

NANO-HYBRID KAPLAMANIN KİMYASAL VE MEKANİK HAMURLU KAĞITLARDA, YÜZEY ÖZELLİKLERİNE VE SU GEÇİRMEZLİĞE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Candan CENGİZ*, Batuhan KURT*

Geliş: 13.10.2011 Kabul: 01.11.2011

ÖZET

Nano-hibrit kaplama fluocarbon reçine ve çok dallı dendrimer hydrocarbon matrisinin karışımından oluşmuş ve bu nano-hibrit kaplama maddesi, kimyasal yani başka bir deyişle ağaç içermeyen (woodfree) ve mekanik odun hamurlu, farklı gramajdaki kağıtlar üzerine uygulanmıştır. Bu çalışmada, kaplama maddesi olarak çeşitli kağıtlar üzerine %100 yoğunluklu nano-hibrit malzeme uygulanmıştır. Yüzeyi kaplanmış kağıtların tarayıcı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri alınarak kağıt morfolojisi, fiziksel özellikleri ve kaplamanın kimyasal yüzey özellikleri tartışılmıştır. Nano- hibrit kaplamanın kalınlığı ağaç içermeyen kağıtlarda, ortalama olarak 2-3 mm olarak ve lifler üzerine kaplanan kaplama ortalama %1'lik bir değişim göstermiştir. Ağaç içermeyen kağıtlar üzerine yapılan kaplamalardaki gram ağırlığı çok değişmemiştir. Buna karşılık nano partiküllerle kaplanmış kağıtlar suya karşı çok daha dayanıklı hale gelmişlerdir. Suya karşı dayanıklı hale gelmeleri sonucu Cobb değerleri daha da düşmüştür. Bunun yanında ağaç içermeyen kağıtların nano partiküllerle kaplanması ile kağıdın mekanik dayanımı ve mukavemeti arttırılmıştır. Buna sebebinin kaplama ile hidrojen bağlarının, nano kaplama ile kağıt lifleri arasında çok daha fazla olması sonucu olmuştur.

Keywords: *Nano-hybrid coating, kimyasal ve mekanik odun hamuru, suya karşı direnç*

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF SURFACE FEATURES AND WATER REPELLENCY OF NANO HYBRID COATING ON PAPER OF CHEMICAL AND MECHANICAL PULP

ABSTRACT

The nano-hybrid coatings that blend of fluocarbon resin and polymers of highly branched dendrimers in a matrix of hydrocarbons was applied on various basis of papers from consisting of mechanical pulps of fibers and chemical pulps of woodfree fibers. Nano-hybrid coatings are deposited as a top-coating onto various paper substrates from a stable dispersion with maximum solid content of 100 wt.%. Scanning electron microscopy images showed complete nanoparticle coating on these papers. The morphology, physical characteristics and chemical surface properties of the coatings are discussed in this paper, using scanning electron microscopy. The thickness of the nano-hybrid coating was estimated as 2-3 mm for woodfree papers and respectively, which corresponds to average 1% nanoparticle loading of the fibers. The basis weight of coated paper handsheets from woodfree fibers showed that nanoparticle coating gave handsheet weight higher than the weightness of the first papers. The paper handsheets prepared with nanoparticle-coated fibers had higher water resistance and water repellence (reduction of Cobb-values), The interaction of the nanoparticle coatings with the woodfree paper results in improvement of the mechanical paper strength and is attributed to hydrogen-bonding between the nanoparticles and the cellulosic fibers.

Anahtar Kelimeler: *Nano-hybrid coating, chemical and mechanical pulp, water resistant*

1. GİRİŞ

Malzeme biliminde hibridin (melez-hibrit) anlamı, iki farklı malzemenin birleştirilerek yeni bir malzeme elde edilmesidir. Organik veya inorganik hibrit bir malzeme, organik ve inorganik malzemelerin birleştirilmesi ile oluşturulur (Saegusa vd.,1990; Chujo vd. 1991). Hibrit malzemelerin bileşik (composite) malzemelerden farkı, karıştırılan bu malzemelerin nanometre veya moleküler seviyede olmasıdır. Bu malzemelerde parçacık (partikül) büyüklüğü 10^{-7} - 10^{-8} arasındadır. Hibrit malzemelerde, organik polimer ya da inorganik malzemelerde tek başına bulunmayan birçok karakteristik özellikler vardır. Örneğin, bu malzemeler plastik gibi esnek olabilirken aynı zamanda çok iyi bir mekanik dayanıma ve ısıl kararlılığa sahip olabilirler (Saegusa vd.,1992; Chujo vd. 1993; Chujo vd. 1994).

Kağıt hamuru, kağıt üretim kimyası, kağıt kaplama ve geridönüşüm nanoteknoloji metodları için önemli anahtar kelimelerdir (Atalla vd.,2005; Wagberg vd. 2002; Eriksson vd. 2005/a).

Ağaç içermeyen (woodfree) kağıtlarda nano kaplama ile ilgili çok fazla inceleme yapılmamıştır. Bazı araştırmalar, nanopartiküllerle kaplanmış kağıtların fiziksel özelliklerine odaklanmış ve bu çalışmalarda nano partiküllerle selüloz liflerinin arasındaki ilişki gösterilmiştir (Zheng vd.,2006; Eriksson vd. 2005/b).

Sulu nano partikül dağılımlarının (dispersiyon) kağıt ile etkileşiminin iyi olduğu bilinmektedir. Benzer sonuçlar, Belçikalı bir grup tarafından çalışılmıştır (Zonghuan vd.,2007). Birden fazla katkı maddeleri veya pigmentler genellikle bariyer özelliklerini (Zou vd.,2007) ve baskı özelliklerini arttırmaktadır (Wedin vd.,2006). Bunun yanında silisyum dioksit veya kalsiyum karbonat pigmentleri ink-jet baskı kalitesini arttırmaktadır (Hladnik vd.,2002). Bunun yanında talk pudrası (Schuman vd.,2005), kaolin (Kugge vd.,2008), pul pul nano kil (Paiva vd.,2008) gibi mineral pigmentlerde bariyer direncini arttırmaktadır.

1.1. Kimyasal Kağıt Hamuru

Kimyasal kağıt hamuru üretiminin amacı, ligninin kimyasal yapısını yıkmak ve pişirerek çözünür hale getirmektir ve böylelikle selüloz liflerinden yıkanmasını sağlamaktır. Çünkü lignin bitki hücrelerinin bir arada tutunmasını sağlar, kimyasal hamur liflerin serbest kalmasını ve böylelikle kağıt hamurunun yapılmasını sağlar. Kağıt hamuru baskı, resim yada yazı kağıdı için beyaz kağıt üretmek için beyazlatılır. Kimyasal kağıt hamurları mekanik kağıt hamurlarından daha maliyetlidir ve verim ancak % 40-50dir. Çünkü proste uzun lifler kullanılması ve böylelikle kimyasal kağıt hamuru ile daha güçlü kağıtların elde edilmesidir. Kimyasal kağıt hamurunun diğer bir avantajı da, kağıt hamuru sırasında lignini kaldırmak için ihtiyaç duyulan yüksek elektrik ve ısıya cevap vermesidir (www.en.wikipedia.org.2011/a; Paulapuro veHannu,2000/a).

1.2. Mekanik Kağıt Hamuru

Termo mekanik kağıt hamuru (TMP) ve öğütülmüş odun hamuru (GW) olmak üzere iki büyük mekanik kağıt hamuru vardır. TMP prosesinde, ahşap yongaları doğranır ve büyük buhar ısıtmalı arıtıcı içine beslenir. İki çelik disk arasında yongalar sıkılarak, lifler elde edilir. Öğütülmüş odun hamuru prosesinde, soyulmuş kütükler öğütücüler içine atılır. Burada dönen taşlar arasında sıkışan kütükler, lif haline dönüşür. Mekanik kağıt hamurunda lignin kaldırılamaz bu yüzden verim %95 olarak oldukça yüksektir. Fakat bu şekilde üretilen kağıt daha sarımsıdır ve zamanla kırılabilir bir hale gelir. Mekanik kağıt hamurunda genelde kısa elyaflar kullanılır ve daha zayıf kağıtlar elde edilir. Çok fazla elektrik enerjisine ihtiyaç duymakla birlikte yine kimyasal kağıt hamurundan daha az maliyetlidir. (www.en. wikipedia.org, 2011/b).

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Materyal

Bu makalede asıl amaç, nano-hbrit madde ile kaplanmış ağaç içermeyen ve mekanik kağıt hamurunun optimum şekilde neme karşı dayanıklılığının artırılmasının sağlanmasıdır. Bunun içinde kaplama maddesi olarak fluorocarbon su geçirmez ajanların kullanılması sağlanmıştır (Tablo 1). Bu kaplamayı yapmak için, Rudolf Duraner A.Ş. den sağlanan malzeme kağıt yüzeyinin üzerine homojen bir şekilde kaplanmıştır.

Bu malzemenin kullanılmasının ilk amacı çevreye zararlı olmamasıdır. Bunun yanında dayanıklı, bozulmayan bir ürün olması ve apeo (alkifenol, etoksil alkol) veya solvent kullanılmamasıdır. Nano-hbrit kaplama fluocarbon reçine ve çok dallı dendrimer hydrocarbon matrisinin karışımından oluşmuştur. Nano-hybrid madde Rudolf Duraner A.Ş.'den satın alınan, "Product Hb-Sa-D- Hidrofobi materials" adıyla tanımlanmıştır. pH değeri 8-9 arasındadır (Product HB, bt).

Mekanik kağıt hamurlu ve woodfree kağıtlar 1. Hamur olarak Alkim-Türkiye'den sağlanmıştır. Nano-hybrid kaplama bütün kağıtların farklı gramajlarına uygulanmıştır. Uncated kağıt kullanılmasının amacı kontrol amaçlıdır. WFU (woodfree uncoated paper) kağıtların ISO parlaklık değeri > 80 % ve üç farklı gramajda alındı. Bu kağıtların yüzey dayanıklılığı ve düşük lignin değeri önemli parametreleridir. Fakat parlaklık ve opazite değeride önemlidir (Paulapuro ve Hannu, 2000/b).

Table 1. Nano-hybrid kaplama maddesinin tipik özellikleri

Mekanik Özellikler:	
Spesifik adı	Product Hb-Sa-D- Hidrofobi materials
Spesifik Bileşim	Fluorcarbon resin polymers of highly branched dendrimers in a matrix of hydrocarbons
Saklama Sıcaklığı	5-30°C
Form	Pat şeklinde
Renk	Bejimsi beyaz
Koku	Karakteristik
Isısal Özellikler:	
Erime Noktası	Tanımlanmamış
Kaynama Noktası	100°C
Alev alma Noktası	> 65°C
Tutuşma Isısı	371°C
Çözülme Isısı	> 60°C
Patlama Tehlikesi	Hayır
Buhar Basıncı	20°C'de: 23 hPa
pH Değeri	20°C'de: 8,0-9,0

Alkim (İzmir, Türkiye)' den elde edilen altı farklı kağıt kullanılmıştır ki bunlardan WP'ler mekanik kağıt hamurunu, WFP'ler kimyasal kağıt hamurunu (woodfree) göstermektedir. WP-70 olarak adlandırılan gramajı $B_w = 70 \text{ g/m}^2$, WP-80 olarak adlandırılan gramajı $B_w = 80 \text{ g/m}^2$, WP-90 olarak adlandırılan gramajı $B_w = 90 \text{ g/m}^2$, WFP-70 olarak adlandırılan gramajı $B_w = 70 \text{ g/m}^2$, WFP-80 olarak adlandırılan gramajı $B_w = 80 \text{ g/m}^2$, ve WFP-100 olarak adlandırılan gramajı $B_w = 100 \text{ g/m}^2$ dir.

Kağıtlar uzun ve kısa liflerden oluşmuş sülfat kağıt hamurundan ve optik ağartıcıların eklenmesiyle oluşturulmuşlardır. Woodfree kağıtlar kimyasal kağıt hamurundan elde edilmişlerdir. Kağıtların yüzeyleri kaplanmadan önce gramaj, kalınlık, cobb, yüzey düzgünlüğü değerleri ölçülmüştür ve bu değerler Tablo 2'de gösterilmiştir.

Tablo 2: Yüzey kaplama işleminden önce kağıtların fiziksel özellikleri

ÖRNEK İSMİ	Gramaj	Kalınlık	Yüzey düzgünlüğü (ön)	Yüzey düzgünlüğü (arka)	Cobb
Mekanik Kağıt Hamuru/ wood papers (WP*)					
WP-70	69	0,86	6.96	6.96	22.2
WP-80	81	0,104	8.42	8.42	22
WP-90	89,4	0,106	6.26	6.26	20.8
Kimyasal Kağıt Hamuru/ woodfree papers (WFP*)					
WFP-70	69,7	0.085	7.20	7.20	25.9
WFP-80	80.5	0,99	7.43	7.43	23.6
WFP-100	102	0,115	6.53	6.53	27.9

WP*= Mekanik kağıt hamuru; WFP*= Kimyasal kağıt hamuru-Woodfree kağıt

2.1. Metod

2.1.2. Nano Kaplama Prosedürü ve Yöntemi

İlk olarak 250 ml. hibrit nanopartikül hazırlanmıştır. Hazırlanan konsantrasyon kullanılmadan önce 10 dk. karıştırılmıştır. Nano hibrit maddenin konsantrasyon değeri %100 olarak hazırlanmıştır. Hazırlanan bu karışım kağıt yüzeyine absorbe edilmiştir. Her bir kağıt için beş kaplama yapılmıştır. Kaplamalar için 100'lük ipek koza ve MDF/749 Zimmer serigraf makinası kullanılmıştır. Kaplama işleminden sonra, kaplanan kağıtlar oda sıcaklığında yaklaşık üç saat bekletilmiştir. Kaplama yapılan her bir yaprak farklı sıcaklık derecesine sabitlenmiştir. Kaplamalardan biri herhangi bir sıcaklığa sabitlenmemiş olup bu kaplama önemli ölçüde suyu absorbe etmiştir. Kaplanan yüzeyler farklı sıcaklık derecelerinde sabitlenirken, maksimum sıcaklık değeri 160°C ye kadar çıkarılmıştır. 130-160°C arasındaki ısı değerlerinde, kaplamanın suyu absorblaması aniden durmuştur. Nano-partikül formasyonun bir karakteristik özelliği olan suya karşı dayanıklılık bu sıcaklık değerleri arasında kazanılmıştır.

2.1.3. Morfolojik Özellikler

Kaplanmış yüzeylerin morfolojik özelliklerinin SEM (scanning electron microscopy) görüntüleri alınmıştır. SEM görüntüleri için JEOL, JSM 5410 LV kullanılmıştır. Bu elektron mikroskopunda geri saçılmış elektronları ve ikincil elektronları algılayan EDS (secondary electron detectors) bir yapıdadır. SEM-EDS her bir partikülün yüzey dokusu ve morfolojisi hakkında ayrıntılı görüntüleme bilgisini sağlar. SEM analizinde üç yaygın çalışma modu vardır. BSE (backscattered electron imaging); saçılmış elektronları görüntüleme, SEI (secondary electron

imaging); ikincil elektronları görüntüleme ve EDS (secondary electron detectors) ikincil elektron dedektörleri olarak çalışırlar. Bu çalışmada BSE ve EDS kullanılarak örnekler karakterize edilmiştir. BSE kimyasal fazlar arasında gri yoğunluklu görsel bilgi sağlar. Yüksek enerjili elektronlar olan saçılmış elektronlar örnek yüzeyinden doğrudan yansıtılan elektronlardır.

2.1.4. Fiziksel Özelliklerin Ölçüm Yöntemleri

Yüzey pürüzlülüğü (pps), Ra (average roughness) parametresi olarak, kağıdın üç farklı yerinden ölçüm yapıp bu ölçümlerin ortalaması alınarak yapılmıştır. Bu ölçümü yapmak için TECHNIDYNE /profile plus (pps) kullanılmıştır. Yüzey pürüzlülüğü için kağıdın hem ön hemde arka yüzü ölçülmüştür. Bunun böyle yapılmasının sebebi numune yüzeyinin, nano-hibrit malzeme ile kaplandıktan sonra, yüzey pürüzlülüğünün arka ve ön tarafta ne kadar ve nasıl değiştiğini incelemek için her iki yüzey de ölçülmüştür.

Gramaj (gr/m^2) Etscale ile ölçülmüştür. Yuvarlak olarak kesilen örneklerden, üç ölçüm yapılmış ve bunların ortalaması alınmıştır. Uygulamada kullanılan numuneler kaplama öncesi ve kaplama sonrası, laboratuvar şartlarında ve kesme aparatları kullanılarak yuvarlak parçalara kesilmiştir. Bu ölçümler ISO 3801deki laboratuvar şartları sağlanarak elde edilmiştir.

Kağıt kalınlığı, LW Micrometer 51 test aleti ile ölçülmüştür. Üç ölçümün ortalaması alınmıştır. Bu basit kalınlık ölçer, kağıt, karton ve plastik film gibi malzemeleri ölçer. Bu test cihazı motorsuz çalışır ve test aralığı 0-10 mm, ölçek değeri 0.001 mm, ayak basıncı 10 ± 0.05 mm., ölçüm basıncı 2 ± 0.01 kPa dır. Test cihazı ISO 534, 3034, EN 20534, SCAN P7, P31, DIN 53105, 53353 standartlarını kullanmaktadır. Kalınlık üç kez ölçülüp ortalaması alınıp, ISO 534 standardına göre değerlendirilmiştir.

Kağıdın su emiciliği Cobb-test methodu ile belirlenmiştir. Örnekler 14X14 kesilip 10 cmlik bir halka içinde kelepçelenmiştir. 100 ml su halka içine dökülüp, 60 sn. kağıt ile temas halinde kalması sağlanmıştır. Yalnız bu 60 sn. Sadece suda kalma değil aynı zamanda sudan alınıp üzerindeki suyun presle itilmesi nide kapsamaktadır. Yani suyla temasının başlatılıp bitirilmesi arasında geçen süre 60 sn dir. Islak örnek iki adet kurutma kağıdı arasında kurutulduktan sonra, su emiciliği $A = \frac{W_2 - W_1}{100}$ gr/m^2 formülüne göre hesaplanır.

Cobb testi kağıt, karton ve mukavvanın su emiciliğini belli standartlar altında ölçen basit bir ölçüm yöntemidir. Test yöntemi için, standart test alan çapı 112 mm., su derinliği 10 mm. ve su hacmi 100 ml. olarak hazırlandı. Bu test için a Rycobel Group Cobb Tester, Model D-11-13-cobb kullanılmıştır. Bu test cihazı ile ISO 535, DIN-EN 20535, TAPPI T-441standartlarına göre ölçüm yapılmaktadır. Su iticilik testi için üç kez ayrı ölçüm yapılmış ve bunların ortalama değeri alınarak, TAPPI T-441standartlarına göre değerlendirilmiştir.

3. BULGULAR

3.1. Fiziksel Özellikler

Yüzey kaplama işleminden önce kalınlık, gramaj, yüzey pürüzlülüğü ve Cobb değerleri ölçülmüş ve Tablo 2 de gösterilmiştir.

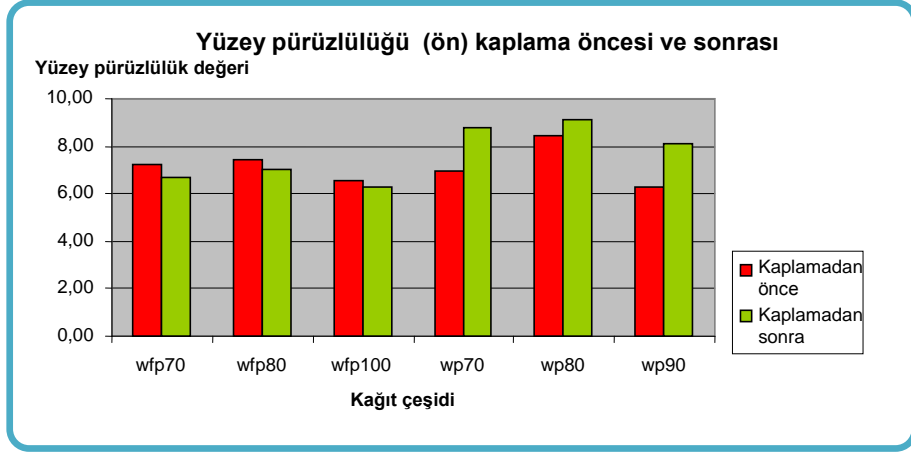
Kağıtlar eşit miktarda kaplama maddesi ile kaplandıktan sonra yeni ölçümler yapılmıştır ve bu değerler Tablo 3 de gösterilmiştir.

Table 3: Yüzey kaplamasından sonra kağıdın fiziksel özellikleri

ÖRNEK İSMİ	Gramaj (gr/m ²)	Kalınlık (mm)	Yüzey düzgünlüğü (ön) (pps)	Yüzey düzgünlüğü (arka) (pps)	Cobb (ön)	Cobb (arka)
Mekanik Kağıt Hamuru / wood papers						
WP-70	72	0.099	8,81	6,87	22,7	67,5
WP-80	84	0.114	9,10	7,82	76,6	80,3
WP-90	91,5	0.122	8,14	6,63	44	96,6
Kimyasal Kağıt Hamuru / woodfree papers						
WFP-70	72	0.092	6,70	7,09	16	70,8
WFP-80	83	0.105	7,04	7,46	13,4	69
WFP-100	103,5	0.125	6,27	6,85	23,8	96,7

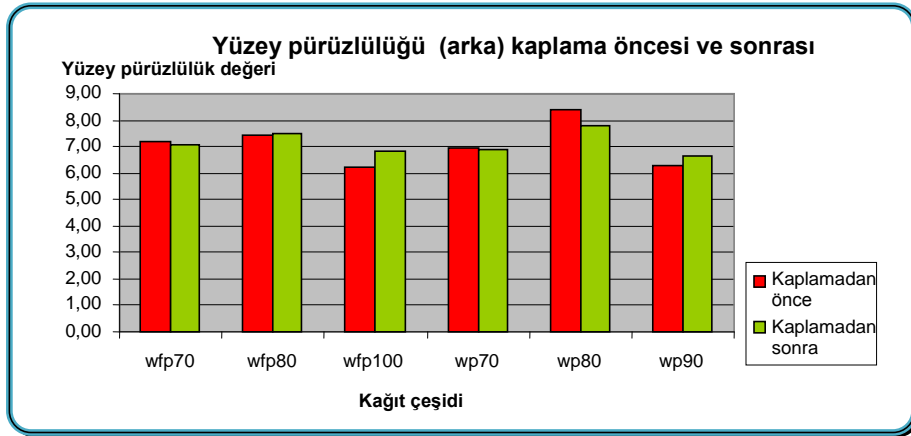
Nano-hibrit kaplanmış numune sonuçları, ilk ölçümlerle karşılaştırılmıştır. Kalınlık, gramaj, yüzey pürüzlülüğü (ön-arka) ve Cobb değerleri (ön-arka) detaylı olarak incelenmiştir.

Yüzey pürüzlülüğü test sonuçları Şekil1, Şekil2 ve Tablo3 de gösterilmiştir.



Şekil 1: Nano –hibrit kaplamanın yüzeý pürüzlülüük (ön yüz) sonuçları

Woodpapers olarak adlandırılan uzun ve kısa liflerden oluşturulmuş ve ajanlarla optik ağartma yapılmış kağıtlara nano-hibrit kaplama sonucu en yüksek yüzeý pürüzlülüğü %130 olarak gözlemlenmiştir. Ortalama olarak yüzeý pürüzlülüğü %121 civarında bir artış göstermiştir. Ortalama olarak pürüzlülüükte artış %20 dir

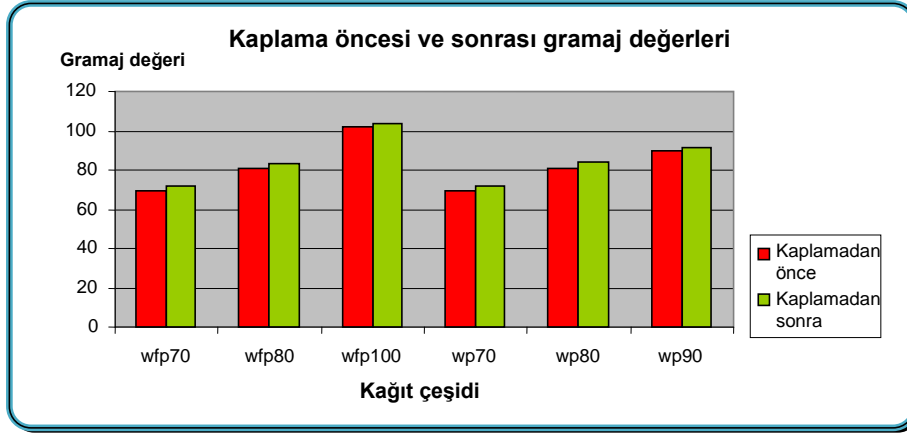


Şekil 2: Nano –hibrit kaplamanın yüzeý pürüzlülüük (arka yüz) sonuçları

Woodfree paper olarak adlandırılan ve kimyasal kağıt hamurundan elde edilmiş kağıtlar üzerine yapılan nano-hibrit kaplama sonucunda ise yüzeý pürüzlülüğü %6 kadar düşmüştür. Buradanda görüldüğü gibi yüzeý pürüzlülüğü kaplama sonucu

woodfree kağıtlarda daha iyi sonuçlar yaratmıştır, yüzey daha az pürüzlü hale gelmiştir.

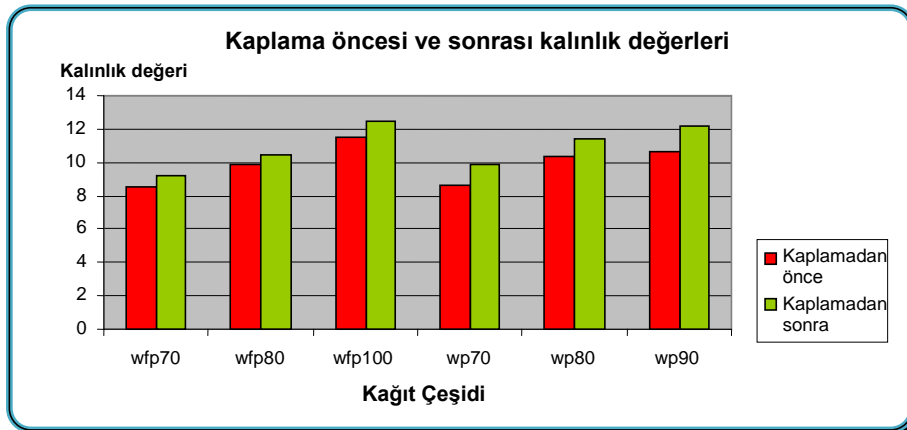
Gram ağırlık sonuçları Şekil 3 de gösterilmiştir.



Şekil 3: Nano –hibrit kaplamanın gram ağırlık değerleri sonuçları

Nano-hibrit malzeme ile kaplanan bütün kağıt cinsleri hemen hemen aynı değerleri vermiştir. Fakat gramaj arttıkça yüzde değişim miktarı azalmıştır. Woodpaper olarak adlandırılan kağıtlarda gramaj değeri %3 artış gösterirken bu değer woodfree kağıtlarda %2 civarında kalmıştır. İki farklı yöntemle elde edilmiş kağıtlarda, nano kaplama sonucu çok fazla gramaj değişimi olmamış ve birbirine çok yakın gramajlarda kalmışlardır. Buda bize ayrıca kaplamanın homojen bir şekilde gerçekleştirildiğini de göstermektedir.

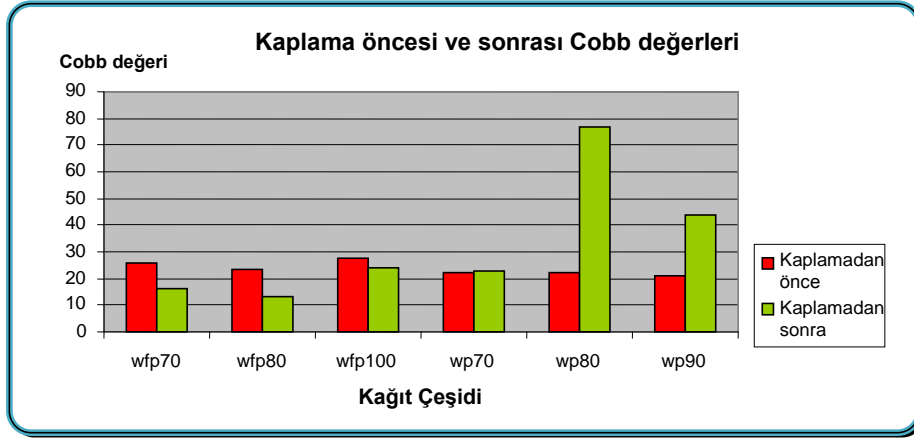
Kağıt kalınlıkları şekil 4 te gösterilmiştir. .



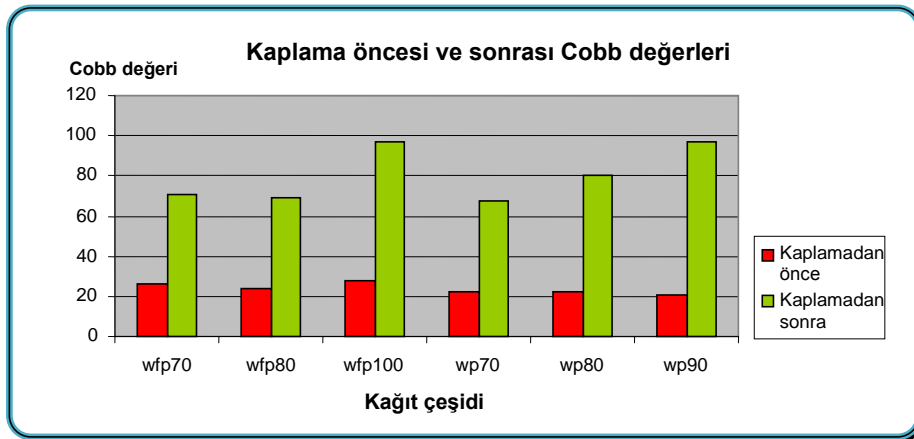
Şekil 4: Nano –hibrit kaplamanın kalınlık değerleri sonuçları

Kimyasal kağıt hamuru ile elde edilmiş woodfree kağıtlarda tabaka kalınlığı %7 artış gösterirken, uzun ve kısa liflerden elde edilmiş sülfat kağıt hamuru ve optik olarak beyazlatılmış wood paper olarak adlandırılan kağıtlarda ise %13 lük bir artış gözlemlenmiştir. Nano-hibrit kaplama kağıt kalınlığını arttırmakla beraber wood paper olarak adlandırdığımız kağıtlarda çok daha fazla artış gözlemlenmiştir. Wood paper olarak adlandırdığımız kağıtlarda maksimum kalınlık %15'lere kadar çıkmıştır.

Kağıdın suya karşı direnci aşağıda gösterilmiştir. Kağıt ön yüz Cobb değerleri Şekil 5, kağıt arka yüz Cobb değerleri ise Şekil 6 da gösterilmiştir.



Şekil 5: Nano –hibrit kaplamanın Cobb değerleri (ön yüz) sonuçları



Şekil 6: Nano –hibrit kaplamanın Cobb değerleri (arka yüz) sonuçları

Su iticilik değeri Cobb testi ile suyu ne kadar absorbladığının ölçülmesi ile saptanmıştır. Cobb değerinin düşük olması, kağıdın daha az su çektiğini gösterir. Kaplamasız woodfree kağıtlar, kaplamasız wood kağıtlara göre önemli ölçüde çok daha az su çekmişlerdir. Deneydeki dağılım oldukça büyüktür. Bunun bir sebebi kaplamanın kombinasyonudur. Kaplama maddesi fluorokarbon reçine içermektedir.

Su geçirmezlik kağıt yüzeyinin ıslanabilirliğine bağlıdır. Hidrofobik yapı sağlandığında su emilimine karşı ilk bariyer sağlanmış olunur. Suyun kağıda nüfus etmesi yada kağıt tarafından absorblanması genellikle kaplamanın yapısına ve homojenliğine bağlıdır. Arka taraf Cobb değerleri Şekil 6 da gösterilmiştir. Suyun kağıda nüfus etmesi yada kağıt tarafından absorblanması önemli bir şekilde azalmıştır. Buda demek oluyorki, nano-hibrit kaplama nemi uzaklaştırmakta ve durdurmakta etkili olmakta şeklinde değerlendirilmektedir.

Tablo 4: Sabitleme işleminden sonra kağıtların su iticilik değerleri

ÖRNEK İSMİ	130 °C	140 °C	150 °C	160 °C	Fixing time
Mekanik Kağıt Hamuru / wood papers					
WP-70	5	5	5	5	1 dk.
WP-80	5	5	5	5	1 dk.
WP-90	5	5	5	5	1 dk.
Kimyasal Kağıt Hamuru / woodfree papers					
WFP-70	5	5	5	5	1 dk.
WFP-80	5	5	5	5	1 dk.
WFP-100	5	5	5	5	1 dk.

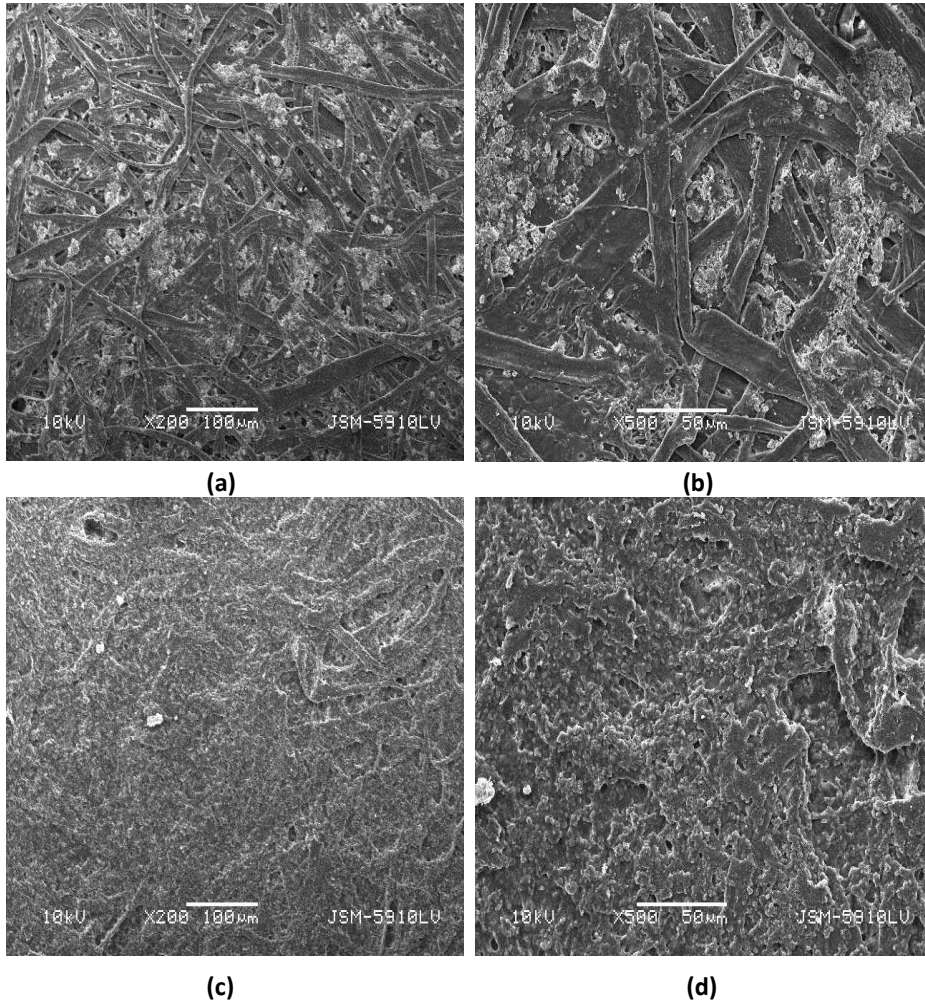
Kağıt üzerine yapılan kaplama fikse edilmeden önce ve düşük sıcaklıklarda belirli bir oranda su geçiriyordu. Fikse derecesi 130-160°C dereceye çıkarıldığında kaplanmış yüzeyin su iticiliği tamamen başarılıdır. Sabitleme süreleri ve dereceleri standart spray metodu ile ölçülerek, Tablo 4 te gösterilmiştir. Standart test spray değerlerine bakıldığında, sabitleme derecesi 130°C ve sabitleme süresi 1 dakika olduğunda, yüzey üzerinde bir ıslanmanın olmaması ve şartların sağlanması için yeterli bir süredir [39].

3.2. Kağıtların SEM Görüntüleri

Mekanik kağıt hamurundan ve kimyasal kağıt hamurundan yapılan kaplamasız kağıtların elektron mikroskop (SEM) görüntüleri çekilmiştir. SEM incelendiğinde, lifler içindeki nano-partiküllerin dağılımı, 5-10 µm olarak gözlemlenmiştir. SEM görüntülü detaylı incelendiğinde, nano-hibrit kaplama kağıdın lifleri arasına doğru nüfus etmiş ve liflerin etrafını sarmıştır. Tablo 3 e bakıldığında WFP nano kaplamalı

kağıtlar daha iyi yüzey düzgünlüğü ve cobb değerleri vermektedirler. Kaplanmış yüzey 200-250 nm lik nano büyüklükte yuvarlak bir yapı içermektedir. Daha küçük nanopartikül şekilleri SEM de gözlemlenmiştir. Bu yapılar hem kaplamanın içine doğru iyice nüfus etmiş hemde yüzeyde gözlemlenmektedir.

Nano-partiküller ve kağıt arasındaki temel etkileşim, bu nano-fibrilar düzeyde gerçekleşmiştir. Kaplanmış kağıtlarda, nanopartiküller etkin bir şekilde kağıt yüzeyinde yerleşmişlerdir. Bu nedenle nano kaplama uygulaması, kaplanmamış kağıtlara nazaran pürüzlülük ve cobb değerlerini oldukça azaltmıştır.



Şekil 7: WFP paper kağıtların kaplama öncesi ve sonrası farklı büyüklüklerdeki SEM görüntüleri: (a) 200× kaplamasız WFP, (b) 500× kaplamasız WFP, (c) 200× kaplamalı WFP, (d) 500× kaplamalı WFP.

4. SONUÇ

Nano-hibrit konsantrasyonun en büyük parçası olan fluorokarbon reçineleri spor kıyafetleri ve dış giyim kıyafetlerinde genellikle yağ itici özelliğinden dolayı kullanılır. Fakat asıl neme karşı optimum koruma sağlaması çok önemlidir. Kaplama için hazırlanan nano-hibrit maddede fluorokarbon reçine kullanılması da, suyu itici ajanlar olmasından dolayıdır. Fluorokarbonlu reçine hidrofobik özellikler içerdiğinden suya karşı kimyasal bir direnç gösterir. (Şekil 8) (www.toto.co.jp).



Şekil 8: Fluorokarbon Reçineli yüzeyde su damlacıklarının şekli

Kaplamasız kağıtlarda yüzeyde hiç bir kaplama malzemesi yoktur. (WFU) olarak adlandırılan woodfree kağıtlar kimyasal kağıt hamurundan ve %5-25 arası dolgu maddelerinden oluşmuştur. Diğer kağıtlar ise mekanik kağıt hamuru ile üretilmişlerdir. Woodfree kağıtlar yüksek kaliteli ve doğal görümlü bir yapı sergilemişlerdir.

Kaplama bu kağıtlara daha iyi mukavemet, yüksek parlaklık ve ekstra özellikler katmıştır. Hibridizasyon ile gazete kağıdı gibi daha mukavemetsiz kağıtların üzerine kaplama yapılarak mukavemet artırılacağı gibi özellikle flekso, ve ofset baskı sistemiyle elde edilen ambalaj ürünlerinde su geçirmezlik ve suya dayanıklılık, nemi çekme gibi özellikler tahmin edilmiş ve sonuçlarda bu tahminlere ulaşılmıştır. Bu yüzden de günlük hayatta gıda ambalajlamasında kullanmak oldukça uygundur. Aynı zamanda ambalaj ürününün içindeki gıda maddesinin hava ile teması kesildiğinden gıdanın bayatlamamasında artı bir durumdur.

Bu çalışmada farklı kağıtlar üzerine nano kaplama yapılmış ve bu kaplamanın başarılı olduğu SEM ve Cobb testlerinden açıkça görülmüştür.

WFP ve Wp kağıtlarda kalınlık 110-115 mm olarak ve yaklaşık kaplamanın %10 kadar bir ağırlık değişimi yapılacağı tahmin edilmiştir. Kaplama sonrası WFP kağıtlarda kalınlık %7 kadar artmış ve 107 mm olarak ölçülmüştür. Buda tahmin edilen kalınlıktan %7 daha az bir tabaka kalınlığı ile kaplamanın yapılabileceğinin mümkün olduğunu ve gramajı çok etkilemeyeceği gözlemlenmiştir.

Kaplanmış yüzey, kaplanmamış yüzeye göre çok daha iyi su direnci, hibridizasyon ve su tutmayan bir yapı sergilemektedir. En iyi sonuç WFP kağıtlarda gözlemlenmiştir. Kaplama bileşiği, baskı altı malzemesindeki selüloza hidroksilik bir yerleşme yaparak yani hidrojen bağlar yaparak, Cobb testi ve spray testindeki su geçirmezlik sonuçları başarılı olmuştur.

Bu sonuçlara göre ofset ve flekso baskılarda bu tür kaplanmış kağıtlara baskı gerçekleştirildiğinde, daha hızlı bir kuruma, daha iyi bir mürekkep emilimi ve daha az nokta kazancı sağlayacağı tahmin edilmektedir. Ayrıca yüksek hidrofobik durumdan dolayı ofset baskıda daha az nemlendirme suyu kullanılması daha doğru olacaktır. Buda mürekkebin renk şiddetini arttıran bir unsur olacaktır.

KAYNAKÇA

Atalla R., Beecher J., Caron R., Catchmark J., Deng Y., Glasser W., Gray D., Haigler C., Jones P., Joyce M., Kohlman J., Koukoulas A., Lancaster P., Perine L., Rodriguez A., Ragauskas A., Wegner T., (2005), "J. Zhu, Ind. Biotechnol. 1", 166.

Eriksson M., Notley S., Wagberg L., (2005), "J. Colloids Interface Sci." 291, 38.

Eriksson M., Pettersson G., Wagberg L., (2005), "Nord. Pulp Pap. Res. J." 20, 270.

Chujo, Y., E. Ihara, S. Kure, K. Suzuki, T. Saegusa, (1991), "Makromol. Chem.", *Macromol. Symp.*, **42/43**, 303.

Chujo, Y., E. Ihara, S. Kure, T. Saegusa, (1993), "Macromolecules", **26**, 5681.

Chujo, Y., H. Matsuki, S. Kure, T. Saegusa, T. Yazawa, (1994), "J. Chem. Soc.", *Chem. Commun.*, 635.

Hladnik A., Muck T., "Dyes Pigment", 54, (2002) 253–263.

http://www.toto.co.jp/hydro_e/hydro_e2.htm

http://en.wikipedia.org/wiki/Woodfree_uncoated_paper

Kugge C., Johnson B., "Prog. Org. Coat.", 62 (2008) 430–435.

Paiva L.B., Morales A.R., Diaz F.R.V., (2008), "Appl. Clay Sci.", 42, 8–24.

Paulapuro, Hannu, (2000), " Paper and Board grades Papermaking Science and Technology" 18 Finland: Fapet Oy pp. 35–37 ISBN 952-5216-18-7

PRODUCT HB-SA-D, Rudolf Duraner GmbH, Germany

Saegusa, T., Chujo, (1990), "J. Macromol. Sci. Chem.", A27, 1603.

Saegusa, T., Y. Chujo, (1992), "Makromol. Chem.", *Macromol. Symp.*, **64**, 1.

Schuman T., Karlsson A., Larsson J., Wikström M., Rigdahl M., (2005), "Prog. Org. Coat." 54, 360–371.

Wagberg L., Forsberg S., Johansson A., Juntti P., (2002), "J. Pulp Pap. Sci." 28 222.

Wedin P., Svanholm E., Alberius P.C.A., Fogden A., (2006), "J. Pulp Paper Sci.", 32 32–37.

Zheng Z., McDonald J., Killan R., Shutava T., Grozdits G., Lvov L., (2006), "J. Nanosci. Nanotechnol." 6, 624.

Zonghuan L., Sandeep E., Zhiguo Z., Karen X., Grozdits G., Lvov Y., (2007), "J. Colloids and Surfaces" 292, 56-62

Zou Y., Hsieh J.S., Mehnert E., Kokoszka J., (2007), "Colloid Surf. A" 294, 40–45.