıtlarda ΔE_{00} analizi

	%100 SB+%0 Bio	%75 SB + %25 Biyo	%50 SB+ %50 Biyo	%25 SB+ %75 Biyo	%0 SB+ %100 Biyo
C	55,37 -37,75 -43.80	0,4	0,5	0,5	0,4
M	50.01 67,35 -7,43	0,6	2,0	1,6	1,2
Y	89,33 -2,15 93,36	1,0	1,0	0,8	0,6
B	11,87 1,46 0,68	0,5	0,4	0,9	0,7

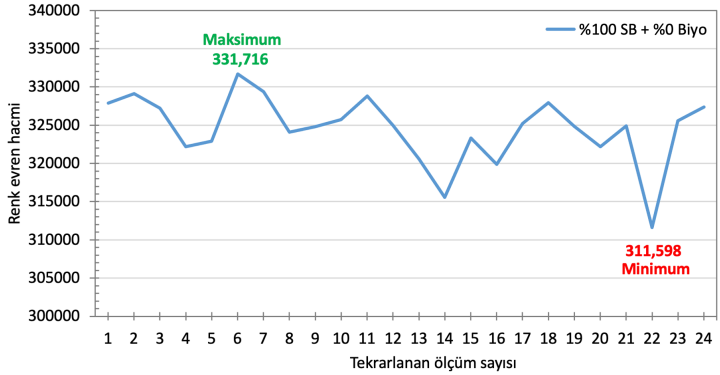
Tablo 4-4. Kalenderlenmiş kâğıtlarda ΔE_{00} analizi

	%100 SB+ %0 Biyo	%75 SB+ %25 Biyo	%50 SB+ %50 Biyo	%25 SB+ %75 Biyo	%0 SB+ %100 Biyo
C	54,51 -37,77 -44,43	0.2	0.5	0.4	0.4
M	48,60 69,69 -5,27	1,3	1,2	0,5	0,9
Y	87,81 -1,25 95,00	0,3	0,2	0,5	0,4
B	10,82 1,23 0,07	0,1	0,1	0,3	0,3

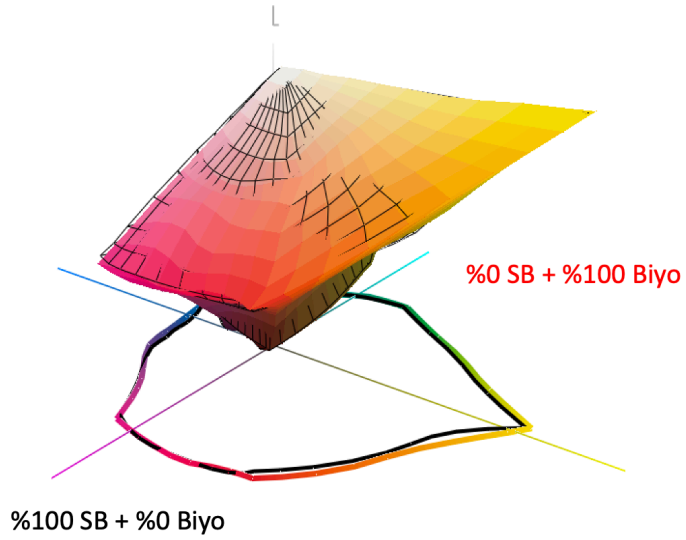
Şekil 3-1'de gösterilen 200 renk içeren test skalası basıldıktan sonra X-Rite iSiS XL spektrofotometre ile taranarak ICC profilleri hazırlanmış ve ölçülen maksimum renk evren hacimleri Şekil 4-10'da gösterilmektedir. Baz kâğıt dikkate alındığında, kuşeleme ve kalenderleme işlemlerinin renk evren hacmini önemli ölçüde arttırdığı görülmektedir. Spektrofotometrenin tekrarlanabilirliğini tespit etmek için kuşelenmemiş kontrol grubundaki %100 SB + 0% Biyo içeren kâğıt üzerine basılan test skalası birçok defa taranarak renk evren hacmi hesaplanmıştır (Şekil 4-11). Ölçümlerde, aynı test skalası için renk evren hacminin maksimum 331716, minimum 311598 olarak hesaplanmıştır. Tekrarlanan ölçümlerde, maksimum ve minimum değerler arasındaki fark 20118 olarak bulunmuştur. Bu veriler ışığında, biyopolimer lateks ilavesinin, kontrol grubu renk evren hacimleriyle karşılaştırıldığında hemen hemen aynı yapıda renk ürettiği (Şekil 4-12); kuşeye biyopolimer lateks ilavesinin, kuru toner dijital baskıda baskı kalitesini etkilemediği bulunmuştur.



Şekil 4-10. Renk evreni hacim değerleri



Şekil 4-11. Kalenderlenmemiş kontrol grubundaki aynı test skalasının X-rite iSiS XL spektrofotometreyle tekrarlanan ölçümü



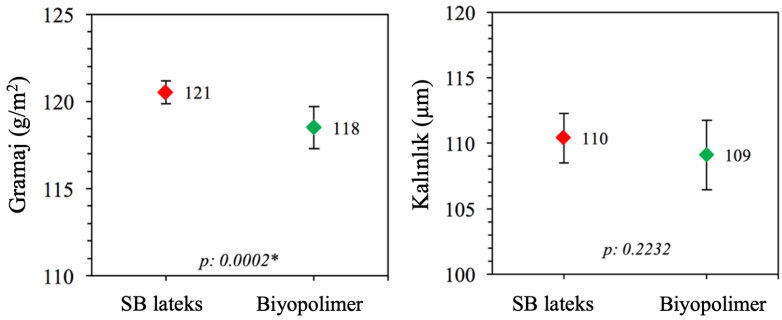
Şekil 4-12. %100 SB (siyah) ve 100% biyopolimer lateks içeren kâğıtların 3D renk evrenlerinin karşılaştırması

4.2. Kâğıt Fabrikasında Hazırlanan %100 Sentetik Lateks İçeren Kağıtlarla, %50 Biyopolimer Lateks + %50 Sentetik Lateks Kompozit Bağlayıcı İçeren Kağıtların Karşılaştırmalı Analizi

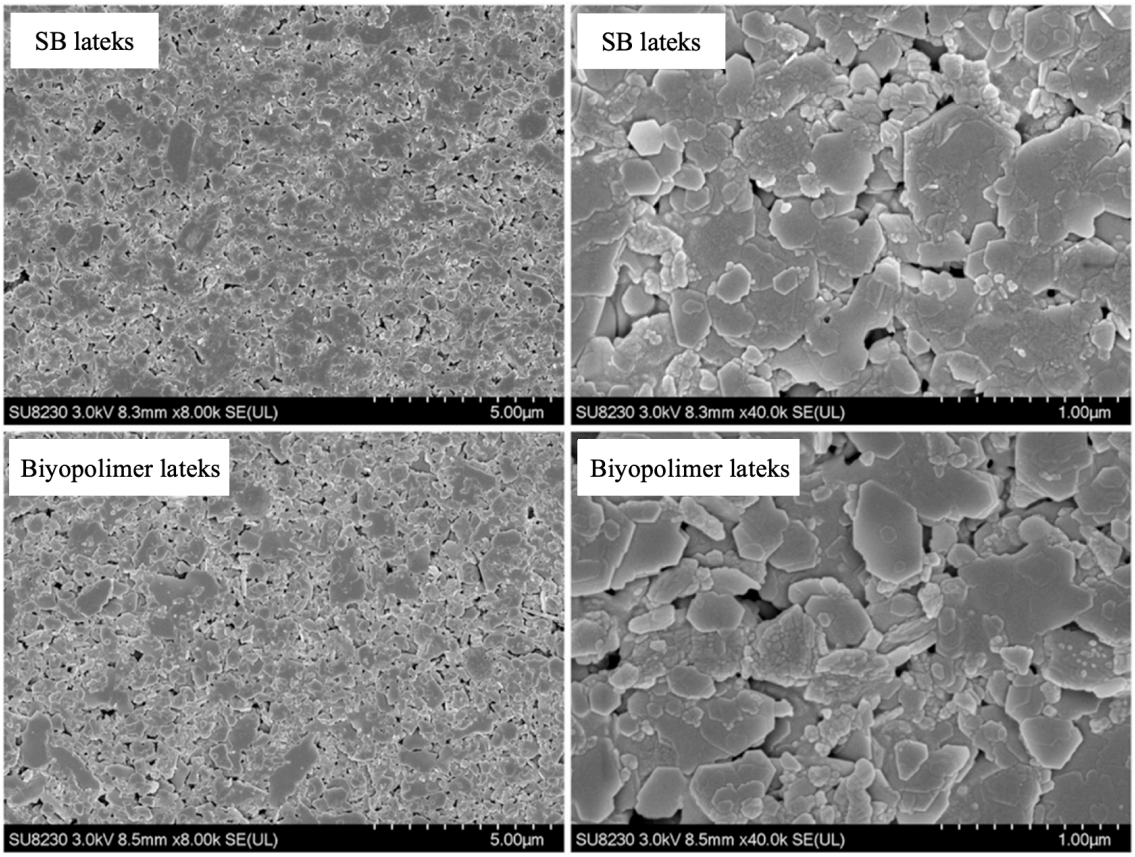
4.2.1. Fiziksel, Mekanik ve Optik Özellikler

Şekil 4-13'de SB ve biyopolimer lateks ile kuşelenmiş kâğıtların gramaj değerleri sırasıyla 121±1 gsm ve 118 ±1 gsm olarak ölçülmüştür. Bağımsız örneklem *t*-test yöntemi ve %95 güven aralığı kullanılarak yapılan analizde, sonuçlar arasındaki fark anlamlı bulunmuştur (*p:0,0002**). SB ve biyopolimer lateks içeren kuşelerin, farklı reolojik özellikler göstermesi [73], kâğıt yüzeyinde farklı kuşe ağırlığına ve dolayısıyla farklı gramaja neden olmaktadır [206]. Kâğıdın gramajındaki azalma, nihai ürünlerin nakliye maliyetlerini azaltacak ve dolayısıyla karbon ayak izi üretimini de azaltarak avantaj sağlayacaktır [207]. Şekil 4-13'de 109±3 µm kalınlığa sahip biyopolimer lateks içeren kâğıtların, 110±2 µm kalınlıktaki SB lateks içeren kağıtlara göre daha ince ölçüldüğü gösterilmiştir. Fakat istatistiksel güven sınırları içinde bu fark anlamlı değildir. Bu nedenle iki kâğıdın da kalınlık açısından aynı olduğu kabul edilir (*p:0,2232*). Şekil 4-14'de SB lateks ve biyopolimer lateks ile kuşelenen kâğıt yüzeylerinin mikro yapısının 8.000 ve 40.000 kere büyütülmüş hali gösterilmektedir. Görüntülerde, kuşe pigmentlerinden kalsiyum karbonatın rombohedral kristal (eş altı yüzlü) yapısı ve kaolinin düz altıgen yapıları, düzensiz boyutlu parçalar halinde görülebilmektedir. SB ve

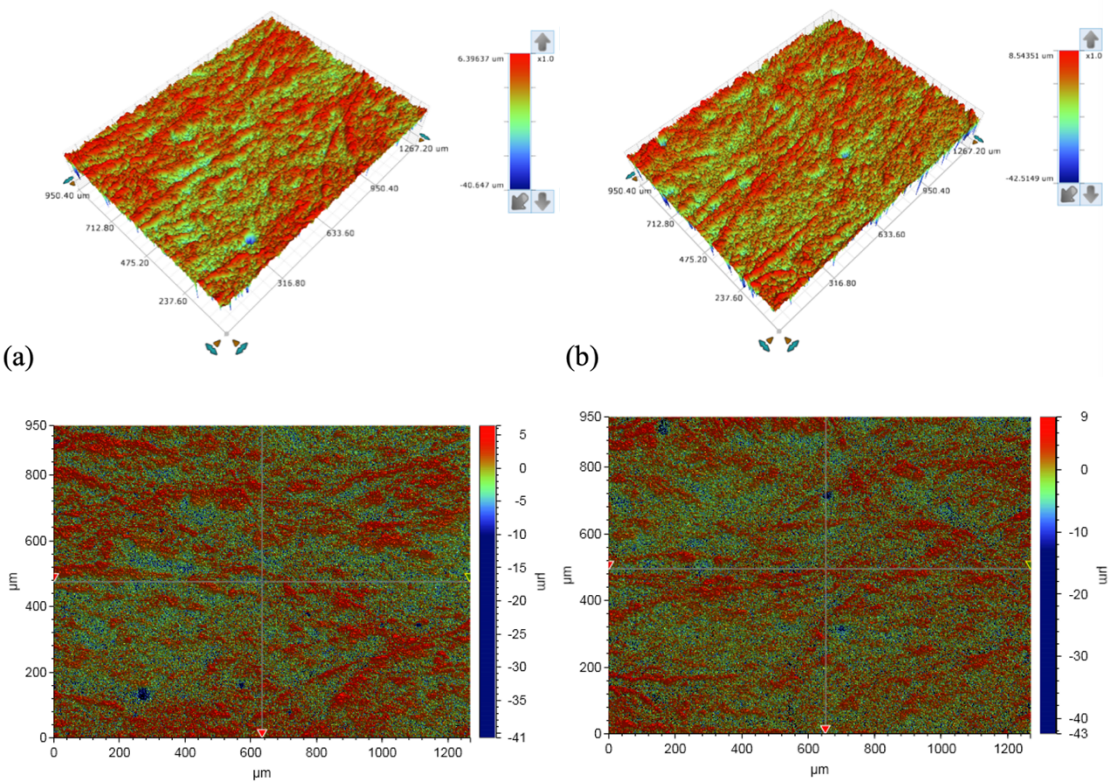
biyopolimer lateks ile kuşelenmiş kâğıtların yüzey pürüzlülüğü, 3D beyaz ışık interferometresi ile sırasıyla 1,44±0,05 µm ve 1,45 ±0,05 µm olarak ölçülmüştür (Şekil 4-15). İstatistiksel güven sınırları içinde bu fark anlamlı değildir ve iki yüzeyin aynı olduğu kabul edilir (*p: 0,4679*).



Şekil 4-13. Kuşelenmiş kâğıtların gramaj ve kalınlıklarının karşılaştırılması



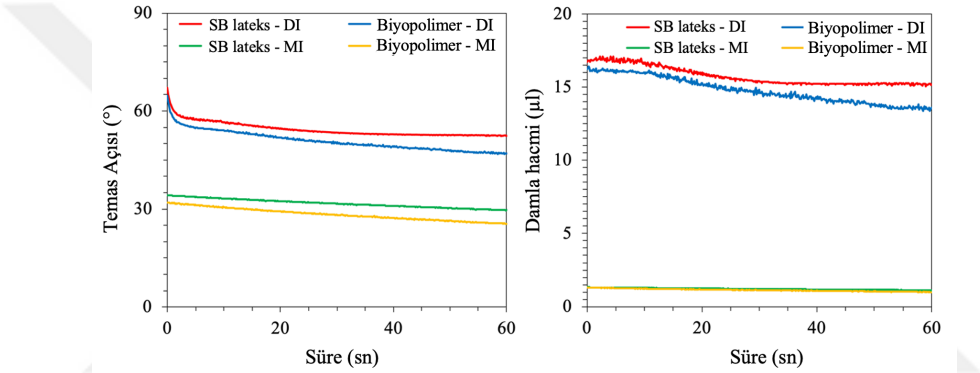
Şekil 4-14. 8.000 (sol) ve 40.000 (sağ) defa büyütülmüş SEM görüntüleri



Şekil 4-15. (a) SB ve (b) biyopolimer lateks ile kuşelenmiş kâğıt yüzeylerinin 3D topografisi

Bu çalışmada, TAPPI T458 temas açı metoduna göre, DI ve MI sıvıları kâğıt yüzeyine damlatılmış ve 60 saniye boyunca gözlenmiştir. Sıvıların SB ve biyopolimer lateks ile kuşelenen kâğıtlar üzerindeki temas açıları (Şekil 4-16, a) ve damla hacimlerinin (Şekil 4-16, b) zamana göre değişimi gösterilmektedir. Her iki sıvı da biyopolimer lateks ile kuşelenmiş kâğıt yüzeyi üzerinde daha küçük temas açısı oluşturarak yüzeyin daha kolay ıslanabilir olduğunu göstermektedir (Tablo 4-5). Damla hacimlerindeki değişim incelendiğinde, MI hacmi her iki yüzeyde de sabit kalırken DI sıvısı SB ile kuşelenen kâğıt üzerinde 35. saniyede, biyopolimer lateks ile kuşelenen kâğıt üzerinde ise 55. saniyede dengelenmeye başlamıştır. Bu da suyun biyopolimer lateks ile kuşelenen kâğıt üzerinde daha fazla yayıldığını ve nüfuz ettiğini belirtmektedir. DI damlasının hacmi, biyopolimer lateks ile kuşelenmiş yüzeyde toplamda 2,63 µl azalırken, SB ile kuşelenmiş yüzeyde 1,58 µl azalmıştır. Bu fark da biyopolimer lateks ile kuşelenmiş kâğıdın daha emici olduğunu ortaya koymaktadır. Kâğıdın daha emici olması, mürekkep damlasının biyopolimer lateks ile kuşelenen kâğıtlara daha fazla nüfuz etmesine, böylelikle daha az mürekkep kalınlığı, daha düşük baskı parlaklığı ve daha az renk kuvvetine neden

olacağını düşündürebilir. Sıvıların yüzey enerjisi ve kâğıt yüzeyi üzerinde dengeli halde oluşturduğu temas açısı değeri kullanılarak kâğıdın yüzey enerjisi değeri hesaplanabilir. Tablo 4-5'deki değerler kullanılarak, OW formülüne göre kullanıldığında yüzey enerji değerleri toplamda SB ve biyopolimer lateks ile kuşelenmiş kâğıtlar için sırasıyla 51 ve 55 mN/m olarak hesaplanmıştır. Sıvı ve katı malzemelerin sahip olduğu bu polar ve dispers bileşenler ne kadar uyumlu olursa sıvının katı malzemeyi ıslatma derecesi de o oranda yüksek olur. Şekil 4-17'de bu uyum şematik olarak ifade edilmeye çalışılmıştır [208]. Kuşe formülüne biyopolimer lateksin eklenmesi, yüzey enerjisinin polar bileşen kısmını yaklaşık %17 oranında arttırmıştır (Tablo 4-6). Bu artış, suyun biyopolimer lateks ile kuşelenmiş yüzeyle neden daha çok etkileşime girdiğini açıklamaktadır.



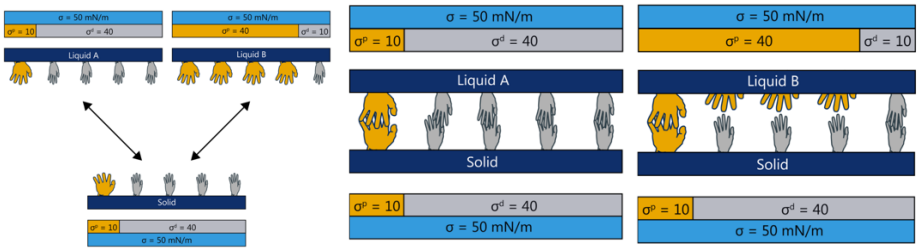
Şekil 4-16. DI ve MI sıvılarının SB lateks ve biyopolimer lateks ile kuşelenmiş kâğıt yüzeyleri üzerindeki temas açısı ve damla hacim değişimleri

Tablo 4-5. Test sıvılarının yüzey enerjisi ve kâğıt üzerinde oluşturduğu temas açıları

	Sıvının yüzey enerjisi	**Temas açısı (°)**	
Test sıvısı	**(mN/m)**	**SB lateks**	**Biyopolimer lateks**
DI (su)	72,14 ±0,59	52,76 ±0,16	47,19 ±0,17
MI (metilenli iyot)	48,36 ±0,38	30,24 ±1,00	26,28 ±1,34

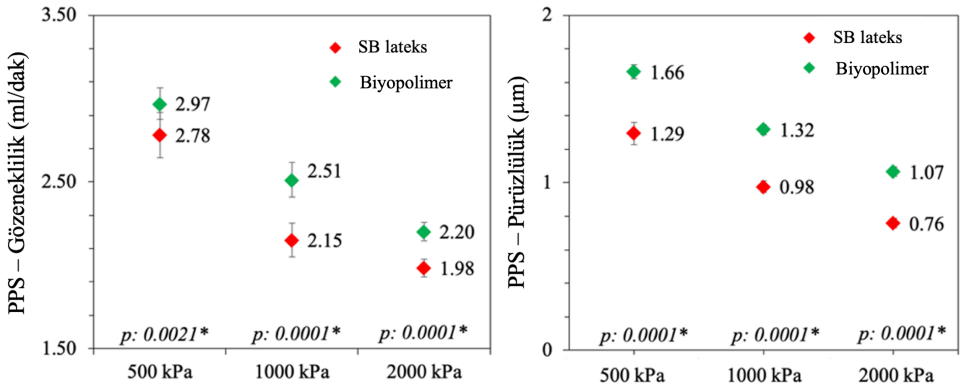
Tablo 4-6. Kâğıtların yüzey enerji değerleri

OW (mN/m)	**γ- toplam**	**γ- dispers**	**γ- polar**
SB lateks	51,51 ±3,38	31,62 ±2,07	19,89 ±1,31
Biyopolimer lateks	55,20 ±3,71	32,01 ±2,15	23,19 ±1,56



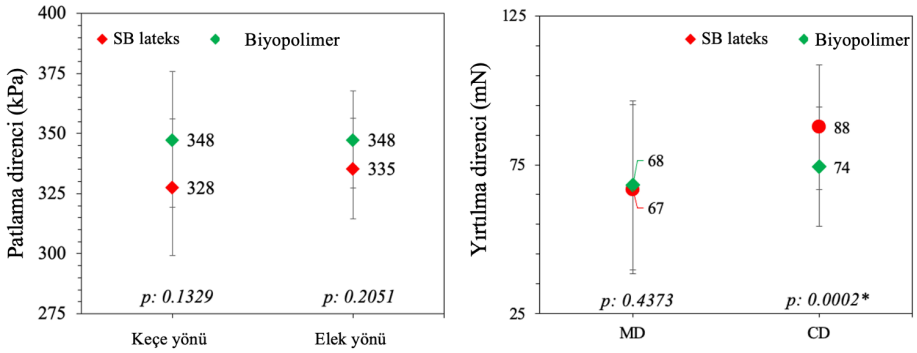
Şekil 4-17. Sıvı ve katı malzemelerin, polar ve dispers bileşenleri arasındaki ilişkisi ve ıslatma özelliğine olan etkisinin şematik olarak gösterilmesi

Sıvıların kâğıt içine nüfuz etmesi, kâğıdın gözeneklilik özelliğiyle doğrudan ilişkilidir. Biyopolimer lateks içeren kâğıtların porozite değeri 500, 1000 ve 2000 kPa sıkıştırma basıncı kullanılarak sırasıyla 2,97; 2,51 ve 2,20 mL/min olarak ölçülmüştür (Şekil 4-18a). Aynı basınç değerlerinde, SB lateks içeren kâğıtlar 2,78; 2,15 ve 1,98 mL/min olarak ölçülmüştür (Şekil 4-18a). Sonuçlar, biyopolimer lateks ile kuşelenmiş kâğıtların gözeneklerinin daha büyük olduğunu, bu nedenle kâğıt içine daha fazla mürekkep girmesine izin verebileceğini belirtmektedir [209]. Geçirgenlik katsayısı K, biyopolimer lateks kâğıtlar için $1{,}34\times10x^{-5}$ ±0,06 µm², SB lateks kâğıtlar için $1{,}16\times10x^{-5}$ ±0,06 µm² olarak hesaplanmıştır. Sonuç, biyopolimer lateks kullanımının SB latekse göre kâğıdın daha gözenekli bir yapıya sahip olmasına sebep olduğunu göstermiştir. İki katsayı arasındaki fark istatiksel olarak anlamlı bulunmuştur (*p:0,0001**). Şekil 4-18b'de kâğıtların farklı sıkıştırma basınçları altında yüzey pürüzlülüğü gösterilmektedir. Biyopolimer lateks ve SB lateks içeren kâğıtların nem oranı sırasıyla %5,0 ve %4,9 olarak ölçülmüştür ve aynı kabul edilmiştir (*p:0,39*). Sıkıştırılabilirlik, iki farklı sıkıştırma basıncındaki yüzey pürüzlülüğü değerindeki yüzde azalma olarak hesaplanır. 500 kPa ve 2000 kPa basınçtaki pürüzlülük değerleri ele alındığında, biyopolimer lateks ile kuşelenenlerde %35, SB lateksle kuşelenen numunelerde %41 oranında azalma olmuştur.



Şekil 4-18. SB ve biyopolimer lateks kâğıtların gözeneklilik ve pürüzlülük değerleri

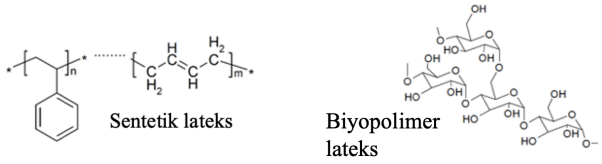
Şekil 4-19'da biyopolimer lateks kullanılarak kuşelenen kâğıtların patlama dayanımı, SB kullanılarak üretilen kâğıtlarla karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir. Biyopolimer lateks ilavesiyle patlama direnci keçe ve elek yönünde sırasıyla 348 ±28 ve 348 ±20 kPa olarak ölçülmüştür. SB lateks içinse yine sırasıyla 328 ±28 ve 335 ±21 olarak ölçülmüştür. Biyopolimer lateks ilavesi, patlama dayanımını keçe yönünde %6, elek yönünde yaklaşık %4 oranında arttırdığı görülmektedir. Her ne kadar biyopolimer lateks ilavesi patlama dayanımını arttırmışsa da istatiksel olarak iki numune arasında anlamlı bir fark bulunmamaktadır ve aynı kabul edilmektedir (*keçe yönü p=0,1329, elek yönü p=0,2051*). Patlama indeksine bakıldığında ise, SB lateks ve biyopolimer lateks içeren numuneler keçe yönünde sırasıyla 2.71 ±0.23 ve 2.95 ±0.24 (*p:0.0379**); elek yönünde ise 2.77 ±0.17 ve 2.95 ±0.17 (*p:0.0372*)* olarak hesaplanmış, biyopolimer lateks içeren kâğıtların daha dirençli olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlar, patlama dayanımı gerektiren işlerde, SB lateksin %50 oranında güvenli olarak biyopolimer lateks malzeme ile değiştirildiğinde daha iyi patlama direnci elde edileceğini göstermektedir. Biyopolimer lateks ilavesinin yırtılma dayanımını su yönünde %3 arttırdığı, su yönünün tersi istikametinde ise yaklaşık %15 oranında azalttığı gözlemlenmiştir. Biyopolimer lateks ilavesinin su yönüne kattığı yırtılma dayanım artışı istatiksel olarak anlamlı olmadığı için, aynı kabul edilmektedir (*p:0,4373).* Su yönünün tersi istikametinde ise yırtılma dayanımında istatiksel olarak anlamlı bir azalma görülmektedir (*p:0,0002*). Bununla birlikte, CD yönünde, SB lateks ve biyopolimer lateks içeren numuneler, sırasıyla 88 ±8 mN ve 74 ±5 mN olarak ölçülmüş, SB lateks daha yüksek yırtılma mukavemeti göstermiştir. MD yönünde sırasıyla benzer özellikte 68 ±5 mN ve 67 ±2 mN olarak ölçülmüştür. Bunun nedeni, SB içeren kâğıtların kalınlığının fazlalığına bağlanabilir (Şekil 4-13, SB: 110 ±2 µm; Biyopolimer lateks: 109 ±3 µm). SB lateks ve biyopolimer lateks içeren numunelerin yırtılma indeksi sırasıyla MD yönünde 0.55 ±.02, 0.58 ±.04 (*p:0,0911*); CD yönünde 0.73 ±.06 ve 0.63 ±.04 (*p:0,0008**) olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4-19. SB ve biyopolimer lateks kâğıtların (a) patlama ve (b) yırtılma dayanımları

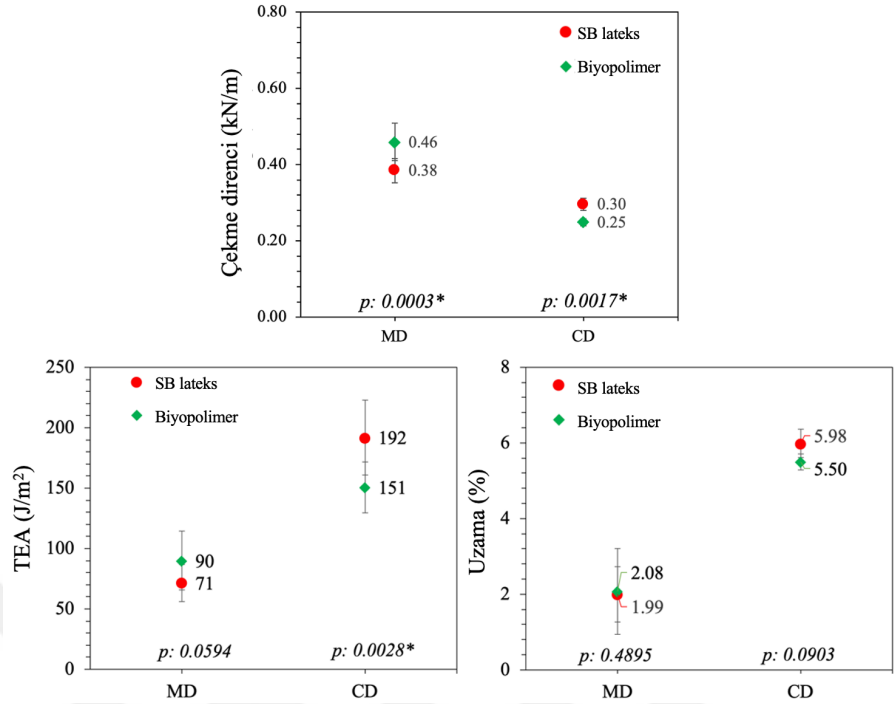
Şekil 4-21'de biyopolimer lateks ve SB bağlayıcı kullanımının gerilme dayanımı üzerindeki etkisini gösterilmektedir. Gerilme dayanımı, MD yönünde, SB lateks ve biyopolimer lateks içeren numuneler, sırasıyla 0.38 ±0.03 kN/m ve 0.46 ±0.05 kN/m (*p:0.0006**); CD yönünde ise 0.30 ±.002 kN/m ve 0.25 ±0.01 kN/m (*p:0.0001**) olarak ölçülmüştür. İstatistiksel güven aralığında, biyopolimer lateks içeren kâğıtların MD yönünde, SB içeren numunelerinse CD yönünde daha yüksek dayanım sağladığı gözlenmiştir.

Kâğıt yapımı sırasında liflerinin çoğu makine yönünde hizalandığı için, gerilme dayanımı genel olarak MD yönünde her zaman CD'den daha yüksektir [186]. Biyopolimer lateks içeren kâğıtların MD yönünde daha yüksek gerilme dayanımı sağlamasının nedeni, yapısında bulunan ve bağlanmayı güçlendiren hidroksil grupların yoğun olmasıdır (Şekil 4-20) [199]. Gerilme indeksi, SB lateks ve biyopolimer lateks içeren numuneler için MD yönünde 3.17 ±0.26 ve 3.90 ±0.41 (*p:0.0002**); CD yönünde ise 2.44 ±0.14 ve 2.11 ±0.08 (*p:0.0001**) olarak hesaplanmıştır.



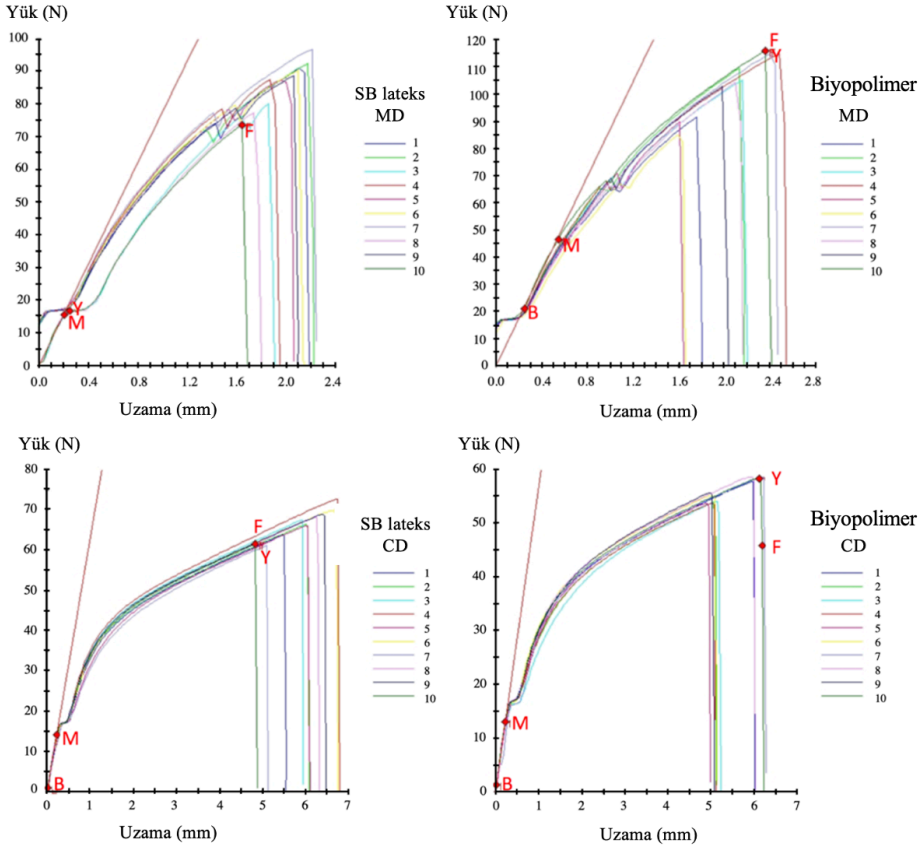
Şekil 4-20. SB lateks ve biyopolimer lateksin kimyasal yapıları

Şekil 4-21, b'de biyopolimer lateks bağlayıcı içeren kâğıtların, SB lateks içeren kâğıt numunelerine kıyasla MD yönünde eşdeğer, CD yönünde ise daha düşük TEA kuvvetine sahip olduğunu görülmektedir. Şekil 4-21, c, kâğıtların eşdeğer esneme özelliklerine sahip olduğunu göstermektedir. Esneme özelliği, yüksek baskı hızına sahip makinelerde kâğıt bobinlerinin çekme gerilimine dayanma kabiliyetinin bir göstergesidir [194].



Şekil 4-21. Çekme direnci, TEA ve esneme değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 4-22'de biyopolimer lateks ve SB lateks ile kuşelenmiş 10 adet kâğıdın hem MD hem de CD yönünde, kâğıt düzlemindeki özgül yükü belirten gerilim kuvveti-uzama eğrileri gösterilmektedir [210]. Şekilde B ve M harfleri arasındaki alan, malzemenin esnek olduğu (elastik limit) alanı göstermektedir (elastikiyet katsayısına (Young's Modulus) eşdeğer). Y ve F harfleri, nihai gerilme dayanımı ve kopma noktalarını göstermektedir. MD yönündeki elastikiyet katsayısı, biyopolimer lateks içeren kâğıtlar için 5,2 MPa, SB lateks içeren kâğıtlar için 4,8 MPa olarak ölçülmüştür. CD yönündeki katsayı biyopolimer lateks için 3,5 MPa, SB lateks için 3,9 MPa olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar, biyopolimer lateks bağlayıcının MD yönünde esnekliği geliştirdiğini göstermektedir. Katlama, pilyaj ve ciltleme gibi MD yönünde işlem yapılmasının kritik öneme sahip olduğu uygulamalarda bu esneklik avantaj sağlayacaktır [109].



Şekil 4-22. SB ve biyopolimer lateks kâğıtların kuvvet-uzama eğrileri

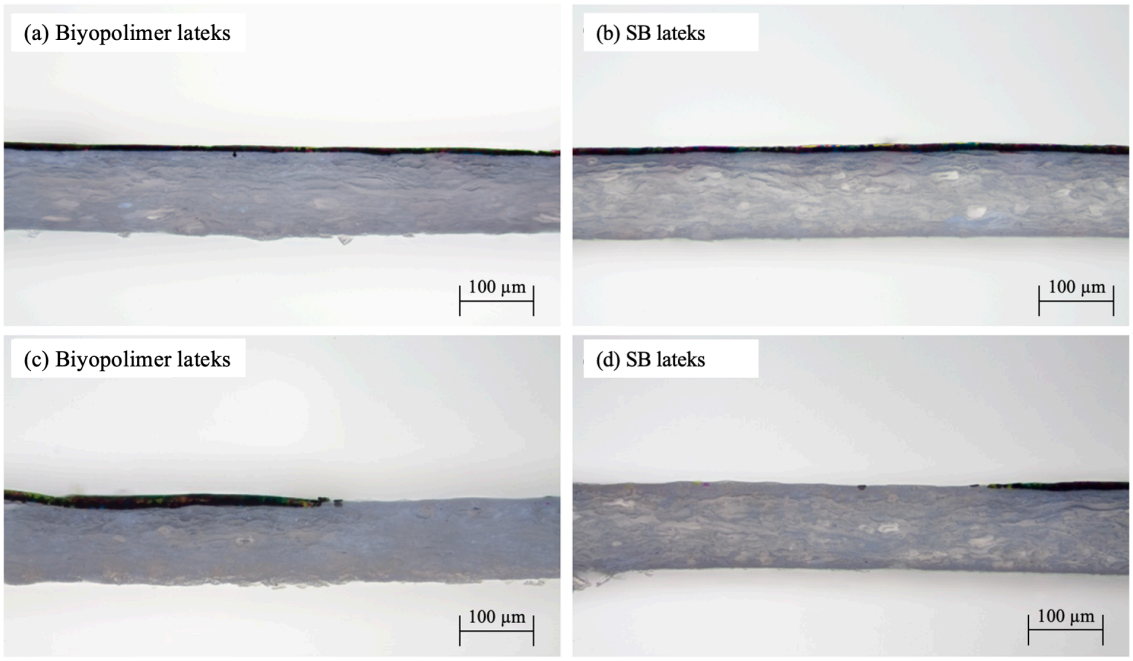
Tablo 4-7'de sunulan kuşelenmiş kâğıtların optik özellikleri, OBA, beyazlık, sarılık, parlaklık, a* ve b* değerleri arasında önemli bir fark olduğunu göstermektedir; fakat optik özelliklerdeki fark, ΔE_{00} 0,34 ±0,03 olarak ölçüldüğü için fark insan gözü tarafından algılanamayacaktır. Biyopolimer lateks içeren kağıtlarla elde edilen daha yüksek açıklık, beyazlık, parlaklık, L* ve daha az pürüzlülük, baskı uygulamalarında daha geniş bir renk evreni hacmi elde edilebileceğini işaret etmektedir.

Tablo 4-7. Optik özelliklerin karşılaştırılması

	SB lateks	Biyopolimer lateks	*p*
OBA	4.46 ±0.66	5.29 ±0.25	0.0001*
Beyazlık	92.35 ±3.03	94.46 ±1.10	0.0013*
Sarılık	-0.60 ±1.19	-1.28 ±0.40	0.0073*
Aydınlık (%)	90.89 ±1.09	91.68 ±0.63	0.0020*
Opaklık (%)	93.87 ±0.89	93.80 ±1.30	0.8365
L*	95.75 ±0.11	95.84 ±0.26	0.1012
a*	1.18 ±0.14	1.33 ±0.07	0.0001*
b*	-0.76 ±0.67	-1.23 ±0.24	0.0011*

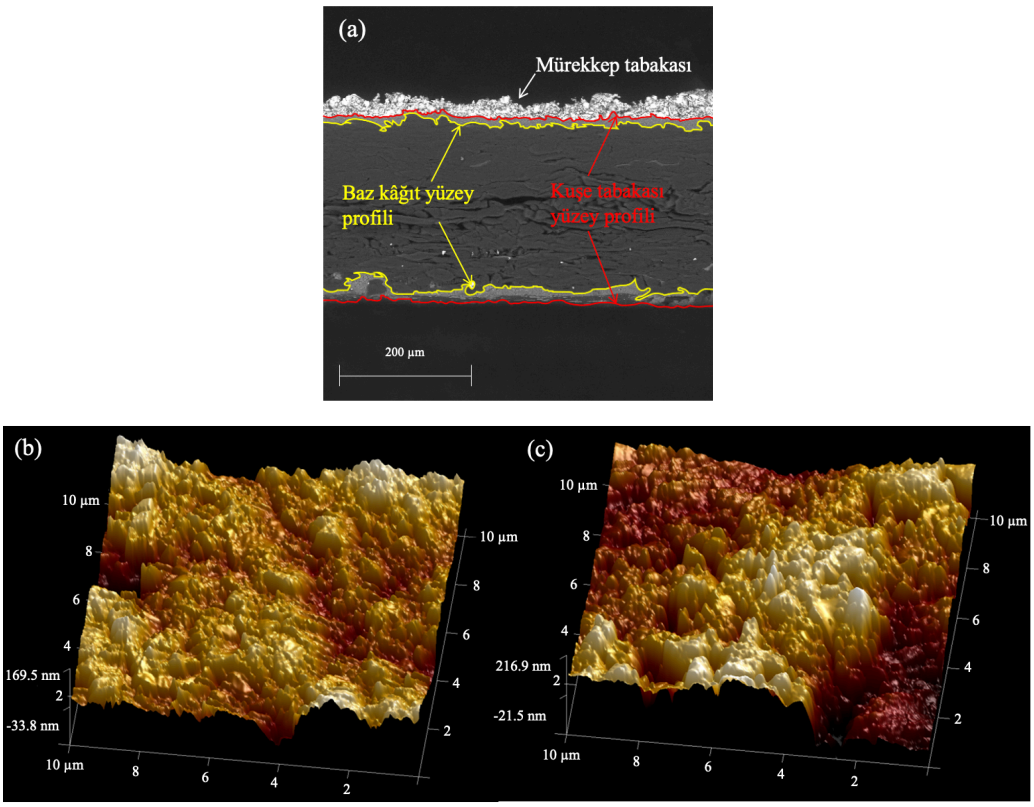
4.2.2. Yüzey Özellikleri ve Sürtünme Katsayısı

Bir önceki bölümdeki çalışmada, SB lateks ve biyopolimer lateks ile kuşelenmiş kâğıtların gramajı 121 ±1 g/m^2 ve 118 ±1 g/m^2 olarak bulunmuş ve kâğıtlar arasındaki farkın istatistiksel olarak anlamlı olduğu bulunmuştur (*p:0.0002**) [91]. Aynı çalışmada, kalınlık (z-yönü) değeri, SB lateks ile kuşelenmiş kâğıtlar için 110 ±2 µm, biyopolimer lateksle kuşelenen kâğıtlar için 109 ±3 µm olarak bulunmuştur. İstatistiksel analiz, örneklerin güven sınırları içinde neredeyse aynı olduğunu gösterse de (*p:0.2232*), z-yönündeki fark Şekil 4-23'de görülebilir.

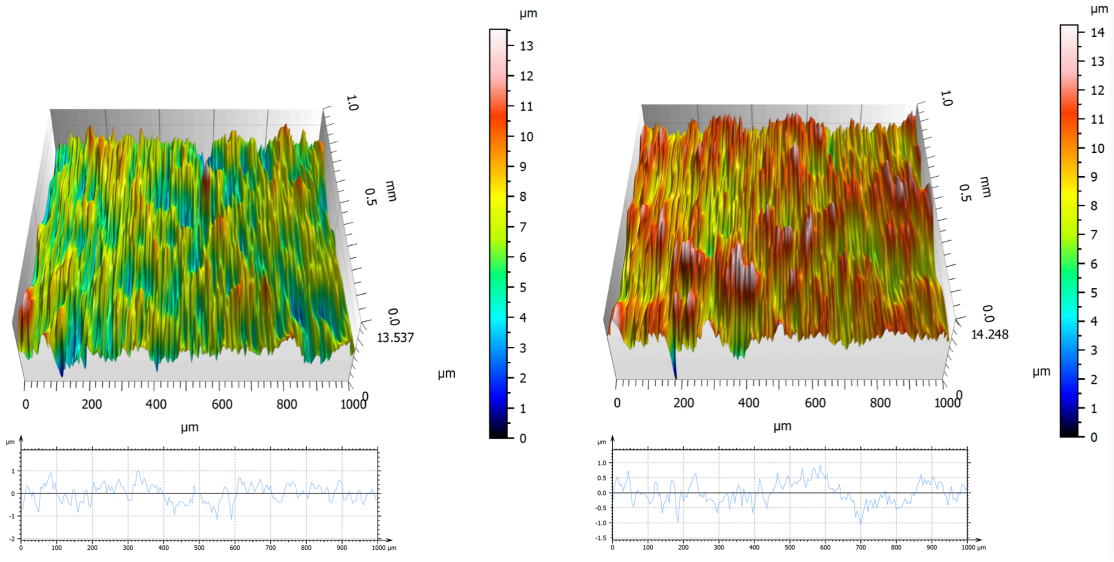


Şekil 4-23. 200 kere büyütülmüş kâğıt arakesiti (a) SB lateks (b) Biyopolimer lateks

AFM mikroskobu kullanılarak, biyopolimer lateks ve sentetik lateksle kuşelenmiş örneklerin pürüzlülüğü sırasıyla 54 ±13 nm (Şekil 4-24b) ve 58 ±13 nm (Şekil 4-24c) olarak ölçülmüş, numunelerin istatistiksel olarak aynı olduğunu tespit edilmiştir (*p:0,6471*). 3D dikey tarama interferometrisi kullanılarak ölçülen kâğıtların pürüzlülüğü biyopolimer lateksle kuşelenen kâğıtlarda 1,6 ±0,4 µm (Şekil 4-25a) ve sentetik lateksle kuşelenen kâğıtlarda 3.1 ±0.7 µm (Şekil 4-25b), (*p:0.0271*).* AFM ve 3D dikey tarama interferometre ölçüm sistemleri arasındaki pürüzlülük farkı, AFM'nin ölçüm ölçeğinin uzunluğu [211], interferometrenin taramasının fringe kontrastının odak ayarına bağlı olması [205] veya kuşeleme formülasyonunun yapısından ve kâğıt yüzeyindeki uzamsal dağılımından kaynaklanabilir [179].



Şekil 4-24. (a) Kâğıt ara kesiti, (b) biyopolimer lateks ve (c) sentetik lateksle kuşelenmiş kâğıtların AFM mikroskobu kullanılarak ölçülen yüzey pürüzlülüğü



Şekil 4-25. 3D dikey tarama interferometresi kullanılarak ölçülen yüzey pürüzlülüğü

Sürtünme katsayısının test cihazı kullanılarak, iki yüzey arasındaki hareketi başlatmak için gereken kuvvet olarak tanımlanan statik sürtünme katsayısı değeri, biyopolimer lateks ve sentetik lateksle kuşelenmiş kâğıtlarda sırasıyla 0.42 ±0.01 ve 0.45 ±0.04 olarak

ölçülmüştür (*p: 0,3242*). Hareketin tekdüze hızda devam etmesini sağlamak için gereken kuvvet olarak tanımlanan kinetik sürtünme katsayısın ise sırasıyla 0.37 ±0.01 ve 0.35 ±0.01 olarak ölçülmüştür (*p: 0.074*). Örneklerin hemen hemen aynı statik ve kinetik sürtünme katsayısı değerlerine sahip olduğu, ticari olarak satılan dijital baskı kâğıtlarına benzer değerlere sahip olduğu görülmektedir (Tablo 4-8).

Tablo 4-8. Statik ve kinetik COF değerleri

	Statik	**Kinetik**
Sentetik lateks - 121 g/m^2	0.448 ±0.045	0.352 ±0.014
Biyopolimer lateks - 118 g/m^2	0.418 ±0.010	0.372 ±0.001
Ticari marka A - 118 g/m^2	0.405 ±0.054	0.296 ±0.021
Ticari marka B - 120 g/m^2	0.336 ±0.026	0.289 ±0.013
Ticari marka C - 120 g/m^2	0.332 ±0.043	0.294 ±0.024

4.2.3. Basılabilirlik, Nokta ve Metin Özellikleri

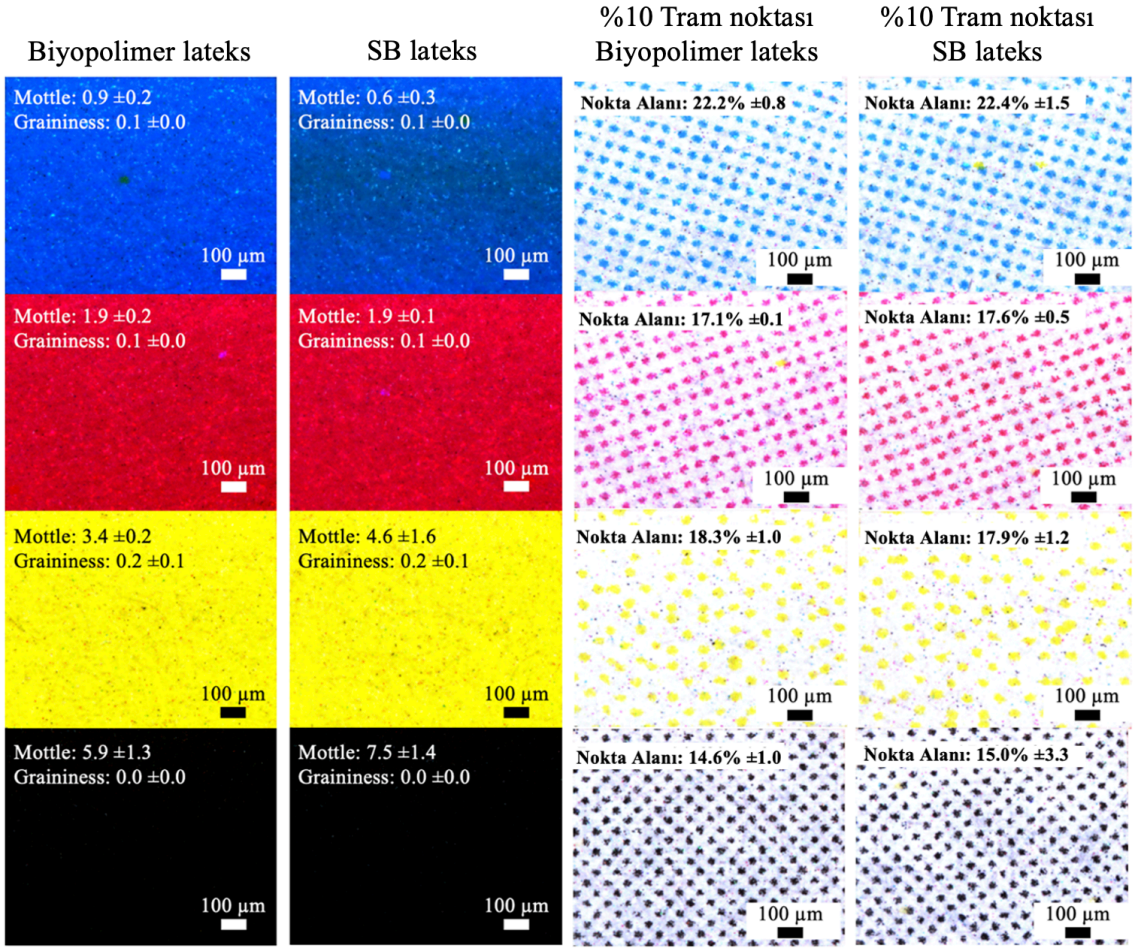
Bu çalışmada, sentetik lateks ile kuşelenmiş kâğıtların nem değeri %4.4 ±0.3 ve biyopolimer lateksle kuşelenen örneklerin %4.2 ±0.1 olarak bulunmuştur (*p:0,39*). Sonuçlar, her iki örneğin de elektrofotografi basılabilirliği için yeterli miktarda neme sahip olduğunu göstermektedir. EP baskısından sonra CMYK renklerim densitesi ölçülmüştür.

Tablo 4-9'da gösterilen veriler, ΔE_{00} değerlerinin 1'den küçük olduğunu, renkler arasında bir fark olmadığını göstermektedir (*p:0,05*). Betaflex3 Pro görüntü analiz yazılımı kullanılarak, %100 CMYK baskıların mottle ve grenlilik değerleriyle (Şekil 4-26), %10'luk alanın nokta özellikleri (Tablo 4-10) ölçülmüştür. Genel olarak, mottle, coverage ve grenlilik için sıfıra yakın değerler yüksek kaliteli mürekkep katmanlarını temsil ederken, 100'e yakın sayılar kötü kaliteyi temsil etmektedir ve tonerin her iki kâğıtta da düzgünce üretildiğini göstermektedir. Mottle ölçüm sonuçları, biyopolimer lateksle kuşelenen kâğıtların sentetik lateks ile karşılaştırıldığında genel olarak ya daha iyi ya da aynı kalitede olduğunu göstermektedir. %10 dijital nokta alanı cyan için %22, magenta için %17, sarı için %18 ve siyah için %15 olarak basılmıştır. Nokta kazancı olarak adlandırılan bu artış, hemen hemen her baskı teknolojisinde mürekkeplerin/tonerlerin baskı altı malzemesine aktarılması sırasında kullanılan nip basıncından kaynaklanan bir olgudur. Renk arasındaki nokta kazancındaki fark, CMYK toner formülasyonlarında kullanılan toner pigment partikül boyutundaki farklılıktan kaynaklanıyor olabilir. Nokta

çapı verilerine dayanarak, sarı tonerin nokta yüzey alanı ve çevresi diğer renklere göre daha büyük bir nokta boyutu oluşturduğu görülmektedir. Nokta boşluğu faktörü açısından, tüm nokta alanına göre noktaların içindeki düşük yoğunluklu alanlar, tüm renkler, özellikle de magenta ve sarı tonerler iyi performans göstermiştir.

Tablo 4-9. CMYK renklerin densite ve renk farkı analizi

Renkler	SB lateks	Biyopolimer lateks	ΔE_{00}	*p*
C	1.57 ±0.01	1.58 ±0.01	0.2 ±0.0	0.5528
M	1.46 ±0.01	1.46 ±0.03	0.3 ±0.2	1.0000
Y	0.93 ±0.00	0.95 ±0.01	0.2 ±0.1	0.0955
K	1.76 ±0.01	1.79 ±0.01	0.4 ±0.3	0.1548



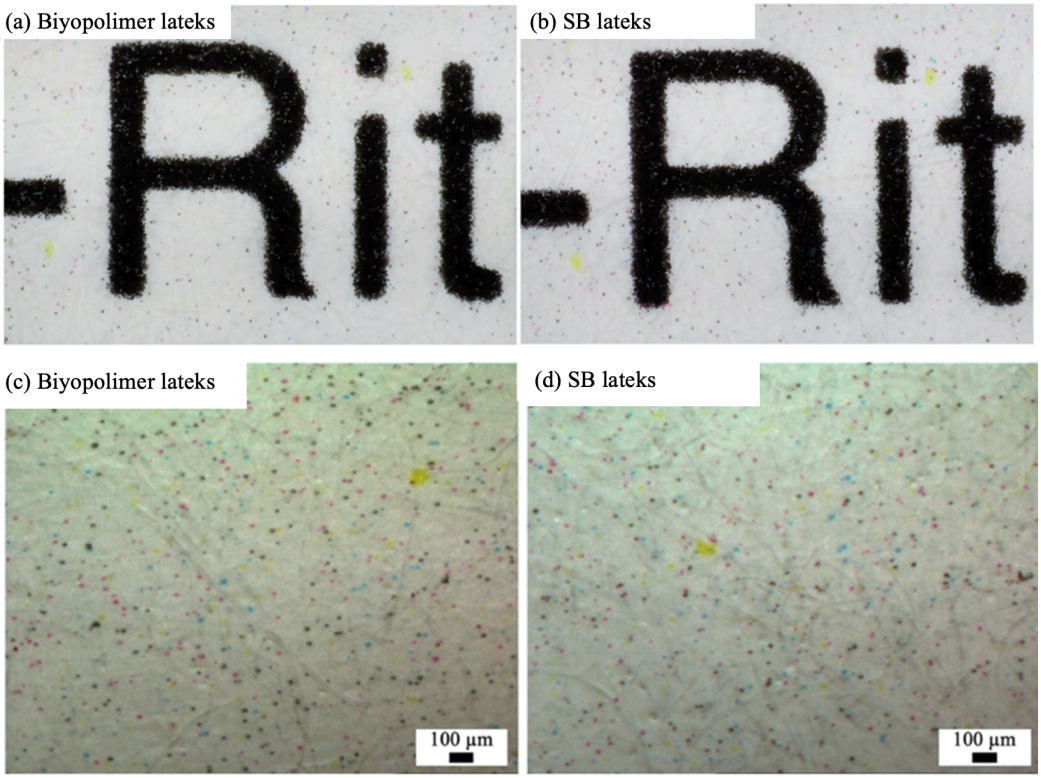
Şekil 4-26. CMYK renklerin mottle ve grenlilik değerleri ve dijital %10 nokta alanı özelliklerinin karşılaştırılması

Tablo 4-10. Basılı nokta özellikleri

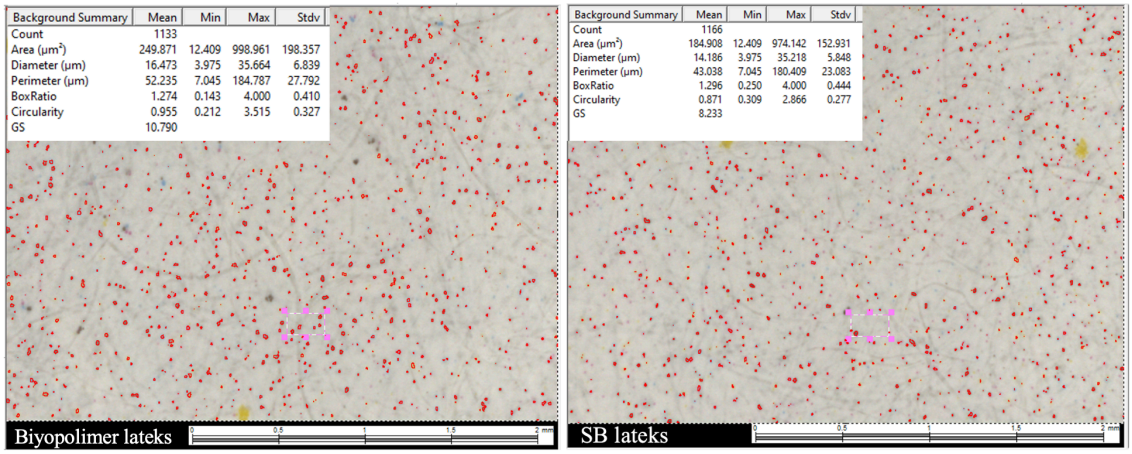
	B	S	B	S	B	S	B	S
Nokta alanı %	22.2 ±0.8	22.4 ±1.5	17.7 ±0.1	17.6 ±0.5	18.3 ±1.0	17.9 ±1.2	14.6 ±1.0	15 ±3.3
Nokta çapı	69.6 ±1.3	69.6 ±2.4	62.1 ±0.1	62.0 ±0.8	86.0 ±2.5	85.0 ±2.8	50.3 ±1.6	50.8 ±5.3
Nokta yüzey alanı	3802 ±141	3807 ±260	3033 ±8	3021 ±72	5606.0 ±581	5675.3 ±371	1984.7 ±127	2039 ±429
Nokta çevresi	346.7 ±5.1	339.0 ±9.8	338.3 ±0.6	341.0 ±4.4	414.3 ±21.4	383.3 ±20.6	218.3 ±9.3	203.3 ±11.0
Kenar faktörü	158.7 ±1.0	155.0 ±0.9	173.2 ±0.7	175.1 ±0.7	153.5 ±3.5	143.5 ±4.3	138.2 ±1.9	139.4 ±9.7
Nokta içi boşluk faktörü	0.6 ±0.2	0.8 ±0.5	0.1 ±0.1	0.1 ±0.0	0.0 ±0.0	0.0 ±0.0	0.4 ±0.1	0.5 ±0.6

Biyopolimer lateks: B *SB lateks: S*

Biyopolimer lateks ilavesinin metin kalitesi üzerindeki etkisi Şekil 4-27'da gösterilmektedir. Her iki kâğıt yüzeyi üzerindeki harf karakterleri benzer yapıdadır. Görüntü analiz mikroskobu kullanılarak ölçülen arka plan sayım değerleri (Şekil 4-28) biyopolimer lateks için 1150 ±16, sentetik lateks için 1158 ±27 olarak ölçülmüştür.



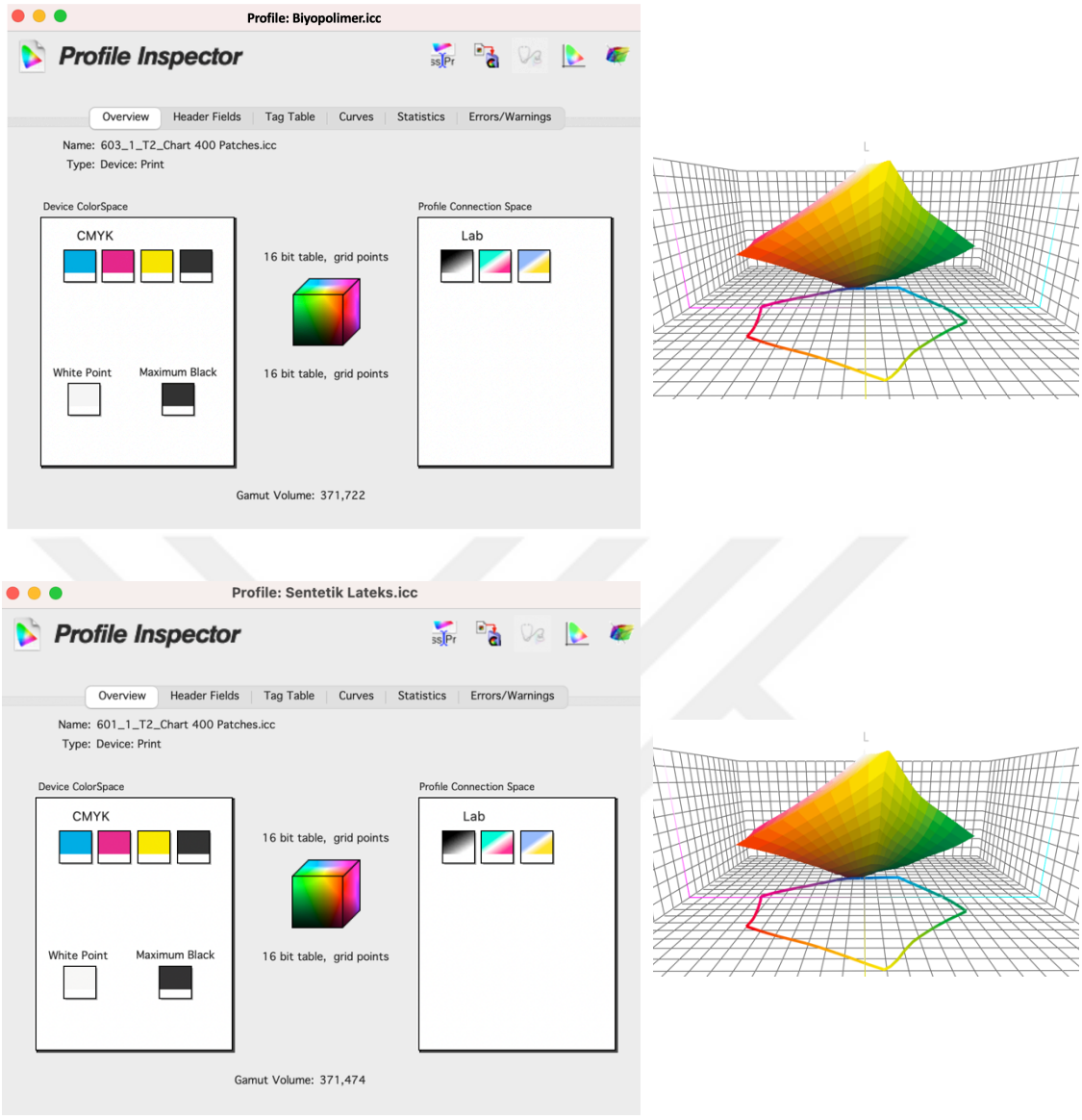
Şekil 4-27. Kuşelenmiş örneklerde metin kalitesi (a-b) ve arka plan (c-d) oluşumu



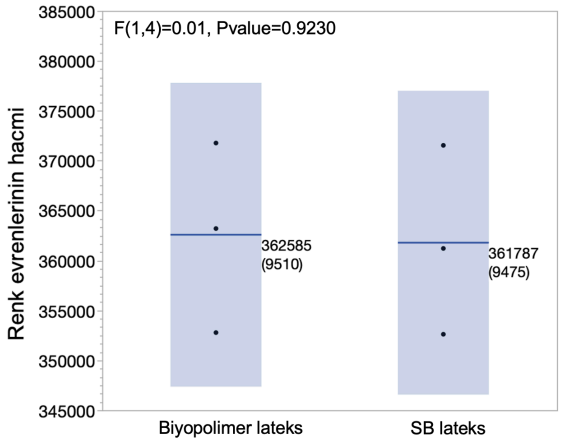
Şekil 4-28. Görüntü analiz mikroskobu kullanılarak ölçülen arka plan sayı miktarları

4.2.5. Renk Evreni Özellikleri

Basılabilirlik analizinde kullanılan 400 renk içeren test skalası, kuru toner elektrofotografi baskı tekniği kullanılarak sentetik lateks ve biyopolimer lateksle kuşelenmiş kâğıtlar üzerine basılmıştır. Kuşeleme formülasyonunda yeni malzeme kullanımı, kâğıdın optik, yapısal, mekanik ve mürekkep-baskıaltı malzeme arasındaki etkileşim özelliklerini değiştirebildiği için kâğıt üzerinde farklı baskı ve renk kalitesi elde edilebilmesine neden olabilmektedir. Kâğıtların renk evrenleri, Chromix ColorThink Pro 3.0 yazılımı kullanılarak SB lateks ve biyopolimer lateksle kuşelenen kâğıtlar için sırasıyla 361787 ±9475 ve 362585 ±9510 olarak hesaplanmıştır (Şekil 4-29, Şekil 4-30). Her ne kadar biyopolimer lateks renk evren hacmi daha gibi görünse de renk evrenleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmadığı için aynı kabul edilebilir (*p:0,9023*). Kağıtlar renk boyutunda birbirine bu kadar yakın olduğunda, çoğu pratik durumda genellikle birbirlerinin yerine geçebilecek derecede yeterli oldukları kabul edilir. Sonuçlar, kuşeleme formülüne biyopolimer lateks ilave edilmesinin kâğıdın renk üretme kabiliyetini arttırabileceğini göstermektedir.



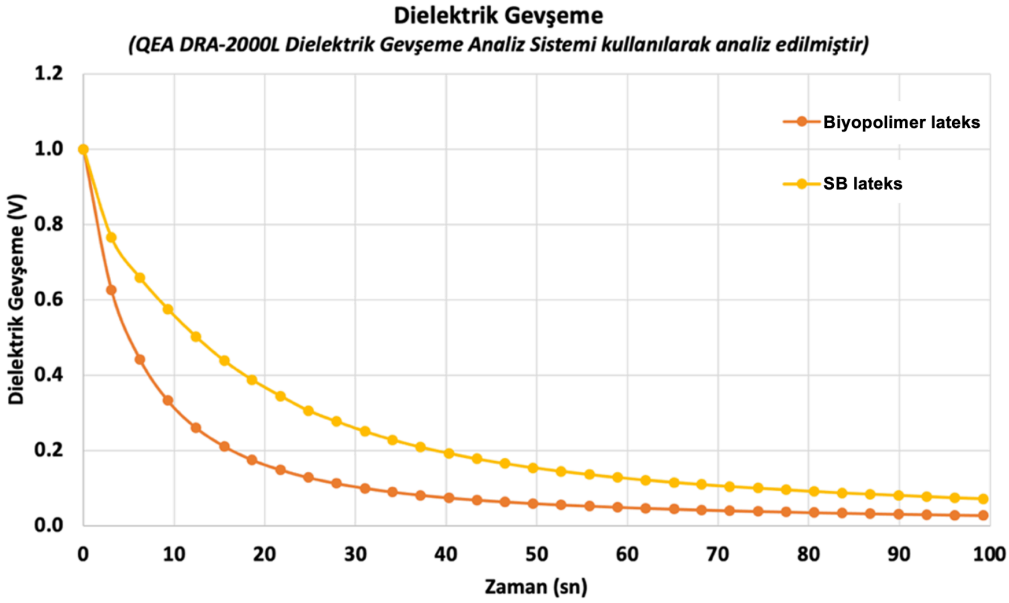
Şekil 4-29. 3D renk evreni ve hacim değerleri



Şekil 4-30. Renk evren hacimlerinin karşılaştırması

4.2.6. Dielektrik Gevşeme Özellikleri

Biyopolimer lateks ve SB lateks ile kuşelenen numunelerin dielektrik gevşeme ölçümleri Şekil 4-31 ve Tablo 4-11'de gösterilmektedir. Genel olarak, toner transferinin en üst seviyede olabilmesi için, kâğıt yüzeyindeki elektriksel alanın en düşük seviyeye olması gerekmektedir. Biyopolimer lateks içeren kâğıtların gevşeme değerlerine bakıldığında, elektriksek alanı %43 ila %67 oranında daha düşük seviyelere getirdiği görülmektedir. Bu sonucun, renk evren hacmi ölçümleriyle de doğru orantılı olduğu görülmektedir. Daha düşük elektriksel alan ile sağlanan daha fazla toner transferi, biyopolimer lateks ile kuşelenen kâğıtlarda 800 renk daha fazla basılmasına sağlamıştır.



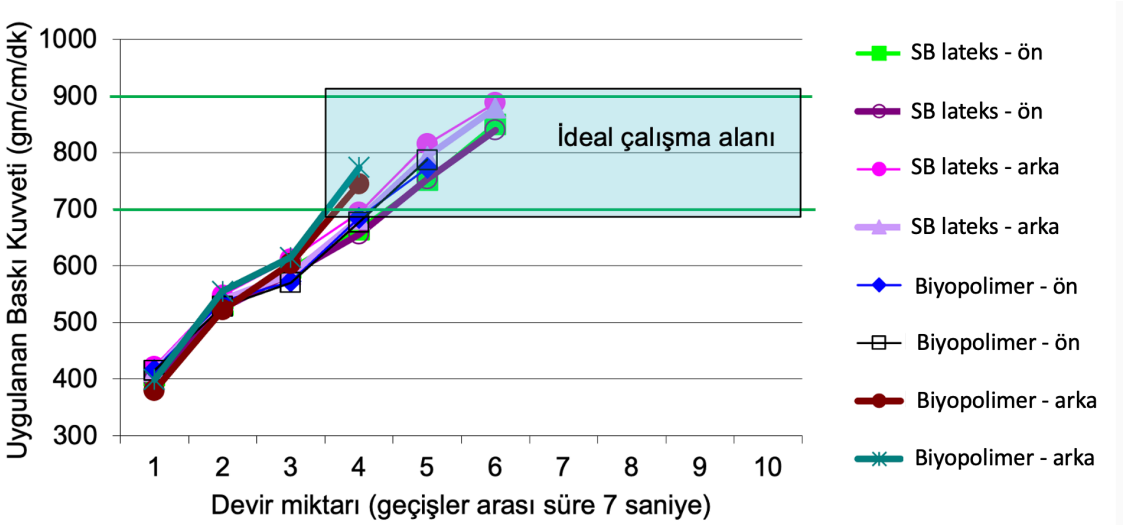
Şekil 4-31. Dielektrik gevşeme özelliklerinin karşılaştırılması

Tablo 4-11. Dielektrik gevşeme analizi ortalama voltaj değerleri

Zaman (sn)	Biyopolimer lateks	SB lateks	Elektriksel alanda azalma oranı
0	1.00	1.00	0
10	0.33	0.58	%43
20	0.15	0.34	%56
30	0.10	0.25	%60
40	0.07	0.19	%63
50	0.06	0.15	%60
60	0.05	0.13	%62
70	0.04	0.10	%60
80	0.03	0.09	%67
90	0.03	0.08	%63
100	0.03	0.07	%57

4.2.7. Yağ Emilim Özellikleri

Kuşelenmiş kâğıtların, mürekkebin ince yağları emme yeteneğini NPA Kâğıt ve Mürekkep Stabilite testi ile ölçülmüştür. Zamana ve farklı baskı kuvvetlerine bağlı olarak oluşturulan eğriler Şekil 4-32'te gösterilmektedir. Eğrilerin eğimi değerleri Tablo 4-12'te görülebilir. Biyopolimer lateks ve SB lateks ile kuşelenen kâğıtların ön yüzleri benzer yerleşme hızına sahiptir. Arka yüzeyde ise, biyopolimer lateks içeren numunelere mürekkebin daha hızlı yerleştiği görülmektedir (Tablo 4-12). Genel olarak tavsiye edilen devir sayısı minimum 4 kabul edilmektedir. Hem SB lateks hem de biyopolimer lateks tavsiye edilen devir sayısına sahiptir. Bunun altındaki değerlerde baskıda yolma olması muhtemeldir.



Şekil 4-32. NPA ince yağ emilim testi

Tablo 4-12. Yağ emilim test sonuçları

Lateks	Yolma (g/cm/sn)	Eğim	1	2	3	4	5	6
SB-Ön	888	12.1	422	548	612	694	815	888
SB-Ön	879	12.1	414	540	585	683	793	879
SB-Arka	850	11.4	406	530	596	664	751	850
SB-Arka	840	11.3	398	525	587	656	753	840
Biyo-Arka	745	15.9	380	522	604	745		
Biyo-Arka	774	15.6	399	555	615	774		
Biyo-Ön	773	11.2	416	537	572	685	773	
Biyo-Ön	787	12.3	415	528	570	677	787	

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Çalışmanın ilk bölümünde, %100 sentetik SB lateks içeren kuşe formülüne, %25, %50, %75 ve %100 oranlarında biyopolimer lateks eklenerek SB lateks ilk defa kademeli olarak azaltılarak tamamen kuşe formülünden çıkartılmıştır. Biyopolimer lateks ilavesinin, kuşelerin katı oranı, pH, yoğunluk özelliklerini olumsuz yönde etkilemediği, fakat su tutma özelliğini düşürdüğü bulunmuştur. Düşük değerler, daha iyi su tutma özelliği anlamına gelmektedir. Tüm kuşeler, Newtonyen olmayan, psödoplastik akış özelliği sergilemiştir. Reynolds sayıları, tüm kuşelerin düzgün katmanlar halinde akan laminer akışa sahip olduğunu belirtmektedir.

Kontrol ve deney grubu olarak hazırlanan kuşeler, baz kâğıt üzerine Mayer No: 0 kaplama çubuğu kullanılarak manuel olarak kaplanmıştır. Kuşeleme işlemiyle, kalenderlenmemiş kâğıtlarda, baz kâğıdın pürüzlülük değeri kontrol grubuna oranla %40 azaltılmıştır. Kalenderlenmiş kâğıtlarda, baz kâğıdın pürüzlülük değeri ve kontrol grubuna oranla %91 azaltılmıştır. %100 biyopolimer lateks ilavesinin pürüzlülük değerini olumsuz yönde etkilemediği tespit edilmiştir. Biyopolimer lateks ilavesi, kâğıdın aydınlık değerini arttırmış, parlaklık değerini düşürmüş, opaklık özelliğini etkilememiştir. %100 SB lateks ve %100 biyopolimer lateks içeren kâğıtlar arasındaki renk farkı 1'den düşük ve aynı olduğu bulunmuştur. Biyopolimer lateks ilavesinin, basılabilirlik üzerindeki etkisi kuru toner elektrofotografi dijital baskı teknolojisi kullanılarak araştırılmış, SB lateksi tamamen kuşe formülünden çıkarmanın kâğıdın basılabilirlik özelliklerini olumsuz yönde etkilemediği ve aynı olduğu tespit edilmiştir. Yüzey enerjisinin artması, sıvıların biyopolimer lateks ile kuşelenen kâğıt üzerinde daha fazla yayıldığını, yüzeyin daha kolay ıslanabilir olduğunu göstermiştir.

Laboratuvar ortamındaki deneylerden sonra, %100 SB lateks ve %50 biyopolimer lateks + %50 SB lateks kompozit bağlayıcı içeren kuşe formülleri, kâğıt fabrikası ortamında baz kâğıt üzerine kaplanmıştır. Yine aynı şekilde sonuçlar, biyopolimer lateks ilavesinin eşdeğerde veya daha iyi optik özellikler, renk ve nokta kalitesi sağladığını ortaya koymuştur. Biyopolimer lateks ve sentetik SB lateks içeren kâğıtların istatistiksel olarak aynı yüzey pürüzlülüğüne ve benzer sürtünme katsayısına sahip olduğu; ancak biyolateks lateks içeren kağıtların açıklık (%95), beyazlık (%94) ve parlaklık (%92) gibi optik özelliklerinin daha iyi olabileceği bulunmuştur. %50

biyopolimer lateks ve %50 SB lateks içeren kâğıtların dielektrik gevşeme özelliğini geliştirdiği ve toner transferini iyileştirdiği ortaya konmuştur. İleriki çalışmalarda, dielektrik gevşeme özelliğinin %100 ve farklı yüzde değerlerinde biyopolimer lateks içeren kâğıtlar için de ölçülmesi tavsiye edilmektedir. Yağ emilimi testleri sonucunda, %50 biyopolimer lateks ve %50 SB lateks içeren kâğıtların ideal yapıda olduğu gözlenmiştir. İleriki çalışmalarda, yağ emilimi özelliğinin de %100 ve farklı biyopolimer lateks yüzde değerlerine sahip kâğıtlar için de ölçülmesi tavsiye edilmektedir. Biyopolimer lateksle kuşelenen numunelerin gramajı, kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğü, SB lateks içeren kâğıtlarla eşdeğer bulunmuştur. Biyopolimer lateks içeren kâğıtların, sıvı emilimi ve ıslatılabilirlik özelliklerinin arttırdığı bulunmuştur. Biyopolimer lateksle kuşelenen numunelerinin patlama, yırtılma ve çekme mukavemetleri, SB lateks numunelerle eşdeğer bulunmuştur. Biyopolimer lateks bağlayıcı içeren kâğıt numunelerinin nem içeriği, PPS porozite ve pürüzlülüğü ve sıkıştırılabilirliği SB lateks numunelere oranla daha yüksek bulunmuştur. Sonuç olarak, sentetik SB lateks bağlayıcının doğal biyopolimer lateksle değiştirilmesinin kuru toner dijital baskı basılabilirlik özellikleri açısından avantajlı olacağı ortaya konmuş, kuşelemede biyopolimer lateks kullanımının fiziksel, optik, mukavemet, basılabilirlik ve yağ emilimi üzerine etkileri kaynaklara kazandırılmıştır. İleriki çalışmalarda, basılabilirliğini sıvı toner elektrofotografi dijital baskı teknolojisi kullanılarak da tekrar edilmesi tavsiye edilmektedir.

EKLER

Programlanabilir Reometre Spindle #4

%100 SB + %0 Biyo, Spindle #4

Hız (RPM)	Tork (%)	Viskozite (cP)	Sıcaklık (°C)
	0		20
25	15.2	1176	20
50	19.4	776	20
75	23.2	619	20
100	25.6	520	20
125	27.8	440	20
150	29.4	393	20
175	31.2	355	20
200	33	332	20
225	35.5	315	20
250	37.3	296	20
225	32.6	289	20
200	28.4	283	20
175	25	285	20
150	22	294	20
125	19.4	310	20
100	16.9	338	20
75	14.4	384	20
50	11.9	476	20
25	8.8	704	20

%75 SB + %25 Biyo, Spindle #4

Hız (RPM)	Tork (%)	Viskozite (cP)	Sıcaklık (°C)
0	0		19
25	16.8	1344	19
50	22.5	892	19
75	26.7	704	19
100	29.5	588	19
125	32.1	512	19
150	32.7	435	19
175	33.8	384	19
200	36.4	364	19
225	38.7	344	19
250	40.2	322	19
225	36.2	321	19
200	32.4	320	19
175	29.1	333	19
150	27.3	364	19
125	25.2	403	20
100	22.9	458	20
75	20.5	547	20
50	17.3	696	20
25	13.1	1040	20
0	0		20

%50 SB + %50 Biyo, Spindle #4

Hız (RPM)	Tork (%)	Viskozite (cP)	Sıcaklık (°C)
0	0		20
25	16	1248	20
50	21.6	868	20
75	26.4	709	20
100	31.4	628	20
125	34.5	550	20
150	37.8	504	20
175	40.7	467	20
200	43.8	438	20
225	47.1	419	20
250	50.3	402	20
225	48	425	20
200	45	445	20
175	41.4	475	20
150	38.8	520	20
125	35.8	579	20
100	32.8	658	20
75	29.2	788	20
50	25	1012	20
25	19	1536	20
0	0		20

%25 SB + %75 Biyo, Spindle #4

Hız (RPM)	Tork (%)	Viskozite (cP)	Sıcaklık (°C)
0	0		19
25	24	1928	19
50	32	1280	19
75	38.6	1029	19
100	44.2	884	19
125	49.8	792	19
150	54.9	733	19
175	56.8	648	19
200	60.3	601	19
225	64	569	19
250	67.2	537	19
225	62.8	558	20
200	58.5	586	20
175	54.7	626	20
150	50.6	677	20
125	46.5	747	20
100	41.9	840	20
75	36.8	984	20
50	31.2	1256	20
25	24.2	1944	20
0	0		20

%0 SB + %100 Biyo, Spindle #4

Hız (RPM)	Tork (%)	Viskozite (cP)	Sıcaklık (°C)
0	0		20
25	32.2	2552	19
50	41.4	1652	19
75	48.6	1296	19
100	54.8	1096	19
125	60.4	965	19
150	65.2	869	19
175	69.6	795	19
200	73.8	738	19
225	78.1	693	19
250	82.4	659	19
225	77.9	692	19
200	73.8	737	20
175	69.6	797	20
150	65.3	872	20
125	60.4	967	20
100	55.1	1104	20
75	49.2	1317	20
50	42.4	1700	20
25	33	2670	20
0	0		20

Hercules data

	%100 SB + %0 Bio	%75 SB + %25 Bio	%50 SB + %50 Bio	%25 SB + %75 Bio	%0 SB + %100 Bio
Katı İçerik (%)	60.3	60.4	60.5	60.4	60.2
Yoğunluk (g/cm^3)	1.2	1.3	1.4	1.4	1.6
Bob	A	A	A	A	A
Hedef RPM	4000	4000	4000	4000	4000
Rampa süresi (saniye)	20.4	20.4	20.4	20.4	20.4
Bekletme süresi (saniye)	0	0	0	0	0
Spring	100	100	100	100	100
En yüksek devirde tork (kilodyne-cm)	686	879	419	483	695
En yüksek devirde sapma (cm)	6.86	8.79	4.19	4.83	6.95
En yüksek devirde viskozite (cP)	32.6	41.8	19.9	23	33.1
En yüksek devirde kesme oranı (1/sn)	17024				
En yüksek devirde kayma gerilimi (dynes/cm2)	5762	7384	3520	4057	5842
En yüksek devirde Reynolds Sayısı	25.0	19.6	44.3	39.7	31.6
En yüksek devirde mekanik enerji (kErgs/cm3)	1.92E+06	2.46E+06	1.17E+06	1.35E+06	1.94E+06
Reogram histerezis alanı (cm2)	9.782	12.033	8.018	5.484	7.088
En yüksek devirde kinetik viskozite (cSt)	26.2	33.5	14.8	16.5	20.7
Gerçek en yüksek RPM	4015				
Dengelenme indeksi	0.0137	0.0129	0.0714	0.0338	0.0255

%100 SB + %0 Biyo, Bob A,

365	96	0.0	50.2	1548	806
730	161	0.0	42.1	3095	1352
1095	218	0.0	38.0	4643	1831
1460	280	0.0	36.6	6190	2352
1825	339	0.0	35.5	7738	2848
2190	401	0.0	35.0	9286	3368
2555	460	0.0	34.4	10833	3864
2920	517	0.0	33.8	12381	4343
3285	574	0.0	33.4	13928	4822
3650	629	0.0	32.9	15476	5284
4015	686	0.0	32.6	17024	5762
3650	605	0.0	31.7	15476	5082
3285	532	0.0	30.9	13928	4469
2920	464	0.0	30.4	12381	3898
2555	401	0.0	30.0	10833	3368
2190	338	0.0	29.5	9286	2839
1825	280	0.0	29.3	7738	2352
1460	225	0.0	29.4	6190	1890
1095	170	0.0	29.7	4643	1428
730	116	0.0	30.4	3095	974
365	65	0.0	34.0	1548	546

%75 SB + %25 Biyo

365	112	0.0	58.6	1548	941
730	203	0.0	53.1	3095	1705
1095	276	0.0	48.1	4643	2318
1460	355	0.0	46.4	6190	2982
1825	433	0.0	45.3	7738	3637
2190	516	0.0	45.0	9286	4334
2555	594	0.0	44.4	10833	4990
2920	669	0.0	43.8	12381	5620
3285	741	0.0	43.1	13928	6224
3650	812	0.0	42.5	15476	6821
4015	879	0.0	41.8	17024	7384
3650	776	0.0	40.6	15476	6518
3285	684	0.0	39.8	13928	5746
2920	597	0.0	39.1	12381	5015
2555	515	0.0	38.5	10833	4326
2190	437	0.0	38.1	9286	3671
1825	359	0.0	37.6	7738	3016
1460	290	0.0	37.9	6190	2436
1095	217	0.0	37.9	4643	1823
730	146	0.0	38.2	3095	1226
365	77	0.0	40.3	1548	647

%50 SB + %50 Biyo

365	59	0.0	30.9	1548	496
730	100	0.0	26.2	3095	840
1095	133	0.0	23.2	4643	1117
1460	169	0.0	22.1	6190	1420
1825	203	0.0	21.2	7738	1705
2190	240	0.0	20.9	9286	2016
2555	276	0.0	20.6	10833	2318
2920	311	0.0	20.3	12381	2612
3285	344	0.0	20.0	13928	2890
3650	382	0.0	20.0	15476	3209
4015	419	0.0	19.9	17024	3520
3650	368	0.0	19.3	15476	3091
3285	316	0.0	18.4	13928	2654
2920	279	0.0	18.2	12381	2344
2555	207	0.0	15.5	10833	1739
2190	196	0.0	17.1	9286	1646
1825	159	0.0	16.6	7738	1336
1460	128	0.0	16.7	6190	1075
1095	96	0.0	16.7	4643	806
730	65	0.0	17.0	3095	546
365	34	0.0	17.8	1548	286

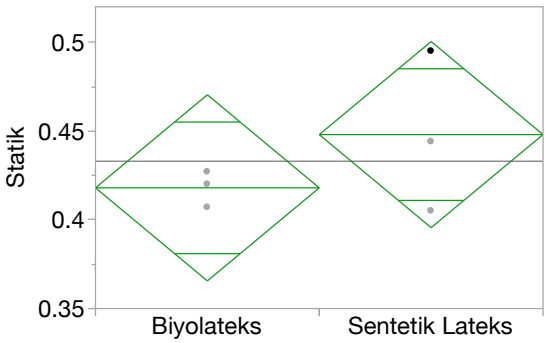
%25 SB + %75 Biyo

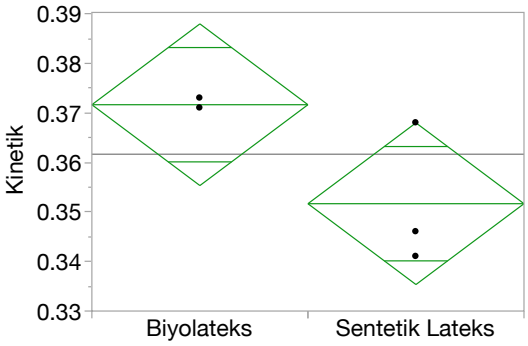
365	58	0.0	30.4	1548	487
730	103	0.0	26.9	3095	865
1095	144	0.0	25.1	4643	1210
1460	181	0.0	23.7	6190	1520
1825	227	0.0	23.8	7738	1907
2190	268	0.0	23.4	9286	2251
2555	309	0.0	23.1	10833	2596
2920	353	0.0	23.1	12381	2965
3285	392	0.0	22.8	13928	3293
3650	437	0.0	22.9	15476	3671
4015	483	0.0	23.0	17024	4057
3650	425	0.0	22.2	15476	3570
3285	372	0.0	21.6	13928	3125
2920	317	0.0	20.7	12381	2663
2555	279	0.0	20.9	10833	2344
2190	236	0.0	20.6	9286	1982
1825	193	0.0	20.2	7738	1621
1460	153	0.0	20.0	6190	1285
1095	115	0.0	20.1	4643	966
730	78	0.0	20.4	3095	655
365	41	0.0	21.5	1548	344

%0 SB + %100 Biyo

365	55	0.0	29.0	1548	465
730	147	0.0	38.4	3095	1235
1095	206	0.0	36.0	4643	1732
1460	258	0.0	33.8	6190	2164
1825	319	0.0	33.5	7738	2682
2190	374	0.0	32.6	9286	3141
2555	430	0.0	32.1	10833	3609
2920	488	0.0	31.9	12381	4096
3285	560	0.0	32.6	13928	4705
3650	666	0.0	34.9	15476	5591
4015	696	0.0	33.1	17024	5842
3650	604	0.0	31.5	15476	5071
3285	550	0.0	32.0	13928	4623
2920	445	0.0	29.1	12381	3737
2555	392	0.0	29.3	10833	3293
2190	333	0.0	29.1	9286	2795
1825	274	0.0	28.6	7738	2301
1460	219	0.0	28.7	6190	1842
1095	166	0.0	29.1	4643	1398
730	113	0.0	29.7	3095	953
365	62	0.0	32.4	1548	519

1. Sürtünme Katsayısı Özellikleri





Oneway Anova

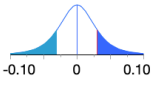
Summary of Fit

Rsquare	0.239787
Adj Rsquare	0.049734
Root Mean Square Error	0.032711
Mean of Response	0.433
Observations (or Sum Wgts)	6

Pooled t Test

Sentetik Lateks-Biyolateks
Assuming equal variances

Difference	0.03000	t Ratio	1.123246
Std Err Dif	0.02671	DF	4
Upper CL Dif	0.10415	Prob > |t|	0.3242
Lower CL Dif	-0.04415	Prob > t	0.1621
Confidence	0.95	Prob < t	0.8379



Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio	Prob > F
Binder type	1	0.00135000	0.001350	1.2617	0.3242
Error	4	0.00428000	0.001070		
C. Total	5	0.00563000			

Means for Oneway Anova

Level	Number	Mean	Std Error	Lower 95%	Upper 95%
Biyolateks	3	0.418000	0.01889	0.36557	0.47043
Sentetik Lateks	3	0.448000	0.01889	0.39557	0.50043

Std Error uses a pooled estimate of error variance

Oneway Anova

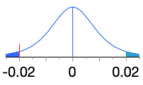
Summary of Fit

Rsquare	0.590939
Adj Rsquare	0.488674
Root Mean Square Error	0.01019
Mean of Response	0.361667
Observations (or Sum Wgts)	6

Pooled t Test

Sentetik Lateks-Biyolateks
Assuming equal variances

Difference	-0.02000	t Ratio	-2.40385
Std Err Dif	0.00832	DF	4
Upper CL Dif	0.00310	Prob > |t|	0.0740
Lower CL Dif	-0.04310	Prob > t	0.9630
Confidence	0.95	Prob < t	0.0370*



Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio	Prob > F
Binder type	1	0.00060000	0.000600	5.7785	0.0740
Error	4	0.00041533	0.000104		
C. Total	5	0.00101533			

Means for Oneway Anova

Level	Number	Mean	Std Error	Lower 95%	Upper 95%
Biyolateks	3	0.371667	0.00588	0.35533	0.38800
Sentetik Lateks	3	0.351667	0.00588	0.33533	0.36800

Std Error uses a pooled estimate of error variance

2. Dielektrik Gevşeme Analizi - Ortalama Voltaj (V)

Zaman (sn)	Biyopolimer	SB Lateks	Zaman (sn)	Biyopolimer	SB Lateks
0.0	1.00	1.00	170.5	0.01	0.04
3.1	0.63	0.77	173.6	0.01	0.04
6.2	0.44	0.66	176.7	0.01	0.04
9.3	0.33	0.58	179.8	0.01	0.04
12.4	0.26	0.50	182.9	0.01	0.04
15.5	0.21	0.44	186.0	0.01	0.04
18.6	0.17	0.39	189.1	0.01	0.04
21.7	0.15	0.34	192.2	0.01	0.04
24.8	0.13	0.31	195.3	0.01	0.03
27.9	0.11	0.28	198.4	0.01	0.03
31.0	0.10	0.25	201.5	0.01	0.03
34.1	0.09	0.23	204.6	0.01	0.03
37.2	0.08	0.21	207.7	0.01	0.03
40.3	0.07	0.19	210.8	0.01	0.03
43.4	0.07	0.18	213.9	0.01	0.03
46.5	0.06	0.17	217.0	0.01	0.03
49.6	0.06	0.15	220.1	0.01	0.03
52.7	0.06	0.14	223.2	0.01	0.03
55.8	0.05	0.14	226.3	0.01	0.02
58.9	0.05	0.13	229.4	0.01	0.02
62.0	0.05	0.12	232.5	0.01	0.02
65.1	0.04	0.11	235.6	0.00	0.02
68.2	0.04	0.11	238.7	0.00	0.02
71.3	0.04	0.10	241.8	0.00	0.02
74.4	0.04	0.10	244.9	0.00	0.02
77.5	0.04	0.10	248.0	0.00	0.02
80.6	0.03	0.09	251.1	0.00	0.01
83.7	0.03	0.09	254.2	0.00	0.01
86.8	0.03	0.08	257.3	0.00	0.01
89.9	0.03	0.08	260.4	0.00	0.01
93.0	0.03	0.08	263.5	0.00	0.01
96.1	0.03	0.07	266.6	0.00	0.01
99.2	0.03	0.07	269.7	0.00	0.01
102.3	0.03	0.07	272.8	0.00	0.01
105.4	0.02	0.07	275.9	0.00	0.01
108.5	0.02	0.06	279.0	0.00	0.01
111.6	0.02	0.06	282.1	0.00	0.01
114.7	0.02	0.06	285.2	0.00	0.00
117.8	0.02	0.06	288.3	0.00	0.00
120.9	0.02	0.06	291.4	0.00	0.00
124.0	0.02	0.06	294.5	0.00	0.00
127.1	0.02	0.06	297.6	0.00	0.00
130.2	0.02	0.06	300.7	0.00	0.00
133.3	0.02	0.06	303.8	0.00	0.00
136.4	0.02	0.05	306.9	0.00	0.00
139.5	0.02	0.05			
142.6	0.02	0.05			
145.7	0.02	0.05			
148.8	0.02	0.05			
151.9	0.01	0.05			
155.0	0.01	0.05			
158.1	0.01	0.05			
161.2	0.01	0.05			
164.3	0.01	0.04			
167.4	0.01	0.04			

3. Yüzey Enerji İstatistiksel Analiz Sonuçları

Lab-Literatür karşılaştırması

Eşleştirilmiş *t*-testi ve CI: DI_Lab, DI_Literatür - Tanımlayıcı İstatistikler

Örnek	N	Ortalama	St. Sapma	SE Ortalama
DI_Lab	12	71.360	0.869	0.251
DI_Literatür	12	72.752	0.252	0.073

Eşleştirilmiş Fark için Tahmin

Ortalama	St.Sapma	SE Ortalama	%95 Güven Aralığı μ_fark
-1.392	0.891	0.257	(-1.958, -0.826)

μ_fark: ortalama (DI_Lab - DI_Literatür)

Test

Null hipotez	H_0: μ_fark = 0
Alternatif hipotez	H_1: μ_fark ≠ 0

t-value	*p*-value
-5.41	0.000

Eşleştirilmiş *t*-testi ve CI: MI_Lab, MI Literatür - Tanımlayıcı İstatistikler

Örnek	N	Ortalama	St. Sapma	SE Ortalama
MI_Lab	10	48.025	0.595	0.188
MI_Literatür	10	50.717	0.297	0.094

Eşleştirilmiş Fark için Tahmin

Ortalama	St.Sapma	SE Ortalama	%95 Güven Aralığı μ_fark
-2.692	0.688	0.218	(-3.184, -2.200)

μ_difference: mean of (MI_Lab - MI_Literature)

Test

Null hipotez	H_0: μ_difference = 0
Alternatif hipotez	H_1: μ_difference ≠ 0

t-value	*p*-value
-12.37	0.000

Eşleştirilmiş *t*-testi ve CI: HD_Lab, HD_Literatür - Tanımlayıcı İstatistikler

Örnek	N	Ortalama	St. Sapma	SE Ortalama
HD_Lab	10	25.5499	0.1144	0.0362
HD_Literatür	10	27.6010	0.2865	0.0906

Eşleştirilmiş Fark için Tahmin

Ortalama	St.Sapma	SE Ortalama	%95 Güven Aralığı μ_fark
-2.0511	0.2559	0.0809	(-2.2341, -1.8680)

μ_difference: mean of (HD_Lab - HD_Literatür)

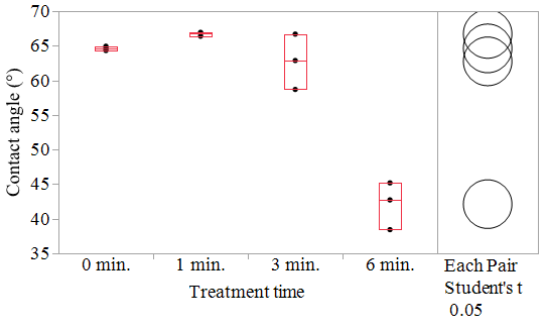
Test

Null hipotez	H_0: μ_difference = 0
Alternatif hipotez	H_1: μ_difference ≠ 0

t-value	*p*-value
-25.35	0.000

2. Temas açı analizi

a. DI sıvısının PET üzerinde zamana bağlı temas açı değişimi



Oneway Anova

Summary of Fit

Rsquare	0.954518
Adj Rsquare	0.937462
Root Mean Square Error	2.640691
Mean of Response	59.06167
Observations (or Sum Wgts)	12

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio	Prob > F
Treatment time	3	1170.7610	390.254	55.9644	<.0001*
Error	8	55.7860	6.973		
C. Total	11	1226.5470			

Means for Oneway Anova

Level	Number	Mean	Std Error	Lower 95%	Upper 95%
0 min.	3	64.6367	1.5246	61.121	68.152
1 min.	3	66.7233	1.5246	63.208	70.239
3 min.	3	62.7600	1.5246	59.244	66.276
6 min.	3	42.1267	1.5246	38.611	45.642

Std Error uses a pooled estimate of error variance

Means Comparisons

Comparisons for each pair using Student's t

Confidence Quantile

t	Alpha
2.30600	0.05

LSD Threshold Matrix

Abs(Dif)-LSD

	1 min.	0 min.	3 min.	6 min.
1 min.	-4.972	-2.885	-1.009	19.625
0 min.	-2.885	-4.972	-3.095	17.538
3 min.	-1.009	-3.095	-4.972	15.661
6 min.	19.625	17.538	15.661	-4.972

Positive values show pairs of means that are significantly different.

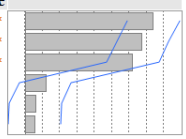
Connecting Letters Report

Level		Mean
1 min.	A	66.723333
0 min.	A	64.636667
3 min.	A	62.760000
6 min.	B	42.126667

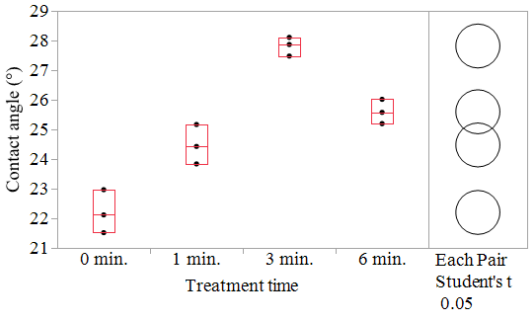
Levels not connected by same letter are significantly different.

Ordered Differences Report

Level	- Level	Difference	Std Err Dif	Lower CL	Upper CL	p-Value
1 min.	6 min.	24.59667	2.156115	19.6247	29.56868	<.0001*
0 min.	6 min.	22.51000	2.156115	17.5380	27.48201	<.0001*
3 min.	6 min.	20.63333	2.156115	15.6613	25.60534	<.0001*
1 min.	3 min.	3.96333	2.156115	-1.0087	8.93534	0.1033
1 min.	0 min.	2.08667	2.156115	-2.8853	7.05868	0.3615
0 min.	3 min.	1.87667	2.156115	-3.0953	6.84868	0.4094



b. MI sıvısının PET üzerinde zamana bağlı temas açı değişimi



Oneway Anova

Summary of Fit

Rsquare	0.951853
Adj Rsquare	0.933798
Root Mean Square Error	0.557771
Mean of Response	25.02583
Observations (or Sum Wgts)	12

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio	Prob > F
Treatment time	3	49.204425	16.4015	52.7195	<.0001*
Error	8	2.488867	0.3111		
C. Total	11	51.693292			

Means for Oneway Anova

Level	Number	Mean	Std Error	Lower 95%	Upper 95%
0 min.	3	22.2033	0.32203	21.461	22.946
1 min.	3	24.4800	0.32203	23.737	25.223
3 min.	3	27.8200	0.32203	27.077	28.563
6 min.	3	25.6000	0.32203	24.857	26.343

Std Error uses a pooled estimate of error variance

Means Comparisons

Comparisons for each pair using Student's t

Confidence Quantile

t	Alpha
2.30600	0.05

LSD Threshold Matrix

Abs(Dif)-LSD

	3 min.	6 min.	1 min.	0 min.
3 min.	-1.0502	1.1698	2.2898	4.5665
6 min.	1.1698	-1.0502	0.0698	2.3465
1 min.	2.2898	0.0698	-1.0502	1.2265
0 min.	4.5665	2.3465	1.2265	-1.0502

Positive values show pairs of means that are significantly different.

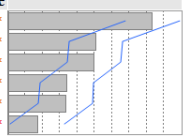
Connecting Letters Report

Level		Mean
3 min.	A	27.820000
6 min.	B	25.600000
1 min.	C	24.480000
0 min.	D	22.203333

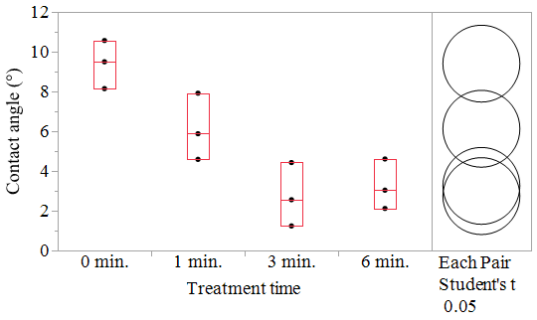
Levels not connected by same letter are significantly different.

Ordered Differences Report

Level	- Level	Difference	Std Err Dif	Lower CL	Upper CL	p-Value
3 min.	0 min.	5.616667	0.4554180	4.566471	6.666862	<.0001*
6 min.	0 min.	3.396667	0.4554180	2.346471	4.446862	<.0001*
3 min.	1 min.	3.340000	0.4554180	2.289804	4.390196	<.0001*
1 min.	0 min.	2.276667	0.4554180	1.226471	3.326862	0.0011*
3 min.	6 min.	2.220000	0.4554180	1.169804	3.270196	0.0012*
6 min.	1 min.	1.120000	0.4554180	0.069804	2.170196	0.0394*



c. HD sıvısının PET üzerinde zamana bağlı temas açı değişimi



Oneway Anova

Summary of Fit

Rsquare	0.833775
Adj Rsquare	0.77144
Root Mean Square Error	1.452945
Mean of Response	5.384167
Observations (or Sum Wgts)	12

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio	Prob > F
Treatment time	3	84.71109	28.2370	13.3758	0.0017*
Error	8	16.88840	2.1111		
C. Total	11	101.59949			

Means for Oneway Anova

Level	Number	Mean	Std Error	Lower 95%	Upper 95%
0 min.	3	9.40667	0.83886	7.4723	11.341
1 min.	3	6.13000	0.83886	4.1956	8.064
3 min.	3	2.74333	0.83886	0.8089	4.678
6 min.	3	3.25667	0.83886	1.3223	5.191

Std Error uses a pooled estimate of error variance

Means Comparisons

Comparisons for each pair using Student's t

Confidence Quantile

t	Alpha
2.30600	0.05

LSD Threshold Matrix

Abs(Dif)-LSD

	0 min.	1 min.	6 min.	3 min.
0 min.	-2.7357	0.5410	3.4143	3.9277
1 min.	0.5410	-2.7357	0.1377	0.6510
6 min.	3.4143	0.1377	-2.7357	-2.2223
3 min.	3.9277	0.6510	-2.2223	-2.7357

Positive values show pairs of means that are significantly different.

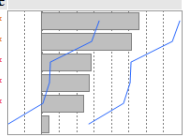
Connecting Letters Report

Level		Mean
0 min.	A	9.4066667
1 min.	B	6.1300000
6 min.	C	3.2566667
3 min.	C	2.7433333

Levels not connected by same letter are significantly different.

Ordered Differences Report

Level	- Level	Difference	Std Err Dif	Lower CL	Upper CL	p-Value
0 min.	3 min.	6.663333	1.186325	3.92766	9.399003	0.0005*
0 min.	6 min.	6.150000	1.186325	3.41433	8.885670	0.0008*
1 min.	3 min.	3.386667	1.186325	0.65100	6.122337	0.0213*
0 min.	1 min.	3.276667	1.186325	0.54100	6.012337	0.0246*
1 min.	6 min.	2.873333	1.186325	0.13766	5.609003	0.0417*
6 min.	3 min.	0.513333	1.186325	-2.22234	3.249003	0.6767



3. Owens-Wendt: Paired-t test:

The effect of liquid pairs on surface energy_experimental data (lab)

Paired T-Test and CI: DI/MI_Lab_0, MI/HD_Lab_0 - Tanımlayıcı İstatistikler

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
DI/MI_Lab_0	3	47.54	2.85	1.65
MI/HD_Lab_0	3	88.32	8.63	4.98

Estimation for Paired Difference

Mean	StDev	SE Mean	95% CI for μ_difference
-40.78	5.78	3.34	(-55.14, -26.42)

μ_difference: mean of (DI/MI_Lab_0 - MI/HD_Lab_0)

Test

Null hypothesis	H_0: μ_difference = 0
Alternative hypothesis	H_1: μ_difference ≠ 0

T-Value	P-Value
-12.22	0.007*

Paired T-Test and CI: DI/MI_Lab_0, DI/HD_Lab_0 - Tanımlayıcı İstatistikler

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
DI/MI_Lab_0	3	47.54	2.85	1.65
DI/HD_Lab_0	3	40.49	1.45	0.84

Estimation for Paired Difference

Mean	StDev	SE Mean	95% CI for μ_difference
7.050	1.400	0.808	(3.572, 10.528)

μ_difference: mean of (DI/MI_Lab_0 - DI/HD_Lab_0)

Test

Null hypothesis	H_0: μ_difference = 0
Alternative hypothesis	H_1: μ_difference ≠ 0

T-Value	P-Value
8.72	0.013*

Paired T-Test and CI: DI/MI_Lab_1, MI/HD_Lab_1 - Tanımlayıcı İstatistikler

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
DI/MI_Lab_1	3	46.30	2.76	1.59
MI/HD_Lab_1	3	83.27	8.13	4.69

Estimation for Paired Difference

Mean	StDev	SE Mean	95% CI for μ_difference
-36.97	5.37	3.10	(-50.31, -23.63)

μ_difference: mean of (DI/MI_Lab_1 - MI/HD_Lab_1)

Test

Null hypothesis	H_0: μ_difference = 0
Alternative hypothesis	H_1: μ_difference ≠ 0

T-Value	P-Value
-11.92	0.007*

Paired T-Test and CI: DI/MI_Lab_1, DI/HD_Lab_1 - Descriptive Statistics

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
DI/MI_Lab_1	3	46.30	2.76	1.59
DI/HD_Lab_1	3	39.25	1.19	0.69

Estimation for Paired Difference

Mean	StDev	SE Mean	95% CI for μ_difference
7.050	1.570	0.906	(3.150, 10.950)

μ_difference: mean of (DI/MI_Lab_1 - DI/HD_Lab_1)

Test

Null hypothesis H_0: μ_difference = 0
Alternative hypothesis H_1: μ_difference ≠ 0

T-Value	P-Value
7.78	0.016*

Paired T-Test and CI: DI/MI_Lab_3, MI/HD_Lab_3 - Descriptive Statistics

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
DI/MI_Lab_3	3	46.83	3.91	2.26
MI/HD_Lab_3	3	76.66	7.23	4.17

Estimation for Paired Difference

Mean	StDev	SE Mean	95% CI for μ_difference
-29.83	3.32	1.92	(-38.08, -21.58)

μ_difference: mean of (DI/MI_Lab_3 - MI/HD_Lab_3)

Test

Null hypothesis H_0: μ_difference = 0
Alternative hypothesis H_1: μ_difference ≠ 0

T-Value	P-Value
-15.56	0.004*

Paired T-Test and CI: DI/MI_Lab_3, DI/HD_Lab_3 - Descriptive Statistics

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
DI/MI_Lab_3	3	46.83	3.91	2.26
DI/HD_Lab_3	3	41.75	1.93	1.11

Estimation for Paired Difference

Mean	StDev	SE Mean	95% CI for μ_difference
5.08	1.98	1.14	(0.16, 10.00)

μ_difference: mean of (DI/MI_Lab_3 - DI/HD_Lab_3)

Test

Null hypothesis H_0: μ_difference = 0
Alternative hypothesis H_1: μ_difference ≠ 0

T-Value	P-Value
4.44	0.047*

Paired T-Test and CI: DI/MI_Lab_6, MI/HD_Lab_6 - Descriptive Statistics

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
DI/MI_Lab_6	3	57.10	4.61	2.66
MI/HD_Lab_6	3	80.76	7.58	4.38

Estimation for Paired Difference

Mean	StDev	SE Mean	95% CI for μ_difference
-23.66	2.97	1.71	(-31.04, -16.28)

μ_difference: mean of (DI/MI_Lab_6 - MI/HD_Lab_6)

Test

Null hypothesis H_0: μ_difference = 0
Alternative hypothesis H_1: μ_difference ≠ 0

T-Value	P-Value
-13.80	0.005*

Paired T-Test and CI: DI/MI_Lab_6, DI/HD_Lab_6 - Descriptive Statistics

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
DI/MI_Lab_6	3	57.10	4.61	2.66
DI/HD_Lab_6	3	55.11	2.39	1.38

Estimation for Paired Difference

Mean	StDev	SE Mean	95% CI for μ_difference
1.99	2.22	1.28	(-3.52, 7.50)

μ_difference: mean of (DI/MI_Lab_6 - DI/HD_Lab_6)

Test

Null hypothesis	H_0: μ_difference = 0
Alternative hypothesis	H_1: μ_difference ≠ 0

T-Value	P-Value
1.55	0.261

The effect of liquid pairs on surface energy_Literature versus Experimental (lab)

Paired T-Test and CI: DI/MI_Lab_0, DI/MI_Literature_0 – Descriptive Statistics

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
DI/MI_Lab_0	3	47.54	2.85	1.65
DI/MI_Literature_0	3	49.80	1.32	0.76

Estimation for Paired Difference

Mean	StDev	SE Mean	95% CI for μ_difference
-2.260	1.530	0.883	(-6.061, 1.541)

μ_difference: mean of (DI/MI_Lab_0 – DI/MI_Literature_0)

Test

Null hypothesis	H_0: μ_difference = 0
Alternative hypothesis	H_1: μ_difference ≠ 0

T-Value	P-Value
-2.56	0.125

Paired T-Test and CI: DI/MI_Lab_1, DI/MI_Literature_1 – Descriptive Statistics

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
DI/MI_Lab_1	3	46.30	2.76	1.59
DI/MI_Literature_1	3	48.54	1.29	0.74

Estimation for Paired Difference

Mean	StDev	SE Mean	95% CI for μ_difference
-2.240	1.470	0.849	(-5.892, 1.412)

μ_difference: mean of (DI/MI_Lab_1 – DI/MI_Literature_1)

Test

Null hypothesis	H_0: μ_difference = 0
Alternative hypothesis	H_1: μ_difference ≠ 0

T-Value	P-Value
-2.64	0.119

Paired T-Test and CI: DI/MI_Lab_3, DI/MI_Literature_3 – Descriptive Statistics

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
DI/MI_Lab_3	3	46.83	3.91	2.26
DI/MI_Literature_3	3	48.94	2.35	1.36

Estimation for Paired Difference

Mean	StDev	SE Mean	95% CI for μ_difference
-2.110	1.560	0.901	(-5.985, 1.765)

μ_difference: mean of (DI/MI_Lab_3 – DI/MI_Literature_3)

Test

Null hypothesis	H_0: μ_difference = 0
Alternative hypothesis	H_1: μ_difference ≠ 0

T-Value	P-Value
-2.34	0.144

Paired T-Test and CI: DI/MI_Lab_6, DI/MI_Literature_6 – Descriptive Statistics

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
DI/MI_Lab_6	3	57.10	4.61	2.66
DI/MI_Literature_6	3	59.04	2.54	1.47

Estimation for Paired Difference

Mean	StDev	SE Mean	95% CI for μ_difference
-1.94	2.07	1.20	(-7.08, 3.20)

μ_difference: mean of (DI/MI_Lab_6 - DI/MI_Literature_6)

Test

Null hypothesis	H_0: μ_difference = 0
Alternative hypothesis	H_1: μ_difference ≠ 0

T-Value	P-Value
-1.62	0.246

Paired T-Test and CI: MI/HD_Lab_0, MI/HD_Literature_0 - Descriptive Statistics

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
MI/HD_Lab_0	3	88.32	8.63	4.98
MI/HD_Literature_0	3	89.72	8.10	4.68

Estimation for Paired Difference

Mean	StDev	SE Mean	95% CI for μ_difference
-1.400	0.530	0.306	(-2.717, -0.083)

μ_difference: mean of (MI/HD_Lab_0 - MI/HD_Literature_0)

Test

Null hypothesis	H_0: μ_difference = 0
Alternative hypothesis	H_1: μ_difference ≠ 0

T-Value	P-Value
-4.58	0.045*

Paired T-Test and CI: MI/HD_Lab_1, MI/HD_Literature_1 - Descriptive Statistics

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
MI/HD_Lab_1	3	83.27	8.13	4.69
MI/HD_Literature_1	3	84.55	7.64	4.41

Estimation for Paired Difference

Mean	StDev	SE Mean	95% CI for μ_difference
-1.280	0.490	0.283	(-2.497, -0.063)

μ_difference: mean of (MI/HD_Lab_1 - MI/HD_Literature_1)

Test

Null hypothesis	H_0: μ_difference = 0
Alternative hypothesis	H_1: μ_difference ≠ 0

T-Value	P-Value
-4.52	0.046*

Paired T-Test and CI: MI/HD_Lab_3, MI/HD_Literature_3 - Descriptive Statistics

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
MI/HD_Lab_3	3	76.66	7.23	4.17
MI/HD_Literature_3	3	77.81	6.81	3.93

Estimation for Paired Difference

Mean	StDev	SE Mean	95% CI for μ_difference
-1.150	0.420	0.242	(-2.193, -0.107)

μ_difference: mean of (MI/HD_Lab_3 - MI/HD_Literature_3)

Test

Null hypothesis	H_0: μ_difference = 0
Alternative hypothesis	H_1: μ_difference ≠ 0

T-Value	P-Value
-4.74	0.042*

Paired T-Test and CI: MI/HD_Lab_6, MI/HD_Literature_6 - Descriptive Statistics

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
MI/HD_Lab_6	3	80.76	7.58	4.38
MI/HD_Literature_6	3	81.99	7.11	4.10

Estimation for Paired Difference

Mean	StDev	SE Mean	95% CI for μ_difference
-1.230	0.470	0.271	(-2.398, -0.062)

μ_difference: mean of (MI/HD_Lab_6 - MI/HD_Literature_6)

Test

Null hypothesis	H_0: μ_difference = 0
Alternative hypothesis	H_1: μ_difference ≠ 0

T-Value	P-Value
-4.53	0.045*

Paired T-Test and CI: DI/HD_Lab_0, DI/HD_Literature_0 - Descriptive Statistics

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
DI/HD_Lab_0	3	40.490	1.450	0.837
DI/HD_Literature_0	3	42.200	1.500	0.866

Estimation for Paired Difference

Mean	StDev	SE Mean	95% CI for μ_difference
-1.7100	0.0500	0.0289	(-1.8342, -1.5858)

μ_difference: mean of (DI/HD_Lab_0 - DI/HD_Literature_0)

Test

Null hypothesis	H_0: μ_difference = 0
Alternative hypothesis	H_1: μ_difference ≠ 0

T-Value	P-Value
-59.24	0.000*

Paired T-Test and CI: DI/HD_Lab_1, DI/HD_Literature_1 - Descriptive Statistics

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
DI/HD_Lab_1	3	39.250	1.190	0.687
DI/HD_Literature_1	3	40.990	1.250	0.722

Estimation for Paired Difference

Mean	StDev	SE Mean	95% CI for μ_difference
-1.7400	0.0600	0.0346	(-1.8890, -1.5910)

μ_difference: mean of (DI/HD_Lab_1 - DI/HD_Literature_1)

Test

Null hypothesis	H_0: μ_difference = 0
Alternative hypothesis	H_1: μ_difference ≠ 0

T-Value	P-Value
-50.23	0.000*

Paired T-Test and CI: DI/HD_Lab_3, DI/HD_Literature_3 - Descriptive Statistics

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
DI/HD_Lab_3	3	41.75	1.93	1.11
DI/HD_Literature_3	3	43.48	1.93	1.11

Estimation for Paired Difference

Mean	StDev	SE Mean	95% CI for μ_difference
-1.730	0.000	0.000	(-1.730, -1.730)

μ_difference: mean of (DI/HD_Lab_3 - DI/HD_Literature_3)

Test

Null hypothesis	H_0: μ_difference = 0
Alternative hypothesis	H_1: μ_difference ≠ 0

T-Value	P-Value	
*	*	* NOTE * All values in column are identical.

Paired T-Test and CI: DI/HD_Lab_6, DI/HD_Literature_6 - Descriptive Statistics

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
DI/HD_Lab_6	3	55.11	2.39	1.38
DI/HD_Literature_6	3	56.80	2.14	1.24

Estimation for Paired Difference

Mean	StDev	SE Mean	95% CI for μ_difference
-1.690	0.250	0.144	(-2.311, -1.069)

μ_difference: mean of (DI/HD_Lab_6 - DI/HD_Literature_6)

Test

Null hypothesis	H_0: μ_difference = 0

Alternative hypothesis	H_1: μ_difference ≠ 0
T-Value	P-Value
-11.71	0.007*

KAYNAKLAR

[1] Altay, B. N. (2012). Drupa 2012'nin İşaretleri: Baskıda Nano Çağı. Basım Dünyası, 74, 50-64.

[2] NVU Teach Team. (2016) Technical Screen Printing. Erişim Tarihi Ağustos 2023. http://newvintageusallc.mybigcommerce.com/blog/technical-screen-printing/

[3] http://www.acimaterials.com/wp-content/uploads/2017/05/Wearable-Electronics-1030x716.jpg

[4] Cepi. (2023). About Pulp and Paper. Erişim Tarihi Ağustos 2023. https://www.cepi.org/about-cepi/history-of-pulp-paper/

[5] Kaarlo, N. (1998). Paper Physics, TAPPI Press, Atlanta, GA, Amerika.

[6] Abu-Jumah, I. (2022). Ders notları, Rochester Institute of Technology, Rochester, Amerika.

[7] Faubert, P., Barnabé, S., Bouchard, S., Côté, R., Villeneuve, C. (2016). Pulp and Paper Mill Sludge Management Practices: What Are the Challenges to Assess the Impacts on Greenhouse Gas Emissions?, Resources, Conservation and Recycling, 108, 107–33. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.01.007

[8] Voith. (2023). Papermaking vision. Erişim Tarihi: Şubat 2023. https://voith.com/corp-en/industry-solutions/papermaking/papermaking-vision.html

[9] Voith. (2023). Papermaking for Life. Erişim Tarihi: Şubat 2023. https://voith.com/corp-en/industry-solutions/papermaking/papermaking-for-life.html

[10] Oktav, M., (1994). Kâğıt-Mürekkep Arayüzeyinin Baskı Kalitesine Etkisini Belirleyen Faktörlerin İncelenmesi, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.

[11] Smook, G. A., (1997). Handbook for Pulp & Paper Technologists, 2. Baskı, Angus Wilde Publications Inc. Vancouver, Kanada.

[12] Nadelman, A.H.; Baldauf, G.H. (1966). Coating Formulations-Principles and Practices, Lookwood Trade Journal Yayınevi, NewYork, Amerika.

[13] Karıncaoğlu, M. (2010). Kâğıt ve Karton Üretimi 1. Cilt Üretim Hattı, Türkiye.

[14] Karıncaoğlu, M. (2010). Kâğıt ve Karton Üretimi 2. Cilt Selüloza Giriş, Türkiye.

[15] Ölmez, K. (2007). Kâğıt Hamuru Hazırlama Süreci Otomasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.

[16] Tozluoğlu, A. (2007). Kraft, Biyo-Kraft, Biyo-Kraft-Aq, Biyo-Polisülfür ve Biyo-

Kraft-Sodyum Borhidrür Metotları ile Kızılçamdan (Pinus Brutia Ten.) Kâğıt Hamuru Üretimi Üzerine Bir Araştırma, Yüksek Lisans Tezi, Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bolu, Türkiye.
[17] Sözen, M. (1999). Ülkemizde Üretilen III. Hamur Kağıtların Baskı Kalitesine Etki Eden Parametrelerinin Tespiti ve Uygulamadaki Sorunların Giderilmesinin Araştırılması, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
[18] Varlıbaş, H. (2010). Lif Modifikasyon İşleminin Retansiyon Üzerine Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, Türkiye.
[19] Özden, Ö. (1998). Kâğıt Yüzeyinin Kaplanmasında Nişasta Kullanımı, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
[20] Özden, Ö. (1992). Kâğıt Yüzeyinin Suda Çözünen Bileşiklerle Kaplanmasında Bazı Pigmentlerin Fonksiyonları, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
[21] Sönmez, S. (2008). Kartonun Yüzey Özelliklerinin Değiştirilerek Basılabilirlik Niteliğinin Geliştirilmesi, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
[22] Gültekin, S. (2013). Size Preste Nişasta Kullanımının Bazı Ambalaj Kâğıtlarının Fiziksel ve Optik Özelliklerine Etkisinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, Türkiye.
[23] Özomay, Z. (2016). Kâğıt ve Kartonun Yapısal Özelliklerinin Basılabilirlik Parametrelerine Etkisinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
[24] Özcan, A. (2007). Kâğıt-Mürekkep Seçim Kriterlerinin Basılabilirlik Açısından Saptanması, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
[25] Büyükpehlivan, G. (2008). Bilgisayar Kontrollü Baskı Sistemlerinin Kalite Faktörlerinin Tesbiti, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
[26] Şahin, C. (2012). Ofset baskı tekniğinde baskı operatörlerinin kalite verimliliğine

etkisinin değerlendirilmesi, Doktora tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
[27] Klass, C. (2011). Biobased materials for paper coating. In: Technical Association of the Pulp and Paper Industry. PAPERCON 2011, 1-4 Mayıs, Covington, Amerika.
[28] E. Afra, H. Yousefi, M.M. Hadilam, T. Nishino, (2013). Comparative Effect of Mechanical beating and nanofibrillation of cellulose on paper properties made from baggase and softwood pulps, Carbonhydrate Polymers 97: 725-730.
[29] H. Wang, D. Li, R. Zhang, (2013). Preparation of Ultralong Cellulose Nanofibers and Optically Transparent Nanopapers Derived from Waste Corrugated Paper Pulp, BioResources 8 (1): 1374-1384.
[30] Z. Fang, H. Zhu, C. Preston, X. Han, Y. Li, S. Lee, X. Chai, G. Chen, L. Hu, (2013). Highly transparent and writable wood all-cellulose hybrid nanostructured paper, Journal of Material Chemistry C: 6191-6197.
[31] Altay, B.N., Joyce, M., Aydemir, C., Karademir, A., (2014). Basılı Elektroniklerin Basım ve Kâğıt Endüstri Açısından Önemi. 1. Uluslararası Basev Kongresi, 17-19 Nisan, İstanbul, Türkiye.
[32] Parit, M. Aksoy, B., Jiang, Z. (2018). Towards Standardization of Laboratory Preparation Procedure for Uniform Cellulose Nanopapers. Cellulose 25, 5, 2915–2924.
[33] Stelte, W., Sanadi, A. R. (2009). Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibers from Two Commercial Hardwood and Softwood Pulps, Ind. Eng. Chem. Res., 48, 24, 11211–11219.
[34] Xu, Y., Kuang, Y., Salminen, P., Chen, G. (2016). The influence of nano-fibrillated cellulose as a coating component in paper coating, Bioresources, 11, 2, 4342-4352.
[35] Aghajanzadeh, S., Fayaz, G., Soleimanian, Y., Ziaiifar, A. M., Turgeon, S. L., Khalloufi, S. (2021). Hornification: Lessons learned from the wood industry for attenuating this phenomenin in plant-based dietary fibers from food wastes, Compreh Ensive Reviews in Food Science and Food Safety, 1-42.
[36] Hassan, Enas A., Mohammad L. Hassan, Ragab E. Abou-zeid, and Nahla A. El-Wakil. (2016). Novel Nanofibrillated Cellulose/Chitosan Nanoparticles Nanocomposites Films and Their Use for Paper Coating, Industrial Crops and Products 93, 219–226.

[37] de Souza, A. G., Kano, F. S., Bonvent, J. J., dos Santos Rosa, D. (2017). Cellulose Nanostructures Obtained from Waste Paper Industry: A Comparison of Acid and Mechanical Isolation Methods, Materials Research 20, 2, 209–214. https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-0863.
[38] Chen, N., Zhu, J. Y., Tong, Z. (2016). Fabrication of microfibrillated cellulose gel from waste pulp sludge via mild maceration combined with mechanical shearing, Cellulose, 23, 2573-2583.
[39] Syverud, K., Stenius, P. (2009). Strength and Barrier Properties of MFC Films, Cellulose 16, 1, 75–85. https://doi.org/10.1007/s10570-008-9244-2.
[40] Nunes, T., Lourenço, A. F., Gamelas, J. A. F., Ferreira, P. J. T. (2015). Cellulose Nanofibrills in Papermaking – Filler Retention, Wet Web Resistance and Printability. 2nd International Conference on Natural Fibers, 27-29 April, Azores, Portugal.
[41] Özcan, A., Tozluoglu, A., Kandirmaz, E. A., Tutus, A., Fidan, H. (2021). Printability of Variative Nanocellulose Derived Papers, Cellulose 28, 8. 5019–531. https://doi.org/10.1007/s10570-021-03861-3.
[42] Shin, S., Hyun, J. (2021). Rheological properties of cellulose nanofiber hydrogel for high-fidelity 3D printing, Carbohydrate Polymers, 263 doi:10.1016/j.carbpol.2021.117976
[43] Nagashima, K., Koga, H., Celano, U., Zhuge, F., Kanai, M., Rahong, S., Meng, G., et al. (2014). Cellulose Nanofiber Paper as an Ultra Flexible Nonvolatile Memory, Scientific Reports 4, 1, 5532.
[44] Hoeng, F., Bras, J., Gicquel, E., Krosnicki, G., Denneulin, A. (2017). Inkjet Printing of Nanocellulose–Silver Ink onto Nanocellulose Coated Cardboard, RSC Advances 7, 25, 15372–81.
[45] Wei, J., Jia, S., Wei, J., Ma, C., Shao, Z. (2021). Tough and Multifunctional Composite Film Actuators Based on Cellulose Nanofibers toward Smart Wearables, ACS Applied Materials & Interfaces 13, 32, 38700–711.
[46] Xu, X., Li, R., Tang, C., Wang, H., Zhuang, X., Liu, Y., Kang, W., Shi, K. (2018). Cellulose Nanofiber-Embedded Sulfonated Poly (Ether Sulfone) Membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, Carbohydrate Polymers 184, 299–306.
[47] Thunberg, J., Kalogeropoulos, T., Kuzmenko, V., Hägg, D., Johannesson, S., Westman, G., Gatenholm, P. (2015). In situ synthesis of conductive polyprrole on

electrospun cellulose nanofibers: scaffold for neural tissue engineering, Cellulose 22, 1459-1467.
[48] Zhou, Y., Fu, S., Zhang, L., Zhan, H., Levit, M. V. (2014). Use of Carboxylated Cellulose Nanofibrils-Filled Magnetic Chitosan Hydrogel Beads as Adsorbents for Pb (II), Carbohydrate Polymers 101, 75–82.
[49] Puceković, N., Hooimeijer, A., Lozo, B. (2015). Cellulose Nanocrystals Coating – A Novel Paper Coating for Use in the Graphic Industry, Acta Graphica 26, 4, 21-26, 6.
[50] Aulin, C., Gällstedt, M., Lindström, T. (2010). Oxygen and Oil Barrier Properties of Microfibrillated Cellulose Films and Coatings, Cellulose 17, 3, 559–574.
[51] Klass, C. (2007). New Nanoparticle Latex Offers Natural Advantage. Paper 360° Magazine: 30-31.
[52] Zaman, M., Xiao, H., Chibante, F., Ni, Y. (2012). Synthesis and Characterization of cationically modified nanocrystalline cellulose. Carbohydrate Polymers. 89 (1):163-170.
[53] Cha, R., Wang, C., Cheng, S., He, Z., Jiang, X. (2014). Using carboxylated nanocrystalline cellulose as an additive in cellulosic paper and poly(vinyl alcohol) fiber paper. Carbohydrate Polymers. 110: 298-301.
[54] Martins, N. C. T., Freire, C. S. R., Neto, C. P., Silvestre, A. J. D., Causio, J., Baldi, G., Sadocco, P., Trindade, T. (2013). Antibacterial paper based on composite coatings of nanofibrillated cellulose and ZnO. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 417: 111-119.
[55] Liu, K., Chen, L., Huang, L., Ni, Y. & Sun, B. (2015). Enhancing antibacterium and strength of cellulosic paper by coating triclosan-loaded nanofibrillated cellulose (NFC). Carbohydrate Polymers. 117: 996-1001.
[56] Missoum, K., Martoïa, F., Belgacem, M. N., Bras, J. (2013). Effect of chemically modified nanofibrillated cellulose addition on the properties of fiber-based materials. Industrial Crops and Products. 48: 98-105.
[57] Fujisawa, S., Okita, Y., Fukuzumi, H., Saito, T., Isogai, A. (2011). Preparation and characterization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril films with free carboxyl groups. Carbohydrate Polymers. 84 (1): 579-583.
[58] Fukuzumi, H., Saito, T., Isogai, A. (2013) Influence of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril length on film properties. Carbohydrate Polymers. 93 (1): 172-177.

[59] Fukuzumi, H. (2011). Studies on Structures and Properties of TEMPO-oxidized Cellulose Nanofibrils Films. Doktora Tezi. University of Tokyo, Japonya.
[60] Giezen, F. E., Jongboom, R. O. J., Feil, H., Gotlieb, K. F. & Boersma, A. (2004). Biopolymer Nanoparticles. US6677386 B1 (Patent).
[61] Van Soest, J. J. G., Stappers, F. H. M., Van Schijndel, R. J. G., Gotlieb, K. F., Feil, H. (2004). Method for the preparation of starch particles. US6755915 B1 (Patent).
[62] Helbling, A. M., Hills, M. R., Stollmaier, F. T., Annen, T. M. S. (2004). Use of starch dispersions as binder in coating compositions and process for preparing the starch dispersions. US6825252 B2 (Patent).
[63] Helbling, A. M., Hills, M. R., Stollmaier, F. T., Annen, T. M. S. (2007a). Use of starch dispersions as binder in coating compositions and process for preparing the starch dispersion. US7285586 B2 (Patent).
[64] Helbling, A. M., Hills, M. R., Stollmaier, F. T., Annen, T. M. S. (2007b). Use of starch dispersions of crosslinked cationic starch in papermaking. US7160420 B2 (Patent).
[65] Bloembergen, S., Kappen, F., Beelen, B. (2005). Environmentally friendly biopolymer adhesives and applications based thereon. US6921430 B2 (Patent).
[66] Lee, D. I., Bloembergen, S., Van Leeuwen, J. (2010). Development of New Biobased Emulsion Binders. In: Technical Association of the Pulp and Paper Industry. PAPERCON 2010: PAPERCON 2010 Conference, 2-5 Mayıs, Atlanta, USA.
[67] Oberndorfer, J., Greenall, P. & Bloembergen, S. (2011). Coating and Print Performance of Biobased Latex in European Graphic Papers. In: Technical Association of the Pulp and Paper Industry. PAPERCON 2011: PAPERCON 2011 Conference, 1-4 Mayıs, Covington, USA.
[68] Shin, J. Y., Jones, N., Lee, D. I., Fleming, P. D., Joyce, M. K., DeJong, R., Bloembergen, S. (2012). Rheological Properties of Starch Latex Dispersions and Starch Latex-Containing Coating Colors. In: Technical Association of the Pulp and Paper Industry. PAPERCON 2012: Growing the Future - Co-located with Control Systems 2012, PAPERCON 2012 Conference, 22-25 Nisan, New Orleans, Amerika.
[69] Shin, J. Y., Jones, N., Fleming, P. D., Joyce, M. K., Lee, D. I., DeJong, R., Bloembergen, S. (2013). Dynamic Water Retention Properties of Biobased Latex Containing Coating Colors. In: Technical Association of the Pulp and Paper Industry.

PAPERCON 2013: PAPERCON 2013 Conference, 27 Nisan -1 Mayıs, Atlanta, Amerika.
[70] Houze, R., Pajari, T. (2012). Biopolymers in Papermaking. Paper 360° Magazine: 56-57.
[71] Figliolino, F. C., Rosso, F. (2009). Reducing Carbon Footprint with Biolatex. Paper 360° Magazine. 4 (6): 25-28.
[72] Chen, T. (2015). Application of Starch-Based Nanoparticle Colloidal Dispersion in Curtain Coating. Doktora Tezi, Western Michigan University, Chemical and Paper Engineering, Kalamazoo, MI, Amerika.
[73] Shin, J. Y. (2016). The Recent Development of New Pigment Binders. Doktora Tezi, Western Michigan University, Chemical and Paper Engineering, Kalamazoo, MI, Amerika.
[74] MarketersMedia. (2021). Styrene butadiene latex market shipments to register 3.5% growth to 2024. Erişim Tarihi Haziran 2021. https://marketersmedia.com/styrene-butadiene-latex-market-shipments-to-register-35-growth-to-2024/88890511.
[75] Mishra, A. K. (2005). What You Need to Know About Starch in Papermaking, Solutions!. Process and Paper. 88 (8): 40-42.
[76] Van Ballegooie, P., Greenall, P., Bloembergen, S., DeJong, R. (2012). EcoSphere® biolatex® binders: Next generation solutions for today's paper coating industry. World Pulp & Paper: 100.
[77] Van Ballegooie, P., Bloembergen, S., Greenall, P., DeJong, R. (2013). EcoSynthetix' three pillar approach: Delivering economic feasibility – high performance – sustainability advantages. World Pulp & Paper: 88-92.
[78] Bloembergen, S. (2009). Nanoparticle biopolymer latexes based on agro materials with a very low carbon footprint use in a variety of specialty paper and paperboard grades. Technical Association of the Pulp and Paper Industry. 2009 Specialty Papers Conference, 4-5 November, Chicago, IL, Amerika.
[79] Bloembergen, S., McLennan, I. J., Van Leeuwen, J., Lee, D. I. (2010). Specialty biobased monomers and emulsion polymers derived from starch. In: Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI 11th Advanced Coating Fundamentals Symposium: The Latest Advances in Coating Research and Development Proceedings, 11-13 Ekim, Münih, Almanya.

[80] Bloembergen, S., Vanegdom, E., Wildi, R., McLennan, I. J., Lee, D. I., Klass, C. P., Van Leeuwen, J. (2010). Biolatex Binders for Paper and Paperboard Applications. Journal of Pulp and Paper Science. 36 (3): 151-161.
[81] Wildi, R. H., Van Egdom, E., Bloembergen, S. (2015). Process for producing biopolymer nanoparticles. US9011741 B2 (Patent).
[82] Un, H. Malzeme Bilgisi 6 Reoloji. Pamukkale Üniversitesi, Denizli, Türkiye.
[83] Goodwin, J. W., Hughes, R. W. (2000). Rheology for Chemists, an introduction. Royal Society of Chemist. Cambridge, UK.
[84] RheoSense. (2023). Viscosity of Newtonian and Non-Newtonian Fluids. Erişim Tarihi Ağustos 2023 https://www.rheosense.com/applications/viscosity/newtonian-non-newtonian
[85] Triantafillopoulos, N. (1998). Measurement of Fluid Rheology and Interpretation of Reograms, Kaltec Scientific Supplies and Instruments LLC, Livonia, MI, Amerika.
[86] Lee, Y.-K., Um, G. J., Kuga, S. (2005). Experimental evaluation of water retention for coating color using automatic scanning absorption. J. Ind. Eng. Chem., 11, 6, 870 - 875.
[87] Musgrave, R. (1977). Measuring the water retention of coating colors. Lisans Tezi. Western Michigan University, Kalamazoo, MI, Amerika.
[88] Electrophotography Printing for Packaging Market Overview (2022-2032) https://www.futuremarketinsights.com/reports/electrophotography-printing-for-packaging-market
[89] Li, H., Qi, Y., Zhao, Y., Chi, J., Cheng, S. (2019). Starch and its derivatives for paper coatings: A review. Progress in Organic Coatings, 135, 213-227, https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.05.015.
[90] Du, Y., Liu, J., Wang, B., Li, H., Su, Y. (2018). The influence of starch-based bio-latex on microstructure and surface properties of paper coating. Progress in Organic Coatings, 116, 51-56.
[91]Altay, B. N., Klass, C., Chen, T., Fleck, A, Aydemir, C., Karademir, A., Fleming, P. D. (2021). The effect of green biobased binder on structural, mechanical, liquid absorption and wetting properties of coated papers. Cleaner Engineering and Technology, 5, 100274.
[92] Ataeefard, M., Saeb, M. R. (2015). Multiple process optimization strategy for

manufacturing environmentally friendly printing toners. Journal of Cleaner Production, 108, 121-130.
[93] Gaever, D. V. (2018). Digital wallpaper printing: Inkjet versus electrophotography. https://xeikon.com/en/blog/digital-wallpaper-printing-inkjet-versus-electrophotography
[94] Zwang, D. (2017). Packaging and labels: Is the next big thing already here? www.whattheythink.com.
[95] Vogl, H. (2008). Survey of digital press manufacturers: Critical paper requirements Erişim Tarihi Ağustos 2023 http://scholarworks.rit.edu/books/35
[96] Future Market Insights (2023). Electrophotography Printing for Packaging Market Overview (2022-2032) Erişim Tarihi Ağustos 2023 https://www.futuremarketinsights.com/reports/electrophotography-printing-for-packaging-market
[97] Hoffmann-Falk, M. (2005). Digital printing. Technology and printing techniques of Océ digital printing presses. Océ Printing Systems GmbH, Poing, Almanya.
[98] Rushing, A. J., Fields, R. D., Rimai, D. S., Hoskins, A. (2001). Toner satellite formation in electrostatically transferred images. Journal of Imaging Science and Technology, 45, 2, 187-197
[99] Glassman, A. (Ed.). (1985). Printing Fundamentals. TAPPI Press, Atlanta, GA, Amerika.
[100] Al-Rubaiey, Oittinen, P. (2008). Thermal behavior of paper in contact fusing technology. Journal of Imaging Science and Technology, 52, 3, 030507-10.
[101] Hyman, M. (2022). Röportaj. Baskı karakterizasyon teknikleri. Rochester Institute of Technology, Printing Applications Lab Teknisyeni. Rochester, NY, Amerika.
[102] Aydemir, C. (2014). The effect of paper roughness on print color deviation, lightfastness and print gloss. Marmara J. Pure Appl. Sci. 26 (3), 97–107.
[103] Ek, M., Gellerstedt, G., Henriksson, G. (2009). Pulp and Paper Chemistry and Technology. Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin.
[104] Alam, A., Manuilskiy, A., Thim, J., O'Nils, M., Lindgren, J., Lid´en, J. (2012). Online surface roughness characterization of paper and paperboard using a line of light triangulation technique. Nord. Pulp Pap Res. J. 27 (3), 662–670. https://doi.org/ 10.3183/npprj-2012-27-03-p662-670.
[105] Popil, R. E. (2017). Physical testing of paper. Smithers Group Company,

Shropshire, UK. ISBN: 978-191024-292-6
[106] Pal, L., Joyce, M.K., Fleming, P.D. (2006). A simple method for calculation of the permeability coefficient of porous media. TAPPI Journal, Paper Physics 5 (9), 10–16. ISSN: 0734-1415.
[107] Wu, Y.J. (2008). The Effect of Substrate Properties on Print Attributes for Gravure Printing – from Proof to Press. Doctoral Dissertation. Western Michigan University, Kalamazoo, MI, Amerika.
[108] Hsu, B. (1961). The influence of paper compressibility on ink penetration. Appl. Sci. Res. 10 (1), 277. https://doi.org/10.1007/BF00411920.
[109] Coffin, D. W., and M. Nygårds, M. (2017). Creasing and folding. In Advances in Pulp and Paper Research, Oxford, Trans. of the XVIth Fund. Res. Symp. Oxford, 2017, (W.Batchelor and D. Söderberg, eds), pp 69–136, FRC, Manchester, 2018. DOI: 10.15376/frc.2017.1.69.
[110] Anonim. (2022). Anaylsis and development of print quality: From printer to pulper., PIRA International.
[111] TAPPI. (2013). T 549 Coefficient of static and kinetic friction of uncoated writing and printing paper by use of the horizontal plane method. Erişim Tarihi 2022 https://www.tappi.org/content/tag/sarg/t549.pdf
[112] Altay, B. N., Ma, R., Fleming, P. D., Joyce, M. J., Anand, A. Chen, T., Keskin, B., Maddipatla, D., Turkani, V. S., Kotkar, P., R., Fleck, A., Rasheed, R., He, D. (2020) Surface Free Energy Estimation: A New Methodology for Solid Surfaces. Advanced Materials Interfaces, 1901570.
[113] Altay, B. N. (2018). Development and Characterization of Nano Nickel-Based Conductive Inks for Flexographic Printing of Electronics and New Interpretations of Surface Energies of Solids. Ph.D. Dissertation, Western Michigan University, Kalamazoo, MI, Amerika.
[114] Barnard, A. S., Curtiss, L. A. (2005). Prediction of TiO2 nanoparticle phase and shape transitions controlled by surface chemistry. Nano Letters, 5(7), 1261-1266.
[115] Jiang, J., Zhu, L., Zhu, L., Zhu, B., Xu, Y. (2011). Surface characteristics of a selfpolymerized dopamine coating deposited on hydrophobic polymer films. Langmuir, 27(23), 14180-14187.
[116] Pekarovicova, A., Fleming, P. D. (2005). Recent Advances in Ink on Paper

Technology. Pira Press.
[117] Altay, B. N. (2016). Smart ink for flexo: Rossini scholarship winner examines printed electronics. Flexo,41(6), 70-75.
[118] Aydemir, C., Özomay, Z., Karademir, A., Kandirmaz, E. A. (2013). Effects of matte coating on the paper surface and print density. Sci. Eng. Compos. Mater., 20, 141–145.
[119] Aydemir, C., Yenidogan, S., Karademir, A. (2018). The examination of vegetable- and mineral oil-based inks' effects on print quality: Green printing effects with different oils. Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials, 16(3), 137-143.
[120] Mangipudi, V., Tirrell, M. Pocius, A. V. (1995). Direct Measurement of the Surface Energy of Corona-Treated Polyethylene Using the Surface Forces Apparatus. Langmuir, 11, 19-23.
[121] Awaja, F., Gilbert, M., Kelly, G., Fox, B., Pigram, P. (2009). Adhesion of polymers. Prog. Polym. Sci., 34, (9), 948–968.
[122] Sirringhaus, H., Kawase, T., Friend, R. H., Shimoda, T., Inbasekaran, M., Wu, W., Woo, E. P. (2000). High-Resolution Inkjet Printing of All-Polymer Transistor Circuits. Science 290, 5499: 2123-2126.
[123] Janssen, D., Palma, R. D., Verlaak, S., Heremans, P., Dehaen, W. (2006). Static solvent contact angle measurements, surface free energy and wettability determination of various self-assembled monolayers on silicon dioxide. Thin Solid Films, 515, 4, 1433-1438.
[124] Feng, B., Weng, J., Yang, B. C., Qu, S. X., Zhang, X. D. (2003). Characterization of surface oxide films on titanium and adhesion of osteoblast. Biomaterials, 24(25), 4663-4670.
[125] Nuriel, S., Liu, L., Barber, A. H, Wagner, H.D. (2005). Direct measurement of multiwall nanotube surface tension. Chemical Physics Letters, 404(4–6), 263-266.
[126] Fleming, P. D., Vinatieri, J. E. (1981). The Role of Critical Phenomena in Oil Recovery Systems Employing Surfactants. J. Col. Int. Sci., 81, 319.
[127] Ponsonnet, L., Reybier, K., Jaffrezic, N., Comte, V., Lagneau, C., Lissac, M., Martelet, C. (2003). Relationship between surface properties (roughness, wettability) of titanium and titanium alloys and cell behavior. Materials Science and Engineering: C,

23, 4, 551-560.
[128] Wang, S., Zhang, Y., Abidi, N., Cabrales, L. (2009) Wettability and surface free energy of graphene films. Langmuir, 25(18), 11078-11081.
[129] Abbott, S. (2015). Adhesion Science: Principles and Practice. Destech Publications, Inc., Lancaster, PA, Amerika.
[130] Paul, C. W. (2008). How thermodynamics drives wet-out in adhesive bonding: correcting common misconceptions. Journal of Adhesion Science and Technology, 22, 31-35.
[131] Aydemir, C., Karademir, A., Imamoglu, S., Altay, B. N., Fleming, P. D., Tutak, D. (2019). Investigation of the Evaluation of Hydrophobicity and Wettability of Paper in Multi-Color Printing Process. Cellulose Chemistry and Technology, 53 (7-8), 787-794.
[132] Fowkes, F. M. (1964). Attractive forces at interfaces. Industrial and Engineering Chemistry, 56, 40-52.
[133] Fowkes, F. M. (1972). Donor-acceptor interactions at interfaces. Journal of Adhesion, 4, 155-159.
[134] Fowkes, F. M. (1968). Calculation of work of adhesion by pair potential summation. Journal of Colloid and Interface Science, 28, 493-505.
[135] Owens, D. K., Wendt, R. C. (1969). Estimation of the surface free energy of polymers. Journal of Applied Polymer Science, 13, 1741-1747.
[136] Rabel, W. (1971). Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren. Farbe und Lack, 77, 10, 997-1005.
[137] Kaelble, D. H. (1970). Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids. J. Adhesion, 2, 66-81.
[138] van Oss, C. J., Chaudhury, M. K., Good, R. J. (1988). Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems. Chemical Review, 88, 927-940.
[139] Fox, H. W., Zisman, W. A. (1952). The spreading of liquids on low-energy surfaces. II. Modified tetrafluoroethylene polymers. Journal of Colloid Science, 7, 109-121.
[140] Fox, H. W., Zisman, W. A. (1952). The spreading of liquids on low-energy surfaces. III. Hydrocarbon surfaces. Journal of Colloid Science, 7, 428-442.

[141] Li, D., Neumann, A.W. (1992). Equation of state for interfacial tensions of solid-liquid systems. Advances in Colloid and Interface Science, 39, 299-345.
[142] Neumann, A. W., Spelt, J. K. (1996). Applied Surface Thermodynamic. Marcel Dekker, 109-168.
[143] Kwok, D. Y., Neumann, A. W. (1999). Contact angle measurement and contact angle interpretation. Advances in Colloid and Interface Science, 81, 167-249.
[144] Wu, S. (1971). Calculation of Interfacial Tensions in Polymer Systems. J. Polym. Sci., 1971, 43, 19-30.
[145] Wu, S. (1973). Polar and Nonpolar Interaction in Adhesion. J. Adhesion, 5, 39-55.
[146] Zisman, W. A. (1964). Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution. Adv. Chem. Ser., 1964, No. 43.
[147] Schultz, J., Lavielle, L., Martin, C. (1987). The Role of the Interface in Carbon Fibre-Epoxy Composites. J. Adhes., 23, 45.
[148] Nuntapichedkul, B., Tantayanon, S., Laohhasurayotin, K. (2014). Practical approach in surface modification of biaxially oriented polypropylene films for gravure printability. Applied Surface Science, 314, 331-340.
[149] Zvonkina, I. J., Gkountara, P., Hilt, M., Franz, M. (2014). New printing inks with barrier performance for packaging applications: Design and investigation. Progress in Organic Coatings, 77, 3, 646-656.
[150] Ihalainen, P., Määttänen, A., Järnström, J., Tobjörk, D., Österbacka, R., Peltonen, J. (2012). Influence of Surface Properties of Coated Papers on Printed Electronics. Ind. Eng. Chem. Res., 51 (17), 6025–6036.
[151] Saraiva, M. S., Gamelas, J. A. F., Mendes de Sousa, A. P., Reis, B. M., Amaral, J. L., Ferreira, P. J. (2010). A New Approach for the Modification of Paper Surface Properties Using Polyoxometalates. Materials, 3, 201-215.
[152] Couturaud, B., Bondia, A. M., Faye, C., Garrelly, L., Mas, A., Robin, J. J. (2013). Grafting of poly-l-lysine dendrigrafts onto polypropylene surface using plasma activation for ATP immobilization – Nanomaterial for potential applications in biotechnology. J. Col. Int. Sci., 408, 242-251.
[153] Wünscher, S., Seise, B., Pretzel, D., Pollok, S., Perelaer, J., Weber, K., Popp, J., Schubert, U. S. (2014). Chip-on-foil devices for DNA analysis based on inkjet-printed

silver electrodes. Lab Chip, 14, 392-401.
[154] Ge, L., Jay Guo, L., Wang, X., Fu, S. (2012). Silver lines electrode patterned by transfer printing. Microelectronic Engineering, 97, 289-293.
[155] Bollström, R., Pettersson, F., Dolietis, P., Preston, J., Osterbacka, R., Toivakka, M. (2014). Impact of humidity on functionality of on-paper printed electronics. Nanotechnology, 25 (9), 094003.
[156] Fukuda, S., Chaussy, D., Belgacem, M. N., Reverdy-Bruas, N., Thielemans, W. (2013). Characterization of oil-proof papers containing new-type of fluorochemicals Part 1: Surface properties and printability. Applied Surface Science, 277, 57-66.
[157] Lim, Y. Y., Goh, Y. M., Liu, C. (2013). Surface Treatments for Inkjet Printing onto a PTFE-Based Substrate for High Frequency Applications. Ind. Eng. Chem. Res., 52 (33), 11564–11574.
[158] Bollström, R., Tuominen, M., Määttänen, A., Peltonen, J., Toivakka, M. (2012). Top layer coatability on barrier coatings. Progress in Organic Coatings, 73(1), 26-32.
[159] Quesne, B., Reverdy-Bruas, N., Beneventi, D., Chaussy, D., Belgacem, M. N. (2014). Surface characterization of industrial flexible polyvinyl(chloride) films. Applied Surface Science, 296, 147-153.
[160] Smith, J., Hamilton, R., McCulloch, I., Heeney, M., Anthony, J.E., Bradley, D. D. C. (2009). Anthopoulos, T. D. High mobility p-channel organic field effect transistors on flexible substrates using a polymer-small molecule blend. Synthetic Metals, 159, 2365-2367.
[161] Joyce, M. J., Avuthu, S. G. R., Emamian, S., Eshkeiti, A., Atashbar, M., Fleming, P. D., Donato, T. (2014). Contribution of flexo process variables to fine line Ag electrode performance. International J. of Eng. Research & Technology, 3, 8.
[162] Turkani, V. S., Maddipatla, D., Narakathu, B. B., Bazuin, B. J., Atashbar, M. Z. (2018). A carbon nanotube based NTC thermistor using additive print manufacturing processes. Sensors and Actuators A, 279, 1-9.
[163] Annamalai, M., Gopinadhan, K., Han, S. A., Saha, S., Park, H. J., Cho, E. B., Kumar, B., Patra, A., Kim, S. -W., Venkatesan, T. (2016). Surface energy and wettability of van der Waals structures. Nanoscale, 8(10), 5764-5770.
[164] Burdzik, A., Stähler, M., Carmo, M., Stolten, D. (2018). Impact of reference values used for surface free energy determination: An uncertainty analysis. International

Journal of Adhesion and Adhesives, 82, 1-7.
[165] Sekercioğlu, T., Kaner, S. (2014). Plastiklerin Yapıştırılmasında Yüzey Hazırlama Yöntemlerinin İncelenmesi, Mühendis ve Makina, cilt 55, sayı 648, s. 37-43.
[166] Adamson, W., Gast, A. P. (1997). Physical Chemistry of Surfaces. Wiley.
[167] Yang, A. J. M., Fleming, P. D., Gibbs, J. H. (1976). The Journal of Chemical Physics 64, 3732.
[168] Kruss. (2019). Polymer surface treatment. https://www.kruss-scientific.com/applications/polymer-surface-treatment/, Erişim Tarihi Eylül 2019.
[169] Berry, J. D., Neeson, M. J., Dagastine, R. R., Chan, D. Y. C., Tabor, R. F. (2015). Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry. Journal of Colloid and Interface Science, 454, 226-237.
[170] Aydemir, C. (2010). Time-Dependent Behavior of a Sessile Water Droplet on Various Papers. International Journal of Polymeric Materials, 59, 387–397.
[171] Zdziennicka, A., Szymczyk, K., Krawczyk, J., Jańczuk, B. (2017). Some remarks on the solid surface tension determination from contact angle measurements. Applied Surface Science, 405, 88-101.
[172] Schuster, J. M., Schvezov, C. E., Rosenberger, M. R. (2015). Analysis of the results of surface free energy measurement of Ti6Al4V by different methods. Procedia Materials Science, 8, 732-741.
[173] Young, T. (1805). Philos. Trans. R. Soc. London, 95, 65–87.
[174] Dupré, A. (1869). Theoris Mecanique de la Chaleur, 368.
[175] Antonow, G. (1907). Sur la tension superficielle des solutions dans la zone critique", J. Chim. Phys., 5.
[176] Hartus, T. (2008). Effect of toner fixing temperature on print properties in the electrophotographic process. Taga Journal vol. 4.
[177] Briggs, J. C., Tse, M. -K. (2002). Beyond density and color: Print quality measurement using a new handheld instrument. ICIS 02 International Congress of Imaging Science, May 13-17, Tokyo, Japonya.
[178] Arney, J. S., Spampata, M., Farnand, S., Oswald, T., Chauvin, J. (2007). Paper roughness and the color gamut of color laser images. Proceedings of SPIE - the International Society for Optical Engineering, 6494.
[179] Tse, M.-K., Forrest, D., Wong, F. Y. (1999). The role of dielectric relaxation in

media for electrophotography (II) imaging electrostatic non-uniformity in paper. IS&T NIP 15 International Conference on Digital Printing Technologies, Oct. 17-22, Orlando, FL, Amerika.
[180] PERET GmbH. (2018). FLEX³ / FLEX³PRO preliminary user manual v4.2.
[181] Altay, B. N. (2010). Dijital baskı sisteminde kullanılan baskıaltı malzemelerinin renk evrenine etkisinin tespiti. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
[182] Thompson, B. (2004). Printing Materials: Science and Technology. Pira International.
[183] Rimai, D. S., Weiss, D. S., de Jesus, M. C., Quesnel, D. J. (2006). Electrophotography as a Means of Microfabrication: The Role of Electrodynamic and Electrostatic Forces. Comptes Rendus. Chimie, vol. 9, no. 1, Elsevier, 3–12, https://doi.org/10.1016/j.crci.2004.10.030.
[184] Tse, M.-K., Forrest, D., Wong, F. Y. (1999). The role of dielectric relaxation in media for electrophotography (II) imaging electrostatic non-uniformity in paper. IS&T NIP 15 International Conference on Digital Printing Technologies, Oct. 17-22, Orlando, FL, Amerika.
[185] Suh, N. P., Tse, M.K. (1984). A New NDE Technique for Composites, US Patent 4,443,764.
[186] Scott, W.E., Trosset, S. (1989). Properties of Paper: an Introduction. TAPPI Press, Atlanta, GA, Amerika.
[187] Technidyne (2019). Measurement and control of the optical properties of paper. Techidyne Corporation, New Albany, IN, Amerika.
[188] Altay, B. N., Husovska, V., Pekarovicova, A., Fleming, P. D. (2019) Formulating Pantone colors by unused base inks, formulation software, and a spectrophotometer. Color Res Appl., 44, 910–916.
[189] Pauler, N. (2002). Paper Optics - optical and colour science in the pulp and paper industry. AB Lorentzen & Wettre, Kista, İsveç.
[190] Millward, R. S. (2014). Color Managing for Papers Containing Optical Brightening Agents, Yüksek Lisans Tezi. Rochester Institute of Technology, Rochester, NY, Amerika.
[191] Altay, B. N., Huq, A., Aksoy, B., Hailstone, R., Demir, M., Aydemir, C.,

Karademir, A., Williams, S. (2023). Enhanced Internal Coating Structure and Light Reflectance of Coated Papers: A Sludge Valorization Process, ACS Sustainable Chem. Eng., 11, 13, 5303–5314. 10.1021/acssuschemeng.3c00566.
[192] Shendye, A., Aksoy, B., Fleming, P. D., Joyce, M. (2016). Psychophysical tests for visual-numerical correlation of whiteness formulas. Tappi Journal, 15, 5, 339 - 345.
[193] Morsy, F.A., El-Sherbiny, S. (2004). Mechanical properties of coated paper: influence of coating properties and pigment blends. J. Mater. Sci. 39, 7327–7332. https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000048747.93113.6d
[194] Grenfell, K.P. (1964). Tension control paper-making and converting machinery. IEEE Trans. Appl. Ind. 83 (73), 234–240. https://doi.org/10.1109/TAI.1964.5407746.
[195] Sababi, M., Kettle, J., Rautkoski, H., Claesson, P.M., Thormann, E. (2012). Structural and nanomechanical properties of paperboard coatings studied by peak force tapping atomic force microscopy. ACS Appl. Mater. Interfaces 4, 5534–5541. https://doi.org/10.1021/am301439k.
[196] Marianelli, A., Einsla, B., Show, E., Woodfin, S., Shuang, B., Henderson, K., Linsen, M., Derocher, J., Oliver, S. (2022). Improvements in oil and grease resistance (OGR) test methodology for waterborne barrier coatings. Tappi Journal, 21, 11, 645-651.
[197] NPA (2023). Paper and Ink Stability Test. Erişim Tarihi Şubat 2023. https://npatest.com/testing-capabilities/ink-on-paper-testing/
[198] Pal, L., Joyce, M. (2017). Paper need not to be flat: paper and biomaterials industries need to converge to bring about true innovation. BioResources 12 (2), 2249–2251.
[199] Zhu, R., Liu, X., Song, P., Wang, M., Xu, F., Jiang, Y., Zhang, X. (2018). An approach for reinforcement of paper with high strength and barrier properties via coating regenerated cellulose. Carbohydr. Polym. 200, 100–105.
[200] Lavoine, N., Desloges, I., Khelifi, B., Bras, J. (2014). Impact of different coating processes of microfibrillated cellulose on the mechanical and barrier properties of paper. J. Mater. Sci. 49, 2879–2893.
[201] Khwaldia, K., Arab-Tehrany, E., Desobry, S. (2010). Biopolymer coatings on paper packaging materials. Compr. Rev. Food Sci. Food Saf. 9 (1), 82–91.
[202] Han, J., Salmieri, S., Le Tien, C., Lacroix, M. (2010). Improvement of water barrier property of paperboard by coating application with biodegradable polymers.

J. Agric. Food Chem. 58 (5), 3125–3131. https://doi.org/10.1021/jf904443n.
[203] Altay, B.N., Bloembergen, S., Aydemir, C., Karademir, A., Fleming, P.D. (2017). Use of nanoparticle binders for paper coatings: a review. J. Graph. Eng. Des. 8, 39.
[204] Wildi, R.H., Egdom, E.V., Bloembergen, S. (2017). Process for Producing Biopolymer Nanoparticles, 9, pp. 662–824. U.S. Patent.
[205] Altay, B.N., Turkani, V.S., Pekarovicova, A. et al. (2021) One-step photonic curing of screen-printed conductive Ni flake electrodes for use in flexible electronics. Sci Rep 11, 3393. https://doi.org/10.1038/s41598-021-82961-3
[206] Näätsaari, M. (2006). Coat Weight and Drying Power Control, Final Tezi, Tampere Polytechnic, Finlandiya.
[207] Venditti, R. (2012). White Paper: Effect of Methodology on the Life Cycle Analysis of Paper Products. North Carolina State University, Department of Forest Biomaterials, USA. Erişim Tarihi Haziran 2021 https://faculty.cnr.ncsu.edu/richardvenditt i/wp-content/uploads/sites/24/2018/08/WhitePaperLCAMethods272012.pdf.
[208] Kruss (2022). Surface free energy. Erişim Tarihi Haziran 2022 https://www.kruss-scientific.com/en-US/know-how/glossary/surface-free-energy
[209] Gane, P.A.C., Ridgway, C.J., Kisters, D. (2018). Extracting scientific value from contact angle analysis of wetting liquids on porous surfaces. 15th TAPPI Adv. Coat. Fund. Symp 100–120. ISBN: 978-151087188-5.
[210] Shivyari, N.Y., Tajvidi, M., Bousfield, D.W., Gardner, D.J. (2016). Production and characterization of laminates of paper and cellulose nanofibrils. ACS Appl. Mater. Interfaces 8, 25520–25528. https://doi.org/10.1021/acsami.6b07655.
[211] Dubuc, B., Zucker, S. W., Tricot, C., Quiniou, J. F., Wehbi, D. (1989). Evaluating the fractal dimension of surfaces. Proc. R. Soc. Lond. A, 425, 113-127.