

Kağıt Teknolojisinde Kullanılan Dolgu Maddeleri

Kemal GÜLEÇ *

Tahsin PAY **

1 — GİRİŞ

Safiha teşekkülünden önce kağıt hamuruna çeşitli mineral maddeleri katılmakta ve çok eskiden beri bunlar kağıt yapımında kullanılmaktadır. Önceleri mineral maddelerin kağıtların saflığını bozacağı düşünülmüş, uygulama yararlı görülmemiş ise de, sonraları kağıdın endüstri ve ticaret alanındaki geniş kullanım yerleri dolayısıyla dolgu maddelerinin çok faydalı olduğu görülerek birçok kağıt cinsleri geliştirilmiştir. Mesela, sigara kağıdının takriben % 40 ı, yazı - tabı kağıtlarında % 30, sarıgılık kağıtlarda % 5 ve diğer kağıtlarda % 1 ila 40 arasında değişen miktarlarda muhtelif dolgu maddeleri kullanılmaktadır. Dolgu maddelerinin kullanımının önemi gerek kalite yönünden, gerekse maliyet düşürücü unsur olarak çok büyüktür.

Bugün kaolin, kalsiyum sülfat, titandioksit, baryum sülfat, kalsiyum karbonat, talk ve diğerleri gibi dolgu maddeleri bazı cins kağıtların ayrılmaz bir kısmı olarak geniş bir alanda kullanılmaktadır. Uygun bir oranda kağıtta bulunan bir pigment kağıdın özelliğini bozmak bir yana, kalitesini arttırır, hatta pigmentsiz yapımı bile düşünülmeyen kağıt cinsleri vardır. Dolgu maddeleri kağıtta görünümü ve emiciliği geliştirir, yoğunluğunu arttırır, baskı kağıtlarında ise opaklığı (1) beyazlığı, yüzey düzgünlüğü, mürekkep alma ve baskıya uygunluk gibi özellikleri arttırdığı için özellikle istenir.

2 — DOLGU MADDELERİNİN KULLANIMI

Dolgu maddeleri olarak ucuz ve düşük kaliteli kaolinlerden pahalı titandioksite kadar birçok madde kullanılmaktadır. Bunların hepsinin kağıt endüstrisinde değişen oranlarda uygulama alanları bulunmaktadır.

*) Doç. Dr. Sakarya D.M.M. Akademisi.

**) Öğr. Gör. Y. Müh. Sakarya D.M.M. Akademisi.

(1) **Opaklık** : Toplam ışık miktarının (yayılmış ve yayılmamış olarak geçen) tayin ettiği bir kağıt özelliği olup, geçirgenlik miktarının karştı olarak tanımlanır. Yani tam opak bir kağıt, görünen ışığı kesin olarak geçirmeyen kağıttır.

Dolgu maddelerinin tipleri :

Kağıt teknolojisinde kullanılan başlıca dolgu maddeleri kaolin, talk (Agalit ve asbestin), kalsiyum karbonat, titandioksit, çinko sülfür, kalsiyum sülfat (Sedef parlaklıklı jips ve alçı taşı) diyatomit, silika, kalsiyum sülfat, baryum sülfat ve renkli pigmentlerdir.

Pigmentlerin dolguya uygun olmaları için bazı özellikleri bulunmaktadır. Beyazlık dereceleri ve kırılma indeksleri yüksek (Tablo 1), partikülleri küçük, suda çözülürlükleri düşük ve özgül ağırlıkları az olmalıdır. Ayrıca safihadaki diğer maddelerle istenmeyen reaksiyonların olmaması için, pigmentlerin kimyasal bakımdan inert olmaları istenir. Bu arada ucuz olmaları da ekonomi yönünden önemi haizdir.

Tablo 1. — Kağıt yapımında yaygın olarak kullanılan pigmentlerin kırılma indeksleri.

| | | | | | |
|-------------------|------|--------------------|---------|-----------------------------------|-------------|
| Kaolin | 1,55 | ZnO | 2,01 | Titan - Baryum pigmenti | 1,91 |
| CaCO ₃ | 1,56 | ZnS | 2,37 | Titan - Ca Pigment (Anatas) | 1,87 |
| CaSO ₃ | 1,57 | TiO ₂ | R. 2,70 | Ti - Ca Pigmenti (Rutil) | 1,98 |
| Talk | 1,57 | TiO ₂ | A. 2,55 | Litopon (ZnS, BaSO ₄) | 1,84 - 2,00 |
| CaSO ₄ | 1,58 | Asbestin | 1,56 | Alçı (Jips) (Sulu) | 1,52 |
| BaSO ₄ | 1,64 | CaSiO ₃ | 1,50 | Diyatomit silis | 1,45 |

Kağıt yapımının temel pigmentlerinin kırılma indeksleri :

| | | | | | |
|---------|------|------------|------|----------------|------|
| Hava | 1,0 | Parafin | 1,43 | Hayvani tutkal | 1,53 |
| Su | 1,33 | Nişasta | 1,53 | | |
| Selüloz | 1,53 | Bezir yağı | 1,48 | | |

Dolgu maddesi olarak kullanılan bazı pigmentlerin özellikleri :

KAOLİN : Yüksek kırılma indeksi dışında, yukarıda belirtilen özelliklerin çoğunu karşıladığı için en uygun dolgu maddesidir. Bu özelliği gazete kağıdı, kitap kağıdı ve diğer baskı kağıtlarında büyük miktarlarda kullanılmasına sebep olmaktadır. Umumiyetle su ile yıkanmış pahalı kaolinler partikül boylarının küçük ve renklerinin uygun olması dolayısıyla iyi netice verirler. Ancak havada (Air-floated) elde edilen kaolinler ucuz olduklarından daha çok kullanılırlar.

Beyazlık artırılması için kaolinin titan dioksit veya kalsiyum karbonat kadar uygunluğu yok ise de genellikle en iyi uygun dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Bazı cins kağıtlar için bu oran % 30 - 35'e kadar varır.

TİTAN DİOKSİT : 3 değişik kristal yapıda bulunur. Ticarete önemi olan anatasa ve rutildir. Rutilin kırılma indeksi (2.70) anatasa'nın (2.55). Ancak bu sadece mumlanacak kağıtlar için önemlidir. Titan pigmentinin beyazlığı 98 olup partikül boyu 0,30 - 0,35 mikron arasındadır.

Titan pigmentlerinde kırılma indekslerinin yüksekliğinden ileri gelen ve başkalarında bulunmayan çok iyi bir opaklık etkisi vardır. Aynı opaklığı elde etmek için çok daha fazla kaolin kullanmak gerekir. Opaklık etkisindeki bu fark düşük gramaajlı kağıtlarda bilhassa kendini gösterir. Titan pigmentleri aynı zamanda özellikle mumlu kağıtların opaklığı ve basılı kağıtların arka yüzlerindeki resim ve yazıların görülmesinin azaltılmasında en uygun olanıdır.

Titan pigmentinin bir diğer özelliği yüksek beyazlatma etkisine sahip oluşudur. Renkli kağıtlarda kullanılacaksa titan pigmenti boyadan önce katılmalıdır. Zira sonra katılırsa renk uyumu güçleşir. Titan pigmentleri çok pahalı olmalarından, ancak düşük yüzdeleri olarak kullanılırlar. Ancak bu durum çok yüksek derecede beyazlık ve opaklık istenen iyi kaliteli kitap, ofset ve yazı kağıtlarında büyük önem taşır. Özellikle bazı değerler verilmek gerekirse dergi, değerli kitap ve kağıtlar ile kartonun üst yüzeyinde % 1 - 5, tam opak mumlu kağıtlar ve kristal kağıtlar için en az % 4 - 4,5, ofset baskı kağıtlarında çoğunlukla % 3 - 7 arasında odun hamurlu baskı kağıtlarında % 1 - 2 uçak postası kağıtlarında % 9, kutsal kitap kağıtları ile plastiklerle lamine edilen kağıtlarda % 15'e kadar titandioksit kullanılmaktadır.

% 5 - 6 civarında kullanılan bu pigment hiçbir dayanım kaybı vermeden yüksek beyazlık ve opaklık verebilmektedir.

Boyalarda, kağıt ve diğer maksatlar için 1963 yılında A.B.D. de 230 milyon TL. değerinde imal edilen 460 bin ton titanın sadece 90 bin tonu kağıt sanayiinde kullanıldığı göz önüne alınırsa bu pigmentin ne kadar önemli bir madde olduğu ortaya çıkar.

KALSİYUM KARBONAT : Çok ekonomik bir dolgu maddesi olan kalsiyum karbonat dergi, kitap, sigara ve kutsal kitap kağıtları ile gazete kağıdında kullanılır. Öğütülmüş ve çöktürülmüş olarak kullanıla-

bilir. Öğütülmüş kalsiyum karbonat kireç taşı veya tebeşirin öğütülmesiyle elde edilir. Çöktürülmüş cins ise soda fabrikası kireç çamurundan veya doğrudan doğruya özel çöktürme proseslerinden elde edilir. Çöktürülmüş tip öğütülmüş tipe nazaran daha az aşındırıcıdır.

Bu maddenin özgül ağırlığı 2.6 - 2.8, partikül büyüklüğü öğütülmüş tipte 3 - 5 mikron çöktürülmüş tipte 0.2 - 0.5 mikrondur. Beyazlığı 95 - 99 arasında olup kaolinden yüksektir. Çözünürlüğü çok fazla değilse de sulu karışımın pH ı 7 - 11 arasındadır. Bu dolgu maddesini şap ve asitler etkisi altına alırlar. Karbonat dolgu maddelerinin özel üstünlüğü yüksek beyazlıkları yanında baskı mürekkeplerinin kurummasını çabuklaştıran yüksek yağ emicilikleridir. Ancak ofset baskı prosesinde asit kullanıldığından ofset baskı kağıtları için uygun değildir.

Kalsiyum karbonat alkali şartlarda kullanılması hariç mükemmel bir dolgu maddesidir. Kağıtların çoğu pH ı 4.5 - 5.5 olduğu alanda yapılır. Bu şartlarda kalsiyum karbonat şapla reaksiyona girerek köpük yapar ve renkli kağıtlarda renk değişimi meydana getirir. Zift teşekkülü artar. Tek mahzuru tutkallamayı azaltması veya tamamen bozmasıdır. Köpüğü kontrol için umumiyetle patates nişastası kullanılır. Tutkallamadaki güçlükleri reçine yerine mum kullanılması ve yine karbonat ile şapı imkân nispetinde uzun süre ayrı tutan teknolojilerin kullanılması ile yenmek imkân dahilindedir. En iyi tekniklerden biri karbonatın seyreltik bir şekilde hamur kasasında katılması ve sonra da karbonatın etkisiyle olabilecek tutkallama kaybını telafi için az miktarda şap verilmesidir. Bu arada % 0.1 - 3 bakır sülfat katılması faydalı olursa da bu kağıdın rengine hafif yeşilimsi bir ton verir. Tutkallamadaki güçlüğü yenilmesi için başka metod da tutkallama maddesi olarak şap gerektirmeyen keten dimeri kullanılmaktadır. $CH_2=C=D$

Kalsiyum karbonat çok defa pigment kuşeleme işleminden çıkan döküntü yoluyla sisteme girer. Bu şartlarda DİNİUS hemen orada bir kalsiyum fosfat çökeltisi oluşturmak üzere hamura orto - fosforik asit katılmasını teklif etmiştir. % 1 fosforik asit katılmasıyla 3 dereceye kadar beyazlık artışı elde edilebilir. Bu eşdeğer miktarda kalsiyum fosfat pigmentinin ayrı olarak katılmasıyla elde edilebilecek beyazlık artışından daha fazladır. Döküntüde dolgu maddesi olarak kalsiyum karbonat varsa ve bu proses için uygun görülüyorsa bu döküntü öğütülebilir ve yıkanabilir.

SEKA Kâğıt Fabrikası'nda, $CaCO_3$ ihtiyacı Azot Sanayi Kütahya Tesislerinde, üretim artışı olarak edilen presibite kalsiyum karbonattan sağlanmaktadır.

KASIYUM SILİKAT : Baskı kağıtlarının hacimliliğini, opaklığını ve beyazlığını arttırmak için dolgu maddesi olarak kullanılan bu pigmentler kuru olarak hazır alınabildiği gibi lifli dolgu prosesi denen patentli bir proses kullanılarak kağıt fabrikalarında da yapılabilmektedir.

Lifli dolgu prosesinde kalsiyum silikat hidrate şekilde lif üzerinde çöktürülür. Hamur (yaklaşık % 3 Kesafette) kalsiyum klorür mevcudiyetinde öğütülür. Sonra kontrollü bir şekilde ve çok iyi karıştırılarak % 10 luk sodyum silikat çözeltisi ve en sonunda da şap katılır. (3) Kalsiyum silikatın 0.05 mikron büyüklükteki partikülleri lif üzerinde çöktürülür. Genellikle lifli dolguda % 20 lif ve % 80 kalsiyum silikat pigmenti bulunur. pH ı yaklaşık 10.5 tur. Bu dolgu maddesinin dezavantajı % 3 ün üstünde kullanıldığında safiha dayanımını önemli ölçüde azaltır.

Hidrate kalsiyum silikat kuru ve çok iyi öğütülmüş toz halinde satılır. Özgül ağırlığı 2.1 partikül boyu 0.07 mikron beyazlığı 95 olup 100° C ye ısıtıldığında % 5 su kaybeder. Kuru halde veya sulu karışım haline getirildikten sonra katılabilir. Bu dolgu maddesinde lifler için tabii bir çekicilik vardır. Sadece kendisinin değil diğer dolgu maddelerinin tutulmasında da yardımcı olur. Kalsiyum silikatın sulu karışımının pH ı 10.3 civarındadır. Ancak normal olarak bir alkali dolgu maddesi değildir. Ve reçine tutkallanmasını bozamaz. Dolgu maddesi olarak % 2 - 6 arasında kalsiyum silikat kullanılır.

TALK : Hidrate magnezyum silikattır. Kağıda karakteristik sabunlu ve yağlı hissi verdiği ve safiha teşekkülünü geliştirdiği için bazen kullanılır. Özgül ağırlığı yaklaşık olarak 2.75 olan talkın partikül boyu 1 - 10 mikron, beyazlığı 90 - 91 civarındadır. Talk lifli ve liffsiz şekilde bulunur. Talklarda çoğunlukla oldukça kaba maddeler bulunur. Ancak hava ile ayrılan cinsler de mevcut olup, bunlarda iri partiküller bulunmaz.

DIATOME TOPRAK : Diatomların değişken parçacık boyları vardır. Hava flotasyonu ile elde edilen tabii mamulün parlaklığı % 59 - 69 dur. Bu pigmentin esas avantajı yapısıdır. Zira hacminin % 0,3 ü hava boşluklarından gelir. Bu husus karton'un orta katına eklenen % 5 - 6 dolgunun karton imali sırasında hızlı su kaybının kapiler kanallar vasıtasıyla meydana gelmesine sebep olduğunu ortaya çıkarmaktadır. Eğer yeterli kurutma tesisi varsa bu makina hızının % 6 - 10 daha artmasına sebep olacağından ekonomiklik sağlar. Bu hızın yüksekliği elyafların topraklanmasını geciktirir ve daha iyi bir yapının ortaya çıkmasına sebep olur. Ciddi bir sakıncası aşındırıcı olmasıdır.

ALUMİNE TRIHİDRAT : % 65 alüminyum oksit ve % 34.5 toplam sudan meydana gelen bu pigment, yüksek beyazlıkta yeni bir dolgu maddesidir.

DİĞER PİGMENTLER : Bazı pigmentlerin bazı maddelere karşı hassas oluşu onları dezavantajlı kılmaktadır. Mesela kalsiyum karbonat şap ve reçine tutkalı ile reaksiyona girer. Çünkü sülfür, çözelti pH, 5 in altında olduğu zaman bakırla kararabilir. Çinko oksit şapla reaksiyona girer.

Baryum pigmentlerinin özgül ağırlıkları çok yüksektir. Tutulma özellikleri çok zayıftır. Bununla beraber safihaya başka maddelerle beraber ilave edilirse yüksek bir parlaklık verdiği için kullanılabilir. Özellikle baryum sülfat çok düz yayılması istenen özel baskı kağıtlarında kullanılır.

Kalsiyum sülfat ve titan kalsiyum pigmentinin yüksek çözünürlük sakıncası vardır. Bunlar kağıt makinasındaki keçelerin alçı ile tıkanmasına yol açarlar. Kalsiyum sülfatın şapla reaksiyona girip kükürt dioksiti serbest bırakma ve bunun da metal elek ve valsleri bozma durumu vardır.

Çok iyi öğütülmüş aktif karbon sigara filtreleri için özel filtre kağıdı yapımında kullanılabilir. Bağlayıcı kullanmadan aktif karbonu harman içinde tutmak mümkündür.

Işık veren pigmentler (Lüminesant) : Bunlar özellikle harita kağıtları ve markalama şeritleri gibi belirli cinslerde kullanılabilir. Kaba taneli ve pahalı pigmentler olup, bazıları suda çok kararlı değildir.

3 — KULLANILAN DOLGU MADDELERİNİN MİKTARI

Dolgu işleminde kullanılan pigmentin miktarı liflerin ağırlığı üzerinden % 2 - 40 arasında değişir. (Ortalama % 4 - 15) Birçok farklı kağıt cinsleri ötedenberi dolgu maddesiyle yapılır. Bunların bazıları genellikle kullanılan dolgu maddesinin tipi ve miktarları ile birlikte Tablo: 2 de gösterilmiştir.

Yukarıdaki tablodan da görüleceği üzere dolgu maddelerinin önemi hem istenilen evsafı sağlamak ve hemde maliyeti düşürmek noktasından anlaşılmaktadır.

Tablo. 2. — Farklı kağıt cinslerinde kullanılan dolgu maddelerinin tipleri ve miktarları :

| Kağıt cinsi | Dolgu maddesinin tipi | Kullanılan dolgu maddesinin miktarı % |
|---------------------------------|--|---------------------------------------|
| Değerli evrak ve yazı kağıtları | Kaolin ve yüksek opaklık veren pigment | 1-6 |
| Kitap kağıdı | Kaolin ve yüksek opaklık veren pigment | 5-40 |
| Ofset kağıdı | Kaolin ve yüksek opaklık veren pigment | 0-10 |
| Kutsal Kitap kağıdı | Kaolin, tebeşir ve yüksek opaklık veren pigment | 20-30 |
| Slgara kağıdı | İnce öğütülmüş tebeşir | 35-40 |
| Teksir kağıdı | Kaolin ve gözenekli silika ve yüksek opaklık veren pigment | 20-25 |
| Zarf kağıdı | Talk veya kaolin ve yüksek opaklık veren pigment | 10-20 |
| Gazete kağıdı | Kaolin ve kalsiyum karbonat | 2-6 |

4 — DOLGU MADDESİNİN KATILMA METODU

Birçok halde pigment kuru hamura katılır. Öğütücünün hareketi ile dağıtılır. Bu metod kullanıldığı zaman bütün aşındırıcı ve yabancı maddeler pigment ile birlikte katılmış olur. Bu sebeple pigment önce suda dağıtılır ve hamura katılmadan önce karışımı elekten geçirmek daha iyi bir netice verir.

Kaolin, genellikle hamura katılmadan önce suyla karıştırılır. Bazı kağıt yapımcıları reçine tutkalı katarak ta tutulmalarına yardımcı olur. Sıcak veya ılık suda daha iyi dağılma olur. Bazen dağılmayı geliştirmek için dağıtıcı maddeler kullanılabilir. Kaolinin tekdüze partikül boyunda dağıtılmasında öğütücüye güvenilemeyeceğinden kaolinle birlikte dağıtma maddeleri kullanılması tavsiye edilmiştir (3).

Bir başka dolgu maddesinin katılma metodu iki uygun kimyasal maddenin reaksiyonu ile öğütücüde pigmentin doğrudan hamur içinde oluşmasıdır.

NETICE :

Dolgu maddelerinin katılmasında aşağıda belirtilen faydalar sıralanabilir.

1 — Kağıdın optik ve fiziksel özelliklerini geliştirmek.

2 — Kağıdın opaklığını ve parlaklığını arttırmak.

3 — Safihanın kalenderden geçirildikten sonra düzgünlüğünü, perdahını ve baskı kabiliyetini arttırmak (Kağıdın baskı kabiliyeti. Mürekkep ve liflerden daha kolay ısladığı ve kaolin, safihada daha çok ve ince kılcal kanallar sağladığı için gelişir.)

4 — Kağıdın ağırlığını arttırır. Yumuşaklığını ve emiş özelliklerini geliştirir.

5 — Sigara kağıdında yanma hızını ayarlamak için kalsiyum karbonat, iyi bir dolgu maddesidir.

Burada dolgu maddelerinin devavantajları arasında da : 1 - Yüksek oranda dolgu maddesi kullanılırsa dayanım ve tutkallanmayı zayıflatır. (Normal olarak tutkallanma % 10 - 15 dolgu maddesine kadar ciddi olarak etkilenmez.) Dolgu maddeleri pigmentleri, liflerden daha ağır olduğu için hacimliği azaltır. Bu yüzden safihanın kalınlığından çok ağırlığı artar.

R E F E R A N S L A R

- 1 — Elyaf olmayan maddeler. SEKA Yayın No: 7.
- 2 — Selüloz kağıt Casey, Cilt II, SEKA.
- 3 — J. H. Dinius. U.S. pat. 2, 727 - 796 (6 Aralık 1955).
- 4 — J. H. Dinius. Tappi. 41 no. 2, 93 - 96 Şubat 1958.
- 5 — W. V. Arnold ve P. Calott Tappi. 39, no. II, 833 - 825 (Kasım 1956).
- 6 — F. H. Denhem. Tappi. 38 no. 7, 115A - 116A, Temmuz 1955.