KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FARKLI ALKALİ İŞLEMLERİN TEMİZLİK KAĞIDI ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

İSMAİL UĞURDAN

KOCAELİ 2022

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FARKLI ALKALİ İŞLEMLERİN TEMİZLİK KAĞIDI ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

İSMAİL UĞURDAN

Prof. Dr. Ayşe Aytaç		
Danışman,	**Kocaeli Üniversitesi**	.....
Doç. Dr. Merve Dandan Doğancı		
Jüri Üyesi,	**Kocaeli Üniversitesi**	.....
Doç. Dr. Derya ÜNLÜ		
Jüri Üyesi,	**Bursa Teknik Üniversitesi**	.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 13.01.2022

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ

Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez/proje çalışmasında,

- Bu tezin/projenin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu,
- Çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı,
- Bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi,
- Bu çalışmanın Kocaeli Üniversitesi'nin abone olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun olduğunu,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Tezin/Projenin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez/proje çalışması olarak sunmadığımı,

beyan ederim.

☒ Bu tez/proje çalışmasının herhangi bir aşaması hiçbir kurum/kuruluş tarafından maddi/alt yapı desteği ile desteklenmemiştir.

☐ Bu tez/proje çalışması kapsamında üretilen veri ve bilgiler ..... tarafından ..... no'lu proje kapsamında maddi/alt yapı desteği alınarak gerçekleştirilmiştir.

Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

İsmail UĞURDAN

YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI

Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/projemin tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda belirtilen koşullarla kullanıma açma izninin Kocaeli Üniversitesi'ne verdiğimi beyan ederim. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin/projemin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanımı bana ait olacaktır.
Tezin/projenin kendi özgün çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin/projenin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.
Yükseköğretim kurulu tarafından yayınlanan ***"Lisanüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge"*** kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi/ Kocaeli Üniversitesi Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

☐ Enstitü yönetim kurulu kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.
☒ Enstitü yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 6 ay ertelenmiştir.
☐ Tezim/projem ile ilgili gizlilik kararı verilmemiştir.

İsmail UĞURDAN

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

“Farklı Alkali İşlemlerin Temizlik Kağıdı Özellikleri Üzerine Etkilerinin İncelenmesi” isimli bu çalışma, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır.

Çalışma, sodyum bikarbonat, sodyum hidroksit ve sodyum bikarbonat-sodyum hidroksit karışımının kütlece farklı yüzdelerde kağıt üretiminde kullanılması ve yaşlandırma süresi uygulanması ile gerçekleştirilen alkali işlemlerin temizlik kağıdının özellikleri üzerine etkilerinin incelenmesini temel almaktadır.

Yüksek lisans öğrenimim süresince desteğini benden esirgemeyen danışmanım Prof. Dr. Ayşe AYTAÇ’a teşekkür ederim.

Çalışmama yardımlarından dolayı İsa KORKMAZ’a teşekkür ederim.

Bana inanan, her zaman desteğini yanımda hissettiğim; yüksek lisans çalışmam süresince gösterdiği sabır, duyduğu güven ve saygıdan dolayı sevgili eşim Meral ÇOBAN UĞURDAN’a teşekkür ederim.

Beni bu günlere getiren sevgili aileme vermiş oldukları emek ve göstermiş oldukları fedakarlıktan dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Ocak – 2022 İsmail UĞURDAN

İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ i
YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR iii
İÇİNDEKİLER iv
ŞEKİLLER DİZİNİ vi
TABLOLAR DİZİNİ viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ix
ÖZET x
ABSTRACT xi
1. GİRİŞ 1
2. GENEL BİLGİLER 3
2.1. Dünyada Kağıt Sanayi 3
2.2. Türkiye'de Kağıt Sanayi 5
2.3. Temizlik Kağıdı 7
2.4. Temizlik Kâğıdı Üretim Prosesi 8
2.5. Selüloz 13
2.6. Hemiselüloz 17
2.7. Lignin 18
2.8. Kuru Mukavemet Mekanizması 19
2.9. Yaş Mukavemet Mekanizması 20
2.10. Alkali İşlem 22
2.11. Numunelerin Karakterizasyonu İçin Kullanılan Yöntemler 23
2.11.1. Termal Ggravimetrik Analiz (TGA) 23
2.11.2. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FTIR) 24
2.11.3. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) 24
2.11.4. Çekme Testi 25
2.11.5. Su Emme Tapasitesi Tayini 26
2.11.6. pH Tayini 26
2.11.7. İletkenlik Tayini 26
2.11.8. Toplam Alkalinite Tayini 27
3. LİTERATÜR ÖZETİ 29
4. MALZEME VE YÖNTEM 33
4.1. Malzeme 33
4.2. Örnek Üretimi 33
4.3. Karekterizasyon 34
4.3.1. Ham Selülozun Karakterizasyonu 34
4.3.2. İletkenlik ve pH Tayini 34
4.3.3. Toplam Alkalinite Tayini 35
4.3.4. Çekme Testi 35
4.3.5. Su emme Kapasitesi Testi 35
4.3.6. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) 35
4.3.7. Termogravimetrik Analiz (TGA) 35
4.3.8. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FTIR) analizleri 36
5. BULGULAR VE TARTIŞMA 37
5.1. Ham Selülozun Karakterizasyonu 37
5.2. Kağıt Hamuru Numunelerinin Karakterizasyonu 37

5.2.1. Toplam Alkanite, İletkenlik ve pH Tayini 37
5.3. Kağıt Numunelerinin Karakterizasyonu 39
5.3.1. Çekme Testi Sonuçları 39
5.3.2. Su Emme Kapasitesi Testi Sonuçları 43
5.3.3. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) Sonuçları 43
5.3.4. Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları 45
5.3.5. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FTIR) Sonuçları 48
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 52
KAYNAKLAR 54
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 57
ÖZGEÇMİŞ 58

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. İstanbul Beykoz Kağıthanesi 5
Şekil 2.2. Fabrika dış sahasında bekleyen selüloz balyaları 8
Şekil 2.3. Yüksek yoğunluklu temizleyici çalışma prensibi 9
Şekil 2.4. Disk rifaynır genel görünüm 9
Şekil 2.5. Temiz hamur eleği iç kısım gösterimi 10
Şekil 2.6. Temiz hamur eleği genel görünüm 11
Şekil 2.7. Hamur kasasından elek-keçe arasına harmanın aktarılması 11
Şekil 2.8. Hamur kasası – elek partisi – keçe partisi – emici pres – yankee yerleşim planı 12
Şekil 2.9. Valmet DCT 200 temizlik kağıdı üretim makinesi 13
Şekil 2.10. Ağacın (odun) kimyasal bileşikleri 14
Şekil 2.11. Selülozun zincir yapısı 15
Şekil 2.12. Selüloz zincirleri arasındaki ve tek bir selüloz zinciri içindeki hidrojen bağının bir kısmını gösteren iki selüloz zincirinin düzlemsel izdüşümü. 16
Şekil 2.13. Hemiselülozun yapısı 17
Şekil 2.14. Lignin zincir yapısı 18
Şekil 2.15. Konsolidasyon ve kurutma prosesi sırasında lifler arasında oluşan bağ noktasının şematik gösterimi 19
Şekil 2.16. Liflerin temas bölgesindeki bağ kuvvetini etkileyen farklı tip etkileşimlerin şematik gösterimi 20
Şekil 2.17. Su emme süresine göre işlem görmemiş, kalıcı yaş mukavemete sahip ve geçici yaş mukavemete sahip kağıt örneklerindeki göreceli yaş mukavemet değişimleri 21
Şekil 2.18. Alkli işlem sırasında lif ve alkali kimyasal arasında gerçekleşen kimyasal süreç denklemi 22
Şekil 2.19. Sodyum bikarbonat sulu çözeltisi 23
Şekil 2.20. FTIR spektrumunun bölümleri 24
Şekil 2.21. SEM cihazının şematik gösterimi 25
Şekil 2.22. Su içinde çözünen karbondioksitin karboksil asit ve karbonat/bikarbonat iyonları ile denge hali 27
Şekil 2.23. Alkalinite değerinin pH değişimlerine karşı tamponlama etkisi. (A) asit deiyonize suya eklenir (çok düşük alkalinite); (B) asit, monobazik fosfat tampon çözeltisine eklenir (yüksek alkalinite) 27
Şekil 5.1. Alkali işlem sonrası bekletme süresi uygulanmayan kağıt numunelerinin kuru kopma dayanımı sonuçları 40
Şekil 5.2. Alkali işlem sonrası bekletme süresi uygulanmayan kağıt numunelerinin yaş kopma dayanımı sonuçları 41
Şekil 5.3. Alkali işlem sonrası bekletme süresi uygulanmayan ve 3 saat bekletme süresi uygulanan kağıt numunelerinin kuru kopma dayanımı sonuçları 42
Şekil 5.4. Alkali işlem sonrası bekletme süresi uygulanmayan ve 3 saat bekletme süresi uygulanan kağıt numunelerinin yaş kopma dayanımı sonuçları 42

Şekil 5.5. SLZ/HAM, SLZ/3s, SLZ/%4SDB/3s, SLZ/%1SDH/3s ve SLZ/%0,5SDB/%0,5SDH/3s kağıt numunelerinin SEM görüntüleri 44
Şekil 5.6. Ham selüloz numunesi ve alkali işlem görmemiş kağıt numunesi TGA Eğrileri 46
Şekil 5.7. Alkali işlem görmemiş ve sodyum bikarbonat ile alkali işlem görmüş kağıt numunelerinin TGA eğrileri 47
Şekil 5.8. Alkali işlem görmemiş ve sodyum hidroksit ile alkali işlem görmüş kağıt numunelerinin TGA eğrileri 47
Şekil 5.9. Alkali işlem görmemiş ve sodyum bikarbonat-sodyum hidroksit ile hibrit alkali işlem görmüş kağıt numunelerinin TGA eğrileri 48
Şekil 5.10. Ham selüloz tabakası (SLZ/HAM) ve alkali işlem görmemiş kağıt numunesinin (SLZ) FTIR sonuçları 49
Şekil 5.11. SLZ, SLZ/HAM, SLZ/%4SDB, SLZ/%0,5SDB/%0,5SDH ve SLZ/%2SDB/%2SDH kağıt numunelerinin FTIR sonuçları 50
Şekil 5.12. SLZ/HAM, SLZ/3s, SLZ/%1SDH/3s, SLZ/%0,5SDB/%0,5SDH/3s ve SLZ/%4SDB/3s kağıt numunelerinin FTIR sonuçları 51

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Dünya selüloz üretimi (1000 ton) 3
Tablo 2.2. Dünya kağıt ve karton üretimi (1000 ton) 4
Tablo 2.3. Dünya kağıt ve karton ürünleri tüketimi 4
Tablo 2.4. Türkiye'nin alt gruplara göre kağıt-karton üretim kapasitesi (1000 ton) 6
Tablo 2.5. Türkiye'de kağıt ve karton tüketimi (1000 ton) 7
Tablo 2.6. Odunun Organik Bileşikleri (%) 14
Tablo 4.1. Bileşen oranları ve kompozisyonları 33
Tablo 5.1. Ham selülozun elyaf analiz sonuçları 37
Tablo 5.2. Kağıt hamuru numunelerinin toplam alkalinite, iletkenlik ve pH sonuçları 38
Tablo 5.3. Alkali işlem görmemiş ve bekletme süresi uygulanmamış hamur numunesine oranla pH, iletkenlik ve toplam alkalinite % değişim oranları 39
Tablo 5.4. Kağıt numunelerinin su emme kapasitesi test sonuçları 43
Tablo 5.5. Ham selüloz örneğinin ve kağıt numunelerinin TGA sonuçlarına göre kütle kaybı sıcaklıklarının başlangıç ve bitiş değerleri 45
Tablo 5.6. Ham selüloz örneğinin ve kağıt numunelerinin TGA sonuçlarına göre kütle kaybı sıcaklıklarının başlangıç ve bitiş değerleri 46

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Gpa : Gigapascal
MPa : Megapascal
μm : Mikrometre

Kısaltmalar

ABD : Amerika Birleşik Devletleri
CEPI : Avrupa Kağıt Konfederasyonu
FTIR : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
HW : Kısa Elyaf Selülozu
ODTÜ : Orta Doğu Teknik Üniversitesi
SEKA : Türkiye Selüloz ve Kağıt Fabrikaları A.Ş
SEM : Taramalı Elektron Mikroskopisi
TGA : Termal Gravimetrik Analiz
XRD : X-Işınları Difraksiyonu

FARKLI ALKALİ İŞLEMLERİN TEMİZLİK KAĞIDI ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, sodyum bikarbonat (SDB), sodyum hidroksit (SDH) ve SDB-SDH karışımının kütlece farklı yüzdelerde kağıt üretiminde kullanılması ile gerçekleştirilen alkali işlemlerin temizlik kağıdının özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Bunun için öncelikle çalışmada matris yapı olarak kullanılacak selüloz laboratuvar şartlarında öğütülmüştür. Su ile solüsyon haline getirilen kağıt hamuru süspansiyonuna ayrı ayrı farklı oranlarda ve farklı türlerde alkali işlem uygulanmıştır. Ayrıca, alkali işlem uygulanan kağıt hamuru örneklerine 3 saat bekletme ile yaşlandırma işlemi de uygulanmıştır. Yaşlandırma süresi sonunda laboratuvar ortamında kağıt örnekleri üretilmiştir. Yaşlandırma işlemi uygulanmayacak kağıt hamuru numuneleri kontrol numunesi olarak kullanılmıştır. Üretilen tüm kağıt numunelerinin mekanik özellikleri çekme testi, morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM), kimyasal yapı özellikleri fouirer transform infrared spektrofotometre (FTIR) ve ısıl özellikleri termogravimetrik analiz (TGA) ile incelenmiştir. Yapılan çekme testine göre yaşlandırılmış numuneler arasında en yüksek yaş kopma dayanımı değeri kütlece %1 SDH ile alkali işleme tabi tutulan kağıt numunesinde elde edilmiştir. Bekletme süresi uygulanmadan üretilen kağıt örneklerinde en iyi yaş kopma dayanımı kütlece % 0,5 SDH ve % 0,5 SDB karışımı ile yapılan alkali işlem sonucunda elde edilmiştir. En yüksek kuru kopma dayanımı ağırlıkça %4 SDB ile yapılan alkali işlem sonucunda elde edilmiştir. FTIR analizi sonuçları çekme testi sonuçlarını destekler nitelikte olduğu gözlenmiştir ve oluşan hidrojen bağlarının alkali işlem sonucunda giderilen safsızlıklar nedeniyle oluştuğu tespit edilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu analizinde ham selülozun morfolojik yapısı ile alkali işlem sonrası elde edilen yapılar kıyaslanmıştır. Alkali işlem ile lif yüzeylerinde pürüzlülüğün arttığı belirlenmiştir. TGA analizinde alkali karışım işlemi uygulanan numunelerde en az su kaybı olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Alkali İşlem, Selüloz, Sodyum Bikarbonat, Sodyum Hidroksit.

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF DIFFERENT ALKALINE TREATMENT ON TISSUE PAPER PROPERTIES

ABSTRACT

In this study, the effect of different alkaline treatments performed by using sodium bicarbonate (SDB), sodium hydroxide (SDH) and SDB-SDH mixture at different percentages by mass in paper production was investigated on the properties of tissue paper. For this, firstly, the cellulose to be used as a matrix structure was ground under laboratory conditions. Alkaline treatment was applied to the pulp suspension, which was dissolved with water, at different rates and in different types. In addition, the aging process was applied to the pulp samples treated with alkaline treatment for 3 hours. Paper samples were produced in the laboratory environment at the end of the aging period. The pulp samples that will not be aged were used as control samples and paper samples were produced in the laboratory environment. The mechanical properties of all produced paper samples were examined by tensile test, morphological properties by scanning electron microscope (SEM), chemical structure properties by fouirer transform infrared spectrophotometer (FTIR) and thermal properties were investigated by thermogravimetric analysis (TGA). According to the tensile test, the highest wet tensile strength value among the samples aged obtained in the paper sample subjected to alkali treatment with 1wt% SDH. In the paper samples obtained without the application of the aging time, the best wet tear strength was obtained due to the alkali treatment made with a mixture of 0.5wt% SDH and 0.5wt% SDB. The highest dry tensile strength was obtained as a result of the alkali treatment with 4 wt% SDB. The results of the FTIR analysis were observed to support the tensile test results and it was determined that the hydrogen bonds formed were due to the impurities removed because of the alkali treatment. In SEM analysis, the morphological structure of crude cellulose and the structures obtained after alkali treatment were compared. Besides, it was determined that the roughness of the fiber surfaces increased with the alkali treatment. In the TGA analysis, it was determined that the samples treated with hybrid alkaline treatment had the least water loss.

Keywords: Alkali Process, Cellulose, Sodium Bicarbonate, Sodium Hydroxide.

1. GİRİŞ

Kağıt tarihi ile insanlık tarihinin neredeyse aynı olduğu söylenebilir. Tarihsel bilginin aktarılması yazı ile gerçekleşmektedir. Kolay taşınabilir bir malzeme olan kağıt, bilginin transfer edilmesinde çok büyük fayda sağlamıştır. Günümüzde kağıdın kullanım alanları çok geniş bir alana sahiptir. Sanat, eğitim, hijyen, ambalaj vs. gibi çok geniş bir kullanım alanında kağıt türevleri kullanılmaktadır (Keşmer, 2013).

Temizlik kağıdı kavramı, kağıt kategorisi içinde görece düşük gramajlı kuru krepli, yaş krepli veya krepsiz olmak üzere üretilen tuvalet kağıdı, mendil, peçete, havlu vb. ürün çeşitliliğine sahip bir alanı temsil eder.

İlk tuvalet kağıdı üretiminin 14. Yüzyılda Çin'de üretildiği düşünülmektedir. Bilinen kesin tarih ile kurulmuş olan ilk fabrika 1857 yılında Amerika Birleşik Devletleri'nde Joseph Cattey tarafından kurulmuştur. Tuvalet kağıtlarının geniş kitleler tarafından kullanılmaya başlanması II. Dünya Savaşı sonrasında olmuştur. Avrupa kıtasında 1950 yılından itibaren yaygınlaşırken, Türkiye'ye girişi bu tarihten 20 yıl sonra, 1970 yıllarında olmuştur (Özdemir, 2014).

Temizlik kağıdı sektöründe yaş ve kuru mukavemet parametreleri önemli birer performans göstergesidir. Bu iki performans parametresi için istenilen sonuçların elde edilmesinde selülozun tipi, kullanılan selüloz harman oranları, kullanılan yaş mukavemet arttırıcı, kuru mukavemet arttırıcı vb. yardımcı kimyasallar, kağıt hamurunun öğütülme derecesi gibi parametreler doğrudan etkilidir. Özellikle havlu kağıdı ve peçete gibi ürünlerde yaş ve kuru mukavemet değerlerinin, tuvalet kağıdı gibi daha yumuşak ürünlerin yaş ve kuru mukavemetinden daha yüksek olması beklenir. Bu nedenle, ürünlerde yardımcı kimyasalların kullanım miktarı ve öğütülme süreci için tüketilen enerji miktarı daha yüksektir. Literatürde birçok çalışmada açıklandığı gibi selülozun, uygun koşullarda alkali işleme tabii tutulmasıyla birlikte belirtilen bu mukavemet değerlerinde iyileşmeler görülmektedir. Ancak alkali işlem için kullanılan sodyum bikarbonat ve sodyum hidroksit'in karışım (hibrit) halinde uygulaması literatürde bulunmamaktadır. Daha önce kullanılmamış olan karışım uygulamasının etkisi tez çalışması kapsamında incelenmiştir.

Tez çalışmasının “Genel Bilgiler” bölümünde, dünya ve Türkiye kağıt sanayi hakkında bilgiler verilmiştir. Temizlik kağıdı ürünü tanıtılmış ve temizlik kağıdı üretim prosesi anlatılmıştır. Odunun yapısında bulunan selüloz, hemiselüloz ve lignin hakkında temel bilgiler, kuru - yaş kopma mukavemet mekanizması açıklanmış ve alkali işlem hakkında bilgiler verilmiştir. Bu bölümün son kısmında ise numunelerin karakterizasyon yöntemleri detaylı olarak açıklanmıştır. Çalışmanın üçüncü bölümünde yapılan literatür taraması özet olarak sunulmuştur. Dördüncü bölümünde ise kullanılan malzemeler, örnek üretimi ve örneklerin karakterizasyonunda kullanılacak yöntemler ve bu yöntemlerde kullanılan koşullar anlatılmıştır. Tez çalışmasının Beşinci bölümünde gerçekleştirilen çalışmaların sonuçları, kullanılan karakterizasyon yöntemlerine bağlı olarak verilmiş ve tartışılmıştır. “Sonuçlar ve Öneriler” bölümünde ise tüm sonuçlar toplu bir şekilde sunulmuştur.

Bu çalışmanın amacı, farklı türde alkali işlem kimyasallarını, kütlece farklı yüzdelerde kağıt üretiminde kullanılarak gerçekleştirilen alkali işlemlerin temizlik kağıdının özellikleri üzerine etkilerinin incelenmesidir. Bunun için öncelikle tez çalışmasında, matris olarak kullanılacak selüloz laboratuvar şartlarında öğütülmüştür. Kağıt hamuru süspansiyonuna ayrı ayrı farklı oranlarda ve farklı türlerde alkali işlem uygulanmıştır. Ayrıca, alkali işlem uygulanan kağıt hamuru örneklerine bekletme ile yaşlandırma işlemi de uygulanmıştır. Çalışmada kullanılan alkali ajanları ile yapılan alkali işlemlerin son ürün olan kağıdın mukavemet özelliklerine iyi etki edeceği öngörülmüştür.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Dünyada Kağıt Sanayi

Kağıdın icadı, yazının icat edilmesi ile başlamaktadır. Yazı M.Ö. 3500 yıllarında Güney Mezopotamya'da yaşayan Sümerliler tarafından icat edilmiştir.

İnsanlık düşüncelerini aktarmak, kaydetmek ve haberleşmek için her zaman yeni yollar arayışı içinde olmuştur. Mağara duvarlarına ve taşlar üzerine resimler çizip bronz ve kil tabletleri, hayvan derileri, ağaç kabuklar vb. çevrelerinde ulaşabildikleri maddeler üzerine yazı yazmaya çalışmışlardır (Erdönmez, 2010).

Kağıdın atası olarak, bilinen şekliyle ilk kağıt benzeri madde olan ve birçok dilde kağıda adını veren Papirüsü, M.Ö. 4000 yıllarında Eski Mısırlılar bulmuştur. M.Ö.356–323 yıllarında Büyük İskender Mısır'ı fethedince Yunanlılar Papirüsü öğrendiler. Daha sonra, oradan da kullanımı İtalya'ya ve Akdeniz'e yayılmıştır (Erdönmez, 2010).

Bilinen hali ile kağıt M.S. 105 yılında Çin'de icat edilmiştir. Kağıdın icadı ile birlikte Çin'de sanat ve edebiyat üst seviyelere çıkmıştır. M.S. 610 yılında ise Budist rahipler tarafından kağıt sanatı Japonya'ya yayılmıştır. Kağıt yapımı Japon kültürünün en önemli parçası haline gelmiştir. Avrupa'da kurulan en eski kağıt fabrikası Valancia yakınlarında 1144 yılında kurulmuştur. Amerika kıtasında ise ilk kağıt fabrikası 1575 yılında üretime başlamıştır (Erdönmez, 2010).

Kağıt sektörü dünyanın en büyük endüstrilerinden bir tanesidir. Kağıt pazarında Çin çok önemli bir pazara sahiptir. Kuzey Amerika, Kuzey Avrupa ve Japonya'da öneki üreticiler arasında yer almaktadır.

Tablo 2.1. Dünya selüloz üretimi (1000 ton) (Poyraz, 2020)

Kağıt Hamuru	**2013**	**2014**	**2015**	**2016**	**2017**
Odun	173.354	177.227	177.433	181.271	183.988
Mekanik ve yarı kimyasal	35.946	34.206	33.975	34.400	33.676
Kimyasal	130.256	135.505	136.280	139.234	142.384
Sodalı/ Sülfatlı Kimyasal	95.274	98.425	99.069	101.566	101.956
Sülfitli Kimyasal	3.172	2.122	1.878	1.940	2.425
Çözünür Kimyasal	7.152	7.516	7.178	7.638	7.929
Geri dönüşümlü liflerden	14.459	14.043	13.343	11.973	11.834

Tablo 2.1'de dünyada üretilen selülozların yıllara göre dağılımı gösterilmiştir. 2017 yılına bakıldığın hammadde olarak selüloz üretimi en fazla odundan gerçekleştirilmektedir (Poyraz, 2020).

Tablo 2.2'de görüldüğü gibi toplam kağıt ve karton üretimi 2013 yılından 2017 yılına kadar her yıl artış göstermiştir. 2017 yılına bakıldığında en fazla üretimi yapılan kategori 240.221 bin ton ile ambalaj kağıtlarıdır. İkinci sırada 99.110 bin ton ile baskı ve yazı kağıtları yer alırken üçüncü sırada 34.455 bin ton ile ev ve temizlik kağıtları kategorisi yer almaktadır.

Tablo 2.2. Dünya kağıt ve karton üretimi (1000 ton) (Poyraz, 2020)

Kağıt ve Karton	**2013**	**2014**	**2015**	**2016**	**2017**
Toplam	424.408	430.407	433.863	435.668	439.847
Gazete Kağıdı	28.959	26.963	24.859	23.976	22.199
Baskı ve yazı kağıdı	103.895	103.609	101.933	100.075	99.110
Ev ve temizlik kağıtları	31.078	31.916	32.669	33.672	34.455
Ambalaj kağıtları	215.357	225.382	230.673	234.049	240.221
Sargı kağıtları	18.644	17.601	18.236	18.077	18.286
Diğer ambalaj kağıtları	9.248	8.971	9.062	9.138	9.133
Diğer kartonlar	17.227	15.965	16.431	16.681	16.443

Çin ve ABD üretimde önde oldukları gibi tüketimde de öndedir. 2017 yılında Çin 113 milyon tonun üzerinde tüketim gerçekleştirirken ABD yaklaşık olarak 70 milyon ton tüketim gerçekleştirmiştir. Kişi başı tüketimlerde ise durum tam tersidir. ABD'de kişi başı tüketim 229 kilogram iken Çin'de bu rakam 74 kilogram seviyesindedir (Poyraz, 2020). Üretim ve tüketim oranlarına bakıldığında; toplam üretimin toplam tüketimi karşılama oranı oldukça yüksektir.

Tablo 2.3. Dünya kağıt ve karton ürünleri tüketimi (Poyraz, 2020)

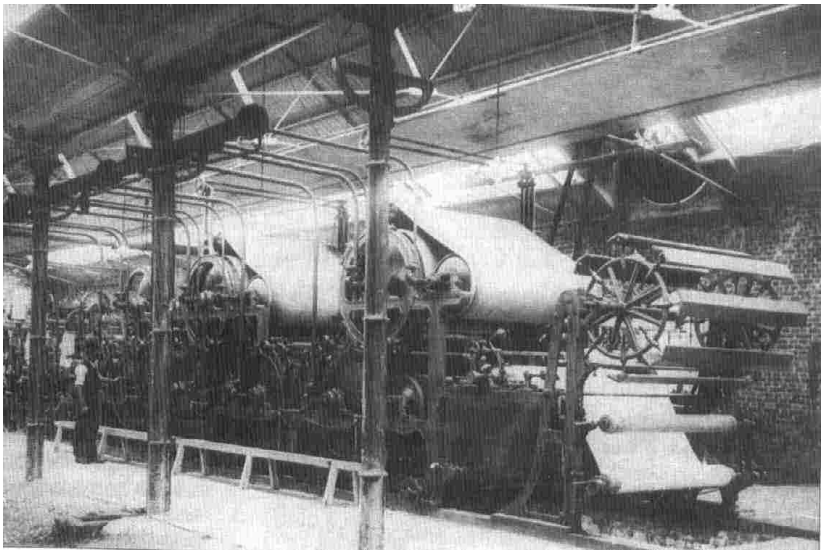
Kağıt ve Karton	**2013**	**2014**	**2015**	**2016**	**2017**
Toplam	421.414	428.540	433.538	433.523	438.978
Gazete Kağıdı	28.752	26.859	27.880	23.894	22.523
Baskı ve yazı kağıdı	101.868	101.653	99.457	97.673	97.397
Ev ve temizlik kağıtları	31.070	32.039	32.749	33.704	34.463
Ambalaj kağıtları	214.144	224.630	229.430	233.269	239.689
Sargı kağıtları	18.955	18.158	18.595	18.811	19.202
Diğer ambalaj kağıtları	9.103	8.811	8.943	9.018	9.098
Diğer kartonlar	17.522	16.390	16.484	17.154	16.606

2017 yılında gerçekleşen 439.847 bin ton üretimi 438.978 bin ton tüketim karşılamıştır (Poyraz, 2020).

2.2. Türkiye'de Kağıt Sanayi

Kağıt endüstrisi, dünyanın en eski endüstrilerinden bir tanesidir. Dünyanın en büyük beş endüstrisi içinde üçüncü sırada yer almaktadır. İlk beş endüstri sıralaması şu şekilde verilmektedir: demir-çelik, tekstil, kağıt, organik kimyasallar ve petrokimya (Keşmer, 2020)

Kağıt, kültür ve sanayideki yeri itibari ile insanlığın en önemli ihtiyaç maddelerinden bir tanesidir. Bir ülkenin ve toplumun gelişmesi, kağıt sanayinin gelişmesi ile paralel ilerlemektedir. Bu nedenle bir toplumda kişi başına gerçekleşen kağıt tüketimi uygarlık ölçütü olarak alınmaktadır. Türkiye coğrafyasında ilk kağıt fabrikası Osmanlı Dönemi'nde 1476 yılında Yalova'da "Yalakabat Kağıthanesi" kurulmuştur. Bu dönemlerde kurulan ve Şekil 2.1'de bir örneği gösterilen kağıthaneler, kapitülasyonlar ve yabancılara tanınan çeşitli imtiyazlar nedeniyle yabancı şirketler ile rekabet edememiştir. Bu şirketler kurulmalarından kısa bir süre sonra kapanmıştır. (Erdönmez, 2010)



Şekil 2.1. İstanbul Beykoz Kağıthanesi (Erdönmez, 2010)

Cumhuriyetin ilan edilmesinden sonra ülkede sanayileşme hız kazanmıştır. Türkiye için kültür ve sanayi alanlarının vazgeçilmez ihtiyaç maddelerinden olan kağıdın modern anlamda üretimini gerçekleştiren kağıt fabrikası 18 Nisan 1936 tarihinde Türkiye Selüloz

ve Kağıt Fabrikası (SEKA) İzmit'te üretime başlamıştır. Fabrikanın kurulu kapasitesi 10.000 ton/yıl olarak üretim hayatına başlamıştır.

Zonguldak Çaycuma kraft kağıdı ve selüloz fabrikası ve Giresun (Aksu) mekanik hamur ve gazete kağıdı fabrikaları 1970 yılında devreye girmiştir. 1984 yılında ise Seka Akdeniz (Silifke) Kraft Hamuru Kraft Lineer üreten entegre tesisleri ile Kastamonu Müessesesi hizmete açılmıştır.

2000'li yıllarda SEKA kağıt fabrikaları özelleştirilmiştir ve devlet kağıt sanayinden çıkarak özel sektöre bırakmıştır. Bu şartlar altında kağıt fabrikaları rekabete dayalı üretime geçmiştir (Erdönmez, 2010).

Türkiye'de günümüzde üretim kağıt hamuru, kağıt ürünü ve geri dönüşümlü kağıt olmak üzere sınıflandırılmaktadır. Kullanılan hammadde ise selüloz ya da geri dönüşümlerden elde edilen kağıt kullanılmaktadır. Tablo 2.4'te Türkiye'de gerçekleşen kağıt ve karton üretim kapasiteleri gösterilmiştir. Söz konusu iki yıl içinde en yüksek kapasite yüzde 56'lık pay ile oluklu mukavva kağıtlarına aittir. İkinci sırada ise yüzde 19'luk pay ve 987.000 ton kapasite ile temizlik kağıtlarına aittir (Poyraz, 2020).

Tablo 2.4. Türkiye'nin alt gruplara göre kağıt-karton üretim kapasitesi (1000 ton) (Poyraz, 2020)

Kağıt Türleri	**2017**	**2018**
Gazete Kağıdı	0	0
Yazı-tabı Kağıdı	308.500	308.500
Sargılık Kağıtlar	152.500	152.500
Oluklu Mukavva Kağıtları	2.940.500	2.940.500
Kartonlar	767.500	767.500
Temizlik Kağıtları	987.000	987.000
Sigara ve İnce, Özel Kağıtlar	15.000	15.000
TOPLAM	5.171.000	5.171.000

Artan ve yaygınlaşan teknolojiye rağmen ülkemizde kağıt kullanımı her geçen gün artmaktadır. Tablo 2.5'te Türkiye'nin 2013 – 2017 yılları arasında kağıt karton tüketim verileri gösterilmiştir. 2017 yılında bir önceki yıla oranla toplam tüketim yüzde beş oranında artış göstermiştir. Benzer şekilde temizlik kağıdı tüketimleri ise 2017 yılında bir öndeki yıla oranla yaklaşık yüzde dört artış göstermiştir (Poyraz, 2020).

Tablo 2.5. Türkiye'de kağıt ve karton tüketimi (1000 ton) (Poyraz, 2020)

Kağıt Türleri	2013	2014	2015	2016	2017
Yazı-Tabı Kağıdı	1.204.143	1.206.573	1.177.169	1.202.181	1.203.430
Gazete Kağıdı	435.191	390.636	346.353	261.814	224.345
Sargılık Kağıtlar	220.950	227.054	329.139*	288.791*	344.859*
Temizlik Kağıtları	402.222	438.265	494.484	539.566	560.588
Kraft Torba Kağıdı	113.245	124.350	*	*	*
Oluklu Mukavva Kağıdı	2.261.136	2.394.251	2.468.107	2.608.233	2.786.315
Kartonlar	1.000.810	1.003.515	1.026.093	1.078.303	1.180.065
Sigara İnce Kağıtlar	19.825	21.358	23.634	25.031	26.943
Toplam	5.657.522	5.806.002	5.864.979	6.003.919	6.326.345

*Kraft torba kağıdı CEPI standartlarına göre 2015 yılından itibaren sargılık kağıtlar grubuna dahil olmuştur (Poyraz, 2020)

2.3. Temizlik Kağıdı

Kağıt, bitkisel liflerden mekanik ve kimyasal etkiler ile oluşturulan safihanın kurutulması sonucunda elde edilir (Eroğlu, 2004).

Her türlü lingoselülozik hammaddenin tek başına veya karışım halinde kağıt hamuruna dönüştürülmesi ve oluşturulan hamurun kurutulması ile elde edilen bir üründür. Ek olarak atık kağıtlar da tekrardan kağıda dönüştürülebilir. Bu işlem genelde atık kağıdın saf selüloz hamuru ile belli oranlarda karışım yapılması ile gerçekleştirilir. Elde edilen kağıt ürünü basım, ambalaj vb. sektörler için hammadde olarak kullanılmaktadır (Keşmer, 2020).

Odun, yıllık bitkiler ve atık kağıtların farklı mekanik ve kimyasal süreçler ile kağıda dönüştürülmesi aşamalarını içeren kağıt sektörü; sermaye ve enerji yoğun, orta ağır bir sanayi koludur.

Kağıt sektörünün kollarından biri olan temizlik kağıdı sektörünün başlıca ürün grupları;

- Tuvalet kağıdı
- Kağıt havlu
- Peçete
- Mendil
- Kutu mendil olarak sıralanabilir.

Temizlik kağıtları ortalama olarak 15 – 25 g/m^2 gramaj aralığında üretilir ve genel olarak 2 – 4 katlı ürünlerdir (Keşmer, 2013).

2.4. Temizlik Kâğıdı Üretim Prosesi

Üretim sürecinde ana hammadde girdisi olarak %100 kimyasal beyazlatılmış selüloz kullanılmaktadır. Ayrıca bitmiş ürün üretim sürecinden gelen kenar kırpıntıları, bobin üretim sürecinden gelen kenar kırpıntıları ve mürekkebi giderilmek suretiyle atık kağıtlarda, saf selüloz ile belli oranlarda harmanlanarak temizlik kâğıdı üretim sürecinde kullanılmaktadır (Özdemir, 2014).

Üretim sürecinin ilk aşaması hamur hazırlama kısmıdır. Şekil 2.2'de hamur hazırlama aşamasına alınacak olan selüloz balyaları gösterilmiştir.

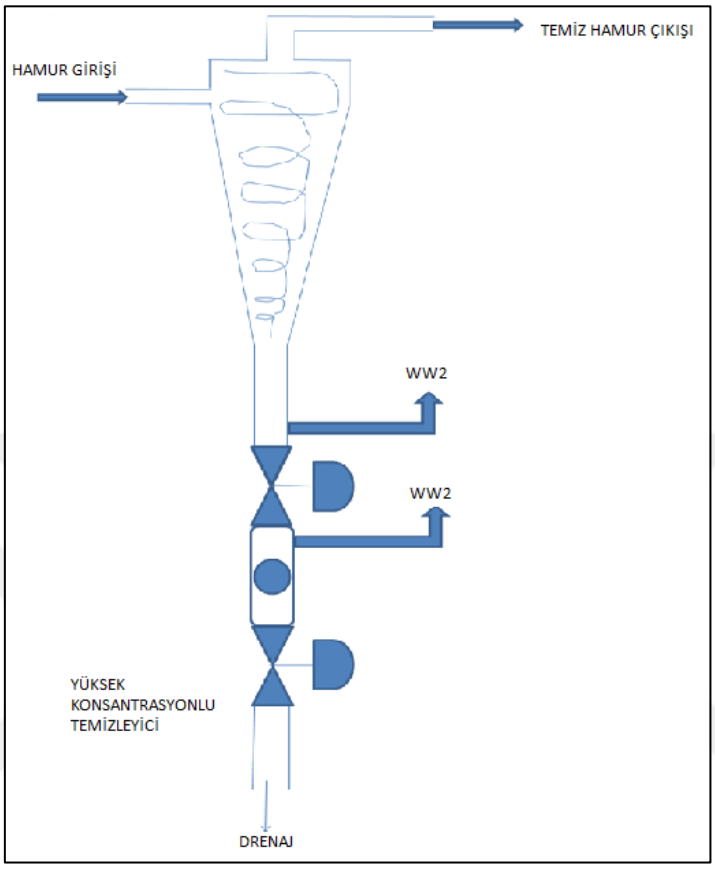


Şekil 2.2. Fabrika dış sahasında bekleyen selüloz balyaları (Keşmer, 2013)

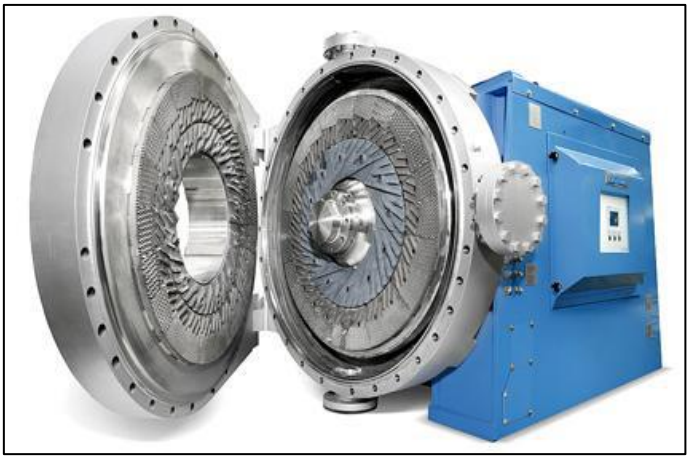
Hamur hazırlama kısmında selülozlar uzun elyaf ve kısa elyaf olmak üzere cinslerine göre sınıflandırılarak "Liflendirici'ye (hidropulper)" gönderilirler. Her iki selüloz tipi için ayrı ayrı konumlandırılmış liflendiriciler bulunmaktadır. Liflendiricilerde selüloz harmanı su ile karıştırılarak açılır ve hamur formuna sokulur. Hamur haline getirilmiş olan harman Hamur Stok Siloları'na alınır. Uzun elyaf ve kısa elyaf için birer tane olmak üzere iki adet hamur stok silosu bulunmaktadır.

Hamur stok silolarından hamur, yüksek yoğunluklu temizleyicilere pompalanır. Yüksek yoğunluklu temizleyiciler (Şekil 2.3), hamurun içerisinde bulunan ya da bulunması muhtemelen olan metal, tahta parçası vb. gibi kaba safsızlıkların giderilmesinde

kullanılır. Hamurun içinde bulunan bu maddelerin öğütüm öncesi alınması, öğütüm sırasında öğütücülerin zarar görmesini engeller ve çalışma sürelerini uzatır.



Şekil 2.3. Yüksek yoğunluklu temizleyici çalışma prensibi (Keşmer, 2013)



Şekil 2.4. Disk rifaynır genel görünüm (Keşmer, 2013)

Öğütüm (rifaynır) aşamasına gelen hamur harmanı bu aşamada daha fazla polimerik lif elde etmek amacıyla öğütülür. Bir tanesi sabit ve bir tanesi hareketli olmak üzere iki metal bıçak arasında selüloz ezilir. Şekil 2.4'te bir adet disk öğütüm cihazına ait görünüm

gösterilmiştir. Kağıdın dayanımı, lif uzunluğu, selülozun polimerleşme derecesi gibi fiziksel özellikleri ile belirlenir ve modifiye edilebilir (Keşmer, 2013).

Üretimin cinsine göre (tuvalet kağıdı, mendil, peçete yada havlu kağıdı) öğütüme tabi tutulan harman karıştırma ve makine besleme stok tanklarına aktarılır. Bu aşamada da her iki selüloz tipi için stok tankları ayrı ayrı olacak şekilde bulunmaktadır. Yaş mukavemet arttırıcı, kuru mukavemet arttırıcı, yumuşaklık arttırıcı kimyasalları gibi fonksiyonel kimyasallar bu aşamada hatta beslenir (Keşmer, 2013).

Bu aşamadan sonra harman, "Hamur Kasası'na" pompalanmak üzere "Fan Pompası" kısmına gelir. Uzun ve kısa elyaf hatları için 2 adet fan pompası hattı vardır. Hamur hazırlama aşamasından bu noktaya kadar sırasıyla; liflendirici pulperde %6 – 6.5, öğütüm aşamasında %4 – 4.5, makine besleme tanklarında %3 – 3.5 olarak değişen hamur derişimi, hamur kasasına beslenme aşamasında %0.2 – 0.3 değerine seyreltilir (Keşmer, 2013).

Düşük konsantrasyon değerlerine seyreltilen harman uzun ve kısa hatta ayrı ayrı bulunan "Temiz Hamur Eleği"'ne (Şekil 2.5) beslenir. Hamur içinde bulunan kum, küçük parça boyutlu metal, kağıt düğümcüğü gibi safsızlıkları harmandan ayırır (Keşmer, 2013).

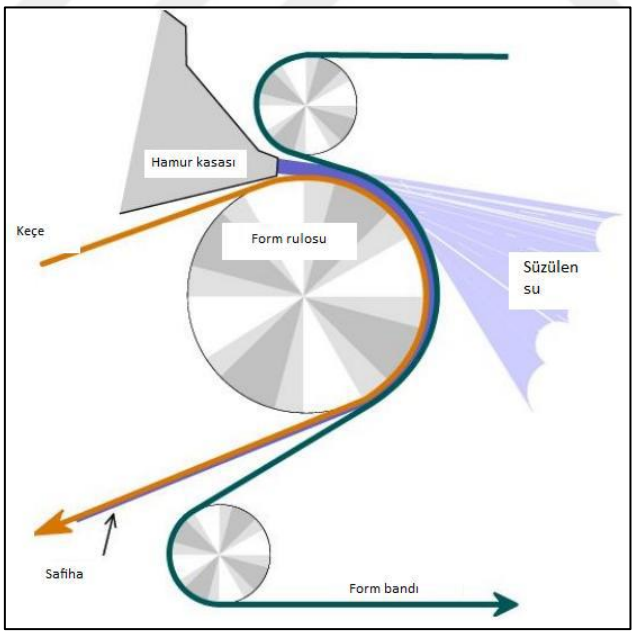


Şekil 2.5. Temiz hamur eleği iç kısım gösterimi (Keşmer, 2013)



Şekil 2.6. Temiz hamur eleği genel görünüm (URL-1)

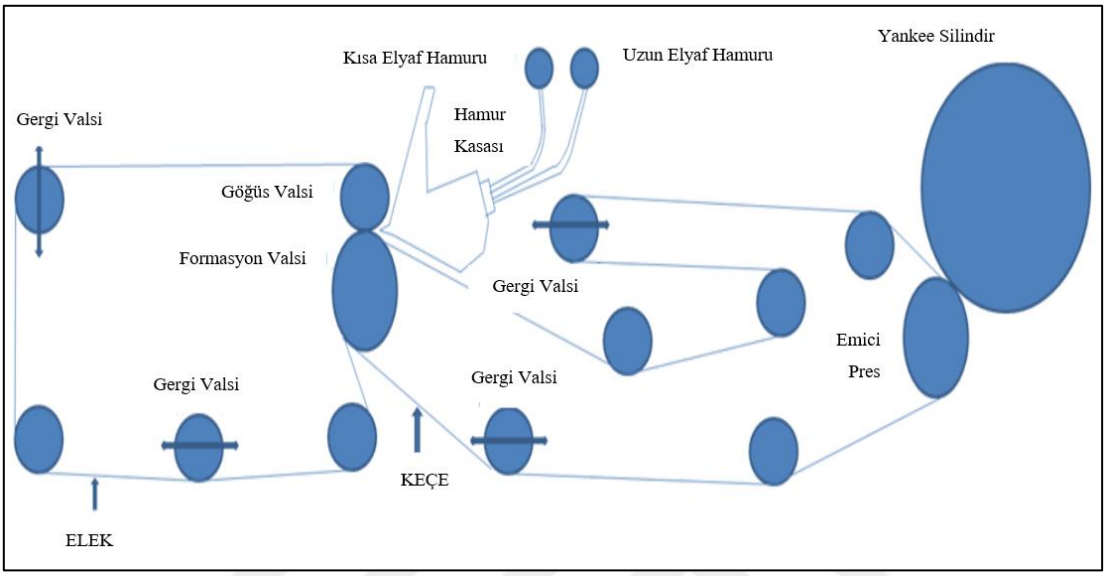
Son temizleme noktasından geçen harman makinenin "Hamur Kasası" noktasına gelir. Bu noktaya kadar iki ayrı hattan ayrı ayrı olarak beslenen uzun ve kısa selüloz harmanı bu aşamada birleştirilir. Bir katman kısa selüloz ve bir katman uzun selülozdan oluşacak şekilde harman hamur kasası içerisinden elek ve keçe arasına püskürtülür (Şekil 2.7) (Keşmer, 2013).



Şekil 2.7. Hamur kasasından elek-keçe arasına harmanın aktarılması (Keşmer, 2013)

Hamur kasasından harman büyük bir hızla çıkarak elek ile keçe arasına gelmektedir. Bu aşamada harmanda bulunan suyun bir kısmı elek yardımıyla geri kazanılır. Suyunun bir

kısmını bırakan hamur ise keçe üzerinde yoluna devam eder. Şekil 2.8'de kağıt üretimin elek, keçe ve Yankee silindir kısımlarının yerleşimi gösterilmiştir (Keşmer, 2013). Keçe ile taşınan hamur "Emici Pres" bölgesinde emici pres yardımı ile "Kurutma Silindiri'ne (Yankee Silindir)" transfer edilir.



Şekil 2.8. Hamur kasası – elek partisi – keçe partisi – emici pres – yankee yerleşim planı (Keşmer, 2013)

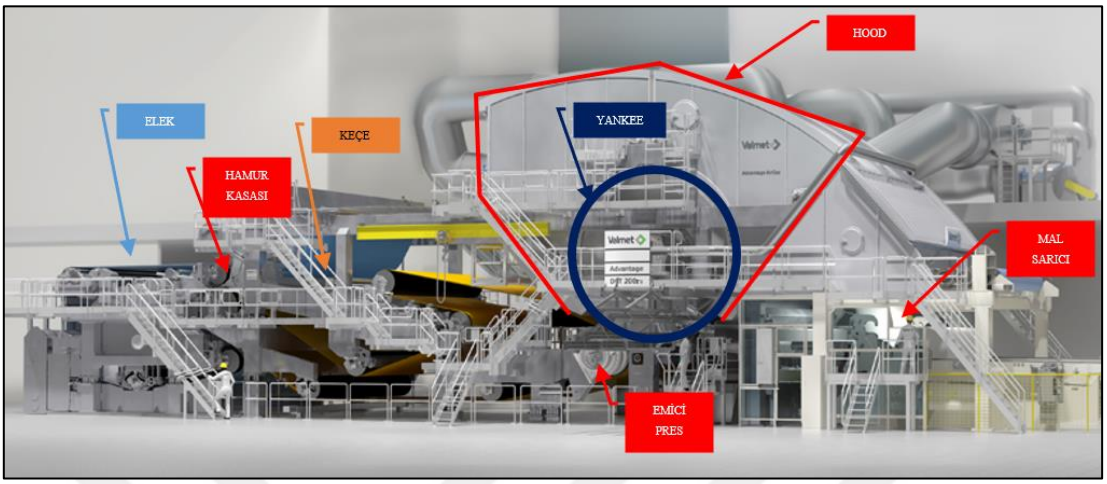
Temizlik kağıdı üretim sürecinin karakteristik farkı kurutma silindiri kısmıdır. Örneğin, test liner kağıt üretim hattında sayısı 30'a kadar varan kurutma silindirleri bulunurken, temizlik kağıdı üretim hattında sadece bir adet kurutma silindiri bulunmaktadır (Özdemir, 2014).

Kurutma silindirini çevreleyen ve iki kısımdan oluşan "Sıcak hava davlumbazları (Hood)" ünitesi bulunmaktadır. Bu ünite içerisinden geçirilen sıcak hava kağıdın kurutulması için kullanılmaktadır. Bu bölümde, havanın sıcaklık değeri yaklaşık 520 ºC'ye kadar çıkabilmektedir (Keşmer, 2013).

Kurutma işleminin diğer bir bileşeni olan kurutma silindiri kısmında ise silindirin içinde yüksek basınçlı su buharı kullanılmaktadır (Özdemir, 2014).

Kurutma silindiri üzerinde, kurutulmuş olan kağıt "Krep Raspası" ile sıyrılarak "Mal Sarıcı" ünitesine aktarılır. Krep raspası temizlik kağıdı üretiminde en önemli

bileşenlerden bir tanesidir (Keşmer, 2013). Şekil 2.9'da Valmet DCT200 marka Tamizlik Kağıdı Üretim Makinesi'nin yerleşimi gösterilmiştir



Şekil 2.9. Valmet DCT 200 temizlik kağıdı üretim makinesi (URL-2)

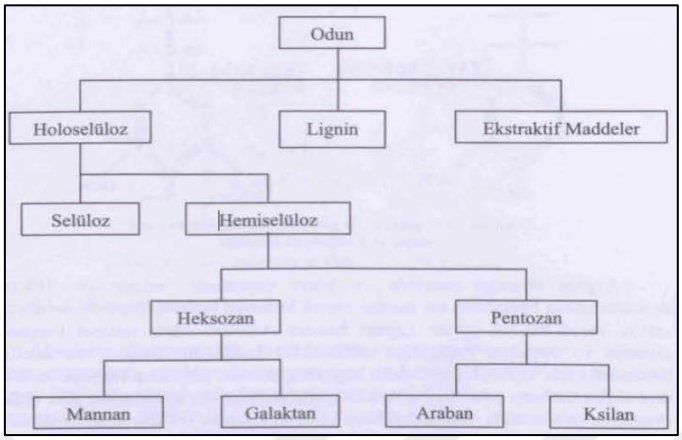
Kurutma silindirinden raspa yardımı ile kağıt alındıktan sonra mal sarıcı bölgesinde üretimi tamamlanmış olur. Bu aşamadan sonra üretilen kağıt bobin kesme bölgesine aktarılır. Tek katlı olarak üretilmiş olan kağıdın istenilen kat sayının kazandırıldığı, istenilen genişlik ve çap ölçülerine kesildiği alan "Bobin Dilme" bölümüdür. Bu kısım artık üretimin son aşamasıdır. Üretilen bobinlere üzerinde bobin ağırlığı, kat adedi, ürün bilgisi, genişlik bilgisi gibi bilgilerin yazdığı etiket yapıştırılarak depoya sevki gerçekleştirilir (Özdemir, 2014).

2.5. Selüloz

Ağaç, birbirine ağ yapısı ile bağlı selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşan, az miktarda ekstaktif ve inorganik madde içeren üç boyutlu bir biyopolimer kompozittir. Yaşayan bir ağacın ana bileşeni sudur. Ancak kuru bazda bakıldığında lignin ile kombine olmuş (%18-35) şeker bazlı polimer karbonhidratlardan (%65-70) oluşmaktadır. Genel olarak bir ağaç elementel olarak %50 karbon (C), %44 oksijen (O), %6 hidrojen (H) ve eser miktarda inorganik madde içermektedir. Basit olarak ağaç türleri uzun elyaf (softwood) ve kısa elyaf (hardwood) olmak üzere 2 ana gruba ayrılır.

Ağacın yapısında bulunan selüloz ve hemiselüloz, holoselüloz olarak adlandırılırlar. Ana iki grup olan bu polimerler hidrojen bağı yolu ile nem emiliminden sorumlu olan hidroksil

grubu açısından oldukça zengindir (Rowell ve diğ., 2012). Şekil 2.10'da ağacın kimyasal bileşikleri gösterilmiştir (Bozkurt ve Erdin, 2011).



Şekil 2.10. Ağacın (odun) kimyasal bileşikleri (Bozkurt ve Erdin, 2011)

Doğal lifler selüloz, hemiselüloz, lignin, pektin ve balmumundan oluşur. Genel olarak pektin ve balmumu bileşenleri diğerlerinden düşüktür (13 Jawaid ve diğ., 2019). Tablo 2.6'de geniş ve iğne yapraklı ağaçların bu maddeleri içerdiği oranlar verilmiştir.

Tablo 2.6. Odunun organik bileşikleri (%) (Bozkurt ve Erdin, 2011)

Ağaç Türü	**Selüloz**	**Hemiselüloz**	**Lignin**
Geniş yapraklı ağaçlar	40 - 44	15 - 35	18 – 25
İğne yapraklı ağaçlar	40 - 44	20 - 32	25 - 35

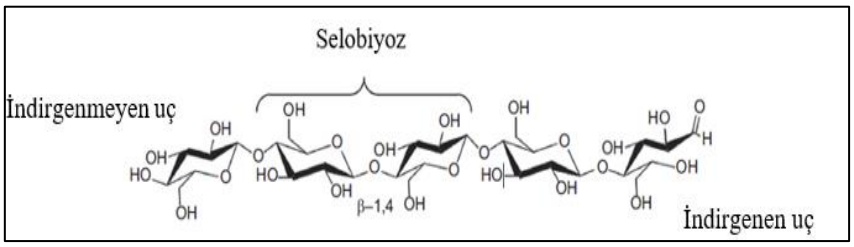
İğne ve geniş yapraklı ağaçlarda odunun kuru ağırlığının yaklaşık olarak yarısı selülozdan meydana gelmektedir. Hemiselüloz ve lignin oranları ağaç türüne göre geniş oranda değişkenlik göstermektedir. Odunun %90 oranından fazlası bu üç bileşikten meydana gelmektedir. Bu bileşikler dışında kalan diğer bileşikler ise ekstrafktif ve inorganik maddeler olarak adlandırılırlar (Bozkurt ve Erdin, 2011).

Selüloz, kaynağının ağaç olması nedeniyle dünya üzerinde en kolay bulunabilen ve erişilebilen polimerlerin başında gelmektedir. Bir bitkinin ortalama %33,3'lük bölümü selülozdan meydana gelmektedir. Dünya üzerinde tüm bitkiler tarafından sentezlenen selüloz miktarı yaklaşık olarak 1.000.000.000.000 ton miktarındadır. Selülozun çok

büyük bir kısmı kağıt sanayiinde hammadde olarak kullanılmaktadır. Kağıt üretiminde kullanılan dışında 4.000.000 ton selüloz kimyasal olarak işlenmek amacıyla kullanılır.

Selülozun kimyasal yapısı $C_6H_{10}O_5$ bileşiği ile gösterilir. Saf selülozun hidrolizi sonucunda yaklaşık olarak %95 verimle D-glikoz elde edilir. Buna benzer çalışmalarda selülozun yapı biriminin, bir Dglikoz molekülünün bir su molekülü eksiğine karşılık gelen, anhidro-glikoz olduğu görülür. Anhidro-glikoz birimleri tekrarlı bir yapı meydana getirerek polimerik zincir oluştururlar. Anhidroglikoz birimlerinin her üç adedinde bir adet hidroksil (OH) grubu bulunmaktadır. Bu gruplar selüloz nitrat, selüloz asetat ve etil selüloz gibi ticari değeri olan farklı ürünlerin sentezlenmesine olanak tanır. Anhidroglukoz yapı taşının uç uca eklenerek oluşturduğu polimer, selüloz $(C_6H_{10}O_5)_n$ molekülüdür. Glukoz molekülünün sayısı "n" harfi ile gösterilmiştir ve bu sayı selüloz kökenine bağlı olarak bir bitkiden diğerine farklılık göstermektedir. (13 Jawaid ve diğ., 2019). 1,4-β-glukozidik bağlarla birbirine bağlanmış olan bu birimlerin sayısı polimerizasyon derecesini belirler. Birbirlerine 180º'lik dönüş açısıyla bağlanmış olan bu yapı gerilimsiz lineer bir yapı oluşturmaktadır (Büyüküstün, 2019).

Selüloz, temel bir monomer olarak kabul edilen birkaç glikoz molekülünden $(C_6H_{10}O_6)$ ve Şekil 2.11'de gösterildiği gibi selobiyoz dimer olarak adlandırılan tekrar biriminden oluşan doğrusal bir polimerdir. Şekil 2.11'de görüldüğü gibi selülozun polimerik zinciri yönlenmiş durumdadır ve iki adet farklı uç kısmına sahiptir. Uçlardan bir tanesi indirgenen uç yani serbest hidroksil grubuna sahip olan uçtur. Diğeri ise indirgenmeyen uçtur. Bu kısımda hidroksil grubu serbest değildir o-glikozik bağ yapmıştır (Jawaid ve diğ., 2019).

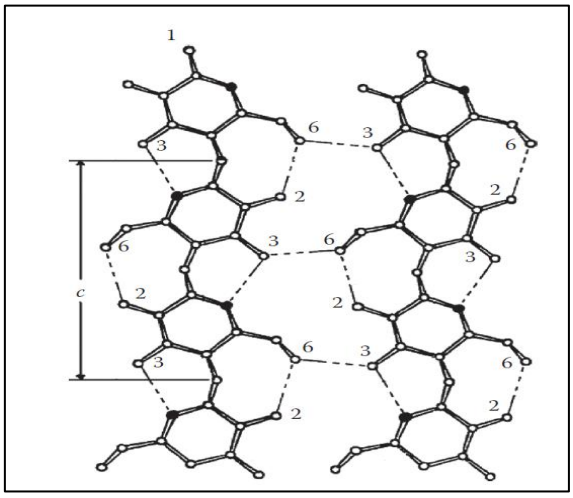


Şekil 2.11. Selülozun zincir yapısı (Jawaid ve diğ., 2019)

Selüloz molekülü içindeki glukoz ünitelerinin sayısı polimerizasyon derecesini göstermektedir. Selülozun polimerizasyon derecesi ortalama 10.000 değerindedir. Bu değer 9.000 ile 15.000 arasında değişim göstermektedir (Rowell ve diğ., 2012).

Yapısında birbiri ile bağ yapabilen foksiyonel grupları içeren uzun molekül zincirli polimerlerin kararlılığı ve düzenli bir yapıya sahip olması, bu fonksiyonel grupların varlığı ile doğrudan ilişkilidir. Selüloz molekülünün yapısında birbiri ile bağ yapabilen ve glukoz ünitelerini bir arada tutabilen üç adet hidroksil grubu bulunmaktadır. Hidroksil grupları glukoz moleküllerini bir arada tutarak kristal yapının meydana gelmesini sağlamanın yanı sıra selülozun fiziksel ve kimyasal karakterini de belirlemekte etkendir (Büyüküstün, 2019).

Selüloz molekülleri rastgele yönlenirler ve hem molekül için hem de moleküller arası hidrojen bağı yapma eğilimindedirler. Çoğu odun türevi selüloz oldukça kristal yapıdadır ve %65'e kadar kristal bölgeler içerebilir. Kalan kısım amorf selüloz olarak tanımlanır. Molekül zincirleri zayıf van der Waals kuvvetleri sayesinde katmanlar şeklinde bir arada durmaktadır. Bu katmanlar paralel zincirler içermektedir. Bu zincirler moleküller arası hidrojen bağları ile bir arada durmaktadır (Şekil 2.12). Ayrıca artık glukoz atomları arasında molekül içi hidrojen bağları da bulunmaktadır. Bu yapı doğal selüloz ya da selüloz I olarak adlandırılır. Selüloz I güçlü alkali çözücüler dahil birçok çözücülerde çözünmez. %72'lik sülfürik asit, %41'lik hidroklorik asit, %85'lik fosforik asit içinde çözünür ancak hızlı bir biçimde bozunma davranışı gösterir (Rowell ve diğ., 2012).



Şekil 2.12. Selüloz zincirleri arasındaki ve tek bir selüloz zinciri içindeki hidrojen bağının bir kısmını gösteren iki selüloz zincirinin düzlemsel izdüşümü (Rowell ve diğ., 2012).

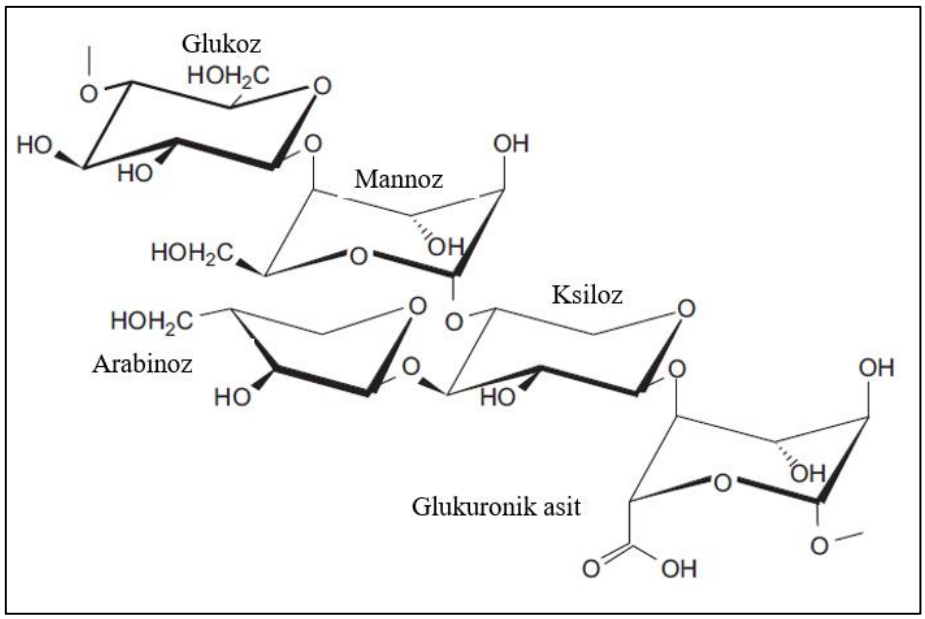
Hem doğal hem de sentetik olmak üzere polimerlerin kristal yapısının oluşumunda hidrojen bağının etkisi çok büyüktür. Selülozun yapısında bulunan hidroksil (-OH) grupları O-, N-, S- grupları ile hidrojen bağı oluşturmaktadır. Selülozun genellikle tüm

kimyasal reaksiyonlarına katılan fonksiyonel gruplar, selülozun kimyasal özelliklerinin üzerinde yaklaşık olarak %100 etkilidir.

Selüloz zincirleri kısmen kristal yapılıdır. Hidrojen bağlarının çok güçlü olduğu bu bölgelerde hidrojen bağları yapıda yoğun bir biçimde bulunmaktadır. Kristal bölgede bulunan zincirler sık ve birbirine paraleldir. Kristal yapıya sahip bölgelerin oranı pamukta %70, odunda ise %65-70 seviyesindedir. Su ve kimyasal maddelerin daha kolay girebildiği ve daha reaktif bölge olan kısım amorf bölgelerdir. Amorf bölgelerde molekül dizilişi daha düzensiz, hidrojen bağları daha zayıf durumdadır. Bu yapıları sayesinde amorf bölgeler selüloza işlenebilme kabiliyeti kazandırırlar. Ayrıca, amorf bölgeler selüloza esnek bir yapı kazandırır (Büyüküstün, 2019).

2.6. Hemiselüloz

Ağaçlar, fotosentez ile primer bir bileşik olan glukoz üretmenin yanı sıra aynı zamanda; altı karbonlu galaktoz ve mannoz ve beş karbonlu ksiloz ve arabinoz üretmektedir. Ağaçların üretmiş oldukları glukoz ile üretmiş olduğu bu bileşiklere hemiselüloz denir. Hemiselüloz yapısı ve kapalı formülü bakımından selüloz ile benzerlik göstermektedir. Hemiselüloz polimerizasyon derecesi selülozdan çok düşüktür ve 100 – 150 arasında değişmektedir. Alkali ortamda hemiselülozlar çözünürken selüloz molekülleri çözünmezler (Bozkurt ve Erdin, 2011).



Şekil 2.13. Hemiselülozun yapısı (Jawaid ve diğ., 2019)

Hemiselüloz, Şekil 2.13'te gösterildiği gibi ksiloz ($C_5H_{10}O_5$), mannoz ($C_6H_{12}O_6$), arabinoz ($C_5H_{10}O_5$), glikoz ($C_6H_{12}O_6$), glukuronik asit ($C_6H_{10}O_7$) gibi çeşitli şeker birimlerine bağlı bir polimerdir (Jawaid ve diğ., 2019).

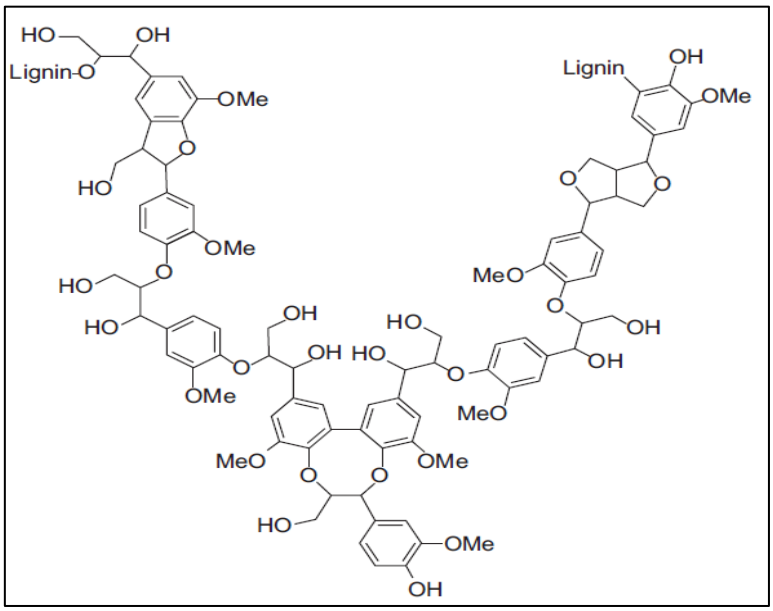
Selülozdan farklı olarak, hemiselüloz çok sayıda zincir dalı içerir. Kristal olmayan bir doğası vardır ve bir bitkiden diğerine farklılık gösterir. Çok hidrofiliktir, alkali çözeltide çözünür ve asitlerde kolayca hidrolize olur (Jawaid ve diğ., 2019)

2.7. Lignin

Lignin, fenilpropan birimlerinden meydana gelen ve yüksek molekül ağırlıklı polimerlerdir. Yapısal olarak karbon (C), hidrojen (H) ve oksijenden oluşmaktadır, ancak bir karbonhidrat değildir. Lignin fenolik yapıya sahip bir bileşiktir ve kararlılığı çok yüksektir. Ligninin yüksek kararlılığı nedeniyle izole edilmesi oldukça güçtür. Lignin çeşitli formlarda bulunmaktadır ve yapısı tam olarak bilinmemektedir.

Lignin hücreler arasına yerleşmiş ve onları birleştirici etki gösteren bir moleküldür. Hücre çeperinde ise hücreye sertlik veren özelliği vardır. Selüloz, özellikle hemiselüloz lignine göre oldukça yüksek higroskopik özellik gösterir. (Bozkurt ve Erdin, 2011).

Lignin fenolik yapıya sahip üç boyutlu biyopolimerdir. Lignin zincir yapısı Şekil 2.14'da gösterilmiştir. (Jawaid ve diğ., 2019)

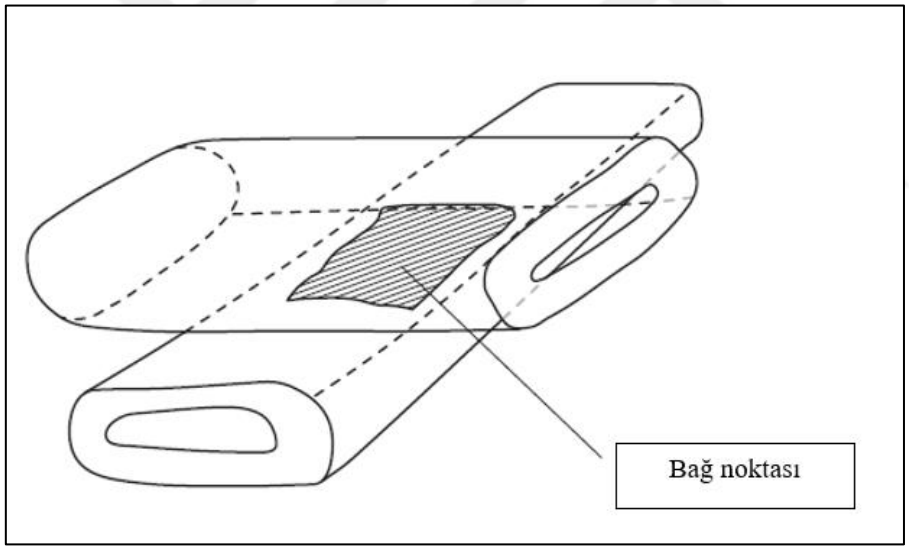


Şekil 2.14. Lignin zincir yapısı (Jawaid ve diğ., 2019)

Bu bileşen, bitkileri patojenik organizmaların saldırısına karşı korur ve hücre duvarlarının yapısal sertliğine katkıda bulunur. Hidrofobik karaktere sahiptir ve tamamen amorf yapıdadır. Doğal liflere kabalık ve sertlik verir ve mekanik özellikleri selüloza göre daha düşüktür. Lignin asitler tarafından hidrolize edilmez, ancak alkalide çözünür ve fenol ile kolayca derişik çözelti verebilir (Jawaid ve diğ., 2019)

2.8. Kuru Mukavemet Mekanizması

Kağıdın üretimi sırasında biçimlendirilmesi (formasyonu) ve kurutması, kağıt mukavemeti üzerinde oldukça etkilidir. Kağıdın formasyon veya birleştirme ile kurutma prosesi sırasında, yüksek derece şişmiş liflerin yüzeyleri, suyun uzaklaşması esnasında lifler arasında oluşan kılcal kuvvetler tarafından birbirine itilmektedir. Söz konusu kılcal kuvvetler sayesinde liflerin dış yüzeyleri deforme olmaktadır. Bu deformasyon ile liflerin birbirine temas etmesi ile birlikte Şekil 2.15'te gösterilen yapı oluşmaktadır.

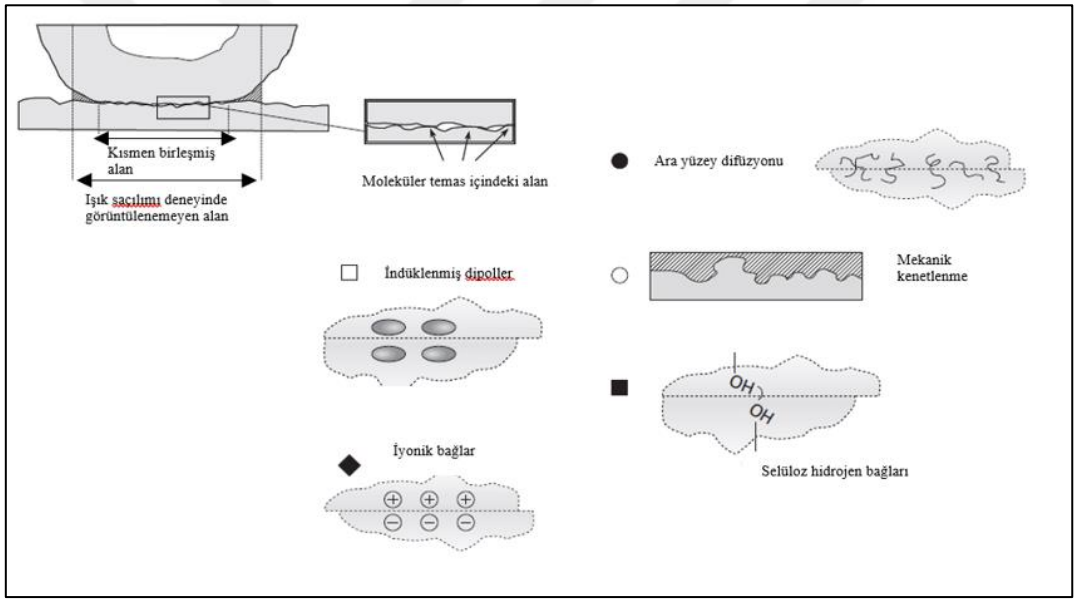


Şekil 2.15. Konsolidasyon ve kurutma süreci sırasında lifler arasında oluşan bağ noktasının şematik gösterimi (Wågberg, 2009)

Şekil 2.15'te gösterilen lifler arasındaki bağ noktasının kuvveti temas bölgesindeki moleküler temas alanından, moleküller arası kuvvetlerden, karşılıklı yüzeyler arası moleküler dolaşıklıktan ve muhtemel kovalent bağlardan etkilenmektedir. Bu faktörlerin göreceli etkisi henüz bilinmemektedir.

Liflerin temas alanlarında, tamamen temas etmeyen küçük bölgeler bulunmaktadır. Işık saçılımı deneyi ile gözlemlenebilen lif temas alanı ve bu temas noktasındaki kuvveti

etkileyen faktörler Şekil 2.16'da gösterilmiştir. Yüzeyler arasında bulunan mekanik kenetlenme bağ noktası kuvvetine katkıda bulunmaktadır. Bir diğer faktör ise ara yüzey boyunca karşılıklı gerçekleşen polimer difüzyonudur. Ara yüzey polimer difüzyonunun bağ kuvvetine katkısı yüzeylerden geçen polimer sayısına ve uzunluğuna bağlı olarak değişmektedir. Kısa polimer zincirlerine sahip hemiselülozun bu şeklide ara yüzey boyunca hareket etmesi bağ kuvvetine katkı vermesi olasılığı yüksektir. Diğer faktörler ise moleküller arası hidrojen bağları, kovalent bağlar ve iyonik bağlardır. Bu bağlarda iki lifin temas noktasındaki kuvvete olumlu katkı vermektedir. Ancak bütün bu faktörlerden hangisinin moleküler arası bağ noktasındaki kuvveti baskıladığına dair kesin bir kanıt yoktur. Büyük olasılıkla hidrojen ve van der Waals bağ kuvvetleri baskın durumdadır (Wågberg, 2009).



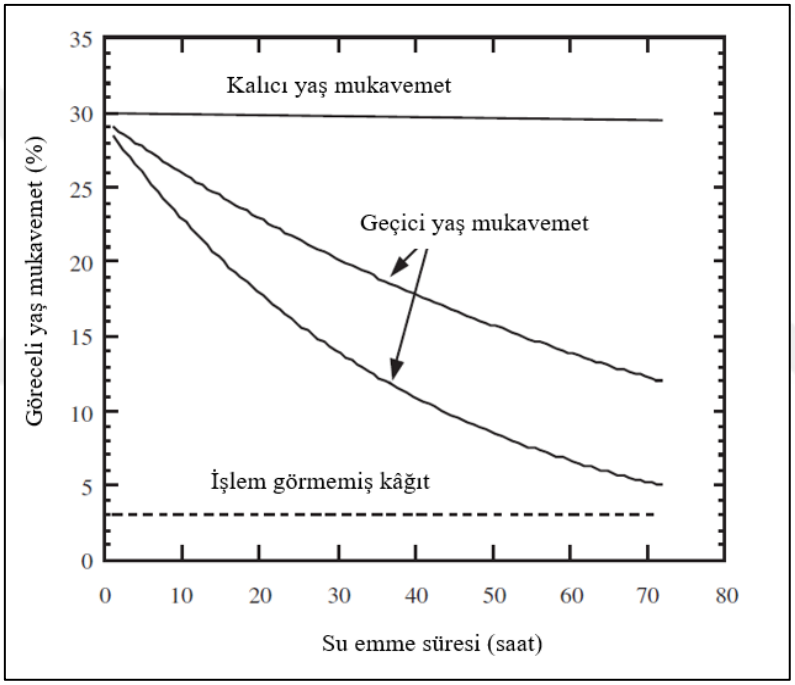
Şekil 2.16. Liflerin temas bölgesindeki bağ kuvvetini etkileyen farklı tip etkileşimlerin şematik gösterimi (Wågberg, 2009)

2.9. Yaş Mukavemet Mekanizması

Kağıdı meydana getiren lifleri bir arada tutan moleküller arası kuvvetlerdir. Yaygın görüşe göre bu kuvvetler komşu lifler üzerindeki hidroksil grupları arasında meydana gelen hidrojen bağlarıdır. Hidrojen bağ kuvvetleri 5 Å'dan küçük, çok kısa menzilli kuvvetlerdir. Bu kuvvetler muhtemelen, liflerin birbirine temas etmek için çok yakın olduğu durumda lifleri bir arada tutmaktadır. Makroskobik moleküller ve yüzeyler arası etkileşimler düşünüldüğünde uzun menzilli iki adet kuvvet bulunmaktadır. Bu iki kuvvet

van der Waals' ve elektrostatik kuvvetlerdir. Hidrojen bağı ve elektrostatik etkileşimler düşünüldüğünde van der Waals' kuvvetleri oldukça zayıf kuvvetlerdir. Ancak makroskobik cisimler arasında van der Waals' kuvvetleri büyür. Hidrojen bağı kuvvetlerinin aksine van der Waals' kuvvetleri yüzeyler arasında her zaman mevcuttur ve 100 Å uzaklığa (menzile) sahiptir (Wågberg ve Andreasson, 2009).

Kağıt su ile doygunluğa ulaştığında lifler şişer ve kovalent bağlar dışındaki bütün bağlar kırılır. Kovalent bağların sayısı azdır ve mukavemet orijinal kuru mukavemetin düşük bir yüzdesine düşer. Bu süreç oldukça hızlı gerçekleşir. İşlem görmemiş bir kağıt su ile doygunluğa ulaştığında mukavemetinin tamamını birkaç saniye içinde kaybeder.



Şekil 2.17. Su emme süresine göre işlem görmemiş, kalıcı yaş mukavemete sahip ve geçici yaş mukavemete sahip kağıt örneklerindeki göreceli yaş mukavemet değişimleri (Wågberg ve Andreasson, 2009)

Bir kağıt genel olarak kuru mukavemetinin %10 – 15 değeri kadar yaş mukavemet dayanımına sahip olmalıdır. Yaş mukavemet dayanımı kalıcı ve geçici olmaz üzere iki başlığa ayrılır. Kalıcı yaş mukavemet değeri kağıdın su emdirme süresi ile değişmezken geçici yaş mukavemet değeri su emdirme süresine göre değişmekte ve genel olarak azalmaktadır. Şekil 2.17'de kâğıdın su emme süresine göre geçici ve kalcı yaş mukavemetin değişimi gösterilmiştir. Kalıcı yaş mukavemet su emme süresi boyunca

sabit kalırken geçici yaş mukavemet değeri azalmaktadır (Wågberg ve Andreasson, 2009).

2.10. Alkali İşlem

Alkali işlem, bir bitkisel lifin, güçlü bir bazın konsantre sulu karşımın etkisine tabi tutulması işlemi olarak tanımlanır. Bunun sonucunda liflerde güçlü şişme davranışları ile mekanik özelliklerde, boyut ve yapı morfolojisinde iyileşmeler gözlenir.

Sodyum hidroksit (NaOH) bitki liflerinin yüzeyinin ağartılması ve/veya temizlenmesi için en yaygın kullanılan alkali işlem kimyasalıdır. Bu kimyasal aynı zamanda depolimerizasyon ve kısa uzunluktaki zincirlerin üretimi ile doğal selüloz I'in ince yapısını selüloz III'e değiştirir. Uygun alkali işlem koşulları seçilerek kopma anındaki uzama ve kopma anındaki mukavemet gibi temel lif özellikleri değiştirilebilir. Alkali işlem ile elde edilen önemli modifikasyon sonucu, ağ yapıda bulunan hidrojen bağlarının bozulması ile lif yüzey pürüzlülüğünün artmasıdır. Bu işlem ile birlikte lif yüzeyinde belirli bir miktarda bulunan lignin, balmumu ve yağ uzaklaştırılırken selüloz depolimerize edilir ve kısa uzunluktaki kristal yapılar açığa çıkar. Doğal liflere sulu sodyum hidroksit (NaOH) ilavesi, hidroksil grubunun alkoksite iyonlaşmasını (Şekil 2.18) teşvik eder.

$$\text{Fiber} - \text{OH} + \text{N}_2\text{OH} \rightarrow \text{Fiber} - \text{O} - \text{Na} + \text{H}_2\text{O}$$

Şekil 2.18. Alkli işlem sırasında lif ve alkali kimyasal arasında gerçekleşen kimyasal süreç denklemi (Fiore ve diğ., 2015)

Alkali işlem direkt olarak selülozik fibrilleşmeyi, polimerleşme derecesini ve lignin ve hemiselülozik bileşenlerin ekstrasksiyonunu etkiler. Alkali işlem sadece yüzey pürüzlüğünü arttırarak mekanik kilitlenmeyi arttırmaz, aynı zamanda lifin yüzeyinde ortaya çıkan selüloz miktarını da arttırır. Böylece yüzeyde olası tepkime bölgelerinin sayısı artmış olur. Sonuç olarak alkali işlem doğal liflerin mekanik davranışlarını, özellikle lif mukavemetini ve sertliğini iyileştirir (Chand ve Fahim, 2008).

Alkali işlem sırasında, lifler birbirinden ayrılır ve reçine tarafından ıslatılmak için mevcut olan etkili yüzey alanında bir artış gerçekleşir. Ek olarak birim hücre yapısını, lif yönlenmesini ve kristaliniteyi değiştirir (Jawaid ve diğ., 2019).

Birçok araştırmacı doğal liflere farklı konsantrasyon ve sürelerde yapılan alkali işlemin doğal liflerin mekanik özellikleri arttırdığını raporlamıştır. Bununla birlikte, arıtma sonrası kimyasal atığın yanlış şekilde bertaraf edilmesi çevreye zararlı olabilir. Buna karşın basit, ekonomik ve çevre dostu sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$) alkali işlemde alternatif olarak kullanılabilir. Bu kimyasal ile yapılan alkali işlem sonrasında işlenmiş lifler ve kompozitleri gerilme, eğilme vb. özelliklerinde gelişme göstermektedir. Sulu $NaHCO_3$ çözeltisi, karbonik asit ve hidroksit iyonlarının oluşumuna bağlı olarak hafif alkalindir. Bu nedenle, selüloz lifinde bulunan hidroksil grupları ile Na + iyonu arasındaki etkileşim, geleneksel bir alkali muamelesi sırasında meydana etkileşime benzerdir (Santos ve diğ., 2018).

Sodyum bikarbonatın sulu çözeltisi karbonik asit ve hidroksit iyonu oluşturması (Şekil 2.19) nedeniyle hafif alkalidir. (Fiore ve diğ., 2015)

$$NaHCO_3 + H_2O \rightarrow Na^+ + HCO_3^-$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-$$

Şekil 2.19. Sodyum bikarbonat sulu çözeltisi (Fiore ve diğ., 2015)

Selüloz liflerinde bulunan OH gruplarının çoğunlukla alkollü hidroksillere (zayıf asitler) karşılık geldiği göz önüne alındığında, etkileşimin Şekil 2.18'de gösterilen geleneksel bir merserizasyon işlemi sırasında olana benzer olduğu söylenebilir (Fiore ve diğ., 2015).

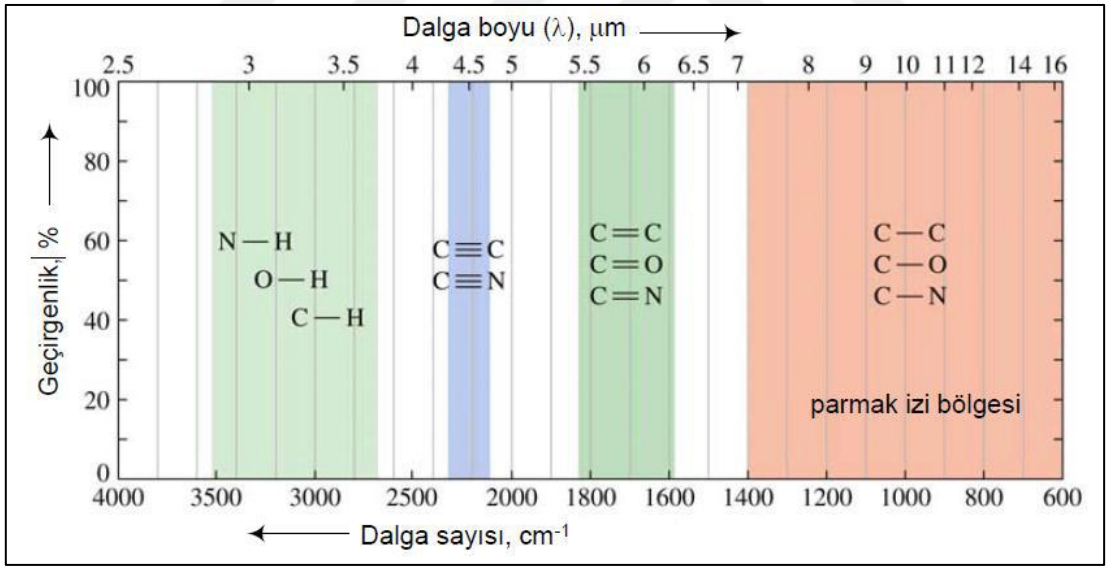
2.11. Numunelerin Karakterizasyonu İçin Kullanılan Yöntemler

2.11.1. Termal Ggravimetrik Analiz (TGA)

Termal Gravimetrik Analiz (TGA), numune kütlesinin sıcaklık ile nasıl değiştiğinin analiz edildiği ısıl bir yöntemdir. Bu analiz yönteminde sıcaklık, belli bir değerde sabit tutulduğu gibi belirlenmiş bir sıcaklık değerine kadar sabit ısıtma hızıyla örnek ısıtılarak değişken şekilde de kullanılabilir. Deney süresi boyunca numunenin kütlesi hassas bir terazi yardımıyla ölçülerek zaman ve sıcaklığın fonksiyonu olarak grafiğe geçirilir. Deneyin atmosfer ortamı inert, reaktif ya da oksidasyonu sağlayacak şekilde değiştirilebilir. Bu koşullar kullanılarak da sıcaklığa karşı numune kütlesinin değişimi analiz edilebilir. (Özdemir, 2016).

2.11.2. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FTIR)

Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR), numunenin sahip olduğu kimyasal yapı içinde bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesinde kullanılan spektroskopik analiz yöntemidir. FTIR ile analiz yapılarak kimyasal konsantrasyon, kompozisyon, konformasyon ve kimyasal yapı içindeki fonksiyonel gruplar gibi pek çok kalitatif ve kantitatif bilgi elde edilebilmektedir. Molekül yapısında bulunan atomlar infrared ışını ile etkileşime girdiğinde farklı farklı titreşim hareketleri gerçekleştirirler. Bu sayede molekül bağları arasında gerilme ve eğilme hareketleri oluşur. Bir molekülün infrared ışımasına maruz kaldığında dipol momentinde değişim gerçekleşirse bu ışın molekül tarafından soğurulur. Bu ışımanın frekansı molekülün titreşim frekansına eşit olması durumunda, söz konusu infrared ışıma fonksiyonel grup tarafından soğurulur. FTIR spektrumunda 3600-1500 cm^{-1} aralığı molekülde bulunan fonksiyonel gruplara, 1500-600 cm^{-1} aralığı ise moleküle özel küçük yapısal değişiklikleri veren parmak izi bölgesine ait bant aralığıdır. Şekil 2.20'da FTIR spektrumunun bölümleri gösterilmiştir. (Özdemir, 2016).

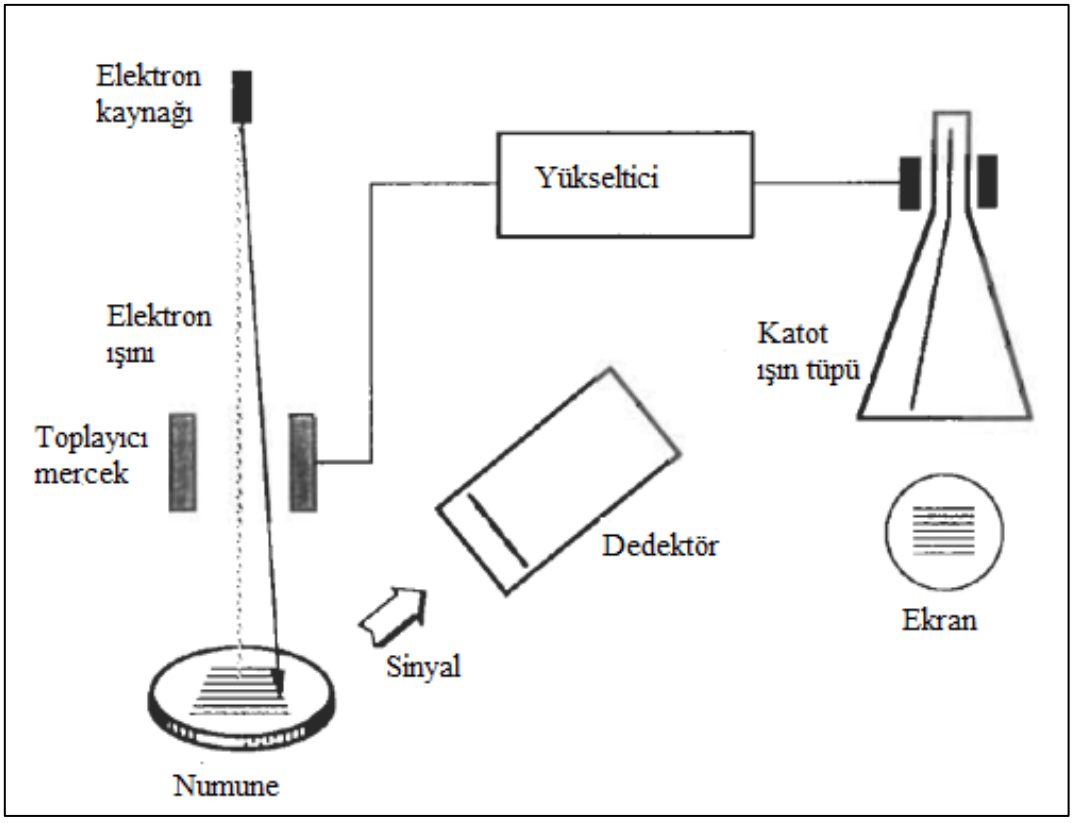


Şekil 2.20. FTIR spektrumunun bölümleri (Özdemir, 2016)

2.11.3. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), numune yüzeyinin elektron ışınları ile taranarak, numunenin yüksek çözünürlüklü yüzey görüntülerinin elde edildiği bir tür elektron mikroskobudur. SEM analizi, numune yüzeyinde bulunan ve çok küçük olan girinti, çıkıntı ve gözeneklerin ayrıntılı bir şekilde taranmasını ve görüntülenmesini sağlar.

Yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, elektron demetinin numune yüzeyini taraması sırasında elektron ve numunenin atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin cihazdaki algılayıcılarda toplanması sonrası sinyal güçlendiriciden geçirildikten sonra bir ekrana aktarılmasıyla elde edilir. Test sonucu elde edilen görüntülerin kalitesinin yüksek olabilmesi için test edilecek örneklerin elektriği iletmeleri gerekmektedir. Elektriği iletmeyen test örneklerinin yüzeylerinin analizden önce iletken malzemeler (altın, paladyum, vb.) ile kaplanmış olması gerekir. Kaplanmış olan örnek yüzeyine test uygulanır. Şekil 2.21'de SEM cihazının şematik gösterimi verilmiştir (Çoban, 2017).



Şekil 2.21. SEM cihazının şematik gösterimi (Çoban, 2017)

2.11.4. Çekme Testi

Çekme testi, sabit çekme deformasyonu altında gerçekleştirilen ve ölçümü yapılan malzemenin deformasyon miktarına karşı sergilendiği direncin değişiminin belirlendiği bir statik mekanik testtir. Çekme testi, testi yapılan malzemenin test koşullarında kullanışlı olup olmadığını anlamak amacıyla yapılır. Çekme testi ile malzemenin statik yük altında elastik ve plastik davranışları belirlenir. Testin yapılması için numune

standartlara uygun şekilde kesilir. Hazırlanan test numunesi çekme testi cihazının çenelerine bağlanarak test edilir. Test sırasında çenelerden bir tanesi alt çene sabit ve bir diğeri hareket ederek numune üzerine kuvvet uygulanır (Çoban, 2017).

2.11.5. Su Emme Tapasitesi Tayini

Su emme kapasitesi testi ile kağıt numunesinin emebileceği maksimum su miktarı tayin edilir. Bu test sepet daldırma yöntemi ile gerçekleştirilir. Kağıt numunesi 7,5 cm genişlik ve boyda olacak şekilde kesilerek sepet içerisine yerleştirilir. Sepet ile kağıt deiyonize su içerisine 30 saniye süre daldırılır ve çıkartılarak 60 saniye süre ile bekletilir. Numunenin su emme kapasitesi ISO 12625-8, 2006 standardına ve aşağıdaki formüle göre hesaplanır.

Su Emme Kapasitesi (%) = 100*((M1-M2) – Mo) / Mo

M1: Sepet ve ıslak kağıt numunesinin ağırlığı

M2: Kağıt numunenin içine konulduğu sepetin ağırlığı

Mo: Numunenin kuru ağırlığı

2.11.6. pH Tayini

Bir çözeltinin kuvvetli asit ya da baz karakteristiğini, o çözeltinin pH değeri ifade eder. Çözelti içinde bulunan hidrojen iyonu [H+] ile hidroksil iyonunun [OH-] derişimlerinin logaritmik değerleri o çözeltinin pH değeri ile ilişkilidir. pH değeri ölçülecek numunenin sulu çözeltisi hazırlandıktan sonra pH metre cihazının elektrodu hazırlanan çözelti içerisine daldırılır. Cihaz üzerinde okunan pH değeri dengeye gelip sabitlenene kadar beklenir. Değer dengeye gelip sabitlendiğinde pH değeri okunur (Özdemir, 2016).

2.11.7. İletkenlik Tayini

Çözeltilerin iyonik konsantrasyonu ve çözelti aktivitesini ölçmeye yarayan parametre iletkenlik parametresidir. Çözeltinin içerdiği iyon miktarına bağlı olarak iletkenlik değeri değişir. İletkenlik ölçümü yapılacak çözelti içine kondüktometre cihazının elektrodu batırılır. İletkenlik değeri sabitlenene kadar beklenir. Değer sabitlendikten sonra gösterge üzerinden değer okunur.

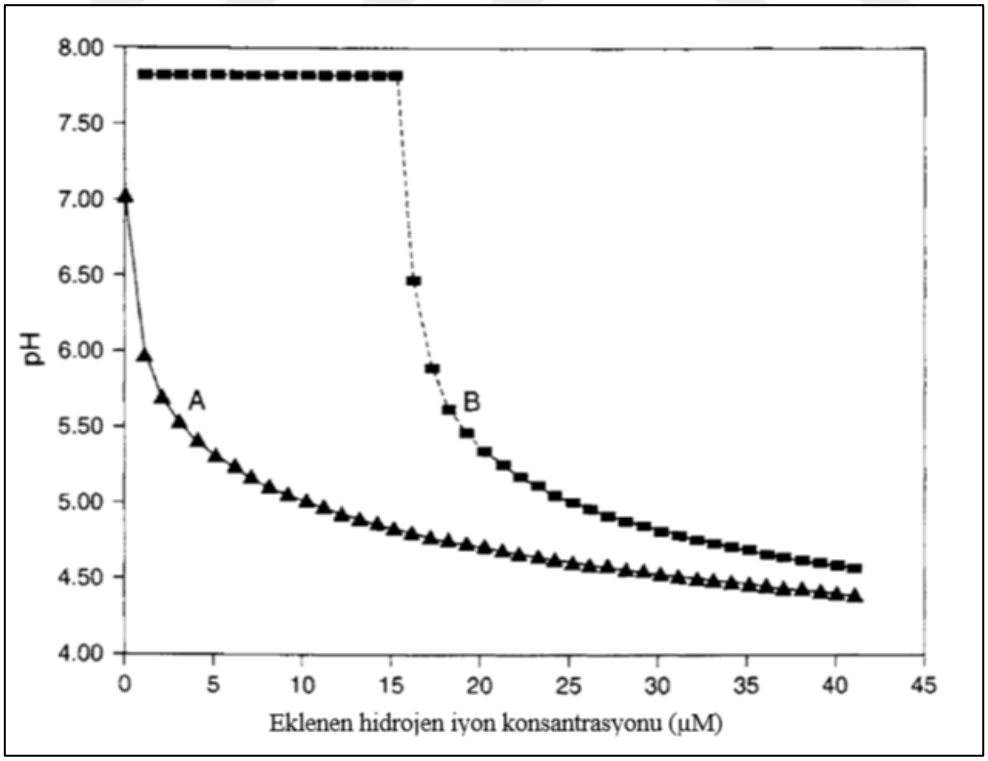
2.11.8. Toplam Alkalinite Tayini

Alkalinite değeri, çözeltinin pH değişimine karşı tamponlama kapasitesini tanımlar. Eğer çözelti yüksek alkalinite değerine sahip ise pH değerini büyük oranda değiştirmeden asit ya da bazları tamponlayabilir. Tam tersi olarak eğer alkalinite değeri düşük ise düşük dozaj asit ve baz miktarlarına karşılık pH değeri hızlı bir şekilde değişecektir. Doğal sularda alkalinite genellikle karbonat/bikarbonat (CO_3^{-2}/ HCO_3^-) tampon sistemlerinden kaynaklanır. Su içinde çözünen karbondioksit (CO_2) karbonik asite (H_2CO_3) dönüşür. Karbonik asit iyonlarına ayrışarak karbonat (CO_3^{-2}) ve bikarbonat (HCO_3^-) iyonları ile denge haline geçer. Şekil 2.22'de bu kimyasal süreç gösterilmiştir (Weiner ve Matthews, 2003).

$$CO_2\ (gas) \leftrightarrow CO_2\ (dissolved)$$

$$CO_2\ (dissolved) + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \leftrightarrow 2H^+ + CO_3^{2-}$$

Şekil 2.22. Su içinde çözünen karbondioksitin karboksil asit ve karbonat/bikarbonat iyonları ile denge hali (Weiner ve Matthews, 2003)



Şekil 2.23. Alkalinite değerinin pH değişimlerine karşı tamponlama etkisi. (A) asit deiyonize suya eklenir (çok düşük alkalinite); (B) asit, monobazik fosfat tampon çözeltisine eklenir (yüksek alkalinite) (Weiner ve Matthews, 2003)

Şekil 2.23'te alkalinitenin pH değerini tamponlamaya etkisi gösterilmiştir. Alkalinite, bir su numunesindeki pH'ı belirli bir son noktaya düşürmek için gereken asit miktarı ölçülerek belirlenir (Weiner ve Matthews, 2003).

Suyun alkalinitesine katkıda bulunan maddelerden en önemlileri, pH değeri yüksekten düşüğe olacak şekilde aşağıdaki şekilde sıralanabilir;

1. Hidroksiller
2. Karbonatlar
3. Bikarbonatlar

Su numunesinin karbonat veya hidroksit içermesi durumunda fenolftalein indikatörü ile pembe renk vermektedir. Bu indikatör ortamında sülfürik asit (H_2SO_4) ile titrasyonu sınucunda çözelti pembe renkten renksiz görünüme dönecektir. Metiloranj indükatörü eklendiğinde ise bu üç tür alkaliniteden herhangi birinin olması halinde sarı renk vermektedir. Bu durumda asit ile yapılan titrasyon işlemi sonucunda çözelti kırmızı renge dönecektir. Alkalinite türleri numune içinde aynı anda bulunmaz. Karbonat alkalinite ya hidroksit ile ya da bikarbonat alkalinitesi ile bulunur. Ancak hidroksit alkalinitesi bikarbonat ile bulunmaz. Toplam alkalinite değeri öncelikli olarak fenolftalein ile yapılır. Daha sonra aynı numune üzerinden metiloranj ile yapılarak toplamda harcanan asit hacmi kaydedilir. Toplam alkalinite aşağıdaki formüle göre hesaplanır (TS 3790 EN ISO 9963-1, 1998).

T(toplam alkalinite)=P(fenolftalein alkalinitesi) + M(metiloranj alkalinitesi)

Toplam Alkalinite (T=M+P) (mg/L CaCO3) = A.N.50000 / V mL numune

A: İkinci dönüm noktası sonuna (fenolftalein + metiloranj) kadar sarf edilen toplam H_2SO_4 miktarı, ml

N= Sülfirik asit çözeltisinin normalitesi.

V= Numune Hacmi, ml

3. LİTERATÜR ÖZETİ

Literatürde farklı bitki kaynaklarından elde edilmiş olan selüloz türlerine yapılan alkali işlemin, selüloz özellikleri üzerine etkisinin incelendiği çeşitli çalışmalar mevcuttur. Bunlardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Belouadah ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada Artiplex halimus bitkisinden sodyum bikarbonat (hafif) ve sodyum hidroksit (güçlü) ile olmak üzere iki farklı alkali işlem ile lingo-selülozik lifler ekstrakte edilmiştir. Hafif muamele %10'luk sodyum bikarbonat solüsyonu ile 90 dakikalık kaynatma işlemi ile yapılmıştır. Güçlü muamele ise %5 sodyum hidroksit solüsyonunda 1 saatlik kaynatma işlemi ile yapılmıştır. Her iki muamele sonunda örnekler damıtılmış su ile yıkanmıştır. Güçlü muamele işleminde ek olarak son aşamada örnekler %1'lik sülfürik asit çözeltisi ile nötralize edilmiştir. Her iki işlem sonrasında bitki sapları metal bir tarak ile fırçalanarak elyaflarına ayrıştırılmıştır. Sodyum bikarbonat ile muamele sonucunda selüloz örneklerindeki lignin ve hemiselülozun büyük ölçüde uzaklaştığı tespit edilmiştir. Yine bu muamele yöntemi ile kristallik indeksi ve ısıl kararlılık artmıştır. Sodyum hidroksit ile muamele edilen liflerin Young's modulus değeri ve çekme dayanımı değerleri ise sodyum bikarbonat ile yapılan muameleye göre daha iyi performans göstermiştir. Sodyum hidroksit ile muameleden elde edilen Young's modulus değeri 19 GPa iken sodyum bikarbonat ile muameleden elde edilen 14 GPa değerindedir. Çekme dayanımları ise sodyum hidroksit ile muamele sonucunda 229 MPa iken sodyum bikarbonat ile muamele sonucunda 118 MPa değerinde elde edilmiştir (Belouadah ve diğ., 2020).

Santos ve arkadaşları yaptıkları çalışmada alkali işlemi sodyum bikarbonat ile gerçekleştirmeyi, çevre dostu bir yöntem olarak önermişlerdir. Bu çalışmada sodyum bikrbonat ile yapılan alkali işlemin hindistan cevizi lifi kompozitleri üzerine etkisi incelenmiştir. Çalışmada kullanılan kompozit malzemelerde iki farklı polimer matrisi kullanılmıştır. Bu matrisler poliyester ve epoksi matrislerdir. Takviye fazı ise kısa hindistan cevizi lifleridir. Hindistan cevizi lifleri oda sıcaklığında ağırlıkça %10 sodyum bikarbonat çözeltisinde 24, 96 ve 168 saat daldırılarak bekletilmiştir. Daldırma işleminden sonra lifler damıtılmış su ile yıkanmıştır. Alkali işlem sonrası selülozun yapısındaki polimerik dönüşümü tespit etmek için XRD analizi yapılmıştır. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (ATR-FTIR) analizi ile muamele işlemi sonrasında

selülozun yüzeysel bileşiklerinin uzaklaştırılma durumu değerlendirilmiştir. Liflerin ısıl kararlılığı TGA analizi ile değerlendirilmiştir. Liflerin morfolojisi, SEM analizi ile karakterize edilmiştir. Liflerin gerilme özelliklerinin test edilmesi için ise çekme testi gerçekleştirilmiştir. Sodyum bikarbonat işlemi neticesinde hemiselüloz ve petkinin lif yüzeyinden ayrıştığı tespit edilmiştir. İşlem süresinin liflerin gerilme mukavemeti üzerine bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Ancak işlem süresi arttıkça esneklik modülü de artmıştır (Santos ve diğ., 2018).

Fiore ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada sisal liflerinin ve epoksi kompozitlerinin özelliklerine sodyum bikarbonat ile yapılan alkali işlemin etkileri incelenmiştir. Sisal lifleri oda sıcaklığında 24, 120 ve 240 saat olmak üzere üç farklı bekletme süresinde ağırlıkça %10'luk sodyum bikarbonat çözeltisi ile muamele edilmiştir. Sisal liflerinde meydana gelmiş olan değişimler SEM, FTIR ve TGA analizleri ile karakterize edilmiştir. Sisal liflerin mekanik karakterizasyonu tek lif çekme metodu ile gerçekleştirilmiştir. Sisal liflerinin epoksi matris ile ara yüzey yapışma performansı ise tek elyaf çekme tekniği kullanılarak incelenmiştir. Deneysel sonuçlardan elde edilen veriler doğrultusunda; 120 saatlik bekletme süresinin ham liflere oranla en iyi mekanik özellikleri verdiği ve epoksi matris ile en iyi yapışma davranışı gösterdiği süre olduğu görülmüştür. (Fiore ve diğ., 2015)

Putra ve arkadaşları sıvı plazma işlemin etkilerini hindistan cevizi liflerinin ve kompozitlerinin özelliklerini inceleyerek değerlendirmiştir. Muamele sırasında ortam olarak su ve sodyum bikarbonat kullanılmıştır. Lif ile reçine arasındaki çekme özellikleri ve ara yüzey kayma mukavemeti sırasıyla tek lif çekme ve çekme testleri ile belirleniştir. FTIR, SEM ve XRD analizleri muamele edilmiş liflerin değişimini karakterize etmek için kullanılmıştır. Hindistan cevizi liflerinin su ve sodyum bikarbonat ortamında gerçekleştirilen sıvı plazma işleminde gerilme mukavemetleri düşmüştür. Bu azalmanın kimyasal bağı zayıflatabilecek lignin uzaklaşmasından meydana geldiği düşünülmektedir (Putra ve diğ., 2020).

Khalili ve arkadaşları yaptıkları çalışmada kimyasal olarak işlenmiş ve işlenmemiş yağ palmiyesi liflerinin ısıl ve fiziksel özelliklerini incelemiştir. Çalışmada kimyasal işlemenin yağ palmiyesi liflerinin morfolojik, ısıl ve yapısal özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Çalışmada 1-3 mm uzunluğunda, 100 ~ 400 μm çapında ve 1.07 g/cm^3

yoğunluğa sahip toz haline getirilmiş yağ palmiyesi lifleri kullanılmıştır. Liflerin yüzey modifikasyonu, 1, 13 ve 24 saatlik üç farklı ıslatma süresi boyunca alkali (sodyum hidroksit) işlemi, sodyum bikarbonat işlemi ve alkali-silan işlemi yapılarak gerçekleştirilmiştir ve ardından lifler, damıtılmış su ile 7 pH seviyesine kadar durulanarak nötralize edilmiştir. Elyaflar daha sonra bir fırında 70 °C'de 24 saat kurutulmuştur. Liflerin fiziksel ve ısıl özelliklerini incelemek için SEM, Enerji Dağılımlı X-ışını (EDX) spektroskopisi, FTIR spektroskopisi ve TGA testleri yapılmıştır. Liflerin morfolojisini araştırmak için SEM kullanılmıştır. İşlenmiş yağ palmiyesi liflerinin işlenmemiş olanlara göre daha pürüzlü ve daha temiz yüzeyi olduğu gözlenmiştir. Liflerin yüzeyinde bulunan hemiselüloz, lignin gibi safsızlıkların uzaklaştığı tespit edilmiştir. Lignin ve hemiselülozun ortadan kaldırılması selülozun artmasına ve lif çapının azalmasına neden olmuştur (Khalili ve diğ., 2016).

Kathirselvama ve arkadaşları çalışmalarında sodyum hidroksitin farklı konsantrasyon ve emdirme zamanlarında thespesia populnea kabuk liflerinin yüzey ve yapı özelliklerinde iyileşmeleri incelemiştir. 60 dakika boyunca %5 NaOH ile muamele edilen lifler de mukavemet artışı gözlenmiştir. Optimum şekilde işlenmiş lifler üzerinde selüloz kristallerinin boyutunda %13,6 büyüme gözlenmiştir. Tarama elektron mikroskobu ve atomik kuvvet mikroskobu ile yapılan mikroskopik incelemeler, alkali işleminden sonra lif yüzeyinin pürüzlü hale geldiğini ve liflerin bağ yapma alanlarının arttığını göstermiştir (Kathirselvama ve diğ., 2019).

Sathyamoorthy ve arkadaşları çalışmalarında, epoksi kompozitleri, alkali-işlenmiş ve işlenmemiş mısır otu kullanarak üretmiş ve kompozitlerin karakterizasyonu gerçekleştirmişlerdir. NaOH ile alkali işleme tabi tutulmuş lifler ile işlenmemiş liflerin karşılaştırılması için; işlenmiş lifler %40 oranında epoksi sertleştirici ile karıştırılmıştır. Elde edilen numuneler çekme, eğilme, darbe gibi testlere maruz bırakılmıştır. Test sonuçları alkali işlem görmüş liflerin daha iyi sonuçlar verdiğini ve daha iyi mekanik özelliklere sahip olduğunu göstermiştir (Sathyamoorthy ve diğ., 2020)

Senthamaraikannana ve Kathiresan çalışmasında Coccinia Grandis bitkisinden elde edilen, ham ve alkali işlenmiş liflerin karkterizasyonunu gerçekleştirmiştir. Ham ve alkali işlem görmüş liflerin fiziksel, kimyasal, gerilme, kristal, ısıl ve yüzey morfolojik özellikleri bu çalışmada ilk kez karakterize edilmiştir. Alkali olarak yüzeyleri

iyileştirilmiş liflerin hemiselüloz, lignin ve balmumu yüzdeleri azalmıştır ve selüloz yüzdesi artmıştır. Gerilme mukavemeti, kristalinite indeksi, ısıl kararlılık, pürüzlülük alkali iyileştirmeden sonra direkt olarak etkilenmiştir ve artmıştır. Isıl kararlılık ve aktivasyon enerjisi sırasıyla; 213.4 °C'den 220.6 °C'ye ve 67.02 kJ/mol'den 73.43 kJ/mol'e artmıştır. (Senthamaraikannana ve Kathiresan, 2018)

Shanmugasundaram ve arkadaşları Areca palmiye yaprağı sapından işlenmemiş ve alkali işlenmiş liflerin özelliklerini incelemiştir. Lifler kütlece %5,10 ve 15 oranlarında farklı NaOH konsantrasyonlarında alkali işleme maruz bırakılmıştır. Alkali işlemin liflerin fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisi gözlenmiştir. Liflerin selüloz oranı artarken hemiselüloz, lignin, wax ve kül içeriği azalmıştır. %5 alkali ile işlenmiş lifler, 486,41 ± 35,57 MPa'lık en yüksek gerilme mukavemeti, 9,89 ± 1,46 GPa'lık gerilme modülü ve %4,91±1,82 kopmada uzama sergilemiştir (Shanmugasundaram ve diğ., 2018).

Vijay ve arkadaşları Tridax procumbens bitkilerinden ekstrakte edilen doğal selülozik lifleri incelenmiştir. Bu lifleri alkali işleme tabi tutarak karakterizasyonlarını gerçekleştirmiştir. Alkali işleme tabi tutulan liflerin selüloz oranları artmıştır ve hemiselüloz, lignin gibi safsızlıklar azalmıştır. Alkali işlem görmüş liflerin ısıl kararlılığı, gerilme mukavemeti, kristalliği ve yüzey pürüzlülüğü özelliklerinde iyileşmeler tespit edilmiştir. (Vijay ve diğ., 2019)

4. MALZEME VE YÖNTEM

Bu bölümde, tez çalışmasında kullanılan malzemelerin özellikleri, numunelerin üretim yöntemleri ve üretilen numunelerin karakterizasyonu ile ilgili çalışmalar anlatılmıştır.

4.1. Malzeme

Çalışmada matris yapı olarak kullanılmış olan kısa elyaf (HW), Hayat Kimya A.Ş. tarafından sağlanmıştır. Matris yapının alkali işlemi sırasında kullanılan sodyum hidroksit ve sodyum bikarbonat kimyasalları Albar Kimya firmasından tedarik edilmiştir.

4.2. Örnek Üretimi

Tablo 4.1. Bileşen oranları ve kompozisyonları

Örnek No	Örnek	Selüloz %	Öğütüm (rpm)	Sodyum Bikarbonat (SDB) % w/w	Sodyum Hidroksit (SDH) % w/w
1	**SLZ/HAM**	100	0		
2	**SLZ**	100	2500		
3	**SLZ/1SDB**	99	2500	1	
4	**SLZ/2SDB**	98	2500	2	
5	**SLZ/4SDB**	96	2500	4	
6	**SLZ/8SDB**	92	2500	8	
7	**SLZ/16SDB**	84	2500	16	
8	**SLZ/1SDH**	99	2500		1
9	**SLZ/2SDH**	98	2500		2
10	**SLZ/4SDH**	96	2500		4
11	**SLZ/0,5SDB/0,5SDH**	99	2500	0,5	0,5
12	**SLZ/1SDB/1SDH**	98	2500	1	1
13	**SLZ/2SDB/2SDH**	96	2500	2	2
14	**SLZ/3s**	100	2500		
15	**SLZ/2SDB/3s**	98	2500	2	
16	**SLZ/4SDB/3s**	96	2500	4	
17	**SLZ/1SDH/3s**	99	2500		1
18	**SLZ/0,5SDB/0,5SDH/3s**	98	2500	0,5	0,5

Örnek üretiminde kullanılacak elyaf numunesinden 30 ± 0.5 g alınmıştır. Alınan numune 4 saat boyunca 500 mL distile edilmiş suda bekletilmiştir. Numune daha sonra distile su ile 2000 ± 25 mL hacme tamamlanmıştır. Numune desintegratörde 30.000 devirde

karıştırılmıştır. Karıştırma/açma işleminden sonra numune Büchner hunisinde süzülmüştür. Süzülen hamur bir behere alınarak distile su ile 300 ± 0.5 g'a tamamlanmıştır. Hazırlanan numune PFI Mill cihazının haznesine aktarılmıştır. Cihazın öğütme devri 2.500 devire ayarlanmıştır ve öğütme işlemi başlatılmıştır. Öğütme işleminden sonra elde edilen kağıt hamuru 2 litre hacmindeki kulplu behere alınmıştır ve numune distile su ile 2000 ± 25 mL hacme tamamlanmıştır. Daha sonra bu numune eşit olarak 1'er litrelik eşit hacme sahip kaplara bölünmüştür. Alkali kimyasal dozajlamaları bu aşamada gerçekleştirilmiştir. Yaşlandırma süresi uygulanmayan ve 3 saatlik yaşlandırma uygulanan kağıt hamurları desintegratörde 10.000 devirde karıştırılmıştır. 1 litrelik hacimde hazırlanmış olan numunelerden 60 g/m^2 kağıt örneği oluşturacak şekilde 150 mL kağıt hamuru alınmıştır. Rapid-Köthen cihazında kağıt örnekleri üretilmiştir. Hazırlanan örnek bileşim oranları ve örnek kodlamaları Tablo 4.1'de verilmiştir. Örnek bileşimlerinde, sodyum bikarbonat (SDB) beş farklı oranda, sodyum hidroksit (SDH) ise üç farklı oranda kullanılmıştır. Daha sonra kullanılan SDH oranlarının, alkali karışım hazırlamada tercih edilmiş ve %50 SDH+%50 SDB karışımları hazırlanarak alkali işlem uygulanmıştır. Mekanik test sonuçlarına göre seçilen örneklere üç saat yaşlandırma işlemi uygulanmıştır.

4.3. Karekterizasyon

4.3.1. Ham Selülozun Karakterizasyonu

Çalışmada matris yapı olarak kullanılan selülozun lif analizleri Lorentzen & Wettre 912–127 marka lif analiz cihazı ile yapılmıştır. Selülozun öğütülmüş ve öğütülmemiş örneklerinin analizleri yapılarak lif boyu, elyaf eni, kağıt hamuru içinde bağ yapamayacak kadar kısa uzunluğa sahip selüloz lifleri (Fine) bileşeni ve bir lifin birim uzunluğu başına düşen ağırlığı (coarseness) değerleri tespit edilmiştir.

4.3.2. İletkenlik ve pH Tayini

Hamur numunelerinin pH testleri WTW pH 3110 marka ve iletkenlik testleri ise WTW cond 3110 marka cihazlar ile test edilmiştir. İletkenlik testleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Numuneleri test ederken herhangi bir seyreltme işlemi yapılmamıştır. Numunelere doğrudan test yapılmıştır.

4.3.3. Toplam Alkalinite Tayini

Hamur numunelerinden süzülen su numunelerine oda sıcaklığında toplam alkalinite tayini yapılmıştır. Toplam alkalinite değeri öncelikli olarak fenolftalein ile yapılmıştır. Daha sonra aynı numune üzerinden metiloranj ile yapılarak toplam alkalinite değeri hesaplanmıştır.

4.3.4. Çekme Testi

Numunelerin çekme özellikleri Frank PTI marka çekme testi cihazı kullanılarak test edilmiştir. Her bir örnek için 10 adet numune test edilmiştir ve ortalama değer hesaplanmıştır. Örneklerin boyutları yaklaşık olarak 150 mm uzunluk ve 15 mm genişlik olarak ölçülmüştür. Örneklere test cihazında 10 mm/dk hız ile uzayacak şekilde kuvvet uygulanmıştır. Kuru çekme testi ile örneklerin kuru çekme dayanımları ve kopma uzamaları belirlenmiştir.

4.3.5. Su emme Kapasitesi Testi

Kağıt numunelerinin su emme kapasitesi tayini sepet daldırma yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Kağıt numunesi 7,5 cm genişlik ve boyda olacak şekilde kesilerek sepet içerisine yerleştirilmiştir. Sepet ile kağıt deiyonize su içerisine 30 saniye süre daldırılıp ve çıkartılarak 60 saniye süre ile bekletilmiştir. Numunenin su emme kapasitesi hesaplanmıştır.

4.3.6. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)

Numunelerin morfolojileri taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizi ile incelenmiştir. Bunun için (QUANTA 400F Field Emission) marka cihaz kullanılmış ve örnekler test edilmeden önce altın ve palladium ile kaplanmıştır. SEM analizi ODTÜ'den hizmet alımı ile ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

4.3.7. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Numunelerin termogravimetrik analizleri Mettler Toledo TGA-1 star model cihaz kullanılarak yapılmıştır. TGA analizi 5-10 mg aralığındaki örnekler için 25°C'den

600°C'ye 10°C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Örneklerin %95 ve %5'inin bozunma sıcaklıkları, ortalama bozunma sıcaklıkları ve kalan kül miktarı tayin edilmiştir.

4.3.8. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FTIR) analizleri

FTIR Spektroskopisi, alkali muamele edilmiş ve edilmemiş liflerinin yüzeysel bileşenlerinin uzaklaştırılmasını değerlendirmek için kullanılmıştır. Numuneler Perkin Elmer marka Spectrum 100 model FTIR cihazı ile oda sıcaklığında analiz edilmiştir.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Ham Selülozun Karakterizasyonu

Bu çalışmada matris yapı olarak kullanılan kısa liflerin öğütülmeden ve öğütülerek yapılmış olan lif analizi sonuçları Tablo 5.1'de verilmiştir. Öğütüm işlemi sonucunda lif boyunun ve lif genişliğinin arttığı gözlendi. Öğütüm sonrası coarseness değerinin azaldığı gözlendi. Öğütme işlemi ile liflerin ezilmesi ve polimer zincirlerinin ortaya çıkması sonucunda; birim uzunluk başına kütle değerinin azalarak, lif boy ve eni doğrultusunda dağıldığı ve bunun sonucunda lif boy ve genişlik değerinin arttığı gözlendi.

Öğütüm sonrasında elyaf içindeki kısa liflerin oran değeri yaklaşık olarak aynı kalmıştır. Öğütme işlemi sonrası lifler parçalanarak kısa liflere dönüşmemiştir. Elyafın mevcut kısa lif oranı korunarak saçaklanma işlemi gerçekleşmiştir.

Tablo 5.1. Ham elyaf analiz sonuçları

Selüloz Numunesi	Lif Boyu, mm	Lif Eni, µm	Coarseness, µg/m	Fine, %
SLZ/HAM	0,74	17,6	8,1	5,1
SLZ	0,77	18,4	6,2	5,4

5.2. Kağıt Hamuru Numunelerinin Karakterizasyonu

5.2.1. Toplam Alkanite, İletkenlik ve pH Tayini

Kağıt hamuru numunelerinin pH, iletkenlik ve toplam alkanite ölçüm sonuçları Tablo 5.2'de verilmiştir. İletkenlik, toplam alkalinite ve pH değerlerindeki % değişim oranları, alkali işlem görmemiş ve 3 saatlik bekletmeye tabi tutulmamış hamur numunesi olan SLZ numunesine oranla olacak şekilde Tablo 5.3'te verilmiştir. 3 saatlik bekletme süresinin pH, iletkenlik ve toplam alkalinite değerlerine etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Bu özellikler için bekletme süresinin sonunda yaklaşık olarak aynı değerler ölçülmüştür.

Kağıt hamuru numunelerine uygulanan alkali kimyasalının türünden bağımsız olarak kimyasalın uygulama miktarı arttıkça iletkenlik ve toplam alkalinite değerleri sürekli artış göstermiştir. Ancak alkali işlem kimyasalı olarak SDB kullanıldığında hamur numunelerinin pH değerleri uygulanan kimyasalın miktarından bağımsız olarak maksimum 8,3 pH değerine kadar artış göstermiştir. SDB'nin selüloz kütlesine oranla

kütlece uygulama oranı %8 iken elde edilen maksimum 8,3 pH değeri, kimyasalın en yüksek uygulama oranı olan kütlece %16 SDB uygulaması ile düşüş göstererek 8,2 değerine gerilemiştir.

Tablo 5.2. Kağıt hamuru numunelerinin toplam alkalinite, iletkenlik ve pH sonuçları

Örnek	pH	İletkenlik (µs)	T.alkalinite (ppm)
SLZ	7,85	252	120
SLZ/3s	7,82	253	130
SLZ/1SDB	7,97	438	200
SLZ/2SDB	8,05	546	280
SLZ/2SDB/3s	8,1	558	290
SLZ/4SDB	8,2	835	440
SLZ/4SDB/3s	8,22	835	460
SLZ/8SDB	8,3	1360	750
SLZ/16SDB	8,2	2480	1350
SLZ/1SDH	10,96	1156	380
SLZ/1SDH/3s	11,16	1145	390
SLZ/2SDH	11,62	2250	500
SLZ/4SDH	11,82	4340	930
SLZ/0,5SDB/0,5SDH	10,95	820	350
SLZ/0,5SDB/0,5SDH/3s	10,92	822	360
SLZ/1SDB/1SDH	11,27	1660	450
SLZ/2SDB/2SDH	11,5	2350	700

SDB ile yapılan alkali uygulamada hamur numunelerinin pH değerleri, alkali işlem uygulanmamış olan SLZ kağıt hamuru pH değerlerine oranla % 2 ile % 6 arasında değişim göstermiştir. Bu değişim değeri uygulanan kimyasal SDH olduğunda %40 ile %51 aralığında hesaplanırken alkali işlem her iki kimyasalın karışımı uygulaması ile yapıldığında ise %39 ile %46 oranları aralığında hesaplanmıştır. Kimyasalların karışım halinde kullanılması ile gözlenmiş olan pH değişimlerinin karışım içinde bulunan SDH kimyasalından kaynaklandığı görülmüştür.

pH değişimlerinde gözlendiği gibi iletkenlik değişimlerinde de keskin değişiklikler SDH uygulamalı işlemlerde gözlenmiştir. Süspansiyon içindeki selüloz kütlesine oranla eşit kütlede alkali kimyasal uygulamalarına bakıldığında, iletkenlik artışının en yüksek olduğu uygulama %1622 artış değeri ile kütlece %4 lük SDH içeren kağıt hamuru numunesidir. Kimyasalların karışım halinde uygulamasında da SLZ numunesine oranla

gerçekleşen iletkenlik artışları, SDB ile yapılan uygulamaların üzerinde kalmıştır. 3 farklı alkali işlem arasında selüloz kütlesine oranla uygulanan kimyasal dozajlarının eşit olduğu durumlara bakıldığı SLZ hamur numunesine oranla en yüksek toplam alkalinite artışı SDH kimyasal uygulaması ile elde edilmiştir. Kütlece %4'lük sodyum hidroksit içeren SLZ/4SDH hamur numunesinin alkalinite değeri alkali işlem görmemiş olan SLZ hamur numunesinden yaklaşık 6,8 kat daha yüksektir. SDB ile yapılan alkali işlem uygulamalarında, SDB kimyasalının kütlece artışına karşılık elde edilen toplam alkalinite değeri pH değerini etkilemeden artış göstermiştir. Kütlece %16'lık SDB içeren kağıt hamuru numunesinin toplam alkalinite değeri 1350 ppm değerindedir. Bu değer SLZ numunesinin toplam alkalinite değerine oranla elde edilmiş olan en yüksek toplam alkalinite değeridir.

Tablo 5.3. Alkali işlem görmemiş ve bekletme süresi uygulanmamış hamur numunesine oranla pH, iletkenlik ve toplam alkalinite % değişim oranları

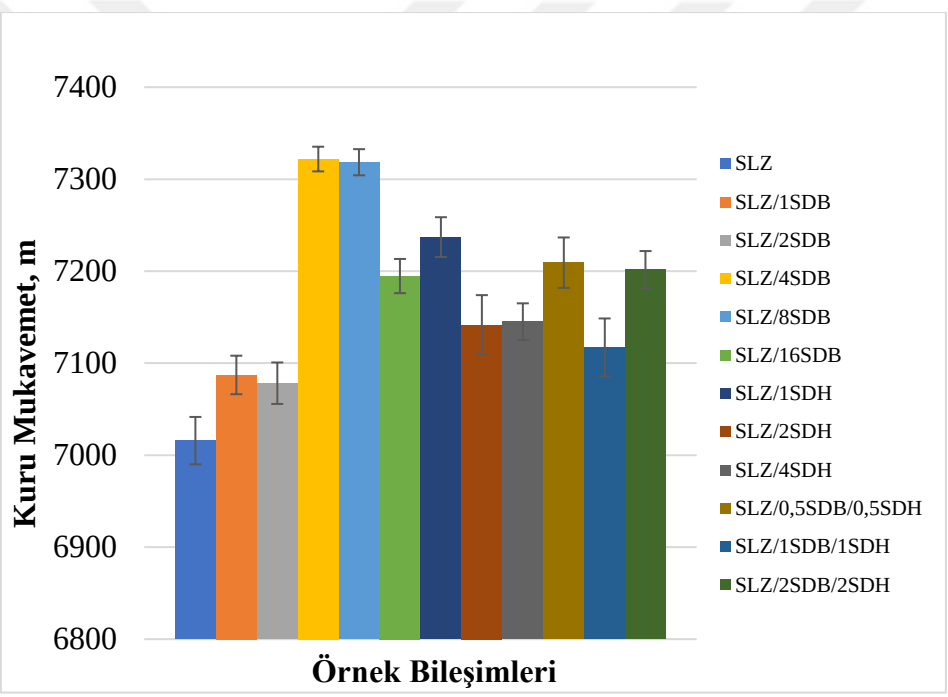
Örnek	pH % Değişim	İletkenlik % Değişim	T.alkalinite %Değişim
SLZ	-	-	-
SLZ/3s	0	0	8
SLZ/1SDB	2	74	67
SLZ/2SDB	3	117	133
SLZ/2SDB/3s	3	121	142
SLZ/4SDB	4	231	267
SLZ/4SDB/3s	5	231	283
SLZ/8SDB	6	440	525
SLZ/16SDB	4	884	1025
SLZ/1SDH	40	359	217
SLZ/1SDH/3s	42	354	225
SLZ/2SDH	48	793	317
SLZ/4SDH	51	1622	675
SLZ/0,5SDB/0,5SDH	39	225	192
SLZ/0,5SDB/0,5SDH/3s	39	226	200
SLZ/1SDB/1SDH	44	559	275
SLZ/2SDB/2SDH	46	833	483

5.3. Kağıt Numunelerinin Karakterizasyonu

5.3.1. Çekme Testi Sonuçları

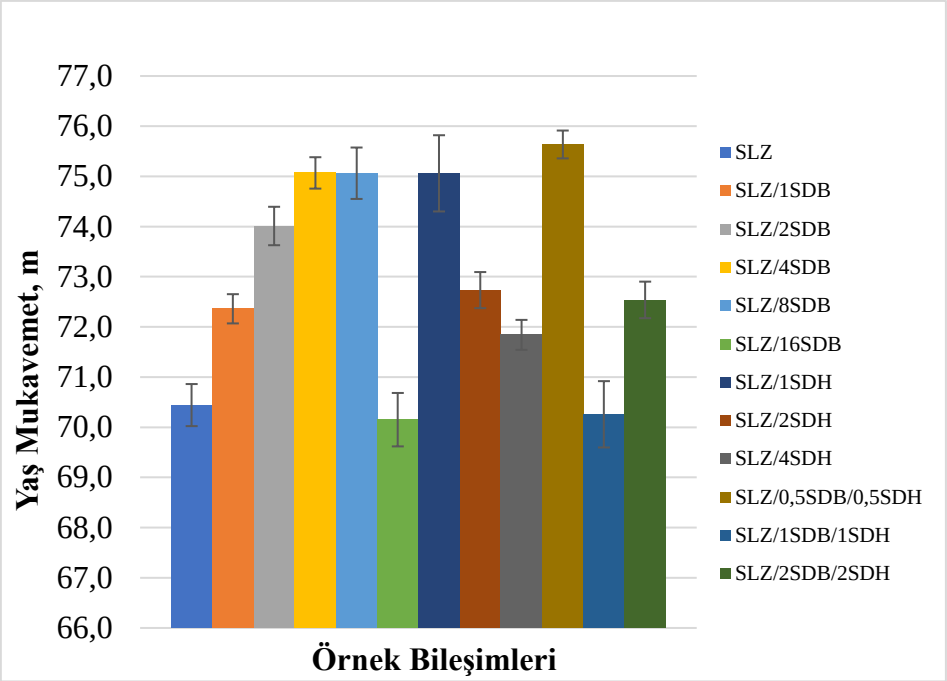
Kağıt hamurundan üretilen kağıt numunelerinin tamamına, alkali işlem sonrası 3 saat bekletme süresi uygulanmadan kuru ve yaş kopma dayanımı testleri yapılmıştır. Elde

edilen kuru kopma dayanımı sonuçları Şekil 5.1'de, yaş kopma dayanımı sonuçları ise Şekil 5.2'de verilmiştir. Alkali işlem uygulanmadan üretilmiş olan SLZ kağıt numunesinin kuru kopma dayanımı; SDB, SDH ve bu iki kimyasalın karışım uygulanması ile yapılan alkali işlem ile üretilen kağıt numunelerinin kuru kopma dayanımından düşük gelmiştir. Alkali işlem sonrası bütün numunelerin kuru kopma dayanımı artmıştır. Bu çalışmada en yüksek kuru kopma dayanımı ağırlıkça %4 SDB ile yapılan alkali işlem sonucunda elde edilmiştir ve 7,3 km olarak belirlenmiştir. SDB kütle yüzdesi %8 yapılarak gerçekleştirilen alkali işlem sonrasında kuru kopma dayanımı sabit kalmıştır. Kütlece %16 sodyum bikarbonat ile gerçekleştirilen alkali işlem sonucunda elde edilen kuru kopma dayanımı düşüş göstermiştir.



Şekil 5.1. Alkali işlem sonrası bekletme süresi uygulanmayan kağıt numunelerinin kuru kopma dayanımı sonuçları

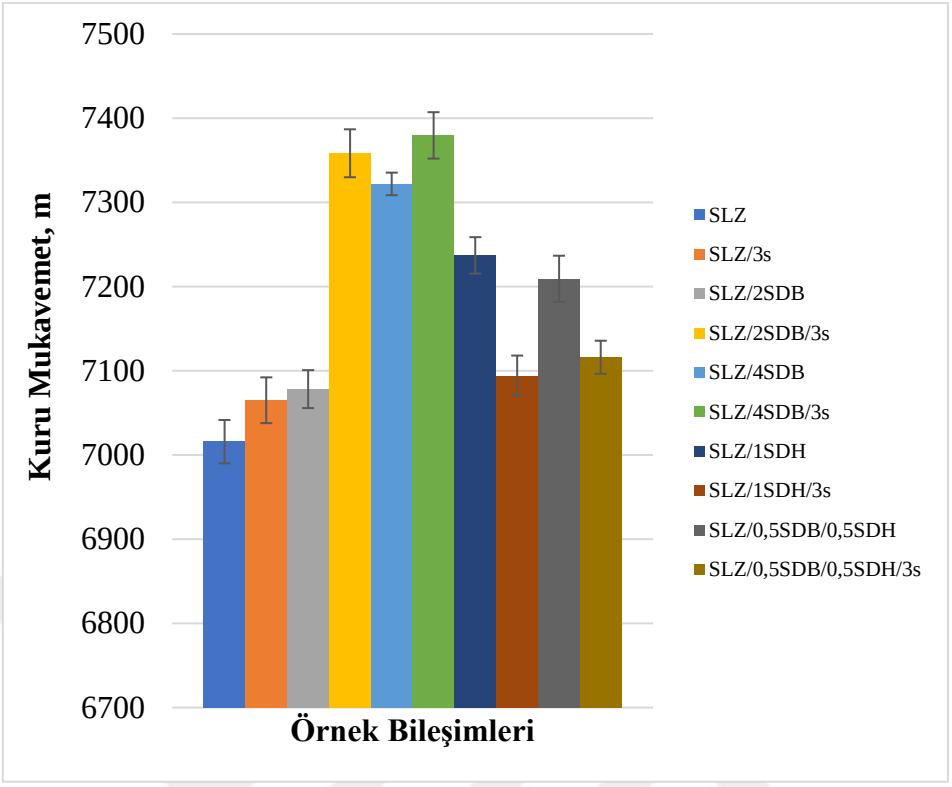
Bu çalışmada bekletme süresi uygulanmadan elde edilen en iyi yaş kopma dayanımı kütlece %0,5 SDH ve %0,5 SDB ile yapılan hibrit alkali işlem sonucunda elde edilmiştir ve 75,6 m değerindedir. Hibrit alkali işlemde alkali kimyasalların kütlece oranları arttırıldığında kağıt numunelerinin yaş kopma dayanımları düşüş göstermiştir. Kütlece %4 ve %8 oranında SDB içeren SLZ/4SDB ve SLZ/8SDB kağıt numunelerinin yaş kopma dayanımları SLZ/0,5SDB/0,5SDH kağıt numunesinin yaş kopma dayanımına yakın değer vermiştir ve 75,1 m olarak ölçülmüştür.



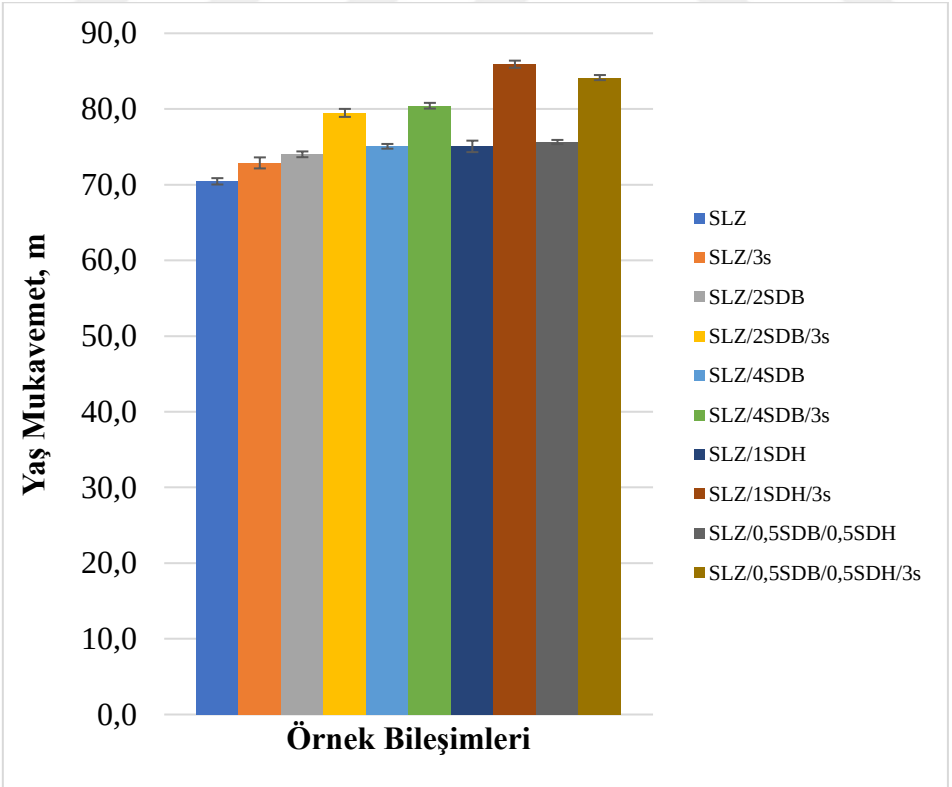
Şekil 5.2. Alkali işlem sonrası bekletme süresi uygulanmayan kağıt numunelerinin yaş kopma dayanımı sonuçları

Alkali işlem sonrası bekletme süresi uygulanmayan ve 3 saat bekletme süresi uygulanan kağıt numunelerinin kuru ve yaş kopma dayanımı sonuçları sırasıyla Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'de verilmiştir. 3 saat bekletme süresi sonunda kütlece %2 SDB ile yapılan SLZ/2SDB/3s kodlu alkali işlem numunesinin kuru kopma dayanımında artış gözlenmiştir. SLZ/2SDB/3s kağıt numunesinin bekleme sonunda yaş kopma dayanımında %7'lik bir artış ölçülmüştür.

Bekletme sonrası yaş kopma dayanımında en yüksek artışı kütlece %1 SDH ile alkali işleme tabi tutulan kağıt numunesi göstermiştir. SLZ/1SDH/3s kağıt numunesin yaş kopma dayanımı SLZ/1SDH numunesine oranla %14 değerinde artmıştır. Bekletme süresi sonunda, alkali işlem uygulanmadan üretilmiş SLZ/3s kağıt numunesinin yaş kopma dayanımına oranla en yüksek artış SLZ/1SDH/3s kağıt numunesinde gözlenmiştir ve % 18 değerindedir. Kütlece %0,5 SDB ve % 0,5 SDH ile hibrit alkali işlem uygulanan SLZ/0,5SDB/0,5SDH/3s kağıt numunesinin SLZ/3s kağıt numunesine oranla yaş kopma dayanımı %15 daha yüksek ölçülmüştür. Kütlece %4 sodyum bikarbonat içeren SLZ/4SDB/3s kağıt numunesinin ise SLZ/3s kağıt numunesi yaş kopma dayanımına oranı %10 daha yüksektir.



Şekil 5.3. Alkali işlem sonrası bekletme süresi uygulanmayan ve 3 saat bekletme süresi uygulanan kağıt numunelerinin kuru kopma dayanımı sonuçları



Şekil 5.4. Alkali işlem sonrası bekletme süresi uygulanmayan ve 3 saat bekletme süresi uygulanan kağıt numunelerinin yaş kopma dayanımı sonuçları

5.3.2. Su Emme Kapasitesi Testi Sonuçları

Numune ağırlığına oranla en yüksek su emme kapasitesi kütlece %1 SDH ile yapılan alkali işlem numunesinde ölçülmüştür ve %311 değerindedir. Alkali işlem uygulanmamış SLZ numunesinin su emme kapasitesine oranla kütlece %2 ve %4 SDB ile alkali muamele edilmiş kağıt numunelerinin su emme kapasiteleri düşüş göstermiştir. SLZ/16SDB ve SLZ/0,5SDB/0,5SDH kodlu örneklerin su emme kapasiteleri aynı değerde elde edilirken, işlem görmemiş örneğe göre artış göstermiştir.

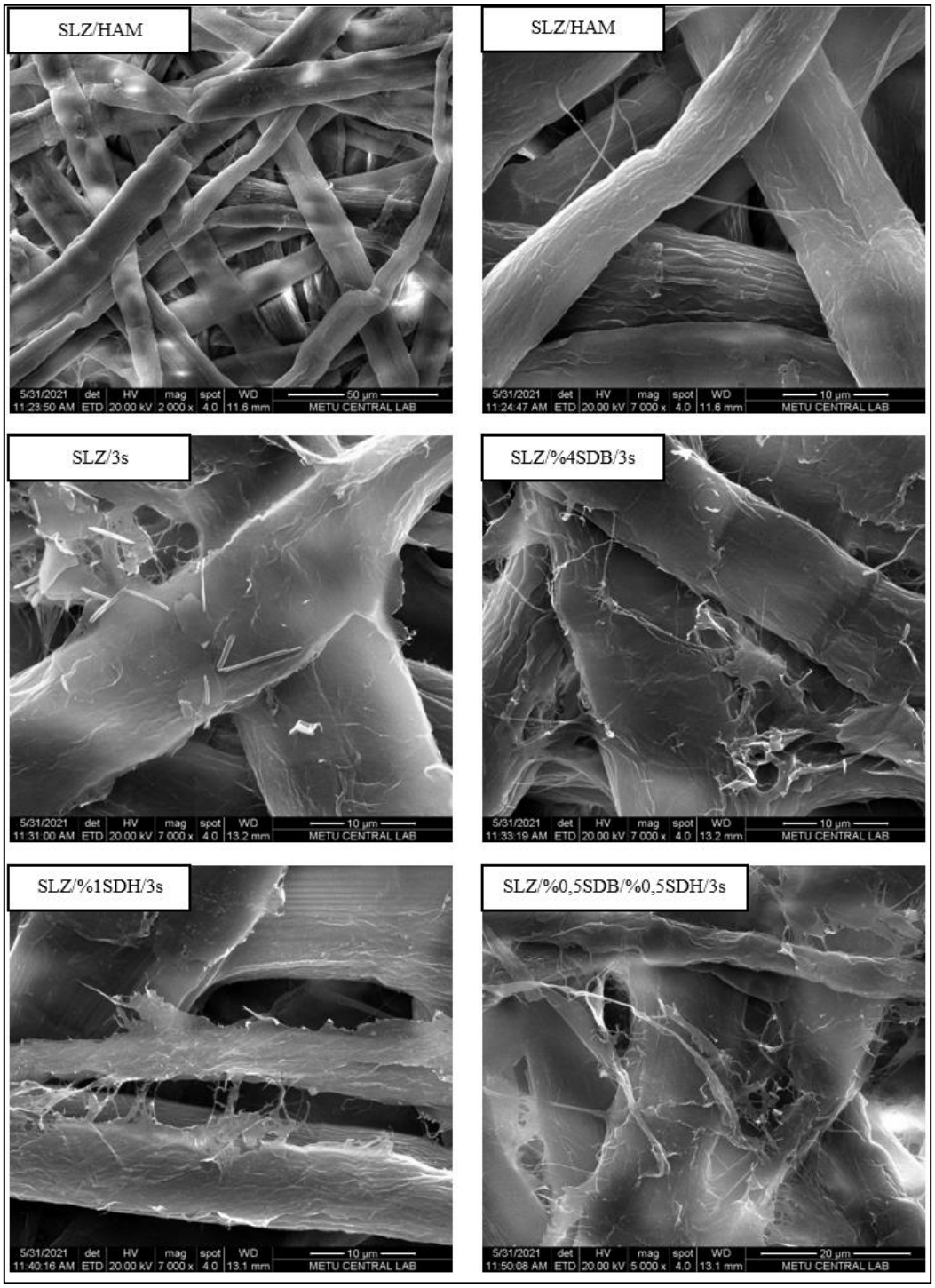
Tablo 5.4. Kağıt numunelerinin su emme kapasitesi test sonuçları

Örnek	Su Emme Kapasitesi, %
SLZ/2SDB	292
SLZ/4SDB	282
SLZ/8SDB	299
SLZ/16SDB	307
SLZ/1SDH	311
SLZ/0,5SDB/0,5SDH	307
SLZ	299

5.3.3. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) Sonuçları

SLZ/HAM, SLZ/3s, SLZ/4SDB/3s, SLZ/1SDH/3s ve SLZ/0,5SDB/0,5SDH/3s kağıt numunelerinin yüzeyleri SEM analizleri ile incelenmiştir. Kağıt numunelerinin yüzey görüntüleri Şekil 5.5'te verilmiştir. SLZ/HAM kodlu ham selüloz tabakasının fibrillenme olmadan, yumuşak ve kompakt bir yüzeye sahip olduğu gözlenmiştir. Fiore ve arkadaşlarının yapmış olduğu sisal liflerinin ve epoksi kompozitlerinin özelliklerine sodyum bikarbonat kimyasal işlemin etkisinin inceledikleri çalışmada raporladıkları gibi ham selüloz görüntüsünde safsızlıklar gözlenmiştir (Fiore ve diğ., 2015). Kağıt yapma işlemi sırasında selülozun maruz kaldığı mekanik öğütüm nedeniyle, lifler arası fibrillenme olduğu gözlenmiştir. Ağırlıkça % 4 SDB ile yapılan alkali işlem sonrası 3 saatlik bekletme süresi ile üretilmiş olan kağıt numunesinin (SLZ/4SDB/3s) SEM görüntülerinde liflerin yüzey pürüzlülüklerinin arttığı gözlenmiştir. Uygulanan alkali işlem ile birlikte yapıda bulunan safsızlıklarda azalma olduğu belirlenmiştir. SLZ/0,5SDB/0,5SDH/3s kağıt numunesinin SEM görüntülerinde SLZ/4SDB/3s kağıt

numunesine ait görüntülerde olduğu gibi safsızlıklarda azalma olduğu gözlenmiştir. SLZ/1SDH/3s kağıt numunesinden elde edilen SEM görüntülerinde yapıdaki safsızlıkların oldukça azaldığı tespit edilmiştir. Liflerin çeperlerinin pürüzlülükleri en çok bu örnekte artmıştır.



Şekil 5.5. SLZ/HAM, SLZ/3s, SLZ/4SDB/3s, SLZ/1SDH/3s ve SLZ/0,5SDB/0,5SDH/3s kağıt numunelerinin SEM görüntüleri

5.3.4. Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları

Tablo 5.5 ve Tablo 5.6'da ham selülozun ve kağıt numunelerinin TGA sonuçları verilmiştir. Şekil 5.6, 5.7, 5.8 ve 5.9'da ham selüloz ve kağıt numunelerinin TGA eğrileri verilmiştir. TGA sonuçlarına göre numunelerin tamamı 2 farklı sıcaklık değerinde tepe noktası göstermiştir. Numunelerin göstermiş olduğu ilk kütle kaybı içerdikleri nem nedeniyle gerçekleşmiştir. Bütün numuneler değerlendirildiğinde 100 ºC'de en az su kaybı SLZ/0,5SDB/0,5SDH kağıt numunesinde gözlenmiştir. Alkali karışım ile işlem görmüş numunelerin diğer numunelere oranla daha az nem içerdiği söylenebilir. Bunun nedenlerinden bir tanesi hibrit alkali işlem ile hemiselüloz, lignin ve diğer safsızlıklar gibi hafif malzemelerin selüloz yüzeyinden uzaklaştırılmış olmasıdır. Bunun sonucunda selüloz kristalleri birbirlerine yakınlaşabilir ve hidrojen bağı kurarak daha düzgün sıralanabilirler. Sonuç olarak kristalinite artar ve suyu emebilecek hidroksil gruplarının sayısı selüloz içinde azalır (Belouadah ve diğ., 2020).

Tablo 5.5. Ham selüloz örneğinin ve kağıt numunelerinin TGA sonuçlarına göre kütle kaybı sıcaklıklarının başlangıç ve bitiş değerleri

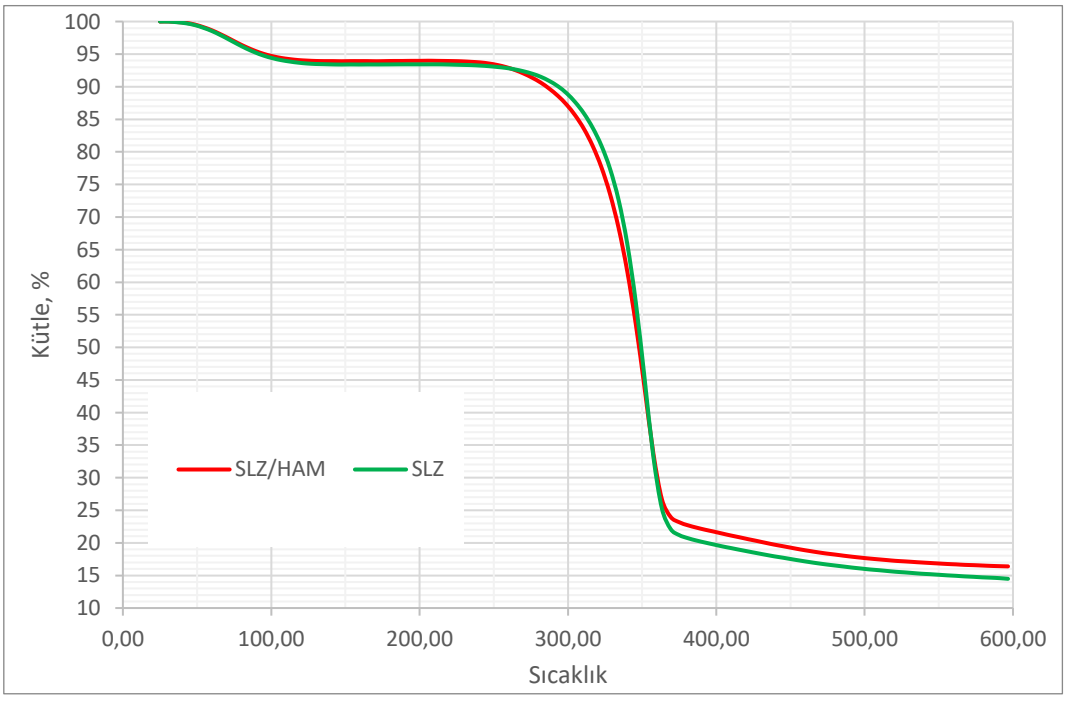
ÖRNEK	1. Bozunma Başlangıç $T_{onset-1}$ (°C)	1. Bozunma Bitiş $T_{endset-1}$ (°C)	2. Bozunma Başlangıç $T_{onset-2}$ (°C)	2. Bozunma Bitiş $T_{endset-2}$ (°C)
SLZ/HAM	60,7	98,2	322,8	367,2
SLZ	59,4	106,6	329,6	364,1
SLZ/1SDB	72,2	104,1	320,9	363,8
SLZ/4SDB	59,9	104,3	328,2	362,3
SLZ/8SDB	63,8	98,8	326,6	367,5
SLZ/16SDB	61,1	106,6	330,2	366,1
SLZ/1SDH	58,9	96,7	330,3	365,8
SLZ/4SDH	55,7	90,1	321,2	365,7
SLZ/0,5SDB/0,5SDH	59,7	103,1	328,7	363,7
SLZ/2SDB/2SDH	55,6	108,6	325,0	362,7

Selüloz, hemiselüloz ve ligninin sırasıyla 240–350 °C, 200–260 °C ve 280–500 °C'de bozunduğu bilinmektedir ve ısıl kararlılığı en az olan bileşen hemiselülozdur (Belouadah ve diğ., 2020). Numunelerin ikinci kütle bozunma sıcaklık başlangıçları 321-330 °C arasında değişim göstermiştir. Bu başlangıç bozunma sıcaklığı lifler üzerinden

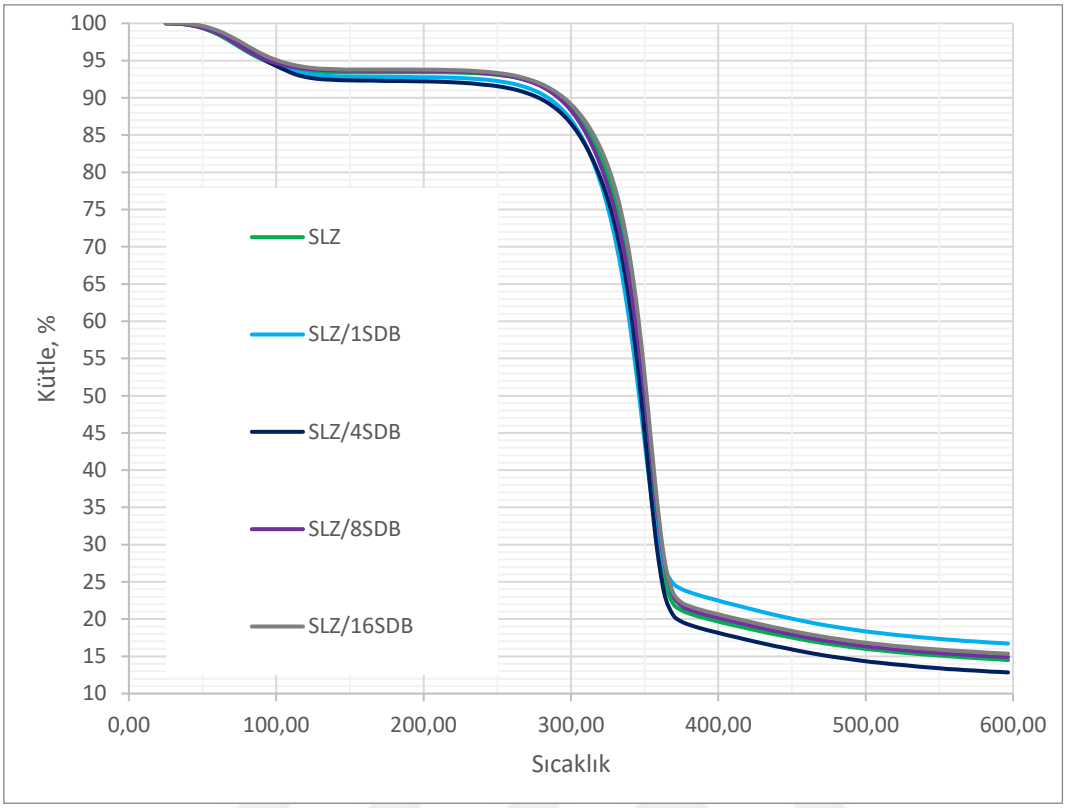
hemizselülozun uzaklaştırıldığını desteklemektedir. 2. bozunma sıcaklıkları incelendiğinde, ham selüloz numunesi olan SLZ/HAM kodlu numuneye göre en yüksek ısıl kararlılığı SLZ/1SDH numunesi göstermiştir. Alkali işlem sonucundan yapıdan uzaklaştırılan hemiselüloz gibi safsızlıkların bunun nedeni olduğu düşünülmektedir.

Tablo 5.6. Ham selüloz örneğinin ve kağıt numunelerinin TGA sonuçlarına göre kütle kaybı sıcaklıklarının maksimum değerleri ve kalıntı yüzdesi

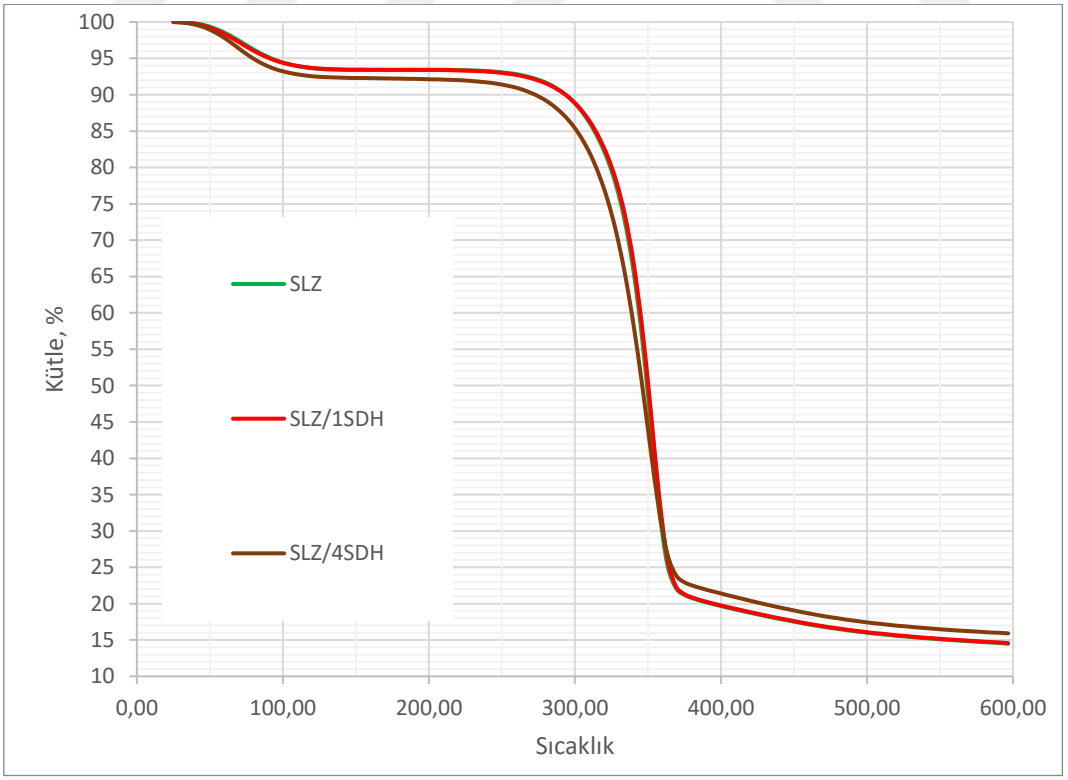
ÖRNEK	T_{max-1} (°C)	T_{max-2} (°C)	Azot Ortamında Kül Kalıntı Yüzdesi (%)
SLZ/HAM	72,4	351,7	16,4
SLZ	71,9	352,1	14,5
SLZ/1SDB	78,3	348,4	16,7
SLZ/4SDB	78,3	351,7	12,8
SLZ/8SDB	72,4	353,4	14,9
SLZ/16SDB	77,0	353,8	15,3
SLZ/1SDH	69,5	352,5	14,6
SLZ/4SDH	67,8	350,0	15,9
SLZ/0,5SDB/0,5SDH	71,1	351,7	15,1
SLZ/2SDB/2SDH	75,7	349,6	15,7



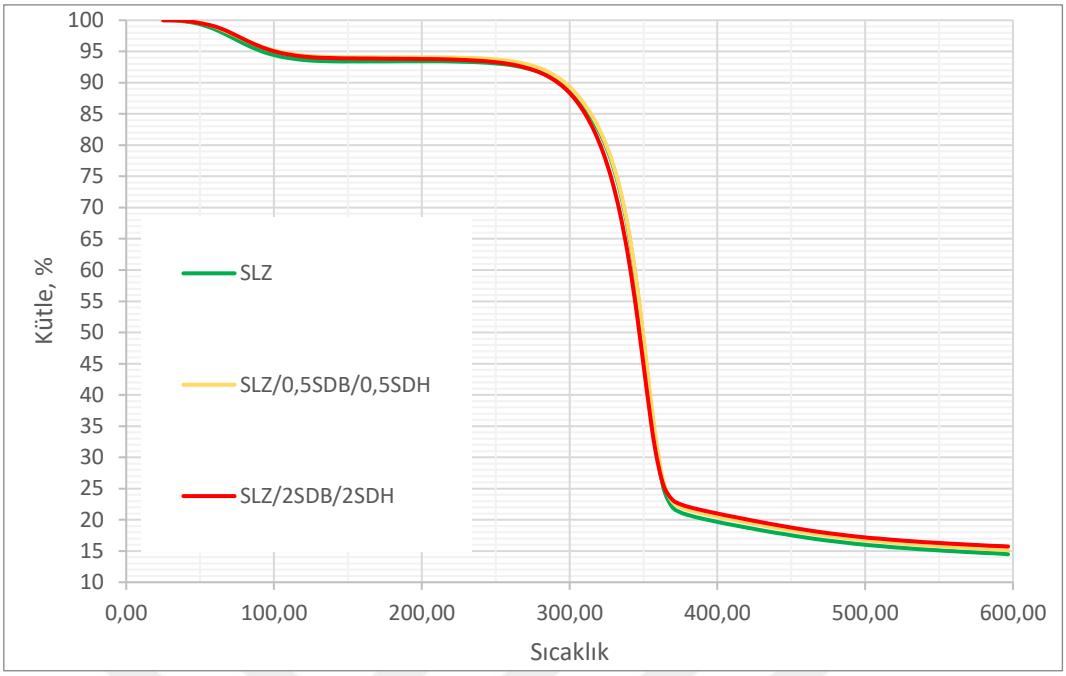
Şekil 5.6. Ham selüloz numunesi ve alkali işlem görmemiş kağıt numunesi TGA Eğrileri



Şekil 5.7. Alkali işlem görmemiş ve SDB ile alkali işlem görmüş kağıt numunelerinin TGA eğrileri



Şekil 5.8. Alkali işlem görmemiş ve SDH ile alkali işlem görmüş kağıt numunelerinin TGA eğrileri



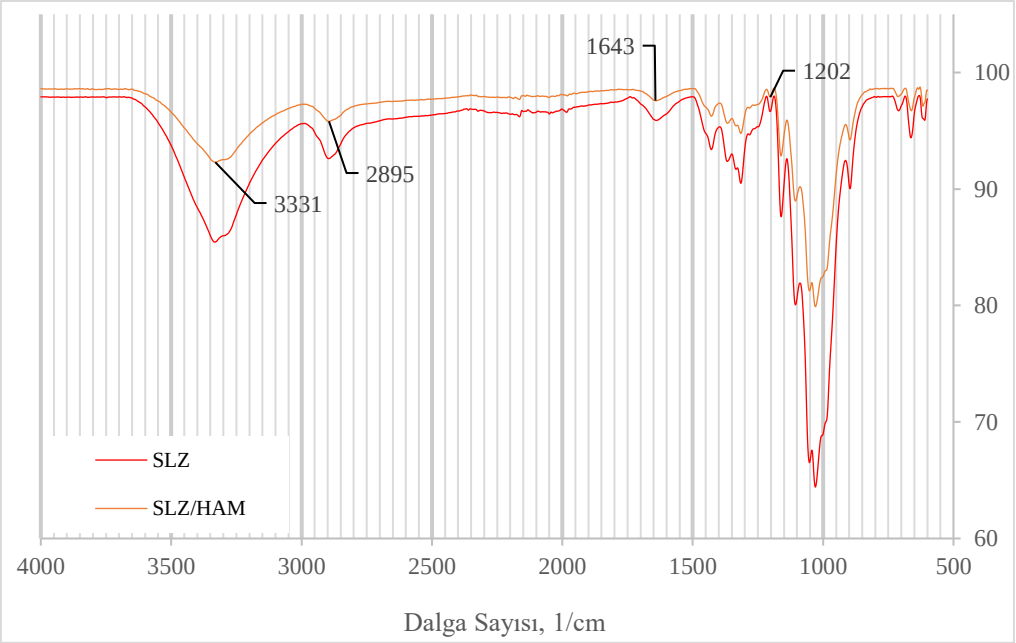
Şekil 5.9. Alkali işlem görmemiş ve SDB-SDH ile hibrit alkali işlem görmüş kağıt numunelerinin TGA eğrileri

5.3.5. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FTIR) Sonuçları

Ham selülozun (SZL/HAM) ve ham selülozdan alkali işlem uygulanmadan elde edilen kağıt numunesinin (SLZ) FTIR sonuçları Şekil 5.10'da gösterilmiştir. Ham selülozun spektrumunda göstermiş olduğu pikler değerlendirmelerde referans olarak kullanılmıştır. Ham selülozun 3331 cm^{-1} dalga sayısında gösterdiği tepe noktası, hidroksil gruplarının O-H germe titreşimi ve hidrojen bağından kaynaklanmaktadır (Seki ve diğ., 2012). 2895 cm^{-1} dalga sayısında görülen tepe noktası selüloz ve hemiselüloz bileşenlerinin içinde bulunan -CH ve $-CH_2$ yapılarından kaynaklanan C-H germe titreşiminden kaynaklanmaktadır (Paiva ve diğ., 2006). 1643 cm^{-1} dalga sayısında görülen tepe noktası hemiselüloz içindeki ester grupları ya da lignin içindeki karboksilik asit bağlarının karbonil grupların C = O germe titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Alawar ve diğ., 2009). 1202 cm^{-1} değerinde elde edilen tepe noktası ise lignin içindeki asetil gruplarının C – O germe titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. (Fiore ve diğ., 2015).

Ham selüloz tabakasında (SLZ/HAM) gözlenmiş olan 3331 cm^{-1} dalga sayısındaki tepe noktası, ham selülozdan yapılmış olan kağıt numunesinden daha düşüktür. Kağıt numunesinde gözlenmiş olan bu artış; selüloz tabakasından kağıt yapımı aşamasında gerçekleştirilen mekanik öğütme nedeniyle, komşu liflerin hidroksil grupları arasında

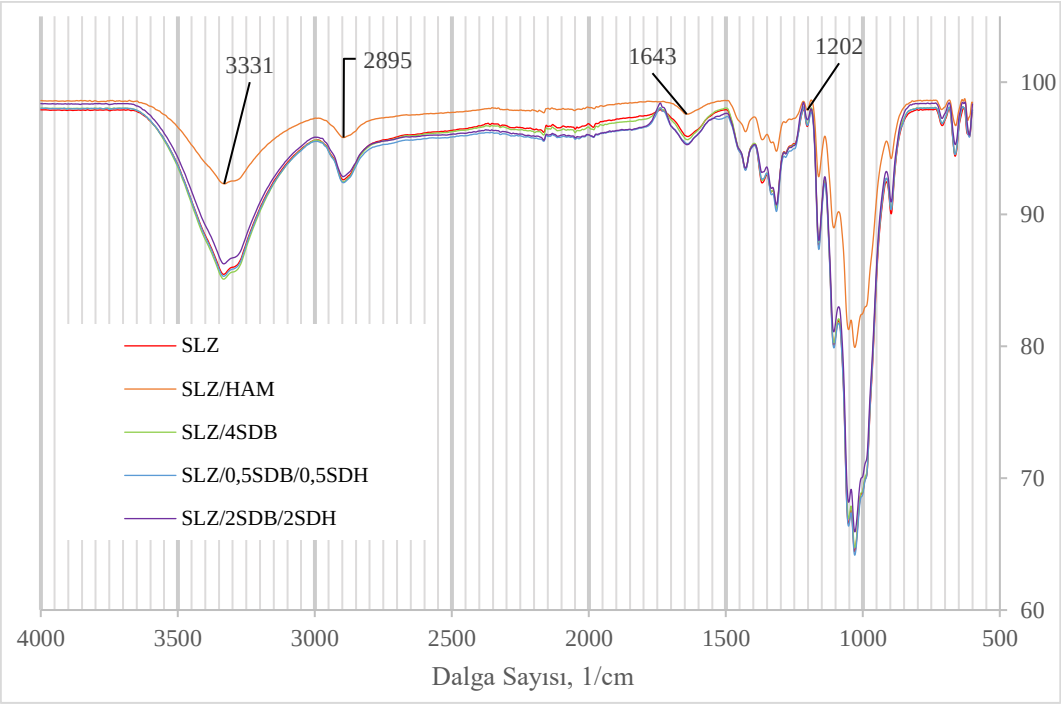
yeni oluşan hidrojen bağlarından kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Selüloz içinde bulunan hemiselüloz ve lignin gibi yapılar, mekanik öğütümün etkisiyle lif çeperlerinin parçalanması sonucunda açığa çıkmıştır. Bu nedenle bu yapılardan kaynaklanan 2895, 1643 ve 1202 cm^{-1} dalga sayısı değerinde gözlemlenen tepe noktalarında artış tespit edilmiştir.



Şekil 5.10. Ham selüloz tabakası (SLZ/HAM) ve alkali işlem görmemiş kağıt numunesinin (SLZ) FTIR sonuçları

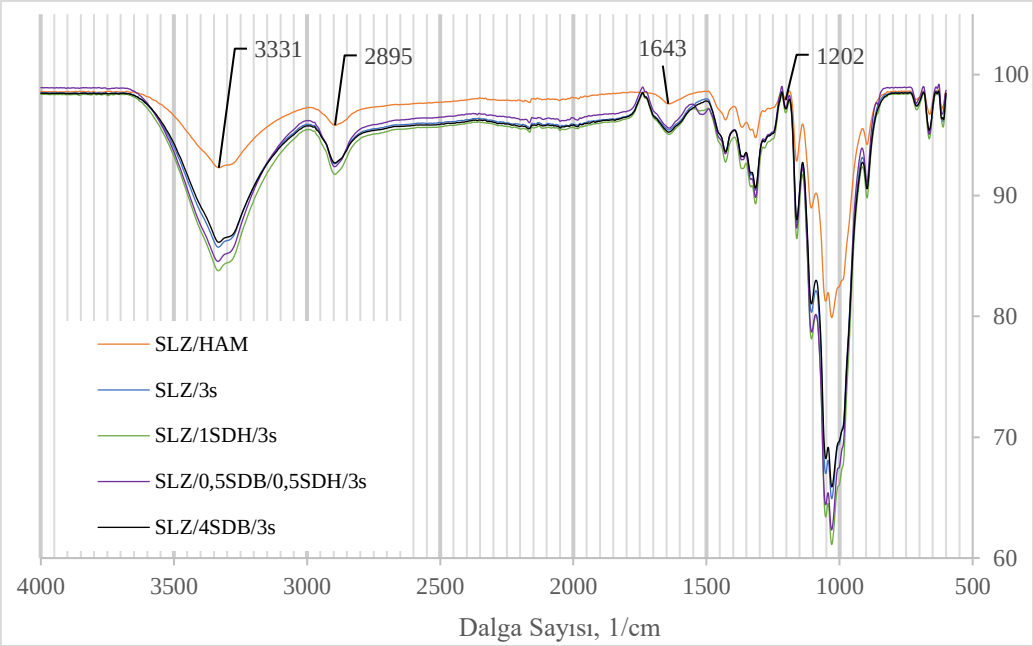
Şekil 5.11'de sırasıyla SLZ/HAM, SLZ, SLZ/4SDB, SLZ/0,5SDB/0,5SDH ve SLZ/2SDB/2SDH kağıt numunelerinin FTIR sonuçları gösterilmiştir. Kağıt numunelerinin FTIR sonuçları kütlece %4 sodyum bikarbonat ile alkali muamele edilen kağıt numunesinin (SLZ/4SDB) 1202 cm^{-1} dalga sayısı değerinde göstermiş olduğu tepe noktası referans kağıt numunesine (SLZ) oranla bir miktar düşüş göstermiştir. Bu durumun kaynağının yapılan alkali işlem sonucunda lif yüzeylerinden lignin temizlenmesi olduğu söylenebilir (Belouadah ve diğ., 2020). Kütlece % 0,5 SDH ve % 0,5 SDB ile hibrit alkali işlem ile muamele edilen kağıt numunesinin (SLZ/0,5SDB/0,5SDH) 3331 cm^{-1} dalga sayısında sergilediği tepe noktası SLZ numunesine oranla daha yüksektir. Alkali işlem sonunda lif yüzeylerinin safsızlıklardan temizlenmesi sonucunda, liflerin kendi aralarında daha fazla hidrojen bağı kurduğunu göstermektedir. SLZ/0,5SDB/0,5SDH numunesinin 1202 cm^{-1} değerinde sergilediği tepe

noktası SLZ numunesine oranla daha düşüktür. Bu durum alkali işlem ile lif yüzeylerinden lignin uzaklaştırıldığını göstermektedir. Kütlece % 2 SDB ve % 2 SDH içeren alkali işlem ile muamele edilen kağıt numunesinin (SLZ/2SDB/2SDH) 3331 cm^{-1} dalga sayısındaki tepe noktası, SLZ/0,5SDB/0,5SDH numunesine oranla daha düşüktür. Bu durum SLZ/2SDB/2SDH numunesinin lifleri arasında hidrojen bağlarının oransal olarak daha az olduğunu göstermektedir. Numunenin 2895 cm^{-1} dalga sayısında görülen tepe noktası ve 1202 cm^{-1} dalga sayısında görülen tepe noktası aynı şekilde daha düşük gözlenmiştir. Bu durum, yapılan alkali işlem sonucunda lif yüzeylerinden hemiselüloz ve lignin bileşenlerinin uzaklaştırılması sonucunda ortaya çıkmıştır.



Şekil 5.11. SLZ, SLZ/HAM, SLZ/4SDB, SLZ/0,5SDB/0,5SDH ve SLZ/2SDB/2SDH kağıt numunelerinin FTIR sonuçları

Şekil 5.12'de sırasıyla SLZ/HAM, SLZ/3s, SLZ/1SDH/3s, SLZ/0,5SDB/0,5SDH/3s ve SLZ/4SDB/3s kağıt numunelerinin FTIR sonuçları gösterilmiştir. Alkali işlem sonrası elde edilmiş en yüksek yaş mukavemet değerine sahip olan SLZ/%1SDH/3s kağıt numunesi, 3331 cm^{-1} dalga sayısında en yüksek tepe noktasına sahiptir. Gözlemlenen yaş mukavemet değerinin lifler arasında kurulmuş hidrojen bağlarından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 5.12. SLZ/HAM, SLZ/3s, SLZ/1SDH/3s, SLZ/0,5SDB/0,5SDH/3s ve SLZ/4SDB/3s kağıt numunelerinin FTIR sonuçları

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada üç farklı alkali kimyasal uygulamasıyla gerçekleştirilen alkali işlem ile laboratuvar ortamında üretilen kağıt numunelerinin ısıl, mekanik ve morfolojik özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla matris yapı olarak kullanılan HW selüloz hamuruna farklı yüzde oranları ile alkali kimyasal beslemeleri gerçekleştirilmiş ve kağıt numuneleri üretilmiştir. Yaşlandırma süresinin etkisinin gözlenmesi için ise alkali işlem uygulaması sonrası numuneler üç saat süre bekletilerek kağıt numunesi üretilmiştir.

Çalışmada martis yapı olarak kullan HW selülozunun karakterizasyonu sonucunda öğütme işlemi ile liflerin ezilmesi ve polimerleşme derecesinin azalması sonucunda; birim uzunluk başına kütle değerinin azalarak, lif boy ve eni doğrultusunda dağıldığı ve bunun sonucunda lif boy ve genişlik değerinin arttığı gözlenmiştir. Öğütüm sonrası ölçülen fine değerinde değişme gözlenmemiştir. Selülozun mevcut fine oranı korunarak saçaklanma işlemi gerçekleştirildi. Kağıt hamuru numunelerine uygulanan 3 saatlik bekletme süresinin pH, iletkenlik ve toplam alkalinite değerlerine etkisinin olmadığı gözlendi. Kağıt hamuru numunelerine uygulanan alkali kimyasalının türünden bağımsız olarak kimyasalın uygulama miktarı arttıkça iletkenlik ve toplam alkalinite değerleri sürekli artış gösterdi. Sodyum bikarbonat ile yapılan alkali işlem sonucunda pH değerleri, uygulanan kimyasalın miktarından bağımsız olarak maksimum 8,3 pH değerine kadar artığı gözlendi. Sodyum bikarbonat ile yapılan alkali işlem uygulamalarında, ortam pH ve iletkenlik değerleri çok fazla değişmeden toplam alkalinite değerinin arttığı gözlendi.

Yapılan çekme testine göre 3 saat süre ile yaşlandırılmış olan numuneler arasında en yüksek yaş kopma dayanımı değeri kütlece %1 sodyum hidroksit ile alkali işleme tabi tutulan kağıt numunesinde elde edildi. Bekletme süresi uygulanmadan elde edilen kağıt örneklerinde en iyi yaş kopma dayanımı kütlece % 0,5 sodyum hidroksit ve % 0,5 sodyum bikarbonat karışımı ile yapılan hibrit alkali işlem sonucunda elde edildi. En yüksek kuru kopma dayanımı ağırlıkça %4 sodyum bikarbonat ile yapılan alkali işlem sonucunda gözlenmiştir. Artan oranlarda sodyum bikarbonat ile gerçekleştirilen alkali işlem sonrasında kuru kopma dayanımı önce sabit kaldı sonra azaldı.

FTIR analizi sonuçları çekme testi sonuçlarını destekler nitelikte olduğu gözlendi ve oluşan hidrojen bağlarının alkali işlem sonucunda giderilen safsızlıklar nedeniyle oluştuğu tespit edildi. Taramalı elektron mikroskobu analizinde ham selülozun morfolojik yapısı ile alkali işlem sonrası elde edilen yapılar kıyaslandı. Kağıt yapma işlemi sırasında selülozun mekanik öğütülmesi nedeniyle elyafta fibrilasyon gözlendi. Alkali işlem ile lif yüzeylerinde pürüzlülüğün arttığı belirlendi. TGA sonuçlarına göre hibrit alkali işlem görmüş numunelerin diğer numunelere oranla daha az nem içermesi, hemiselüloz, lignin ve diğer safsızlıklar gibi hafif malzemelerin selüloz yüzeyinden uzaklaştırıldığı gösterdi.

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde hibrit alkali işlem ile optimum uygulama yüzdesi ve optimum bekletme süresi ile mekanik özelliklerde iyileşme elde edilebildiği söylenebilir.

KAYNAKLAR

Alawar A., Hamed A.M., Al-Kaabi K. (2009). Characterization of Treated Date Palm Tree Fiber as Composite Reinforcement. *Composites: Part B, 40*, 601–606.

Belouadah Z., Toubal L., Bensemra N. B., Atic A. (2021). Characterization of Ligno-cellulosic Fiber Extracted From Atriplex Halimus L. Plant. *International Journal of Biological Macromolecules, 168*, 806-815.

Bozkurt Y., Erdin N. (2011). Odunun Kimyasal Yapısı ve Ultramikroskopik Yapısı. Ağaç Teknolojisi (2. Baskı) (81 – 86). İstanbul: İstanbul Üniversitesi Basım ve Yayınevi Müdürlüğü.

Büyüküstün A. D. (2019). Selülozik Süperabsorbent Üretiminde Mkeanik ve Kimyasal Ön İşlemlerin Etkileri. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 547685.

Chand N., Fahim M. (2008). Natural Fibers and Their Composites. Tribology of Natural Fiber Polymer Composites (1. Baskı) (1 – 55). Londra: CRC Press.

Çoban M. (2017). Farklı Nano Katkıların ve Kabaran Alev Geciktiricili Sistemin Plastikleştirilmiş Poli(laktik asit)'in Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 494759.

Deans M. (2019). Mechanical Performance of Natural Fibersebased Thermosetting Composites. Jawaid M., Thariq M., Saba N., Mechanical and Physical Testing of Biocomposites Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites (1. Baskı) (43 – 60). Duxford: Woodhead Publishing.

EkaPutra A. E., Renreng I., Arsyad H., Bakri B. (2020). Investigating The Effects of Liquid-plasma Treatment on Tensile Strength of Coir Fibers and Interfacial Fiber-matrix Adhesion of Composites. *Composites Part B: Engineering, 183*.

Erdönmez İ. (2010). Kanola (Brassica Napus L.) Saplarından Modifiye Kraft Yöntemi İle Kağıt Hamuru ve Kağıt Üretimi Üzerine Bir Araştırma. Yüksek Lisans Tezi, Düzce Üniversitesi, Bilimleri Enstitüsü, Düzce, 309218.

Eroğlu H., Usta M. (2004). Kağıt ve Kağıtçıığın Tarihçesi. Kağıt ve Karton Üretim Teknolojisi (1. Baskı). Trabzon: Esen Ofset Matbaacılık.

Fiore V., Scalici T., Nicoletti F., Vitale G., Prestipino M., Valenza A. (2016). A New Eco-friendly Chemical Treatment of Natural Fibres: Effect of Sodium Bicarbonate On Properties Of Sisal Fibre And Its Epoxy Composites. *Composites Part B: Engineering, 85*, 150-160.

International Organization for Standardization. (2006). Water-absorption Time and Water Absorption Capacity Basket Immersion Test Method (ISO 12625-8). Geneva.

Kathirselvam M., Kumaravel A., Arthanarieswaran V. P., Saravanakumar S. S. (2019). Characterization of Cellulose Fibers in Thespesia Populnea Barks: Influence of Alkali Treatment. *Carbohydrate polymers, 217*, 178-189.

Keşmer C. (2013). İthal Temizlik Kağıdı Hamurlarının Fiziksel ve Mekanik Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi. Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bartın, 357080.

Keşmer C. (2020). Değişik Doğal Boyar Maddelerle Renklendirilmiş Kağıtlarda Renk Stabilitesinin Belirlenmesi. Doktora Tezi, Bartın Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Bartın, 652773.

Khalili P., Tshai K. Y., Kong I. (2018). Comparative Thermal and Physical Investigation of Chemically Treated and Untreated Oil Palm EFB Fiber. *Materials Today: Proceedings, 5*(1), 3185-3192.

Özdemir A. (2014). Linter Selülozunun Ağartılması ve Temizlik Kağıdı Üretiminde Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, 374619.

Özdemir M. (2016). Stiren-akrilat-katyonik Monomer Temelli Terpolimerlerin Sentezi ve Kağıt Yüzey Tutkallama Malzemesi Olarak Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 436217.

Paiva M.C., Ammar I., Campos A.R. Cheikh R.B., Cunha A.M. (2007). Alfa Fibres: Mechanical, Morphological and Interfacial Characterization. *Composites Science and Technology, 67*(6), 1132-1138.

Poyraz B. (2020). Türkiye Kağıt Sektörünün Dışa Bağımlılığı ve Hammadde Tedarikinin Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, İstanbul, 611088.

Rowell R., Pettersen, R., Tshabalala. A. (2021). Cell Wall Chemistry. Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites (2. Baskı) (77 – 97). Londra: CRC Press.

Santos J., Oliveira L., Vieira L., Mano V., Freire R., Panzera T. (2019). Eco-friendly Sodium Bicarbonate Treatment and Its Effect On Epoxy and Polyester Coir Fibre Composites. *Construction and Building Materials, 211*, 427-436.

Sathyamoorthy G., Vijay R., Singaravelu D. L. (2021). Development and Characterization of Alkali-treated and Untreated Dactyloctenium Aegyptium Fibers Based Epoxy Composites. *Materials Today: Proceedings, 39*, 1215-1220.

Seki Y., Sarikanat M., Sever K., Durmuşkahya C. (2013). Extraction and Properties of Ferula Communis (chakshir) Fibers as Novel Reinforcement For Composites Materials. *Composites Part B: Engineering, 44*(1), 517-523.

Senthamaraikannan P., Kathiresan M. (2018). Characterization of Raw and Alkali Treated New Natural Cellulosic Fiber From Coccinia Grandis.L. *Carbohydrate Polymers, 186*, 332-343.

Shanmugasundaram N., Rajendran I., Ramkumar T. (2018). Characterization of Untreated and Alkali Treated New Cellulosic Fiber From an Areca Palm Leaf Stalk as Potential Reinforcement in Polymer Composites. *Carbohydrate Polymers, 195*, 566-575.

TSE. (1998). Su Kalitesi-Alkalinik Tayini Bölüm 1: Toplam ve Bileşik Alkalanitenin Tayini (TS 3790 EN ISO 9963-1). Ankara.

URL-1:https://www.valmet.com/pulp/mechanical-pulping/screening-and-cleaning/optiscreen-profs/, (Ziyaret Tarihi: 25 Nisan 2021).

URL-2:https://www.valmet.com/media/image-gallery/businesses/tissue-machines/, (Ziyaret Tarihi: 25 Nisan 2021).

Vijay R., Singaravelu D. L., Vinodb A., Sanjay M.R., Siengchin S., Jawaid M., Khan A., Parameswaranpillai J. (2019). Characterization of Raw and Alkali Treated New Natural Cellulosic Fibers From Tridax Procumbens. *International Journal of Biological Macromolecules, 125*, 99-108.

Wågberg L. B. (2009). On the Mechanisms behind the Action of Dry Strength and Dry Strength Agents. Ek M., Gellerstedt G., Henriksson G., Pulp and Paper Chemistry and Technology (4. Baskı) (169 – 185). Almanya: Hubert & Co. GmbH & Co. KG.

Wågberg L., Andreasson B. (2009). On the Mechanisms Behind the Action of Wet Strength and Wet Strength Agents. Ek M., Gellerstedt G., Henriksson G., Pulp and Paper Chemistry and Technology (4. Baskı) (185 – 209). Almanya: Hubert & Co. GmbH & Co. KG.

Weiner R., Matthews R. (2003). Measurement of Water Quality. Environmental Engineering (4 Baskı) (81 – 106). Butterworth-Heinemann.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Uğurdan, İ., Aytaç A. (2021). Farklı Alkali İşlemin Temizlik Kağıdı Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi, *13th. Ejoms International Congress On Mathematics, Engineering & Natural Scienes*, Kapadokya, Türkiye, 26 – 27 Ekim 2021.

ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2008 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünden, Kimya Mühendisi olarak 2013 yılında mezun oldu. 2014 yılından bu yana Hayat Kimya A.Ş. firmasında üretim mühendisi olarak çalışmaktadır. 2019-2022 yılları arasında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda başladığı Tezli Yüksek Lisans eğitimini tamamlamıştır.