

Tİ-6AL-4V' NİN FREZELENMESİNDE KESME PARAMETRELERİNİN, TİTREŞİM, AKUSTİK EMİSYON VE KUVVET SİNYALLERİNE ETKİSİ

İ.Burcu TOPRAK¹

Oğuz ÇOLAK³

M.Fatih ÇAĞLAR²

Mustafa BAYHAN⁴

ÖZET

Bu çalışmada, Ti-6Al-4V süper alaşımının yüksek basınçlı soğutma koşulları altında frezelenmesi sensörlerle izlenmiştir. Taguchi L16 ortogonal dizisi kullanılarak gerçekleştirilen deney tasarımı; kesme hızı, ilerleme oranı, soğutma sıvısı basınç değeri dört farklı seviyede tanımlanmıştır. SPSS 19 programı aracılığıyla; titreşim, akustik emisyon ve kuvvet sinyallerinin kesme parametreleriyle korelasyonu tespit edilmiş, ilişki grafikleri çizdirilmiştir. Bu işlemi yapabilmek için, frezeleme süresince sensörlerden alınan sinyallerin RMS değerleri kullanılmıştır. Sonuçlar literatürle paralellik göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Ti-6Al-4V, Kesme Parametreleri, Titreşim, Akustik Emisyon, Kuvvet.

THE IMPACTS OF CUTTING PARAMETERS IN MILLING OF Ti-6Al-4V ON VIBRATION, ACOUSTIC EMISSION AND FORCE SIGNALS

ABSTRACT

In this study, the milling of Ti-6Al-4V super alloy was observed by sensors, under high-pressure cooling conditions. In the experiment which was executed by using Taguchi L16 orthogonal series; cutting speed, feed rate and cooling liquid pressure was defined in four different levels. By using SPSS 19 software; the correlation between vibration, acoustic emission, force signals and cutting parameters was identified and the relation between these were graphed. In order to do this, RMS values of signals obtained by sensors during the milling were used. The results are parallel with the literature.

Keywords: Ti-6Al-4V, CuttingParameters, Vibration, Acoustic Emission, Force.

Giriş

İmalat sektöründe; işleme maliyetinin düşürülmesi ve ürün kalitesinde devamlılığın sağlanması için, takım durumunun sürekli takibi gerekir. Kesme işleminde ideal bir otomasyon sisteminden beklenen, işlem hatalarını fark ettiği zaman bunları düzeltmesidir. Klasik imalat işlemlerinde bu görevler operatörler, zeki imalat sistemlerinde ise tekli/çoklu sensörler ve gelen sinyal bilgilerini yorumlayarak karar verebilen yapılar tarafından yerine getirilir. Zeki imalat sistemlerinde başarı; izleme sensörleri tarafından üretilen bilginin kalitesine ve karar vermek için kullanılan tekniklere bağlıdır (Sağlam, 2000).

Literatürde, ölçülebilen değişkenler (kesme kuvvetleri, titreşim gibi) ile ölçülemeyen parametreler (takım aşınması, yüzey pürüzlülüğü gibi) arasında bağlantı kuran tahmin modellerinin geliştirildiği çalışmalarla karşılaşmaktadır. (Al-Habaibeh ve Gindy, 2000; Fu ve Hope, 2008; Kaya, 2009; Akkuş ve Asiltürk, 2012; Nouri vd., 2015). Ayrıca takım aşınması ve yüzey pürüzlülüğünün tespitinde kesme parametrelerine bağlı modellerinde kullanıldığı görülmektedir. (Ezugwu vd., 2005; Davim vd., 2008; Gupta, 2010; Taşdemir, 2011; Özlü vd., 2014).

Bu çalışmada, aşınmaya ve yüzey pürüzlülüğüne etki eden kesme parametrelerinin; titreşim, akustik emisyon (AE) ve kuvvet sinyallerine etkisi incelenmiştir.

Materyal ve Metot

Bu çalışmada, 100x130x50 mm boyutlarında Ti-6Al-4V iş parçası, Hartford VMC 1020 CNC Freze tezgâhında işlenmiştir. Malzemenin işlenmesinde, takım- iş parçası arasında oluşan yüksek sıcaklığı azaltmak, titanyumun kesici takıma yapışmasını engellemek için Blaser Swisslube firmasına ait su ile karışabilen yarı sentetik B-Cool 9665 metal kesme sıvısı kullanılmıştır. Deneylerde, Seco F40M ((Ti, Al) N-TiN) kaplamalı 218.20-

¹ Öğr.Gör.Dr. Akdeniz Üniversitesi, ibmutlu@akdeniz.edu.tr

² Yrd.Doç.Dr. Süleyman Demirel Üniversitesi, fatihcaglar@sdu.edu.tr

³ Doç.Dr.. Anadolu Üniversitesi, oguzcolak@anadolu.edu.tr

⁴ Prof.Dr. Süleyman Demirel Üniversitesi, mbayhan@mmf.sdu.edu.tr

0.80ER-ME04 uç ve bu uca uygun Seco R218.20-2016.0-14.070 kopya frezeleme takımı kullanılmıştır. Kopyalama freze takımı, takım tutucuya Seco Easy Shrink 15 makinası ile bağlanmıştır. Kesme kuvvet sinyallerinin ölçülmesinde Kistler firmasına ait 9257-B dinamometre, freze tezgâhının tablasına sabit bir şekilde bağlanmış, soğutma sıvısından etkilenmemesi için silikon ile kaplanarak üzerine iş parçası montajı yapılmıştır. Kesme kuvveti sinyallerinin, sinyal düzenleyiciden geçtikten sonra, bilgisayara aktarılmasında, National Instruments firmasına ait DAQ 6062E tipi veri toplama kartı ve Kistler firmasına ait 5070 A tipi sinyal yükseltici kullanılmıştır. Üç eksen için kesme kuvveti sinyalleri ölçülmüştür. Yazılım olarak Cut-Pro programından yararlanılmıştır. 3 eksende alınan kuvvet sinyallerinin Hızlı Fourier Dönüşümleri (HFD) alınarak yapılan incelemelerde; x eksenindeki kuvvet sinyali (Fx) için elde edilen frekansların, titreşim sinyalinin HFD'sinde elde edilen frekanslarla aynı olduğu görülmüştür. Bu nedenle, deneylerde üç eksende kuvvet sinyali ölçülmesine rağmen analizlerde esas kesme kuvveti olduğundan x doğrultusundaki kuvvet sinyali kullanılmıştır. Titreşim sensörü olarak, PCB piezotronics 353B31, akustik emisyon sensörü olaraksa Kistler Piezotron Coupler Type 5125 (8152B121/SN1197259) kullanılmıştır.

Ti-6Al-4V süper alaşımının yüksek basınçlı soğutma şartlarında frezelenmesinde, radyal ve aksel kesme derinliği sırasıyla 10 mm ve 2 mm olarak sabit tutulmuştur (Arokiadass vd., 2011). Kesme parametreleri ve seviyeleri tablo 1 deki gibi alınmıştır.

Tablo 1: Kesme parametreleri ve seviyeleri

Parametreler	1.Seviye	2.Seviye	3.Seviye	4.Seviye
Kesme hızı (V_c [m/dk])	50	70	90	110
İlerleme oranı (f [mm/diş])	0.05	0.1	0.15	0.2
Basınç (P [bar])	6	100	200	300

Bu çalışmada, deney sayısını azaltarak zaman ve maliyet açısından tasarruf sağlamak için, Taguchi L_{16} ortogonal dizisi kullanılarak deney tasarımı gerçekleştirilmiştir.

SPSS 19 programı aracılığıyla, titreşim, akustik emisyon, Fx kesme kuvveti sinyallerinin kesme parametreleriyle korelasyonu tespit edilmiş, ilişki grafikleri çizdirilmiştir.

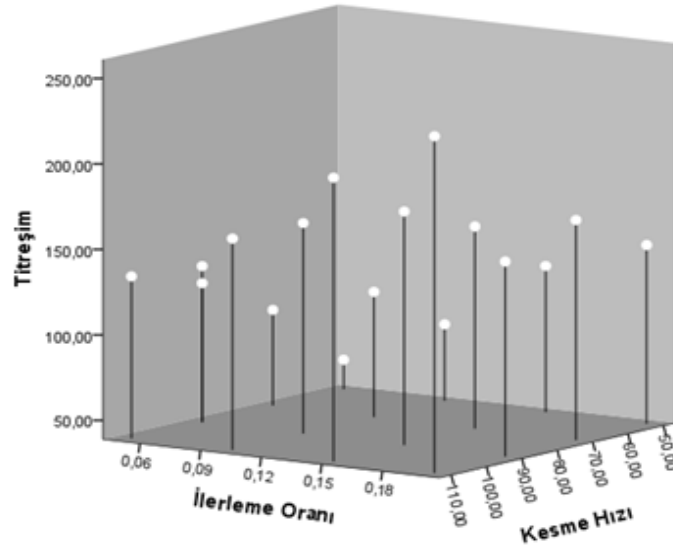
Deneysel Sonuçlar

Titreşim, akustik emisyon, Fx kuvvet sinyallerinin kesme parametreleri ile ilişki grafiklerini çizdirebilmek, korelasyon oranlarını hesaplayabilmek için, sensörlerden kaydedilen sinyallerin RMS değerleri hesaplanmış, tablo 2 de verilmiştir.

Tablo 2: Her deney için sensörlerden kaydedilen sinyallerin RMS değerleri (son satırdaki veriler doğrulama deneyine aittir.)

V_c	P	f	Titreşim	Fx	AE
50	200	0,15	124,4372	322,8152	2,7941
50	300	0,2	143,4124	361,5304	3,0476
50	6	0,05	56,0539	188,9308	1,1988
50	100	0,1	83,5151	249,0402	1,6451
70	6	0,1	112,1660	263,5142	2,0464
70	100	0,05	94,8567	180,7621	2,1110
70	200	0,2	167,6409	392,3525	3,0788
70	300	0,15	157,1637	320,1931	3,2354
90	300	0,1	162,0686	266,5324	3,3434
90	200	0,05	120,1283	183,9243	2,6241
90	6	0,15	175,5325	335,4426	3,1285
90	100	0,2	153,0204	518,9591	2,3510
110	200	0,1	162,5977	252,2920	3,1473
110	300	0,05	133,7261	177,4368	2,9836
110	6	0,2	235,9151	373,2371	3,9907
110	100	0,15	204,9605	314,9388	3,7981
90	300	0,05	130,1019	170,5363	3,0468

Şekil 1' de titreşim, ilerleme oranı ve kesme hızı arasındaki ilişki grafiği ve tablo 3' de titreşim, ilerleme oranı ve kesme hızı arasındaki korelasyonu gösteren tablo verilmiştir.



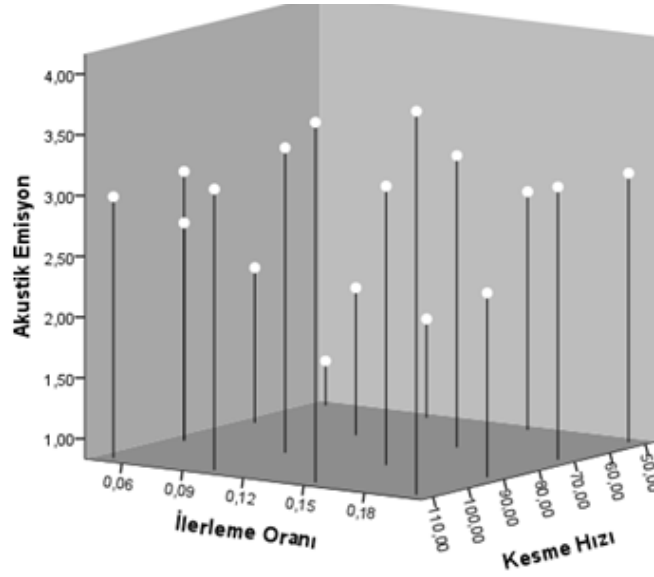
Şekil 1: Titreşim, ilerleme oranı ve kesme hızı arasındaki ilişki grafiği

Tablo 3: Titreşim, ilerleme oranı ve kesme hızı arasındaki ilişkiler

		İlerleme oranı	Kesme hızı
Titreşim	r	0,646	0,670
	p	0,005	0,003
İlerleme oranı	r	-	-0,033
	p	-	0,899

Uygulanan korelasyon analizi sonucunda titreşim-kesme hızı ve titreşim-ilerleme oranı arasında anlamlı doğrusal ilişkiler tespit edilmiştir. Buna göre; titreşim ile kesme hızı arasında %67 oranında, pozitif yönlü, orta güçte doğrusal ilişki, titreşim ilerleme oranı arasında %64,6 oranında, pozitif yönlü, orta güçte bir ilişki bulunmaktadır ($p < 0,05$).

Şekil 2' de akustik emisyon, ilerleme oranı ve kesme hızı arasındaki ilişki grafiği ve tablo 4' de akustik emisyon, ilerleme oranı ve kesme hızı arasındaki korelasyonu gösteren tablo verilmiştir.



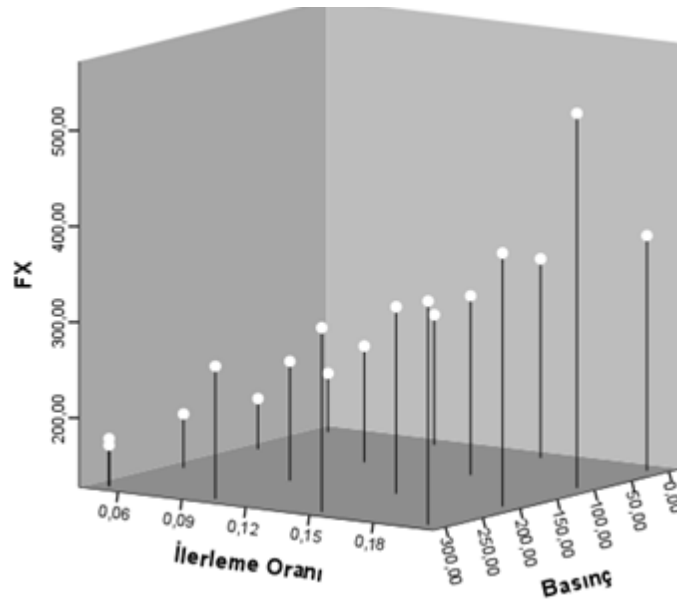
Şekil 2. Akustik emisyon, ilerleme oranı ve kesme hızı arasındaki ilişki grafiği

Tablo 4: Akustik emisyon, ilerleme oranı ve kesme hızı arasındaki ilişkiler

Akustik emisyon		İlerleme oranı	Kesme hızı
	r	0,461	0,644
p	0,062	0,005	
İlerleme oranı	r	-	-0,033
	p	-	0,899

Akustik emisyon ile kesme hızı arasında %64,4 oranında, pozitif yönlü, orta güçte doğrusal ilişki bulunmaktadır ($p < 0,05$).

Şekil 3' de Fx kuvveti, ilerleme oranı ve basınç arasındaki ilişki grafiği ve tablo 5' de Fx kuvveti, ilerleme oranı ve basınç arasındaki korelasyonu gösteren tablo verilmiştir.



Şekil 3: Fx kuvveti, ilerleme oranı ve basınç arasındaki ilişki grafiği

Tablo 5: Fx kuvveti, ilerleme oranı ve basınç arasındaki ilişkiler

Fx kuvveti	r	ilerleme oranı	Basınç
			0,940
ilerleme oranı	p	0,000	0,537
	r	-	-0,096
	p	-	0,713

Korelasyon analizi sonucunda Fx ve ilerleme oranı arasında %94 oranında, pozitif yönlü, yüksek güçte bir ilişki bulunmaktadır ($p < 0,05$).

Sonuç

Sensörlerden kesme süresince alınan sinyallerin RMS değerleri hesaplanarak, titreşim, akustik emisyon, iş mili titreşimi, Fx kuvvet sinyallerinin kesme parametreleri ile aralarındaki korelasyon tespit edilmiştir. Buna göre; titreşim ile kesme hızı arasında %67 oranında, titreşim ile ilerleme oranı arasında %64,6 oranında, akustik emisyon ile kesme hızı arasında %64,4 oranında pozitif yönlü, orta güçte ilişki bulunmaktadır. Fx ile ilerleme oranı arasında %94 oranında pozitif yönlü, yüksek güçte ilişki tespit edilmiştir. Sonuçların literatüre paralel olduğu gözlenmiştir (Sağlam, 2001; Akkuş, 2010, Asiltürk vd., 2012, Özlü, 2014, Yılmaz vd., 2014).

Teşekkür

Bu araştırmanın yapılmasındaki desteklerinden dolayı, Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine (2215-D-10), Süleyman Demirel Üniversitesi CAD/CAM Araştırma ve Uygulama Merkezi çalışanlarına, çalışmanın sunulmasındaki destekleri için Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon birimine teşekkür ederiz.

Referanslar

- Akkuş, H., ve Asiltürk, İ., (2012). Tornalamada Yüzey Pürüzlülüğü ve Takım Aşınmasının Akustik Emisyon ve Titreşim Sensörleriyle İzlenmesi. International Iron & Steel Symposium, 02-04 April, Karabük, 497-503.
- Akkuş, H., (2010). Tornalama İşlemlerinde Yüzey Pürüzlülüğünün İstatistiksel ve Yapay Zeka Yöntemleriyle Tahmin Edilmesi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 125s, Konya.
- Al-Habaibeh, A., ve Gindy, N., (2000). A New Approach For Systematic Design of Condition Monitoring Systems For Milling Processes. Journal of Materials Processing Technology, 107(1-3), 243-251.
- Arokiadass, R., Palaniradja, K., ve Alagumoorthi, N., (2011). Surface Roughness Prediction Model in End Milling of Al/SiCp MMC by Carbide Tools. International Journal of Engineering, Science and Technology, 3(6), 78-87.
- Asiltürk, İ., Akkuş, H., ve Demirci, M.T., (2012). Regresyonla Titreşim, akustik emisyon ve Kesme Parametrelerine Bağlı Yüzey Pürüzlülüğünün Modellenmesi. TMMOB MMO Mühendis ve Makine Dergisi, cilt 53, sayı 632, s.55-62.
- Davim, J.P., Gaitonde, V.N., ve Karnik, S.R., (2008). Investigations Into the Effect of Cutting Conditions on Surface Roughness in Turning of Free Machining Steel by ANN Models. Journal of Materials Processing Technology, 205(1-3), 16-23.
- Ezugwu, E.O., Fadare, D.A., Bonney, J., Da Silva, R.B., ve Sales, W.F., (2005). Modelling the Correlation Between and Process Parameters in High-Speed Machining Cutting of Inconel 718 Alloy Using an Artificial Neural Network. International Journal of Machine Tools & Manufacture, 45, 1375-1385.
- Fu, P., ve Hope, A.D., (2008). Intelligent Cutting Tool Condition Monitoring Based on a Hybrid Pattern Recognition Architecture. Proceedings of the Seventh International Conference on Machine Learning and Cybernetics, 12-15 July, Kunming, 78-83.
- Gupta, A.K., (2010). Predictive Modelling of Turning Operations Using Response Surface Methodology, Artificial Neural Networks and Support Vector Regression. International Journal of Production Research, 48(3), 763-778.
- Kaya, B., (2009). Sensör ve Karar Entegrasyonu İle Frezeleme İşlemleri için Çevrimiçi Bir Takım Durum Gözlem Sisteminin Geliştirilmesi. Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 133s, Kocaeli.
- Nouri, M., Fussell, B.K., Ziniti B.L., ve Linder, E., (2015). Real-Time Tool Wear Monitoring in Milling using a cutting Condition Independent Method. International Journal of Machine Tools and Manufacture. 89, 1-13.
- Özlü, B., Demir, H., Nas, E., (2014). CNC Tornalama İşleminde Yüzey Pürüzlülüğü ve Kesme Kuvvetlerine Etki Eden Parametrelerin Matematiksel Olarak Modellenmesi. Journal of Advanced Technology Sciences Vol.3, No.2, 75-86.

- Sağlam, H., (2000). Frezelemede Yapay Sinir Ağları Kullanarak, Çok-Elementli Kuvvet Ölçümlerine Dayalı Takım Durumu İzleme, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 171s, Konya.
- Sağlam, H., (2001). Frezelemede Kesme Parametreleri İle Kesme Kuvvetlerinin Değişimi ve Bunların Takım Aşınması ve Yüzey Pürüzlülüğü Üzerindeki Etkilerinin Deneysel İncelenmesi. Selçuk-Teknik Online Dergisi/ISSN 1302-6178, Vol 1, No.3.
- Taşdemir, Ş., (2011). Yüzey Pürüzlülüğünün Yapay Sinir Ağı ve Regresyon Modelleri İle Belirlenmesi ve Karşılaştırılması. Selçuk Üniversitesi Journal of Technical-Online, 10(3), 215-226.
- Yılmaz , V., Dilipak, H., Sarıkaya, M., Yılmaz.,C.Y., Özdemir, M., (2014). Frezeleme İşlemlerinde Kesme Kuvveti, Titreşim ve Yüzey Pürüzlülüğü Sonuçlarının Modellenmesi. Erciyes University Journal of Institute of Science and Technology, 30(4), 220-226.

KARBOKSİMETİL SELÜLOZ VE NIŞASTADAN ÜRETİLEN BİYOPOLİELEKTROLİT KOMPLEKSLERİN KÂĞIT ÜRETİMİNDE SAĞLAMLIK KİMYASALI OLARAK KULLANILMASI

Mehmet Emin ERGÜN¹

Sedat ONDARAL²

ÖZET

Zıt yüklü polielektrolitlerin birbiriyle karıştırılması polielektrolit kompleksleri oluşumu ile sonuçlanmaktadır. Entropi artışı ile desteklenen ve diğer etkileşim türlerinin de (Coulomb kuvvetleri, hidrojen bağı, hidrofobik etkileşim) etkili olduğu etkileşimde ortaya çıkan kompleksler polielektrolitlerden oldukça farklı özellikler göstermektedir. Bu çalışmada katyonik nişasta ve anyonik karboksimetil selüloz kullanılarak kompleksler üretilmiştir. Kompleks partikül çapı üzerine etkili olan biyopoliyelektrolitlerin karıştırma hızı, konsantrasyon ve dozaj hızının etkisi incelenmiştir. Biyopoliyelektrolit komplekslerin zeta potansiyeli yaklaşık “-20 mV” olarak bulunmuştur. Kâğıt sağlamlığını geliştirmek için kullanılan kompleksler tek tabakalı ilave tekniği ile karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak hem patlama hem de kopma indekslerinde en iyi sonucu komplekslerden üretilen kâğıtlar verdiği tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Biyopoliyelektrolit kompleksler, nişasta, karboksimetil selüloz, kâğıt sağlamlığı

BIOPOLYELECTROLYTE COMPLEXES PRODUCED FROM CARBOXYMETHYL CELLULOSE AND STARCH AS DRY STRENGTH IN PAPERMAKING

ABSTRACT

When Polyelectrolyte which have oppositely charged are mixed with each other, as a result polyelectrolyte complexes are formed. Supported by increase of entropy and other forms of interaction are emerged distinctly different properties from those of the composing polyelectrolyte. Complexes were produced by cationic starch and anionic carboxymethylcellulose in the present study. The effect of mixing velocity, biopolymer concentration and dosage rate of biopolyelectrolytes were investigated on biopolyelectrolyte complexes particles size. The zeta potentials of biopolyelectrolyte complexes were found approximately “-20 mV”. The complexes were used for improving paper strength and compared with single layer additional techniques. Finally, the investigation was indicated that complexes gave the best results both burst and tensile indexes.

Keywords: Biopolyelectrolyte complexes, Starch, carboxymethylcellulose, paper strength

Giriş

Polielektrolit kompleksleri (PEK) zıt yüklü polielektrolit çözeltilerinin karıştırılmasıyla elde edilmektedir. PEK oluşumu her bir polielektrolitin çevresinde bulunan elektrostatik çift tabaka içerisinde küçük molekül ağırlıklı iyonların uzaklaşmasından dolayı oluşan entropi artışıyla desteklenmektedir. Zıt yüke sahip polielektrolitlerin kompleks oluşturmada ana mekanizma Coulomb kuvvetleridir. Bununla birlikte, hidrojen bağı, yük transferi, dipol-dipol etkileşimi ve hidrofobik kuvvetler farklı kompleks oluşumlarında rol oynayabilir (Ankerfors, 2008:14, Michaels and Miekka, 1961:65).



Şekil 1: Biyopoliyelektrolit kompleks(BPEK) oluşumu

Kâğıda kuru sağlamlık kazandırmak için kullanılan en yaygın yöntem dövme işlemi uygulamaktır. Ancak bu gerek kâğıdın bazı özelliklerini negatif etkilemesi gerekse de enerji maliyetini yükseltmesinden dolayı kâğıdın sağlamlığını arttırmaya yönelik kimyasal madde ilavesiyle dövme işlemine alternatif olarak, diğer kâğıt özelliklerini koruyarak kâğıt sağlamlığının geliştirilmesinde tercih edilen bir yöntemdir. Bu maddelerin ilavesi, lifler arasındaki mekanik kenetlenmeye ilave olarak, polimerlerin karşılıklı liflere difüze olmasıyla lifleri

¹ Öğr. Gör. Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, m.eminergun@hotmail.com

² Doç.Dr. Karadeniz Teknik Üniversitesi, ondaral@ktu.edu.tr

perçinlemesi ve hidrojen bağı, van der Waals kuvvetleri ve iyonik bağlar gibi moleküller arası etkileşimlere katkıda bulunmasıyla spesifik bağlanma direncinin artmasına katkı sağlar (Mckenzie, 1984:580).

PEA ve karboksi metil selüloz çifti ile hazırlanan PEK'lerin üç farklı hamura (ağartılmış yapraklı ağaç kraf hamuru, ağartılmış iğne yapraklı ağaç kraft hamuru ve kavaktan üretilen ağartılmış kimyasal termo mekanik hamur) ilavesi ile elde edilen sağlamlık artışı bu hamurların dövülerek sağlanan sağlamlık değerleri ile karşılaştırılmıştır (Gärdlund vd., 2007:237). Çalışma sonuçları, PEK kullanımının da yoğunlukta bir artış sağladığını, ancak bu artışın dövme ile gerçekleşen yoğunluk artışından daha düşük olduğunu ve böylece PEK' in safiha yoğunluğunu önemli bir aralıkta tutarak kâğıt dayanımını artıracığından dolayı büyük bir kullanım potansiyeline sahip olduğunu göstermiştir. Diğer bir çalışmada, PAH ve PAA karışımı ile hazırlanan kompleks partikülleri, ağartılmamış kraft hamuruna ilave edilmesi ile test kâğıtları üretilmiş ve kâğıtların kopmaya karşı direnç değerleri, sadece PAH ilave edilmesiyle hazırlanan test kâğıtlarının direnç değerleriyle karşılaştırılmıştır. Araştırma sonucunda, PAH ilavesiyle sağlanan direnç artışının yaklaşık %40 olduğu ve PEK kullanımı ile bu değer %57 gibi ciddi derecelerde yükseldiği tespit edilmiştir (Gärdlund vd., 2005:36).

PEK ve polielektrolitin tek tabaka olarak uygulamalarında ortaya çıkan performans farklılığının lif-lif birleşme noktasındaki adezyon kuvvetinin farklı olmasından kaynaklandığının düşünülmesi doğru olacaktır. Hem yüzeyin PEK ile daha iyi kaplanması hem de temas alanının adsorplanan PEK partiküllerinin sayısı kadar bölünmesi iki yüzeyin daha kuvvetli birleşmesini sağlayacaktır.

Nişasta en fazla kullanılan kuru sağlamlık maddesidir. Nişastanın katyonik modifikasyonu yapıya tersiyer ve kuaterner amin gruplarının ilavesiyle pozitif yük kazandırılır. En yaygın tersiyer amin grupları 2-kloretildietilamonyumklorür ve kuaterner gruplar ise 2,3-epoksi propiltrimetil amonyumklorür formunda bulunur. Kağıt üretiminde kullanım amacına bağlı olarak % 0,25-2,5 arasında ilave edilir. Nişasta liflere hızlı ve dönüşümsüz olarak adsorplanmaktadır. Nişastalar dövülmemiş liflerde daha etkili şekilde kalırlar. Nişasta adsorpsiyonu lif-lif bağlarının sayısının artmasına ve mevcut bağların güçlendirilmesine neden olur (Ergün, 2014:7).

Başlıca gıda, ilaç ve kozmetik ürünlerinde viskoziteyi geliştirici, emülsiyon stabilizatörü, kıvam artırıcı ve tekstürü iyileştirmek amacıyla kullanılan KMS, kimyasal modifikasyonlara uğratılmış bir selüloz türevidir. Kağıt yüzeyinin formasyonu kayganlığı, yumuşaklığı ve su tutma kapasitesi gibi özellikler KMS kullanıldıktan sonra optimal düzeye ulaşır. KMS sadece yapıştırıcılar için dispersiyon maddesi değil aynı zamanda kırıntı liflerin ve yardımcı maddelerin kağıtta tutunumunu için retansiyon sistemlerinde de kullanılır (Ergün, 2014:11).

Bu çalışma da nişasta ve karboksimetil selüloz çiftinden üretilen kompleksin üretim parametreleri incelenmiş olup, ayrıca kağıt üretimi sırasında tek ve çift tabaka polielektrolit ilavesi ile kağıdın kuru sağlamlık değerleri karşılaştırılmıştır.

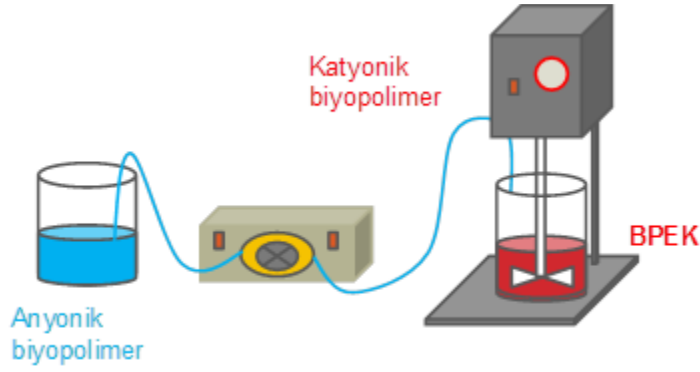
Materyal ve Metod

Kompleks üretiminde biyopolielektrolit olarak nişasta ve KMS kullanılmıştır. Nişasta olarak Amylofax PW ve Perfectamyl A 4692 kodlu nişastalar AVEBE Nişasta şirketinden (Hollanda) temin edilmiştir. KMS ise 90.000 g/mol olarak Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır.

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

Metod

Kompleks üretimleri Şekil 2' de şematik gösterimde belirtildiği gibi gerçekleştirilmiştir. Şekil 2' de gösterilen sistemde, katyonik yüke sahip komplekslerin üretimi için önceden hesaplanan miktarda katyonik biyopolimer karıştırmada kullanılan kaba konular. Farklı yük oranlarında ($q^-/q^+= 0.4, 0.6$ ve 0.8) komplekslerin üretimi için hesaplanan miktarda anyonik polimer belirli hızda karıştırılan katyonik polimer içerisine belirli dozaj hızında ilave edilir. Bu yöntem literatürde "titrasyon yöntemi" olarak adlandırılmaktadır (Kabanov, 2003:50, Ondaral vd., 2010:1160). Kompleks üretiminde yük oranına ilaveten polimer konsantrasyonu, dozaj hızı, polimer türü ve karıştırma hızı parametreleri incelenmiştir.



Şekil 2: Peristaltik pompa kullanılarak titrasyon yöntemi ile kompleks üretimi.

Yük Yoğunluğunun Belirlenmesi

Biyopolimerlerin yük yoğunlukları Partikül Yük Belirleyicisi (PCD III, MÜTEK GmbH, Herrsching) kullanılarak potansiyometrik titrasyon ile belirlenmiştir. 10 ml polimer örneği cihazın ölçüm hücresine ilave edildikten sonra uygun polielektrolit kullanılarak titrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Polielektrolit ilavesiyle örneğin elektriksel potansiyelindeki (streaming potential, mV) değişim kaydedilmiş ve sıfır potansiyele kadar tüketilen standart polielektrolit miktarı belirlenmiştir. Polimerlerin yük miktarı aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır (Horvath vd., 2006: 826).

$$q = \frac{N \cdot V}{m} \cdot 1000$$

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

Boyut ve Zeta Potansiyeli Ölçümü

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

Bulgular

Partikül yük belirleyicisi ile biyopolimerlerin ölçülen yük yoğunlukları altta verilmiştir.

Tablo 1: Kompleks üretiminde kullanılan polimerlerin yük yoğunlukları

Polimer adı	Yük yoğunluğu (meq/g)
Perfactamyl A 4692	-0,56
Amylofax PW(+)	+0,60
KMS 1(-)	-5,84
KMS 2(-)	-6.20

Farklı parametrelerle kasyonik nişasta ve anyonik KMS çiftleri kullanılarak kasyonik kompleks üretimine yönelik bulgular aşağıdaki Tablo 2 de verilmiştir.

Tablo 2: BPEK üretimindeki parametreler ve kompleks boyutları

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

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

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

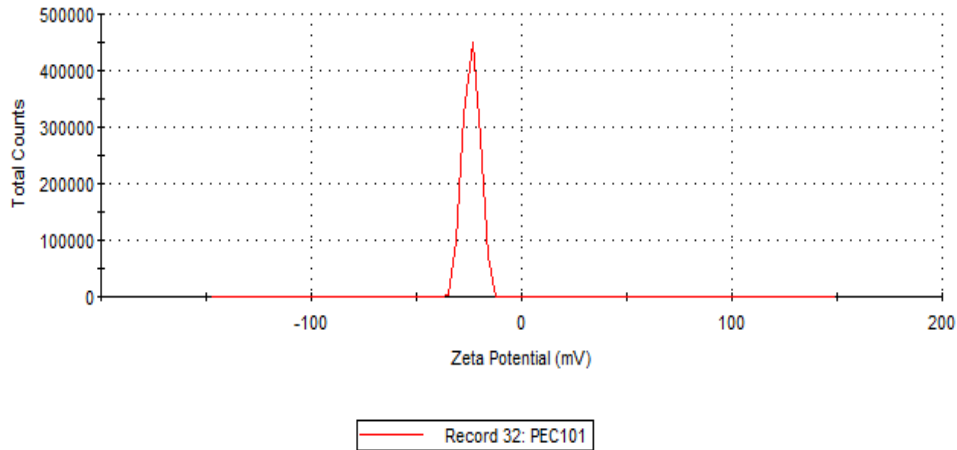
Tablo 3: Anyonik BPEK üretimindeki parametreler ve kompleks boyutları

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

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

a. Yük Oranının Etkisi

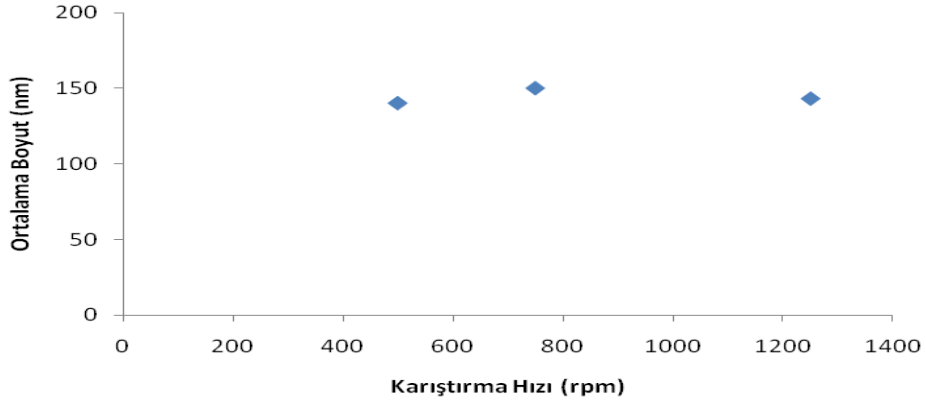
Amylofax PW-KMS çiftlerinden üretilen komplekslerde yük oranının etkisini görmek amacıyla üretim konsantrasyonu, dozaj hızı ve karıştırma hızı sabit tutularak gerçekleştirilen deneylere ait veriler yukarıdaki Tablo 3'de verilmiştir. Tablo 3 incelendiğinde yük oranı arttıkça yani kompleks üretiminde nişasta miktarı arttıkça kompleks boyutunun arttığı görülmektedir. Ancak yük oranı arttıkça makro kümelenme oluşmuştur ve bu yüzden farklı yük oranlarında kompleks üretimi yapılamamıştır. BPEK 101'in zeta potansiyeli Şekil 3'de görüldüğü üzere -23,8 mV olduğu tespit edilmiştir. Benzer şekilde diğer anyonik komplekslerin zeta potansiyelleri 22-24 mV aralığında çıkmıştır.



Şekil 3: BPEK 101 zeta potansiyeli değeri

b. Karıştırma Hızının Etkisi

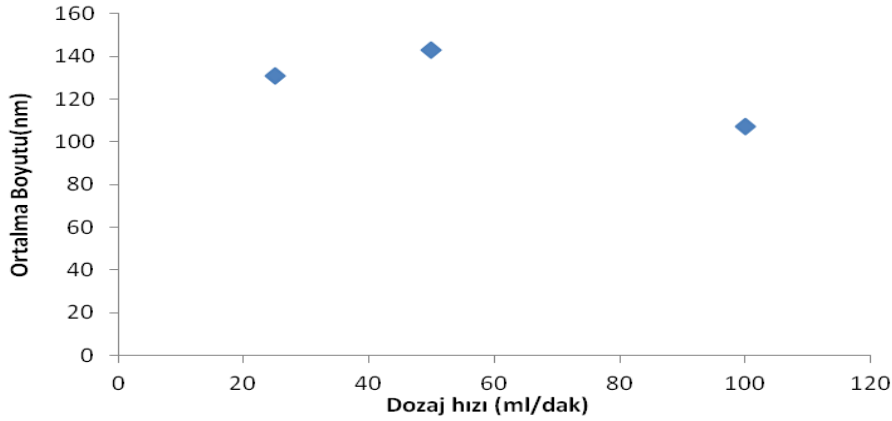
Kompleks üretiminde karıştırma hızının etkisini görmek için gerçekleştirilen deneylerde yük oranı, dozaj hızı ve konsantrasyonun sabit tutulduğu araştırmalara ilişkin sonuçlar Şekil 4 te verilmiştir. 500-1250 rpm arasında çok fazla partikül boyutunda değişme olmadığı tespit edilmiştir.



Şekil 4: Amylofax PW-KMS komplekslerinde karıştırma hızının etkisi

c. Dozaj Hızının Etkisi

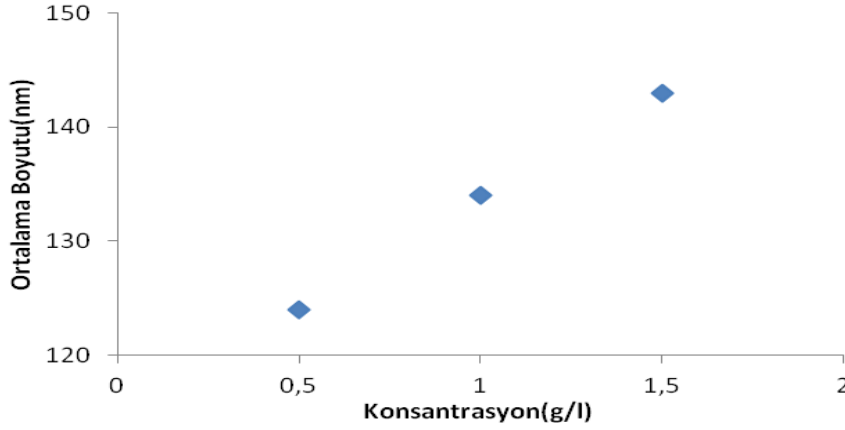
Amylofax PW KMS çiftlerinden kompleks üretimlerinde dozaj hızının etkisini görmek için diğer parametrelerin sabit tutulduğu araştırmalardan elde edilen veriler aşağıda Şekil 5'te gösterilmiştir. Şekil 5'te görüldüğü üzere düşük dozaj hızlarında (25-50 ml/dk) ile kompleks boyutunda çok fazla bir değişim gerçekleşmemiş ve hızın 100 ml/dk'ya yükseldiğinde kompleks boyutunda azalma tespit edilmiştir.



Şekil 5: Amylofax PW-KMS komplekslerinde dozaj hızının etkisi

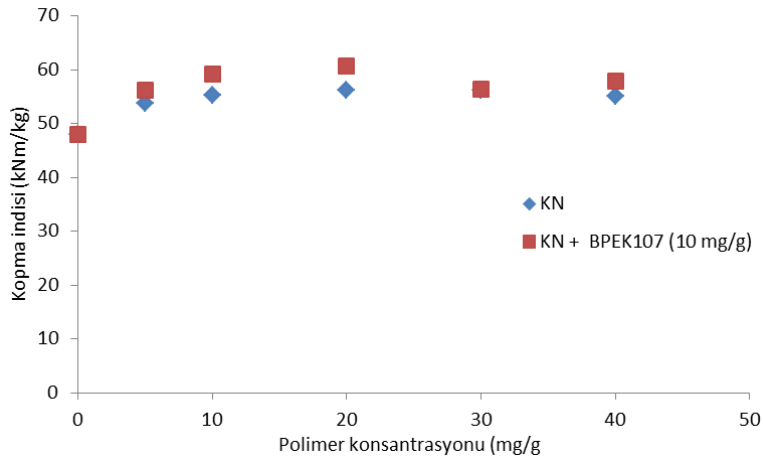
d. Üretim Konsantrasyonunun Etkisi

Kompleks üretiminde üretim konsantrasyonunun etkisini görmek için gerçekleştirilen deneylerde yük oranı, dozaj hızı ve karıştırma hızının sabit tutulduğu araştırmalara ilişkin sonuçlar Şekil 6'da verilmiştir. Şekil 6 incelendiğinde üretim konsantrasyonunun artması ile kompleks boyutunun ciddi derecede arttığı görülmektedir. 1,5 gr/lit konsantrasyona kadar kompleks boyutları artmış olup bu durum grafikte açıkça görülmektedir.

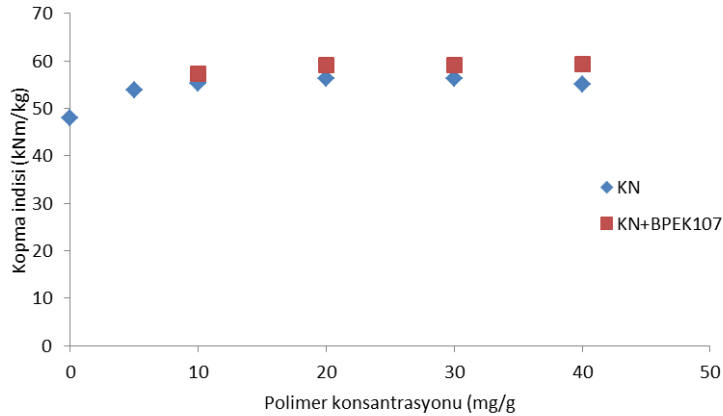


Şekil 6: Amylofax PW-KMS komplekslerinde konsantrasyonunu etkisi

Aşağıda farklı BPEK ve AmylofaxPW ile üretilen test kağıtlarının TAPPI 494 om 96 standardına uygun olarak belirlenen kopma indisi değerleri verilmiştir. Şekil 7’de anyonik kompleks miktarı sabit tutulup (BPEK 107-10 mg/g), katyonik nişasta konsantrasyonunun kağıda farklı oranlarda ilavesi ile kopma indisindeki değişimler aşağıda şekil 8’de verilmiştir. Liflere önce katyonik nişasta ilave edilerek lifler üzerinde anyonik komplekslerin etkileşime gireceği katyonik bölgeler oluşturulmuştur. Grafik incelendiği zaman tek nişasta ilavesi ile anyonik kompleks ilavesi karşılaştırıldığında kompleksin kopma indisindeki gerçekleşen artış açıkça görülmektedir.



Şekil 7: Üretim konsantrasyonları kopma indisine etkisi

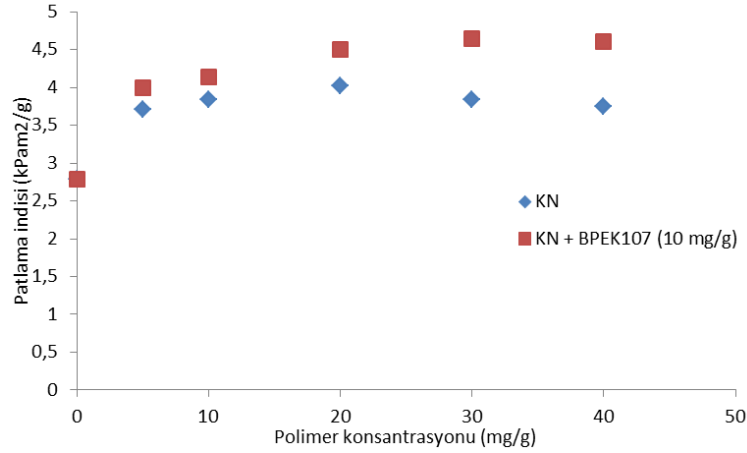


Şekil 8: Üretim konsantrasyonları kopma indisine etkisi

Şekil 8’te katyonik nişasta ve anyonik kompleksin eşit konsantrasyonda ilave edilmesi ile kopma

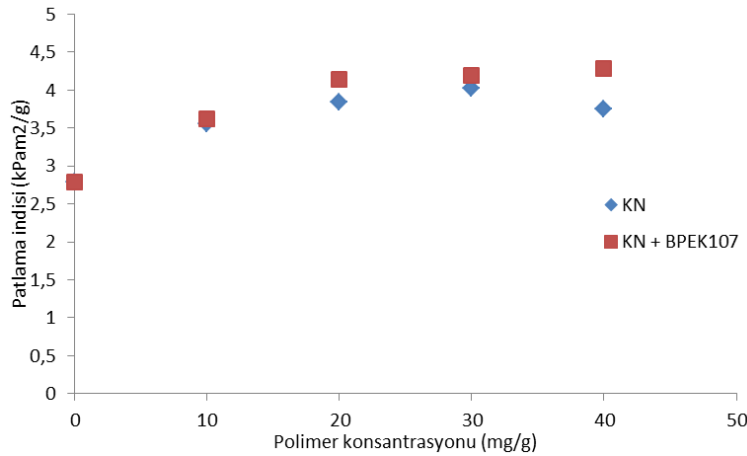
indisinde gerçekleşen değişim verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi anyonik kompleks tek kat nişastadan kopma indisinde daha fazla artış sağlamıştır. Ayrıca kompleks miktarı arttıkça da kopma indisinde sürekli bir artış gözlenmiştir.

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



Şekil 9: Üretim konsantrasyonları patlama indisine etkisi

BPEK 107 miktarı sabit tutulup (10mg/g) farklı miktarlarda katyonik nişastayla üretilen kâğıtların patlama indislerinde ki değişim Şekil 9'da görülmektedir. Şekil 9'da verilen değerler incelendiğinde tek katlı nişasta ile karşılaştırıldığında kompleksin life tutunumunu sağlamak için eklenen katyonik nişasta miktarının artışıyla patlama indisinde ciddi artış sağladığı gözlenmiştir.



Şekil 10: Üretim konsantrasyonları patlama indisine etkisi

Eşit miktarlarda katyonik nişasta ve anyonik kompleksin kağıda ilavesi sonucu patlama indislerindeki değişim Şekil 10'da görülmektedir. Polimer konsantrasyonu artışıyla beraber patlama indislerinde artış gözlenmiştir. Ancak bu artış kompleks ilave edilerek üretilen kâğıtlarda daha fazla olmuştur.

İrdeleme

Komplekslerin üretiminde kullanılan polimer solüsyonlarının elektrolit konsantrasyonu 10^{-2} M NaCl ve pH'ı 7.00 ± 0.1 olarak ayarlanmıştır. Süspansiyon içerisinde elektrolit konsantrasyonunun artırılması elektrostatik çift tabaka kalınlığının azalması ve elektrolitler tarafından polielektrolit yüklerinin kapatılmasıyla zincir-içi itmenin azalmasına neden olur. Böylece, polielektrolit zinciri yumaklaşarak boyutu küçülür (Gärdlund vd., 2003:137). Esnek bir zincir ile yumaklaşabilen polimer yapısına ilaveten zincir üzerindeki iyonik yüklerin elektrolitler ile perdelenmesi kompleks oluşumu sırasında iki farklı yükteki polimerin daha etkili eşleşmesine neden olur. 10^{-2} M NaCl konsantrasyonu seçilmesinin bir diğer amacı da literatürde sentetik polielektrolitlerle yapılan çalışmalarla (Gärdlund, 2006:12) karşılaştırma olanağının oluşturulmasıdır.

Katyonik nişasta ve anyonik KMS çiftinden kompleks üretimi 0,5-1-1,5 ve 2 g/l konsantrasyonda

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

Düşük molekül ağırlıklı ve yüksek yük yoğunluklu olan KMS'nin katyonik nişastayı stabilize etme yeteneğinin daha fazla olacağı düşünüldüğünden dolayı anyonik kompleks üretilmesine karar verilmiştir. 2'de görüldüğü üzere yük oranı artmasıyla boyutta belirgin şekilde artma hatta makro kümelenme olmuştur. Zeta potansiyeli ölçümünde ise nişasta çiftinden üretilen komplekslerden farklı olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeni ise literatürde de kullanıldığı gibi KMS'nin yüksek yük yoğunluklu olmasından dolayı kompleks partikülün etrafında anyonik yükçe zengin polimer tabakası oluşturmasından kaynaklanmaktadır (Gardlund, 2006:16).

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

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

Polimerlerin konsantrasyonları arttıkça şekil 6'da görüldüğü üzere kompleks boyutunda artma gözlenmiştir. Bunun nedeni literatürdeki kadar düşük molekül ağırlığında polimer kullanılamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü molekül ağırlığı arttıkça kompleks boyutu da artmaktadır (Ankerfors, 2008:14).

Kâğıt sağlamlığını geliştirmek için PEK kullanımına yönelik Gördlund ve çalışma arkadaşlarının gerçekleştirdiği araştırmada, poli(amidamin epiklorohidrin) (PAE) ve karboksi metil selüloz çifti ile hazırlanan anyonik PEK, PAE ile ön işleme tabi tutulmuş ağartılmış sülfat hamuruyla karıştırılmıştır. Araştırmada, yüksek yük oranına sahip bir başka ifadeyle düşük yük yoğunluğuna sahip PEK'in kâğıda en yüksek kuru sağlamlık direnci verdiği kaydedilmiştir (Gärdlund vd., 2003:137). Bu çalışmada farklı BPEK ve AmylofaxPW ile üretilen test kâğıtlarının TAPPI 494 om 96 standardına uygun olarak belirlenen kopma indisi değerleri verilmiştir. Farklı parametrelerde üretilen komplekslerin kâğıt kuru sağlamlığı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Araştırmalar sonucu yük oranı ve konsantrasyonu farklı komplekslerin kâğıda 10,30,50 mg/g ilavesi ile kopma indisindeki değişimler verilmiştir. Bu değişimlere göre BPEK ilavesi ile üretilen kâğıtlar arasında belirgin bir fark görülmemektedir. BPEK sadece katyonik polimer ilavesine göre oldukça büyük bir fark yaratmıştır. Buda literatürde PAH ve PAA karışımı ile hazırlanan kompleks partikülleri, ağartılmamış kraft hamuruna ilave edilmesi ile test kâğıtları üretilmiş ve kâğıtların kopmaya karşı direnç değerleri, sadece PAH ilave edilmesiyle hazırlanan test kâğıtlarının direnç değerleriyle karşılaştırılmıştır. Araştırma sonucunda, PAH ilavesiyle sağlanan direnç artışının yaklaşık %40 olduğu ve PEK kullanımı ile bu değerlerin %57 gibi ciddi derecelerde yükseldiği tespit edilmiştir (Gärdlund vd., 2005:36). Ayrıca bu çalışmada, PEK kullanımı ile lif-lif birleşme yerindeki moleküler temas alanındaki artışın bağlanma direncini arttırdığı tespit edilmiştir. Torgnydotter ve Wagberg lif-lif bağlanmasından önce PEK muamelesiyle yaklaşık %100'e varan kopma direnci sağlandığını tespit etmişlerdir. Bu durumun, hem lif-lif birleşme yerindeki moleküler temas alanının hem de moleküler temasın gerçekleştiği alanda moleküler adezyonun artmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır (Torgnydotter ve Wågberg, 2006:411).

Amylofax PW- KMS'den üretilen anyonik komplekslerden üretilen kâğıtların kopma indisi değerlendirilmiştir ve tek kat katyonik polimer ilavesine göre oldukça iyi olduğu bulunmuştur. Bunun nedeni PEK'in üç boyutlu yapısı nedeniyle temas eden iki lif yüzeyi arasındaki boşlukları daha iyi doldurması ile birleşme yerinde daha kuvvetli bağlanma sağladığı düşünülmektedir.

Şekil 9'da verilen değerler incelendiğinde tek katlı nişasta ilavesi ile karşılaştırıldığında kompleksin life tutunumunu sağlamak için eklenen katyonik nişasta miktarı artışıyla patlama indisinde ciddi bir artış sağladığı gözlenmiştir. PEK lifin kaba yüzeyine makroskopik olarak köprü oluşur ve lifin daha yüksek şekilde özümser (Gärdlund vd., 2005:36).

Şekil 10'da polimer konsantrasyonu artışıyla beraber patlama indislerinde artış gözlenmiştir. Ancak bu artış kompleks ilave edilerek üretilen kâğıtlarda daha fazla olmuştur. Literatürde dövülmemiş hamura PEK ilavesinin verdiği sağlamlık ile dövmenin vermiş olduğu sağlamlık karşılaştırılmıştır. Gardlund ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (2006:20) dövme yapılarak ve PEK ilave edilerek patlama direnci araştırılmıştır. Çalışma sonunda dövme ile ışık saçınım katsayısı arasında ters orantılı bir ilişki olduğu belirlenmiştir. Ayrıca dövme ile PEK karşılaştırıldığında PEK'in kâğıda sağladığı patlama direncini arttırdığı bulunmuştur. Bunun nedeni temas bölgesi ile lif arasındaki gücü arttırmasından kaynaklanmaktadır. (Gardlund, 2006:20).

Sonuçlar

Bu çalışmada biyobozunur materyaller olan katyonik nişasta, anyonik KMS oluşan biyopolielektrolit kompleksler üretilmiştir. Üretilen BPEK'ler karakterize edildikten sonra kâğıtta kuru sağlamlık maddesi olarak ilave edilerek etkileri araştırılmıştır. Çeşitli üretim parametreleri incelenmiş olup sonuç olarak katyonik kompleks partiküllerinin boyutu 250 nm'den büyük olduğundan dolayı anyonik kompleks üretilmiştir. Üretilen anyonik komplekslerin kağıda tutunumu sağlamak için katyonik nişasta ilavesi yapıldı sonrasında anyonik kompleks eklenmiş olup en iyi sonucu BPEK ilavesi ile üretilen kağıtlar vermiştir.

Teşekkür

Tüm yazarlar 110o554 nolu proje ile finansal desteğinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür eder.

Kaynaklar

- Ankerfors, C. (2008). Polyelectrolyte complexes: their preparation, adsorption behaviour and effect on paper properties.
- Ergün, M.E.(2014). Biyopolielektrolit Komplekslerin Üretimi ve Kuru Sağlamlık Maddesi Olarak Kâğıt Üretiminde Kullanımı
- Gärdlund, L. (2006). Polyelectrolyte Complexes: Their Characterization and use for Modification of Wood Fibre Surfaces.
- Gärdlund, L., Forsström, J., Andreasson, B., & Wågberg, L. (2005). Influence of polyelectrolyte complexes on the strength properties of papers from unbleached kraft pulps with different yields. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 20(1), 36-42
- Gernandt, R., Wågberg, L., Gärdlund, L., & Dautzenberg, H. (2003). Polyelectrolyte complexes for surface modification of wood fibres: I. Preparation and characterisation of complexes for dry and wet strength improvement of paper. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 213(1), 15-25.
- Gärdlund, L., Wågberg, L., & Norgren, M. (2007). New insights into the structure of polyelectrolyte complexes. *Journal of colloid and interface science*, 312(2), 237.
- Horvath, A. E., Lindström, T., & Laine, J. (2006). On the indirect polyelectrolyte titration of cellulosic fibers. Conditions for charge stoichiometry and comparison with ESCA. *Langmuir*, 22(2), 824-830.
- Kabanov, V. A. (2003). *Fundamentals of polyelectrolyte complexes in solution and the bulk*. Wiley: New York.
- McKenzie, A. W. (1984). The structure and properties of paper. XXI: The diffusion theory of adhesion applied to interfibre bonding. *Appita*, 37(7), 580-583.
- Michaels, A. S., & Miekka, R. G. (1961). Polycation-polyanion complexes: Preparation and properties of poly-(vinylbenzyltrimethylammonium) poly-(styrenesulfonate). *The Journal of Physical Chemistry*, 65(10), 1765-1773.
- Ondaral, S., Usta, M., Gumusderelioglu, M., Arsu, N., & Balta, D. K. (2010). The synthesis of water soluble cationic microgels by dispersion polymerization: Their performance in kaolin deposition onto fiber. *Journal of applied polymer science*, 116(2), 1157-1164.
- Torgnysdotter, A., & Wågberg, L. (2006). Tailoring of fibre/fibre joints in order to avoid the negative impacts of drying on paper properties. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 21(3), 411-418.