



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**YENİLENEBİLİR VE ATIK BİTKİSEL
MADDELERLE ÇEVRE DOSTU MÜREKKEP
ÜRETİMİ VE BASILABİLİRLİK ANALİZLERİ**

PELİN HAYTA

DOKTORA TEZİ
Basım Teknolojileri
Anabilim Dalı

DANIŞMAN
Prof. Dr. Mehmet OKTAV

EŞ-DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Özlem ATEŞ DURU

İSTANBUL, 2021



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**YENİLENEBİLİR VE ATIK BİTKİSEL
MADDELERLE ÇEVRE DOSTU MÜREKKEP
ÜRETİMİ VE BASILABİLİRLİK ANALİZLERİ**

PELİN HAYTA

(727117002)

DOKTORA TEZİ

Basım Teknolojileri

Anabilim Dalı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Mehmet OKTAV

EŞ-DANIŞMAN

Dr. Öğr. Üyesi Özlem ATEŞ DURU

İSTANBUL, 2021

ÖNSÖZ

Hiçbir keşif bir araştırmacının zihninde bir anda olgunlaşmış olarak ortaya çıkmaz. Matbaacılıkta bu keşiflerden birisidir. Milattan 3000 yıl önce yazının bulunmasıyla tarih başlamış ve insanoğlu yazıyla, bilgisini mağara duvarlarına, papirüs, parşömene aktararak bugünlere hep geliştirerek ulaştırmıştır. Gutenberg'den yüzyıllar önce ilkel baskı denemeleri yapılmıştır. Ancak Gutenberg 1440 yılında önceki tüm çalışmaları temel alarak; metal alaşım hurufatı kendisi dökmüş, bu metal hurufata tutunan mürekkebi kendisi yapmış ve kendi yaptığı ahşap baskı presi ile ilk baskıları yaparak matbaacılığı keşfetmiştir.

Bu çalışma da hep saygı ve şükranla hatırlayacağım birçok değerli insanın mesleki birikiminden, yaptığı yayınlardan büyük destek alınarak ortaya çıkmıştır. Bu kişileri ve kurumlarını burada anmak gönül borcumdur. Değerli bilgilerini ve deneyimlerini esirgemeyen, ihtiyaç duyduğumda her daim bana yol gösteren saygıdeğer hocam, tez danışmanım Prof. Dr. Mehmet OKTAV'a ve kıymetli bilgileriyle çalışmalarımı daha ileriye taşımama yardımcı olan eş danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Özlem ATEŞ DURU'ya,

Mürekkeplerin verniklerinin hazırlanması için laboratuvarlarını kullanmamıza izin veren ve BAPKO projesiyle maddi destek sağlayan Nişantaşı Üniversitesi Rektörlüğüne,

Tezimin baskı uygulamaları sırasında yardımlarıyla destek olan Dr. Zafer ÖZOMAY'a, tez süresince bilgisiyle destek olan Doç. Dr. Ahmet AKGÜL'e,

Doktora çalışmalarım süresince laboratuvarlarını kullandığım Marmara Üniversitesi Uygulamalı Bilimler Yüksekokulu Basım Teknolojileri Bölümü Başkanlığı'na ve lisans ve lisansüstü eğitimim boyunca ders aldığım bütün hocalarıma,

Hazırladığımız mürekkeplere ait basılabilirlik testlerinin yapılabilmesi için yüksek teknolojiye sahip laboratuvarlarının kapısını açan, TOYO Matbaa Mürekkeplerinin CEO'su Yakup Benli'ye, Marmara Bölgesi Ofset Satış Direktörü Engin KURT'a ve Ofset Mürekkepleri Ar-Ge Müdürü Rukiye KITER'e,

Kerpe Araştırma Ormanı am ağaçlarından sahil çamı reçinelerini temin etmemizde bilgi ve desteğini esirgemededen destek olan Kavak ve Hızlı Gelişen Orman Ağaçları Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü Başmühendisi Sacit KOÇER'e,

Bitkisel yağları üretim tesislerinde soğuk sıkım yöntemiyle elde etmemiz için cihaz ve ekipmanlarını bizimle paylaşan Oneva-Neva Gıda Maddeleri ve Baskı Malzemeleri San. Dış. Tic. Ltd. şti. Yöneticisi Süha ERSOY'a,

Her daim desteği ve bana olan inancıyla g veren sevgili eşim Mustafa HAYTA'ya,

Bugünlere gelmemi sağlayan, desteklerini esirgemeyen aileme,

İçtenlikle teşekkür ederim.

Kasım, 2021

Pelin HAYTA

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	iii
ÖZET	vi
ABSTRACT	viii
YENİLİK BEYANI	x
SEMBOLLER	xi
KISALTMALAR	xiii
ŞEKİL LİSTESİ	xiv
TABLO LİSTESİ	xix
1. GİRİŞ	1
1.1. Giriş	1
1.2. Amaç	3
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Ofset Baskı Tekniği	5
2.2. Mürekkep Ana Hammaddeleri	7
2.2.1. Renklendiriciler	7
2.2.2. Bağlayıcılar	10
2.2.3. Çözücüler	12
2.2.4. Katkı maddeleri	14
2.3. Mürekkeplerin Optik Özellikleri	15
2.3.1. Renk	15
2.3.1.1. $L^*a^*b^*$ ölçümü	15
2.3.1.2. ΔE renk farkı	17
2.3.1.3. Densite	20
2.3.2. Işık haslığı	21
2.3.3. Parlaklık	22
2.4. Mürekkeplerin Reolojik Özellikleri	23
2.4.1. Viskozite	23
2.4.2. Yapışkanlık	26

2.4.3. Tiksotropi	27
2.4.4. Sürtünme direnci	28
2.4.5. Yerleşme (setting)	29
2.5. Mürekkep Kuruma Yöntemleri	30
2.5.1. Nüfus etme (penetrasyon)	31
2.5.2. Buharlaşıma (evaporasyon)	31
2.5.3. Oksidasyon ve polimerizasyon	32
2.5.4. Radyasyon (ultraviyole – infrared)	33
2.6. Mürekkep Üretimi	35
2.7. Mürekkep Türleri	37
2.8. Ofset Baskı Mürekkepleri	38
2.9. Yenilenebilir Kaynaklar ve Atık Maddeler	40
2.9.1. Yenilenebilir kaynaklar	41
2.9.1.1. Bitkisel yağlar	41
2.9.1.2. Doğal reçineler	41
2.9.2. Atık maddeler	45
2.9.2.1. Bitkisel atıklar	45
2.9.2.2. Bitkisel atık yağlar	45
2.10. Yenilenebilir Kaynaklarla ve Atık Bitkisel Maddelerle Mürekkep Uygulamaları	46
3. MATERYAL ve YÖNTEM	51
3.1. Materyal	51
3.1.1. Bitkisel yağlar	51
3.1.2. Atık bitkisel yağ	55
3.1.3. Mineral yağ	56
3.1.4. Test baskılarında kullanılan kağıtlar	57
3.1.5. Pigment	58
3.1.6. Reçine	59
3.1.7. Test ve ölçüm cihazları	61
3.1.7.1. Test baskı cihazı	61
3.1.7.2. Renk ve densite ölçüm cihazı	61
3.1.7.3. Parlaklık ölçüm cihazı	62

3.1.7.4. Yapışkanlık ölçüm cihazı	62
3.1.7.5. Viskozimetre	63
3.1.7.6. Mürekkep su emülsifikasyon test cihazı	63
3.1.7.7. Mikroskop	64
3.1.7.8. Sürtünme direnci test cihazı	65
3.2. Yöntem	65
3.2.1. Bitkisel yağların elde edilmesi	65
3.2.2. Reçinenin elde edilmesi	66
3.2.3. Verniklerin hazırlanması	67
3.2.4. Mürekkep üretimi	68
3.2.5. Test baskıların yapılması	69
3.2.6. Basılabilirlik analizleri	70
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	73
4.1. Renk ve Densite Analizi	73
4.2. Parlaklık Analizi	85
4.3. Viskozite Analizi	87
4.4. Sürtünme Direnci Analizi	89
4.5. Yapışkanlık Analizi	90
4.6. Akış (Flow) Analizi	91
4.7. Yerleşme (Setting) Analizi	93
4.7.1. Bitkisel yağlar ve mineral yağ ile üretilen mürekkeplerin yerleşme analizleri	93
4.7.2. Atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin farklı tür kağıtlar üzerindeki yerleşme analizleri	98
4.8. Öğütme (Grinding) Analizi	104
4.9. Su Emiciliği Analizi (Emulsification by Lithotronic)	106
5. SONUÇ	109
6. ÖNERİLER	113
KAYNAKLAR	116
ÖZGEÇMİŞ	130

ÖZET

YENİLENEBİLİR VE ATIK BİTKİSEL MADDELERLE ÇEVRE DOSTU MÜREKKEP ÜRETİMİ VE BASILABİLİRLİK ANALİZLERİ

Mürekkep basım sektöründe kullanılan temel hammaddelerden birisidir. Genel olarak mürekkeplerin bileşenlerinde yüksek baskı kalitesi sergilemesi amacıyla petrokimyasal maddeler yer almaktadır. Her bir mürekkep baskı tekniğine ve baskı altı malzemesine göre farklı özelliklerde üretilir. Ofset baskı mürekkepleri geleneksel olarak kolofan reçine ve bitkisel yağlar içerse de genel olarak üretimleri sırasında mineral yağlar, sentetik reçineler, mum bileşenleri, pasta kurutucular ve dolgu maddeleri gibi kimyasal bileşenlerle formülize edilirler. Özellikle ofset baskı mürekkebi bileşeninde yer alan mineral yağlar ve sentetik reçineler baskı esnasında mürekkepten ve sonrasında baskı altı malzemesi yüzeyinden çevreye salınan petrokimyasal maddelerdir. Bu petrokimyasal maddeler solunum, gıda ambalajlarında migrasyon sonucu beslenme gibi durumlarda insan sağlığına, havaya salınım ve atık hazne suları vb. durumlarda da çevre için zararlı olmaktadır.

Yapılan çalışmada, petrokimyasal maddeler yerine yenilenebilir ve atık bitkisel maddelerin kullanımıyla üretilen mürekkeplerin basılabilirlik analizleri yapılmıştır. Bu amaçla farklı bitkisel yağlar, atık yağ ve doğal reçine içeren ofset baskı mürekkepleri hazırlanmıştır. Mürekkeplerin üretiminde yenilenebilir kaynak olarak keten tohumu yağı, üzüm çekirdeği yağı, aspir yağı, nar çekirdeği yağı, susam yağı, erik çekirdeği yağı, çörekotu yağı çözücü göreviyle ve sahil çamı reçinesi bağlayıcı göreviyle yer almıştır. Atık bitkisel madde olarak atık ayçiçek yağı kullanılmıştır. Ayrıca mineral yağın yer aldığı bir mürekkep de üretilerek bitkisel yağlarla mineral yağın karşılaştırılması yapılmış ve mineral yağın sahil çamı reçinesiyle etkileşimi incelenmiştir.

Mürekkeplerin basılabilirlik analizleri optik ve reolojik analizler olmak üzere iki grupta yapılmıştır. Optik analizlerde; renk, densite ve parlaklık testleri uygulanmıştır. Reolojik analizlerde; viskozite, sürtünme direnci, yapışkanlık, akış (flow), yerleşme (setting),

öğütme (grinding) ve su emiciliği (emulsification by lithotronic) testleri yapılmıştır. Optik ve reolojik analizlerin sonuçlarında mürekkeplerin baskıya uygunluğu ve kağıt topografyasıyla uyumlulukları tespit edilmiş ve öneriler verilmiştir.

ABSTRACT

ENVIRONMENTALLY FRIENDLY INK PRODUCTION WITH RENEWABLE AND WASTE VEGETABLE MATERIALS AND PRINTABILITY ANALYSIS

Ink is a basic raw material used in printing sector. Components of inks generally include petrochemical materials to exhibit a high quality of printing. Every type of ink is manufactured with different properties depending on printing techniques and printing substrates. Offset printing inks conventionally contain resin and vegetable oils. However, they are generally formulated with chemical components such as mineral oils, synthetic resins, wax components, cake dryers and fillers during their production. Mineral oils and synthetic resins which are among the component of offset printing ink, are petrochemical substances that are released from the ink during printing and then from the surface of the substrate. These petrochemicals are harmful to human health in cases such as respiration, nutrition as a result of migration in food packaging, and to the environment in such cases as release to air and waste reservoir waters, etc.

In the study conducted, printability analyses of the inks produced using renewable and waste vegetable materials in place of petrochemicals were made. Offset printing inks containing different vegetable oils, waste oil and natural resins were prepared. When manufacturing inks, linseed oil, grape seed oil, safflower oil, pomegranate seed oil, sesame oil, plum seed oil, black cumin oil were used as a solvent and maritime pine resin acted as a binder. Waste sunflower oil was used as waste vegetable material. In addition, an ink in which mineral oil was contained was produced, and vegetable oils were compared with mineral oils, and the interaction of mineral oils with maritime pine resin was analyzed.

Printability analyses of the inks were conducted in two groups, optical and rheological analyses. In optical analyses, color, density, and luminescence tests were applied. In rheological analyses, viscosity, friction resistance, stickiness, flow, settling, grinding and emulsification by lithotomic tests were carried out. According to the results of

optical and rheological analyses, the compatibility of inks for printing and with the paper topography were determined and the related suggestions were given.

YENİLİK BEYANI

Yapılan çalışmada basım sektöründe temel hammaddelerden birisi olan mürekkebin bileşeninde yer alan petrokimyasal maddelerin insan sağlığı ve çevreye verdiği zararların azaltılabilmesi amacıyla yenilenebilir ve atık bitkisel maddeler kullanılarak ofset baskı mürekkepleri üretilmiştir. Yapılan literatür taramalarında bu alanda yeterince çalışma yapılmadığı ve denemesi yapılmamış birçok yenilenebilir madde ve atık bitkisel madde olduğu görülmüştür. Bu doğrultuda yapılan bu çalışma; yenilenebilir ve atık bitkisel maddelerin ofset baskı mürekkebinde kullanılması, doğal bileşenli ofset baskı mürekkebi üretilmesi, denenmemiş bitkisel yağların mürekkep bileşenine dahil edilmesi, doğal reçinelerle bitkisel yağların mürekkep bileşenindeki verimliliği, atık bitkisel maddelerin mürekkep bileşenindeki etkilerinin bilinmesi, bu mürekkeplerin baskı sürecinde ve baskı kalitesindeki etkileri ile ilgili sonuçlar açısından orijinal bir çalışmadır.

Çalışma kapsamında üretilen ofset baskı mürekkeplerinin özellikle düşük migrasyon ve düşük uçucu organik bileşik içermesi gereken gıda ambalajlarının ve deri ile temas ederek alerjen etki gösteren özgün yayın işlerinin baskısında özellikle kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

İnsan sağlığı ve sürdürülebilir ekosistem açısından bitkisel yağların, doğal reçinelerin ve atık bitkisel yağların ofset baskı mürekkebi bileşeninde yer almasının petrokimyasal maddelerin neden olduğu zararları azaltabileceği ve Uluslararası Standardizasyon Örgütü (ISO)'nün belirlediği ofset baskı standartlarına uygun baskılar yapılabildiği tespit edilmiştir. Yenilenebilir ve atık bitkisel maddelerle mürekkep üretimiyle ilgili yapılan bu çalışma bu alanda yapılacak mesleki çalışmalara ve araştırmalara katkı sağlayacak ve kaynak olacaktır.

Kasım, 2021

Prof. Dr. Mehmet OKTAV

Pelin HAYTA

SEMBOLLER

C : Karbon

°C : Derece Celsius (Santigrat)

cm³ : Santimetre K p

°F : Derece Fahrenheit

g : Gram

gal : Galon

GU : Gloss Unit

H : Hidrojen

Hz : Hertz

kg : kilogram

KOH : Potasyum Hidroksit

lb : Pound

m² : Metrekare

meq : Miliekivalen

mg : Miligram

ml : Mililitre

mol : Moleküler Kütle

mPa.s : MiliPaskal Saniye

nNm : Nanonewton metre

Pa.s : Paskal Saniye

Rpm : Dakika Devir Sayısı

V : Volt

μm : Mikrometre

μrad : Mikroradyan

ΔE : Renk Farkı

KISALTMALAR

AAV	: Atık Ayçiçek Yağı
ANPA	: American Newspaper Publishers Association
ASTM	: American Society for Testing and Materials
AY	: Aspir Yağı
CIE	: The International Commission on Illumination
CY	: Çörekotu Yağı
DIN	: Deutsches Institut für Normung e. V.
ECY	: Erik Çekirdeği Yağı
IR	: Infrared
ISO	: International Organization for Standardization
KTY	: Keten Tohumu Yağı
L*a*b*	: L (lightness/parlaklık), a (yeşil-kırmızı eksen), b (mavi-sarı eksen)
MY	: Mineral Yağ
NCY	: Nar Çekirdeği Yağı
PTFE	: Politetrafloroetilen
SY	: Susam Yağı
TAG	: Trigliserit
UCY	: Üzüm Çekirdeği Yağı
UV	: Ultraviyole
VOC	: Volatile Organic Compound

ŞEKİL LİSTESİ

SAYFA

Şekil 2.1.	Ofset baskı sistemi	5
Şekil 2.2.	Tabaka ofset baskı kalıbı üzerindeki emülsiyon ve grenler	6
Şekil 2.3.	Organik pigment kimyasal yapı örneği, ftalosiyanın mavisi	8
Şekil 2.4.	Ofset baskı mürekkebine renk veren pigment partikülleri	9
Şekil 2.5.	CIE L*a*b* üç boyutlu renk evreni	16
Şekil 2.6.	Spektrofotometre çalışma prensibi	17
Şekil 2.7.	Densitometre ile renk yoğunluğunun (optik yoğunluk) ölçümü	21
Şekil 2.8.	Pürüzlü bir yüzeyin yansıma davranışı	22
Şekil 2.9.	Parlaklık ölçüm cihazının belirli ölçüm açılarında mürekkep parlaklık ölçümü	23
Şekil 2.10.	Siyah bir mürekkebin dinamik viskozitesi ve yoğunluğunun sıcaklıkla ilişkisine örnek	24
Şekil 2.11.	Viskozite ve yapışkanlığın sıcaklıkla ilişkisi	25
Şekil 2.12.	Tabakanın blanketten ayrılması (sürüklenme etkisi)	27
Şekil 2.13.	Heat-set kuruma sürecinde mürekkep filmi sertliğinin niteliksel gelişimi ve yerleşmesi	29
Şekil 2.14.	Baskı sistemlerine göre mürekkep kuruma yöntemleri	30
Şekil 2.15.	Nüfuz etme (penetrasyon) kuruma şekli	31
Şekil 2.16.	Buharlaştırma (evaporasyon) kuruma şekli	32
Şekil 2.17.	Oksidasyon-polimerizasyon kuruma şekli	33
Şekil 2.18.	Ultraviyole kuruma şekli	34

Şekil 2.19.	Infrared kuruma şekli	35
Şekil 2.20.	Mürekkep üretimi	35
Şekil 2.21.	Kızılleştirme sahası açılması işlemi ve işlemi bitmiş alan	43
Şekil 2.22.	Birinci yara ve reçine torbasının yara altına zımbalanması, Yaranın üzerine asit-pastanın uygulanması	43
Şekil 3.1.	Mürekkep üretiminde kullanılan bitkisel yağlar	55
Şekil 3.2.	Ayçiçek yağının genel kimyasal strüktürü	56
Şekil 3.3.	Mavi Pigment 15:3 (Pigment Blue 15:3), (a) iki boyutlu kimyasal strüktürü (b) üç boyutlu kimyasal strüktürü	59
Şekil 3.4.	Mavi Pigment 15:3 (Pigment Blue 15:3) toz halindeki görünümü	59
Şekil 3.5.	Sahil çamı (Pinus pinaster) reçinesinin farklı açılardan büyütülerek çekilmiş görüntüleri	60
Şekil 3.6.	IGT C1 test baskı cihazına ait görüntüler	61
Şekil 3.7.	Çalışmada kullanılan Leica DFC295 dijital mikroskoba ait görüntüler	65
Şekil 3.8.	Verniklerin elde edilmesi; (a) yağların istenilen sıcaklığa getirilmesi süreci, (b) vernik üretiminde kullanılacak reçineler, (c) reçine+yağ karışımı (vernik)	67
Şekil 3.9.	Hazırlanan verniklerin görüntüleri. a) Bitkisel yağ ve mineral yağ kullanılarak hazırlanan vernikler b) Atık ayçiçek yağı kullanılarak hazırlanan vernik	68
Şekil 3.10.	Test baskılara ait görüntüler	70
Şekil 4.1.	Bitkisel yağların ve mineral yağın $L^*a^*b^*$ ölçüm sonuçları	73
Şekil 4.2.	Bitkisel yağların ve mineral yağın ΔL değerleri	75
Şekil 4.3.	Bitkisel yağların ve mineral yağın Δa değerleri	76
Şekil 4.4.	Bitkisel yağların ve mineral yağın Δb değerleri	76
Şekil 4.5.	Atık ayçiçek yağı $L^*a^*b^*$ ölçüm sonuçları	77

Şekil 4.6.	Atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin farklı tür kağıtlar üzerindeki ΔL değerleri	78
Şekil 4.7.	Atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin farklı tür kağıtlar üzerindeki Δa değerleri	79
Şekil 4.8.	Atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin farklı tür kağıtlar üzerindeki Δb değerleri	79
Şekil 4.9.	Bitkisel yağların ve mineral yağın densite ölçüm sonuçları	80
Şekil 4.10.	Bitkisel yağlar ve mineral yağdan üretilen mürekkeplerin test baskılarının yüzey görüntüleri	81
Şekil 4.11.	Atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin densite ölçüm sonuçları ...	81
Şekil 4.12.	Atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin farklı tür kağıtlara yapılan test baskılarının yüzey görüntüleri	82
Şekil 4.13.	Bitkisel yağların ve mineral yağın ΔE değerleri	83
Şekil 4.14.	Atık ayçiçek yağının kağıt türlerine göre ΔE değerleri	84
Şekil 4.15.	Bitkisel yağlar ve mineral yağdan üretilen mürekkeplerin baskı parlaklıkları	85
Şekil 4.16.	Atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin baskı parlaklık değerleri ..	86
Şekil 4.17.	Mürekkeplerin viskozite değerleri	88
Şekil 4.18.	Mürekkeplerin sürtünme direnci değerleri	89
Şekil 4.19.	Mürekkeplerin yapışkanlık ölçüm sonuçları	90
Şekil 4.20.	Mürekkeplerin akış (flow) sonuçları	92
Şekil 4.21.	Mürekkeplerin yerleşme (setting) ölçüm sonuçları	94
Şekil 4.22.	KTY mürekkebiyle yapılmış test baskıların yüzey ve ara yüzey görüntüsü	94

Şekil 4.23.	UCY mürekkebiyle yapılmış test baskıların yüzey ve ara yüzey görüntüsü	95
Şekil 4.24.	AY mürekkebiyle yapılmış test baskıların yüzey ve ara yüzey görüntüsü	96
Şekil 4.25.	SY mürekkebiyle yapılmış test baskıların yüzey ve ara yüzey görüntüsü	96
Şekil 4.26.	ECY mürekkebiyle yapılmış test baskılarının yüzey ve ara yüzey görüntüsü	97
Şekil 4.27.	CY mürekkebiyle yapılmış test baskıların yüzey ve ara yüzey görüntüsü	97
Şekil 4.28.	MY mürekkebiyle yapılmış test baskıların yüzey ve ara yüzey görüntüsü	98
Şekil 4.29.	Amerikan Bristol üzerine atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin test baskısı	99
Şekil 4.30.	Gazete kağıdı üzerine atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin test baskısı	100
Şekil 4.31.	I. hamur üzerine atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin test baskısı	101
Şekil 4.32.	Kitap kağıdı üzerine atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin test baskısı	101
Şekil 4.33.	Kroma karton üzerine atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin test baskısı	102
Şekil 4.34.	Mat kuşe üzerine atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin test baskısı	103
Şekil 4.35.	Parlak kuşe üzerine atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin test baskısı	104

Şekil 4.36.	Mürekkeplerin su emülsifiye test grafiğı	106
Şekil 5.1.	Yağların ve mürekkeplerin viskozite değeri	110

TABLO LİSTESİ

	SAYFA
Tablo 2.1. Mürekkeplerde kullanılan bazı çözücülerin özellikleri	13
Tablo 2.2. Wool Scale'ya göre mürekkeplerin ışıık haslığı derecesi	21
Tablo 2.3. Baskı tekniklerine göre viskozite değeri aralıkları	25
Tablo 2.4. Polietilen film malzeme için flekso baskı mürekkebi formülasyonu örneğı	36
Tablo 2.5. Mürekkeplerin kimyasal içerikleri	38
Tablo 2.6. Ofset baskı mürekkeplerinin örnek formülasyonları	38
Tablo 2.7. Reçine cinsine bağılı olarak kolofandaki başlıca reçine asitlerinin dağılımı	44
Tablo 2.8. Reçine cinsine bağılı olarak terebentinin bileşimi	44
Tablo 3.1. Keten tohumu yağıının teknik özellikleri	51
Tablo 3.2. Üzüm çekirdeğı yağıının teknik özellikleri	52
Tablo 3.3. Aspir yağıının teknik özellikleri	52
Tablo 3.4. Nar çekirdeğı yağıının teknik özellikleri	53
Tablo 3.5. Susam yağıının teknik özellikleri	53
Tablo 3.6. Erik çekirdeğı yağıının teknik özellikleri	54
Tablo 3.7. Çörekotu yağıının teknik özellikleri	54
Tablo 3.8. Ayçiçek yağıının teknik özellikleri	56
Tablo 3.9. Mineral yağıın teknik özellikleri	57
Tablo 3.10. Kağıtların teknik özellikleri	57

Tablo 3.11.	Mavi Pigment 15:3'ün teknik özellikleri	58
Tablo 3.12.	Sahil çamı (Pinus pinaster) reçinesinin kolofandaki reçine asit dağılımı ve terebentin bileşimi	60
Tablo 3.13.	Renk ve densite ölçüm cihazının teknik özellikleri	61
Tablo 3.14.	Parlaklık ölçüm cihazının teknik özellikleri	62
Tablo 3.15.	Yapışkanlık ölçüm cihazının teknik özellikleri	62
Tablo 3.16.	Viskozimetre ölçüm cihazının teknik özellikleri	63
Tablo 3.17.	Dijital mikroskobun teknik özellikleri	64
Tablo 3.18.	Sürtünme direnci test cihazının teknik özellikleri	65
Tablo 3.19.	Mürekkeplerin formülasyonları	69
Tablo 3.20.	Test baskılar üzerine aktarılan mürekkep miktarı	69
Tablo 3.21.	ISO 12647-2 ofset baskı renk, ΔE ve densite değerleri	71
Tablo 3.22.	Uluslararası kabul edilen parlaklık değerleri	71
Tablo 4.1.	Mürekkeplerin öğütme testi sonuçları	105
Tablo 4.2.	Mürekkeplerin su emiciliği testi sonuçları	107

1. GİRİŞ

1.1. Giriş

Mürekkep basım sektöründe kullanılan temel hammaddelerden birisidir. Mürekkep renkli bir pigmentin bir sıvı içindeki dispersiyonudur ve bir baskı altı malzemesi üzerinde görüntü meydana getirmek üzere formüllendirilir [1]. Bütün baskı mürekkepleri dört ana bileşenden oluşmaktadır; renklendirici, bağlayıcı, çözücü ve katkı maddeleri [2]. Renklendiriciler mürekkebe istenilen rengi, transparanlığı, örtücülüğü ve parlaklığı kazandırmak amacıyla mürekkep formülasyonunda pigment veya boyar madde olarak yer alırlar. Boyar maddeler, su veya solventte çözünürken pigmentler mürekkep içerisinde çözünmeden dağılan yapıdadırlar. Bağlayıcı maddeler; toz halinde bulunan pigment taneciklerini sıvı mürekkep içerisinde baskı materyaline aktararak ince bir mürekkep filmi oluştururlar. Bunun yanı sıra bağlayıcılar mürekkebin reolojik ve mekanik özelliklerinin belirlenmesi için kullanılırlar [2, 3]. Baskı mürekkebi içerisinde bağlayıcı olarak kullanılan reçineler mürekkebin sertlik, parlaklık, yapışkanlık ve esneklik özelliklerine katkıda bulunurlar [4]. Reçineler doğal ve sentetik olmak üzere iki tipte olurlar. Doğal reçineler bitkisel maddelerden elde edilirler. Reçine taşıyan bitkiler bilhassa *Apiaceae*, *Burseraceae*, *Cannabaceae*, *Coniferae*, *Convolvulaceae*, *Euphorbiaceae* ve *Leguminosae* familyalarında çoktur [5]. Bitkisel reçinelerin elde edilmesinde açık yara yöntemleri ve kapalı yara yöntemleri kullanılır [6]. Sentetik reçineler ise, nispeten küçük moleküller arasında yoğunlaşma veya ilave reaksiyonları içeren polimerizasyon ile hazırlanır [4,7]. Sentetik reçine esas olarak karbon, hidrojen ve az miktarda oksijen, nitrojen ve kükürt gibi atomların belirli kimyasal bağlarla bir araya gelmesinden oluşan kimyasal bir organik bileşiktir [8]. Çeşitli sentetik reçineler vardır; asetal reçineleri, amino reçineleri, kazein reçineleri, epoksi reçineleri, emülsiyon polimerleri, hidrokarbon reçineleri, poliamid reçineleri, polyester kauçuk reçineleri vb. ve her birinin polimer reaksiyonunda yer alan monomerler farklıdır [9]. Örneğin; Modifikasyon ürünleri olan amino reçineleri, fenolik reçineler, nitroselüloz, poliüretan, epoksi reçineleri, vinil monomerleri ile uygunluk sağlayarak performansları yüksek ürünler oluştururlar [10]. Fakat sentetik reçinelerin kullanımı tahriş edici ve alerjik kontakt dermatite neden olabildikleri için mesleki dermatolojik bir tehlike yaratmakta ve sağlık açısından risk oluşturmaktadır

[11].

Çözücüler bağlayıcı maddeyi mürekkep içerisinde çözerek mürekkebin viskozitesini ayarlarlar. Çözücüler su, solvent ve yağ bazlı olarak üç farklı türde mürekkep bileşiminde bulunmaktadır. Çözücüsü solvent ve mineral yağ olan mürekkepler uçucu organik bileşikler içerir. Mürekkeplerin bileşiminde yer alan uçucu organik bileşikler belirli dozların üzerinde maruz kalındığında insan sağlığı ve çevre için zararlı olmaktadır [12.]. Katkı maddeleri ise mürekkebin çeşidine bağlı olarak kuruma, akış hareketi ve aşınma direnci gibi özellikler kazandırması amacıyla mürekkebe eklenirler [13].

Gelişen baskı teknikleri ve mürekkep üretim teknolojileri günümüzde mürekkeplerin baskı tekniklerine bağlı olarak farklı yapıda ve özellikte üretilmesini gerektirmektedir. Temel baskı tekniklerine göre baskı mürekkepleri; ofset baskı mürekkepleri, flekso baskı mürekkepleri, serigrafi baskı mürekkepleri, tıfdruk baskı mürekkepleri ve tipo baskı mürekkepleri olarak üretilirler. Mürekkep imalatında temel bileşenlerin formüle edilmesinin yanı sıra üretime dahil olan her bileşen mürekkebin yapısında fiziksel ve kimyasal değişime, dolayısıyla baskıdan istenilen özelliklerin de değişimine neden olur. Üretim esnasında mürekkebin bileşenlerinin değişimi kuruma, renk, akma, yapışma özellikleri, ısı, ışık, su ve diğer çevresel faktörler nedeniyle bozulmaya karşı direnç gibi özelliklerini etkiler.

Baskı mürekkeplerinin üretimi geleneksel olarak; kolofan reçine, bitkisel yağlar gibi yenilenebilir kaynakları içermektedir. Mürekkep sistemi içerisinde kullanılan en önemli bitkisel yağlar; keten tohumu yağı, çin yağı, hint yağı, soya yağı, ayçiçek yağı, odun yağı, yabani safran yağıdır [14]. Buna rağmen bu tür mürekkeplerin çoğunda petrokimyasal maddeler bulunmaktadır ki bu da önemli ölçüde olumsuz çevresel etkiye sahiptir [2]. Özellikle ofset baskı mürekkebi bileşeninde yer alan mineral yağlar petrokimyasal ürünlerin başında gelmektedir. Mineral yağ, birkaç hidrokarbon molekülünün karmaşık bir karışımıdır ve kimyasal formülü alkenler (parafin), siklik alkenler (naften) ve aromatiklerden oluşur [15]. Mineral yağlar düşük bozunabilirlik göstermektedir ve sağlığa zararlı etkileri vardır. Bu nedenle çevresel yan etkileri azaltmak için bu yağların bozunabilirliğinin kontrol edilmesi

gereklidir [16]. Ayrıca mürekkeplerde yer alan petrokimyasal maddelere çalışan ve kullanıcıların solunum, sindirim ve deriden emilim yollarıyla maruz kalması meslek hastalıklarına ve sağlık sorunlarına yol açabilmektedir. Mürekkebin yapısında bulunan özellikle uçucu organik bileşikler (VOC Volatile Organic Compound) çevreye ve insan sağlığına zarar vermektedir. Mürekkeplerdeki petrol bazlı çözücüler yerine yenilenebilir kaynaklardan çevre dostu bitkisel yağ ve esterlerin kullanımı VOC oluşumunu azaltılacaktır. Viskozitesi petrol bazlı çözücülerinkine benzer ve reçine seyreltme gücü ayarlanabilen bitkisel esterlerin kullanımı mevcut baskı mürekkepleri kaynaklı sağlık ve çevre sorunlarının çözümüne katkı sağlayabilir. Son yıllarda, bitkisel yağların mürekkep üretiminde hammadde olarak kullanılması konusunda da giderek artan bir eğilim olduğu görülmektedir.

1.2. Amaç

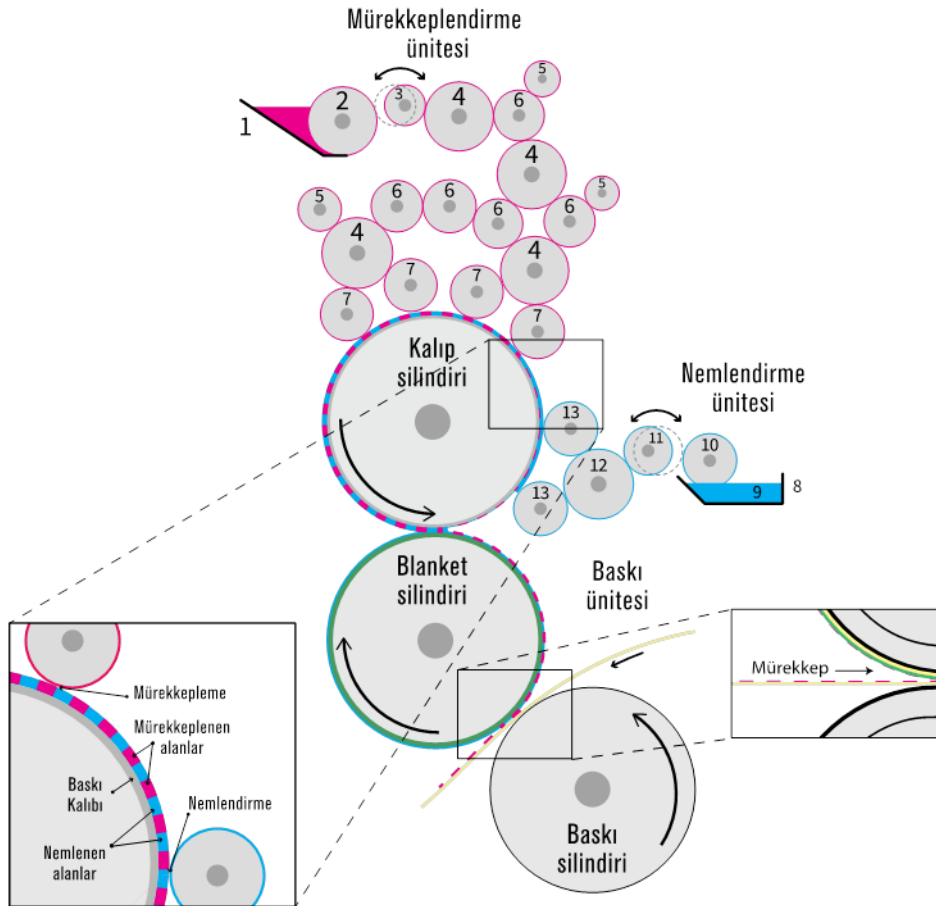
Matbaa mürekkeplerinde yüksek renk şiddeti, yüzeysel parlaklık, yüksek adezyon, iyi transfer ve baskı stabilitesi, laminasyona uygunluk gibi görsel ve fiziksel özellikler aranır [14]. Bu özellikler her bir baskı tekniğine göre farklı tür mürekkepler üretilerek elde edilir. Üretimde istenilen özelliklerin kazandırılabilmesi amacıyla mürekkeplerin bileşeninde mineral yağlar, sentetik reçineler, katkı maddeleri, solvent gibi zararlı petrokimyasallar kullanılmaktadır. Özellikle baskı işlemi sırasında petrokimyasal maddeler kaynaklı uçucu organik bileşikler (VOC) ortaya çıkmaktadır. Uluslararası kaynaklarda VOC'ların çevre ve insan sağlığını olumsuz yönde etkilediğini, zarar verdiğini ve tehlikeli maddeler olduğunu gösteren çalışmalar bulunmaktadır. Bu doğrultuda mürekkeplerdeki petrokimyasal maddelerin zararlarını ortadan kaldırabilmek amacıyla geçmişten günümüze yapılan çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmaların ilki Amerikan Gazete Yayıncıları Birliği'nin 1970'li yıllarda "gilsonit" ve yüksek yağlı yağ asitlerinin karbon karası pigmenti ile bir karışımını içeren bir dizi mürekkep formülasyonunun geliştirilmesi olmuştur. Fakat geliştirilen formülasyonda yüksek yağ maliyeti, "gilsonit" in neden olduğu ekipman temizliği zorluğu gibi nedenlerle mürekkep endüstrisi tarafından kabul görmemiş ve petrokimyasal maddelerin kullanımı devam etti. Petrokimyasal maddelerin insan ve çevre üzerindeki toksik, kanserojen etkilerinin belirlenmesi alternatif kaynakların araştırılmasındaki gerekliliği ortaya koymuştur. Bu çalışmada

basım sektöründeki bu sorunların ele alınması ve çözümlerlerin geliştirilmesi kapsamında çevreci mürekkep üretilmesi hedeflenmiştir. Bu doğrultuda ofset baskıda kullanılabilmesi amacıyla yenilenebilir ve bitkisel atık maddelerin kullanımıyla ofset baskı mürekkepleri geliştirilmiştir. Bu mürekkeplerin basılabilirlik analizleri için test baskıları yapılmıştır. Mürekkepler ve yapılan test baskılar üzerinde; viskozite, yapışkanlık, kuruma, sürtünme dayanımı, rengi, parlaklığı ve yoğunluğu vb. özellikler incelenerek mürekkeplerin baskıya uygunluğu belirlenmiştir. Çalışmada yenilenebilir kaynakların ve bitkisel esaslı atık maddelerin mürekkep bileşeninde kullanılması sağlanarak katma değeri yüksek ürünlere çevrilmesi, ekonomik ve ekolojik katkı sağlaması amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

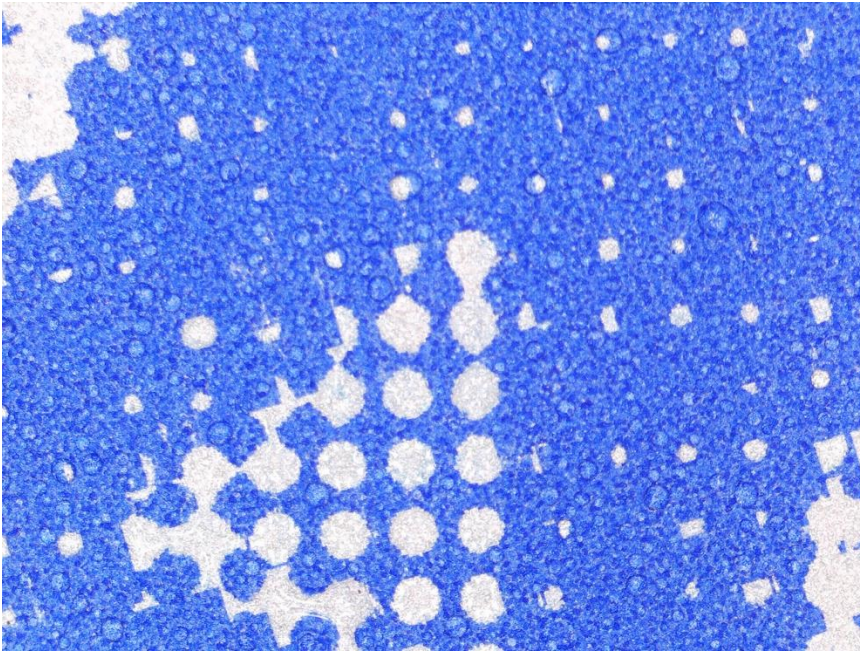
2.1. Ofset Baskı Tekniği

Ofset baskı sistemi, kalıp yüzeyde yer alan görüntülü ve görüntüsüz alanların yükseklik farkına göre düz baskı sistemi olarak da adlandırılmaktadır. Ofset baskı kalıplarında ihmal edilebilecek değerde bir emülsiyon yüksekliği söz konusu olduğundan mürekkep taşıması ve taşımaması gereken kısımlar kalıp yüzeyinde aynı seviyededir [14]. Kalıp yüzeyinde görüntüyü verecek mürekkepli alanlar hidrofilik yapıda iken görüntüsüz alanlar hidrofobik yapıdadır [13]. Ofset baskı sisteminde yağın suyu itmesi prensibinden yararlanarak kalıptaki görüntü kalıp yüzeyinden önce blankete, blanketten baskı silindiri yardımıyla baskı altı malzemesi yüzeyine aktarılmaktadır (Şekil 2.1.).



Şekil 2.1. Ofset baskı sistemi [17].

Baskı sırasında baskı kalıbı ilk olarak nemlendirme merdanelerine temas ederek pozlandırılmış kalıp yüzeyindeki görüntüsüz alanların nemlenmesi sağlanır. Görüntülü alanlar ise emülsiyon sayesinde suyu kabul etmez ve kalıp mürekkep merdanelerine temas ettiğinde yalnızca görüntülü alanlarda mürekkep tutunur. Ofset baskı sistemi suyun yağı itmesi mantığına dayanır. Mürekkep yağ bazlıdır ve nemlendirme merdaneleri yardımıyla kalıp yüzeyinde suyla nemlenen alanlar mürekkeple temas ettiğinde mürekkebi kabul etmezler. Böylelikle kalıp yüzeyinde görüntülü ve görüntüsüz alanlar birbirinden ayrılmış olur.



Şekil 2.2. Tabaka ofset baskı kalıbı üzerindeki emülsiyon ve grenler

Tabaka ofset baskı sisteminin yanı sıra web ofset baskı ve metal ofset baskı tekniği ofset baskı sistemi içerisinde yer almaktadır.

Web ofset baskı sisteminde tabaka ofset baskı sisteminden farklı olarak bobin halindeki kağıt üzerine baskı yapılmaktadır. Genel olarak gazete, dergi, kitap gibi yüksek tirajlı işlerin baskısında web ofset sistemi tercih edilmektedir [18]. Temel olarak tabaka ofset baskı sisteminde olduğu gibi kalıp silindirleri, blanket silindirleri, nemlendirme ünitesi ve mürekkepleme sistemleri aynıdır. Web ofset baskı makinaları silindir sistemine göre üç farklı türdedir [19];

- Blanketten-blankete web ofset baskı makinaları
- Ortak baskı silindirli web ofset baskı makinaları
- Direkt hat web ofset baskı makinaları.

Metal ofset baskı sisteminde ise metal malzeme üzerine baskı işlemi yapan ve konvansiyonel tabaka ofset baskı sistemiyle aynı prensipte çalışır. Metal ofset baskı sisteminde baskı altı malzemesi olarak kullanılan metal emiciliği az bir yüzeye sahiptir. Bu durum baskı esnasında mürekkebin baskı altı malzemesi tarafından kabulünü zorlaştırır. Daha çok metal ambalajların baskısında kullanılan ofset baskı tekniğidir.

2.2. Mürekkep Ana Hammaddeleri

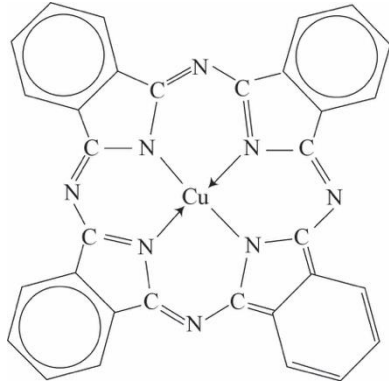
2.2.1. Renklendiriciler

Mürekkeplerin görsel özellikleri olan rengi, transparanlığı, örtücülüğü ve parlaklığı renklendiricilerin özelliği ile belirlenir. Mürekkeplere renk veren ve çözünürlüklerine göre değerlendirilen renklendiriciler; pigmentler ve boyarmaddeler olarak ikiye ayrılırlar [14]. Pigmentler, küçük partikül büyüklüğüne sahip, organik veya inorganik yapıda olan kimyasallardır [20]. Pigmentler çözücüde çözünmeyen toz halindeki dağılan katı maddelerdir [21]. Optimum parçacık boyutu ve dağılımına sahip multimoleküler kristal yapılarıdaki pigmentler söz konusu olduğunda, çözünmezlik önemli bir özelliktir [22]. Bir pigment, renklendirme işlemi boyunca kristal veya partikül yapısını korur. Pigmentler doğal (bitki veya hayvan kökenli) veya sentetik olabilir ve hem organik hem de inorganik sınıflara aittir [23].

Sentetik organik pigmentler günümüz mürekkebinde en çok kullanılan pigmentlerdir [14,23]. Ofset, flekso, tıfdruck, serigrafi ve diğer baskı sistemlerinde kullanılan mürekkeplerin yapısında organik pigmentler hammadde olarak yer almaktadır. Partikül veya kristal şekli, partikül veya kristallerdeki moleküler düzenleme, partikül boyutu ve dağılımı gibi bazı faktörler, yüzey karakteri ve pigmentler ile ortamın etkileşimi organik pigmentlerin kimyasal yapısını ve fiziksel özelliklerini belirler [24]. Organik pigmentler düşük yüzey enerjisine sahiptir ve polar ortamda ıslanabilirlikleri düşüktür [25]. Matbaa alanında geliştirilmiş performansa sahip pigmentler mürekkebin ışık haslığı, renklendirme gücü gibi nihai

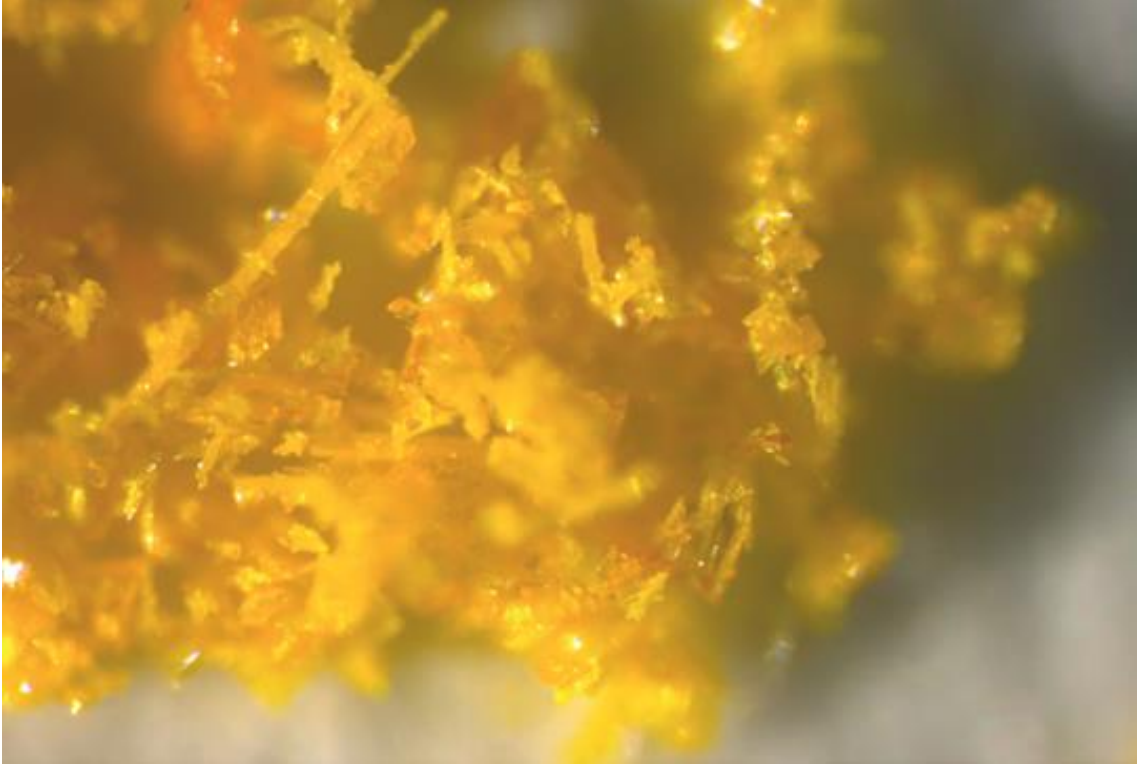
özelliklerini belirler. Bu nedenle organik pigmentlerin fiziksel özellikleri ile dispersiyonlarının reolojik davranışı arasındaki ilişkilerin anlaşılması önemlidir [26].

Organik pigmentlerin farklı kimyasal yapıda türleri bulunmaktadır. Bu türlerin her biri farklı kimyasal bağlar oluşturarak pigmentin özelliklerini belirlerler. Organik pigmentlere azo pigmentleri ve ftalosiyanın pigmentleri örnek verilebilir.



Şekil 2.3. Organik pigment kimyasal yapı örneği, Ftalosiyanın mavisi [27]

Bitkilerin yeşil yapraklarında, hayvanların görsel organı, derisi, başı, saçları ve kanında doğal pigmentler oluşur [23]. Doğal pigmentlerin sentetik üretimleri de günümüzde mevcuttur [14,23].



Şekil 2.4. Ofset baskı mürekkebine renk veren pigment partikülleri

İnorganik bir pigment, çözücüler ve bağlayıcılar içinde pratik olarak çözünmeyen renklendiricilerdir [28]. İnorganik pigmentler çeşitli uygulamalarda boyaları, reçineleri, polimerleri ve seramik karoları renklendirmek için kullanılır [29].

İnorganik pigmentler bitkiler ve hayvanlardan elde edilen en eski renklendiricilerdir [30]. İnorganik pigmentler genellikle saf kimyasal bileşikler değildir ve çoğu “çöktürme” ile oluşturulur [1]. Karmaşık yapıdaki bu pigmentlerin formülasyonları dikkatli bir şekilde hazırlanarak kontrol edilmelidir. İnorganik pigmentlere titanyum dioksit, demir mavisi, manyetik siyah örnek verilebilir. Demir mavisi (demir ferrosiyanür çökeltisi) inorganik pigment çökelti örneği olarak reaksiyon (1) ile gösterilmiştir [27];



Reaksiyon (1)

Boyarmaddeler genellikle organik bileşikler olup, boyanacak maddeler ile kimyasal veya fizikokimyasal etkileşime girerek cisimleri renklendirirler [31]. Pigmentlerden farklı olarak boyarmaddeler su ve organik çözücülerde çözünürler. Mürekkep sistemi içerisinde çözünmüş halde bulunan boyarmaddeler genellikle akışkan yapıdaki flekso, tıfdruk, serigrafi baskı mürekkeplerinde kullanılırlar [14,32].

2.2.2. Bağlayıcılar

Bağlayıcılar; mürekkep bileşeninde toz halinde bulunan pigmentleri sıvı hale geçirerek taşır, baskı makinesi üzerindeki mürekkebin akışını kontrol eder ve kuruduktan sonra pigmenti baskı altı malzemesine bağlar [1,14]. Bağlayıcı içerisinde ince bir şekilde dağılan pigment partikülleri bağlayıcı kabuk ile çevrelenir. Kabuk, ince bir şekilde dağılmış partiküllerin topaklanmasını ve birikmesini önler [13]. Ayrıca mürekkebin baskı altı malzemesine transfer edildikten sonra kuruma durumunda bağlayıcı etkilidir. Kurumanın yanı sıra mürekkebin parlaklık, sürtünme direnci, viskozite, akış kabiliyeti, adezyon gibi optik ve reolojik özelliklerini bağlayıcılar belirler. Bağlayıcılar doğal ve sentetik olarak ikiye ayrılır [33]. Doğal ve sentetik bağlayıcıları reçineler oluşturur. Reçineler yapışkan, sıvı, organik maddelerdir ve genellikle hava ile kırılğan ve amorf katılar üzerine sertleşirler [34]. Doğal ve sentetik olarak iki yapıda reçine vardır. Doğal reçineler genel olarak iğne yapraklı çam türlerinden elde edilir. Sentetik reçineler farklı kimyasal işlemler sonucu elde edilen reçinelerdir. Mürekkeplerin türüne göre (su, solvent ve yağ bazlı) farklı tür reçineler bağlayıcı olarak mürekkepte yer alırlar. En sık kullanılan reçine türleri aşağıdaki gibidir [35];

- **Akrilikler (Acrylics):** Akrilik reçineler, akrilik asit ve metakrilik asitten elde edilir. Yüksek molekül ağırlığına sahip polimerlerden oluşan bu malzemelerin tane boyu yaklaşık 0.1-1 mikrondur. Sulu akrilik dispersiyonlar oksitlenmeye,

kırılmalığa neden olabilen katkılara sahiptir ve çözelti halinde uygulananlar kadar yaşlanmaya dirençli değildir. Viskozitesi yüksek olan bu malzemelerin iyi nüfuz etmesi için suyla seyreltilmesi gerekmektedir [36].

- **Kauçuk reçineler (Rubber resins):** Baskı mürekkeplerinin üretiminde iki tür kauçuk reçinesi kullanılır: klorlu kauçuk ve siklize kauçuk. Klorlu kauçuk, bir solüsyon veya bir doğal kauçuk emülsiyonunun klorlanmasıyla üretilir. Siklize kauçuk, doygunluk derecesini azaltmak için doğal kauçuğun bir asit katalizör ile işlenmesiyle üretilir [35].
- **Fenolikler (Phenolics):** Bunlar, parasüstitüe edilmiş bir fenolün (benzyl alcohol) bir alkalın katalizör varlığında sulu formaldehit ile ısıtılmasıyla üretilir. Nihai reçinenin özellikleri, kullanılan fenole, katalizör tipine, bileşenlerin molar oranına ve reaktör koşullarına bağılıdır [35].
- **Polivinilbutiral (Polyvinylbutyral):** Bu sentetik organik polimer, polivinil alkolün bütiraldehit ile reaksiyonu yoluyla ticari olarak üretilen merkezi reçineler ailesinin bir üyesidir [37]. Polivinilbutiral genellikle güçlü bağlanma, yüksek çekme kuvveti, darbe dayanımı, esneklik özelliklerine sahiptir ve solvent bazlı mürekkeplerde bağlayıcı olarak kullanımı uygundur (flekso baskı mürekkepleri gibi) [37,38].
- **Poliamidler (Polyamides):** Amid grubu içeren, molekül ağırlığı yüksek linear polimerlerdir. Yağ, alkali ve asitlere dayanıklıdırlar [20]. Poliamid reçineler alkolde çözünabilirler. Bu reçineler polietilen, folyo ve diğer filmlere mükemmel yapışma özelliği gösteren flekso ve tıfdruk baskı mürekkeplerinin yapımında kullanılırlar [1].
- **Hidrokarbonlar:** Hidrokarbon reçineler; petrol distilatları, terebentin fraksiyonları, kömür katranı fraksiyonları, saf olefinik monomerlerin bir kısmı ve kağıt endüstrisi yan ürünlerinden elde edilen düşük molekül ağırlıklı, termoplastik polimerler olarak tanımlanabilir. Hidrokarbon reçineler düşük mukavemet ve esneklikleri nedeniyle, nadiren tek başlarına, daha çok kuruyan yağlarla, kauçuk ve diğer film oluştıurucu maddelerle modifiye edilmek suretiyle kullanılır [39]. Hidrokarbon reçineler alifatik, aromatik veya bunların karışımları olan petrol bazlı hammaddelerden yapılır [40].

- **Epoksi reçineler:** Epoksiler, epoksi gruplarının kendi aralarında homopolimerizasyonu veya anhidrid, amin, novalak gibi maddelerle reaksiyona girmesi sonucunda elde edilirler. En yaygın epoksi reçineleri alkali katalizör eşliğinde epikloroanhidrin ile bisfenol-A'nın reaksiyonu ile elde edilir [41]. Keton, ester ve alkollerde çözünen epoksi reçineleri, çeşitli poliamit, fenolik ve vinil reçineleriyle uyumludur [1]. Epoksi reçineler; yüksek mukavemet, iyi ısıl kararlılık, pürüzsüz bir yüzey oluşturma ve mükemmel yapışma kabiliyeti gösterirler [42]. Metal ofset mürekkepleri, vernikler ve özel trikromi serigrafi mürekkeplerinde kuruyan ve kurumayan yağ asidi bazlı epoksi esterleri kullanılır [1].
- **Doğal reçineler:** Doğada genel olarak çamgiller familyalarının farklı türlerinin reçineleridir. Kızılçam (*Pinus brutia Ten.*), Sahil çamı (*Pinus pinaster*) gibi çam türlerinden asit-pasta, ekstrakt vb. yöntemlerle ağaç ve çam yapısı korunarak elde edilirler.

Yağ bazlı mürekkeplerde hidrokarbon ve fenolik reçineler, su bazlı mürekkeplerde stirenakrilikler, solüsyonakrilikler, emülsiyonakrilikler ve solvent bazlı mürekkeplerde nitroselüloz, poliamid, polivinilbutiral gibi bağlayıcılar kullanılır [14,39,43].

2.2.3. Çözücüler

Bağlayıcı maddeyi çözen her türlü sıvı (su, solvent, yağ) çözücüdür. Çözücüler pigmentleri molekül yapılarını bozmadan homojen olarak dağıtırken, boyar maddelerde çözücü etki gösterirler [14,44]. Çözücüler baskı tekniğine ve mürekkepten beklenen özelliklere (kuruma, viskozite gibi) bağlı olarak farklı türlerde ve farklı oranlarda mürekkep bileşeninde yer alırlar. Genel olarak mürekkep yapımında aromatik ve alifatik hidrokarbonlar, alkoller (etil ve metil alkol, isopropanol, dietoksi prapanol, glikol, gliserin), ketonlar (aseton, metilisobutylketon, metiletilketon), esterler (etil asetat, n-butil asetat, n-propil asetat, isopropil asetat, propilen glikol mono etil eter asetat, propilen glikol mono metil eter asetat) ve mineral yağlar çözücü olarak kullanılır [45].

Tablo 2.1. Mürekkeplerde kullanılan bazı çözücülerin özellikleri [1].

Çözücü	Yoğunluk (g/mL 20°C)	Özgül Ağırlık (lb./gal.)	Kaynama Noktası		Parlama Noktası	
			°F	°C	°F	°C
Etil asetat	0.901	7.52	171	77	24	-4
İsopropil asetat	0.872	7.27	192	89	35	1
n-Butil asetat	0.882	7.36	259	126	76	24
Etil alkol	0.789	6.58	172	78	54	12
İsopropil alkol (anh)	0.786	6.55	180	82	53	12
İsopropil alkol (%91)	0.818	6.84	176	80	61	16
Metil etil keton	0.805	6.71	176	80	16	-10
Metil isobutil keton	0.798	6.65	243	117	60	15

En bilindik çözücü sudur ve matbaa mürekkeplerinde kullanılır. [27]. Günümüzde su çözücü olarak bazı flekso ve tıfdruk baskı mürekkeplerinde kullanılabilmektedir [1,45]. Solventler baskı tekniklerine göre farklı türlerde tek başına veya birden çok türüyle mürekkep bileşeninde yer alırlar. Tıfdruk ve flekso baskı mürekkeplerinde solventler yer almaktadır. Tıfdruk baskı mürekkeplerinde etanol, etil asetat, etil glikol gibi tüm solventler kullanılırken flekso baskı mürekkeplerinde setil alkol, isopropil alkol ve kısmen etil glikol yer almaktadır [14]. Yağ çözücü olarak ofset baskı mürekkebinde bulunmaktadır. Genel olarak petrol türevi mineral yağlar ofset baskı mürekkebi içerisindeki bağlayıcıyı çözmek ve mürekkebin viskozite, yapışkanlık gibi reolojik özelliklerini belirlemek amacıyla kullanılırlar. Mineral yağlar alifatik, aromatik ve alifatik - aromatikler olarak üç sınıfa ayrılır. Alifatik mineral yağlar yapısına göre parafinik ve naftenik olarak iki şekildedir. Aromatik mineral yağların esasını bir benzen halkası teşkil eder. Aromatik ve alifatik yapıda olanlar hem doymuş hem de doymamış hidrokarbon molekülleri ihtiva ederler [46]. Mürekkepte ağırlıklı olarak naftenik ve parafinik özellikte olan mineral yağlar kullanılır [14]. Mineral yağların yanı sıra ofset baskı mürekkebi formülasyonunda genel olarak soya yağı, palm yağı, keten tohumu yağı mineral yağlarla birlikte yer almaktadır.

2.2.4. Katkı maddeleri

Katkı maddeleri mürekkep bileşeninde; mürekkebe istenilen reolojik, optik ve spesifik özellikleri kazandırmak amacıyla farklı oranlar ve türlerde kullanılır. Mürekkep bileşeninde katkı maddelerinin renklendirici, bağlayıcı ve çözücü maddelerine göre oranı düşüktür. Fakat ticari üretimlerde mürekkeplerin istenilen yapıya getirilebilmesi için bileşende etkili olmaktadır. Katkı maddeleri, özellikle kuruma, akış kabiliyeti ve aşınmayı etkilemek için mürekkebe eklenirler [13].

Plastikleştiriciler, kurutucular, dolgu maddeleri, köpük kırıcılar ve waxlar en önemli katkı maddeleridir [14,44,45]. Plastikleştiriciler; mürekkebi, daha esnek yapan ve de baskı altı malzemesine daha iyi yapışmasını sağlayan maddelerdir. Fosfatlar, sülfonamidler, klorlu maddeler, sitratlar, adipatlar, poliglikol türevleri, reçinatlar ve ftalatlar plasikleştiricilere verilebilecek örnek maddelerdir [1].

Kurutucular; baskı altı malzemesi üzerinde mürekkep filminin hızlı kurumasını sağlamak amacıyla kuruyan yağların ve bağlayıcı maddenin polimerizasyonuna az miktarda katılan kobalt, mangan ve kurşun toz maddeleridir [14,45].

Dolgu maddeleri mürekkebin reolojik özellikleri olan viskozite, yapışkanlık ve akışkanlık değerlerinin ayarlanabilmesi için kullanılan katı ve toz haldeki maddelerdir [14].

Köpük kırıcılar; su bazlı mürekkeplerde köpük oluşumunu önlemek amacıyla kullanılan; silikon modifikasyonu ile veya silikon modifikasyonu olmaksızın hidrokarbon sıvılarının, yüzey aktif maddelerin, metal sabunlarının, hidrofobik silika ve diğer maddelerin yüzey aktif karışımlarıdır [1,14].

Waxlar; baskı yüzeyinde elastiki yapıda bulunurlar ve kayganlık etkileri ile sürtünme direnci dayanımını arttıırırlar [14].

2.3. Mürekkeplerin Optik Özellikleri

Mürekkep optik özellikleri; mürekkebin baskıdan sonra baskı altı malzemesi üzerinde oluşturduğu filmin ışığı yansıtması sonucu oluşan renk, parlaklık gibi ölçüm değerleridir. Bu değerler mürekkebin fiziksel özelliklerinin ölçülebilen, matematiksel olarak tanımlanabilen yapısını ortaya koyar. Böylelikle mürekkepten istenilen optik özellikler analiz edilebilir.

2.3.1. Renk

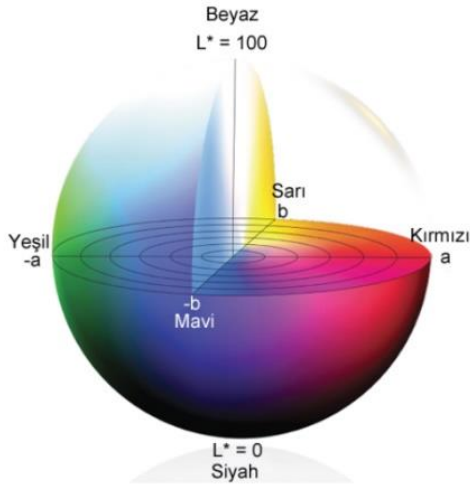
Renk mürekkebin en temel optik özelliğidir. Mürekkep rengi kütle tonu ve alt tonun bir kombinasyonudur. Baskı altı malzemesi üzerindeki mürekkebin rengi yansıtmasında veya aktarılmasında ışığın baskınlığına bağlı olmasından renk uyumunda kütle tonu ve alt tonun her ikisi de uyumludur. Eğer mürekkep filmi kalın ise kütle tonu baskındır; eğer mürekkep filmi ince ise alt ton baskındır. Bu iki ton ofset mürekkep filmlerinde, daha kalın olan tıfdruk ve serigrafi mürekkep filmlerinde olduğundan daha belirgindir [1]. Mürekkep renginin baskı altı malzemesi üzerinde istenilen değerlerde olup olmadığının tespiti için mürekkebin renk ölçümleri yapılmaktadır. Ölçümlerde $L^*a^*b^*$, ΔE , densite değerleri ölçülerek baskı altı malzemesi üzerinde sayısal olarak rengin doğruluğu tespit edilir. Bu ölçümler uygun renk ölçüm cihazıyla gerçekleştirilir.

2.3.1.1. $L^*a^*b^*$ ölçümü

1931 yılında Uluslararası Aydınlatma Komisyonu (CIE) tarafından insan gözüyle görülebilen tüm renkleri sayısal olarak tanımlamak amacıyla matematiksel bir model tasarladı. Bu model CIE XYZ renk evreni modelidir; rengin ölçümü ve spesifikasyonu için birkaç ardışık daha rafine kolorimetrik sistemin temeli olmuştur. CIE XYZ renk uzayı 1920'lerin sonlarında yapılan bir dizi deneyden türetilmiştir, deney sonuçları CIE XYZ renk uzayının türetildiği bir spesifikasyona birleştirilerek oluşturulmuştur [47]. Bu sistem rengi üç temel öğeyle açıklar; hue (ton), saturation (doygunluk) ve lightness (parlaklık) [48,49]. Hue; rengin adı, temel yapısıdır. Cisimden yansıyarak gözlemciye ulaşan en kuvvetli dalga boyudur. Doygunluk rengin şiddetini, parlaklık rengin geri yansıma oranı yani göze gelen ışık miktarıdır [49]. CIE XYZ'ye ek olarak, CIE LUV ($L^*u^*v^*$), CIE LAB ($L^*a^*b^*$) ve CIE LCH

($L^*C^*h^*$) sistemlerini içerir. CIE sistemleri tarafından karakterize edilen renk tanımları, açık, mutlak ve cihazdan bağımsızdır; yani, herhangi bir renk yakalama veya işleme cihazının özelliklerine veya yeteneklerine bağlı değildir [48].

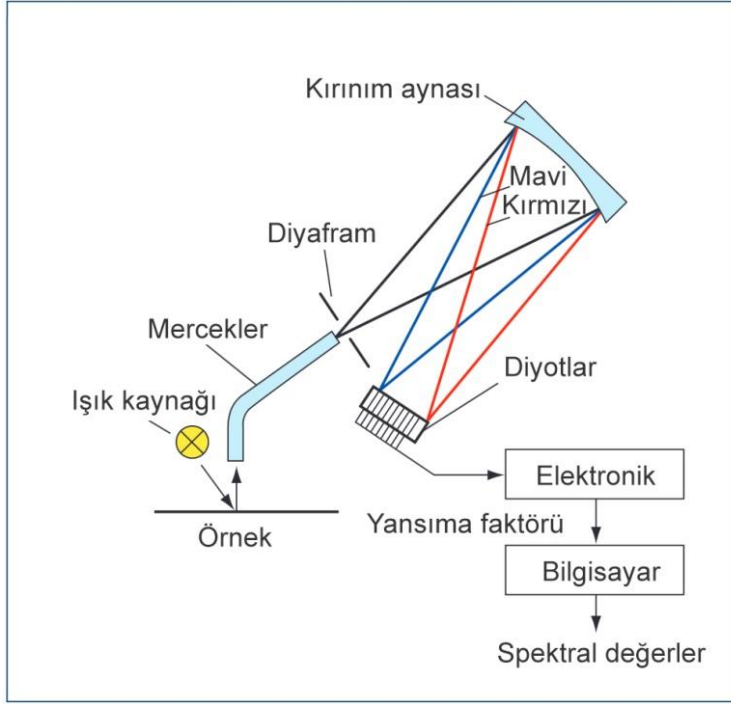
1976'da CIE rengi ölçmek ve iletmek için evrensel olarak kabul edilen kolorimetrik referans sistemi olan CIE LAB'ı geliştirmiştir. CIE $L^*a^*b^*$ renk modeli; sarı-mavi (b), yeşil-kırmızı (a) eksenlerinde rengin ton değerlerinin, lightness ekseninde 0'dan 100'e rengin parlaklık değerlerinin belirlenmesini sağlar. Lightness (parlaklık) 0 değerinde siyahı, 100 değerinde beyazı gösterir. a değerinde yeşil-kırmızı ekseninde 0'dan eksi değere ilerledikçe yeşillik artar, 0'dan artı değere ilerledikçe kırmızılık artar. b değerinde sarı-mavi ekseninde 0'dan eksi değere ilerledikçe sarılık artar, 0'dan artı değere ilerledikçe mavilik artar. CIE $L^*a^*b^*$ insan görsel sisteminin uzamsal duyarlılığını simüle edebilir. İşleme sonuçları, görüntüler üzerindeki uzamsal filtre işlemleriyle insan renk algısına iyi uyum sağlayabilir [50].



Şekil 2.5. CIE $L^*a^*b^*$ üç boyutlu renk evreni [49]

$L^*a^*b^*$ ölçümlerinde spektrofotometre renk ölçüm cihazıyla baskı altı malzemesi üzerinde rengin ölçümü yapılır. Basılı materyaller üzerinde (kağıt, karton, film malzeme vb.) ölçüm yapan spektrofotometreler 380 nm ile 730 nm arasında ölçüm yapmaktadır. Spektrofotometre renk ölçümünü aydınlatma kaynağından çıkan ışığın ölçülecek alana düşmesi ve geri yansımaları sonucunda ışığı spektral bölgelere bölerek ölçer. Ölçüm sonucunda L^* , a^* ve b^* değerleri ayrı ayrı sayısal olarak

görülür. Ölçüm sonuçları uluslararası standartlarla karşılaştırılarak rengin istenilen ton değerlerde olup olmadığı tespit edilir.



Şekil 2.6. Spektrofotometre çalışma prensibi [13].

2.3.1.2. ΔE renk farkı

ΔE renk farkı; rengin standart ton değeri ile baskı sonucunda oluşan ton değeri arasındaki farkı sayısal olarak gösterir. İnsan gözü bazı renk tonlarına diğerlerinden daha duyarlıdır bu da rengin doğruluğunu tespit etmek için sayısal ifadeler ihtiyacı ortaya koyar. İstenilen rengin tam olarak baskıda elde edilip edilmediğinin tespit edilebilmesi için standart değerlerle baskı sonucu değerleri ΔE formülüyle hesaplanarak belirlenir. CIE uluslararası renk farklılıklarını hesaplama formülünü ilk olarak 1976'da yayınlamıştır. ΔE_{ab} veya ΔE_{76} olarak adlandırılan bu formül, 1.0'lık bir fark veya ΔE 'yi insan gözü tarafından algılanabilen en küçük fark olarak kabul etti. Formül ISO 12647-2 gibi birçok ISO prosedüründe renk ayrımlarının, prova ve ticari baskıların üretiminde proses kontrolü için kullanılmıştır. Bir süre sonra formülün eksikliği olan renk çarkının bazı bölgelerinde insan gözünün küçük renk farklılıklarına daha duyarlı, diğerlerinde ise daha az hassas olduğunun dikkate alınmadığı fark edilmiştir [51]. Bu durum CIE'in 1994'te ΔE_{94} formülünü

geliştirmesine neden olmuştur. ΔE_{94} formülünün de renk uzayının mavi-mor bölgesinden biraz yoksun sonuç vermesiyle 2000 yılında ΔE_{2000} formülü geliştirilmiştir. ΔE_{2000} formülü; CIE 1976 $L^* a^* b^*$ renk farkı formülünün (ISO 11664-4:2008 (E)/CIE S 014-4/E:2007) bir uzantısıdır ve renk farkı algısına bağlı açıklık, kroma, renk tonu ve renk tonu etkileşimi varyasyon düzeltmeleri içerir [52]. ΔE renk farkı hesaplanırken formül (1) ile gösterilen ΔE_{2000} formülü kullanılır [51];

$$\Delta E^*_{00} = \sqrt{\left(\frac{\Delta L'}{k_L S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C'}{k_C S_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H'}{k_H S_H}\right)^2 + R_T \left(\frac{\Delta C'}{k_C S_C}\right) \left(\frac{\Delta H'}{k_H S_H}\right)} \quad (1)$$

SL; Parlaklık telafisi (SL; Compensation for lightness)

SC; Kroma telafisi (SC; Compensation for chroma)

SH; Renk telafisi (SH; Compensation for hue)

Formülün açılımı [53,54];

$$\overline{L'} = (L_1 + L_2)/2,$$

$$\Delta L' = L_2 - L_1,$$

$$C_1 = \sqrt{a_1^2 + b_1^2}$$

$$C_2 = \sqrt{a_2^2 + b_2^2}$$

$$\overline{C} = (C_1 + C_2)/2,$$

$$G = \left(1 - \sqrt{\frac{\overline{C}^7}{\overline{C}^7 + 25^7}}\right)/2,$$

$$a'_1 = a_1(1+G),$$

$$a'_2 = a_2(1+G),$$

$$C'_1 = \sqrt{a'^2_1 + b^2_1}$$

$$C'_2 = \sqrt{a'^2_2 + b^2_2}$$

$$\overline{C'} = (C'_1 + C'_2)/2,$$

$$\Delta C' = C'_2 - C'_1,$$

$$\Delta H' = 2\sqrt{C'_1 C'_2} \sin(\Delta h'/2),$$

$$S_L = 1 + \frac{0.015(\overline{L'} - 50)^2}{\sqrt{20 + (\overline{L'} - 50)^2}},$$

$$S_C = 1 + 0.045\overline{C'}$$

$$S_H = 1 + 0.015\overline{C'} T,$$

$$\Delta\theta = 30 \exp\left\{-\left(\frac{\overline{H}^1 - 275^\circ}{25}\right)\right\},$$

$$R_C = \sqrt{\frac{\overline{C^7}}{\overline{C^7} + 25^7}},$$

$$R_T = -2R_C \sin(2\Delta\theta),$$

$$K_L = 1 - \text{varsayılan (default)},$$

$$K_C = 1 - \text{varsayılan (default)},$$

$$K_H = 1 - \text{varsayılan (default)} \text{ şeklindedir.}$$

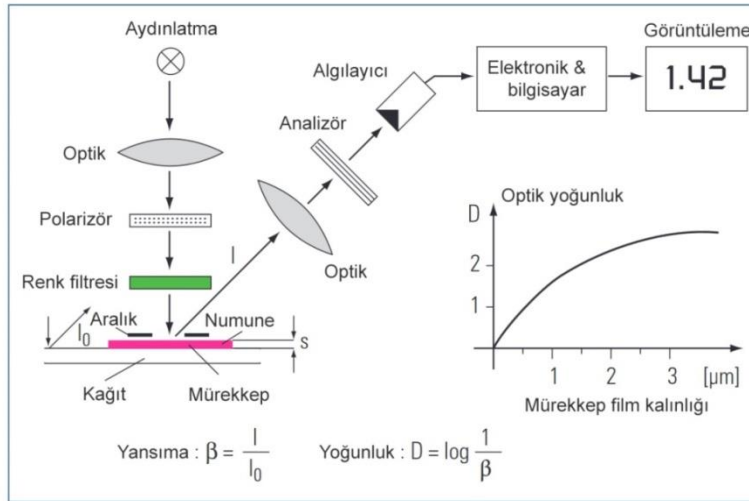
ΔE farklılıkları bir rengin istenilen renk değerine ne kadar yakın veya uzak olduğunu gösterir. Böylelikle baskı işlemi sonrasında rengin ideal ton değerlerinde olup olmadığı tespit edilmiş olur. Her bir baskı tekniğine bağlı olarak ΔE tolerans değeri farklılık gösterir. Örneğin ISO 12647-2 ofset baskı standardına göre ΔE

tolerans değeri proses renkleri için cyan renkte sapma toleransı 5, varyasyon toleransı 4'tür [55].

2.3.1.3. Densite

Mürekkep filminin baskı altı malzemesi üzerindeki yoğunluk derecesi densite olarak adlandırılmaktadır. Proses mürekkepleri saydam olmasına rağmen, renk güçleri ve açıklıkları, alt tabakaya uygulanan mürekkep miktarına yani mürekkep filmi kalınlığına bağlıdır. Işığın baskı altı malzemesi üzerindeki mürekkep filmi tarafından emilme derecesi densite miktarını belirler. Yoğunluk, yansıtma faktörünün negatif logaritması olarak tanımlanabilir ve katı mürekkep yoğunluğu, baskı işlemi tarafından kağıda veya alt tabakaya uygulanan mürekkep filmi kalınlığının miktarını belirtir [56]. Yüksek yoğunluk, yüksek absorbans anlamına gelir. Yoğunluğu ölçmek için kullanılan alet densitometre olarak adlandırılır. Densitometre, bir materyalin ışığı absorbe etme kabiliyetini ölçer. Ölçüm bir baskıdan yansıyan veya filmde geçen ışığın miktarıyla orantılıdır [1]. Baskı densitometreleri yansıtıcı (reflection) densitometrelerdir. Bu densitometreler bir numuneden yansıyan ışık miktarını ölçer ve sonucu bir logaritmik çıktı kullanarak görüntülerler [57].

Basım endüstrisinde kullanılması amacıyla farklı tür densitometreler bulunmaktadır. Genel olarak densitometrelerin çalışma prensibi bir aydınlatma kaynağından çıkan ışığın baskı altı malzemesi üzerine düşmesi ve geri yansıyan ışık miktarının algılayıcı tarafından sayısal olarak sonuçlanmasıyla gerçekleşir. Aydınlatma kaynağından çıkan ışık renk filtrelerinden geçer. Renk filtreleri proses renkleri olan cyan, magenta, sarı ve siyah mürekkeplerle eşleştirilir. Renk filtresi, ölçülecek rengin minimum yansımada maksimum iletime sahip olmalıdır, yani ölçüm için amaçlanan tamamlayıcı renge sahip olmalıdır (örneğin, sarı için mavi filtre, magenta için yeşil filtre, cyan için kırmızı filtre) [13]. Baskı altı malzemesi üzerine düşen ışığın bir kısmı emilirken bir kısmı geri yansır. Geri yansıyan ışık miktarını algılayıcı algılayarak işlemciye (elektronik & bilgisayar) bildirir ve film kalınlığındaki optik yoğunluk logaritmik olarak cihaz tarafından hesaplanır. Hesaplama sonucu sayısal bir ifade olarak ekranda görünür.



Şekil 2.7. Densitometre ile renk yoğunluğunun (optik yoğunluk) ölçümü [13].

2.3.2. Işık haslığı

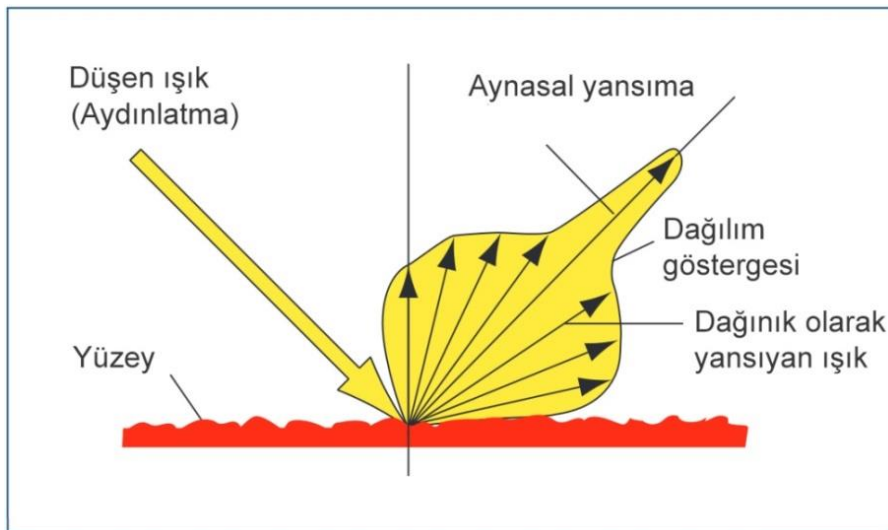
Işık haslığı, bir rengin güneş ışığı altında solmaya karşı direncini ifade eder. Kullanılan pigmentlerin renk haslığı, baskı mürekkeplerinin ışık haslığı ve hava koşullarına dayanıklılığı için çok önemlidir [58]. Mürekkep için spesifik bir tanım yapmak gerekirse; pigmentle boyanmış bir ortamın, ışık enerjisinin bozucu tesiri altındaki renk değiştirme veya solma derecesine, o pigmentin ışığa karşı dayanımı denir [59]. Mürekkebin ışığa karşı direnci, renklendiricinin (pigment) ışık haslığıyla belirlenir. Ancak ışığa karşı direncin derecesi; mürekkebin ışığa maruz kalışının yanında uygulanan yüzeye de bağlıdır [60]. Mürekkep ışık haslığı standart derecelendirmesi sekiz ayrı dereceden oluşur ve bunlar aşağıda yer alan tablodaki gibi derecelendirilmektedir [59,60];

Tablo 2.2. Wool Scale'ya göre mürekkeplerin ışık haslığı derecesi.

Işık Haslığı Derecesi	Değeri
8	Mükemmel/Maksimum ışık direnci
7	Mükemmel
6	Çok iyi
5	İyi
4	Uygun
3	Orta
2	Zayıf
1	Çok zayıf

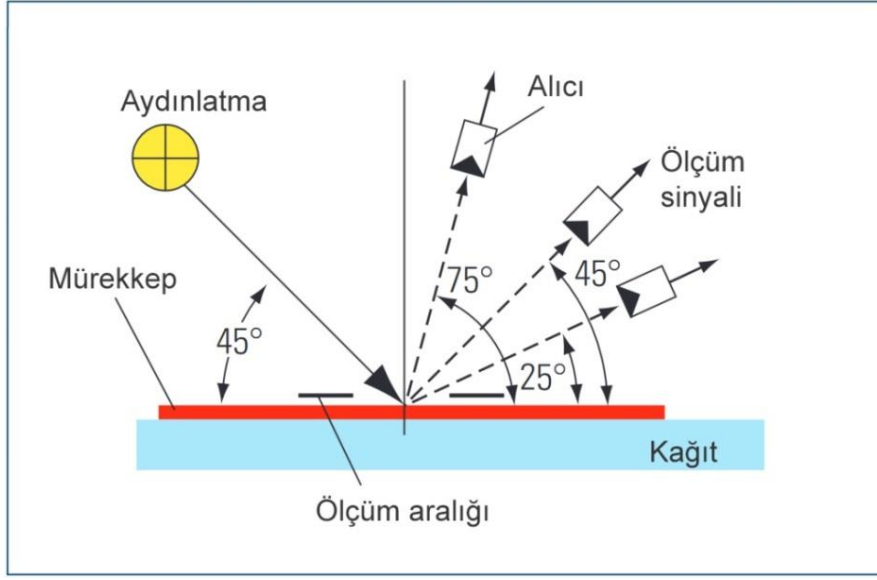
2.3.3. Parlaklık

Parlaklık, bir yüzeyden aynı olay açısında ışık yansıması olarak tanımlanır [61]. Mürekkep parlaklığı gelen ışığın belirli oranda yansıma değeridir. Baskı parlaklığı, mürekkep bileşimi ve mürekkep filmi pürüzlülüğünün karmaşık bir işlevidir [62]. Parlaklığın değeri renklendiricinin (pigment) doğasına, partikül büyüklüğüne, şekline, yüzey özelliğine, reçine miktarına bağlıdır [14]. Baskı parlaklığında mürekkep formülasyonunda yer alan pigment partiküllerinin tane iriliği ve dağılımı, reçinenin türü ve miktarı mürekkebin baskı altı malzemesi yüzeyindeki parlaklığı açısından önemlidir. Pigment partiküllerinin dağılımında tane iriliği büyük olan partiküller varsa baskı parlaklığının düşmesine neden olabilir. Reçinenin türü ve miktarı da parlaklığın yüksek veya düşük olmasında rol oynar. Bunun yanı sıra baskı altı malzemesinin yüzey özellikleri ve baskı altı malzemesi üzerinde oluşacak olan mürekkep filmi kalınlığı ve pürüzlülüğü de parlaklıkta etkilidir. Baskı parlaklığı, basılı yüzeyin hem topografyasından hem de kırılma indisinden etkilenir [63]. Baskı altı malzemesinin topografyası mürekkebin yüzey üzerinde yerleşmesini ve kurummasını belirleyerek baskı parlaklığında etkili olmaktadır (Şekil 2.8.). Aynı mürekkeple farklı tür baskı altı malzemesi üzerine yapılacak olan baskıların her birinde parlaklık değeri farklı sonuçlanacaktır. Mürekkebin baskı parlaklığında reçine, pigment boyutu ve baskı altı malzemesinin yüzey özellikleri parlaklığı etkileyen temel unsurlardır.



Şekil 2.8. Pürüzlü bir yüzeyin yansıma davranışı [13].

Baskı parlaklığı parlaklık ölçüm cihazı ile ölçülür. Parlaklık ölçüm cihazları baskı numunesi üzerine aydınlatma kaynağından çıkan ışığı düşürür ve farklı açılarda yansıyan ışık miktarının yoğunluğunu sayısal olarak ölçer (Şekil 2.9.). Ölçülen yüzeyden yayılan ve yansıyan ışığın yoğunluk farkı ne kadar küçükse, parlaklığı o kadar büyük olur [64].



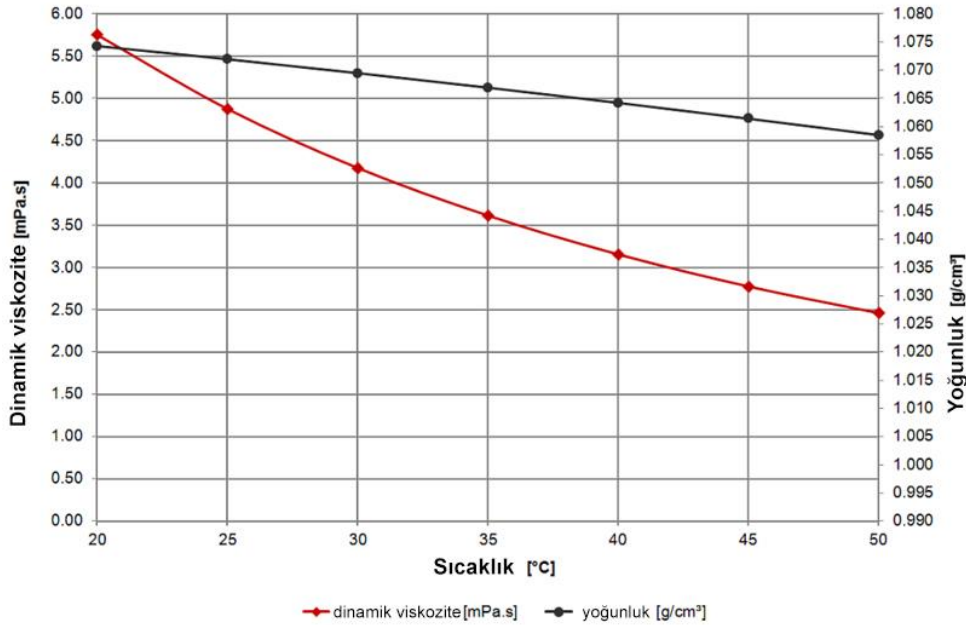
Şekil 2.9. Parlaklık ölçüm cihazının belirli ölçüm açılarında mürekkep parlaklık ölçümü [13].

2.4. Mürekkeplerin Reolojik Özellikleri

2.4.1. Viskozite

Viskozite akışa karşı gösterilen direnci ifade eder. Akışa karşı direnç ne kadar artarsa viskozite değeri de o kadar artar. Mürekkepler genellikle viskozitelerine bağlı olarak pasta mürekkepler ve sıvı mürekkepler olarak iki gruba ayrılırlar [1]. Pasta mürekkepleri ofset ve tipo baskıda, sıvı mürekkepler flekso ve tıfdruk baskıda kullanılırlar. Pasta mürekkepler akmaya karşı daha fazla direnç göstererek daha viskoz durumda olurlar. Mürekkep bileşenlerinin arasındaki sürtünmenin bir ölçüsü olan viskozite değeri mürekkep imalatında kullanılan; pigment cinsi-miktarına, bağlayıcı cinsi-miktarına, çözücü cinsi-miktarına, ortam sıcaklığına bağlı olarak değişim gösterir [14].

Viskozite, viskometre (veya viskozimetre) denilen analiz cihazları kullanılarak tayin edilir. Hangi tip viskometre kullanılacağı ölçülecek viskozite tipine bağlıdır [65]. Katı mürekkeplerin viskozitesi mPas veya Pause cinsinden ölçülürken sıvı mürekkeplerin viskoziteleri daldırma akışkanlık kabıyla saniye cinsinden ölçülür. Viskozite ölçümünde hangi yöntem uygulanırsa uygulansın, viskozite ölçülmesi sırasında uygulanan yöntem zaman (sn.) ve sıcaklık faktörüne bağlıdır [33]. Viskozite sıcaklığa bağlı olarak değişim gösterir. Sıcaklık arttıkça viskozite düşer, sıcaklık düştükçe viskozite artar. Sıcaklık ve viskozite ters orantılıdır. Mürekkeplerin viskozite değeri akışkanlığını belirler. Akışkanlığı artan bir mürekkebin viskozitesi düşük sıcaklığı yüksektir. Akışkanlığı azalan bir mürekkebin viskozitesi yüksek sıcaklığı düşüktür. Bu durum mürekkebin baskı esnasında göstereceği performansı belirleyen faktörlerden birisidir. Eğer mürekkebin viskozitesi istenilen değerden daha düşük veya yüksek viskoziteye sahipse baskı sırasında istenmeyen sorunlara yol açabilir.



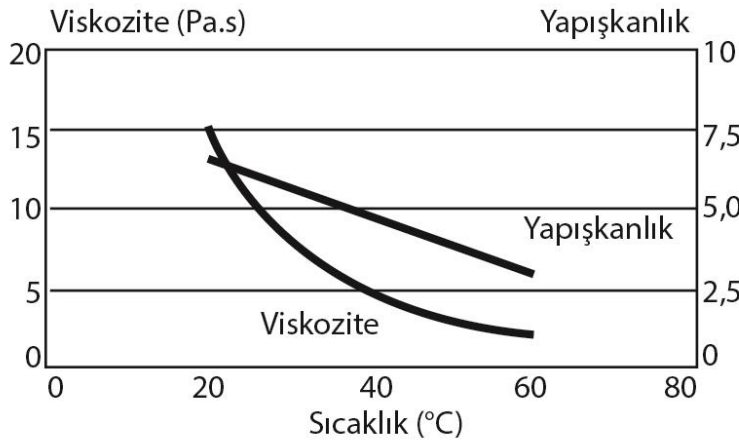
Şekil 2.10. Siyah bir mürekkebin dinamik viskozitesi ve yoğunluğunun sıcaklıkla ilişkisine örnek [66]

Şekil 2.10.'daki örnekte görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça viskozite değeri düşmektedir. Sıcaklık düştükçe viskozite değeri artmaktadır. Viskozite ölçümünde

farklı tür cihazlar kullanılmaktadır. Viskozimetre veya reometre yardımıyla viskozite ölçümü yapılabilir. Her viskozimetrenin farklı çalışma prensibi vardır. Flekso ve tıfdruck baskı mürekkeplerinin viskozitesini belirlemek için kap viskozimetresi yaygın olarak kullanılır. Kap viskozimetreleri olarak Avrupa’da DIN kabı, Ford kabı ve Frigmer kabı, Amerika’da Shell kabı viskozite ölçümünde kullanılmaktadır. Kap viskozimetreleri belirli bir miktarda mürekkebin kaptan akma süresinin belirlenmesiyle ölçüm yapar. Ofset ve tipo baskı mürekkepleri çubuk veya rod viskozimetreleri olan Duke, Laray ve Churchill viskozimetreleriyle ölçülür. Viskozite ölçüm sonuçları baskı tekniklerine bağlı olarak belirli değer aralıklardadır. Reometreler ölçülecek olan ürünün reolojik analizleri için kullanılır. Katı ve sıvıların deformasyon ve akış kabiliyetlerinin incelenmesi reoloji olarak tanımlanmaktadır. Genel olarak reoloji Newtonsal olmayan akışkanların davranışlarını açıklar [67]. Viskozitenin akış kabiliyetinin analiz edilmesi için reometreler de kullanılabilir.

Tablo 2.3. Baskı tekniklerine göre viskozite değer aralıkları

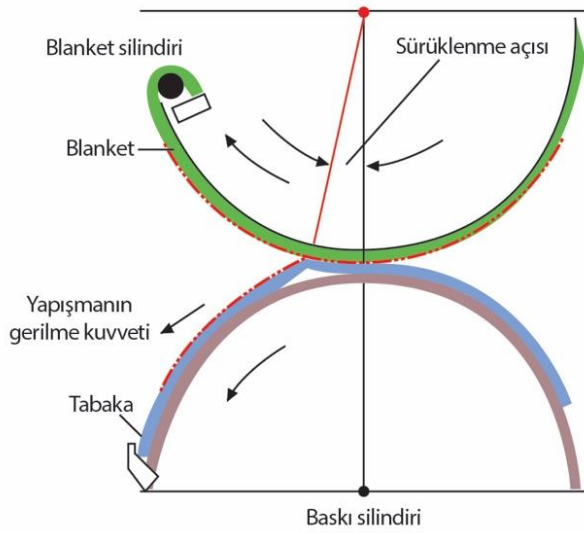
Baskı tekniği	Viskozite değeri
Tabaka ofset baskı	70-100 Pa.s. (23°C, Haake)
Heat set	30-70 Pa.s.
Cold set	20-50 Pa.s.
Flekso / Tıfdruck	25-50 s D4 (25°C)



Şekil 2.11. Viskozite ve yapışkanlığın sıcaklıkla ilişkisi [14]

2.4.2. Yapışkanlık

Yapışkanlık, ince bir sıvı filmle birleştirilen iki yüzeyin ayrılmasında yer alan kuvvetleri veya enerjileri tanımlamak için yaygın olarak kullanılan bir kavramdır. Basım endüstrisinde mürekkep yapışkanlığı kavramı, esas olarak bir görüntünün baskı kalıbından baskı altı malzemesine aktarılması sırasında ortaya çıkan mürekkep filmlerinin ayrılmasıyla oluşan kuvvet veya enerji ile bağlantılıdır [68]. Bu kuvvet, çeşitli parametrelere, özellikle mürekkep sıcaklığına ve baskı hızına bağlı olarak değişebilir [69]. Baskı anında mürekkep filminin ayrılmaya karşı göstermiş olduğu direnç mürekkep yapışkanlığıdır. Mürekkep filminin ayrılmasına neden olan toplam enerjiyi ifade eden yapışkanlık enerjisidir [70]. Mürekkep yapışkanlık değeri, ayırma hızı ile artmaktadır [71]. Mürekkep yapışkanlığı fazla olduğunda kağıt yüzeyi zarar görür ve yolma problemi ortaya çıkar. Mürekkep yapışkanlığı az olduğunda ise mürekkebin baskı altı malzemesine aktarımı güçleşir ve tramlar zayıf basılır. Bu durum istenilen değerlerde baskı altı malzemesi üzerine görüntünün basılmasını önler. Ayrıca baskı sonrası çıkışta üst üste istiflenen tabakaların arka yüzeyinde kirlenmeler olabilir. Yeterli mürekkep yapışkanlığı, mürekkebin kalıp veya blanketten baskı altı malzemesine yapışmasını iyileştirerek daha net bir basılı görüntü elde edilmesini sağlar. Yapışkanlık, viskozite veya yoğunluk gibi tek bir malzeme özelliği değildir ancak yüzey özellikleri, ıslanma ve yapışma özellikleri, numunenin reolojisi, uygulamaya güçlü bir şekilde bağlanan mekanik ve çevresel parametreler ve onu ölçen cihaz gibi çeşitli parametrelere bağlıdır [72].



Şekil 2.12. Tabakanın blanketten ayrılması (sürüklenme etkisi) [14].

Yapışkanlık inkometre veya tackoscope ölçüm cihazları yardımıyla ölçülür. İnkometre mürekkep filminin baskı makinesi hızında ayrılması için gereken gücü inko değerinde ölçer. Aynı işlemi tackoscope tack değerinde ölçer.

2.4.3. Tiksotropi

Mürekkep viskozitesinin zamana bağlı olarak bozulması yani mürekkebin yüksek viskoziteden (hareket etmeyen mürekkep durumunda) önemli ölçüde daha düşük viskoziteye (karıştırırken) geçmesi ve tekrar viskozitesinin yükselmesi özelliği tiksotropi olarak adlandırılmaktadır [1,13]. Tiksotropi sahip olduğu üç özellikle tanımlanır; (1) Bir sisteme mekanik bozulmanın uygulanmasıyla ortaya çıkan yapısal değişime eşlik eder; (2) mekanik bozulma ortadan kaldırıldığında, sistem orijinal yapısını geri kazanır; (3) sistemin akış eğrisi (kesme hızı, kesme gerilimi) bir histerezis döngüsü gösterir [73]. Mürekkep tiksotropisi; mürekkebin hareketsiz durumda viskozitesinin yüksek olması (sert kıvamlı), sıcaklık artışı ve karıştırma gibi işlemlerle viskozitesinin düşmesi (akışkanlaşması), tekrar hareketsiz kaldığında yeniden sertleşmesi durumudur.

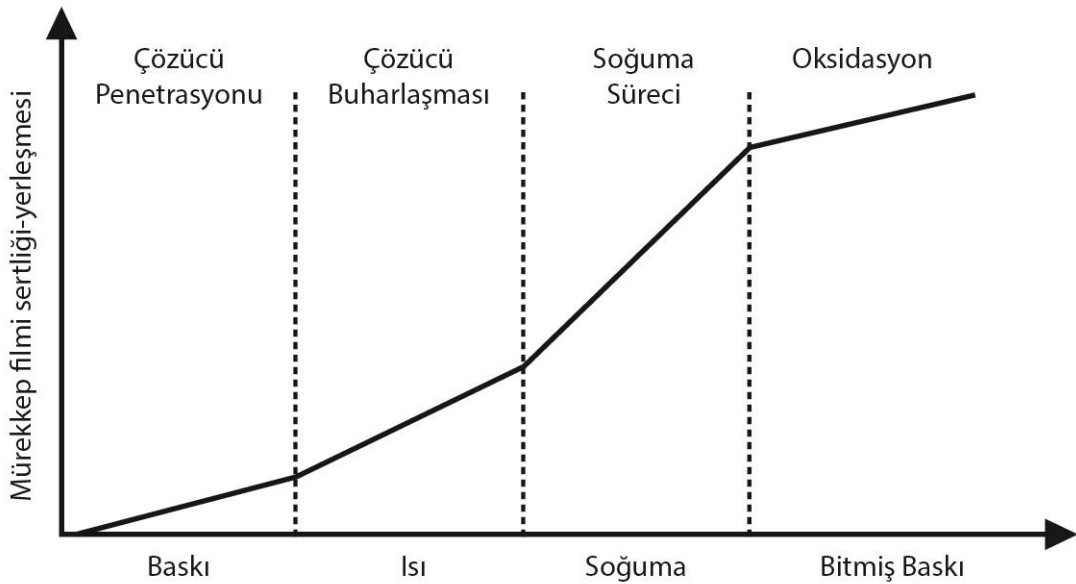
2.4.4. Sürtünme direnci

Mürekkep sürtünme direnci, sürtünme eylemi altında çizilen ve sıyrılan mürekkep filminin derecesini ifade eder. Mürekkep sürtünme direncini etkileyen ana faktörler şunlardır: Kağıdın temel özellikleri (pürüzsüzlük, emme yeteneği, vb.), mürekkebin bileşimi ve baskı koşullarıdır [74]. Mürekkep baskı altı malzemesi üzerinde, baskı süreci (kıırma-katlama, kesim, paketleme vb.) tamamlanıncaya kadar ve de baskı altı malzemesinin kullanımı sırasında sürtünme ve aşınmaya maruz kalabilir. Bu durum baskı altı malzemesi üzerindeki mürekkebin sahip olduğu özelliklerini etkileyerek basılı ürünün kalitesini bozar ve aşınmış, çizilmiş, yıpranmış bir yüzey oluşturarak ürünü kusurlu hale getirir. Basılı ürünün zarar görmemesi için mürekkebin sürtünme direncinin yüksek olması gerekir. Sürtünme ve sürtünme direncini artırmak için genellikle baskı mürekkeplerine waxlar eklenir. Waxlar Polietilen veya PTFE bazlı olabilir. Eklenen wax miktarı mürekkebin özelliklerini etkileyebilir. Çok az wax varsa, çok az sürtünme direnci elde edilecektir. Çok fazla wax varsa, mürekkebi yumuşatabilir ve sürtünme sorunlarına yol açabilir [75]. Ayrıca fazla wax miktarı viskozite ve parlaklık değerlerini de etkiler [45]. Bu nedenle mürekkep formülasyonu içerisinde wax miktarının doğru oranda yer alması önemlidir. Mürekkebin yapısında bulunan reçine ve yağ miktarı da sürtünme direncini etkileyen unsurlardan biridir. Mürekkebin kuruması ve pigmentin bağlanma derecesi aşındırma direnciyle orantılıdır. Mürekkebin yapısında yer alan yağ hem bağlayıcı olarak hem de reçineyle birlikte vernik olarak görev yapar ve baskı altı malzemesi üzerindeki mürekkebin çizilmesine karşı koruyucu bir etki sağlar. Formülasyonda yer alan reçine ve yağ miktarı sürtünme direncinin düşük veya yüksek olmasında etkilidir [14,75].

Sürtünme direnci, sürtünme direnci test cihazları yardımıyla analiz edilir. Mürekkebin sürtünme direncinin test edilmesinde Gavarti Kapsamlı Aşınma Test Cihazı, Shutherland Ovalama Test Cihazı ve Taber Aşındırıcısı gibi test cihazları kullanılmaktadır.

2.4.5. Yerleşme (setting)

Mürekkep transferi ve mürekkep yerleşmesi, mürekkebin ve baskı altı malzemesinin fiziksel özelliklerine ve baskı ayarlarına bağlı işlemlerdir [76]. Spesifik olarak, mürekkebin kurutucular tarafından kurutulmadan önceki değişimlerinin tümü "mürekkep yerleşmesi" olarak adlandırılır. Mürekkep yerleşmesi esas olarak, oksijen ile reaksiyon yoluyla, kuruyan yağların buharlaşmasından veya mürekkep bağlayıcıların polimerizasyonundan önce gerçekleşir [77]. Yerleşme baskı sürecinin son adımıdır ve basılan ürünün nihai kalitesini belirler. Mürekkebin yerleşmesinin temel süreçleri "emilim", "polimerizasyon" ve "çözücü buharlaşması"dır [78]. İlk aşama, mürekkebin emilim yoluyla kağıda bağlandığı yerleşme işlemidir. Basılan sayfa baskı işlemi boyunca bir birimden diğerine aktarılırken yerleşme ve buharlaşma aynı anda gerçekleşir. Mürekkep kuruyup buharlaştıkça viskozitesi yükselir, yüzey yapışkanlığı azalır ve mürekkep filmi sıvıdan katıya dönüşmeye başlar. Sürecin son aşamasına oksidatif polimerizasyon denir; oksijenin kuruyan yağlarla çapraz bağ başlattığı ve sertleşmesiyle sonuçlandığı kimyasal bir reaksiyondur [79].

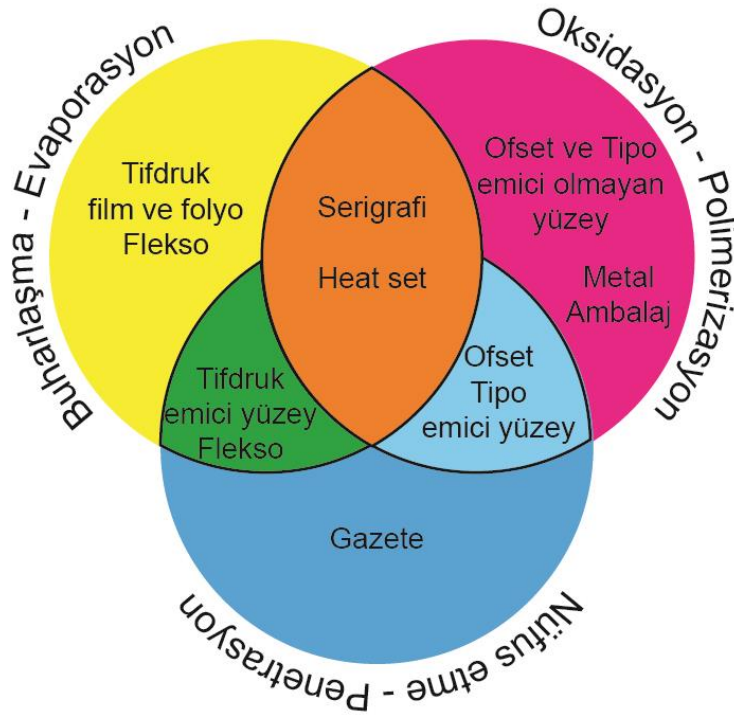


Şekil 2.13. Heat-set kuruma sürecinde mürekkep filmi sertliğinin niteliksel gelişimi ve yerleşmesi [78].

Ofset baskı mürekkeplerinin tiksotropik doğası yerleşmeyi hızlandırır, fakat mürekkep üreticileri ikinci basılan mürekkebin ilk basılan mürekkep tarafından kabul edilip yerleşmenin artırılması amacıyla çabuk yerleşen vernik ilave ederler. Tifdruk ve flekso mürekkepleri yerleşemediklerinden dolayı bu mürekkeplerde ikinci basılacak mürekkebin kabulü için farklı yöntemler uygulanır [1].

2.5. Mürekkep Kuruma Yöntemleri

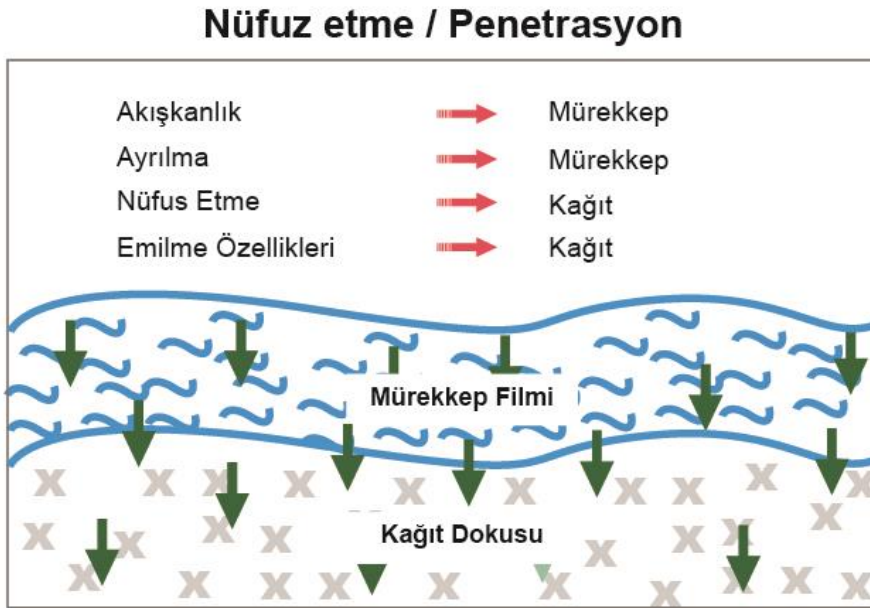
Mürekkepler üretildikleri baskı tekniğine ve onlardan beklenen özelliklere göre farklı türlerde kururlar. Mürekkebin reolojik özellikleri baskı altı malzemesi üzerinde katılacak olan mürekkep filminin kuruma hızını ve baskı makinesinde merdaneler arası transferini etkiler. Mürekkebin viskozite ve yapışkanlık özellikleri; baskı makinesinden baskı altı malzemesi üzerine aktarımında sağlayacağı iyi bir performansı baskı sonrasında kuruma işleminde de sağlamalıdır. Kuruma fiziksel ve kimyasal olarak temel anlamda birkaç şekilde gerçekleşir.



Şekil 2.14. Baskı sistemlerine göre mürekkep kuruma yöntemleri

2.5.1. Nüfuz etme (penetrasyon)

Fiziksel kuruma yöntemi olan penetrasyonda mürekkep baskı altı malzemesine aktarıldıktan sonra mürekkep filmindeki sıvı kısmın baskı altı malzemesi tarafından emilmesiyle kuruma gerçekleşir. Emilme ile kuruma olarak da bilinen bu kuruma şekli özellikle kağıt gibi gözenekli yüzeylerde gerçekleşir. Gözenek yapısının büyüklüğüne bağlı olarak mürekkebin sıvı kısmının emilimi daha az veya daha fazla olur. Penetrasyonla kuruma olması için muhakkak gözenekli bir baskı altı malzemesi üzerine baskı işlemi yapılmış olmalı ve malzemenin sıvı emme özelliği olmalıdır.



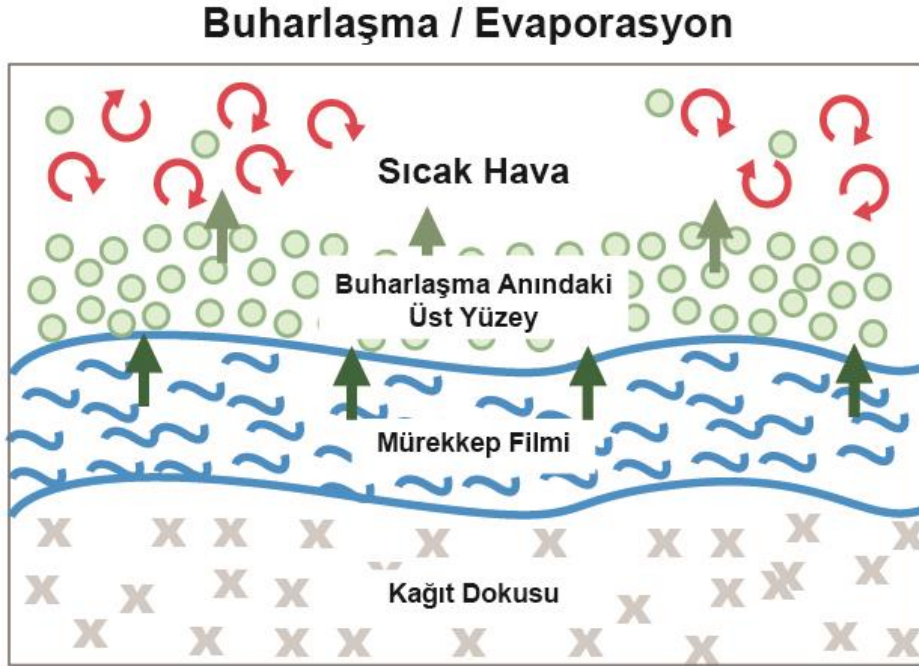
Şekil 2.15. Nüfuz etme (penetrasyon) kuruma şekli

Mürekkep bileşeninde yer alan çözücü maddenin türü (yağ vb.) mürekkebin baskıdan sonra penetrasyonla kurumada emilecek kısmını oluşturur. Çözücü maddenin gözenekli baskı altı malzemesine nüfus etmesinin ardından geriye kalan reçine ve pigment kuruyan mürekkep filmidir. Mürekkep filminin katılarak kuruması gözenekli yapının emme yeteneğiyle doğru orantılıdır.

2.5.2. Buharlaşma (Evaporasyon)

Solvent bazlı mürekkeplerde çözücülerin buharlaşarak mürekkepten ayrılmasıyla oluşan kuruma yöntemidir. Mürekkepte geriye kalan bağlayıcı ve pigment bir arada

sert bir tabaka oluşturur. Böylelikle baskı altı malzemesi yüzeyinde kuruma işlemi gerçekleşmiş olur. Genellikle flekso, tıfdruk ve serigrafi baskı sistemlerinde emici olmayan baskı altı malzemeleri üzerine baskı yapılan mürekkeplerdir.

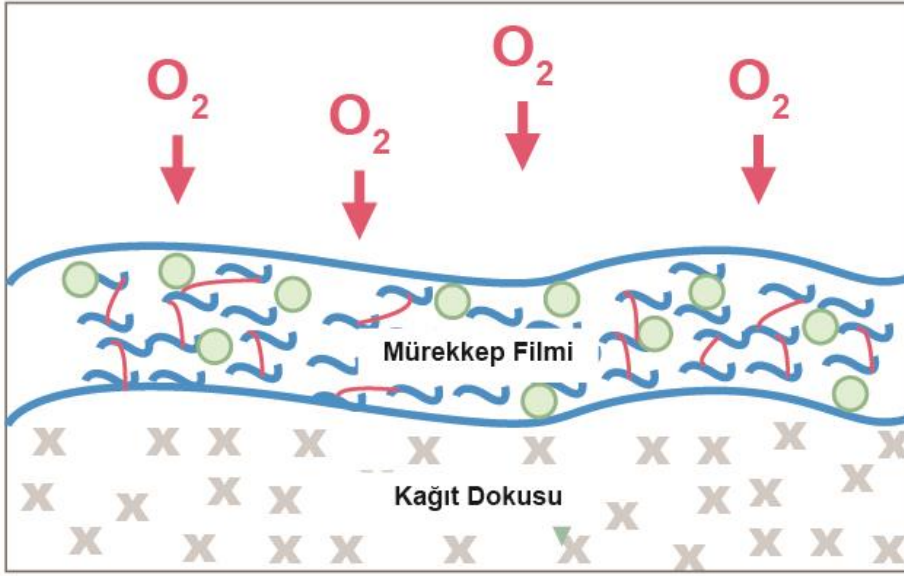


şekil 2.16. Buharlaşma (evaporasyon) kuruma şekli

2.5.3. Oksidasyon ve polimerizasyon

Bu tür mürekkeplerin bileşeninde yer alan yağlar çift bağa sahiptir ve oksijen ile reaksiyona girebilir. Mürekkebin yapısındaki yağlar baskı işleminden sonra havadaki oksijenle reaksiyona girerek polimerleşerek sertleşir. Polimerleşmede bağlayıcı kısmın moleküllerinin oksijenle birleşmesi ve daha büyük moleküllerin oluşmasını sağlar. Böylece büyüyen moleküller mürekkep filmi katılaştırarak kurumayı gerçekleştirir.

Oksidasyon / Polimerizasyon



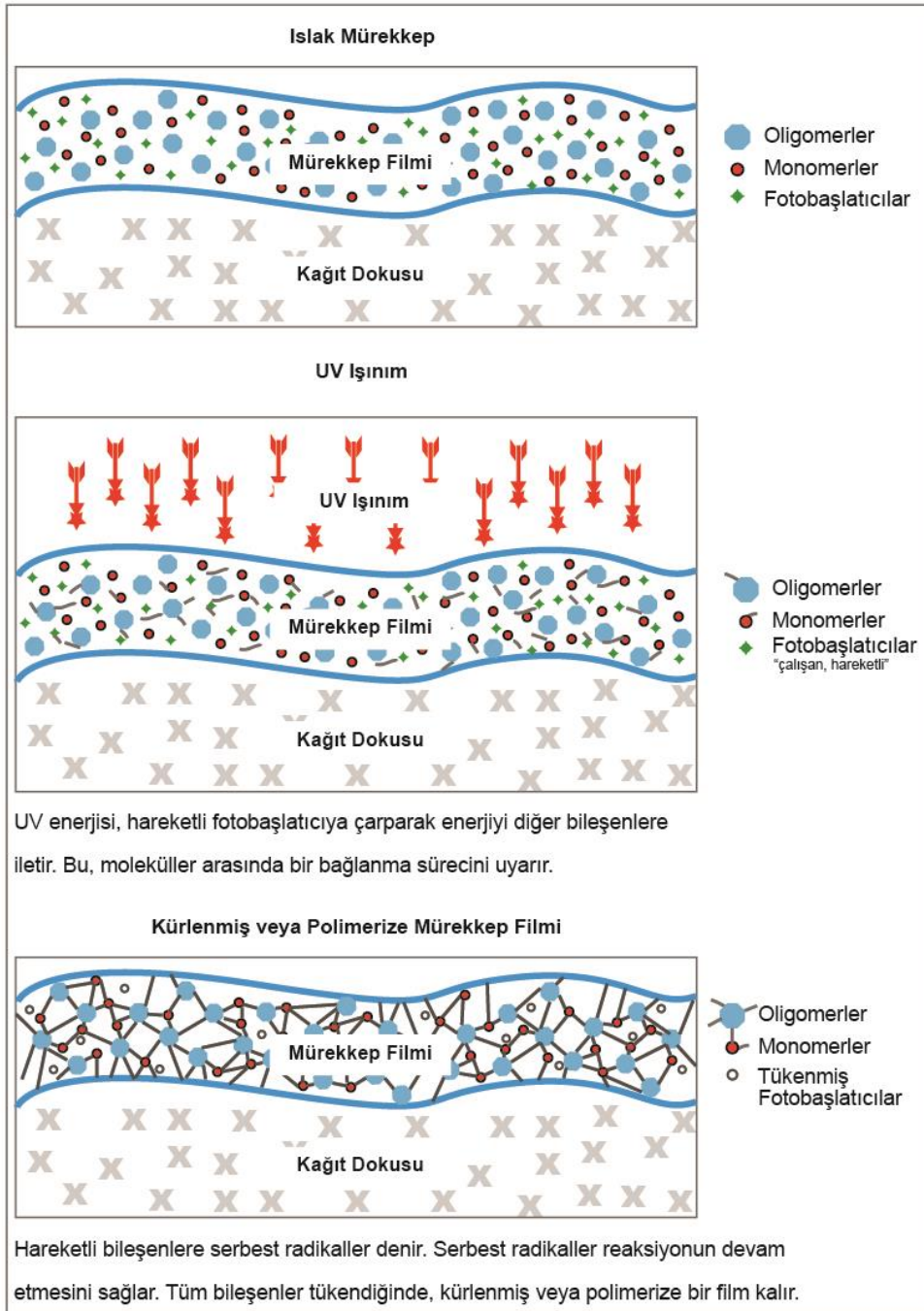
Şekil 2.17. Oksidasyon-polimerizasyon kuruma şekli

Oksidasyon-polimerizasyon yavaş bir kurumadır ve baskı yapılan ortamın oksijen durumuna bağlı olarak kuruma süresi değişkenlik gösterir. Bu nedenle mürekkebin kurumasını hızlandırmak amacıyla üretimi esnasında kurumayı hızlandırıcı maddeler (kobalt, kurşun, mangan vb.) mürekkep formülasyonuna dahil edilir. Kurutucu maddeler yardımıyla mürekkep yapısındaki bağlayıcı daha kolay oksijenle reaksiyona girerek polimerleşme gerçekleşir.

2.5.4. Radyasyon (ultraviyole-infrared)

Ultraviyole kuruma sisteminde mürekkep ışık enerjisi yardımıyla sertleşerek kurur. UV kuruma olması için mürekkebin UV ışığa duyarlı bileşeni olması gerekir. Kurutma ünitesinde UV ışığın lamba tarafından mürekkep üzerine verilmesiyle mürekkep yapısındaki bağlayıcı ve çözücü reaksiyona girerek polimerleşir. Polimerleşme mürekkebin baskı altı malzemesi üzerinde katılaşmasını sağlar. Böylelikle kuruma gerçekleşmiş olur.

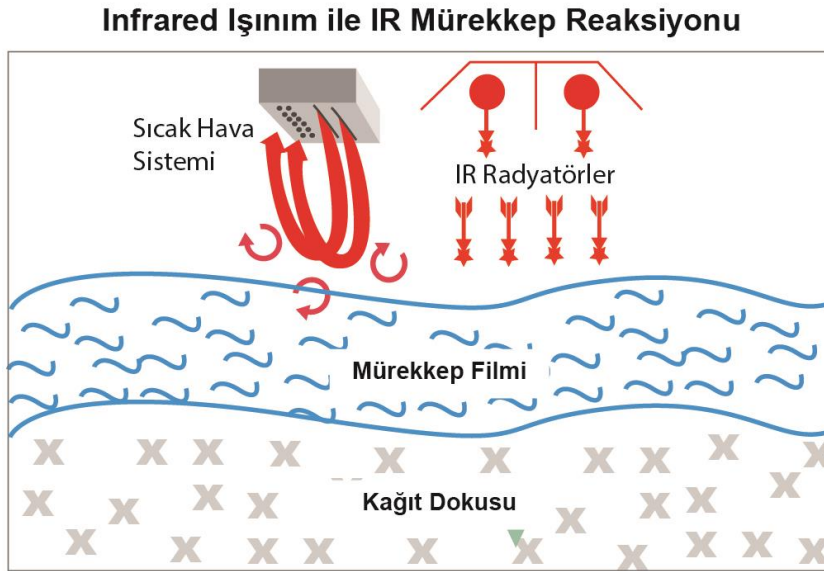
UV Işınım ile UV Mürekkep Reaksiyonu



Şekil 2.18. Ultraviyole kuruma şekli

Infrared kuruma sisteminde mürekkep IR ışığa duyarlıdır. Elektromanyetik enerjinin ısıya çevrilmesiyle mürekkep sıcak havaya maruz kalarak kurur. IR, bütün ışınlar arasında en kuvvetli ısıyı yayar. Böylelikle mürekkep yeterli derecede enfraruj ışık enerjisini absorbe ettiğinde ısı enerjisi meydana gelir. Meydana gelen ısı enerjisiyle

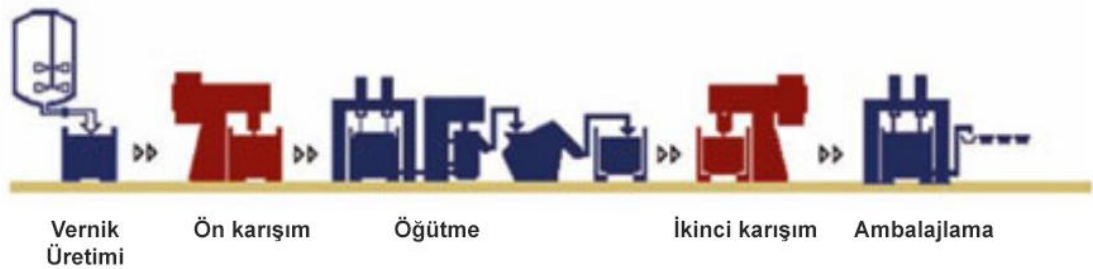
mürekkepte oksidatif kuruma aktif şekilde hızlanır [14].



Şekil 2.19. Infrared kuruma şekli

2.6. Mürekkep Üretimi

Mürekkep üretimi kapsamlıdır ve baskı sistemleri bilgisi gerektirir. Farklı üretim yöntemleri olan mürekkeplerin temel olarak üretim aşaması; formüle etme, ön karıştırma, öğütme, ikinci karışım, test etme ve ambalajlamadır.



Şekil 2.20. Mürekkep üretimi [80]

Mürekkep formülasyonu mürekkep üreticisinin sorumluluğunda olan ve bilgisi paylaşılmayan bir aşamadır. Formülasyonda bileşenlerin seçimi ve orantılanması, mürekkebin uygulanacak baskı tekniğine ve kullanım amacına bağlı olarak

belirlenir. Örneğin polietilen bir film malzeme için flekso baskı mürekkebinin formülasyonu aşağıdaki gibidir;

Tablo 2.4. Polietilen film malzeme için flekso baskı mürekkebi formülasyonu örneği [81].

Bileşen	İşlev	Miktar %
Titanium dioxide	Beyaz pigment ve opaklaştırıcı	35
Alkolde çözünür nitroselüloz	Reçine	5
Alkolde çözünür poliamid	Reçine	15
Dibütil ftalat	Plastikleştirici	1
Polietilen wax	Mürekkep filminin sürtünmeden zarar görmesini önler	1
Amide wax	Mürekkep filminin sürtünmeden zarar görmesini önler	1
Etanol	Düşük kaynama noktalı çözücü	30
n-propil asetat	Düşük kaynama noktalı çözücü	8
n-propanol	Düşük kaynama noktalı çözücü	4

Formülasyon oluşturulduktan sonra ilk adım mürekkebin vernik kısmının hazırlanmasıdır. Vernik, ince bir film olarak katılacak berrak bir sıvıdır. Pigmenti basılı yüzeye bağlar, mürekkebin basılabilirliğini sağlar ve pigment partiküllerini ıslatır [81]. Vernik hazırlanmasında üretilen mürekkebin türüne bağlı olarak sentetik reçine/organik reçine ve su/solvent/yağ bileşenleri belirli sıcaklıklarda

karıştırılarak pişirilir ve bileşenler uygun viskoziteye getirilir. Hedeflenen reolojik özellik elde edildikten sonra vernik test edilir. Test olumlu sonuçlanırsa vernik mürekkep üretimine dahil edilir.

Ön karışım hazırlanan vernik ve pigmentin karıştırılmasıdır. Pigmentler kuru tanecik yapılarında üretime dahil edilir. Kuru pigment, agrega veya aglomera adı verilen büyük parçacık kümelerinden oluşur. Döner karıştırma bıçaklarından oluşan bir mekanizma kullanılarak pigmentin vernikle karışımı sağlanır. Bu işlem pigmentin yeterince vernikle karışmasını sağlamış olur [82].

Öğütme işlemi yüksek kesme kuvvetleriyle pigment aglomeratlarının daha küçük birimlere, tercih edilen birincil parçacıklara bölünmesini sağlar. Çoğu durumda bu, bir hazneden, dönen disklerden ve bilyeli taneciklerden oluşan bir bilyeli değirmende yapılır [82]. Öğütme işlemi tamamlandıktan sonra bir öğütme testi yapılarak mürekkebin istenilen tanecik büyüklüğünde olup olmadığı tespit edilir. Öğütme işlemi tamamlandıktan sonra karışım bir miksere alınarak kurutucular, waxlar gibi katkı maddeleriyle birleştirilir. Böylelikle mürekkebin başlangıca göre nispeten daha katı bir filme dönüşmesi sağlanır. Mürekkebe üretim aşamasında uygulanan testlerin olumlu sonuçlanmasıyla mürekkep ambalajlama işlemi gerçekleştirilir.

2.7. Mürekkep Türleri

Mürekkepler baskı tekniklerine ve üretim teknolojilerine bağlı olarak farklı yapıda ve özellikte üretilmektedirler. Mürekkepler temel olarak solvent bazlı, su bazlı ve yağ bazlı olarak üç yapıda üretilmektedirler. Tipo ve ofset baskı mürekkepleri yağ bazlı üretilirken flekso, tıfdruk ve serigrafi baskı mürekkepleri solvent ve su bazlı olarak üretilmektedirler. Su, solvent ve yağ bazlı mürekkeplerin çözücü, bağlayıcı ve katkı maddeleri mürekkepten istenilen özelliklere göre farklı maddeler şeklinde mürekkep formülasyonuna dahil edilmektedir.

Tablo 2.5. Mürekkeplerin kimyasal içerikleri [14].

Bileşenler	Su Bazlı	Solvent Bazlı	Yağ Bazlı
Renklendirici	Organik ve inorganik pigment	Organik ve inorganik pigment	Organik ve inorganik pigment
Bağlayıcı Madde	Stirenakrilat Solüsyon Emülsiyon vb.	Nitroselüloz, Poliamid, Polivinilbutiral vb.	Fenolik ve Hidrokarbon reçineler
Çözücü Madde	Su Alkol Glikol vb.	Isopropanol, Etanol, Etilasetat, Glikoleter gibi solventler	Mineral ve Bitkisel yağlar (soya yağı, keten yağı, bezir yağı vb.)
Katkı Maddesi	Wax Köpük Kırıcı Çapraz bağlayıcı Dolgu Maddeleri	Wax Plastikleştirici Çapraz bağlayıcı vb.	Kurutucular Wax Dolgu maddeleri

Temel olarak üç yapıda üretilen mürekkeplerin baskı tekniği, basılacak malzemenin özelliği, mürekkepten beklenen performansa bağlı olarak ana hammaddelerin miktarı ve türü üretimde farklılık göstermektedir.

2.8. Ofset Baskı Mürekkepleri

Ofset baskı mürekkepleri ana hammaddeler olan renklendirici, bağlayıcı, çözücü ve katkı maddelerinin belirli oranlarda birleşimiyle hazırlanırlar. Tabaka ofset, web ofset ve metal ofset baskı sistemine göre farklı türde bağlayıcı, çözücü ve katkı maddesi mürekkep formülasyonuna dâhil edilir.

Tablo 2.6. Ofset baskı mürekkeplerinin örnek formülasyonları [1].

Çabuk Kuruyan Tabaka Ofset	Isı Kurutmalı (Heatset) Web Ofset	Isıyla Yerleşmeyen (Cold set) Web Ofset
Oranlar	Oranlar	Oranlar
20 Flato mavi	14.0 Flato mavi	14 Flato mavi
24 Reçine fenolik ester	26.0 Maleik reçine	10 Hidrokarbon reçine
24 Isıyla yerleşen yağ	16.5 Soya alkid reçine	64 Mineral yağ
24 Esnek keten vernik	40.5 Isıyla yerleşen yağ	12 Yüksek kaynama noktalı alifatik çözücü
6 Mum bileşeni	0.5 Alüminyum şelat	
2 Pasta kurutucu	2.0 PE mum	
	0.5 PTFE mum	
+	+	+
100	100	100

Tipik bir hızlı yerleşen tabaka ofset mürekkebi pigment, hızlı yerleşen vernik, kurutucu, vaks bileşikleri içerir. Isıyla yerleşen web ofset mürekkepler; pigment, ısıyla yerleşen vernik, mum bileşikleri içerir. Isıyla yerleşmeyen yayın ve gazete ofset mürekkepleri pigment, vernik ve mineral yağları içerir. Metal ofset mürekkepleri pigment, oksidasyon sonucu kuruyan yağ/reçine kombinasyonları, çapraz bağlı kompleks polyesterler veya diğer polimerleşebilir maddeler, UV reaktif vernikler, çözücüler ve düzenleyiciler içerir [1].

Pigmentler ofset baskı mürekkebinden istenilen renge göre farklı türlerde formülasyonda kullanılır. Ofset baskı, malzeme üzerine genellikle diğer baskı sistemlerinden daha ince bir mürekkep filmi bırakmaktadır. Basılı malzeme üzerinde yeterli renk gücü elde etmek için, ofset mürekkepleri, diğer mürekkeplere göre daha fazla pigmentlendirilmelidir ve homojen karışım sağlanmalıdır [27,44]. Organik ve inorganik yapıdaki pigmentlerden genel olarak organik yapıda bulunanlar ofset baskı mürekkeplerinde kullanılır. Çoğu organik pigment, sudan daha kolay olarak, vernikler ile ıslanırlar ki bu durum ofset mürekkepleri için gereklidir. Suda çözünen veya dağılan pigmentler ve sıvı ile kolayca ıslatılan pigmentler, ofset mürekkepleri için uygun değillerdir [27].

Ofset baskı mürekkeplerinde genellikle hidrokarbon ve fenolik reçineler bağlayıcı olarak bileşime dâhil edilir. Hidrokarbon reçineleri, doymamış hidrokarbonların polimerizasyonu ile üretilen amorf termoplastik polimerlerdir. Bu reçineler tipik olarak yaklaşık 400 ila 5000 g/mol arasında değişen düşük bir moleküler ağırlığa sahiptir [83]. Hidrokarbon reçineler katı ya da yarı akışkan, billurlaştırılması güç, suda çözünmeyen, organik çözücülerde çözünen, ısıtılınca yumuşayan ve ergiyen maddelerdir [84]. Hidrokarbon reçineler yüksek geçiş sıcaklığına sahip olma eğilimindedirler, böylelikle işlem sıcaklıklarında erirler ve bileşik viskozite akışında iyileşme sağlarlar [85]. Hidrokarbon reçineler alifatik hidrokarbon, aromatik hidrokarbon ve alifatik-aromatik hidrokarbon reçineleri olarak üç yapıda bulunurlar [83,85]. Fenolik reçineler, aşamalı büyüme polimerizasyonu ile elde edilir [86]. Fenolik reçine kompozitler, üstün ateş direnci, mükemmel yüksek sıcaklık performansı, uzun vadeli dayanıklılık ve hidrokarbon ve klorlu çözücülere direnç sunar [87].

Genellikle mineral yağlar ofset baskı mürekkebinde çözücü olarak görev alır. Mineral yağların alifatik yapıdaki naftenik ve parafinik özellikte olanları ağırlıklı olarak tercih edilir. Parafinik baz yağlar, iyi viskozite/sıcaklık karakteristikleri, yüksek viskozite indeksi, yeterli düşük sıcaklık özellikleri ve iyi stabilite ile karakterize edilirler. Naftenikler, parafiniklere göre daha sınırlı bir ham petrol yelpazesinden ve sınırlı sayıda rafineride daha küçük miktarlarda yapılır. Naftenik baz yağların önemli özellikleri, doğal olarak düşük akma noktalarıdır, çünkü mum içermezler ve mükemmel çözücü güçleri vardır. Viskozite/sıcaklık özellikleri parafinikten daha düşüktür [88]. Çabuk yerleşen tabaka ofset mürekkepler yaklaşık olarak 265°C (510°F) ve daha yüksek başlangıç kaynama noktasına sahip olan alifatik hidrokarbon çözücülerini içerir [1].

Ofset baskı mürekkebinde kullanılan katkı maddeleri; kurutucular, wax ve dolgu maddeleridir. Tabaka ofset, web ofset ve metal ofset baskı mürekkeplerinin her birinde farklı katkı maddeleri mürekkep formülasyonunda yer alır.

Genel olarak ofset baskı mürekkeplerinden beklenen en temel özellikler; mürekkebin baskı sisteminde mürekkep haznesinden kalıba, kalıptan baskı blanketine ve buradan da baskı altı malzemesi üzerine ideal transferi sağlaması, pürüzsüz baskı altı malzemesi yüzeylerinde hızlı kuruma, iyi renk gücü ve kontrastlığıdır.

2.9. Yenilenebilir Kaynaklar ve Atık Maddeler

Doğada yenilenme ihtimali veya imkânı olan ürünler yenilenebilir kaynaklardır. Yenilenebilir bitkisel kaynakların en önemli özelliği doğru bir şekilde hasat, toplama yöntemleri uygulandığında doğada yeniden yetişmesidir. Böylelikle yenilenebilir bitkisel kaynaklar ekosistemde sürekli bir döngü halini oluşturur. Her bir yenilenebilir maddenin türüne bağlı olarak kendine özgü özellikleri bulunmaktadır. Yenilenebilir kaynaklara özgü özellikler kullanıldıkları üründe etkilerini göstermektedir. Doğal reçineler, bitkisel yağlar gibi bazı ürünler basım sektöründe hammaddelerin üretimine dahil edilebilecek nitelikteki yenilenebilir kaynaklardır ve bu alanda araştırmalar devam etmektedir.

Atık maddeler kullanıldıktan sonra herhangi bir değeri olmayan ve atılan maddelerdir. Çevre kanununa göre atık maddenin tanımı; “herhangi bir faaliyet sonucunda oluşan, çevreye atılan veya bırakılan her türlü maddedir” şeklindedir [89]. Basım sektöründe atık yağların, atık bitkisel maddelerin hammadde üretimine dahil edilebileceği araştırma konusudur.

2.9.1. Yenilenebilir kaynaklar

2.9.1.1. Bitkisel yağlar

Bitkisel yağlar yenilenebilir hammaddelerdir; mükemmel sürtünme, iyi yağlayıcılık, düşük buharlaşma, yüksek viskozite indeksi, yağ katkı maddelerini çözebilme ve diğer sıvılar ile kolay karıştırılabilme özelliklerine sahiptirler [90]. Dünya üzerinde yabani ve kültürel olarak yetiştirilen tek ve çok yıllık birçok bitkinin etli meyve kısmı, çoğunlukla da tohumları değişik oranlarda yağ içermektedirler [91]. Bitkisel yağlar büyük oranda sterol, yağda çözünen vitaminler, klorofil ve karotenoid pigmentleri, lignan gibi fenolik bileşenler, fosfolipid, serbest yağ asitleri, mono ve digliserid üzerinde çözücü olarak görev yapan trigliseridlerden oluşmaktadır [92]. Sahip oldukları değerli içerik maddeleri nedeniyle, çok değişik kullanım alanlarına sahiptirler [91]. Farklı alanlarda kullanımı olan bitkisel yağların basım sektöründeki hammaddelerin üretiminde kullanımına ilişkin araştırmalar mevcuttur. Literatür incelemeleri göstermektedir ki; palm yağı, soya yağı, ayçiçek yağı, kanola yağı, pamuk yağı ve keten tohumu yağı mürekkep üretiminde denenmiştir [93-98].

2.9.1.2. Doğal reçineler

Reçine (oleoresin), ağaçlardan elde edilen en önemli odun dışı orman ürünlerindendir [99]. Oleoresinden elde edilen temel iki üründen birisi reçine asitlerinden ibaret olan kolofan (rosin), diğeri büyük oranda monoterpen hidrokarbonlardan (küçük oranda bazı serqueterpenler de içerir) ibaret olan uçucu yağ terebentin (turpetine)’dir [100]. Kolofan, çamdan elde edilen ana üründür ve uçucu olmayan kısımdır. Suda çözünmeyen, ancak organik çözücülerde çözünen kırılgan, saydam, camsı bir katıdır. Kolofan; kağıt sanayiinde selüloz liflerini yapıştırıcı madde ve kağıdın mürekkep ve rutubet emmesini engelleyici madde olarak, ayrıca kağıda ağırlık ve parlaklık vermek amacıyla kullanılır. Yine, sabun,

sentetik reçine, cila, matbaa mürekkebi yapımında, yaylı müzik aletlerinde, şarapnel yapımında mermilerin dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır [101]. Terebentin, keskin koku ve acı tadı olan berrak bir sıvıdır. Terebentin organik bileşiklerden oluşur, esas olarak terpenler olarak bilinen bir dizi uçucu fraksiyondur [34]. Terebentin ise; boya, vernik, cila, ayakkabı boyası ve cilası, parke cilaları yapımında kullanılmaktadır [101].

Reçine bileşiminde pinosembrin, pinobanksin, akasetin, krisin, rutin, kateşin, naringenin, luteolin, kamferol, apigenin, mirisetin, kuarsetin, aromatik asitler, chrysin, tectochrysin, galangin, isalpinin, 5-hidroksi-4,7-dimetoksiflavon, pinocembrin, rhamnositrin, 3-asetil pinobanksin, kaffeik asit, kaffeik asit esterleri, sinnamik asit, fenolik aldehytler, ketonlar, ferulik asit ve p-kumarik benzil ester bulunmaktadır [102]. Reçineler genel olarak farklı tür iğne yapraklı ağaçlardan elde edilirler. Bu ağaçlar Pinus, Picea ve Larix gibi farklı cinsteki çam türleridir. Ağaçtan elde ediliş şekline göre dört farklı tip reçine vardır [103];

- **Akma reçine:** Akma reçine; canlı çam ağaçları odunlarının yaralanması, kabuklarının kaldırılması ve bu yerlere hızlandırıcı maddelerin püskürtülmesi veya sürülmesi (asit-pasta) sonucu reçine elde etme metodudur [103]. Bu yöntem doğal reçinenin elde edilmesinde oldukça yaygın olarak kullanılır. Asit-pasta yönteminde; dar ve geniş yara olmak üzere iki tür uygulama vardır. Dar yara biçiminde olan uygulaması 1982 yılından itibaren ülkemizde kullanılmaya başlanmıştır [104]. Asit-pasta yönteminde reçinenin elde edilebilmesi için ağacın gövdesindeki diri odun tabakasına 5 mm kalıncaya kadar gövdedeki tabaka inceltirilerek kızılleştirme işlemi uygulanır [105] . Kızılleştirme işleminde inceltmenin amacı güneş ışınlarıyla beraber reçine kanallarının kızışarak daha fazla reçine salgılanmasını sağlamaktır. Kabuk kaldırma rendesi yardımıyla açılan kızılleştirme alanı yaklaşık 20x60 cm ebatlarında açılmaktadır.



Şekil 2.21. Kızılleştirme sahası açılması işlemi ve işlemi bitmiş alan [105]

Kızılleştirme işleminden dört hafta sonra ilk yara açılmaktadır. Yara açma rendesi kullanılarak ağacın gövdesinde yatay eksene doğru ilk yara açılır. Ardından reçinede bulunan terebentinin buharlaşmasını önleyen özel yapılmış poşetler açılmış olan yaranın tam altına zımbalanır. Reçine torbası yaranın altına zımbalandıktan sonra yöntem adı verilen asit-pasta yaranın üst kısmına sürülür. Asit, odun hücrelerine ve reçine kanallarına mekanik olarak etki ederek reçinenin dışarıya sızmasına neden olarak reçine hücrelerinin normalden fazla reçine salgılamasını sağlamamaktadır [105]. Pasta ise asidi tutan organik maddedir. Reçinenin akış miktarına göre 15-20 gün sonra ikinci yara açılır ve asit-pasta uygulanır.



Şekil 2.22. Birinci yara ve reçine torbasının yara altına zımbalanması, Yaranın üzerine asit-pastanın uygulanması [105]

- **Ekstrakt veya odundan damıtma reçine:** Ekstrakt reçine; reçineli odunların ekstraksiyonu ile elde edilen reçinedir [106]. Ekstraksiyon, odun

hammaddesinin yapısını ve özelliğini bozmadan, bünyesinde varolan reçineyi çeşitli çözücü maddelerle çıkartma işlemidir [103].

- **Sülfat (kraft) reçinesi:** Sülfat reçinesi; reçineli çam yongalarından sülfat (kraft) yöntemiyle kâğıt hamuru üretiminde yan ürün olarak elde edilir. Yongaların pişirilmesi sırasında açığa çıkan gazların destilasyonu ile sülfat terebentinini, pişirmeden sonraki alkali siyah çözeltiden ham tall oil ve yağ asitleri elde edilir [107].
- **Çam katranı veya çırardan üretilen reçine:** Çam katranı veya çırardan üretilen reçine; çam ağaçlarının odunu kesildikten sonra kalan dip kısımdaki reçinenin çıkarılması için çürüyen ve kuruyan kök topraktan sökülerek katran torluklarında reçine elde edilir [103]. Bu yöntem çok eski ve günümüzde kullanımı çok nadir olan bir yöntemdir.

Türlerine bağlı olarak reçineler farklı oranda reçine asitleri ve terebentin bileşimi içerirler. Reçine cinsine bağlı olarak kolofanda bulunan reçine asitleri Tablo 2.7.'de ve terebentin bileşimleri Tablo 2.8.'de gösterilmiştir.

Tablo 2.7. Reçine cinsine bağlı olarak kolofandaki başlıca reçine asitlerinin dağılımı [103].

Reçinenin Cinsi	Reçine Asitleri %					
	Abiyetik	Neoabiyetik	Palustrik	Dehidroabiyetik	Pimarik	İzo Pimarik
Çam Reçinesi	22	20	25	6	5	17
Ekstrakt Reçinesi	50	5	10	13	6	13
Sülfat Reçinesi	32	4	10	30	4	10

Tablo 2.8. Reçine cinsine bağlı olarak terebentinin bileşimi [103].

Reçinenin Cinsi	α -pinen %	B-pinen %	Camphen %	Diğer Terpenler %
Çam Reçinesi	60-65	25-35	-	5-8
Ekstrakt Reçinesi	75-80	0-2	4-8	15-20
Sülfat Reçinesi	60-70	20-25	-	6-12

Doğal reçineler alındıkları ağacın türüne bağlı olarak farklı oranlarda ve farklı türlerde bileşenler içerebilirler (Tablo 2.7. ve Tablo 2.8.). Bu durum reçinenin kullanım alanında farklı sonuçlar elde edilmesine neden olur. Bu yüzden reçinenin alındığı tür, özellikleri ve kullanım miktarı önemlidir.

2.9.2. Atık maddeler

2.9.2.1. Bitkisel atıklar

Bitkisel atık maddeler, meyve, sebze ve diğer bitkisel ürünlerin tüketim amaçlı kullanımı öncesinde atılan kabukları, çiçekleri, yaprakları, çekirdekleri gibi evsel bitkisel atıklar olarak ve kentsel veya kırsal alanlarda yetişen ağaçların ve bitkilerin dalları, kabukları ve meyveleri gibi evsel olmayan bitkisel atıklar olarak görülmektedir [108]. Evsel atık grubunda olan üzüm çekirdeği, limon kabuğu gibi atıkların bir kısmı gıda üretimi yapan fabrikaların atıklarından ve sanayi mutfaklarından çıkan atıklardan oluşmaktadır. Özellikle gıda üretimi yapan fabrikaların bitkileri işledikten sonra ortaya çıkan çekirdekleri veya bitki posaları geri dönüşüme dahil edilebilir atıklardır.

2.9.2.2. Bitkisel atık yağlar

Bitkisel yağlar, özellikle kızartma işlemlerinde önemli miktarlarda kullanılarak atık yağ haline gelirler. Kızartma koşullarına göre farklı derecede ve farklı mekanizmalar üzerinden gerçekleşen reaksiyonlar sonunda kızartma yağında yüzlerce farklı yapıda, ancak hepsi polar karakterli olan bozunma ürünleri oluşmaktadır [109]. Polar madde kavramı ise; kızartma yağında bulunan serbest yağ asitlerini, monogliseritleri, digliseritleri, steroller, TAG polimerlerini, karotenoidleri, antioksidanları ve sabunlar gibi yağda çözünen ve askıda kalan maddeleri içermektedir [110]. Yağ yüksek ısıda (180°-200°C) gıda maddesi ile temastadır [111]. Yüksek sıcaklıklarda yağın oksijen ile teması azaldığında, örneğin gıdadan buharlaşan su, bir buhar engeli oluşturarak yağ ile oksijenin temasını kestiğinde, termal polimerizasyon reaksiyonları daha etkin olurlar. Bu şekilde kızartma devam ettikçe yağın içerdiği toplam polar madde (TPM) miktarı giderek artarken, buna bağlı olarak viskozitesi, yoğunluğu, yüzey gerilimi, dielektrik sabiti ve iletkenliği de giderek artar [109]. Bitkisel atık yağların, yağın türüne,

kızartma süresine, kızartılan maddeye ve kızartma sayısına bağı olarak özellikleri değişkenlik gösterir. Bu sebeple kullanılan atık yağı türü ve özelliklerinin bilinmesi önemlidir. Seri üretimlerde aynı değerlerde sonuçlar elde edebilmek için aynı koşullarda oluşan aynı tür atık yağın kullanımı ve kullanım miktarı önemlidir.

2.10. Yenilenebilir Kaynaklarla ve Atık Bitkisel Maddelerle Mürekkep Uygulamaları

Yağ bazlı ofset baskı mürekkebi bileşeninde mineral yağlarla birlikte doğal yağlar yer alabilmektedir. Fakat mineral yağların mürekkebe kazandırdığı özelliklerden dolayı formülasyondaki oranı daha fazla veya yalnız kullanıldığı görülmektedir. Mineral yağların ve doğal olmayan katkı maddelerinin kullanımı mürekkebin VOC salınımını artırarak petrokimyasal yapısını çevreye taşır ve olumsuz etkilerin oluşmasına neden olabilmektedir. Bu olumsuz etkilerin ortadan kaldırılabilmesi veya azaltılabilmesi amacıyla mürekkep formülasyonunda doğal bileşenlerin kullanımına yönelik araştırmalar petrokimyasalların zararları anlaşıldığından bu yana önem kazanmıştır.

Mürekkep üretiminde doğal bileşenlerin kullanımına yönelik ilk araştırma 1970’li yıllarda Amerikan Gazete Yayıncıları Birliği (ANPA) tarafından “gilsonit” ve yüksek yağlı yağ asitlerinin karbon karası pigmenti içeren mürekkep formülasyonları deneyerek bitkisel yağlı mürekkep üretimi test edilmiştir [43-112]. Testlerin sonucunda yüksek yağ maliyeti ve "gilsonit" in ekipman üzerindeki temizliğinin zorluğu nedeniyle mürekkep endüstri tarafından pek kabul görmemiştir. ANPA’nın bitkisel yağ bazlı mürekkep üretimine ilişkin araştırmaları %50-60 alkali rafine soya fasulyesi yağı, %20-25 hidrokarbon reçinesi (Picco 5140) ve yaklaşık %20 karbon siyahı pigment içeren litografik gazete mürekkebi formülasyonu ile sonuçlanmıştır. Bu mürekkebin yaygın ticari kabulü de geleneksel petrol bazlı siyah mürekkeplerden %50-70 daha fazla olan maliyet tarafından engellenmiştir [112].

S.Z. Erhan ve M.O. Bagby 1994 yılında aspir yağı, soya fasulyesi yağı, ayçiçek yağı, pamuk tohumu yağı ve kanola yağlarının mürekkep formülasyonunda polimerizasyonlarını inceleyerek sıcaklık ve katalizörün polimerizasyon hızları üzerindeki etkisini değerlendirmişlerdir. Çalışmada polimerizasyon sonucu bitkisel

yağ için istenilen viskozite, renk ve moleküler ağırlığın polimerizasyon koşulları kontrol edilerek gerçekleştirilebileceğini ileri sürmüşlerdir [94]. 1997 yılında P. Sabin ve arkadaşlarının yapmış olduğu ayçiçek yağı ve kolza tohumu yağını değişken yağ uzunluklarına sahip iki takım alkid reçinesiyle monogliserit prosesine göre sentezlemişlerdir. “Offset Printing Inks Based on Rapeseed and Sunflower Oil. Part I: Synthesis and Characterization of Rapeseed Oil-and Sunflower Oil-Modified Alkyd Resins” isimli çalışmada sentezleme sonucunda yağların moleküler yapısını, boyutunu ve molekül boyutu dağılımını incelemişlerdir. Çalışma sonucunda keten tohumu yağıyla modifiye edilmiş alkid reçinesinin ofset baskı mürekkebi verniği uygulamasında daha uygun olduğunu ifade etmişlerdir [95].

Bitkisel yağ denemelerinden birisi 2007 yılında A.S. Roy ve arkadaşları kolza tohumu yağı, soya fasulyesi yağı, pirinç kepeği yağı ve palm yağlarıyla hazırladıkları ofset baskı mürekkeplerinde görülmektedir. Roy ve arkadaşlarının VOC emüsyonlarının mürekkep bileşeninde azaltılmasını amaçladıkları araştırmada bitkisel yağların metil esterleriyle farklı mürekkepler hazırlamış, reolojik analizlerini yapmış ve mineral yağ bazlı standart ofset baskı mürekkebiyle karşılaştırmışlardır. Karşılaştırma sonuçlarında bitkisel yağ esterleriyle hazırladıkları mürekkeplerin mineral yağ bazlı mürekkepten daha iyi baskı stabilitesi sağladığı sonucu belirtmişlerdir [97].

2013 yılında J.M. Park ve arkadaşları “Development of Solvent-Free Offset Ink Using Vegetable Oil Esters and High Molecular-Weight Resin” isimli çalışmalarında soya yağı yağ asidi esterlerini beş farklı moleküler ağırlığa sahip fenolik reçineyle birlikte formüle etmişlerdir. Yüksek moleküler ağırlığa sahip soya yağı esterli mürekkebin daha iyi basılabilirlik sağladığını belirtmişlerdir [113].

Tobias Robert bitkisel yağ bazlı mürekkepler üzerine yapılmış çalışmaların 2014 yılında incelemesini yaparak mürekkep formülasyonunda zararlı petrokimyasal bileşenler yerine yenilenebilir kaynakların kullanılmasını önemi vurgulamıştır [2]

Bitkisel yağların yanı sıra mürekkep üretiminde doğal reçinelerin etkilerini de gözlemlenmiştir. Bu amaçla M. Biswas ve arkadaşları “Influence of a biobased reagent on properties of industrial resin for printing ink application vis-à-vis

comparison with standard commercial resin” isimli çalışmalarında biyo bazlı modifiye reçine sentezleyerek mürekkep üretmişler ve baskı kalitesini incelemişlerdir. VOC salınımını azaltmayı amaçladıkları bu çalışmada, biyo bazlı reçinenin standart reçineyle uyumlu özellikler sergilediğini tespit eden M. Biswas ve arkadaşları sentetik reçineler yerine biyo bazlı reçinelerin mürekkep formülasyonunda yer alabileceğini belirtmişlerdir [114].

Bitkisel yağların mineral yağ bazlı mürekkeplerle karşılaştırmasını yapan C. Aydemir ve arkadaşları 2018 yılında soya fasulyesi yağı, keten tohumu-soya yağı ve mineral yağ bazlı mürekkeplerin basılabilirlik özelliklerini incelemişlerdir. Kaplanmış ve kaplanmamış kağıt yüzeyi üzerinde bitkisel yağ bazlı mürekkeplerin parlaklık, ışık hashığı, yüzey enerjisi ve temas açısı özelliklerini analiz ederek analizler sonucunda bitkisel yağların mürekkep üretiminde yer alabileceğini ifade etmişlerdir [96].

2018 yılında Palm yağının Cold-Set mürekkeplerde etkisini araştırmak için E. Ural ve arkadaşları Palm yağı katkılı mürekkep ve mineral yağ bazlı mürekkep hazırlayarak karşılaştırmalarını yapmışlardır. Araştırmalarında mürekkeplerin viskozite, akış sürtünme direnci vb. özelliklerini test etmişlerdir. Testler sonucunda palm yağının Cold-Set mürekkeplerde kullanılabileceğini görmüşlerdi [93].

Çevreci ve yenilenebilir kaynaklarla üretilmeye çalışılan mürekkepler her geçen gün artan bir taleple araştırılmaya ve formüle edilmeye çalışılmaktadır. Bu kapsamda mürekkeplerin bileşenlerinde soya yağı, palm yağı, keten tohumu, doğal reçine vb. maddelerin kullanıldığı literatür taramalarında da belirlenmiştir. Yenilenebilir maddelerin kullanımı, tüketim oranı düştüğünde sürdürülebilir bir geri kazanım için önem teşkil etmektedir. Ayrıca atık bitkisel maddelerin de üretime dahil edilmesi geri kazanım, ekonomik ve sürdürülebilir yaşam kapsamında fayda sağlayacaktır.

Atık bitkisel maddelerin geri dönüşüme dahil edilmesi ve çevresel etkilerini azaltarak kazanımı yüksek ürünler ortaya koyabilmek amacıyla 2013 yılında V. M. Mello ve arkadaşları “Turning Used Frying Oil into a New Raw Material to Printing Inks” isimli çalışmalarında kullanılmış kızartma yağlarının baskı mürekkebinde yeni

bir hammaddeye dönüştürebilmesi için atık yağların mürekkebin yapısında kullanımını incelemişlerdir [115]. Kızartma yağı olarak kullanılmış atık ayçiçek, mısır ve kanola yağlarını hammadde haline getirmek için yapılmış bu çalışma, mürekkeplerde atık temelli uygulama yapılabileceğine yönelik referans oluşturmuştur.

Phunphoem S. Ve arkadaşları 2020 yılında yayınladıkları “Alkyd Printing Inks from Waste Frying Oil” isimli çalışmalarında atık soya fasulyesi yağı ve alkid reçinesini formülize ederek mürekkep üretmişler ve bu mürekkeplerin reolojik analizlerini yapmışlardır. Analizler sonucunda atık kızartma yağının alkid reçinesiyle birlikte beklinelen reolojik özellikleri sergileyebildiğini ifade etmişlerdir [116].

Literatür taramaları göstermektedir ki; yenilenebilir kaynakların ve atık bitkisel maddelerin mürekkep üretiminde kullanımına yönelik çeşitli araştırmalar bulunmaktadır. Fakat araştırmaların yeterli sayıda olmaması, petrokimyasalların çevreye verdiği zararı azaltma çabası, doğal ürünlerin mürekkep formülasyonunda petrokimyasalların yerine kullanılabilirliğinin incelenmesi önem arz eden araştırma konularıdır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Bitkisel yağlar

Mürekkeplerin üretilmesinde yenilenebilir kaynaklar olarak kullanılan bitkisel yağlar; keten tohumu yağı (KTY), üzüm çekirdeği yağı (UCY), aspir yağı (AY), nar çekirdeği yağı (NCY), susam yağı (SY), erik çekirdeği yağı (ECY) ve çörekotu yağıdır (ÇY). Yağların teknik özellikleri tablolar halinde gösterilmiştir. Yağların fotoğrafları Şekil 3.1.' de verilmiştir.

Tablo 3.1. Keten tohumu yağının teknik özellikleri

Peroksit Değeri (Meq/kg)	0.61
Serbest Yağ Asidi (%)	1.17
Renk	Açık Kahverengi
Koku	Doğal-Karakteristik
Tat	Doğal-Karakteristik
Viskozite	48 mPa/s
Yağ Asidi Profili	%
C16: 0 Palmitik (palmitic)	4.88
C18: 0 Stearik (stearic)	3.79
C18: 1 Oleik (oleic)	19.80
C18: 2 Linoleik (linoleic)	15.72
C18: 3 Linolenik (linolenic)	55.80

Tablo 3.2. Üzüm çekirdeği yağının teknik özellikleri

Peroksit Değeri (Meq/kg)	3.73
Serbest Yağ Asidi (%)	0.72
Renk	Açık Yeşil
Koku	Doğal-Karakteristik
Tat	Doğal-Karakteristik
Viskozite	54 mPa/s
Yağ Asidi Profili	%
C16: 0 Palmitik (palmitic)	8.30
C18: 0 Stearik (stearic)	4.38
C18: 1 Oleik (oleic)	13.87
C18: 2 Linoleik (linoleic)	73.42

Tablo 3.3. Aspir yağının teknik özellikleri

Peroksit Değeri (Meq/kg)	0.15
Serbest Yağ Asidi (%)	0.16
Renk	Açık Sarı
Koku	Doğal-Karakteristik
Tat	Doğal-Karakteristik
Viskozite (20°)	58 mPa/s
Yağ Asidi Profili	%
C16: 0 Palmitik (palmitic)	6.36
C18: 0 Stearik (stearic)	2.39
C18: 1 Oleik (oleic)	17.34
C18: 2 Linoleik (linoleic)	73.89

Tablo 3.4. Nar çekirdeği yağının teknik özellikleri

Peroksit Değeri (Meq/kg)	0.17
Serbest Yağ Asidi (%)	0.65
Renk	Sarı
Koku	Doğal-Karakteristik
Tat	Doğal-Karakteristik
Viskozite	113 mPa/s
Yağ Asidi Profili	%
C16: 0 Palmitik (palmitic)	4.6
C18: 0 Stearik (stearic)	2.8
C18: 1 Oleik (oleic)	6.8
C18: 2 Linoleik (linoleic)	5.8
C18: 3 Punicik (punicic)	75.3

Tablo 3.5. Susam yağının teknik özellikleri

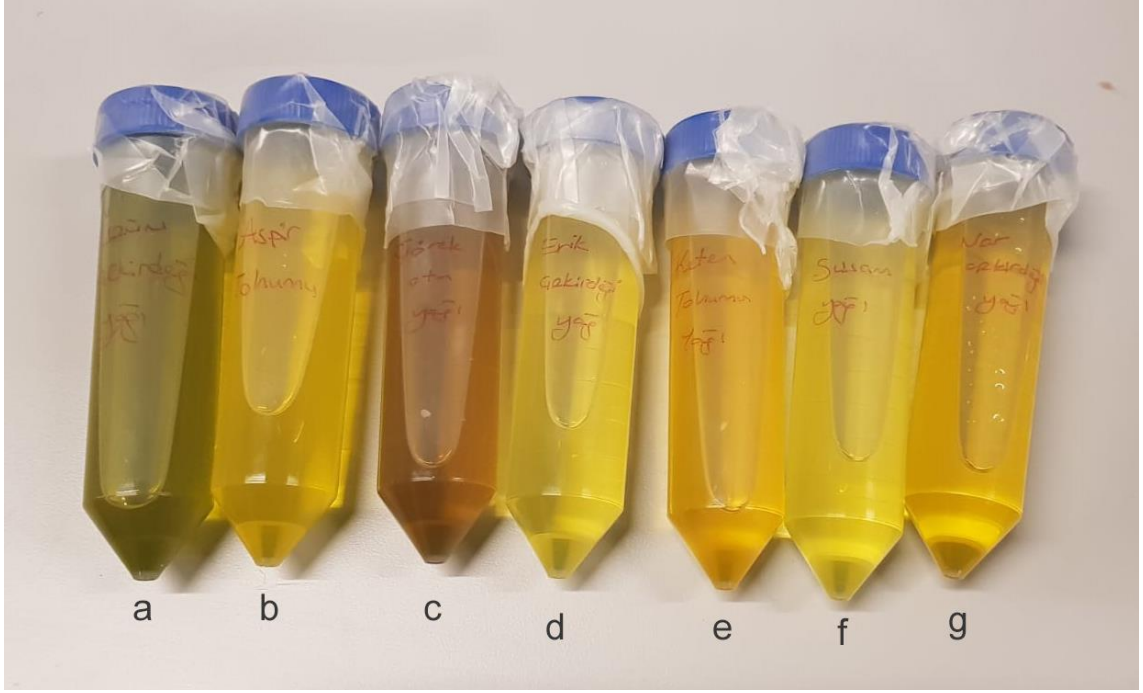
Peroksit Değeri (Meq/kg)	0.00
Serbest Yağ Asidi (%)	0.55
Renk	Açık Sarı
Koku	Doğal-Karakteristik
Tat	Doğal-Karakteristik
Viskozite	65 mPa/s
Yağ Asidi Profili	%
C16: 0 Palmitik (palmitic)	9.69
C18: 0 Stearik (stearic)	6.52
C18: 1 Oleik (oleic)	42.01
C18: 2 Linoleik (linoleic)	41.11
C20: 0 Arakidik (arachidic)	0.65

Tablo 3.6. Erik çekirdeği yağının teknik özellikleri

Peroksit Değeri (Meq/kg)	0.17
Serbest Yağ Asidi (%)	0.46
Renk	Sarı
Koku	Doğal-Karakteristik
Tat	Doğal-Karakteristik
Viskozite	110 mPa/s
Yağ Asidi Profili	%
C16: 0 Palmitik (palmitic)	6.01
C17: 0 Heptadekanoik (heptadecanoic)	1.07
C18: 0 Stearik (stearic)	1.38
C18: 1 Oleik (oleic)	75.19
C18: 2 Linoleik (linoleic)	15.93

Tablo 3.7. Çörekotu yağının teknik özellikleri

Peroksit Değeri (Meq/kg)	26.80
Serbest Yağ Asidi (%)	8.17
Renk	Koyu Sarı
Koku	Doğal-Karakteristik
Tat	Doğal-Karakteristik
Viskozite	64 mPa/s
Yağ Asidi Profili	%
C16: 0 Palmitik (palmitic)	12.43
C18: 0 Stearik (stearic)	3.40
C18: 1 Oleik (oleic)	24.25
C18: 2 Linoleik (linoleic)	59.90

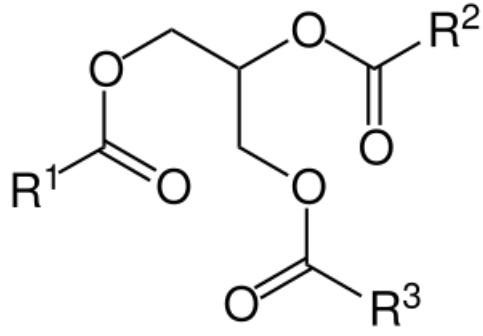


Şekil 3.1. Mürekkep üretiminde kullanılan bitkisel yağlar

Şekil 3.1.'de görülen bitkisel yağların her biri harflendirilerek verilmiştir. Yağlar sırasıyla a) üzüm çekirdeği yağını, b) aspir yağını, c) çörekotu yağını, d) erik çekirdeği yağını, e) keten tohumu yağını, f) susam yağını ve g) nar çekirdeği yağını göstermektedir.

3.1.2. Atık bitkisel yağ

Mürekkep üretiminde atık kaynak olarak atık ayçiçek kızartma yağı kullanılmıştır. Kızartma yağı 30 dakika boyunca gıda maddelerinin kızartılmasında birkaç defa kızartma işlemine tabi tutulmuştur. Ayçiçek yağının genel kimyasal strüktürü Şekil 3.2.'de gösterilmiştir. Kızartma işleminden önceki ayçiçek yağının teknik özellikleri de Tablo 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Ayçiçek yağının genel kimyasal strüktürü

Tablo 3.8. Ayçiçek yağının teknik özellikleri

Peroksit Değeri (Meq/kg)	10
Serbest Yağ Asidi (%)	0.3
Renk	Açık Sarı
Koku	Doğal-Karakteristik
Tat	Doğal-Karakteristik
Viskozite (20°)	68,9 mPa/s
Yağ Asidi Profili	%
C16: 0 Palmitik (palmitic)	4-9
C18: 0 Stearik (stearic)	1-7
C18: 1 Oleik (oleic)	14-40
C18: 2 Linoleik (linoleic)	48-74

3.1.3. Mineral yağ

Çalışmada; mürekkep formülasyonunda doğal reçineyle mineral yağın etkisinin analiz edilebilmesi amacıyla piyasada satışı bulunan ofset baskı mürekkebi formülasyonunda yer alan standart bir mineral yağ kullanılmıştır. Mineral yağın teknik özellikleri Tablo 3.9’da verilmiştir.

Tablo 3.9. Mineral yağın teknik özellikleri

Bağıl yoğunluk (20°C)	0.84 g/ml
Viskozite (20°C)	~102 mPa/s
İyod değeri (Wijs)	Min. 190 g I ₂ /100g
Sabunlaşma (Saponification) değeri	203–210 mg KOH/g

3.1.4. Test baskılarında kullanılan kağıtlar

Bitkisel yağlar ve mineral yağ ile üretilen mürekkeplerin test baskıları 170 g/m² kuşe kağıtlar üzerine yapılmıştır. Atık bitkisel yağdan üretilen mürekkebin test baskıları farklı tür kağıtlar üzerine yapılarak atık yağdan üretilen mürekkebin en ideal sonucu hangi tür kağıtlar üzerinde verebileceği analiz edilmiştir. Atık bitkisel yağdan üretilen mürekkebin test baskıları I. hamur kağıt, gazete kağıdı, mat kuşe, Amerikan bristol, kitap kağıdı, parlak kuşe ve kroma karton kağıtları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kağıtların teknik özellikleri Tablo 3.10’da gösterilmiştir.

Tablo 3.10. Kağıtların teknik özellikleri

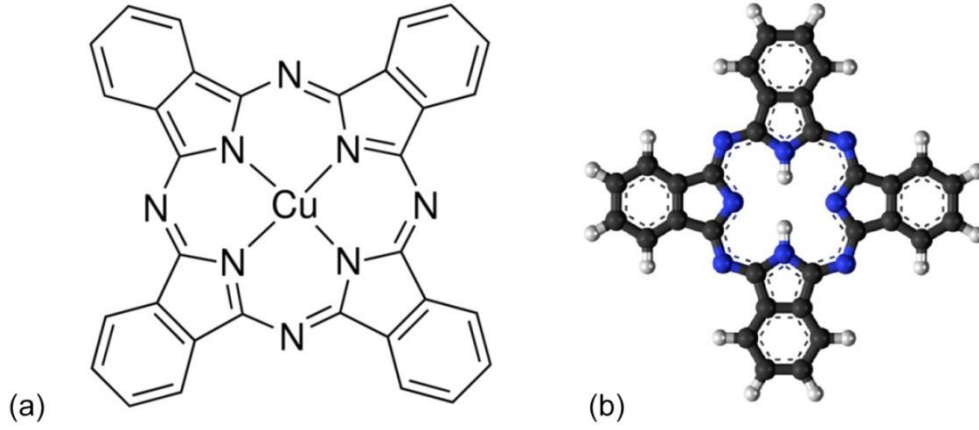
Özellikler	Amerikan Bristol	Gazete Kağıdı	I. Hamur	Kitap Kağıdı	Kroma Karton	Mat Kuşe	Parlak Kuşe
Gramaj (ISO 536) (g/m ²)	250	48,8	80	65	214	250	250 ve 170
L değeri (D65/10°) (ISO 5631-2)	94,3	82	94,7	92,4	91,4	94,6	94,6
a değeri D65/10°) (ISO 5631-2)	0,95	4,93	1,86	0,36	-0,09	1,2	1,67
b değeri (D65/10°) (ISO 5631-2)	0,93	13,76	-7,36	10,89	2,06	-2,71	-4,25
Parlaklık D65 (ISO 2470-2) (%)	53,4	58	99	74	85	43,3	99

3.1.5. Pigment

Çalışmada toz halindeki Mavi Pigment 15:3 mürekkep formülasyonuna dahil edilmiştir. Pigmentin teknik özellikleri Tablo 3.11’de, iki boyutlu ve üç boyutlu kimyasal strüktürü Şekil 3.3’de ve pigmentin toz halindeki görünümü Şekil 3.4’de gösterilmiştir.

Tablo 3.11. Mavi Pigment 15:3’ün teknik özellikleri

Genel adı: Mavi Pigment 15:3 (Pigment Blue 15:3)			
Kimyasal türü: Bakır Ftalosiyenin (Copper Phthalocyanine) (beta)			
Renk indeksi No: 74160			
Yığın hacmi (l/Kg): 2.17			
Yağ emilimi: 38+/-2.5			
Işık haslığı – 200 h @ %10 pigmentasyon kağıt üzerinde 7-8			
Yayılım ısı stabilitesi 200° c/30 saniye	5	Sabun yayılımı % 1 çözelti	5
Yayılım sterilizasyonu 121° c/60 dakika	5	Sentetik deterjan solüsyonu %1	5
Su yayılımı	5	Yağ yayılımı	5
Etanol	5	Bobin yayılımı	5
Sodyum hidroksit	4-5	Boyası geçen parafin mumu	5
Laktik asit %5 solüsyon	4-5	Nitro-selüloz kaplama 120° c/10 saniye	5



Şekil 3.3. Mavi Pigment 15:3 (Pigment Blue 15:3), (a) iki boyutlu kimyasal strüktürü (b) üç boyutlu kimyasal strüktürü



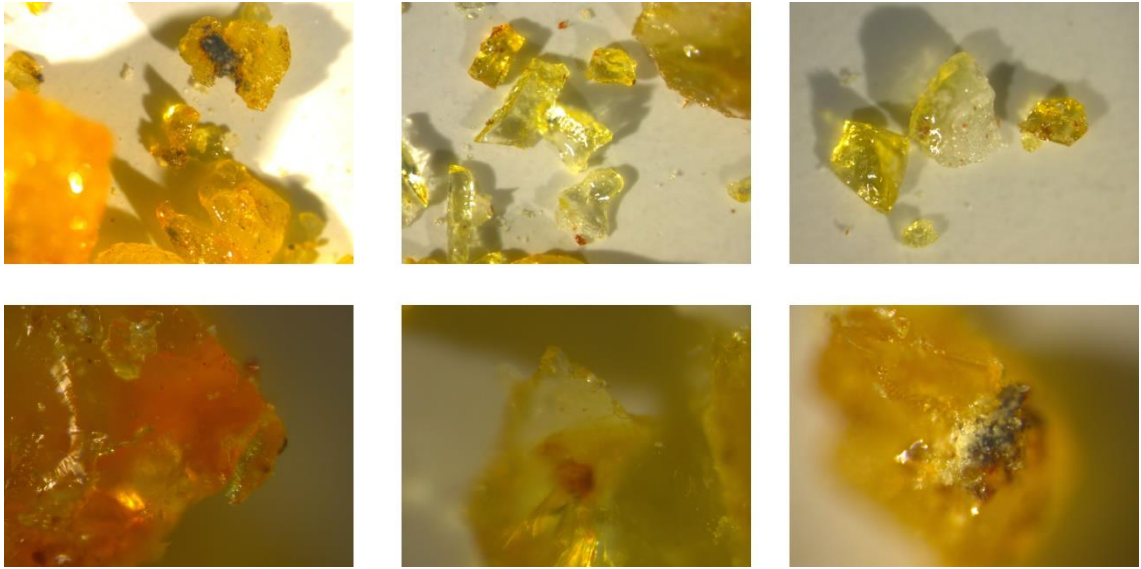
Şekil 3.4. Mavi Pigment 15:3 (Pigment Blue 15:3) toz halindeki görünümü

3.1.6. Reçine

Mürekkep formülasyonunda bitkisel yağların yanı sıra sahil çamı (*Pinus pinaster*) reçinesi yenilenebilir kaynak olarak kullanılmıştır. Sahil çamı (*Pinus pinaster*) reçine bakımından zengin bir oduna sahiptir [117]. Sahil çamı reçinesinin kolofandaki reçine asitleri ve terebentin bileşimleri Tablo 3.12’de gösterilmiştir. Reçine fotoğrafları Şekil 3.5’de yer almaktadır. Reçinelerin fotoğrafları Leica DFC295 model mikroskopla farklı açılardan büyütülerek çekilmiştir.

Tablo 3.12. Sahil çamı (*Pinus pinaster*) reçinesinin kolofandaki reçine asit dağılımı ve terebentin bileşimi

Kolofandaki reçine asitleri türü	Dağılımı %
Abiyetik	22
Neoabiyetik	20
Palustrik	25
Dehidroabiyetik	6
Pimarik	5
İzo Pimarik	17
Terebentin bileşimi	Oranı
α -pinen %	60-65
B-pinen %	25-35
Diğer Terpenler %	5-8
	15-20
	6-12



Şekil 3.5. Sahil çamı (*Pinus pinaster*) reçinesinin farklı açılardan büyütülerek çekilmiş görüntüleri

3.1.7. Test ve ölçüm cihazları

3.1.7.1. Test baskı cihazı

Mürekkeplerin test baskılarının IGT C1 test baskı cihazında 300N basınç ile gerçekleştirilmiştir. IGT C1 test baskı cihazının görüntüleri Şekil 3.6’da verilmiştir.



Şekil 3.6. IGT C1 test baskı cihazına ait görüntüler

3.1.7.2. Renk ve densite ölçüm cihazı

Test baskılarının renk ve densite ölçümleri X-rite Exact renk ölçüm cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Renk ölçüm cihazının teknik özellikleri Tablo 3.13’de gösterilmiştir.

Tablo 3.13. Renk ve densite ölçüm cihazının teknik özellikleri

Cihazın ölçüm aralığı	400-700 nm
Renk farkı	CIE ΔE^* (1976), ΔE_{CMC} , CIE ΔE^* (2000), and CIE ΔE^* (1994)
Renk evreni	CIE $L^*a^*b^*$, CIE $L^*C^*h^\circ$, CIE XYZ ve Yxy
Gözlemci açısı	2° ve 10°
Standart sapma-beyaz	0.05 ΔE_{ab}
Densite standardı	+/-0.01 CMYK
Cihaz standardı	ISO 5-4:2009(E), ISO 13655:2009

3.1.7.3. Parlaklık ölçüm cihazı

Test baskılarının parlaklık ölçümü parlaklık ölçüm cihazıyla (BYK Gardner [Sheen Instrument] micro-TRI-gloss) 60°’de yapılmıştır. Cihazın teknik özellikleri Tablo 3.14’de gösterilmiştir.

Tablo 3.14. Parlaklık ölçüm cihazının teknik özellikleri

Ölçüm geometrisi	60°
Ölçüm alanı	9 x 15 mm
Cihaz standardı	ISO 2813, ASTM D 523, 2457, DIN 67530, JIS Z 8741, ISO 7668

3.1.7.4. Yapışkanlık ölçüm cihazı

Yapışkanlık ölçümleri 32°, 400 rpm koşullarında Inkometer (Thwing-Albert Instrument Company) yapışkanlık ölçüm cihazında gerçekleştirilmiştir. Yapışkanlık ölçüm cihazının teknik özellikleri Tablo 3.15’de verilmiştir.

Tablo 3.15. Yapışkanlık ölçüm cihazının teknik özellikleri

Standartlar	ASTM D4361
Test süresi	10 saniye ila 30 dakika
Silindir seti	106 inç karelik toplam yüzey alanı (2692.4 mm)
Silindir hızı doğruluğu	2 RPM
Silindir test hızları - ön ayar	400, 800, 1200 ve 2000 RPM (dakikada 314, 628, 942 ve 1570 fit)
Yayılma süresi	1 saniye ila 30 saniye
Yapışkanlık doğruluğu	0.2 gram-metre
CTC rezervuar kapasitesi	2.5 galon
Güç gereksinimleri	120V 50 veya 60Hz, 220V 50 veya 60Hz
Mevcut Yazılım	WinWedge

3.1.7.5. Viskozimetre

Viskozite ölçümleri 40°C, 25s⁻¹, Pa.s koşullarında Anton Paar MCR101 cihazıyla ölçülmüştür. Ölçüm cihazının özellikleri Tablo 3.16’da gösterilmiştir.

Tablo 3.16. Viskozimetre ölçüm cihazının teknik özellikleri

Motor tasarımı	Elektronik olarak değiştirilmiş (EC) - Daimi mıknatıslı senkron motor
Normal kuvvet ölçüm tasarımı (ABD Patenti 6167752, 1996)	360 ° kapasitif sensör, temassız, tam entegre
Minimum tork (dönüş)	5 nNm
Minimum tork (salınım)	5 nNm
Maksimum tork	200 nNm
Minimum açısal sapma (set değeri)	0.5 µrad
Minimum açısal hız	0 rad/s
Maksimum açısal hız	314 rad/s
Maksimum hız	3000 1/min
Minimum açısal frekans	10 ⁻⁷ rad/s
Maksimum açısal frekans	628 rad/s
Maksimum frekans	100 Hz
Normal kuvvet aralığı	-50 to 50 N

3.1.7.6. Mürekkep su emülsifikasyon test cihazı

Mürekkep-su dengesinin ölçülmesinde Duke test cihazı kullanılmıştır. Test cihazı iki adet karıştırıcı bıçağa, test sonu alarmına, beş haneli sayım kontrolüne sahiptir. Test cihazının gücü 230 V 50/60 Hz’dir ve ASTM D4942 standardına uygun olarak çalışmaktadır.

3.1.7.7. Mikroskop

Çalışmada kullanılan reçinenin, pigmentin ve test baskılarının mikroskopik yüzey ve ara yüzey görüntüleri Leica DFC295 dijital mikroskopla çekilmiştir. Mikroskopun teknik özellikleri Tablo 3.17’de, görüntüsü Şekil 3.7’de verilmiştir.

Tablo 3.17. Dijital mikroskopun teknik özellikleri

Kamera türü	Kontrol yazılımlı dijital kamera
Sensor	Aşamalı Tarama CMOS, Mikron (MT9T001)
Sensor derecesi/boyutu	6,55 mm × 4,92 mm (tip 1/2)
Renk filtresi	RGB Bayer mozaik
Koruyucu renk filtresi	Hoya CM500S (650 nm’de IR kesim-kaplama filtresi)
Deklanşör kontrolü	Elektronik sarmal deklanşör / Aşamalı tarama okuması
Piksel sayısı	3 Megapiksel, 2048×1536
Maks. ölçeklenebilir çözünürlük (yalnızca bilgisayar)	7 Megapiksel, 3072 × 2304
Piksel size	3.2 µm × 3.2 µm
Renk derinliği	30 bit
Dinamik aralık	> 55dB / 600:1
Pozlama süresi	0.1 msn – 2 sn
Optik	C-mount



Şekil 3.7. Çalışmada kullanılan Leica DFC295 dijital mikroskoba ait görüntüler

3.1.7.8. Sürtünme direnci test cihazı

Mürekkeplerin sürtünme direnci analizleri 920 gr load, 30 oscillations koşullarına sahip Sutherland Ink Rub Tester sürtünme test cihazı yardımıyla yapılmıştır.

Tablo 3.18. Sürtünme direnci test cihazının teknik özellikleri

Sayaç	Fiber optik sensörlü dijital sayaç
Motor hızı	Dört hız; ilk hız (dakikada 21 devir), ikinci hız (dakikada 42 devir), üçüncü hız (dakikada 85 devir, dördüncü hız (dakikada 106 devir)
Standart	ASTM D-5264

3.2.Yöntem

3.2.1. Bitkisel yağların elde edilmesi

Bitkisel yağlar Oneva firmasının üretim tesislerinde yer alan soğuk sıkım makinesi yardımıyla firma kimyageri ve genel sorumlusu eşliğinde soğuk pres yöntemiyle elde edilmiştir. Soğuk pres yöntemi, sistematik olarak kimyasal maddelerin kullanılmadığı ve ürünlerin herhangi bir ısı işleme maruz kalmadığı mekanik bir

süreçtir. Sıkımı yapılacak üründe herhangi bir kimyasal yer almaz ve ürün yüksek ısıya maruz kalmaz [118]. Bitkisel yağlar için ilk olarak yağı çıkarılacak olan tohumların temizlik işlemi yapılarak yabancı maddelerden ayrılmışlardır. Temizlik işleminin ardından hiçbir ısıl işlem görmeden gıda üretimine uygun soğuk pres makinasında sıkım işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde ürünün maruz kalacağı en yüksek ısı değeri 35-40°C olmuştur. Sıkım işleminin sonunda saf doğal yağ elde edilmiştir. Bitkisel yağlar elde edildikten sonra mekanik filtreleme işlemi uygulanarak kullanıma hazır hale getirilmiştir.

Soğuk sıkım yönteminde kimyasalların kullanılmaması ve ürünün yüksek ısıl işleme maruz kalmaması, üründe bulunan yağ asitleri, vitaminler ve diğer değerli bileşenlerin yapısını korumasını sağlar. Eğer ürün ısıl işleme maruz kalır ve çeşitli kimyasallar kullanılarak yağ elde edilirse ürünün yapısında bozulma gerçekleşir. Soğuk pres yağlar, rafinasyon işlemlerinden geçirilmediği için tohumun içinde bulunan bitkinin öz, aroma, lezzet, besin ve biyokimyasal değerlerinde kayıp yaşanmaz. Böylelikle bütün değerli bileşenler yağa geçer. Çalışma kapsamında kullanılacak olan keten tohumu yağı (KTY), üzüm çekirdeği yağı (UCY), aspir yağı (AY), nar çekirdeği yağı (NCY), susam yağı (SY), erik çekirdeği yağı ECY) ve çörekotu yağı (ÇY) soğuk sıkım yönteminde hiçbir özelliğini kaybetmeden elde edilmiştir.

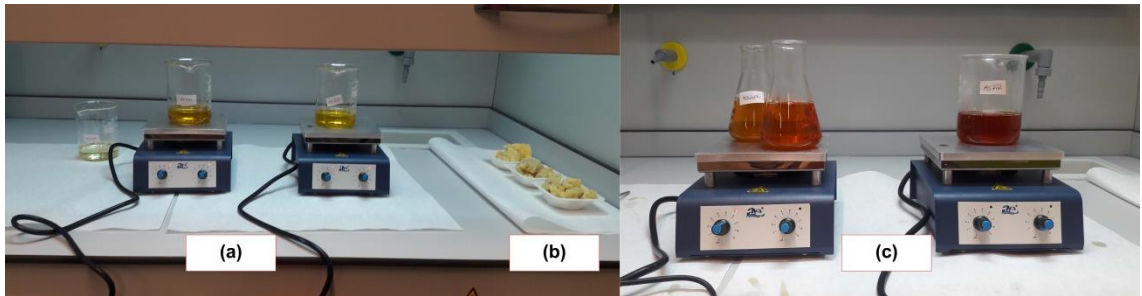
3.2.2. Reçinenin elde edilmesi

Sahil çamı reçinesi yapısında kolofan ve terebentin bulunduran doğal bir reçine türüdür. Reçine bakımından zengin bir oduna sahiptir ve reçinenin çok olması odun dayanıklılığını arttırmaktadır [117]. Kerpe Araştırma Ormanı'nda yer alan Sahil çamından (*Pinus pinaster*) daha önce asit-pasta uygulanarak elde edilen reçineler temin edilmiştir. Asit-pasta yönteminde ilk olarak ağaç gövdesinin diri odun tabakasına kızılaltırma işlemi uygulanmaktadır. Kızılaltırma işlemi odun tabakasına 5 mm kalıncaya kadar tabakanın inceltilmesidir. Bu işlem güneş ışınlarının reçine kanallarını kızılaltırarak daha fazla reçine salgılamasını sağlamaktadır. Kızılaltırma işleminden dört hafta sonra ilk yara açılarak reçinede bulunan terebentinin buharlaşmasını önleyen özel yapılmış poşetler açılmış yaranın tam altına zımbalanır.

Sonrasında yöntem adı verilen asit-pasta yaranın üst kısmına sürülür ve asit odun hücrelerine, reçine kanallarına etki ederek reçine salgılamasını sağlar. Pasta ise asidi tutan organik maddedir. Reçinenin akış miktarına göre 15-20 gün sonra ikinci yara açılır ve tekrar asit-pasta uygulanır. Yeniden salgılanan reçine zımbalanan torbada birikir. Böylelikle çam ağacından yenilenebilir kaynak olan reçine alınmış olur.

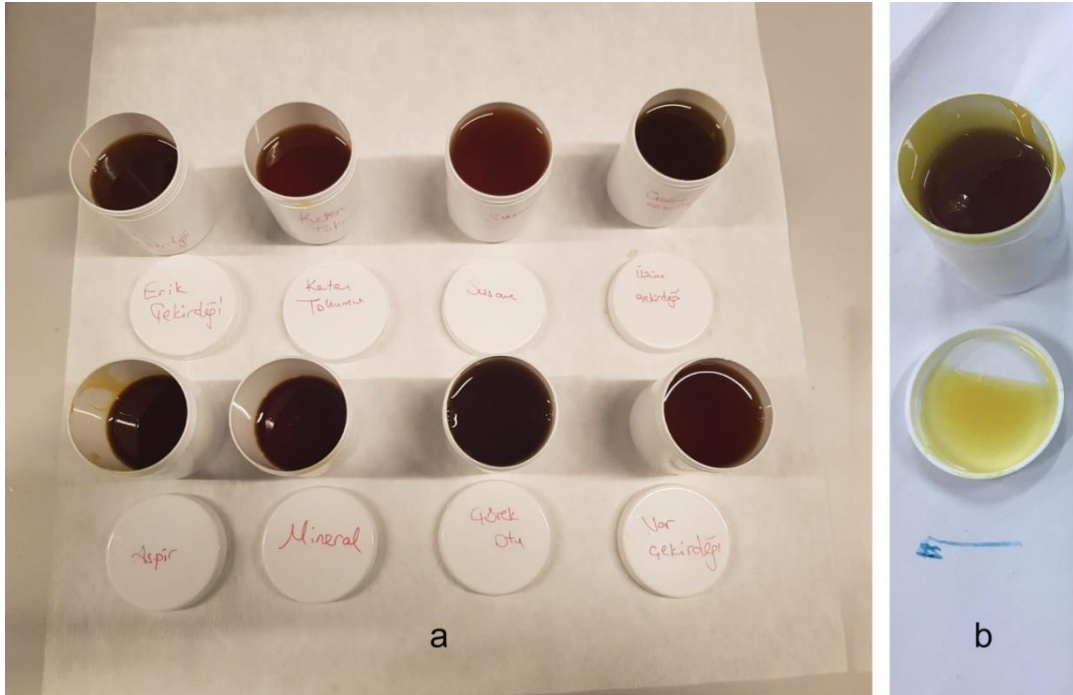
3.2.3. Verniklerin hazırlanması

Mürekkep üretiminde kullanılması amacıyla farklı tür bitkisel yağlar, mineral yağ ve sahil çamı (*Pinus pinaster*) reçinesiyle birlikte vernikler elde edilmiştir. Reçine/yağ oranının belirlenmesi için farklı denemeler yapılmış ve 70 g reçine/40 g yağ oranının uygun olduğu belirlenmiştir. Verniklerin elde edilmesi için ilk olarak reçineler içerdiği büyük parça boyutundaki safsızlıklardan ayıklama yöntemi ile temizlenmiştir. Sonra her bir vernik numunesi için 70 gram reçine tartım kaplarında tartılarak hazır hale getirilmiştir. Her bir vernik numunesi için kullanılacak olan bitkisel yağlardan, atık ayçiçek yağından (AAY) ve mineral yağdan (MY) 40 gram tartılarak 150 ml'lik erlenlere ayrı ayrı konulmuştur (kullanılan bitkisel yağlar: erik çekirdeği, keten tohumu, aspir tohumu, susam, üzüm çekirdeği, çörek otu ve nar çekirdeği). Erlenler çeker ocak içerisindeki 150°C'ye ayarlanmış olan ısıtıcılara yerleştirilerek yağlar 150°C'ye kadar ısıtılmıştır. Isıtılan yağların içerisine sahil çamı reçinesi karıştırılarak yavaş yavaş eklenmiştir. Reçine tamamen eriyene kadar mekanik karıştırma işlemi devam ettirilmiştir. Vernik elde edilme prosesi Şekil 3.8'de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Verniklerin elde edilmesi; (a) yağların istenilen sıcaklığa getirilmesi süreci, (b) vernik üretiminde kullanılacak reçineler, (c) reçine+yağ karışımı (vernik)

Reçine, yağların içerisinde tamamen eridikten sonra reçineden kalan safsızlıkları uzaklaştırmak için yağlar uygun bez filtreler (sıcaklık ve yağa dayanım nedeniyle bez filtre tercih edilmiştir) yardımıyla huni ile süzölmüştür. Süzme işlemi tamamlanan yağ-reçine karışımları yeniden 180°C'ye kadar ısıtılmış ve 30 dakika boyunca pişirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen vernik örnekleri 120-100°C'ye kadar oda sıcaklığında bekletilerek soğuduktan sonra örnek kaplarına konulmuştur ve oda sıcaklığında serin ve kuru ortamda mürekkep üretim sürecine kadar saklanmıştır. Daha sonraki çalışmalarda aynı koşullarda atık ayçiçek yağı kullanılarak vernik elde edilmiştir. Verniklerin görüntüleri Şekil 3.9.'da verilmiştir. Her bir vernik içerisinde yer alan yağ türüne bağlı olarak yoğunluk ve renk özelliklerinde farklılıklar görölmektedir.



Şekil 3.9. Hazırlanan verniklerin görüntüleri. a) Bitkisel yağ ve mineral yağ kullanılarak hazırlanan vernikler b) Atık ayçiçek yağı kullanılarak hazırlanan vernik

3.2.4. Mürekkep üretimi

Mürekkepler; daha önceden hazırlanan vernik, Mavi Pigment 15:3 (Pigment Blue 15:3) ve vernik üretiminde kullanılan yağ kullanılarak ticari mürekkeplerde kullanılan uygun oranlarda birleştirilerek üretilmiştir. Mürekkeplerin içerikleri

Tablo 3.19’da gösterilmiştir. Mürekkeplerin bileşimi ilgili literatür dikkate alınarak ideal akışkanlık ve yapışkanlığı sağlayacak şekilde belirlenmiştir.

Tablo 3.19. Mürekkeplerin formülasyonları

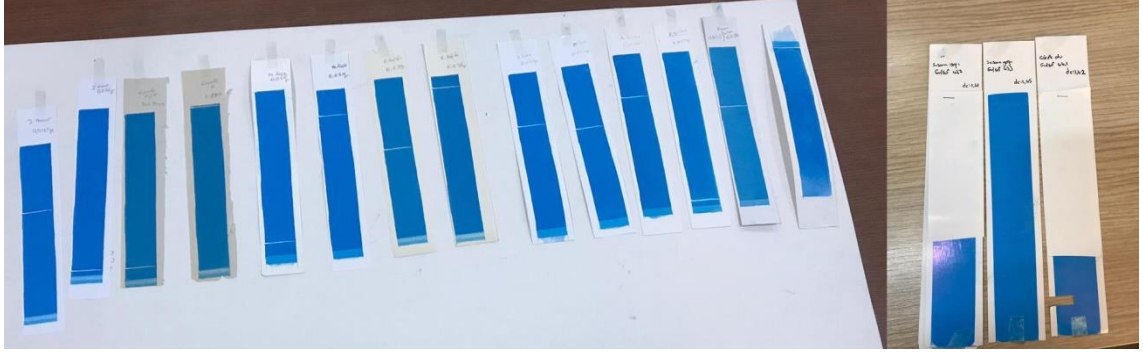
	KTY (Keten tohumu yağı)	UCY (Üzüm çekirdeği yağı)	AY (Aspir yağı)	NCY (Nar çekirdeği yağı)	SY (Susam yağı)	ECY (Erik çekirdeği yağı)	CY (Çörekotuu yağı)	MY (Mineral yağ)	AAV (Atık ayçiçek yağı)
Vernik oranı %	82,5	80,5	82,5	80	81	75	83	41,25	82,5
Pigment oranı %	15	15	15	15	15	13,68	15	6,18	15
Yağ oranı %	2,5	4,5	2,5	5	4	2,5	2	2,06	2,5

3.2.5. Test baskıların yapılması

Test baskıları IGT C1 ofset baskı test cihazıyla 300N basınç ile yapılmıştır. Baskılar ISO 12647-2 standardına uygun olarak test baskı kağıtları üzerine belirli oranda (Tablo 3.20) aktarılan mürekkeplerin sırayla baskısı gerçekleştirilmiştir. Test baskı kağıtlarının her birine aynı miktarda mürekkep aktarılmıştır. Fakat kağıtların fiziksel özelliklerine bağlı olarak aktarılan mürekkep miktarı oranlarında değişimler olmuştur. Aktarılan mürekkep miktarları Tablo 3.20’de verilmektedir. Test baskılarının fotoğrafları Şekil 3.10’da görülmektedir.

Tablo 3.20. Test baskılar üzerine aktarılan mürekkep miktarı

Kağıt türü	Mürekkep miktarı
Amerikan Bristol	0,0205 g
Gazete kağıdı	0,0300 g
I. Hamur	0,0205 g
Kitap kağıdı	0,0305 g
Kroma karton	0,0140 g
Mat kuşe	0,0200 g
Parlak kuşe	0,0210 g



Şekil 3.10. Test baskılara ait görüntüler

3.2.6. Basılabilirlik analizleri

Mürekkeplerin basılabilirlik analizleri optik analizler ve reolojik analizler olarak iki ana alanda gerçekleştirilmiştir. Optik analizler renk, densite ve parlaklık ölçüm cihazları yardımıyla $L^*a^*b^*$, ΔE , densite ve parlaklık değerlerinin belirlenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Reolojik analizler ise viskozite, yapışkanlık, sürtünme direnci, akış (flow), yerleşme (setting), öğütme (grinding) ve su emiciliği (emulsification by lithotronic) ölçümleri ve testleriyle yapılmıştır.

Renk ölçümleri ISO 12647-2:2013 ofset baskı standardına göre CIE $L^*a^*b^*$ yöntemine uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Test baskılarındaki renk farklılıkları (ΔE) ISO 13655 standardına göre formül (2) ile belirtilen ΔE^*_{00} formülüne göre hesaplanmıştır;

$$\Delta E^*_{00} = \sqrt{\left(\frac{\Delta L'}{k_L S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C'}{k_C S_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H'}{k_H S_H}\right)^2 + R_T \left(\frac{\Delta C'}{k_C S_C}\right) \left(\frac{\Delta H'}{k_H S_H}\right)} \quad (2)$$

ISO 12647-2:2013 ofset baskı standardına göre referans alınan renk, ΔE ve densite değerleri Tablo 3.21’de verilmiştir.

Tablo 3.21. ISO 12647-2 ofset baskı renk, ΔE ve densite değerleri

Cyan renk için standartlar	Değer
L*	54
a*	-36
b*	-49
Densite	1.45
ΔE Sapma toleransı (Deviation tolerance)	5
ΔE Varyasyon toleransı (Variation tolerance)	4

Baskıların parlaklık ölçümleri ISO 2813 dikkate alınarak yapılmıştır. Baskı parlaklığının değerlendirilebilmesi amacıyla uluslararası kabul edilen parlaklık değerleri Tablo 3.22 ‘de verilmiştir.

Tablo 3.22. Uluslararası kabul edilen parlaklık değerleri [119]

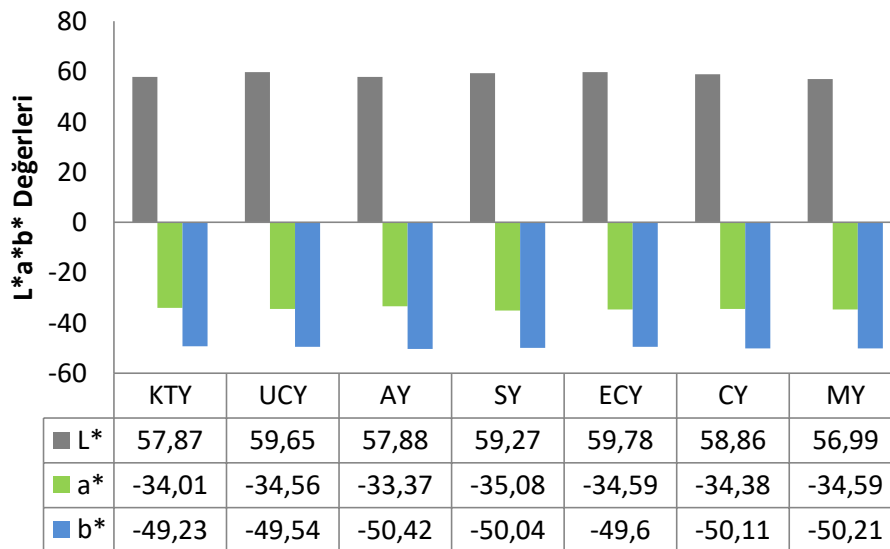
Parlaklık	Değer
10-25 GU	Yumurta kabuğu sarısı (eggshell-like)
20-35 GU	Saten benzeri (satin-like)
35-70 GU	Yarı parlak (semi-gloss)
70-85 GU	Parlak (gloss)

Mürekkeplerin öğütme (grinding) testleri ASTM D1316 standardına uygun olarak grindometre ile gerçekleştirilmiştir. Viskozite ölçümleri ASTM 4040 standardı, yapışkanlık testleri ASTM D4361 standardı, sürtünme direnci testleri ASTM D5264 standardı, mürekkep-su emülsifikasyon testi ASTM D4942 standardı dikkate alınarak yapılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Renk ve Densite Analizi

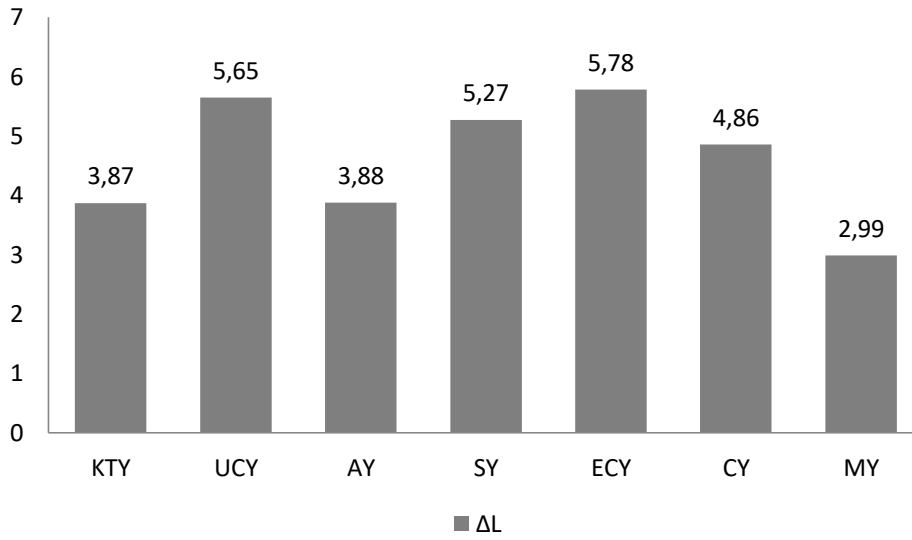
Bitkisel yağlar, atık yağ ve mineral yağ ile üretilen mürekkeplerin test baskıları IGT C1 ofset test baskı cihazında yapılmıştır. Bitkisel yağlar ve mineral yağdan üretilen mürekkeplerin baskısı 170g/m^2 kuşe kağıtlar üzerine yapılmıştır. Baskı altı malzemesi üzerinde mürekkeplerin kurummasının ardından renk ve densite ölçümleri ISO 12647-2:2013 standardında belirtilen koşullara uygun gerçekleştirilmiştir. ΔE renk farkı hesaplamaları ΔE^*_{00} formülüne göre yapılmıştır. Bitkisel yağların ve mineral yağın test baskı renk ölçüm sonuçları Şekil 4.1’de, atık ayçiçek yağının renk ölçüm sonuçları Şekil 4.5’de gösterilmiştir. Atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin farklı tür kağıtlar üzerine baskısı alındığı için ölçüm sonuçları ayrı grafiklerle verilmiştir. Nar çekirdeği yağından üretilen mürekkebin yapışkanlığı çok yüksek olduğundan baskı alınamamıştır. Bu nedenle NCY mürekkebinin renk ve densite ölçümleri yapılamamıştır. Bitkisel yağ ve mineral yağ bazlı mürekkeplerin test baskısı densite ölçüm sonuçları Şekil 4.9’da ve yüzey görüntüleri Şekil 4.10’da gösterilmiştir. Atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin densite değerleri Şekil 4.11’de ve yüzey görüntüleri Şekil 4.12’de gösterilmiştir. ΔE sonuçları Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Bitkisel yağların ve mineral yağın L*a*b* ölçüm sonuçları

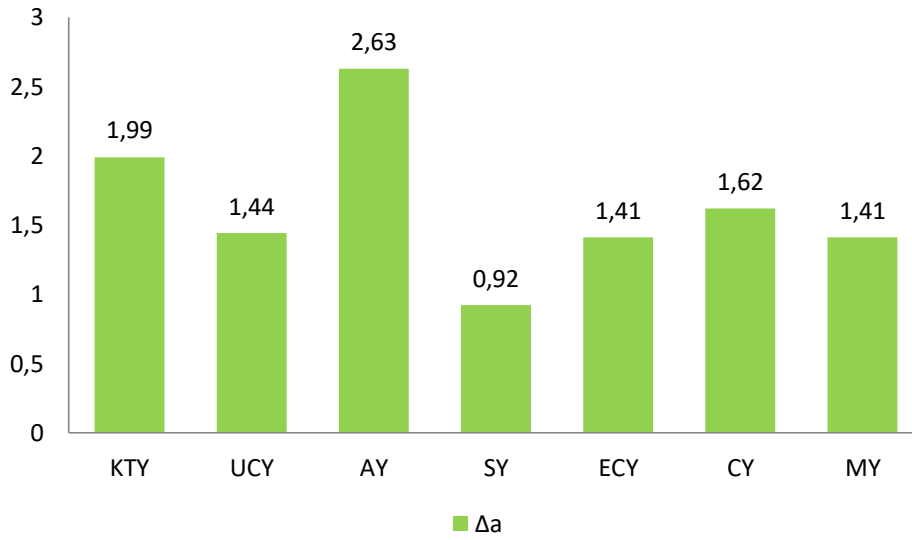
Bitkisel yağlar ve mineral yağdan üretilen mürekkeplerin test baskı sonuçlarında $L^*a^*b^*$ ölçüm sonuçları ISO 12647-2 standardına göre mukayese edilmiştir. ISO standartlarına göre cyan renk için $L=54$, $a=-36$ ve $b=-49$ değerindedir. Şekil 4.1. incelendiğinde KTY mürekkebinin b değeri standart değerlerle eşleşirken L değerinin standart değerinin üstünde, a değerinin ise standart değerinin altında olduğu görülmüştür. UCY mürekkebinin değerleri incelendiğinde b değerinin standart değerle eşleştiği, L değerinin standart değer üzerinde olduğu ve a değerinin standart değerinin altında kaldığı belirlenmiştir. AY mürekkebinin tüm L ve b değeri yüksek, a değeri standart değer altında ölçülmüştür. SY mürekkebinin L değeri ve b değerleri standart değerinin üstünde a değeri standart değerinin altındadır. ECY mürekkebinin L değeri yüksek, a değeri düşük ve b değeri standart değerler aynı ölçülmüştür. CY mürekkebinin L değeri standart değerden yüksek, a değeri düşük ve b değeri standart değere yakın sonuçlanmıştır. MY mürekkebinin L değeri standart değerden yüksek, a değeri düşük ve b değeri standart değere yakın sonuç vermiştir.

Bitkisel yağlardan ve MY bazlı mürekkebin $L^*a^*b^*$ değerlerinde genel olarak standart değere göre L değerinin yüksek, a değerinin düşük sonuç verdiği gözlemlenmiştir. Bu durum bitkisel yağların ve *Pinus pinaster* reçinesinin rengin lightness değerinde etkili olabileceğini göstermektedir. Aynı zamanda a değerinin düşük sonuçlanması cyan rengin baskıda elde edilmesini sağlayacak a değerinin yeterli doygunluğa ulaşamadığını göstermektedir. b değeri tüm mürekkeplerde standart değere yakın sonuçlanarak istenilen cyan renk için yeterli doygunluğu sağlamıştır.



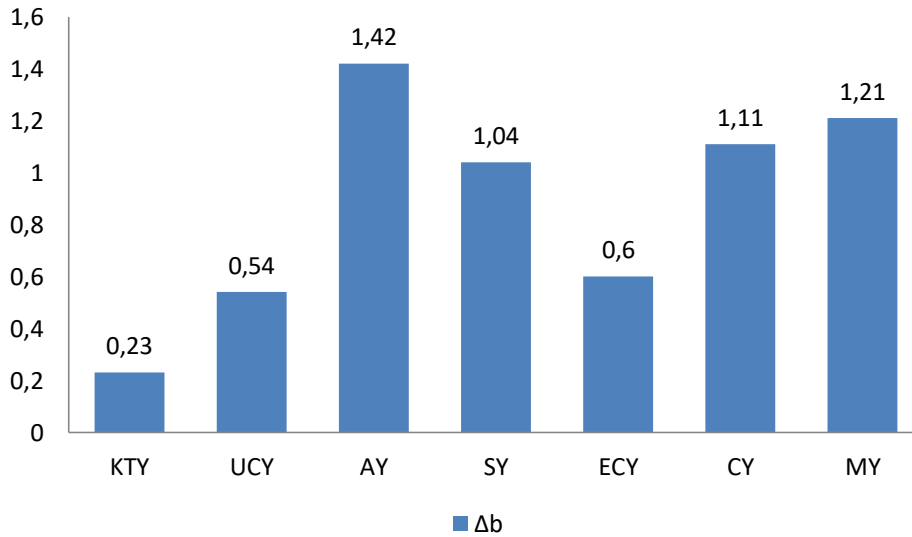
Şekil 4.2. Bitkisel yağların ve mineral yağın ΔL değerleri

Bitkisel yağlardan ve mineral yağdan üretilen mürekkeplerin test baskılarında oluşan renk farkı $L^*a^*b^*$ değerlerinin farklılıkları da ayrı ayrı analiz edilmiştir. Bitkisel yağlardan üretilen mürekkeplerin ΔL değerleri incelendiğinde en yüksek L değeri farkını ECY mürekkebinin verdiği, en düşük L farkını AY mürekkebinin verdiği görülmüştür. Erik çekirdeği yağının lightness değerinde diğer yağlardan daha etkili olduğu görülmüştür. Aspir yağı ise lightness değerinde en düşük etkiyi vermiştir. Mineral yağ bazlı mürekkebin ΔL değerinin de bitkisel yağ bazlı mürekkeplerden daha düşük olduğu anlaşılmıştır. Tüm mürekkeplerin reçine türü ve oranının aynı olduğu dikkate alınırse bitkisel yağların formülasyonda daha yüksek lightness değeri verebileceği anlaşılmıştır.



Şekil 4.3. Bitkisel yağların ve mineral yağın Δa değerleri

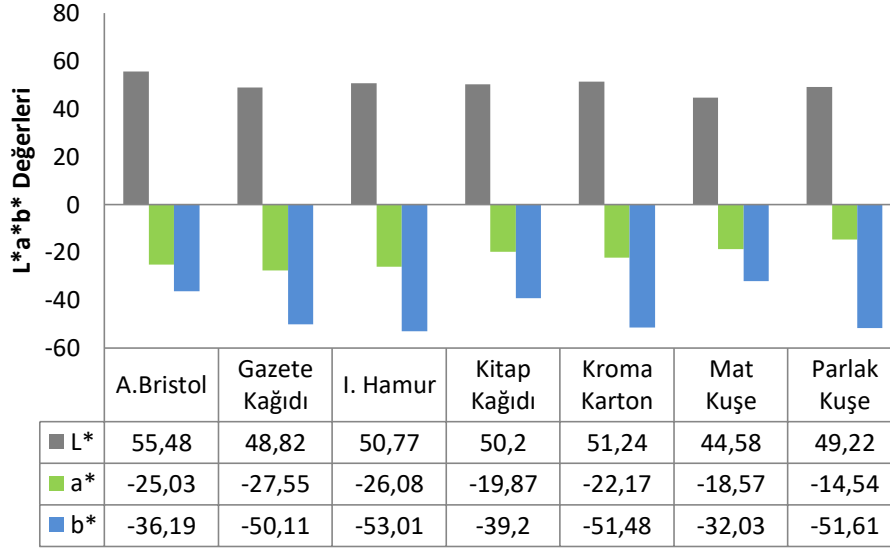
Bitkisel yağlardan üretilen mürekkeplerin Δa değerleri incelendiğinde en düşük değeri SY mürekkebi, en yüksek değeri AY mürekkebi vermiştir. Ölçüm sonuçlarında mineral yağ bazlı mürekkebin Δa farkının da bitkisel yağ bazlı ECY mürekkebiyle eş değer sonuçlandığı görülmüştür.



Şekil 4.4. Bitkisel yağların ve mineral yağın Δb değerleri

Bitkisel yağlardan üretilen mürekkeplerin Δb değerleri incelendiğinde en düşük

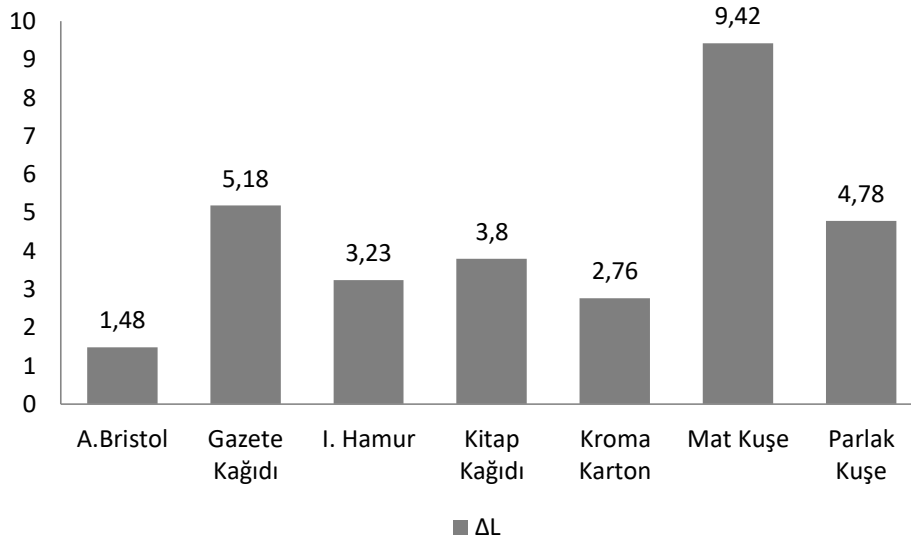
değeri KTY mürekkebinin, en yüksek değeri AY mürekkebinin verdiği görülmüştür. Mineral yağ bazlı mürekkebin Δb değeri 1,21 olarak sonuçlanmıştır.



Şekil 4.5. Atık ayçiçek yağı L*a*b ölçüm sonuçları

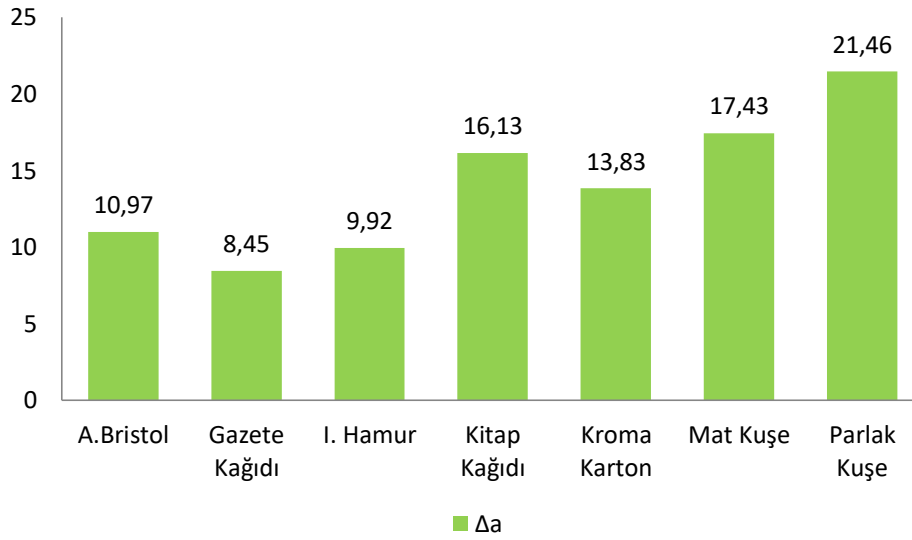
ISO12647-2 L*a*b* değerlerine göre atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin farklı tür kağıtlar üzerinde renk değerleri ölçülerek analiz edilmiştir. Ölçüm sonuçları Şekil 4.5’de gösterilmiştir. Amerikan Bristol karton yüzeyindeki mürekkep filminin L değeri standart değere yakın, a değeri ve b değeri standart değerden oldukça düşük sonuçlanmıştır. Gazete kağıdında mürekkep filminin L değeri ve a değeri standart değerinin altında, b değeri standart değerinin üstünde ölçülmüştür. I. Hamur kâğıdında mürekkep filmi L değeri ve a değeri standart değerden düşük, b değeri standart değerden yüksek ölçülmüştür. Kitap kağıdında mürekkep filmi L değeri, a değeri ve b değeri standart değerden düşük sonuçlanmıştır. Kroma kartonda mürekkep filmi L değeri ve a değeri standart değerden düşük, b değeri standart değerden yüksek sonuçlanmıştır. Mat kuşe kağıdın mürekkep filmi L değeri, a değeri ve b değeri standart değerden düşük olarak ölçülmüştür. Parlak kuşe kağıdın mürekkep filmi L değeri ve a değeri standart değerden düşük, b değeri standart değerden yüksek sonuçlanmıştır. Atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin standart değere en yakın L değeri A. Bristol karton yüzeyinde ölçülürken, en yakın b değerini gazete kağıdı vermiştir. Tüm kağıt

türlerinde a değeri olması gereken değerin altında ölçülmüştür.



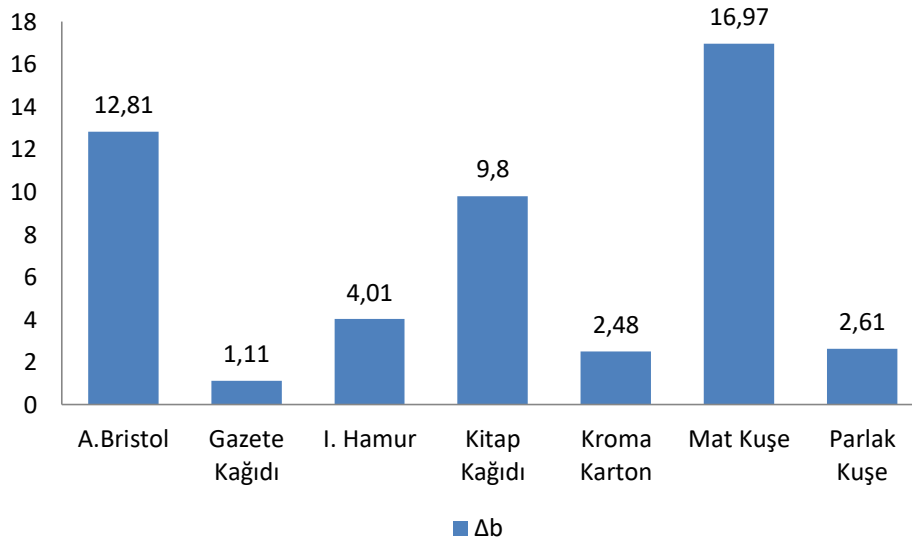
Şekil 4.6. Atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin farklı tür kağıtlar üzerindeki ΔL değerleri

Atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin farklı tür kağıtlar üzerinde ki ΔL değerleri incelendiğinde en yüksek ΔL değerinin mat kuşe kağıt yüzeyindeki mürekkep filmine ait olduğu görülmüştür. En düşük ΔL değeri A. Bristol yüzeyindeki mürekkep filminde ölçülmüştür.



Şekil 4.7. Atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin farklı tür kağıtlar üzerindeki Δa değerleri

Atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin Δa değerleri incelendiğinde en yüksek değer parlak kuşe kağıda ait olduğu, en düşük değerin gazete kağıdına ait olduğu görülmüştür.



Şekil 4.8. Atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin farklı tür kağıtlar üzerindeki Δb değerleri

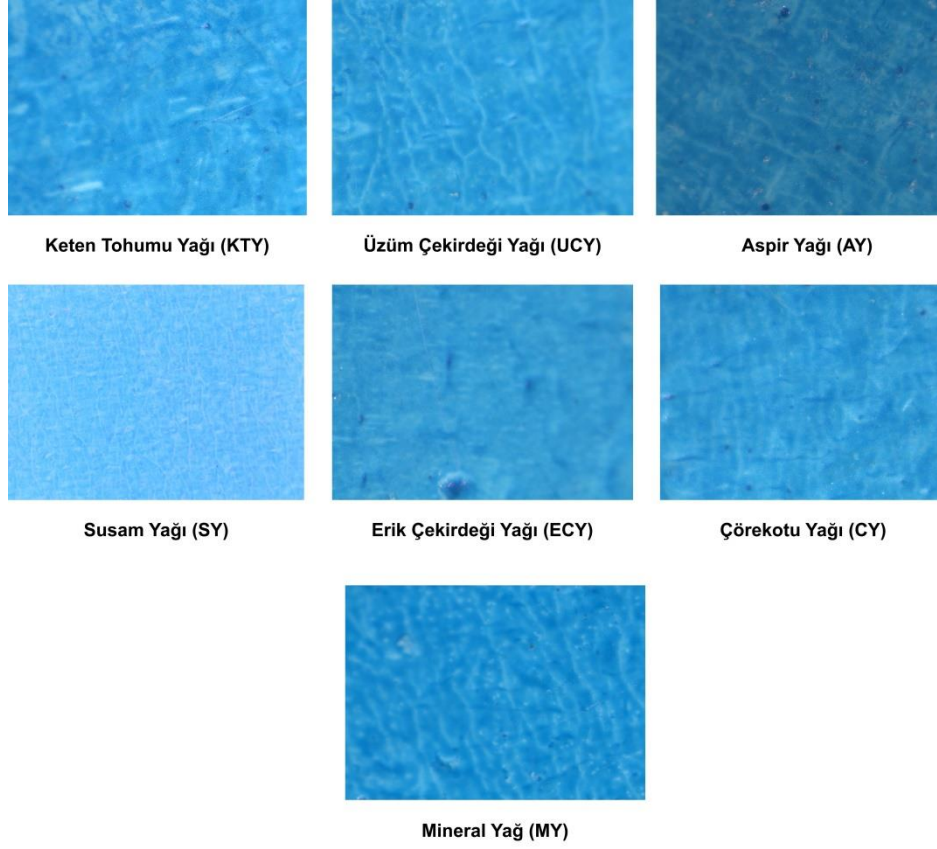
Atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin Δb değerlerine bakıldığında en yüksek

değerin mat kuşe kağıt yüzeyindeki mürekkep filminde olduğu görülmektedir. En düşük değer gazete kağıdı yüzeyindeki mürekkep filminde ölçülmüştür.

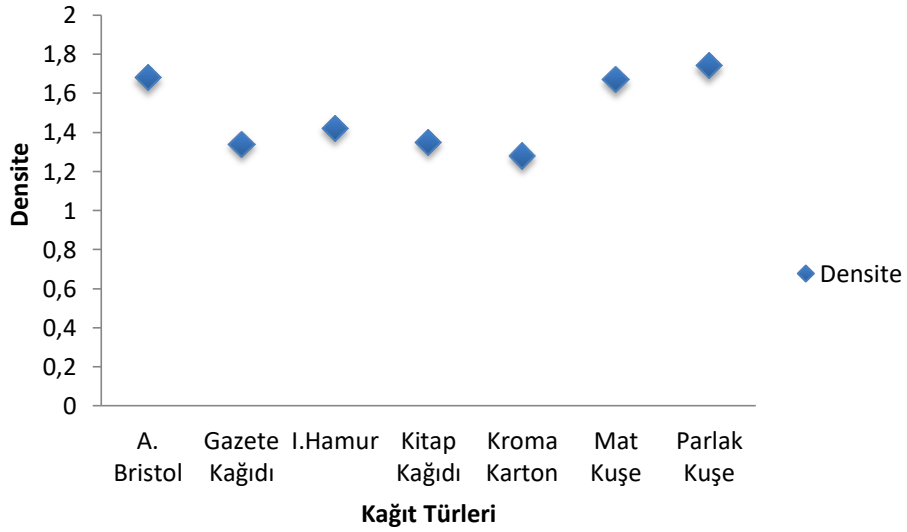


Şekil 4.9. Bitkisel yağların ve mineral yağın densite ölçüm sonuçları

ISO 12647-2 standardına göre cyan renk densite değeri 1.45'dir. Bitkisel yağlar ve mineral yağdan üretilen mürekkeplerin densite ölçüm sonuçları Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Ölçüm sonuçlarında KTY mürekkebinin test baskı üzerindeki densite değeri 1.43 olarak standart değerden düşük ölçülmüştür. UCY mürekkebinin densite değeri standart değerden düşük görülmüştür. AY mürekkebinin ve SY mürekkebinin densite değerleri 1.45 olarak standart değerle birebir sonuç vermiştir. ECY densite değeri 1.44 olarak standart değerden düşüktür. CY mürekkebinin densite değeri 1.43 ölçülmüştür ve standart değerden düşüktür. MY mürekkebinin densite değeri 1.46 sonuçlanmıştır ve standart değerden yüksektir. Genel olarak bitkisel yağların düşük sonuçlanan densite değerleri ton farkı yaratmayacak derecede standart değere göre düşük sonuçlanmıştır. Yine mineral yağ ile üretilen mürekkebin densite değeri de ton farkı yaratmayacak derecede yüksek sonuç vermiştir. Test baskılarını Şekil 4.10'da yüzey görüntüleri incelendiğinde mürekkepler arasındaki densite farklılıkları görülmektedir.

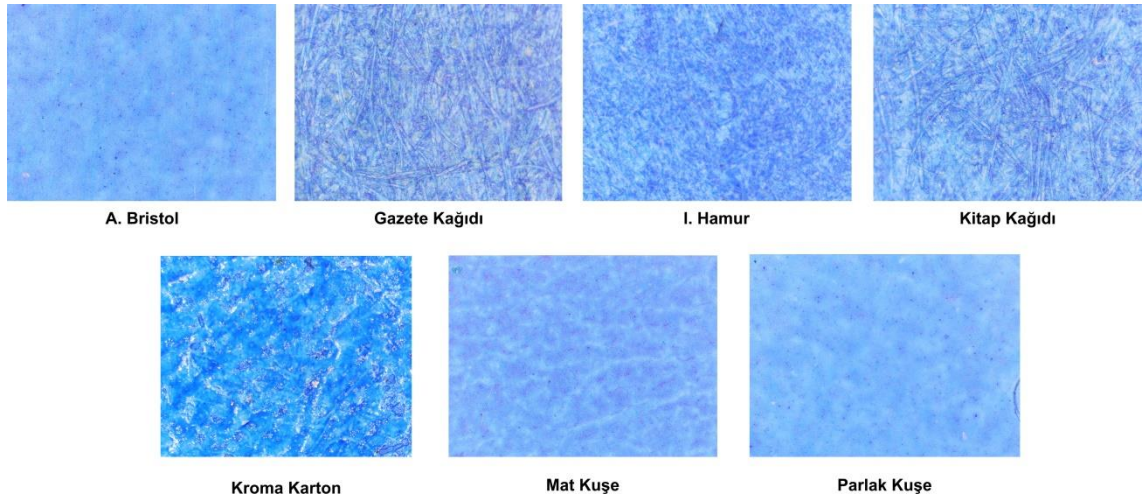


Şekil 4.10. Bitkisel yağlar ve mineral yağdan üretilen mürekkeplerin test baskılarının yüzey görüntüleri

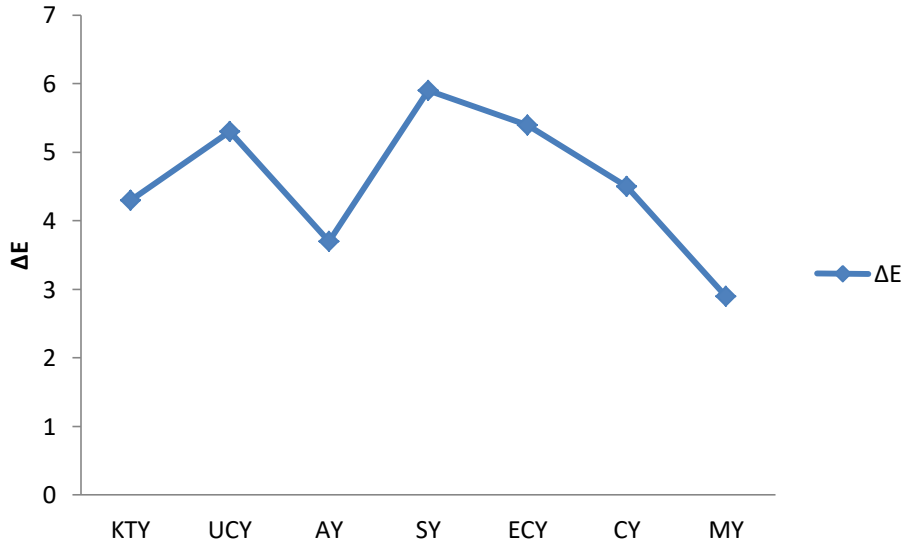


Şekil 4.11. Atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin densite ölçüm sonuçları

Atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin densite farklılıkları standart değerle karşılaştırıldığında; en ideal sonucu I. hamur kağıdın verdiği görülmüştür (Şekil 4.11). Densitenin en fazla olduğu kağıt türü parlak kuşe, Amerikan Bristol ve mat kuşe olmuştur. En düşük densite değerini ise kroma karton yüzeyindeki mürekkep filmi vermiştir. Kuşe kağıt yüzeyi kaplanmış olan kağıt türüdür. Ölçüm sonuçları kaplanmış kağıt yüzeyi üzerindeki mürekkep filminin parlak kuşede densite oranının mat kuşeye oranla daha yüksek olduğunu göstermiştir. Kuşe kağıdı yoğunluk açısından Amerikan Bristol takip etmektedir. Bu kartonun densite sonucu kuşe kağıda yakın değerdedir. Gazete kağıdı ve kroma karton farklı yüzey özelliklerine sahip olmasına rağmen en düşük densite değerini vermişlerdir. Kitap kağıdı densite sonucu da standart değerın altında sonuçlanmıştır. Densite sonuçları, kağıtların yüzey özelliklerinin mürekkebin densite değerinde etkili olduğu göstermektedir. Kağıdın yüzey topografyası mürekkebin emilim derecesini etkilemektedir. Emilim derecesi mürekkep filminin kağıt yüzeyindeki kalınlığını belirlemektedir. Böylece mürekkebin densite değeri kağıt türüne bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Test baskıları bu durumu destekleyici sonuçlar vermiştir ve Şekil 4.12’de yer alan test baskılarının yüzey görüntülerinde kağıt türüne bağlı densite farklılıkları görülmektedir.

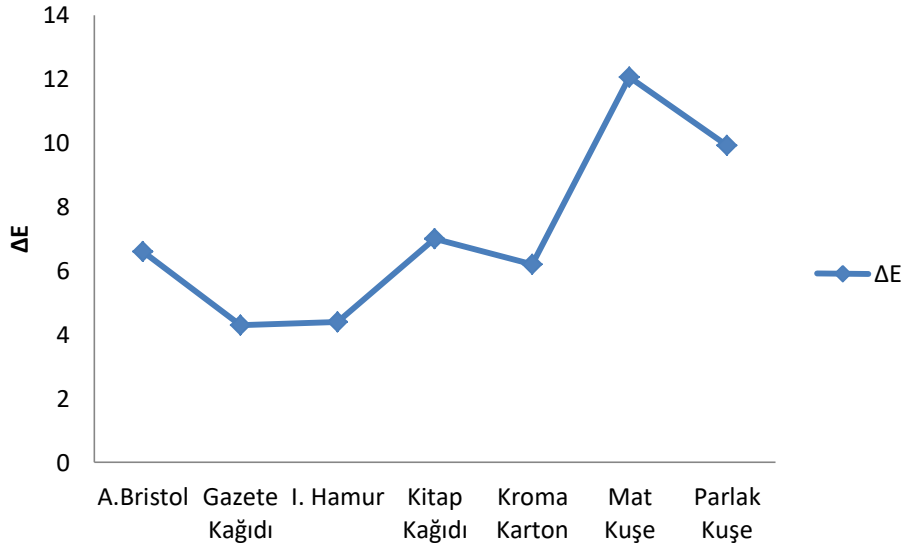


Şekil 4.12. Atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin farklı tür kağıtlara yapılan test baskılarının yüzey görüntüleri



Şekil 4.13. Bitkisel yağların ve mineral yağın ΔE değerleri

ISO 12647-2 standardına göre ΔE Sapma toleransı (Deviation tolerance) 5, Varyasyon toleransı (Variation tolerance) 4'dür. Ölçüm sonuçları standart değerlere göre analiz edilmiştir. Standart değer ΔE değerinin ofset baskıda cyan renk için maksimum 5 olabileceğini belirtmektedir. Bitkisel yağlar ve mineral yağdan üretilen mürekkeplerin ΔE ölçüm sonuçları Şekil 4.13'de gösterilmiştir. KTY mürekkebinin ΔE değeri 4,3 olarak tolerans değerlere göre kabul edilebilir sınırlarda olduğunu göstermektedir. UCY mürekkebinin ΔE değeri 5,3 ölçülmüştür ve tolerans değerinin biraz üstündedir. AY mürekkebinin ΔE değeri 3,7 olarak tolerans değerinin altında sonuçlanarak ideal renk değerinde olduğu görülmüştür. SY mürekkebinin ΔE değeri 5,9 olarak tolerans değerinin üzerinde ölçülmüştür. ECY mürekkebinin ΔE değeri 5,4 ölçülerek tolerans değerinin üzerinde sonuçlanmıştır. CY mürekkebinin ΔE değeri 4,5 olarak sonuçlanmıştır. CY mürekkebinin ΔE değeri tolerans değerinin altında kabul edilebilir bir renk farkı vermiştir. MY mürekkebinin ΔE değeri 2,9 ölçülerek tolerans değerinin altında sonuçlanarak ideal renk tonunda olduğunu göstermiştir. Bitkisel yağ bazlı mürekkeplerin en ideal ΔE değerini KTY, AY ve CY mürekkeplerinin verdiği görülmüştür. Mineral yağ bazlı mürekkebinde tolerans değerine uygun sonuçlandığı anlaşılmıştır.

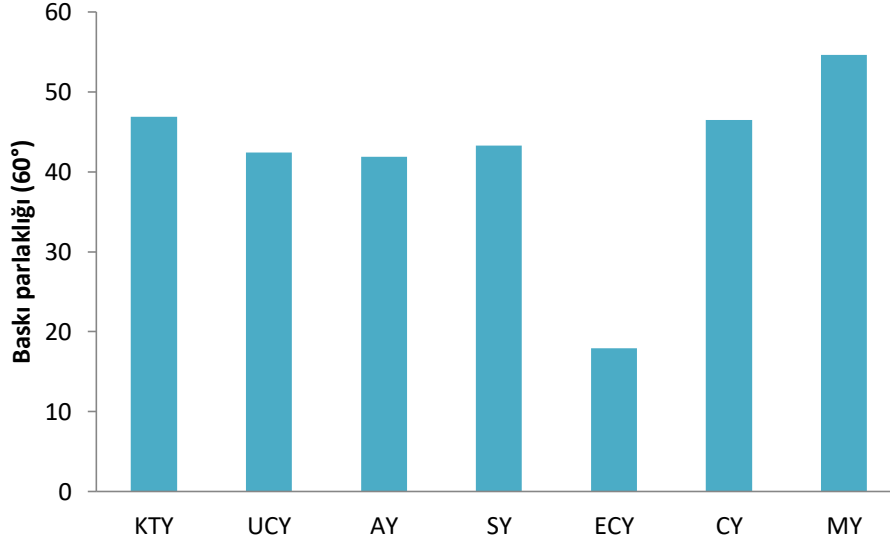


Şekil 4.14. Atık ayçiçek yağının kağıt türlerine göre ΔE değerleri

Atık ayçiçek yağından üretilen mürekkeplerle farklı tür kağıtlar üzerine yapılan baskılar sonucunda ölçülen ΔE değerleri Şekil 4.14’de gösterilmiştir. Amerikan Bristol yüzeyindeki mürekkep filminin ΔE değeri 6,6 olarak tolerans değerinde ölçülmüştür. Gazete kağıdında mürekkebin ΔE değeri 4,3 olarak tolerans değerinin altında kabul edilebilir bir renk farkı vermiştir. I. Hamur kağıtta mürekkebin ΔE değeri 4,4 olarak ölçülmüştür ve tolerans değere uygun olduğu görülmüştür. Kitap kağıdında mürekkebin ΔE değeri 7,01 olarak tolerans değerinin üzerinde sonuçlanmıştır. Kroma kartonda mürekkebin ΔE değeri 6,2 olarak tolerans değerinin üzerinde ölçülmüştür. Mat kuşe kağıtta mürekkebin ΔE değeri 12,07 olarak tolerans değerinin çok üstünde istenilen değerden farklı bir renk tonu olarak sonuçlanmıştır. Parlak kuşe kağıtta mürekkebin ΔE değeri 9,92 olarak tolerans değerinin üzerinde ölçülmüştür. Atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin farklı tür kağıtlar üzerindeki renk farklılıkları incelendiğinde en ideal ΔE değerini gazete kağıdı yüzeyindeki ve I. hamur kağıt yüzeyindeki mürekkep filmlerinin verdiği gözlemlenmiştir. Tolerans değerinden en uzak sonucu mat kuşe ve parlak kuşe kağıtlar yüzeyindeki mürekkep filmlerinin verdiği anlaşılmıştır.

4.2. Parlaklık Analizi

Bitkisel yağlar ve mineral yağdan üretilen mürekkeplerin test baskıları üzerinden parlaklıkları ölçüldü. Ölçüm sonuçları Şekil 4.15’de gösterilmiştir.

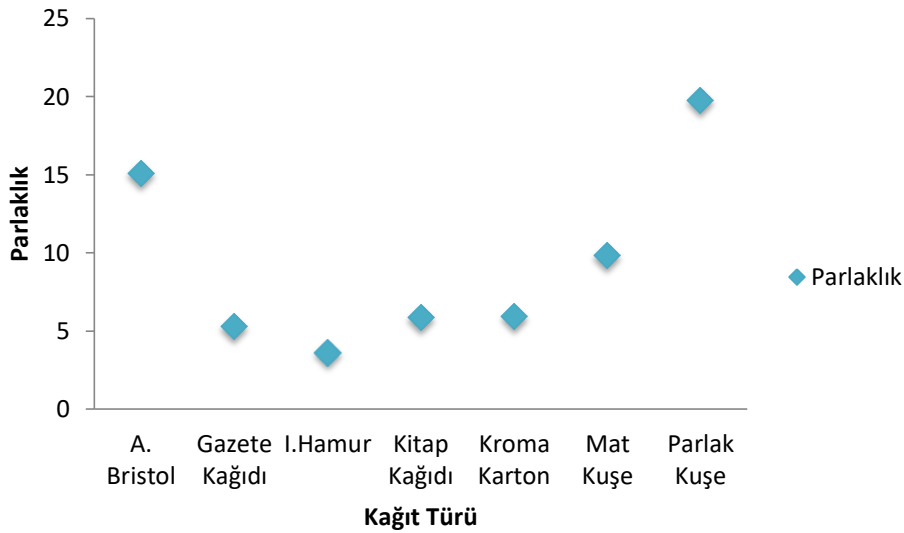


Şekil 4.15. Bitkisel yağlar ve mineral yağdan üretilen mürekkeplerin baskı parlaklıkları

Parlaklık ölçüm sonuçlarına göre KTY mürekkebinin, UCY mürekkebinin, AY mürekkebinin, SY mürekkebinin, CY mürekkebinin ve MY mürekkeplerinin parlaklık değeri semi-gloss (orta parlaklık) değerindedir. Bu mürekkeplerin bileşenindeki yağların asit profilleri *Pinus pinaster* reçinesiyle birlikte baskı parlaklığını oluşturmuştur. Reçine miktarı tüm mürekkeplerin bileşeninde aynı oranda bulunduğu için yağların asit profilleri parlaklık değerlerindeki farkları belirlemiştir. Bitkisel yağların asit profillerinde yer alan linoleik asit parlaklıkta etkili bir asit türüdür [120]. KTY, UCY, AY, SY ve CY mürekkeplerinde yer alan bitkisel yağların yüksek linoleik asit miktarları diğer mürekkeplerden daha yüksek parlaklık değerleriyle sonuçlanmıştır. Keten tohumu yağında 15.72 linoleik asit ve 55.80 linolenik asit vardır. Birbirlerini destekleyen bu iki asit KTY mürekkebin en yüksek parlaklık sonucunu vermiştir. Ayrıca görülmektedir ki mürekkepler kağıt topografyasıyla uyumlu olarak mürekkep parlaklığı vermişlerdir. Kuşe kağıt yüzeyi kaplanmış ve düzgünleştirilmiş kağıt türüdür. Bu kağıt üzerine yapılmış olan bitkisel

bazlı mürekkeplerin baskısında kağıt topografyası da parlaklık üzerine mürekkeple birlikte etkili olmuştur.

Bitkisel yağların arasında bir tek ECY mürekkebinin baskı parlaklığı 17,9 GU yani uluslararası standartlara göre eggshell-like (yumurta kabuğu sarısı) olarak düşük parlaklık değerinde sonuçlanmıştır. Bu durum erik çekirdeği yağının teknik özelliklerinin parlaklıkta etkili olmadığını göstermektedir. ECY mürekkebin içerisinde yer alan erik çekirdeği yağının yağ asidi profilinde linoleik asit miktarı 15.83 değerindedir. Bu düşük asit miktarı ECY mürekkebinin parlaklığının düşük sonuçlanmasına neden olmuştur. Şekil 4.15 incelendiğinde de en yüksek baskı parlaklığının MY mürekkepte, en düşük baskı parlaklığının ECY mürekkepte olduğu görülmektedir.



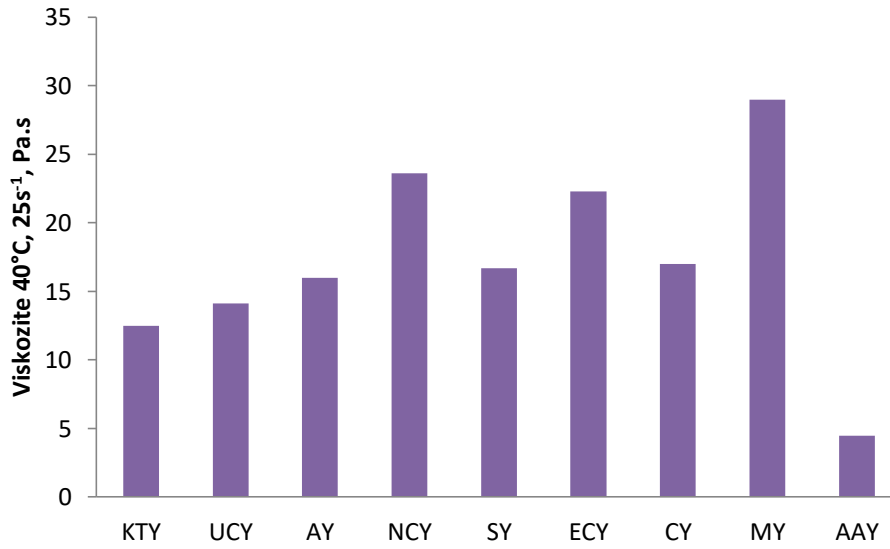
Şekil 4.16. Atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin baskı parlaklık değerleri

Parlaklık ölçüm sonuçları incelediğinde standart değerlere göre tüm kağıt türlerinde parlaklığın 10-25 GU (eggshell-like) yani parlaklık değerinin düşük ve sarımsı bir değerle sonuçlandığı görülmektedir (Şekil 4.16). Baskı altı malzemesinin topografyası ve mürekkep formülasyonunda yer alan reçine baskı parlaklığında etkili olmaktadır. Fakat aynı mürekkebin farklı tür kağıtlar üzerine basıldığı dikkate alındığında; mürekkep formülasyonunda yer alan atık ayçiçek yağının ve *Pinus pinaster* reçinesinin parlaklıkta pek etkili olmadığı, kağıt yüzey özelliklerinin

parlaklık değerlerinde farklı sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir. Çünkü kağıt türlerine göre mürekkebin baskı sonucu parlaklıkları kağıtların yüzeyleri ve optik özellikleriyle hemen hemen uyumlu sonuçlanmıştır. Ayrıca parlaklık değerleri standart bir ofset baskı mürekkebinden beklenen değerden düşük ölçüldü. Bu durumda ayçiçek yağında yer alan linoleik asit ve diğer yağ asidi profilleri yağın kızartma esnasında yapısının bozulması sonucu mürekkep bileşenindeki görevini yeterince yerine getirememiştir. Bitkisel yağlarla hazırlanan mürekkeplerin parlaklık değerleriyle kıyaslandığında atık ayçiçek yağının atık olma koşullarının (kızartma süresi, kullanım sayısı, ortam koşulları vb.) her kullanımda mürekkepte farklı sonuçlar verebileceği tespit edilmiştir. Atık ayçiçek yağı mürekkebinin parlaklık değerleri diğer kağıt türlerinden farklı olarak gazete kağıdında kabul edilebilir bir değerdir.

4.3.Viskozite Analizi

Bitkisel yağlar, mineral yağ ve atık ayçiçek yağından üretilen mürekkeplerin viskozite ölçümleri viskozite ölçüm cihazı yardımıyla 40°C, 25s⁻¹, Pa.s koşullarında ölçülmüştür. Yapışkanlık değeri çok yüksek olduğu için test baskıları yapılamayan nar çekirdeği yağının (NCY) viskozite ölçümü yapılabilmektedir. Ölçüm sonucu grafik içerisinde NCY koduyla gösterilmiştir. Atık ayçiçek yağından üretilen mürekkep AAY olarak kodlanmıştır. Mürekkeplerin ölçüm sonuçları Şekil 4.17’de verilmiştir.



Şekil 4.17. Mürekkeplerin viskozite değerleri

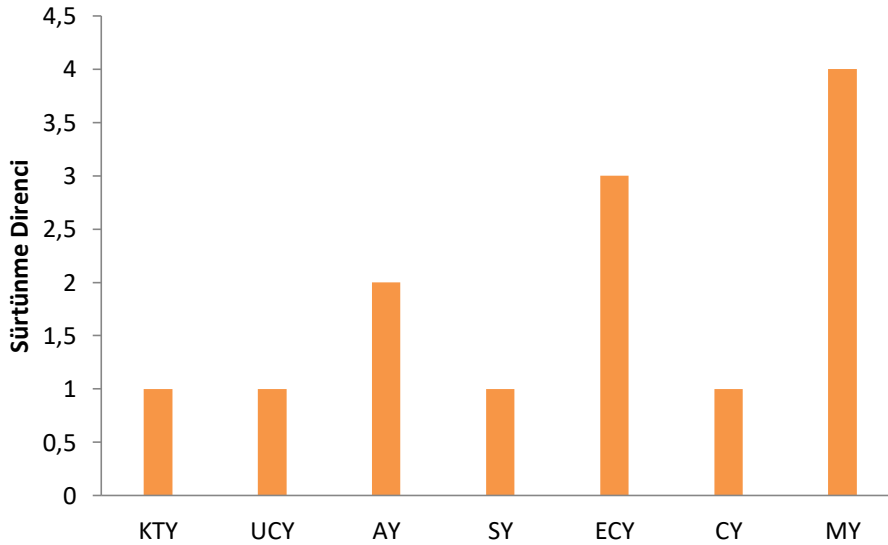
KTY mürekkebinin viskozite değeri 12,5 Pa.s ölçülmüştür. UCY mürekkebinin viskozite değeri 14,1 Pa.s olarak sonuçlanmıştır. AY mürekkebinin viskozite değeri 16 Pa.s olarak bulunmuştur. NCY mürekkebinin viskozite değeri 23,6 Pa.s'dir. SY mürekkebinin viskozite değeri 16,7 Pa.s ölçülmüştür. ECY mürekkebinin viskozite değeri 22,3 Pa.s olarak sonuçlanmıştır. CY mürekkebinin viskozite değeri 17'dir. MY mürekkebinin viskozite değeri 29 Pa.s ölçülmüştür. AAY mürekkebinin viskozite değeri 4,47 Pa.s olarak sonuçlanmıştır. Şekil 4.17 incelendiğinde en yüksek viskozite değerini MY mürekkep vermiştir. En düşük viskozite değeri ise AAY mürekkebinde görülmektedir.

Bitkisel yağların viskozite değerleri mürekkeplerin viskozite değerleriyle orantılı sonuçlar vermiştir. Bitkisel yağların yağ asidi profillerinde özellikle oleik asit ve punisik asit miktarı fazla olan yağlar yüksek viskozite değerine sahip ve bu yağlardan üretilen mürekkeplerinde viskozite değerleri yüksek sonuçlanmıştır. Mürekkeplerin viskozite değerlerine göre en yüksek viskozite değeri NCY mürekkebindedir. Bu durum NCY mürekkebi bileşeninde yer alan nar çekirdeği yağının viskozitesi 113 mPa/s ve punisik asit miktarı 75.3'tür. Punisik asit yağın yaklaşık %7'sinde bulunan konjuge olmayan bir oktadekadienoik yağ asidi olan linoleik asitten sentezlenir [121]. ECY mürekkebin içerisinde yer alan erik çekirdeği

yağının viskozite değeri 110 mPa/s'dır ve yağ asidi profilindeki oleik asit değeri 75.19'dur. Nar çekirdeği yağında bu asit miktarı 19.80'dir. Bitkisel yağların oleik asit ve punisik asit değerleri yağların ve mürekkeplerin viskozite değerleriyle ilişkilidir. Mineral yağın viskozite değeri 102 mPa/s'dır. Mineral yağ bazlı mürekkebin viskozite değeri de yağın viskozite değeriyle uyumlu olarak yüksek sonuçlanmıştır.

4.4. Sürtünme Direnci Analizi

Bitkisel yağlar ve mineral yağdan üretilen mürekkeplerin sürtünme testi cihazı yardımıyla test baskısı yapılmış kağıtlar üzerinde 920g load, 30 oscillations koşullarında sürtünme testleri yapılmıştır. Sürtünme direnci test sonuçları Şekil 4.18'de gösterilmiştir. Test sonuçları 1=çok iyi, 2=iyi, 3=zayıf, 4=kötü sürtünme direnci değerleri referans alınarak analiz edilmiştir.



Şekil 4.18. Mürekkeplerin sürtünme direnci değerleri

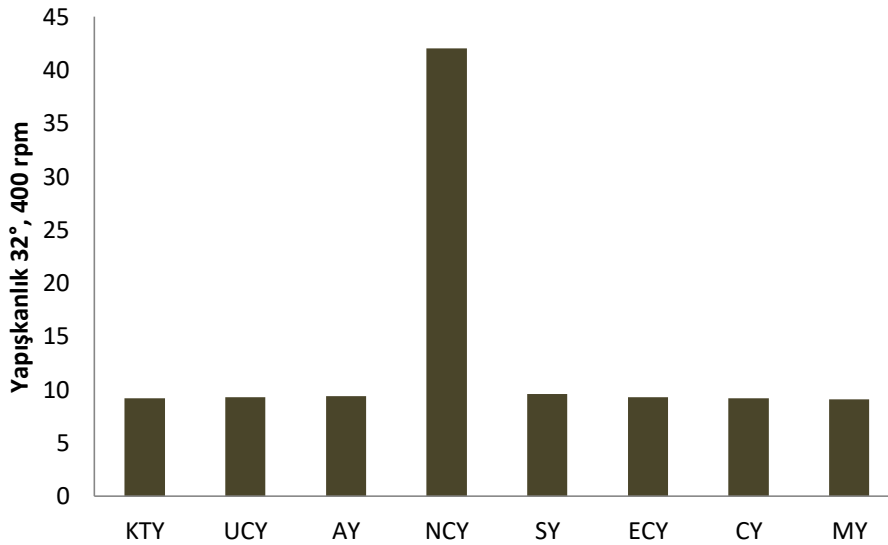
Şekil 4.18 incelediğinde; KTY, UCY, SY ve CY mürekkeplerinin sürtünme direnci değeri 1'dir ve referansa göre sürtünme dirençleri çok iyidir. AY mürekkebinin sürtünme direnci 2'dir ve referansa göre sürtünme direnci iyi olarak sonuçlanmıştır. ECY mürekkebinin ölçüm sonucu 3'tür ve referans değere göre sürtünme direnci zayıftır. MY mürekkebin değeri 4'tür ve referans değere göre sürtünme direnci

kötüdür. Mürekkeplerin sürtünme direnci ölçüm sonuçları göstermektedir ki; en iyi sonucu KTY, UCY, SY ve CY mürekkepleri vermiştir. Sürtünme direnci en düşük olan MY mürekkeptir. Bu sonuçlar; bitkisel yağ ve *Pinus pinaster* reçinesiyle hazırlanan mürekkeplerin mineral yağ bazlı mürekkepten sürtünme dirençlerinin yüksek olduğunu göstermiştir.

KTY, UCY, SY ve CY mürekkeplerin bileşeninde bulunan yağların yağ asidi profilinde yer alan oleik asit sürtünme direncinde etkili olmuştur. Oleik asidin sürtünme önleyici özelliği bulunmaktadır [122, 123]. Bitkisel yağların asit profili *Pinus pinaster* reçinesiyle etkileşimi sonucunda mürekkeplerin sürtünme direnci değerleri ortaya çıkmıştır. Sürtünme direnci zayıf olan ECY mürekkebinin bileşeninde yer alan erik çekirdeği yağı oleik asit miktarı yüksek olmasına karşın sürtünme direnci düşük çıkmıştır. Bu durum erik çekirdeği yağında bulunan diğer yağ asidi profillerinin *Pinus pinaster* reçinesiyle birlikte sürtünme direncinde uyumlu etkileşim göstermediği sonucunu ortaya koymaktadır.

4.5. Yapışkanlık Analizi

Mürekkeplerin yapışkanlık analizleri Inkometre ölçüm cihazıyla 32°, 400 rpm koşullarında yapılmıştır. Ölçüm sonuçları Şekil 4.19'da verilmiştir.



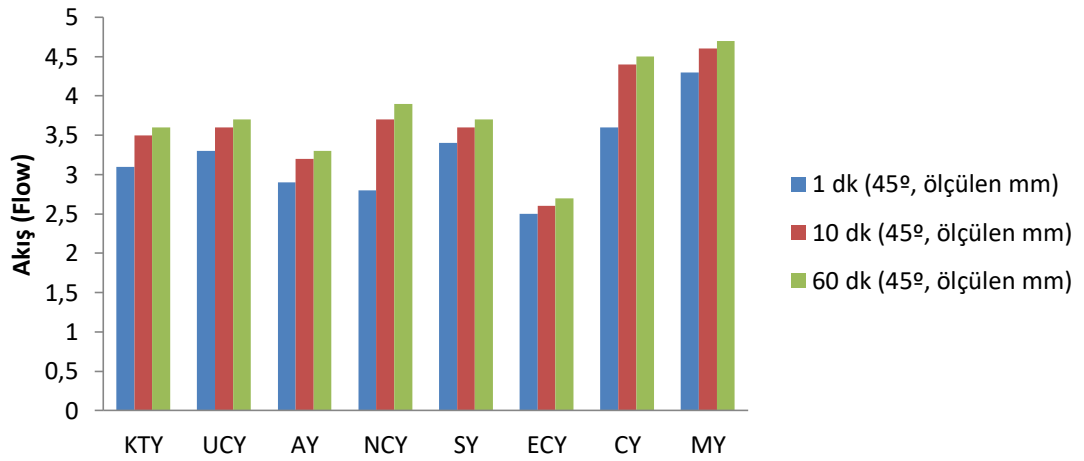
Şekil 4.19. Mürekkeplerin yapışkanlık ölçüm sonuçları

Şekil 4.19 incelendiğinde NCY mürekkebinin en yüksek yapışkanlık değerini 42 ile verdiği görülmektedir. KTY mürekkebi 9.2, UCY mürekkebi 9.3, AY mürekkebi 9.4, SY mürekkebi 9.6, ECY mürekkebi 9.3, CY mürekkebi 9.2 ve MY mürekkebi 9.1 olarak ölçülmüştür. Ölçüm sonuçlarında nar çekirdeği yağının yüksek yapışkanlık özelliği olduğu tespit edilmiştir. NCY mürekkebiyle test baskıları yapılamamıştır. Yüksek yapışkanlık değeri mürekkebin basılamayacak düzeyde olduğunu göstermiştir. Diğer bitkisel yağların yapışkanlık değerleri göz önünde bulundurulduğunda, ofset baskı tekniğinde yapışkanlık değeri 9-10 aralığındaki mürekkeplerle baskının gerçekleştirilebileceği anlaşılmıştır. NCY mürekkep bileşeninde yer alan nar çekirdeği yağının yağ asidi profilinde yer alan punisik asit yapışkanlık özelliği sergilemektedir. Linolenik asitten sentezlenen doymamış konguje yapıdaki bu asit türü yapışkanlık özelliği vermektedir [124]. Mürekkeplerin bileşeninde yer alan bitkisel yağlar arasında punisik asit profiline sahip tek yağ nar çekirdeği yağıdır ve yağ asidi profilindeki oranı 75.3'tür. Yüksek miktardaki punisik asit NCY mürekkebinin basılamayacak kadar yapışkan yapıda olmasına neden olmuştur.

Genel olarak tabaka ofset baskı mürekkeplerinin yapışkanlık değeri 7,5-8,5 arasındadır. NCY mürekkebi dışındaki bitkisel yağ bazlı mürekkeplerin yapışkanlık sonuçları beklenen aralığın biraz üzerinde sonuçlanmıştır. Fakat bu durum test baskıları sırasında yapışkanlığa ilişkin herhangi bir probleme neden olmamıştır. Ayrıca ticari üretimler için mürekkep formülasyonunda yapılacak uygun ayarlamalarla yapışkanlık değerinin ideal aralığa düşürülebileceği düşünülmektedir.

4.6. Akış (Flow) Analizi

Mürekkeplerin akış analizleri akış test plakası üzerinde 3.0 gram mürekkep konularak yapılmıştır. 45°'lik akış plakası üzerine konulan mürekkeplerin 1 dakika sonra, 10 dakika sonra ve 60 dakika sonraki akış uzunlukları kaydedilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.20. Mürekkeplerin akış (flow) sonuçları

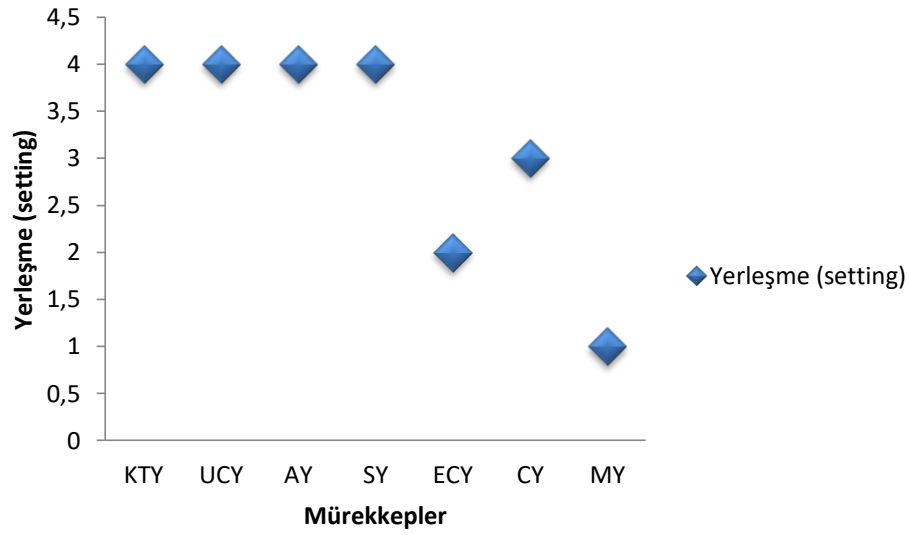
Mürekkeplerin akış sonuçları incelendiğinde 1 dakika, 10 dakika ve 60 dakika sonunda en yüksek akışa MY mürekkebin sahip olduğu görülmüştür. MY mürekkebi CY mürekkep takip etmiştir. Mineral yağ ve çörekotu yağı mürekkep reolojisinde akışı en çok sağlayan yağlar olmuştur. Bu durum diğer bitkisel yağlara göre çörekotu yağının mürekkep akışında etkili olduğunu göstermektedir. Çörekotu yağı yağ asidi profilinde yer alan oleik ve linoleik asit akışkanlığı artırıcı özelliğe sahiptir [121, 125]. Oleik ve linoleik asit profiline sahip olan bitkisel yağlar mürekkeplerin akışkanlık değerlerini etkilemiştir. Yalnızca nar çekirdeği yağında oleik ve linoleik asit miktarı düşük olmasına karşın akışkanlığı yüksek sonuçlanmıştır. Bunun sebebi nar çekirdeği yağında bu yağ asidi profillerini karşılayan yüksek orandaki linolenik asitten sentezlenen punisik asidin yer almasıdır. Mürekkepler arasında en düşük akışa ECY mürekkebi sahiptir. Erik çekirdeği yağının viskozitesinin yüksek olması ve yağ asidi profilleri değerleri mürekkep akışkanlığının düşük olmasına neden olmuştur. Viskozite değerinde olduğu gibi akışkanlıkta da oleik asit yüksek olmasına karşın akışkanlık düşük olmuştur. Çünkü bu yağ asidinin yanı sıra erik çekirdeği yağında yer alan diğer yağ asidi profillerinin etkileşimi mürekkep reolojisini etkilemiştir. Mürekkep akışında ideal akış 4-5 arasında değişmektedir. CY ve MY mürekkepleri 1 dakika, 10 dakika ve 60 dakikalık ölçümlerinde ideal aralık içerisinde sonuçlanmıştır. KTY, SY, NCY ve UCY mürekkepleri ideal aralığa yakın değerlerdedir. Fakat nar çekirdeği yağının yüksek yapışkanlık değeri akış reolojisindeki değerin anlamsız bir veri olmasına

neden olmuştur.

4.7. Yerleşme (Setting) Analizi

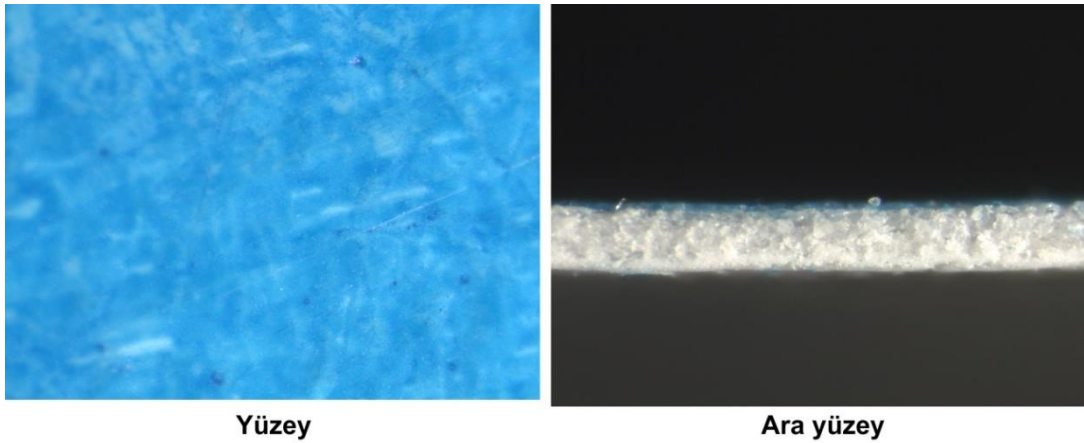
4.7.1. Bitkisel yağlar ve mineral yağ ile üretilen mürekkeplerin yerleşme analizleri

Bitkisel yağlar ve mineral yağ kullanılarak hazırlanan mürekkeplerin 170 g/m² kağıtlara yapılan test baskılarının ardından kuruma ve yerleşme analizleri yapılmıştır. Analizlerde her bir bitkisel yağın *Pinus pinaster* reçinesiyle birlikte kuruma ve yerleşme de farklı özellikler sergilediği gözlemlenmiştir. Bitkisel yağ bazlı mürekkeplerin baskı altı malzemesi yüzeyinde emilim, oksidasyon-polimerizasyon ve penetrasyon şeklindeki kurumaları beklenen sürede gerçekleşmiştir. Mürekkeplerin kurumasında mürekkep bileşeninde yer alan bitkisel yağların linoleik asit profili etkilidir. Linoleik asit yağ oksidasyonunda C-H gruplarının (-CH=CH-CH₂-CH=CH-) havadaki oksijene karşı kararsızlığından yararlanarak stabil bir film oluşturur ve bu nedenle yağlı boya ve verniklerde yararlı ve çabuk kuruyan bileşenler olarak tercih edilirler [126, 127]. Mürekkeplerin üretiminde kullanılan bitkisel yağların her birinde belirli oranlarda linoleik asit yer almaktadır. Bu da üretilen mürekkeplerin baskı altı malzemesi üzerinde sorunsuz, kısa süreli kuruma gerçekleştirmelerini sağlamıştır. Fakat yerleşme değerleri kuruma özelliklerinden farklı olarak kağıt topografyaları, bitkisel yağların genel yağ asidi profilleri ve *Pinus pinaster* reçinesinin etkileşimi sonucunda farklı değerlerde sonuçlanmıştır. Yerleşme değerleri Şekil 4.21’de verilmiştir. Test baskıların yüzey ve ara yüzey görselleri ayrı ayrı şekillerle gösterilmiştir.



Şekil 4.21. Mürekkeplerin yerleşme (setting) ölçüm sonuçları

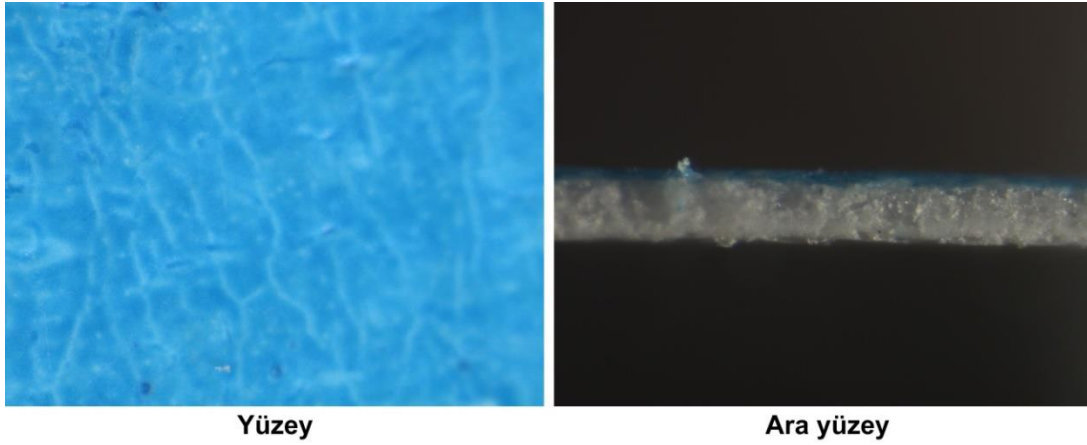
Yerleşme ölçüm sonuçları 1=çok iyi, 2=iyi, 3=zayıf, 4=kötü yerleşme değerleri referans alınarak analiz edilmiştir. Şekil 4.21 incelediğinde en iyi sonucu MY mürekkebinin verdiği görülmüştür. KTY, UCY, AY ve SY mürekkepleri kötü sonucunu vermiştir. ECY mürekkebinin iyi, CY mürekkebinin ise zayıf olarak yerleşme değerleri ölçülmüştür.



Şekil 4.22. KTY mürekkebiyle yapılmış test baskıların yüzey ve ara yüzey görüntüsü

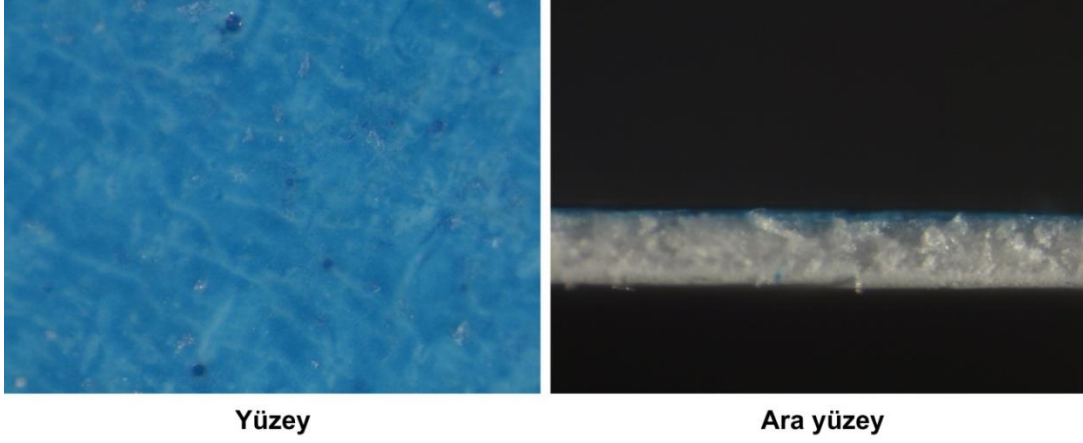
Keten tohumu yağı kullanılarak hazırlanan mürekkebin test baskılarında mürekkebin yüzey üzerinde kurumasının iyi olduğu gözlemlenmiştir. Test baskının

yüzey görüntüsü dikkate alındığında mürekkebin kuruduğu görülmektedir. Fakat yerleşme ölçümleri mürekkebin kuşe kağıt yüzeyinde pek iyi yerleşmediği sonucunu göstermektedir. Şekil 4.22 incelendiğinde ara yüzey görüntüsü mürekkebin kuşe kağıda yeterince nüfus etmediğini göstermektedir. Bu durum mürekkebin keten tohumu yağından üretilen mürekkebin kuşe kağıt tarafından daha az emildiği, farklı kağıtlar üzerinde farklı sonuçlar sergileyebileceği sonucunu ortaya koymaktadır. Ayrıca kuşe kağıt yüzeyi kaplanmış kağıt olduğu için oksidasyon-polimerizasyonla gerçekleşen kurumada kağıt yüzey özelliklerinin yanı sıra keten tohumu yağının yerleşmede istenilen düzeyde performans sergileyemediğini göstermiştir.



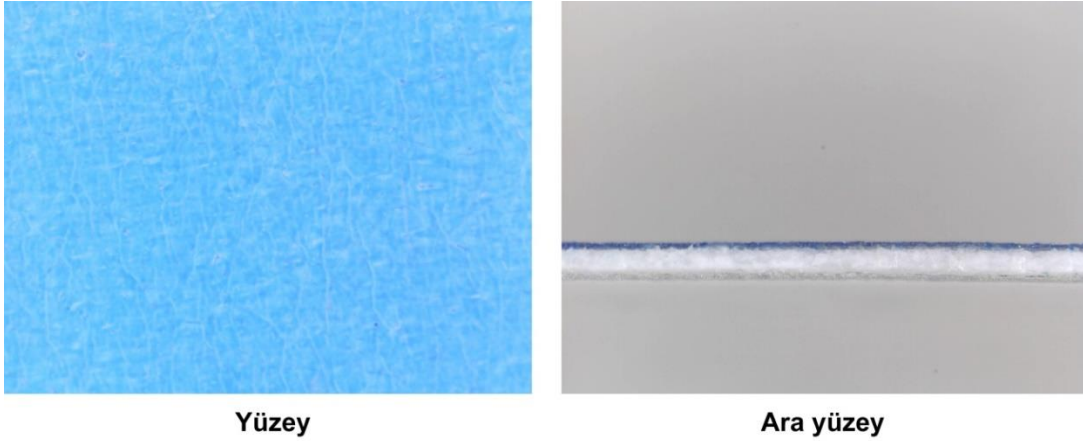
Şekil 4.23. UCY mürekkebiyle yapılmış test baskıların yüzey ve ara yüzey görüntüsü

Üzüm çekirdeği yağından üretilen mürekkebin test baskılarında kurumanın kısa sürede gerçekleşmiş ve mürekkep filminin kağıt yüzeyinde kurumuştur. Fakat yerleşme ölçüm sonuçları mürekkep yerleşmesinin iyi olmadığını göstermiştir. Bu mürekkebin test baskıları ara yüzey görüntüsünden de anlaşılmaktadır ki mürekkep filmi kağıt yüzeyi tarafından pek fazla emilmemiştir. Üzüm çekirdeği yağının baskı altı malzemesi yüzeyine yerleşmesinde beklenen düzeyde etkili olmadığı anlaşılmıştır.



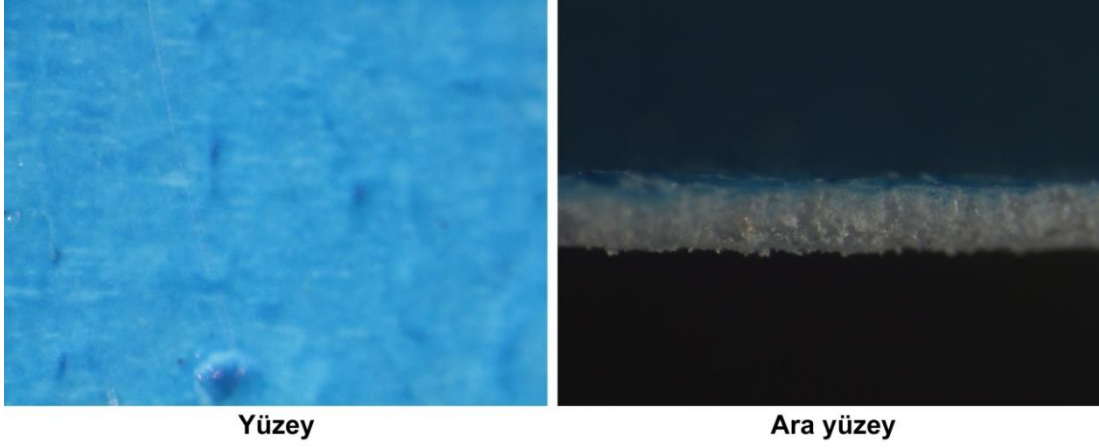
Şekil 4.24. AY mürekkebiyle yapılmış test baskıların yüzey ve ara yüzey görüntüsü

Bileşeninde aspir yağı bulunan mürekkebin yerleşme sonucu mürekkebin kuşe kağıda pek fazla nüfus etmediğini göstermektedir (Şekil 4.24.). Fakat mürekkebin test baskılarında kurumanın tam olarak gerçekleştiği gözlemlenmiştir. KTY mürekkebi ve UCY mürekkebinde olduğu gibi aspir yağının da yerleşmede benzer özellikler sergilediği görülmüştür.



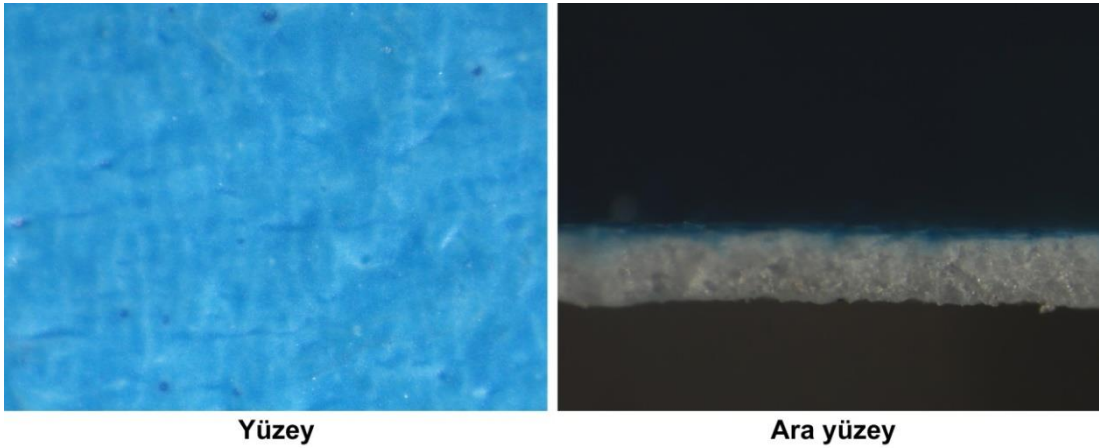
Şekil 4.25. SY mürekkebiyle yapılmış test baskıların yüzey ve ara yüzey görüntüsü

Susam yağından üretilen mürekkebin test baskıları sonucunda mürekkep filminin daha çok kuşe kağıt yüzeyinde kaldığı, kağıt gözenekleri tarafından emilmediği Şekil 4.25’de görülmektedir. Mürekkep filmi baskı sonrasında kağıt yüzeyinde kurumuş fakat mürekkep yerleşme sonucu istenilen değerlerde sonuçlanmamıştır (Şekil 4.25).



Şekil 4.26. ECY mürekkebiyle yapılmış test baskılarının yüzey ve ara yüzey görüntüsü

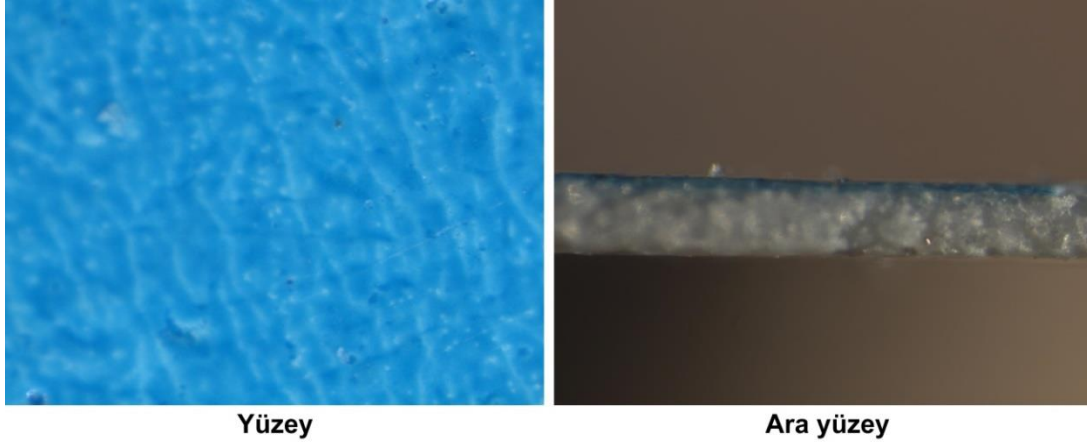
Erik çekirdeği yağıyla üretilen mürekkebin test baskılarında yerleşme değeri 2=iyi sonucunu vermiştir. Şekil 4.26 ara yüzey görüntüsü incelendiğinde görülmektedir ki bitkisel yağlarla üretilen mürekkepler arasında kuşe kağıt yüzeyinde en iyi yerleşme sonucunu ECY mürekkebi vermiştir. Mürekkep kağıt tarafından daha çok emilmiş durumdadır.



Şekil 4.27. CY mürekkebiyle yapılmış test baskıların yüzey ve ara yüzey görüntüsü

CY mürekkebinin yerleşme analizi mürekkep yerleşmesinin zayıf olduğunu göstermiştir. Mürekkep yerleşmesi zayıf olmasına rağmen kuruma kağıt yüzeyinde beklenen şekilde gerçekleşmiştir. Test baskılarının yüzey ve ara yüzey görüntüleri mürekkebin kağıt yüzeyinde kalın bir mürekkep filmi oluşturduğunu, kağıt

gözenekleri arasına çok fazla nüfus etmediğini göstermiştir. Kağıt topografyası ve çörekotu yağı mürekkebinin yerleşme sonucu dikkate alındığında baskı için kağıt mürekkep uyumu olduğu görülmüştür.

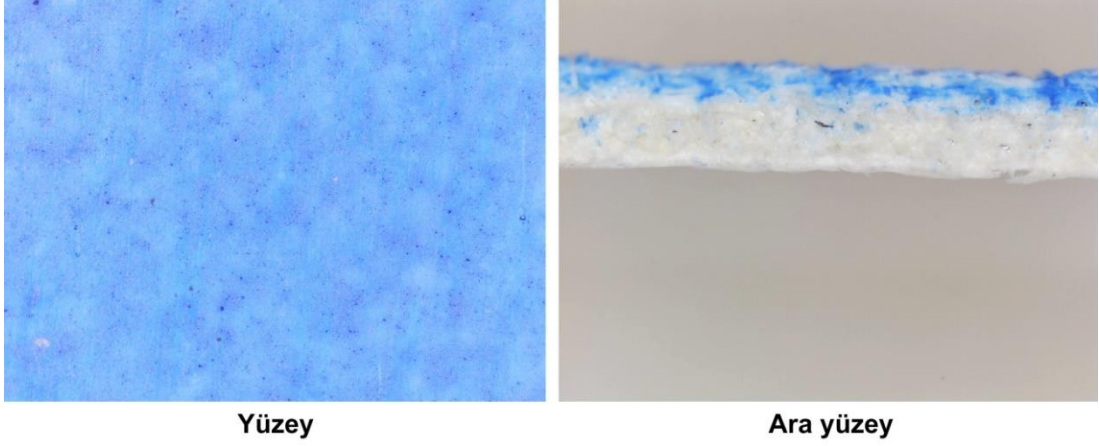


Şekil 4.28. MY mürekkebiyle yapılmış test baskılarının yüzey ve ara yüzey görüntüsü

Test baskıları arasında en iyi yerleşme sonucunu MY mürekkep vermiştir. MY mürekkebin ara yüzey görüntüsü (Şekil 4.28) mürekkebin kağıda nüfus ettiğini ve kağıt yüzeyinde ince bir mürekkep filmi oluşturduğunu göstermektedir. Yerleşmenin yanı sıra MY mürekkep oksidasyonla hızlı bir kuruma gerçekleştirmiştir.

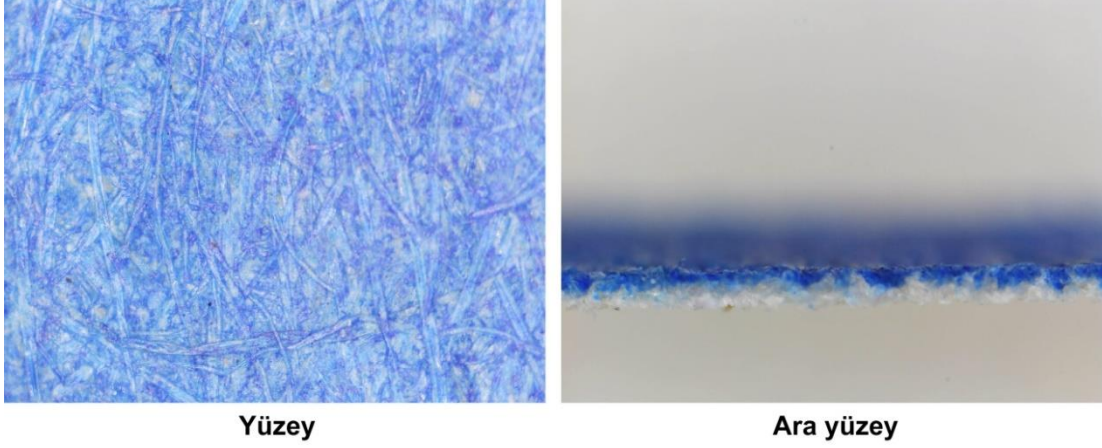
4.7.2. Atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin farklı tür kağıtlar üzerindeki yerleşme analizleri

Atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin farklı tür kağıtlar üzerindeki yerleşme analizleri göz ve parmak testi uygulanarak yapılmıştır. Test baskılarının ardından mürekkebin tam kuruması gerçekleşinceye kadar test baskılar gözlenmiş ve parmakla kuruma, sürtünme-çizilme eğilimleri incelenmiştir. Amerikan Bristol, gazete kağıdı, I. hamur, kitap kağıdı, kroma karton, parlak kuşe ve mat kuşe kağıtların test baskılarına ait yüzey ve ara yüzey görüntüleri ayrı ayrı şekillerle gösterilmiştir.



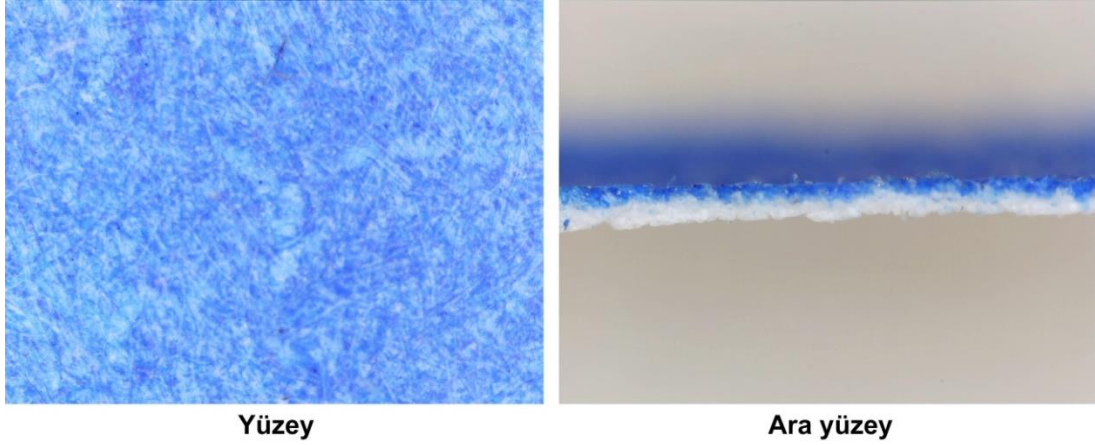
Şekil 4.29. Amerikan Bristol üzerine atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin test baskısı

Atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin Amerikan Bristol karton yüzeyinde kuruması istenilen düzeyde gerçekleşmemiş, kuruma süresi uzun olmuştur. Şekil 4.29 göstermektedir ki mürekkep kağıt gözenekleri tarafından homojen olarak emilmemiş ve kağıt yüzeyinde stabil olmayan bir dağılımı olmuştur. Ara yüzey görüntüsü mürekkebin kağıt yüzeyinde yerleşmesinin düşük stabilitede olduğunu göstermektedir. Bu durum hem atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin Amerikan Bristol baskılarında homojen olmayan bir dağılım sergilediğini hem de kağıt topografyasıyla uyumlu olmadığını belirtmektedir. Ayrıca test baskılar yapıldıktan sonra oksidasyonla kuruması gerçekleşen mürekkepte ayçiçek yağının emiliminin düşük olması kuruma sürecinin uzamasına neden olmuştur. Parmak testi ile yapılan sürtünme-çizilme eğiliminde mürekkebin ambalaj baskıları gibi yüksek dayanım isteyen ürünlerde kullanılamayacağı anlaşılmıştır.



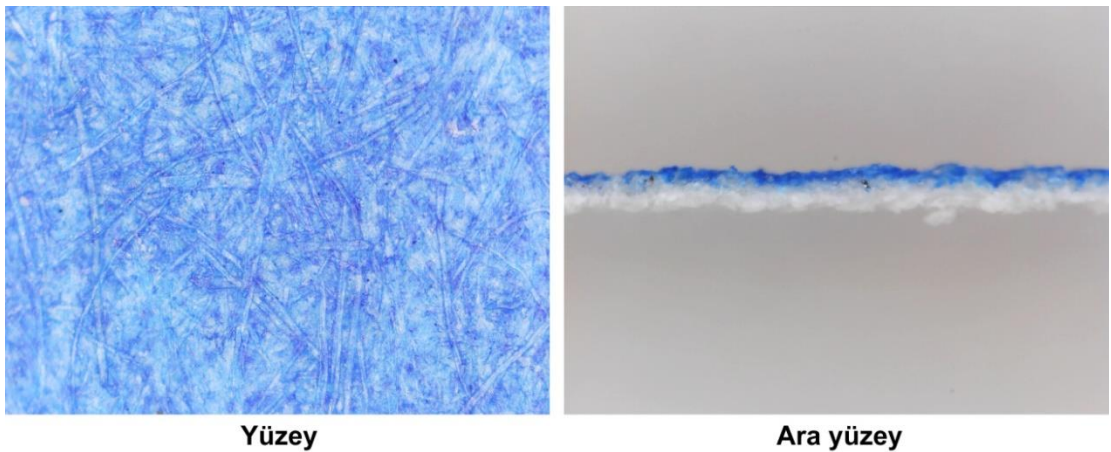
Şekil 4.30. Gazete kağıdı üzerine atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin test baskısı

Atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin en ideal kuruması, yerleşmesi ve emilimini gazete kağıdı baskısı sağlamıştır. Gazete kağıdının yüzey ve ara yüzey görüntüsünden (Şekil 4.30) anlaşılmaktadır ki mürekkep kağıt gözeneklerine yeterince nüfuz etmiş, emilim kağıda tam olarak sağlanmış ve mürekkebin kağıt yüzeyinde yerleşmesi gerçekleşmiştir. Gazete kağıdının gözenekli yapısı mürekkebin kağıt lifleri arasından tam olarak geçmesini sağlamıştır ve mürekkep bileşeninde yer alan bağlayıcının bir kısmı pigmentle birlikte kağıt yüzeyinde ince bir mürekkep filmi oluşturmuştur. Sürtünme-çizilme eğiliminde parmak testi sonucunda atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin gazete baskısı için uygun olabileceği gözlemlenmiştir. Çünkü mürekkep piyasada gazete baskısında kullanılan bir mürekkeple hemen hemen aynı derecede direnç göstermiştir. Bu da atık ayçiçek yağının gazete baskısı gibi baskılarda mürekkep formülasyonunda yer alabileceğini göstermektedir.



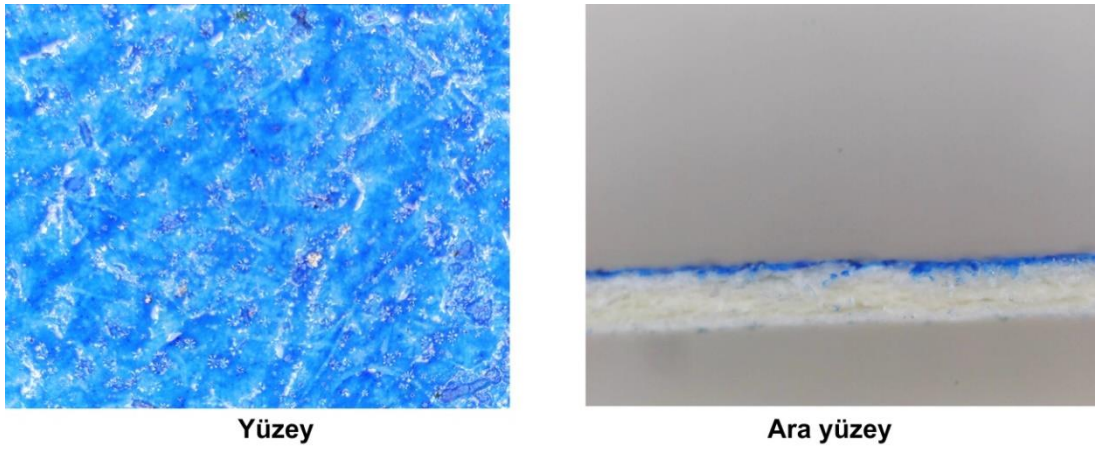
Şekil 4.31. I. hamur üzerine atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin test baskısı

Gazete kağıdı baskısından sonra atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin en ideal kuruması ve yerleşmesi I. hamur test baskısında olmuştur. Mürekkep kağıda gazete kağıdında olduğu gibi yeterince nüfuz etmiş, penetrasyonla kuruma ideal sürede gerçekleşmiş, test baskılarında mürekkep homojen olarak dağılmış ve yerleşme stabil olarak gerçekleşmiştir (Şekil 4.31). Gazete kağıdına göre daha az gözenek yapısına sahip olan I. hamur kağıt yüzeyinde ince bir mürekkep filmi oluşmuştur. Parmak testi ile incelenen sürtünme-çizilme eğiliminde mürekkebin kağıt yüzeyinde yeterince tutunduğu ve dayanımının iyi olduğu gözlenmiştir. Genellikle antetli kağıt, kitap, broşür gibi işlerin baskısında tercih edilen I. hamur kağıdın üzerine atık ayçiçek yağından üretilen mürekkeple baskı yapılabileceği anlaşılmıştır.



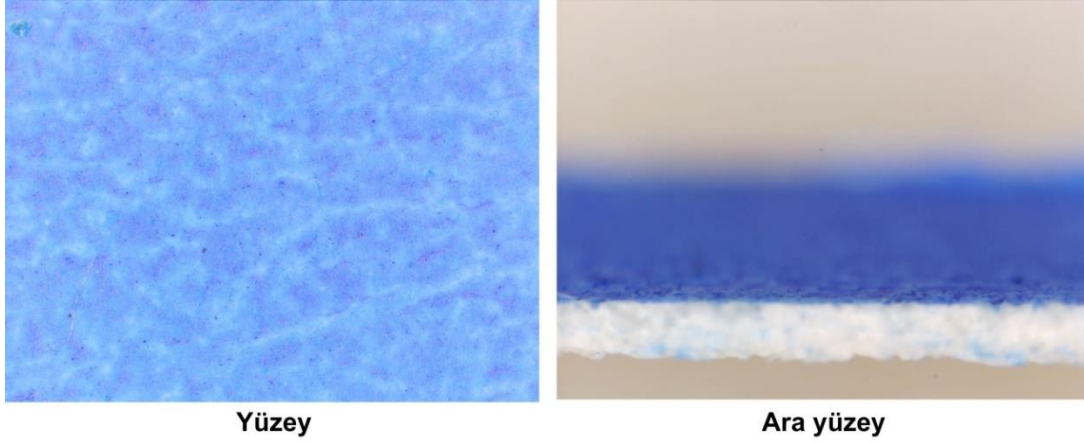
Şekil 4.32. Kitap kağıdı üzerine atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin test baskısı

Kitap kağıdı test baskısında atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin kuruması ideal sürede gerçekleşmiş ve mürekkep kağıda yerleşmiştir. Penetrasyonla kurumada mürekkebin herhangi bir kuruma problemi oluşmamıştır. Test baskısında kullanılan kitap kağıdı 65g/m^2 dir ve Şekil 4.32'nin ara yüzeyinde görülmektedir ki düşük gramajlı bu kağıdın gözenekleri tarafından mürekkep yeterince emilmiştir. Yüzey düzgünlüğü kuşe kağıda göre daha düşük olan kitap kağıdına mürekkep olabildiğince homojen olarak basılmıştır. Parmak testi ile gerçekleştirilen sürtünme-çizilme eğiliminde kağıt yüzeyinin kitap baskısına uygun olduğu belirlenmiştir.



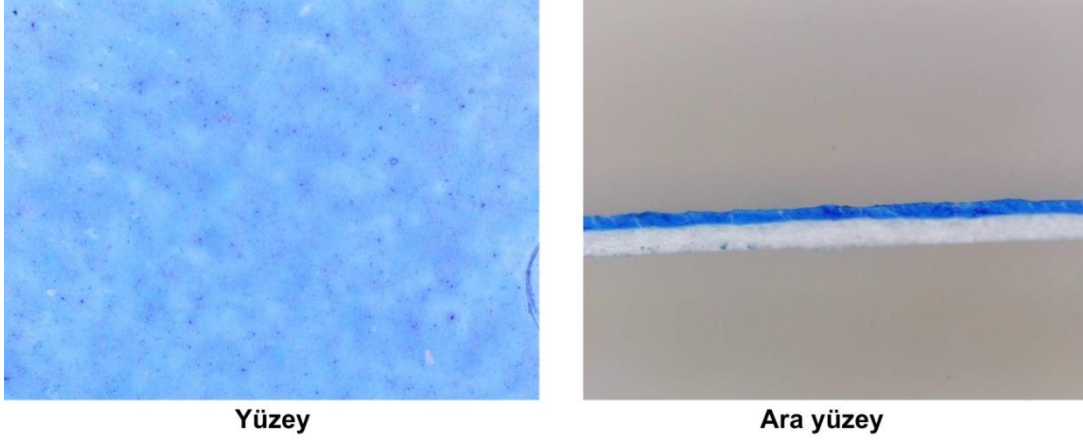
Şekil 4.33. Kroma karton üzerine atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin test baskısı

214 g/m^2 kroma karton üzerine basılan atık ayçiçek yağından üretilen mürekkep karton üzerine yerleşmiştir. Mürekkep karton yüzeyinde ince bir film tabakası oluşturmuş ve karton gözeneklerine yeterince nüfuz etmiştir (Şekil 4.33). Ayrıca kroma kartonun yapısı dikkate alındığında kuruma da emilimin yanı sıra atık yağın oksidasyonu ile gerçekleşmiştir. Böylelikle kuruma ideal sürede gerçekleşmiştir. Parmak testi uygulanarak incelenen sürtünme-çizilme dayanımı sonucu, mürekkebin bu kartonun kullanılacağı yüksek görsel kalitesi beklenmeyen ambalajlara uygun olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.34. Mat kuşe üzerine atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin test baskısı

Mat kuşe kağıt yüzeyine basılan atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin kağıt yüzeyinde yerleşmesi gazete kağıdı, I. hamur ve kitap kağıdına oranla daha zayıf olmuştur. Test baskısının yüzey ve ara yüzey görüntüsü göstermektedir ki mat kuşe kağıt yüzeyinde mürekkep filmi kağıt topografyasıyla ilişkili bir sonuç vermiştir. Kaplanmış kağıtlarda kaplama malzemesi mürekkebin kağıt liflerine tam olarak nüfus etmesini engellediği ve daha çok yüzeyde kalmasını sağladığı için emilim düşük olmuştur. Emilimin düşük olması mürekkep kurumasını geciktirmiş ve kuruma gazete kağıdı, I. hamur kağıt ve kitap kağıdına göre daha uzun sürede gerçekleşmiştir. Kağıt topografyası nedeniyle emilimi tam olarak gerçekleşmeyen mürekkebin kuruması için mürekkepteki çözücü maddenin oksidasyonu, kağıt yüzeyindeki mürekkep filminin katılaşması beklenilmiştir. Parmak testi uygulanarak incelenen sürtünme-çizilme eğiliminde; mat kuşe kağıt yüzeyindeki mürekkep filminin çizilme eğiliminin gazete kağıdı, I. hamur ve kitap kağıdına oranla daha fazla olduğu anlaşılmıştır. Kuruma, yerleşme ve sürtünme-çizilme dayanımının düşük olması atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin kuşe kağıtlarda kullanımının zor olacağını göstermiştir. Fakat nihai ticari bir üretimde mürekkep formülasyonuna dahil edilecek kurumayı hızlandırıcı maddeler ve sürtünme-çizilme dayanımını arttırmaya yönelik bileşenler atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin mat kuşe kağıtlarda kullanımını mümkün kılabilir.



Şekil 4.35. Parlak kuşe üzerine atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin test baskısı

Parlak kuşe kağıt yüzeyinde atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin kuruması tam olarak gerçekleşmemiş ve parmak testi ile yapılan sürtünme-çizilme dayanımında mürekkep dayanımının düşük olduğu tespit edilmiştir. Mat kuşeye oranla kuruması, yerleşmesi ve sürtünme dayanımı düşük olan parlak kuşe kağıtta atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin baskısının uygun olmadığı sonucuna varılmıştır. Şekil 4.35’de ara yüzey görüntüsü incelendiğinde mürekkep filminin kalınlığı, mürekkebin beklenen kurumayı sağlayamadığını ve yüksek görsel kalite beklenen baskılarda kullanılamayacağını göstermektedir.

4.8. Öğütme (Grinding) Analizi

Mürekkeplerin öğütme testleri grindometre yardımıyla yapılmıştır. Grindometre kanalları üzerine mürekkep numunelerinden yeterli miktarda konularak bir sıyırıcı yardımıyla mürekkepler kanal uçlarına doğru çekilmiştir ve dağılmayan tanecik büyüklüğü yüksek olan pigmentlerin büyüklükleri not edilmiştir. Mürekkeplerin öğütme testi sonuçları Tablo 4.1’de gösterilmiştir.

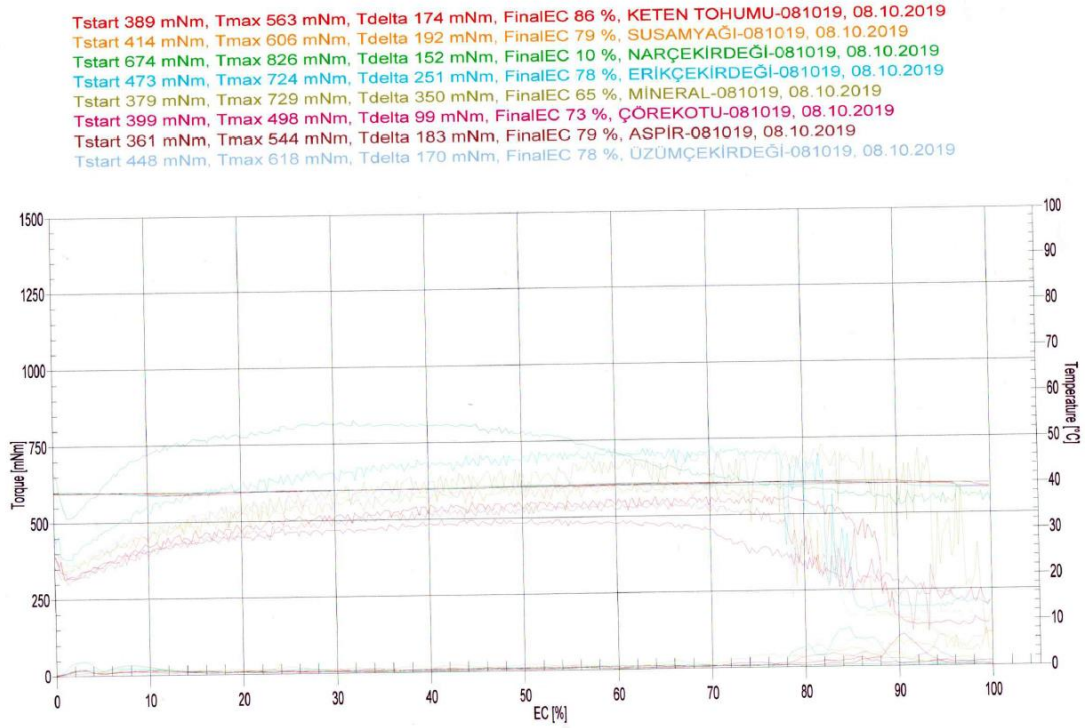
Tablo 4.1. Mürekkeplerin öğütme testi sonuçları

Mürekkepler	Grinding / μm
KTY	5 μ altında
UCY	5 μ altında, 25 μ 'a 1 tane kaçak var
AY	5 μ altında, 10 μ 'de 2 kaçak var
NCY	7,5 μ boyutunda. 20 μ 'a 2 kaçak var
SY	5 μ , 25 μ 'da 1 kaçak var
ECY	5 μ altında, 12,5 μ 'de 1 kaçak var
CY	5 μ , 10 μ 'da 1 kaçak var
MY	5 μ altında

Öğütme testi sonucunda bir mürekkebin tane büyüklüğünün 5 mikron ve altında olması istenir. Çünkü 5 mikron ve altı, pigment taneciklerinin mürekkep içerisinde yeterli boyutta öğütüldüğünü ve çözücü içerisinde iyi dağılabileceğini gösterir. Mürekkeplere uygulanan öğütme testi sonuçları göstermektedir ki en ideal pigment boyutu KTY mürekkebinde ve MY mürekkebindedir. Keten tohumu yağı ve mineral yağın çözücü olarak mürekkep üretiminde pigment taneciklerinin öğütülmesinde benzer özellik göstermiştir. UCY mürekkebi, SY mürekkebi, ECY mürekkebi ve CY mürekkebi istenilen değere yakın olarak sonuçlanmıştır. AY mürekkebi 5 μ değerindedir fakat 10 μ 'de 2 kaçak vermiştir. Bu durum mürekkep içerisinde pigment taneciklerinin istenilen boyutta öğütülemediğini göstermektedir. Ayrıca taneciklerin arasında 5 mikron üzerinde boyuta sahip olmaları mürekkep içerisinde homojen bir dağılımın olmayabileceği anlaşılmaktadır. Nar çekirdeği yağı mürekkebinde pigment taneciklerinin boyutu 7,5 mikron ve 20 mikronda 2 kaçak olacak şekilde sonuçlanmıştır. Pigment taneciklerinin 5 mikron üzerinde öğütülmüş olması çözücü bileşeninde yer alan nar çekirdeği yağının pigment taneciklerinin öğütülmesinde ve dağılımında beklenen performansı sağlayamadığını göstermektedir.

4.9. Su Emiciliği Analizi (Emulsification by Lithotronic)

Ofset baskı mürekkepleri baskı esnasında tüm suyu yapısına almamalı ve mürekkep su dengesini sağlamalıdır. Çünkü yeterli miktarda suyu emülsifiye eden mürekkepler veya edemeyen mürekkepler baskı esnasında kötü performans sağlar ve de soruna neden olabilirler. Bu nedenle üretilen mürekkeplerin baskı esnasında sorunsuz çalışmasını sağlamak amacıyla mürekkeplere su emiciliği/emülsifiye olma eğilimi testi uygulanmıştır. Testler mürekkep su emülsifikasyon test cihazı yardımıyla her mürekkep için ayrı ayrı yapılmıştır. Mürekkeplerin su emülsifiye test grafiği Şekil 4.36'da, emülsifiye olma durumundaki yapıları Tablo 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.36. Mürekkeplerin su emülsifiye test grafiği

Test grafiği incelendiğinde KTY mürekkebinin %86 değerinde bünyesine su aldığı ve test sonucunda Tdelta değerinin 174 mNm olarak viskozite değişimi olduğu gözlenmiştir. UCY mürekkebin yapısına %78 su almıştır ve viskozite değerinin Tdelta 170 mNm şeklinde değişmiştir. AY mürekkebinin %79 yapısına su aldığı, viskozite değişiminin 183 mNm olduğu görülmüştür. NCY mürekkebi yapısına %10 su almıştır ve viskozite değişimi 152 mNm olmuştur. SY mürekkebinin viskozite

değişimi 182 mNm olurken yapısına %79 su almıştır. ECY mürekkebi yapısına %78 su almıştır ve viskozite değişimi 251 mNm olarak sonuçlanmıştır. CY mürekkebinin yapısı %73 su almıştır, viskozite değişimi 99 mNm olarak görülmüştür. MY mürekkebin yapısı %65 su almıştır, viskozite değişimi 350 mNm olmuştur.

Tablo 4.2. Mürekkeplerin su emiciliği testi sonuçları

Mürekkepler	Su emiciliği (emulsification by lithotronic)
KTY	Bünyesine çok su almış. Yapısı; çok güzel, homojen, az akışkan.
UCY	Bünyesine çok su almış. Yapısı; çok güzel, homojen, az akışkan.
AY	Tüm suyu bünyesine almış. Yapısı; oynadıkça su bırakıyor, yumuşak homojen, az akışkan.
NCY	Bünyesine daha az su almış, Yapısı; oynadıkça su bırakıyor, çok güzel, homojen, yumuşak, çok akışkan.
SY	Bünyesine çok su almış. Yapısı; çok güzel, homojen, az akışkan.
ECY	Bünyesine çok su almış. Yapısı; çok güzel, homojen, az akışkan.
CY	Bünyesine çok su almış. Yapısı pürüzlü, homojen değil, akışkan değil, çürümüş.
MY	Tüm suyu bünyesine almış. Yapısı; yumuşak homojen, az akışkan.

Mürekkeplerin su emiciliği testleri sonucunda AY mürekkebinin ve MY mürekkebinin bünyesine tüm suyu aldığı görülmüştür. Bu durum mürekkebin görüntülü ve görüntüsüz alanlara transfer olabileceğini göstermektedir. Böylece baskıda emülsifiye olma, düşük baskı yoğunluğu, zemin baskılarda lekelenme gibi sorunlar ortaya çıkabilmektedir. Bünyesine çok su alan diğer mürekkeplerin ise emülsifiye olma eğilimde olduğu anlaşılmaktadır. Fakat yapılarının genel olarak homojen, ve az akışkan olması baskı işlemi esnasında iyi çalışabileceklerini işaret etmektedir. Mürekkeplerin test baskılarında sergiledikleri performans da bunu

doğrulanmıştır. NCY mürekkebin bünyesine pek su almadığı görülmektedir. Mürekkebin bünyesine az su alması baskı esnasında baskı makinesindeki suyu tutamayabileceğini ve istenilen şekilde baskıyı gerçekleştiremeyebileceğini göstermektedir.

5. SONUÇ

Bitkisel yağ bazlı mürekkeplerin renk ve ΔE değerlerinde yağların renginin, yağ asidi profillerinin ve *Pinus pinaster* reçinesinin etkili olduğu görülmüştür. Renk ve ΔE ölçümleri sonucunda AY mürekkebin ve MY mürekkebin ΔE değerleri standart değerle uyumlu ölçüm sonucu vermiştir. Mürekkeplerin optik analizi göstermiştir ki aspir yağı diğer bitkisel yağlara göre mürekkepte en ideal renk değerindedir. Ketentohumu ve çörekotu yağlarından üretilen mürekkepler de kabul edilebilir renk sınırları içerisindedir.

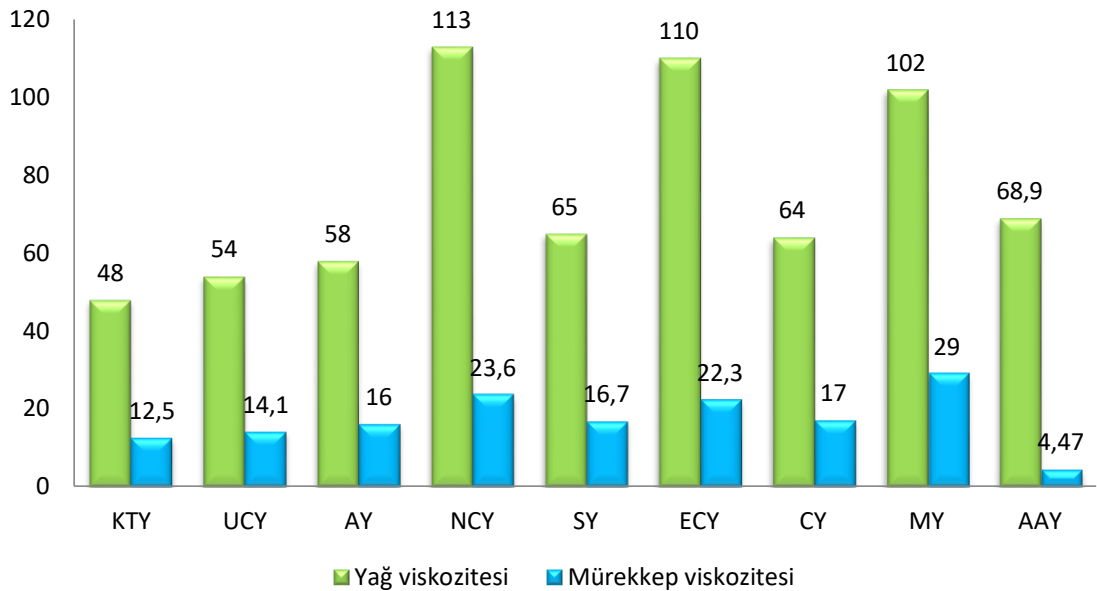
Atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin ΔE değeri gazete kağıdı ve I. hamur kağıt üzerinde standart değeri vermiştir. Parlak ve mat kuşe kağıtlar standart değer üstündedir. Bu durum atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin kuşe kağıtlarda istenilen değerden daha yoğun ve doygun bir renk verdiğini göstermiştir. Atık yağ ve *Pinus pinaster* reçinesiyle üretilen mürekkebin optik analizleri sonucunda gözenekli ve emilimi yüksek olan kağıt topografyalarında bu mürekkebin uygun renk değerlerini verdiği görülmüştür. Ayrıca bitkisel atık yağların ofset baskı mürekkeplerinde beklenen renk değerini vermesinin kağıt topografyasıyla ilgili olduğu da anlaşılmıştır.

Parlaklık analizleri sonucunda erik çekirdeği yağı mürekkebi 17,9 GU olarak sonuçlanarak standart parlaklık değerine göre yumurta kabuğu sarısı bir parlaklık değeri vermiştir. Erik çekirdeği yağının özellikleri ve *Pinus pinaster* reçinesiyle birlikte formülasyonda yer alması yüksek baskı parlaklığı beklenen çalışmalarda ECY mürekkebin kullanımının uygun olmadığını göstermiştir. Diğer bitkisel yağlar ve mineral yağ bazlı mürekkep 40-55 GU aralığında ölçülerek yarı parlak değerinde sonuçlanmıştır. Mürekkeplerin kullanılacağı baskı altı malzemesi yüzey özelliklerinin de baskı parlaklığında etkili olacağı düşünüldüğünde mürekkeplerin baskılarda istenilen parlaklık değerleriyle sonuçlanabilecekleri görülmüştür.

Atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin test baskılarında 19,77 GU ile en yüksek parlaklık değerini parlak kuşe kağıt vermiştir. Parlak kuşe kağıt ve test baskılarında kullanılan diğer kağıtlar düşük parlaklıktadır. Atık ayçiçek yağından üretilen

mürekkebin parlaklıkta istenilen sonuçları vermediği, gazete baskısı gibi yüksek baskı kalitesi beklenmeyen baskılarda mürekkebin kullanılabileceği tespit edilmiştir. Ayrıca *Pinus pinaster* reçinesiyle birlikte artması beklenen parlaklık değerinin düşük sonuçlanması, atık yağların bozulmuş yapılarının beklenen parlaklık değerini sağlayamadığını göstermiştir.

Bitkisel yağ bazlı ve mineral yağ bazlı mürekkeplerin viskozite sonuçlarının mürekkep bileşeninde yer alan yağların viskozite değerleriyle yaklaşık dörtte bir oranında olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Mürekkeplerin viskozite sonuçlarıyla formülasyonda yer alan yağların viskozite değerleri arasında orantılı bir ilişki vardır (Şekil 5.1). Bu mürekkeplerden farklı olarak atık ayçiçek yağından üretilen mürekkebin viskozite değeri yağ viskozitesine oranla çok düşük sonuçlanmıştır. Atık ayçiçek yağının atık haline gelme esnasında uğramış olduğu yapısal değişiklik yağın optik özelliklerinde olduğu gibi reolojik özelliklerini de etkilemiştir. Düşük viskozite değerine rağmen atık ayçiçek yağıyla üretilen mürekkebin test baskıları yapılabilmiştir. Baskılar esnasında viskoziteye bağlı bir sorun yaşanmamıştır.



Şekil 5.1. Yağların ve mürekkeplerin viskozite değerleri

Mürekkeplerin sürtünme direnci testleri neticesinde bitkisel yağ bazlı mürekkeplerin sürtünme dayanımlarının yüksek olduğu görülmüştür. Mürekkeplerde bağlayıcı

madde sürtünme direncini etkilemektedir. Bitkisel yağ bazlı mürekkeplerin bileşeninde bağlayıcı madde olarak *Pinus pinaster* reçinesi kullanılmıştır. Test sonuçlarında mineral yağ bazlı mürekkebin sürtünme direnci kötü sonuçlanmıştır. Bu sonuç *Pinus pinaster* reçinesinin bitkisel yağ bazlı mürekkeplerle birlikte mürekkep formülasyonunda sürtünme dayanımını arttırdığını ve bitkisel yağların teknik özelliklerinin sürtünme direnci değerinde farklı sonuçlar verdiği anlaşılmıştır. En yüksek sürtünme direnci KTY, UCY, SY ve CY mürekkeplerinde çıkmıştır. Bu mürekkeplerin çok iyi sonuç vermesi ambalaj baskısı gibi baskılarda kullanılabileceğini göstermiştir.

Mürekkeplerin yapışkanlık testlerinde en yüksek değeri nar çekirdeği yağı mürekkebi vermiştir. 42 değeriyle mürekkebin baskı yapılamayacak kadar yapışkan yapıda olduğu tespit edilmiştir. Formülasyonda yer alan *Pinus pinaster* reçinesinin de bağlayıcı madde olarak yapışkanlıkta etkili olduğu göz önünde bulundurulursa nar çekirdeği yağıyla birlikte çok yüksek yapışkanlık özelliği gösterdiği görülmüştür. Gözlemler sonucu nar çekirdeği yağının mürekkep formülasyonunda kullanılamayacağı anlaşılmıştır. Diğer mürekkeplerin yapışkanlık sonuçları 9-10 aralığında neticelenmiştir. Genel olarak tabaka ofset baskı ideal aralığının (7,5-8,5) biraz üzerinde olan yapışkanlık sonuçları test baskılarında herhangi bir probleme neden olmamış ve sorunsuz baskı yapılabilmesini sağlamıştır. Ayrıca sonuçlar mürekkep formülasyonunda bağlayıcı miktarı, türü ve yağ oranı değiştirilerek yapışkanlık miktarının ideal aralığa getirilebileceğini işaret etmektedir.

1 dakika, 10 dakika ve 60 dakika sonunda 45°'lik akış plakası üzerinde yapılan akış (flow) ölçümlerinde her bitkisel yağın özelliklerine bağlı olarak farklı akış sonucu verdiği tespit edilmiştir. Bitkisel yağlar arasında ideal ölçüm sonucu çörekotu yağı bazlı mürekkep ve mineral yağ bazlı mürekkep vermiştir. Mürekkeplerin akış değerlerinde mürekkebin viskozite değeri, mürekkep içerisinde reçine ve yağın oluşturduğu kolloidal faz etkilidir. CY ve MY mürekkeplerin viskozite değeri, *Pinus pinaster* reçinesi ve yağların oluşturduğu kolloidal fazın ideal değerinde ve yapıda olduğu anlaşılmıştır. ECU mürekkebi ve NCY mürekkebi dışındaki bitkisel yağ bazlı mürekkeplerin beklenen değere yakın sonuçlanması mürekkep reolojisinde bitkisel yağların ideal akış değerinde olduğunu göstermektedir.

Bitkisel yağlar, mineral yağ ve atık yağ bazlı mürekkeplerin test baskılarının kuruma incelemeleri sonucunda; bitkisel yağ bazlı mürekkeplerin ve mineral yağ bazlı mürekkebin oksidasyon-polimerizasyonla kurumalarının gerçekleştiği, atık ayçiçek yağ bazlı mürekkebin nüfus etmeyle kurumalarının gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bitkisel yağ bazlı mürekkeplerin test baskıları yapıldıktan sonra baskı ortamı koşullarına ve yağların özelliklerine bağlı olarak okside oldukları anlaşılmıştır. Yağların oksijenle tepkimeye girmesi sonucunda oluşan mürekkep filmlerinde MY mürekkebin en iyi yerleşme sonucunu verdiği görülmüştür. Bitkisel yağ bazlı mürekkepler arasında AY mürekkebinin iyi, CY mürekkebi zayıf yerleşme sonucu verdiği anlaşılmıştır. Atık ayçiçek yağ bazlı mürekkebin farklı tür kağıtlar üzerindeki davranışları gözlemlenmiş ve kağıt topografyasına bağlı olarak en ideal kurumayı gazete kağıdında sağladığı görülmüştür.

Öğütme analizi sonucunda KTY, UCY, AY, ECY ve MY mürekkeplerinin tanecik büyüklüğünün 5 mikron altında olduğu, SY ve CY mürekkebinin 5 mikron olduğu, NCY mürekkebinin 7,5 mikronunda olduğu anlaşılmıştır.

Mürekkeplerin su emülsifiye testi neticesinde AY ve MY mürekkeplerinin emülsifiye olabileceği, diğer mürekkeplerin emülsifiye olma eğilimi oldukları anlaşılmıştır. Aspir yağı ve mineral yağ bazlı mürekkeplerin su emicilik düzeylerinin ve yapılarının benzer özellik sergilediği gözlemlenmiştir. NCY mürekkebi dışındaki bitkisel yağ bazlı mürekkeplerin yapılarının homojen olduğu görülmüştür.

6. ÖNERİLER

Keten tohumu yağından üretilen mürekkebin viskozite değeri diğer bitkisel yağ bazlı mürekkeplerden daha düşüktür ve yerleşmesi kuşe kağıt yüzeyinde zayıftır. Fakat optik özellikleri beklenen değerlerdedir. Sürtünme direnci yüksektir. Baskı densitesi, parlaklığı kuşe kağıt yüzeyinde mineral yağ bazlı mürekkeplere çok yakın sonuçlanmıştır. Keten tohumu yağının mürekkep formülasyonunda oranı değiştirilerek formülasyona dahil edilebilir, farklı tür kağıtlar üzerinde baskısı denenebilir. Ayrıca farklı tür bağlayıcılarla birlikte denenmesi yerleşme ve kuruma sonucunda farklılıklar ortaya koyacaktır.

Üzüm çekirdeği yağından üretilen mürekkep optik ve reolojik açıdan baskı yapılabilecek sonuçlar vermiştir. Tabaka ofset baskı mürekkeplerinde kullanımı uygundur.

Ofset baskı mürekkeplerinde kullanılacak olan aspir yağı ideal renk değerlerini ve mürekkep reolojisini sağlamıştır. Viskozite, yapışkanlık ve sürtünme direnci sonuçları beklenen değer aralığındadır. Kuşe kağıt yüzeyine yapılacak baskılar için mürekkep formülasyonunda kullanılabilir.

Nar çekirdeği yağından üretilen mürekkep çok yüksek yapışkanlık sonucu vermiştir. Bu nedenle NCY mürekkebiyle baskı yapılamamıştır. Nar çekirdeği yağının ofset baskı mürekkebinde kullanımı uygun değildir.

Susam yağından üretilen mürekkep ISO 12647-2 standardında belirtilen densite değeriyle birebir aynı sonucu vermiştir. Parlaklık değeri beklenen aralıktadır. Sürtünme direnci yüksektir. Susam yağından üretilecek olan ofset baskı mürekkebinin kuşe kağıt üzerindeki baskısı standart değerlerle uyumludur ve formülasyonda kullanılabilir.

Erik çekirdeği yağı mürekkebinin kuşe kağıt yüzeyindeki baskı sonuçlarında çok düşük parlaklık değeri ve standarda çok yakın densite değeri görülmüştür. Erik çekirdeği yağından üretilecek mürekkepler yüksek parlaklık değeri gerektirmeyen çalışmalarda ve emiciliği yüksek kağıt yüzeylerinin baskısında tercih edilmelidir.

Çörekotu yağından üretilen ofset baskı mürekkebinin optik ve reolojik sonuçları ideal sonuçlara yakındır. Fakat mürekkebin emülsifiye olma eğilimi yüksek çıkmıştır. Yapısının homojen olmaması baskı esnasında mürekkep kaynaklı sorunlara neden olabilir. Çörekotu yağından üretilecek ofset baskı mürekkeplerinin emülsifiye olma eğilimleri olduğu için formülasyonun eğilimi düşürecek şekilde tasarlanması uygun olacaktır.

Pinus pinaster reçinesi ve mineral yağ bazlı mürekkebin yerleşme sonucu diğer tüm mürekkepler arasında en düşük sonucu vermiştir. Mineral yağ ofset baskı mürekkebinde istenilen optik ve reolojik özellikleri göstermiş olsa da standart üretimlerin formülasyona dahil ettiği katkı maddeleri olmaksızın iyi bir yerleşme ve kuruma sonucu verememiştir. *Pinus pinaster* reçinesinin mineral yağ bazlı ofset baskı mürekkeplerinde kullanılabilir, fakat kuruma-yerleşme gibi mürekkepten beklenen özelliklerin istenilen değerlerde olması için petrokimyasal katkı maddelerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Atık ayçiçek yağından üretilen ofset baskı mürekkebinin en iyi baskı sonuçları gazete kağıdındadır. *Pinus pinaster* reçinesiyle birlikte ofset baskı mürekkebi formülasyonunda yer alacak atık ayçiçek yağı yüksek baskı kalitesi gerektirmeyen ve emici yüzeye sahip kağıt topografyalarında kullanılabilir.

Çalışma kapsamında kullanılan bitkisel yağlar göstermiştir ki; ofset baskı mürekkepleri petrokimyasal maddeler olmaksızın çevre dostu mürekkepler olarak üretilebilirler. Mürekkep formülasyonunda tercih edilecek olan bitkisel yağın türü, miktarı ve özellikleri mürekkep performansında etkili olan önemli parametrelerdir. Bu nedenle kullanılacak bitkisel yağ mürekkepten istenilen özelliğe bağlı olarak tercih edilmelidir. Genel anlamda bitkisel yağ bazlı mürekkeplerin sürtünme dirençleri çok iyi, reolojik ve optik özellikleri ideal aralıkta sonuçlanmıştır. Özellikle ambalaj baskısı gibi düşük migrasyon ve yüksek mukavemet gerektiren baskılarda bitkisel yağların, doğal reçinelerin yer alması sağlık, ekoloji ve petrokimyasalların kullanımının azalması açısından fayda saylayacaktır.

Atık bitkisel yağlar gazete baskısı gibi yüksek baskı kalitesi beklenmeyen baskıların mürekkeplerinde yer alabilir. Böylelikle atık maddeler katma değeri yüksek ürünlere

çevrilebilirler.

KAYNAKLAR

- [1] Ülgen M., Oktav M., Gençoğlu E. N. (2012) Matbaacının Mürekkep Hakkında Bilmesi Gerekenler. Basev Yayınları, İstanbul, Türkiye.
- [2] Robert T. (2014) “Green Ink in All Colors” – Printing Ink From Renewable Resources. Progress in Organic Coatings An International Journal, 287-292.
- [3] Yürekli Ş. (1997) Reçine ve Boya Teknolojisi Cilt 2. Marshall Boya ve Vernik sanayii A.Ş. Yayını, İstanbul, Türkiye.
- [4] Leach R. H., Armstrong C., Brown J. F., Mackenzie M. J., Randall L., Smith H. G. (1988) The Printing Ink Manual: 4th Edition. Van Nostrand Reinhold (International) Co. Ltd., England.
- [5] Ketenoğlu O., Obalı O., Güney K., Geven F., Kurt L., Tuğ G.N., Bingöl U. (2011) Ekonomik Bitkiler. Palme Yayınları, Ankara, Türkiye.
- [6] Aydın İ. (2017) Türkiye’ de Kızılçam (Pinus brutia Ten.) ve Sahil Çamı (Pinus pinaster ait.) ‘ndan Asit Pasta ve Oyma Delik Yöntemleriyle Reçine Üretimi ve Terebentin Analizi. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye, 14-29.
- [7] Yürekli Ş. (1995) Reçine ve Boya Teknolojisi Cilt 1. Marshall Boya ve Vernik sanayii A.Ş. Yayını, İstanbul, Türkiye.
- [8] Building Decorative Materials (2011) Decorative Plastics. Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering, 228-262.
- [9] Ray D. P., Ammayappan L., Nayak L., Ghosh R. K. (2016) Synthetic Resins and Their Properties in Respect of Development of Jute Based Composite Boards. International Journal of Agriculture Environment and Biotechnology, 9(3),443.
- [10]. Zeylan B. (2011) Resveratrolun Çeşitli Adsorbanlar Tarafından Adsorpsiyonun İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen

Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 18.

[11] Tosti A., Guerra L., Vincenzi C., Peluso A. M. (1993) Occupational Skin Hazards from Synthetic Plastics. *Toxicology and Industrial Health*, 9(3),493-502.

[12] Hayta P., Oktav M., Duru Ö. A., Özomay Z. (2020) Preparation of Ecofriendly Offset Printing Ink Varnish with Safflower Oil and *Pinus pinaster* Resin and Printability. *Anatolian Journal of Forest Research*, 6(2), 62-67.

[13] Kipphan H. (2001) *Handbook of Print Media Technologies and Production Methods*. Springer – Verlag Berlin Heidelberg Publisher, Germany.

[14] Aydemir C., Özakhun C. (2014) *Matbaa Malzeme Bilimi*. Marmara Üniversitesi Yayınevi, İstanbul, Türkiye.

[15] Munajad A., Subroto C., Suwarno (2018) Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy Analysis of Transformer Paper in Mineral Oil-Paper Composite Insulation under Accelerated Thermal Aging. *Energies*, 11(2), 364.

[16] Dindar E. (2014) *Petrol ve Petrol Ürünleriyle Kirlenmiş Toprakların Islahı*. Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, Türkiye, 26.

[17] Büyükpehlivan G. A., Oktav M. (2021) Ofset Baskı Sistemine Ait Temel Terimler ve Değerlendirilmesi. *Avrasya Terim Dergisi*, 9(2), 63-68.

[18] Lif J.O. (2006) Hygro-Viscoelastic Stress Analysis in Paper Web Offset Printing. *Finite Elements in Analysis and Design*, 42(2), 341-366.

[19] Hacıoğlu E. (2002) *Web Ofset Baskıda Karşılaşılan Baskı Problemlerinin Çözümü ve Kalite Kriterlerinin oluşturulması*. Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 11-12.

[20] Ballı C. (2015). *Biyokütle Kullanılarak Renkli Pigment Üretiminin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Bilecik, Türkiye, 12.

- [21] Çağlar D. (2011) Ketten Tohumu Esaslı Alkid Reçinelerin Sentezi: Boya Formülasyonlarının Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 15.
- [22] Leach R. H., Armstrong C., Brown J. F., Mackenzie M. J., Randall L., Smith H. G. (1988) The Printing Ink Manual. Springer Publishing, Dordrecht, The Netherlands.
- [23] Paint and coatings industry articles, Pigments in ink, <https://www.pcimag.com/articles/85040-pigments-in-ink>, 05 Ocak 2021.
- [24] Cheng W.T., Hsu C.W., Chih Y.W. (2004) Dispersion of Organic Pigments Using Supercritical Carbon Dioxide. Journal of Colloid and Interface Science, 270(1), 106-112.
- [25] Rostami M., Khosravi A., Attar M. M. (2017) Synthesis and Surface Modification of Pigment Red 3 by Sulfonation Method for Improving Properties in Waterborne Ink. Progress in Color, Colorants and Coatings, 10, 51-65.
- [26] McKay R. B. (1993) Crystal Morphology of Organic Pigments and Rheology of Dispersions in Ink and Paint Media. Progress in Organic Coatings, 22(1-4), 211-229.
- [27] Ülgen M., Oktav M., Çakır N. (2019) Grafik Sanatlar İçin Kimya. Basev Yayınları, İstanbul, Türkiye.
- [28] Hund F. (1981) Inorganic Pigments: Bases for Colored, Uncolored, and Transparent Products. Angewandte Chemie, 20, 723-730.
- [29] Bernardin A. M., Marcello R. R., Peterson M., Galato S., Izidoro G., Izidoro V., Riella H. G. (2006) Inorganic Pigments Obtained from Coal Mine Drainage Residues. Qualicer 2006: IX World Congress on Ceramic Tile Quality; Castellón (Spain), 12-15 February, Castello, Spain.
- [30] Herbst W., Hunger K. (2004) Industrial Organic Pigments Production,

Properties, Applications, Third Edition, Wiley-VCH Publication, Darmstadt, Germany.

[31] Cien G. (2017) Benzotiyazol ve Pirazol Halkası İçeren Yeni Disazo Boyarmaddelerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Absorpsiyon zelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Sleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, Türkiye, 4.

[32] Arman, E., zdemir, F., Gençoğlu E.F. (2011) The Investigation of Usage 5-Sulpho Salicylic Acid-Fe(III) Complex in Flexo Inks, 4th International Printing Technology Symposium, 25-26 November, Istanbul, Turkey, 415-420.

[33] Arslan Z. K. (2015) Keton/aldehit Reçinelerinin Mürekkep Hazırlanmasında Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, İstanbül Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbül, Türkiye, 27, 16.

[34] Altıntaş K. (2017) Türkiye’de Kızılçam (Pinus brutia ten.) ve Sahil amı (Pinus pinaster ait.)’ndan Asit Pasta Yöntemiyle Reçine retiminin Ağaçtaki Reçine Miktarı zerine Etkisi. Orman Endüstri Yüksek Mühendisliği Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye, 4.

[35] Wansbrough H. NZ Institute of Chemistry, Printing Ink Technology and Manufacture, <https://nzic.org.nz/app/uploads/2017/10/10E.pdf>, 07 Ocak 2021.

[36] Güler A. (2016) Alkid Reçine Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbül, Türkiye, 12.

[37] Metkim Kimyevi Maddeler, Polivinilbutiral Reçine Hakkında Genel Bilgiler, https://www.metkim.com.tr/urun-195-PVB_RECINE.html, 08 Ocak 2021.

[38] Köroğlu C., Cesur S. (2017) Güvenlik Camı Atığından Polivinilbutiral (PVB)/Polivinil Klorür (PVC) Kompozitlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, <http://www.plastik-ambalaj.com/tr/119-plastik-ambalaja-makale/2401-guevenlik-cam-at-g-ndan-polivinil-butiral-pvb-polivinil-kloruer-pvc-kompozitlerinin-haz->

[rlanmas-ve-karakterizasyonu](#), 08 Ocak 2021.

[39] Kangallı E. (2007) Polietilen Atıklardan Elde Edilmiş Piroliz Sıvısının Polimerizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye, 33.

[40] Ataman Chemicals, Hidrokarbon Reçine, <https://atamankimya.com/sayfalar.asp?LanguageID=1&cid=3&id=11&id2=6491>, 08 Ocak 2021.

[41] Bağcı İ. (2006) Epoksi Reçinesi ile Nanokompozit Sentezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 23.

[42] Karadayı M. (2001) Mikrodalga ile Kür Edilmiş Silikon İçeren Epoksi Reçineler, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 3.

[43] Hayta P., Oktav M. (2020) Yenilenebilir Kaynakların Mürekkep Üretiminde Kullanılabilirliğinin İncelenmesi. Muş Alparslan Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 8(2), 805-810.

[44] Özer E. H. (2010) Ofset Baskı Mürekkeplerine Yapılan Fiziksel Testlerin Uygulamalı İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 18.

[45] Yenidoğan S. (2005) Matbaa Mürekkeplerinde Kullanılan Renklendirici Maddeler ve Analizleri için Kromatografik Yöntemlerin Geliştirilmesi. Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 57.

[46] Altıparmak A. (2007) Madeni Atık Yağların Fraksiyonlarına Ayrılarak Bertarafı ve Yeni Ürünlerin Geri Kazanımı. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, Türkiye, 3.

[47] Özomay Z. (2016) Kağıt ve Kartonun Yapısal Özelliklerinin Basılabilirlik Parametrelerine Etkisinin İncelenmesi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri

Enstitüsü Doktora Tezi, İstanbul, 39.

[48] Sappi, Defining and Communicating Color: The CIELAB System, Sappi Fine Paper North America, (2013) 1-8, <https://cdn-s3.sappi.com/s3fs-public/sappietc/Defining%20and%20Communicating%20Color.pdf>, 02 Şubat 2021.

[49] Tutak D. (2014) Ambalaj Baskılarında Kullanılan Farklı Karton Yüzeylerinin Renk Evreni Karşılaştırması, AJIT---e: Online Academic Journal of Information Technology, 5(17), 57-66.

[50] Yanfang X., Yu W., Ming Z. (2008) Color Reproduction Quality Metric on Printing Images Based on the S-CIELAB Model. International Conference on Computer Science and Software Engineering, 12-14 December, Wuhan, China.

[51] Habekost M. (2013) Which Color Differencing Equation Should Be Used?. International Circular of Graphic Education and Research, 6,20-33.

[52] CIE International Commission on Illumination, Colorimetry-Part 6: CIEDE2000 Colour-Difference Formula, <https://cie.co.at/publications/colorimetry-part-6-ciede2000-colour-difference-formula>, (08.05.2021).

[53] Mokrzycki W.S., Tatol M. (2012) Colour Difference ΔE - A Survey. Machine Graphic & Vision, 20(4), 383-411.

[54] Sharma G., Wu W., Dalal E. N. (2005) The CIEDE2000 Color-Difference Formula:Implementation Notes, Supplementary Test Data, and Mathematical Observations. Color Research and Application, 30(1), 21-30.

[55] ISO 12647-2 Graphic technology — Process control for the production of half-tone colour separations, proof and production prints-Part 2:Offset Processes. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.

[56] Sharma D. K., Rani R. (2016) Analysis of The Relationship Between Solid Ink Density, Dot Gain and Print Contrast in Digital Printing. International Journal of Science, Engineering & Computer Technology, 6(2), 130-131

- [57] Tobias Associates Inc., Why use a densitometer?, http://densitometers.net/pdf/why_use_a_densitometer.pdf, (15.05.2021).
- [58] Aydemir C., Yenidoğan S. (2018) Light Fastness of Printing Inks: A Review. Journal of Graphic Engineering and Design, 9(1), 37-43.
- [59] Sert S. T., Özcan A., Oktav M. (2008) Kağıdın Yüzey Yapısına Bağlı Mürekkebin Işık Haslığı Değişiminin Tespiti, 7. Uluslararası Boya, Vernik, Mürekkep ve Yardımcı Maddeler Sanayi Kongresi ve Fuarı, 10-12 Nisan, İstanbul, Türkiye.
- [60] Aydemir C. (2014) Kâğıdın Yüzey Pürüzlülüğünün, Baskı Renk Değişimi, Işık Haslığı ve Baskı Parlaklığına Etkisi. Marmara Fen Bilimleri Dergisi, 3, 81-87.
- [61] Desjumaux D. M., Bousfield D. W., Glatter T. P., Van Gilder R. L. (2000) The Influence of Latex Type and Concentration on Ink Gloss Dynamics. Progress in Organic Coatings, 38, 89-95.
- [62] Jeon S. J. (2002) Mechanisms of Print Gloss Development with Controlled Coating Structure. Master Thesis, The University of Maine, Orono, USA, 29.
- [63] Preston J.S., Parsons D. J., Gate L. F., Legrix A., Jones M. (2003) Ink Gloss Development Mechanisms After Printing-Part 1-The Influence of Ink Film Thickness. Journal of Graphic Technology, 1(2), 29-37.
- [64] Szajna G., Szewczul J. (2016) Calibration of Glossmeter, IEEE Lighting Conference of the Visegrad Countries , 13-16 Sept. 2016, Karpacz, Poland.
- [65] Çopuroğlu M., Kırbıyık M. (2018) Mürekkeplerde Viskozite Tayini. Gümrük ve Ticaret Dergisi, 11, 110-113.
- [66] Antonpaar, Siyah Bir Mürekkebin Dinamik Viskozitesi ve Yoğunluğunun Sıcaklıkla İlişkisine Örnek. <https://wiki.anton-paar.com/ch-de/tinte/>, (25.05.2021).
- [67] Rotalab, Reometreler. <http://www.rotalab.com/tr/urunler/reoloji-viskozite->

cihazlari/reometre.html, (20.10.2021).

[68] Zang Y. H., Aspler J. S., Boluk M.Y., De Grace J. H. (1991) Direct Measurement of Tensile Stress (“Tack”) in Thin Ink Films. *Journal of Rheology*, 35(3), 345-361.

[69] Hamerliński, J., Pyr’jev, Y. (2013) Modelling of Ink Tack Property in Offset Printing. *Acta Poligraphica*, 1,31-40.

[70] Voet A., Geffken C. F. (1951) The Nature of Tack. *Industrial & Engineering Chemistry*, 43(7), 1614-1624.

[71] Gang Y. Y. (2015) Study on The Relationships Between Plastic Viscosity and Tack Value of Offset Printing Ink. *Applied Mechanics and Materials*, 723, 814–818.

[72] Kapovic D., Rožic M., Vukoje M., Lozo B. (2019) Ink Tack Stability Readings of The Offset Thermochromic Inks. *Pigment & Resin Technology* 48(4), 309-316.

[73] Green H., Weltmann R.N. (1943) Analysis of Thixotropy of Pigment-Vehicle Suspensions - Basic Principles of The Hysteresis Loop. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 15(3), 201-206.

[74] Wenhua Z., Beihai H., Chunxiu Z., Yue H. (2012) Analysis on Ink Layer Rub Resistance for Coated Paper Prints. *Advanced Materials Research*, 380, 173-178.

[75] Mao J. (2011) For Your Print Information - Ink Tack and Rub Resistance. Magazine Stand, <https://www.graphicartsmedia.com/magazine-stand/for-your-print-information-ink-tack-and-rub-resistance/>, (27.05.2021).

[76] Olsson R., Yang L., Stam J. V., Lestelius M. (2006) Effects on Ink Setting in Flexographic Printing: Coating Polarity and Dot Gain. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 21(5), 569-574.

[77] Chen T. (2012) The Influence of Coating Structure on Sheet-Fed Offset Ink

Setting Rates Rates. Western Michigan University, Master's Thesis, Chemical Engineering and Imaging, Kalamazoo, Michigan, 13.

[78] Desjumaux. D.M. (1996) The Influence of Coating and Ink Properties on Ink Setting Rate on Coated Paper. French Engineering School of Papermaking Master Thesis, France, 38-41.

[79] Sappi, Slow Ink Set & Dry, Sappi Printer Technical Service, <https://cdn-s3.sappi.com/s3fs-public/sappietc/Slow%20Ink%20Set%20and%20Dry.pdf>, (12.06.2021).

[80] All About Printer Ink: Everything You Need To Know, <https://www.tonerbuzz.com/blog/all-about-printer-ink-everything-you-need-to-know/>, (23.08.2021).

[81] X-Polymers-E-Printing Inks-1, Printing Ink Technology and Manufacture, <https://nzic.org.nz/app/uploads/2017/10/10E.pdf>, (23.08.2021).

[82] ZX China Industrial Ltd. Ink Manufacture, <https://www.zxprinter.com/support/ink-manufacture.html>, (23.08.2021).

[83] Polymer Properties Database, Hydrocarbon Resins, <https://polymerdatabase.com/polymer%20classes/Hydrocarbon%20resins.html>, (13.01.2021).

[84] Ata Kimya, Hidrokarbon Reçineler, <http://www.atakimya.com.tr/urun/recineler-51>, (13.01.2021).

[85] Rodgers B., Waddell W. (2013) The Science and Technology of Rubber, Resins. Fourth Edition, Academic Press Publishing, 417-471.

[86] Gardziella A., Pilato L. A., Knop A. (2000) Phenolic Resins Chemistry: Applications, Standardization, Safety and Ecology. 2nd Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg Publication, New York, USA.

- [87] Qureshi S. P. (2001). Phenolic Resins. ASM Handbook, Volume 21: Composites, ASM International Publication, USA.
- [88] Büyüknisan P. A. (2013) Analysis of The Effects of Different Additives on Base Oils. Master Thesis, Marmara University Institute for Graduate Studies, Istanbul, Turkey, 11.
- [89] Çevre Kanunu, Kanun No 2872, Kabul Tarihi 9/8/1983, <https://www.mevzuat.gov.tr/MevzuatMetin/1.5.2872.pdf>, 18 Ocak 2021.
- [90] Sayar H. A. (2015) Yenilenebilir Kaynaklardan Üretilmiş Çevre Dostu Hidrolik Yağlarıyla Mineral Esaslı Hidrolik Yağlarının Karakteristik Özelliklerinin Karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa, Türkiye, 11.
- [91] Onat B., Arıoğlu H., Güllüoğlu L., Kurt C., Bakal H. (2017) Dünya ve Türkiye’de Yağlı Tohum ve Ham Yağ Üretimine Bir Bakış. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi, 20, 149-153.
- [92] Can N. (2019) Bitkisel Yağların Muhafazasında Oksidatif Stabilitenin Önemi ve Oksidatif Stabilitenin Belirlenmesinde Kullanılan Analiz Yöntemleri. Anadolu Bil Meslek Yüksekokulu Dergisi, 14(54), 107-124.
- [93] Ural E., Özomay Z., Özdemir L. (2018) Palm Yağı Katkılı Mürekkeplerin Baskı Kalitesine Etkisinin Belirlenmesi. Muş Alparslan Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 6(1), 533-537.
- [94] Erhan S.Z., Bagby M. O. (1994) Polymerization of Vegetable Oils and Their Uses in Printing Inks. Journal of the American Oil Chemists’ Society, 71(11), 1223-1226.
- [95] Sabin P., Benjelloun-Mlayah B., Delmas M. (1997) Offset Printing Inks Based on Rapeseed and Sunflower Oil. Part I: Synthesis and Characterization of Rapeseed Oil and Sunflower Oil-Modified Alkyd Resins. Journal of the American Oil Chemists’ Society, 74(5), 481-489.

- [96] Aydemir C., Yenidoğan S., Karademir A., Kandirmaz E. 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.
- [97] Roy A.S., Bhattacharjee M., Mondal R., Ghosh S. (2007) Development of Mineral Oil Free Offset Printing Ink Using Vegetable Oil Esters. *Journal of Oleo Science*, 56(12), 623-628.
- [98] Bhattacharjee, M., Roy, A. S., Ghosh, S., Dey, M. (2011). Development of Karanja Oil Based Offset Printing Ink in Comparison With Linseed Oil. *Journal of Oleo Science*, 60(1), 19-24.
- [99] Serin Z.O., Deniz İ., Kılıç M. (2014) Reçine'nin Önemi, Türkiye ve Dünyadaki Durumu. 3rd International Non-Wood Forest Products Symposium, 8-10 May, Kahramanmaraş, Turkey.
- [100] Acar İ., Gül G.S., Örtel E. (1996) Türkiye'de Kızılçam Ormanlarından Akma Reçine Üretiminde Asit-Pasta Tahrik Tekniğinin Uygulanması Esasları Üzerine Araştırmalar. T.C. Orman Bakanlığı Ege Ormancılık Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, ISSN 1300-9508, İzmir, Türkiye.
- [101] Önal S. (1994) Bazı Uyarıcı Maddelerle Kızılçam ve Karaçamalarda Reçine Üretimi. *Ormancılık Araştırma Enstitüsü Yayınları, Teknik Bülten*, No:249.
- [102] Alkan M., Alkan H., Albayrak Ö., Önel A. (2016) Çam, Vişne ve Kayısı Reçinelerinin Antibakteriyal Özelliklerinin İncelenmesi, *Caucasian Journal of Science*, 3(1): 52-57.
- [103] Ursavaş S. (2002) Kızılçam (*Pinus brutia* Arnold)'da Reçine Üretiminin Odun Kalitesine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 25.
- [104] Batur M. (2008) Asit-Pasta Metodu ile Reçine Üretiminin Hacim Artımı ve Ürün Çeşitleri Dağılımına Etkisi. T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı Ege Orman

Araştırma Müdürlüğü Teknik Bülten, 37, 1-26.

[105] Deniz İ. (2013), Asit – Pasta Yöntemiyle Reçine Üretiminde Verimi Etkileyen Faktörler, Bursa Orman Bölge Müdürlüğü Fikir Bahçesi Konferansı, 34.

[106] Önal S., Ferah O. (1985) Kızılçam Dipkütük ve Köklerinden Ekstraksiyon Yöntemiyle Reçine Üretimi Üzerine Araştırmalar. Ormancılık Araştırma Enstitüsü Yayınları, Teknik Bülten, No:171.

[107] Öz M. (2007) Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.)’da Reçine Kelebeği (*Dioryctria sylvestrella* Ratz.) Larva Galerisi ve Gövde Reçinesinin Uçucu Yağ Bileşimi. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye, 4-5.

[108] Yaman K. (2012). Bitkisel Atıkların Değerlendirilmesi ve Ekonomik Önemi. Kastamonu Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi, 12(2): 339-348.

[109] Karadirek İ. E. (2008) Bitkisel Atık Yağlardan Biyodizel Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Antalya, Türkiye, 4-6.

[110] Ağagündüz D. (2020) Kızartma Yağlarında Oluşan Polar Maddeler: Oluşum Mekanizmaları ve Sağlık Etkileri, Cilt II, Gece Kitaplığı Yayınevi, Ankara, Türkiye.

[111] Alım H. (1978) Derin Yağda Kızartma İşlemi ve Kızartma Yağında Oksidatif Değişmeler. The Journal of Food, 3(6), 233-236.

[112] Erhan S. Z., Marvin O. P. Bagby M.O. (1992). Vegetable Oil-Based Printing Ink, United States Patent 5 122 188, Jun. 16.

[113] Park J. M., Kim Y. H., Kim S. B. (2013). Development of Solvent-Free Offset Ink Using Vegetable Oil Esters and High Molecular-Weight Resin. Journal of Oleo Science, 62(6), 345-352.

[114] Biswas, M., Pal, A., Dey, M., Dey, A., & Bandyopadhyay, A. (2018). Influence of a Biobased Reagent on Properties of Industrial Resin for Printing Ink

Application vis-à-vis Comparison with Standard Commercial Resin. Polymers from Renewable Resources, 9(2), 59–73.

[115] Mello V. M., Oliveira G. V. and Suarez P. A. Z. (2013). Turning Used Frying Oil into a New Raw Material to Printing Inks, Journal of The Brazilian Chemical Society, 315-319.

[116] Phunphoem S., Saravari O., Supaphol P. (2020) Alkyd Printing Inks from Waste Frying Oil, Walailak J Sci & Tech, 17(8), 811-824.

[117] Göker Y., As N., Dündar T. (2001) Hızlı Gelişen Yabancı Orijinli Bazı Çam Türleri ile Oluşturulan Ormanların, Orman Ürünleri Yönünden Değerlendirilmesi. İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi, 51(1), 33-48.

[118] İmer Y. Taşan M. (2018) Çeşitli Soğuk Pres Yağların Bazı Mikro ve Makro Element İçeriklerinin Belirlenmesi. Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi, 15(01), 14-25.

[119] MPI Architectural Standards, MPI Gloss Levels, http://mpi.arcomone.com/DT201arcom/Manuals_ASM/Misc/standards.asp, (15.08.2021).

[120] Sigma-Aldrich, Inc., Linoleic Acid Product Information, <https://www.sigmaaldrich.com/deepweb/assets/sigmaaldrich/product/documents/878/596/11376pis.pdf>, (08.11.2021).

[121] Gumus, Z. P., Ustun A. Z., Celenk V. U. (2020) Gumus, Z. P., Ustun Argon, Z., & Celenk, V. U. (2020). Cold Pressed Pomegranate (Punica Granatum) Seed Oil. Cold Pressed Oils, 597-609.

[122] Salman Ö., Durak E. (2011) Çevre Dostu Bitkisel Yağ Esaslı Yağlama Yağlar. Journal of Engineering and Natural Sciences, 29, 412-421.

[123] Kaleli H. İçten Yanmalı Motorlarda Aşınma, Yağlama ve Soğutma, <https://avesis.yildiz.edu.tr/resume/lessonmaterieldownload/kaleli?key=74c6ec1e->

[12e7-4aa1-8484-936d916131da](#), (08.11.2021).

[124] Aras E. (2011) Konjuge Linolenik Asitçe Zenginleştirilmiş Zeytinyağının Üretimi ve Optimizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 14.

[125] Kurniawan J., Suga K., Kuhl T. L. (2017) Interaction Forces and Membrane Charge Tunability: Oleic Acid Containing Membranes in Different pH Conditions. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1859, 211-217.

[126] Demir S. Y. (2019) Alkit Boyaların Oksidatif Kuruma Kinetiği. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye, 47.

[127] Alpaydın S., Şimşek A. (2016) Genel Kimya. Eğitim Yayınevi, Konya, Türkiye.

ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul’da tamamladı. 2013 yılında Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Matbaa Eğitimi Bölümünden lisans mezunu olup aynı yıl İstanbul Aydın Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Grafik Tasarımı Anasanat dalında tezli yüksek lisans programına başladı. “Bir grafik tasarım sorunu olarak görme engellilere yönelik karton ambalaj tasarımında estetik ve işlevsellik algısı üzerine uygulamalar” isimli tez çalışmasını tamamladıktan sonra yüksek lisans mezunu oldu. 2017 yılında Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Basım Teknolojileri Anabilim dalında doktorasına başladı. Sinop Üniversitesi Gerze Meslek Yüksekokulu Tasarım Bölümünde Grafik Tasarım programında öğretim görevlisi olarak görev yapmakta ve akademik çalışmalarına devam etmektedir.