

T.C.  
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PLASTİKLEŞTİRİLMİŞ KAĞIDIN KUŞELENMESİ

ALPER ERTÜRK

DANIŞMAN  
PROF. DR. CELİL ATİK

ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

İSTANBUL-2019



T.C.  
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

PLASTİKLEŞTİRİLMİŞ KAĞIDIN KUŞELENMESİ

ALPER ERTÜRK

DANIŞMAN

PROF. DR. CELİL ATİK

ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

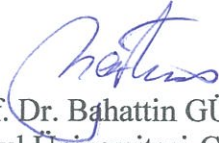
İSTANBUL-2019

Bu çalışma, 17.06.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Orman Endüstri Mühendisliğı Anabilim Dalı, Orman Endüstri Mühendisliğı Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

**Tez Jürisi**



Prof. Dr. Celil ATIK(Danışman)  
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa  
Orman Fakültesi



Prof. Dr. Bahattin GÜRBOY  
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa  
Orman Fakültesi



Doç. Dr. Sinan SÖNMEZ  
Marmara Üniversitesi  
Uygulamalı Bilimler Yüksek Okulu



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa’nın aboneliği olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

## **ÖNSÖZ**

“Plastikleştirilmiş Kâğıdın Kuşelenmesi” adlı bu çalışma İ.Ü.-Cerrahpaşa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur. Çalışma İ.Ü.-Cerrahpaşa Orman Fakültesi, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalı Laboratuvarları’nda gerçekleştirilmiştir.

Beni bu konuda çalışmaya yönlendiren ve çalışmamın her aşamasında desteğinin sunan Danışman Hocam Sayın Prof. Dr. Celil ATİK’e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Görüş ve tecrübelerinden yararlandığım hocalarım Dr. Öğr. Üyesi Öznur ÖZDEN ve Dr. Öğr. Üyesi Ahsen Ezel BİLDİK DAL’a teşekkür ederim.

Çalışmanın en zor anlarında bile yanımda olan sevgili eşim Ecem YAZICI ERTÜRK’e her şey için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

**MAYIS 2019**

**Alper ERTÜRK**

# İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ .....	vii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ .....	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY .....	xi
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. GENEL KISIMLAR .....</b>	<b>2</b>
<b>2.1. SELÜLOZ .....</b>	<b>2</b>
2.1.1. Selülozun Yapısı .....	2
<b>2.2. SELÜLOZ ÇÖZÜCÜ KİMYASAL MADDELER.....</b>	<b>3</b>
2.2.1. Alkali Çözücüler .....	3
2.2.2. Selülozun Çözünmesi .....	4
<b>2.3. KÂĞIT .....</b>	<b>6</b>
<b>2.4. PLASTİKLEŞTİRİLMİŞ KÂĞIT .....</b>	<b>6</b>
2.4.1. Karma Malzemeler .....	6
2.4.1.1. <i>Tümü Selüloz Kompozitler (ACC)</i> .....	7
<b>2.5. KÂĞIT YÜZEY KAPLAMA MATERYALLERİ .....</b>	<b>7</b>
<b>3. MALZEME VE YÖNTEM.....</b>	<b>9</b>
<b>3.1. MALZEME .....</b>	<b>9</b>
3.1.1. Kâğıtlar .....	9
3.1.2. Selüloz.....	9
3.1.3. Kimyasal maddeler .....	10
3.1.4. Selülozun hamurlaştırılması.....	10
3.1.5. Kâğıt Hamurunun Dövülmesi .....	11
3.1.6. Drenaj Özelliklerinin Belirlenmesi .....	12
3.1.7. Elde Kâğıt Yapımı.....	13
3.1.8. Kâğıtların kaplanması .....	13
3.1.8.1. <i>Kaplama malzemesinin içeriği ve hazırlanması</i> .....	13
3.1.8.2. <i>Kaplama işlemi</i> .....	14
<b>3.2. KİMYASAL TESTLER.....</b>	<b>15</b>
3.2.1. Kâğıdın Kül Oranını Belirleme.....	15

3.2.2. FT-IR Analizi.....	15
<b>3.3. KÂĞITLARIN TEMEL ÖZELLİKLERİNİN TAYİNİ.....</b>	<b>17</b>
3.3.1. Kâğıt Testlerine Uygun Ortam Kondisyonlama Şartları .....	17
3.3.2. Kâğıt Gramajı Belirleme .....	17
3.3.3. Kâğıt Rutubet Miktarı Belirleme.....	17
3.3.4. Kâğıt Kalınlığının Belirlenmesi.....	18
3.3.5. Kâğıt Yoğunluğunun Belirlenmesi .....	18
<b>3.4. KÂĞITLARIN FİZİKSEL DİRENÇ ÖZELLİKLERİNİN TAYİNİ.....</b>	<b>18</b>
3.4.1. Kâğıdın Çekme Direncinin Belirlenmesi.....	18
3.4.2. Kâğıdın Patlama Direncinin Belirlenmesi.....	20
3.4.3. Kısa Mesafe Sıkıştırma Testi.....	20
3.4.4. Termo Mekanik Analiz (TMA) .....	20
<b>3.5. OPTİK ÖZELLİKLERİN BELİRLENMESİ.....</b>	<b>23</b>
<b>3.6. KİMYASAL MODİFİKASYON YÖNTEMLERİ.....</b>	<b>24</b>
3.6.1. Sodyum Hidroksit Ve Üre İle Modifikasyon İşlemi .....	24
3.6.1.1. Doğrudan Hazır Temin Edilen Kâğıtları Modifikasyon İşlemi .....	24
3.6.1.2. Kâğıt Hamuru Modifikasyon İşlemi .....	25
3.6.2. Sodyum Hidroksit İle Modifikasyon İşlemi .....	25
<b>4. BULGULAR.....</b>	<b>27</b>
4.1. Fiziksel testlerin sonuçları .....	27
4.1.1. Üretilen Ve Kimyasal Modifikasyon Uygulanan Kâğıtların Temel Özellikleri	27
4.1.2. Laboratuvar Kâğıtlarının Fiziksel Direnç Testleri Sonuçları.....	28
4.1.2.1. Kâğıtların Çekme Direnci Nitelikleri .....	28
4.1.2.2. Kâğıtların Kopma Boyu ve Uzama Nitelikleri .....	29
4.1.2.3. Kâğıtların Elastikiyet Modülü Nitelikleri .....	29
4.1.2.4. Kâğıtların Patlama Direnci Nitelikleri .....	30
4.1.2.5. Kâğıtların Kısa Mesafe Sıkıştırma Direnç Nitelikleri .....	31
4.1.3. Termo Mekanik Analiz Testleri.....	32
<b>4.2. LABORATUVAR KÂĞITLARININ OPTİK TEST SONUÇLARI .....</b>	<b>36</b>
4.2.1. Laboratuvar Kâğıtlarının Optik Testlerinin Sonuçları.....	36
4.2.2. Kaplamada Kullanılan Kaolinin Optik Testlerinin Sonuçları.....	38
<b>4.3. LABORATUVAR KÂĞITLARININ KİMYASAL ÖZELLİKLERİ .....</b>	<b>39</b>
4.3.1. Kül Oranı .....	39
<b>4.4. LABORATUVAR KÂĞITLARININ YAPISAL ÖZELLİKLERİ .....</b>	<b>39</b>
4.4.1. FTIR .....	39
4.4.2. Kâğıtların Kristalite Değerleri.....	41

<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....</b>	<b>42</b>
<b>5.1. TARTIŞMA.....</b>	<b>42</b>
<b>5.2. SONUÇ .....</b>	<b>60</b>
<b>6. KAYNAKLAR .....</b>	<b>62</b>
<b>7. ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>64</b>





## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Selüloz polimerinin formülü.....	2
Şekil 2.2 Selülozun NaOH + Üre çözeltisinde -10 °C sıcaklıkta çözünmesi: a) Çözeltiye daldırılmış selüloz, b) Şişmiş selüloz, c) Çözünmüş selüloz. (Cai ve Zhang, 2005)	5
Şekil 3.1 Laboratuvar tipi disintegratör .....	11
Şekil 3.2 PFI laboratuvar tipi kâğıt hamuru dövme makinesi .....	11
Şekil 3.3 Schopper-Riegler cihazı.....	12
Şekil 3.4 Rapid-Köthen kâğıt makinesinin kurutma bölümü .....	13
Şekil 3.5 Control-K Coater kaplama makinesi .....	14
Şekil 3.6 Perkin Elmer Precisely Spectrum 100 FTIR cihazı.....	16
Şekil 3.7 Zwick/Roell 2,5 kN test cihazı .....	19
Şekil 3.8 Shimadzu TMA 60 .....	21
Şekil 3.9 Termo mekanik analiz cihazı yazılımı ara yüzü .....	22
Şekil 3.10 Elrepho 3300 spektrofotometre cihazı.....	23
Şekil 3.11 Numune tutma çemberi.....	24
Şekil 4.1 Dövülmemiş kâğıtların termal boyut değişimi .....	32
Şekil 4.2 NaOH + Üre ile muamele edilmiş kâğıtların termal boyut değişimi.....	32
Şekil 4.3 NaOH ile muamele edilmiş kâğıtların termal boyut değişimi .....	33
Şekil 4.4 Dövülmüş kâğıtların termal boyut değişimi .....	33
Şekil 4.5 Dövülmemiş ve kaplanmış kâğıtların termal boyut değişimi .....	34
Şekil 4.6 NaOH + Üre ile muamele edilmiş ve kaplanmış kâğıtların termal boyut değişimi .....	34
Şekil 4.7 NaOH ile muamele edilmiş ve kaplanmış kâğıtların termal boyut değişimi...	35
Şekil 4.8 Dövülmüş ve kaplanmış kâğıtların termal boyut değişimi .....	35
Şekil 4.9 Dövülmemiş kâğıtlar .....	39
Şekil 4.10 NaOH + Üre ile muamele edilmiş kâğıtlar .....	40
Şekil 4.11 NaOH ile muamele edilmiş kâğıtlar .....	40
Şekil 4.12 Dövülmüş kâğıtlar .....	41
Şekil 5.1 Formasyonu bozuk ve düzgün elde edilebilmiş kâğıtlar .....	43
Şekil 5.2 Kâğıt gramajları .....	44
Şekil 5.3 Kaplama gramajları .....	45
Şekil 5.4 Kâğıt kalınlıkları .....	46

<b>Şekil 5.5</b> Kaplama kalınlıkları .....	47
<b>Şekil 5.6</b> Kâğıtların çekme indislerindeki değişimler.....	48
<b>Şekil 5.7</b> Kâğıtların uzama oranlarındaki değişimler .....	48
<b>Şekil 5.8</b> Kâğıtların patlama direncindeki değişimler.....	49
<b>Şekil 5.9</b> Kâğıtların kısa mesafe sıkıştırma direnç değerlerindeki değişimler.....	50
<b>Şekil 5.10</b> Kâğıtların CIE beyazlık değerleri.....	51
<b>Şekil 5.11</b> Kâğıtların opaklık değerleri.....	52
<b>Şekil 5.12</b> Kâğıtların ISO parlaklık değerleri .....	53
<b>Şekil 5.13</b> Kaplanmamış kâğıtların karşılaştırmalı TMA verileri; yukarıdan aşağıya doğru sırasıyla dövülmemiş, dövülmüş, yalnızca NaOH ve NaOH + Üre çözeltisi ile kimyasal işlem yapılmış kâğıtlar.....	54
<b>Şekil 5.14</b> Dövülmemiş kâğıtların kaplanmamış ve kaplanmış hallerinin TMA özellikleri .....	55
<b>Şekil 5.15</b> NaOH + Üre ile muamele edilmiş kâğıtların kaplanmamış ve kaplanmış hallerinin TMA özellikleri .....	56
<b>Şekil 5.16</b> Sadece NaOH ile muamele edilmiş kâğıtların kaplanmamış ve kaplanmış hallerinin TMA özellikleri .....	56
<b>Şekil 5.17</b> Dövülmemiş kâğıtların kaplanmamış ve kaplanmış hallerinin TMA özellikleri .....	57
<b>Şekil 5.18</b> Kaplanmamış kâğıtların FTIR verileri .....	58
<b>Şekil 5.19</b> FTIR spektrumunda yapısal değişikliklerin gözlemlendiği noktalar.....	58
<b>Şekil 5.20</b> Toplam kristalite indislerinin karşılaştırılması .....	59

## TABLO LİSTESİ

<b>Tablo 4.1</b> Kaplanmamış kâğıtların temel özellikleri .....	27
<b>Tablo 4.2</b> Kaplanmış kâğıtların temel nitelikleri.....	27
<b>Tablo 4.3</b> Kaplanmamış kâğıtların çekme direnci ve çekme indisi değerleri .....	28
<b>Tablo 4.4</b> Kaplanmış kâğıtların çekme direnci ve çekme indisi değerleri .....	28
<b>Tablo 4.5</b> Kaplanmamış kâğıtların kopma boyu ve uzama oranı değerleri.....	29
<b>Tablo 4.6</b> Kaplanmış kâğıtların kopma boyu ve uzama oranı değerleri.....	29
<b>Tablo 4.7</b> Kaplanmamış kâğıtların elastikiyet modülü değerleri .....	30
<b>Tablo 4.8</b> Kaplanmış kâğıtların elastikiyet modülü değerleri .....	30
<b>Tablo 4.9</b> Kaplanmamış kâğıtların patlama direnci ve patlama indisi değerleri.....	31
<b>Tablo 4.10</b> Kaplanmış kâğıtların patlama direnci ve patlama indisi değerleri.....	31
<b>Tablo 4.11</b> Kısa mesafe sıkıştırma değerleri .....	31
<b>Tablo 4.12</b> Kaplanmamış kâğıtların optik niteliklerinin değerleri .....	36
<b>Tablo 4.13</b> Kaplanmamış kâğıtların optik niteliklerinin değerleri .....	36
<b>Tablo 4.14</b> Kaplanmış kâğıtların optik niteliklerinin değerleri .....	37
<b>Tablo 4.15</b> Kaplanmış kâğıtların optik niteliklerinin değerleri .....	37
<b>Tablo 4.16</b> Kaplama pigmentinin optik özellikleri .....	38
<b>Tablo 4.17</b> Kâğıtların kristalite değerleri .....	41

## SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
°C	: Santigrat Derece
%	: Yüzde Oran
µm	: Mikro metre
dk.	: Dakika
g	: Gram
kPa	: Kilo Pascal
l	: Litre
m	: Metre
s	: Saniye
pH	: Potansiyel hidrojen İyonu

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
ATR	: Zayıflatılmış toplam yansıma
EN	: Avrupa Standardı
FTIR	: Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
IR	: Kızılötesi
ISO	: Uluslararası Standartlar Örgütü
Min.	: En düşük
NaOH	: Sodyum Hidroksit
PD	: Polimerizasyon Derecesi
SR°	: Schopper-Riegler Serbestlik Derecesi
SS	: Standart Sapma
TAPPI	: Teknik Kâğıt ve Kâğıt Hamuru Endüstrisi Birliği
TMA	: Termo Mekanik Analiz
TS	: Türk Standardı

## **ÖZET**

### **YÜKSEK LİSANS TEZİ**

#### **PLASTİKLEŞTİRİLMİŞ KAĞIDIN KUŞELENMESİ**

**Alper ERTÜRK**

**İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa**

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü**

**Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman : Prof. Dr. Celil ATİK**

#### **PLASTİKLEŞTİRİLMİŞ KÂĞIDIN KUŞELENMESİ**

Kâğıdın plastikleştirilmesi, belirli kimyasal maddeler ve işlemler aracılığı ile, kâğıdın mevcut yapısının kısmen değiştirilmesi işlemi sonucu, plastik malzemelere özgü fiziksel ve mekanik özelliklere sahip hale getirilmesidir.

Yapısal değişiklik kısmi gerçekleştirildiği ve ürünü oluşturan kısımlar farklı nitelikte ancak tamamı aynı malzemedен oluştuğu için bu ürüne “Tümü Selüloz Kompozit” malzeme denmektedir.

Bu çalışmada, alkali çözeltiler yardımı ile selülozun kimyasal modifikasyonu yoluyla plastikleştirilmiş kâğıdın elde edilme yöntemleri denenmiş ve elde edilen plastikleştirilmiş kâğıtların, kimyasal işlem görmüş bir kâğıt gibi kaplama (kuşeleme)

işlemine uygunluğu araştırılmış; plastikleştirme ve kaplama işlemlerinin kağıtlar üzerindeki etkilerinin elde edilen test sonuçlarının kıyaslanması yoluyla ortaya konması hedeflenmiştir.

Araştırmada selüloz kaynağı olarak ağartılmış, uzun lifli kraft selülozu kullanılmıştır. Kaplama pigmenti olarak kaolin ile kalsiyum karbonat, tutunum maddesi olarak da lateks tercih edilmiştir. Kimyasal işlemler için NaOH ve ürenin sulu çözeltileri kullanılmıştır.

Bu işlemlerin kâğıt özellikleri üzerindeki etkilerinin belirlenmesi için fiziksel, kimyasal ve optik testler uygulanmıştır.

Düzenli formasyona sahip kâğıtların elde edilebilmesi için kimyasal modifikasyon ve sonrasında gerçekleştirilen kâğıt safihası oluşturma sürecinin uygulanabilir yolları denenmiş, görece uygun olduğuna karar verilen yöntemin olumlu, olumsuz ve geliştirilmesi gereken yönleri tespit edilmiştir.

Kimyasal modifikasyon işlemlerinin, elde edilen kâğıtların fiziksel direnç özellikleri üzerinde öngörülenden az olumlu etki yaptığı tespit edilmiş, bunun muhtemel sebebi ve geliştirilmesi gereken yönü belirtilmiştir.

Kimyasal işlem gören kâğıtların işlem görmemiş olanlar gibi kaplamaya uygun olduğu, kaplama işlemi sonrasında benzer ve olumlu değişimler olduğu tespit edilmiştir.

## **SUMMARY**

### **M.Sc. THESIS**

#### **PLASTICIZATION PAPER COATING**

**Alper ERTÜRK**

**Istanbul University-Cerrahpasa**

**Institute of Graduate Studies**

**Department of Forest Industry Engineering**

**Supervisor : Prof. Dr. Celil ATİK**

The plasticization of the paper is to make paper (papermaking fibers) has physical and mechanical properties specific to the plastic materials. It is result from the partial modification (partial dissolving) of the current structure of the fibers, through certain chemicals and processes.

This new product is called as “All-Cellulose Composite” because of the structural modification is made partially and the parts that make up the product are of different quality but all of the same material (monocomponent composite).

In this study, the methods for obtaining the plasticized paper by chemical modification of cellulose by alkaline solutions were tried. Furthermore, the suitability of the obtained plasticized papers for the coating process were investigated; Determination of the effects

of plasticization and coating processes on papers are aimed by comparing the obtained test results.

In the research, the bleached softwood kraft cellulose was used as the paper raw material. Kaolin and calcium carbonate were used as the coating pigment and latex as the adhering agent. NaOH and urea aqueous solutions were used for chemical processing.

Physical, chemical and optical properties were determined in order to determine the effects of the chemical modification.

In order to obtain properly formed paper sheets, different ways of chemical applications and sheet forming processes have been tried, positive, negative and necessary aspects of the method which are decided to be relatively appropriate have been determined.

Chemical modification processes have been detected to have a less favourable effect on the physical resistance properties of the papers obtained, the possible reason for this and the parts to be developed have been stated.

It has been determined that chemically treated paper is suitable for coating as untreated paper and similar, positive changes occurred after coating process



## 1. GİRİŞ

Son dönemde artan çevresel kaygılar nedeni ile öne çıkan "biyolojik olarak bozunabilirlik" ve "düşük karbon dioksit salınımı" gibi özellikler üretimde materyallerin aranan özelliklerinden olmuştur. Bu nedenle "çevre dostu" materyallerin geliştirilmesinde doğal ve doğada yaygın bulunan maddelerin kullanımı uzun zamandır gündemdedir. Karma (kompozit) malzemeler sağlam, hafif ve geniş bir kullanım alanına sahip olan, birbirine karışmayan iki ya da daha fazla katı malzemenin bileşimiyle oluşan ve kendini oluşturan maddelerin özelliklerinden daha üstün özelliklere sahip olan malzemelerdir. Bunlar havacılıktan, ulaşıma, spor araçlarından, otomotive pek çok farklı alanda kullanılabilir. Biyokompozit malzemeler çevre dostu olması ve sürdürülebilirlik açısından dikkat çekmektedir. Bu bağlamda, selüloz gibi doğada bol bulunan bir materyalden üretilen tamamı selülozdan oluşan karma malzemeler, matris ve takviye kısmı selülozdan oluşan tek polimerli bir karma malzeme çeşidi olup, mevcut çevre endişelerine çözüm bulmak amacı ile geliştirilmiştir.

Selüloz, beta 1,4 tarzında bağlı anhidro gluko piranoz birimlerinin oluşturduğu lineer bir polimerdir. Selüloz en bol biokütle kaynağıdır ve mükemmel mekanik özelliklere sahiptir. Onbeş yıl önce, "All cellulose composites" (Tümü selüloz olan kompozitler) terimi, Nishino ve arkadaşları tarafından tanıtılmıştır (Nishino ve diğ., 2004). Tümü selüloz kompozit malzemeler selüloz lifleri veya partikülleri ile takviye edilmiş bir selüloz matrisinden oluşur. Kâğıda yeni bir vizyon kazandıran bu malzemeler, geleneksel biyolojik esaslı karma malzemelerle karşılaştırıldığında üstün mekanik özellikleri (çekme ve darbe mukavemeti, elastikiyet modülü) ve biyolojik olarak parçalanabilirliği birleştirir. Bu yöntemle üretilen kompozit malzemelerin, kâğıtların belirli özelliklerini arttırmada hali hazırda kullanılan kaplama işlemine uygun olup olmadığının araştırılması da önem arz etmektedir.

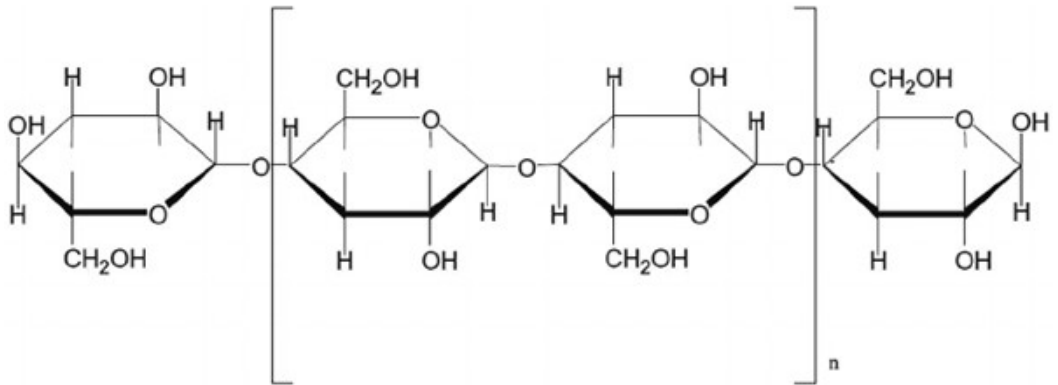
## 2. GENEL KISIMLAR

### 2.1. SELÜLOZ

Selüloz dünyada en büyük miktarda sentezlenen doğal polimerdir. Bitki hücrelerinin kalınlaşan hücre çeperlerinde bulunur. Kâğıt, karton, rejenere selüloz lifi ve filmleri üretmek için kullanılan en büyük hammadde kaynağıdır (Klemm ve diğ., 2005).

#### 2.1.1. Selülozun Yapısı

Selüloz, birçok monosakarit biriminden oluşan doğrusal bir polisakarittir. Selüloz zincirindeki yinelenen birime anhidroglükoz birimi adı verilir. İki anhidroglükoz ünitesi, bir  $\beta$ -1,4-glikozidik bağ ile birbirine bağlandığında, selobioz adı verilen polimer zincir yapısının tekrar birimini oluşturur. Molekül başına tekrar eden birimlerin sayısına polimerizasyon derecesi (PD) adı verilir. Doğal selülozun PD'si 14.000'e ulaşabilir, ancak PD, selülozu daha kullanılabilir hale getirmek amaçlı mekanik ve kimyasal işlemler nedeniyle azalır (Hon, 1996).



Şekil 2.1 Selüloz polimerinin formülü

## 2.2. SELÜLOZ ÇÖZÜCÜ KİMYASAL MADDELER

Selülozun çözünmesi, birçok çözücü çeşidi kullanılarak incelenmiştir. Bu araştırmaların 3 temel amacı bulunmaktadır. Daha az bozunma ile daha iyi ve daha etkili çözünme sağlamak; daha az zararlı olan kimyasal maddeleri kullanmak ve de ekonomik açıdan uygun kimyasal maddelerin kullanıldığı yöntemler belirlemek. Bu sebeplerden dolayı son yıllarda yeni organik ve alkali çözücülerin kullanımı önemli ölçüde artmıştır.

### 2.2.1. Alkali Çözücüler

Sodyum hidroksitin sulu çözeltileri, düşük maliyetleri sebebiyle araştırmacılarca ilgi odağı olan selüloz çözücüleridir (Egal ve diğ., 2008). Selüloz, görece dar bir NaOH konsantrasyon (% 7 ila% 10) ve sıcaklık (-4 ° C ila -8 °C) aralığında çözünebilmektedir (Egal ve diğ., 2008). Birçok çalışma çözünme işlemini ve bu tür çözeltilerden selülozik materyaller oluşturmak için kullanılan yöntemleri konu edinmiştir (Egal ve diğ., 2007) (Isogai ve Atalla, 1998). Selüloz/NaOH/su karışımlarında selüloz ve NaOH arasındaki etkileşimler ve bu çözücü içindeki selüloz çözünme sınırı bildirilmiştir (Egal ve diğ., 2007). Literatüre göre, üre, tıyoüre veya çinko oksidin eklenmesi selüloz çözünmesine yardımcı olmaktadır (Zhou ve Zhang, 2000) (Zheng ve diğ., 2002) (Zhou ve diğ., 2002) (Cai ve diğ., 2004).

Ürenin, NaOH veya selüloz ile doğrudan etkileşime girmediği, dolaylı olarak etki ettiği tespit edilmiştir. Üre, çözeltide bulunan serbest suyu tutar, selüloz zincirlerinin hidrojen bağı oluşumu ile etkileşmesini ve birleşmesini önlemektedir. Tıyoüre'nin rolünün üreninkine benzer olması beklenmektedir (Egal ve diğ., 2008).

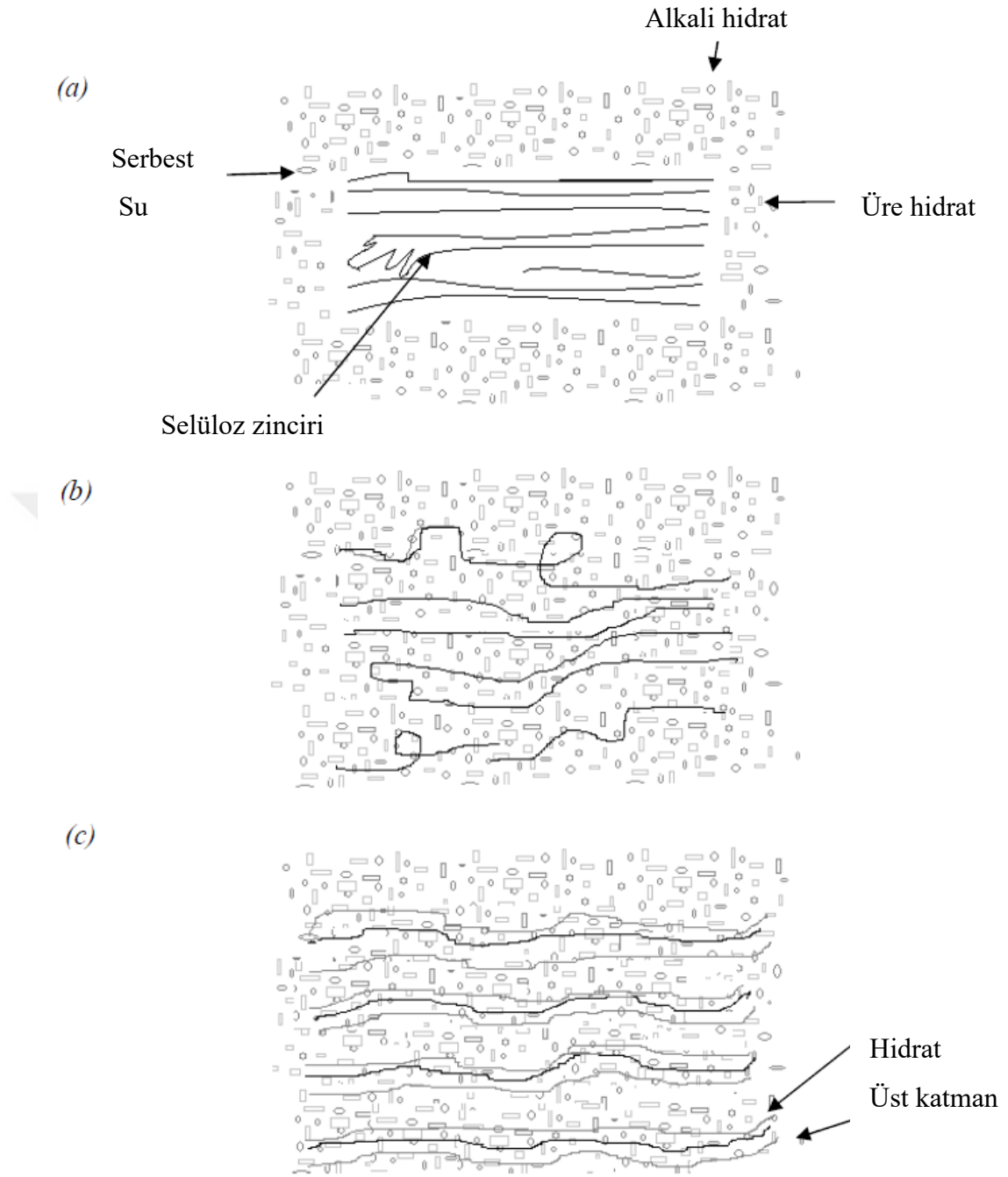
Son yıllarda, bir NaOH/üre çözeltisindeki selüloz çözünmesini ve sonuçta ortaya çıkan malzemelerin potansiyel uygulamalarını araştırılmış ve bu araştırmalar sonucunda bazı NaOH/üre ve NaOH/tıyoüre karışımlarının selüloz için etkili çözücüler olduğu belirlenmiştir (Zhang ve diğ., 2001) (Zhang ve diğ., 2002) (Zhou ve diğ., 2006). Bu araştırmalarda önerilen bileşimler % 6 NaOH /% 4 üre, % 7 NaOH /% 12 üre ve% 6 NaOH /% 5 tıyoüredir. Ayrıca bu bilgiler doğrultusunda yeni kompozitlerin elde edilmesi konusu da araştırılmıştır (Qi ve diğ., 2009).

Selüloz, önceden soğutulmuş NaOH / üre çözeltisine daldırıldığında, NaOH hidratlar, üre hidratlar, serbest su ve selüloz zincirleri, çözültide özel bir kompleks oluştururlar. NaOH, üre hidratlar ve serbest su selüloz içerisine nüfuz eder ve selüloz moleküllerinin kendi içindeki ve birbirleri arasındaki hidrojen bağlarını kopartmaya başlar. Üre hidratların işlevi, çözücü kimyasal maddelerin molekülleriyle etkileşime girmek ve selüloz moleküllerinin yeniden birleşmesini önlemektir. Böylece selülozun moleküler çözünmesine yardımcı olmuş olur. NaOH, üre hidratlar ve serbest su, bir kaplama gibi selüloz zincirlerini çevreler ve selüloz molekül zincirlerinin saydam bir çözelti oluşturacak şekilde sulu çözelti içinde dağılmasını sağlar (Cai ve Zhang, 2005).

### 2.2.2. Selülozun Çözünmesi

Selüloz yıkımı olarak da adlandırılan selüloz hidrolizi (Philipp, 1984), selüloz moleküllerinin ortadan veya iki uçtan "kesilmesi" veya "koparılması" yoluyla moleküler ağırlığı düşük selüloz molekülleri elde edilmesidir. Bu amaçla asit hidrolizi ve enzim hidrolizi gibi birçok kimyasal ve biyokimyasal yöntem kullanılır (Ladish ve diğ., 1982). Selüloz çözünmesi, selüloz hidrolizi ile aynı işlem değildir. Çözünme, selüloz moleküllerinin kendi ve birbirleri arasındaki bağların kopması ve uzun selüloz kristallerinin çözültide dağılması durumudur. Selüloz çözünmesi daha çok katıların erimesi olayıyla benzerlik gösterir. Selüloz çözünmesi, özellikle yüksek molekül ağırlıklı selüloz için ön işlem olarak belirli bir hidrolize ihtiyaç duyabilir; bununla birlikte, küçük ila orta molekül ağırlıklı selüloz için bu gerekli olmayabilir.

Selüloz çözünmesi ve hidroliz arasındaki diğer önemli fark ise şudur. Çözünmüş selüloz makro moleküler yapıda ve yeniden lif ya da başka şekillerde birleştirilebilir halde iken; daha küçük boyutlu moleküllere dönüşmüş durumda olan hidrolize selüloz bu geri dönüş işlemini gerçekleştirememektedir.



**Şekil 2.2** Selülozun NaOH + Üre çözeltisinde -10 °C sıcaklıkta çözünmesi: a) Çözeltiye daldırılmış selüloz, b) Şişmiş selüloz, c) Çözünmüş selüloz. (Cai ve Zhang, 2005)

### 2.3. KÂĞIT

Kâğıt ilk icat edildiği yıldan itibaren birçok teknolojik gelişme olsa da elde etme prensibi fazla değişmemiştir. Sulu ortamda bitkisel lifleri süzerek elde edilen keçenin kurutulması ile lifler arası hidrojen bağları ile bağlanarak meydana gelen ince bir safihadır (yapraktır). Kâğıt, üzerine baskı yapılabilen, ambalaj malzemesi olarak kullanılabilen, çok yönlü, geri dönüştürülebilen, doğada bozunabilen bir üründür.

### 2.4. PLASTİKLEŞTİRİLMİŞ KÂĞIT

Plastikleştirilmiş kâğıt, kâğıt ya da kâğıt hamurunun kimyasal maddelerle belirli miktar, süre ve sıcaklıklarda kısmen çözdürülüp yeniden bir formasyona gelmesiyle elde edilen üründür.

#### 2.4.1. Karma Malzemeler

Karma bir malzeme, onu oluşturan bileşenlerin tek başlarına sahip olduğundan daha iyi özelliklere sahip olacak şekilde iki veya daha fazla malzemenin bir araya getirilmiş hali olarak tanımlanabilir; bu bileşenler matris ve takviye olarak sınıflandırılır (Hull ve Clyne, 1996). Takviye genellikle bir lif ya da bir parçacıktır. Partiküllü kompozitler, her yönde yaklaşık olarak eşit boyutlara sahiptirler ve küresel, trombosit veya başka herhangi bir normal veya düzensiz geometriye sahip olabilirler. Parçacıklı kompozitler sürekli lifli kompozitlere göre çok daha zayıf ve daha az sert olma eğilimindedir, ancak genellikle daha ucuzdurlar (Hull ve Clyne, 1996). Parçacık takviyeli kompozitler, işlem zorlukları ve kırılma güçlerinden dolayı genellikle daha az takviye içerir (hacimce % 40-50) (Hull ve Clyne, 1996). Bir lifin uzunluğu çapından çok daha büyüktür; sürekli lifler yüksek boy/çap oranlarına sahipken süreksiz lifler sürekli liflere kıyasla düşük boy/çap oranlarına sahiptirler.

#### 2.4.1.1. *Tümü Selüloz Kompozitler (ACC)*

Tümü selüloz kompozitler hem matris hem takviye elemanın selüloz esaslı olduğu kompozitlere verilen addır. Tümü selüloz kompozitleri iki farklı şekilde hazırlanabilmektedir; birincisi çözücüler yardımıyla elde edilen selüloz matrisinin başka bir selüloz takviyesine emprenye edilmesiyle kompozitin oluşturulmasıdır; ikinci yöntem ise selüloz moleküllerinin kimyasal yardımıyla kısmen çözdürülüp, çözülme işlemi yarıda kesildikten sonra çözücünün uzaklaştırılması, santrifüj ya da basınç ile çözülmemiş lifler ile birleştirilerek yeni bir formasyon oluşturulması yöntemidir (Soykeabkaew ve diğ., 2008).

Tümü selüloz kompozitler terimi 2004 yılında Nishino ve ark. (2004) tarafından ilk kez kullanılmıştır.

Soykeabkaew ve diğ. (2008) ayrıca yüzey seçici bir yöntem kullanarak liflerin çözücüye daldırma zamanının çözülmeye ve kompozit oluşumuna etkisini araştırmıştır; mekanik özelliklerin, liflerin çözücü içerisine daldırma zamanları ile kontrol edilebildiği fark edilmiştir (Soykeabkaew ve diğ., 2008). Fiziksel direnç testleri sonucunda, 2 saatlik bir daldırma süresinin, bu yöntemi kullanarak tümü selüloz kompozitleri üretmek için en uygun işlem koşulu olduğunu göstermiştir.

### 2.5. KÂĞIT YÜZEY KAPLAMA MATERYALLERİ

Kaplama işlemi kâğıdın aşağıdaki özelliklerini iyileştirmek için gerçekleştirilmektedir:

- Basılabilirlik, mürekkep tutunumu
- Yüzey direncinin artırılması, tozlanmanın azaltılması
- Parlaklık ve opaklık gibi optik özelliklerin iyileştirilmesi
- Geçirgenlik (hava, yağ, su) özelliklerinin iyileştirilmesi
- Yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi
- Kâğıt gramajının artırılması

Kaplama malzemeleri şu girdilerden oluşur:

- Pigment
- Bağlayıcı
- İlave maddeler(dispersant, pH ayarlayıcı, köpük giderici, reoloji düzenleyici, viskozite ayarlayıcı ve yağlandırıcı vb.)

Pigment kaplama malzemesinin çok büyük bir bölümünü (> % 90) oluşturur. Kaplamaya dair fiziksel ve optik özelliklerin geliştirilmesini sağlayan ana eleman pigmenttir.

Bağlayıcı, pigment malzemesinin kâğıda ve birbirine tutunmasını sağlayan malzemedir.

İlave maddelerin boya içinde farklı görevleri bulunmakla beraber en önemli görevleri boyanın çalışabilirliğini sağlamaktır. İlave maddelerden biri olan dispersant kaplama karışımı hazırlanırken ve sürülmesi işleminde sulu çözeltide pigment ve bağlayıcıların homojen dağılmasını sağlayan yardımcı malzemedir.

Viskozite ayarlayıcılar kaplama karışımının uygulanmasına en uygun viskozite özelliklerinde ayarlanabilmesini sağlayan yardımcı malzemelerdir (Lehtinen ve Klass, 2000).



### **3. MALZEME VE YÖNTEM**

#### **3.1. MALZEME**

##### **3.1.1. Kâğıtlar**

Kullanılan kâğıtların plastikleştirme işlemi için uygun olması gerekmektedir. Bu sebeple fazla ekstraktif madde, lignin ve dolgu maddesi içermemelidirler. Bu kapsamda Arte Memoria şirketinden temin edilen arşiv kâğıdı ve Whatman marka filtre kâğıtları kullanılmıştır.

Arşiv kâğıtları dolgu maddesi ve iç tutkallama malzemesi içermeyen, yüksek alfa selüloz oranına sahip, 90 g/m<sup>2</sup> gramaja sahip arşivleme ve arşiv koruma amacıyla kullanılmak üzere üretilmiş kâğıtlardır.

Kullanılan filtre kâğıtları pamuk selülozundan imal edilmiş, geçirgenlik hızı yavaş (340 s/100 ml), çok düşük kül oranına sahip (%0,007), 80 g/m<sup>2</sup> gramaja sahip analitik kullanıma uygun olarak üretilmiş Whatman G40 marka filtreleme kâğıtlarıdır.

##### **3.1.2. Selüloz**

Kâğıt yapımında Alkim Kâğıt firmasından temin edilen kraft selülozları kullanılmıştır. Selülozun kaynağı *Pinus radiata* odunudur. Selülozun kuru madde oranı hassas tartılar ve kurutma fırını yardımı ile ISO 638 standardında belirtilen yöntemle uygun şekilde belirlenmiştir.

### 3.1.3. Kimyasal maddeler

Kâğıt hamurunun kimyasal modifikasyonu işleminde kullanılan NaOH, Merck firmasından, analitik düzeyde saflığa (min. % 97) sahip, sudan arındırılmış peletler şeklinde, plastik şişe içerisinde muhafaza edilir halde satın alınmış; alındığı şekilde kullanılmıştır.

Kâğıt hamurunun kimyasal modifikasyonu işleminde kullanılan Üre, Merck firmasından, analitik düzeyde saflığa (min. % 99,5) sahip, sudan arındırılmış granüller şeklinde, plastik şişe içerisinde muhafaza edilir halde satın alınmış; alındığı şekilde kullanılmıştır.

Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan su laboratuvar tipi su saflaştırma cihazından elde edilen saf sudur. Diğer işlemler için kullanılan su 80 µm örgülü seramik filtreler aracılığı ile filtrelenmiş musluk suyudur.

Çözeltilerin soğutulması ve işlem süresince istenilen sıcaklıkta bekletilebilmesi için -12 °C sıcaklığa ayarlanabilen soğutucu haznesi olan bir buzdolabı kullanılmıştır.

### 3.1.4. Selülozun hamurlaştırılması

Selülozun hamurlaştırılması ISO 5263 standardında belirtilen yöntemle yapılmıştır. 30 g selüloz 2 l su içinde standart disintegratörde hamurlaştırılmıştır.



Şekil 3.1 Laboratuvar tipi disintegratör

### 3.1.5. Kâğıt Hamurunun Dövülmesi

Kâğıt hamurları 30 g tam kuru selüloz içeren ve %10 kesafette, laboratuvar tipi PFI dövücüde ISO 5264-2 standart yöntemde belirtilen koşullara uygun şekilde 10.000 devirle dövülmüştür.



Şekil 3.2 PFI laboratuvar tipi kâğıt hamuru dövme makinesi

### 3.1.6. Drenaj Özelliklerinin Belirlenmesi

Kâğıt hamurlarının drenaj özellikleri TS ISO 5267-1 standardında belirtilen yöntem doğrultusunda, Schopper-Riegler cihazı yardımı ile ölçülmüştür.

Standarda göre % 0,2 kesafete sahip 1 l lif süspansiyonu, Schopper-Riegler cihazının haznesine boşaltılır ve alttan özel taşıma bölmesinden boşalan su miktarı özel derecelendirilmiş kap yardımı ile okunur. Cihaz içerisinde biriken hamur tamamen alınıp, tam kuru ağırlığı belirlenmiştir. Tam kuru ağırlık uygun lif miktarının kontrol edilebilmesi için tartılmıştır. Kontrol uyuşmama durumunda düzeltme faktörünün kullanılması için yapılmaktadır. Liflerin tuttuğu su miktarı SR° birimiyle belirlenmiştir.



Şekil 3.3 Schopper-Riegler cihazı

### 3.1.7. Elde Kâğıt Yapımı

Test ve kimyasal işlemlerde kullanılacak kâğıtlar TS ISO 5269-2 standart yöntemde belirtilen koşullar ve cihazlar yardımı ile imal edilmiştir. Araştırmada kullanılan kâğıtların yapımı için Rapid-Köthen kâğıt makinesi kullanılmıştır. Açılmış hamur 10 l su da % 0,3 kesafete ayarlanarak karıştırıcıya alınmıştır. Standartta önerilen kâğıt gramajı olarak 80 g/m<sup>2</sup> belirlenmiştir. Kâğıtların optik özelliklerinin olumsuz etkilenmemesi için kâğıt yapımında kullanılan musluk suyu 80 µm örgülü filtreler aracılığı ile filtrelenmiştir.



Şekil 3.4 Rapid-Köthen kâğıt makinesinin kurutma bölümü

### 3.1.8. Kâğıtların kaplanması

#### 3.1.8.1. *Kaplama malzemesinin içeriği ve hazırlanması*

Kaplama malzemesini oluşturan pigment olarak kaolin tercih edilmiştir. Kaolin Omya firmasından toz halinde temin edilmiştir (ortalama tane boyutu 2 µm). Bağlayıcı olarak

“Acronal 360”lateks kullanılmış olup Kartonsan firmasından, % 50 sulu çözeltili halinde hazır olarak temin edilmiştir.

Kaolin % 70 katı madde oranına sahip olacak şekilde laboratuvar tipi mekanik karıştırıcı yardımı ile süspansiyon haline getirilmiş daha sonra toplam kaplama karışımı % 60 kuru madde oranına sahip olacak şekilde lateks ve saf su ilave edilmiş ve homojen bir karışım elde edilene kadar karıştırılmıştır. Kontrol amacıyla hızlı kurutma özelliği olan elektronik kuru madde oranı belirleme cihazında kuru madde oranı ölçölmüş ve % 59,8 oranının elde edildiği görölmüştür.

### 3.1.8.2. *Kaplama işlemi*

Kaplama malzemesi hazırlandıktan sonra laboratuvar tipi Control-K Coater kaplama makinesinde 3 numaralı kaplama çekme çubuğu ile kâğıt yüzeyleri kaplanmıştır.



**şekil 3.5** Control-K Coater kaplama makinesi

## 3.2. KİMYASAL TESTLER

### 3.2.1. Kâğıdın Kül Oranını Belirleme

Kâğıdın onu oluşturan organik bileşenlerin yanma sıcaklığının üzerinde bir sıcaklığa maruz bırakılması sonucu söz konusu sıcaklıklarda yanmayan inorganik materyaller bir kalıntı oluşturacaktır. Bu kalıntı kül olarak isimlendirilir.

Çalışmada kullanılacak kâğıtların kimyasal maddeler ile istenilen düzeyde etkileşime girebilmesi için minimum düzeyde inorganik madde içermesi gerektiğinden kontrol amaçlı kül oranları belirlenmiştir. Bunun için İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Orman Fakültesi Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalı laboratuvarında bulunan Gallenkamp marka kül fırınından yararlanılmıştır

Kâğıtların kül oranı 525 °C de ISO 1762standardında belirtilen biçimde hesaplanmıştır.

### 3.2.2. FT-IR Analizi

Kimyasal işlem görmüş ve görmemiş kâğıtların yapısını oluşturan kimyasal bileşenlerin belirlenmesinde İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Orman Fakültesi Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalı laboratuvarında bulunan Perkin Elmer Precisely Spectrum 100 FTIR cihazından yararlanılmıştır. FT-IR analizleri ATR yöntemi kullanılarak 4000-650  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyları aralığında yapılmıştır.





**Şekil 3.6** Perkin Elmer Precisely Spectrum 100 FTIR cihazı

FTIR cihazı organik bileşiklerin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Optik izomerler haricinde bileşiklerin tamamının IR spektrumu farklı yapıdadır. IR bölgesi elektromanyetik spektrumun görünür aralığı ile mikro dalga bölgesi arasındadır. Bu aralık  $4000-450\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu aralığıdır. IR spektrumu organik materyalin yapısı ile alakalı doğrudan veriler sunsa da bir maddenin saflığına dair veri sunmaz.

IR spektrometresi temelde üç bölümden meydana gelmektedir.

- Işın kaynağı
- Monokromatör
- Alıcı

Kaynaktan çıkan ışının yarısı numuneden, diğer yarısı da referanstan geçer ve sonrasında monokromatörden geçen ışın, dalga boylarına ayrışıp alıcı üstüne düşer ve bu sayede elektrik sinyaline dönüştürülür.

Çözelti hazırlamakta güçlük yaşanan bileşiklerin analizinde ATR tekniği kullanımı yoluna gidilir; çünkü bu spektrum numunenin kalınlığına bağlı değildir; bu sebeple uygulanması kolay ve soğurma özelliği çok olan maddelerin analizinde oldukça faydalı bir yöntemdir.



### 3.3. KÂĞITLARIN TEMEL ÖZELLİKLERİNİN TAYİNİ

#### 3.3.1. Kâğıt Testlerine Uygun Ortam Kondisyonlama Şartları

Üretilen kâğıt safihalarının fiziksel direnç özellikleri TS 636 EN 20187 standardında belirlenen yöntemlerle % 50 ±2 bağıl nemde ve 23 °C ±1 sıcaklıktaki laboratuvar ortamında belirlenmiştir.

#### 3.3.2. Kâğıt Gramajı Belirleme

Kâğıtların gramajlarının belirlenmesinde ISO 536 standardında belirtilen yöntemler kullanılmıştır. Gramaj ölçümü hassas elektronik teraziler yardımı ile gerçekleştirilmiştir. Gramaj birimi g/m<sup>2</sup> olarak ifade edilmektedir.

#### 3.3.3. Kâğıt Rutubet Miktarı Belirleme

Rutubet, kâğıdın içerisinde bulundurduğu su kütlesinin toplam kütlesine oranıdır. Kâğıtların rutubet miktarları belirlenirken ISO 287 standardında belirlenen yöntem kullanılmıştır. Belirtilen yöntemde kondisyonlanmış kâğıtların ağırlıkları ve fırın kurusu kâğıtların ağırlıkları ölçülür ve aşağıdaki formül yardımı ile hesaplama yapılır.

$$R = \frac{A_0 - A}{A_0} \cdot 100$$

R :Nem oranı (%)

A<sub>0</sub> :Kondisyonlanmış kâğıt ağırlığı (g)

A :Fırın kurusu kâğıt ağırlığı (g)

### 3.3.4. Kâğıt Kalınlığının Belirlenmesi

Kalınlık, kâğıt safihasının alt ve üst yüzeyleri arasında bulunan dikey mesafenin ölçülmesidir. Kâğıt kalınlıkları ölçülürken ISO 534 standardında belirtilen yöntem izlenmiştir. Bu amaçla tasarlanmış mikrometre cihazı yardımı ile üst üste dizilmiş 10 adet kâğıdın her birinin 10 farklı noktasından ölçüm gerçekleştirilir; bulunan kâğıt kalınlıklarının ortalaması alınıp ölçüm yapılan kâğıt sayısına bölünerek bir kâğıdın kalınlığı  $\mu\text{m}$  cinsinden belirlenmiş olur.

### 3.3.5. Kâğıt Yoğunluğunun Belirlenmesi

Kâğıtların yoğunluğunun belirlenmesinde ISO 534 standardında belirtilen yöntem izlenmiştir. Yoğunluk değeri aşağıdaki formül yardımı ile bulunur, birimi  $\text{kg}/\text{m}^3$ tür.

$$Y = \frac{w}{k} \cdot 1000$$

- Y :Yoğunluk ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )  
w :Kâğıt gramajı ( $\text{g}/\text{m}^2$ )  
k :Kâğıt kalınlığı ( $\mu\text{m}$ )

## 3.4. KÂĞITLARIN FİZİKSEL DİRENÇ ÖZELLİKLERİNİN TAYİNİ

### 3.4.1. Kâğıdın Çekme Direncinin Belirlenmesi

Kâğıtların çekme direnci ISO 1924-2 standardında belirtilen yöntemle göre Zwick/Roell 2,5 kN Test Cihazı yardımıyla ölçülmüştür.



Şekil 3.7 Zwick/Roell 2,5 kN test cihazı

Standarda göre, test amacıyla hazırlanan numuneler, 15 mm genişliğe sahip olmalı ve test cihazının çeneleri arasındaki mesafe 100 mm olmalıdır. Hazırlanan numunelere, cihazın çenelerine sabitlendikten sonra, belirli bir hızda, bir çekme kuvveti uygulanır. Numunenin koptuğu esnada gözlemlenen çekme kuvveti değeri o numunenin çekme direncidir ve kN/m birimiyle gösterilir. Çekme direnci değerinin numune gramajına oranlanmasıyla, Nm/g birimiyle gösterilen, çekme indisi değeri elde edilmiş olur.

$$\sigma_T^b = \frac{\bar{F}_T}{b}$$

$$\sigma_T^w = \frac{\sigma_T^b}{w} \cdot 1000$$

$\sigma_T^b$  :Çekme direnci (kN/m)

$\bar{F}_T$  :Kopma anındaki çekme kuvveti (N)

$b$  :Numune genişliği (mm)

$\sigma_T^w$  :Çekme indisi (Nm/g)

$w$  :Kâğıt gramajı ( $g/m^2$ )

### 3.4.2. Kâğıdın Patlama Direncinin Belirlenmesi

Kâğıtların patlama direnci değerleri ISO 2758 standardında belirtilen yöntem doğrultusunda, Zwick/Roell 2,5 kN Test Cihazı ile ölçülmüştür.

Standarda göre; sıkıştırılan kâğıda, esnek membrana uygulanan yağ basıncı nedeniyle patlayana kadar kuvvet uygulanır; test esnasında basıncın dikey doğrultuda ve membran üzerine eşit dağılmış şekilde uygulanması gerekmektedir. Patlama esnasında ölçülen direnç değeri kâğıdın diğer fiziksel özellikleriyle ilintili olup kPa birimiyle belirtilir.

Patlama direncinin kâğıt gramajına oranlanmasıyla bulunan değer patlama indisidir; patlama indisi aşağıdaki formül yardımıyla bulunur.

$$\tau = \frac{p}{w}$$

$\tau$  :Patlama indisi (kPa.m<sup>2</sup>/g)

$p$  :Patlama direnci (kPa)

$w$  :Kâğıt Gramajı (g/m<sup>2</sup>)

### 3.4.3. Kısa Mesafe Sıkıştırma Testi

Kâğıtların kısa mesafe sıkıştırma direnci değerleri ISO 9895 standardında belirtilen yöntem doğrultusunda, Zwick/Roell 2,5 kN Test Cihazı ile ölçülmüştür.

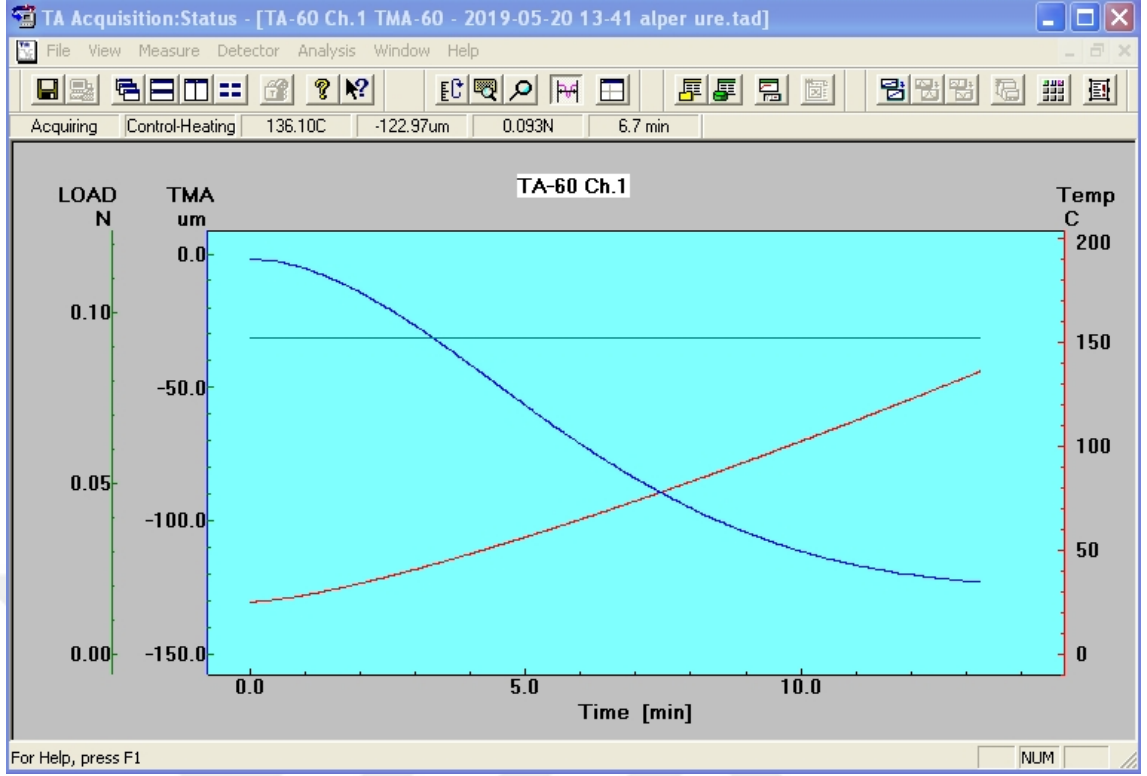
### 3.4.4. Termo Mekanik Analiz (TMA)

Kâğıtların termo mekanik analizleri yapılırken İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Orman Fakültesi Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalı Başkanlığı laboratuvarında bulunan Shimadzu TMA 60 cihazı kullanılmıştır.



**Şekil 3.8** Shimadzu TMA 60

Termo Mekanik Analiz cihazı, boyutları belli malzemelerin, değişen ya da sabit sıcaklıklarda söz konusu malzemenin boyutlarında ve mekanik özelliklerinde sıcaklığa ve zamana bağlı meydana gelen değişimleri ölçmekte kullanılır.



**Şekil 3.9** Termo mekanik analiz cihazı yazılımı ara yüzü

Cihazda kâğıt numunelerin atmosferik koşullarda sıcaklığa bağlı olarak boyutsal değişimi tespit edilmiştir. Kâğıt numuneleri 5 mm şerit şeklinde kesilmiştir ve 20 mm çene aralığında test edilmiştir. Uygulanan germe kuvveti 10N sabit olurken sıcaklık 25-200 °C arasında 10 °C/dk. hızla artmıştır. Elde edilen sonuçlarda 25 °C ten başlayarak 10 °C aralıklarda boyut değişiklikleri ve katsayıları tespit edilmiştir.

### 3.5. OPTİK ÖZELLİKLERİN BELİRLENMESİ

Kâğıdın başlıca kullanım alanı baskı olduğundan optik niteliklerin belirlenmesi önem taşımaktadır. Optik nitelikler Elrepho 3300 spektrofotometre cihazı ile belirlenmiştir.



Şekil 3.10 Elrepho 3300 spektrofotometre cihazı

Kâğıdın ve kaplama malzemesi olan kaolinin parlaklık değerleri ISO 2470 (D65/10°), CIE beyazlık değerleri ISO 11476 (C/2°), CIE L\*,a\*,b\* renk değerleri ISO 5631, Opaklık değerleri ISO 2741, Geçirgenlik değerleri ISO 2741 ve Sarılık değerleri DIN E313 standartlarında belirtilen yöntemlere uygun biçimde, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Orman Fakültesi Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalı Başkanlığı laboratuvarında bulunan L&W Elrepho markalı spektrofotometre cihazı ile ölçülmüştür. CIE beyazlık değerleri D65 ve C/2°, ISO parlaklık değerleri C/2° ve CIE L\*,a\*,b\* değerleri ise C/2° ışık şartlarında ölçülmüştür.



### 3.6. KİMYASAL MODİFİKASYON YÖNTEMLERİ

Sodyum hidroksit muamelesi sonucunda kâğıt lifleri arasındaki bağlar parçalanacağından yapıyı korumak amacı ile numuneler iki serigrafi eleği arasında bu amaç için özel üretilmiş kasnak yardımı ile gergin bir şekilde sıkıştırılmış ve işlemler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.11 Numune tutma çemberi

#### 3.6.1. Sodyum Hidroksit Ve Üre İle Modifikasyon İşlemi

##### 3.6.1.1. Doğrudan Hazır Temin Edilen Kâğıtları Modifikasyon İşlemi

Kimyasal modifikasyon işlemi için selüloz molekülleri ile kullanılan kimyasal maddelerin reaksiyonunu engelleyecek maddelerden arınmış kâğıtların kullanılması gerekmektedir. Bu amaçla hazır olarak temin edilen kâğıt olarak lignin, dolgu/kaplama maddesi ve tutkal benzeri şeyler içermeyen kâğıt türleri tercih edilmiştir. Bu amaca en uygun kâğıtlar arşiv kâğıtları ve filtre kâğıtları olarak belirlenmiştir.



Kâğıtların kimyasal modifikasyonu için ağırlıkça %7 NaOH, %12 Üre, %81 sudan oluşan çözelti optimum karışım olarak belirlenmiştir. -12 °C sıcaklığa kadar soğutulan çözeltiye uygun miktarda katı madde içeren kâğıtlar petri kapları içerisinde daldırılmıştır. Uygun miktar, çözeltiye ağırlıkça oranı %3 olarak seçilmiştir. Daldırılan kâğıtlar 30 saniyeden bir saate kadar sürelerde -12 °C sıcaklıkta bu şekilde bekletilmiştir (Duchemin ve diğ., 2016).

Belirtilen sürelerde muamele gören kâğıtların yapısal bütünlüğü bozulduğu için kâğıtların petri kaplarından düzgün formasyonda çıkartılamadığı anlaşılmıştır. Bu amaçla 300 mesh değerine sahip serigrafik eleklerinden oluşan aparatlar yardımıyla daldırma, durulama ve kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir.

### **3.6.1.2. Kâğıt Hamuru Modifikasyon İşlemi**

Kâğıt hamurlarının kimyasal modifikasyonu için ağırlıkça % 7 NaOH, %12 Üre, %81 sudan oluşan çözelti optimum karışım olarak belirlenmiştir. -12 °C sıcaklığa kadar soğutulan çözeltiye uygun miktarda lif açıcıda açılmış kâğıt hamuru daldırılmıştır. Uygun miktar, çözeltiye ağırlıkça oranı %3 olarak seçilmiştir. Hazırlanan karışım -12 °C sıcaklıkta 1 saat süre ile muamele görmüştür.

Muamele görmüş kâğıt hamuru çözeltideki kimyasal maddelerden arındırılabilsin diye her defasında 8 l su ile olmak üzere 10 defa daldırılmış, karıştırılmış ve süzölmüştür. Toplamda 80 l su yıkanan hamurun pH'ı kontrol edilmiş ve su ile aynı pH derecesine ulaştığı gözlemlenmiştir. Yıkama işlemi gerçekleştirilen kâğıt hamuru 10 l toplam suda olacak şekilde karıştırıcıya alınmıştır. Karıştırıcıdan belirlenen gramaja uygun hacimde süspansiyon alınıp Rapid-Köthen kâğıt yapma makinesi yardımı ile safihalar oluşturulmuştur.

### **3.6.2. Sodyum Hidroksit İle Modifikasyon İşlemi**

Kâğıt hamurlarının kimyasal modifikasyonu için ağırlıkça % 7 NaOH, % 93 sudan oluşan çözelti optimum karışım olarak belirlenmiştir. -12 °C sıcaklığa kadar soğutulan çözeltiye uygun miktarda lif açıcıda açılmış kâğıt hamuru daldırılmıştır. Uygun miktar, çözeltiye

ağırlıkça oranı %3 olarak seçilmiştir. Hazırlanan karışım -12 °C sıcaklıkta 1 saat süre ile muamele görmüştür.

Muamele görmüş kâğıt hamuru çözeltideki kimyasal maddelerden arındırılabilsin diye her defasında 8 l su ile olmak üzere 10 defa daldırılmış, karıştırılmış ve süzölmüştür. Toplamda 80 l su yıkanan hamurun pH'ı kontrol edilmiş ve su ile aynı pH derecesine ulaştığı gözlemlenmiştir. Yıkanma işlemi gerçekleştirilen kâğıt hamuru 10 l toplam suda olacak şekilde karıştırıcıya alınmıştır. Karıştırıcıdan belirlenen gramaja uygun hacimde süspansiyon alınıp Rapid-Köthen kâğıt yapma makinesi yardımı ile safihalar oluşturulmuştur.



## 4. BULGULAR

### 4.1. FİZİKSEL TESTLERİN SONUÇLARI

#### 4.1.1. Üretilen Ve Kimyasal Modifikasyon Uygulanan Kâğıtların Temel Özellikleri

**Tablo 4.1** Kaplanmamış kâğıtların temel özellikleri

Kâğıt Türü	SR°	Gramaj (g/m <sup>2</sup> )	Kalınlık (µm)	Rutubet Oranı (%)	Yoğunluk (kg/m <sup>3</sup> )
Dövülmemiş	10	84,68	173	6,0	488,9
NaOH + Üre	15	74,06	153	9,0	483,6
NaOH	16	71,25	142	8,3	500,3
Dövülmüş	35	82,34	104	5,9	785,6

**Tablo 4.2** Kaplanmış kâğıtların temel özellikleri

Kâğıt Türü	Gramaj (g/m <sup>2</sup> )	Kaplama gramajı (g/m <sup>2</sup> )	Kalınlık (µm)	Kaplama Kalınlıkları (µm)	Yoğunluk (kg/m <sup>3</sup> )
Dövülmemiş	126,92	42,24	205	32	619,1
NaOH + Üre	121,79	47,73	170	17	716,4
NaOH	119,23	36,89	160	18	745,2
Dövülmüş	117,94	35,60	150	46	786,2

#### 4.1.2. Laboratuvar Kâğıtlarının Fiziksel Direnç Testleri Sonuçları

##### 4.1.2.1. Kâğıtların Çekme Direnci Nitelikleri

Elde edilen her kâğıt türü için, kaplanmış ve kaplanmamış olmak üzere gerçekleştirilen testler sonunda çekme direnci ve çekme indisi değerleri elde edilmiştir

**Tablo 4.3** Kaplanmamış kâğıtların çekme direnci ve çekme indisi değerleri

Kâğıt Türü	Çekme Direnci (kN/m)	SS	Çekme İndisi (Nm/g)	SS
Dövülmemiş	0,76	0,07	8,94	0,86
NaOH + Üre	1,06	0,03	14,27	0,41
NaOH	1,17	0,08	16,42	1,07
Dövülmüş	5,66	0,77	68,76	9,32

**Tablo 4.4** Kaplanmış kâğıtların çekme direnci ve çekme indisi değerleri

Kâğıt Türü	Çekme Direnci (kN/m)	SS	Çekme İndisi (Nm/g)	SS
Dövülmemiş	1,09	0,04	8,62	0,34
NaOH + Üre	1,50	0,13	16,95	2,39
NaOH	1,67	0,13	13,99	1,06
Dövülmüş	6,27	0,11	53,13	0,91

#### 4.1.2.2. Kâğıtların Kopma Boyu ve Uzama Nitelikleri

Elde edilen her kâğıt türü için, kaplanmış ve kaplanmamış olmak üzere gerçekleştirilen testler sonunda kopma boyu ve uzama değerleri elde edilmiştir

**Tablo 4.5** Kaplanmamış kâğıtların kopma boyu ve uzama oranı değerleri

Kâğıt Türü	Kopma Boyu (km)	SS	Uzama Oranı (%)	SS
Dövülmemiş	0,912	0,087	0,93	0,15
NaOH + Üre	1,455	0,042	1,00	0,15
NaOH	1,675	0,109	0,99	0,11
Dövülmüş	7,012	0,950	3,00	0,55

**Tablo 4.6** Kaplanmış kâğıtların kopma boyu ve uzama oranı değerleri

Kâğıt Türü	Kopma Boyu (km)	SS	Uzama Oranı %	SS
Dövülmemiş	0,879	0,035	3,04	0,09
NaOH + Üre	1,728	0,244	3,54	0,62
NaOH	1,427	0,108	3,63	0,53
Dövülmüş	5,418	0,093	4,30	0,27

#### 4.1.2.3. Kâğıtların Elastikiyet Modülü Nitelikleri

Elde edilen her kâğıt türü için, kaplanmış ve kaplanmamış olmak üzere gerçekleştirilen testler sonunda elastikiyet modülü değerleri elde edilmiştir

**Tablo 4.7** Kaplanmamış kâğıtların elastikiyet modülü değerleri

Kâğıt Türü	Elastikiyet Modülü (GPa)	SS
Dövülmemiş	0,960	0,01
NaOH + Üre	1,455	0,042
NaOH	0,840	0,01
Dövülmüş	4,980	0,19

**Tablo 4.8** Kaplanmış kâğıtların elastikiyet modülü değerleri

Kâğıt Türü	Elastikiyet Modülü (GPa)	SS
Dövülmemiş	0,32	0,02
NaOH + Üre	0,59	0,04
NaOH	0,68	0,07
Dövülmüş	2,76	0,08

#### 4.1.2.4. Kâğıtların Patlama Direnci Nitelikleri

Elde edilen her kâğıt türü için, kaplanmış ve kaplanmamış olmak üzere gerçekleştirilen testler sonunda elde edilen patlama direnci ve patlama indisi değerleri verilmiştir.

**Tablo 4.9** Kaplanmamış kâğıtların patlama direnci ve patlama indisi değerleri

Kâğıt Türü	Patlama Direnci (kPa)	SS	Patlama İndisi (kPa *m <sup>2</sup> /g)	SS
Dövülmemiş	36,43	0,92	0,43	0,01
NaOH + Üre	44,11	3,50	0,60	0,05
NaOH	48,39	3,13	0,68	0,04
Dövülmüş	400,75	18,64	4,87	0,23

**Tablo 4.10** Kaplanmış kâğıtların patlama direnci ve patlama indisi değerleri

Kâğıt Türü	Patlama Direnci (kPa)	SS	Patlama İndisi (kPa*m <sup>2</sup> /g)	SS
Dövülmemiş	87,06	6,46	0,69	0,05
NaOH + Üre	127,84	6,98	1,05	0,06
NaOH	131,14	7,12	1,10	0,06
Dövülmüş	480,88	68,63	4,08	0,58

#### 4.1.2.5. Kâğıtların Kısa Mesafe Sıkıştırma Direnç Nitelikleri

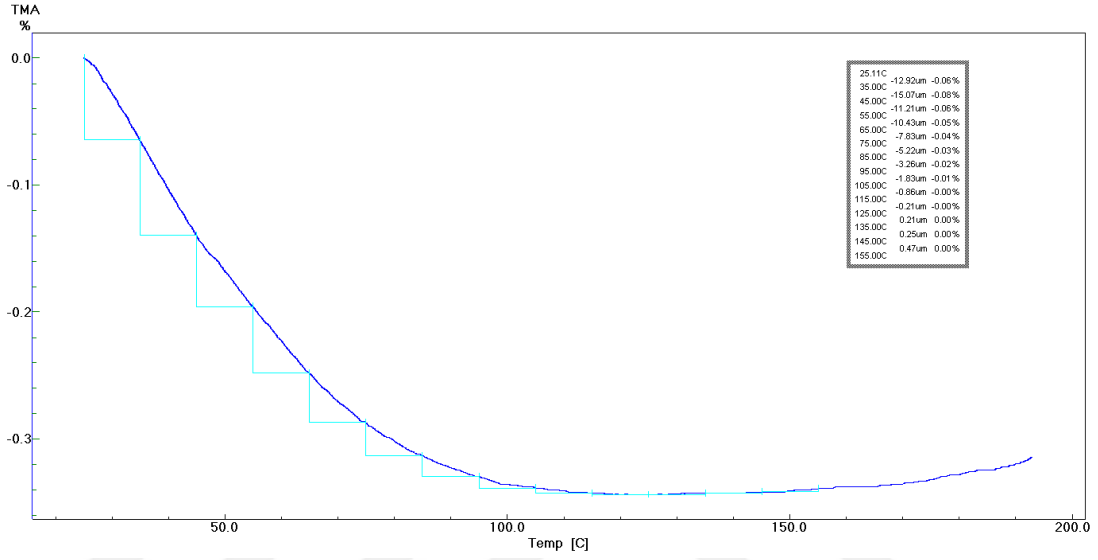
Elde edilen her kâğıt türü için, kaplanmış ve kaplanmamış olmak üzere gerçekleştirilen testler sonunda kısa mesafe sıkıştırma direnç verileri elde edilmiştir

**Tablo 4.11** Kısa mesafe sıkıştırma değerleri

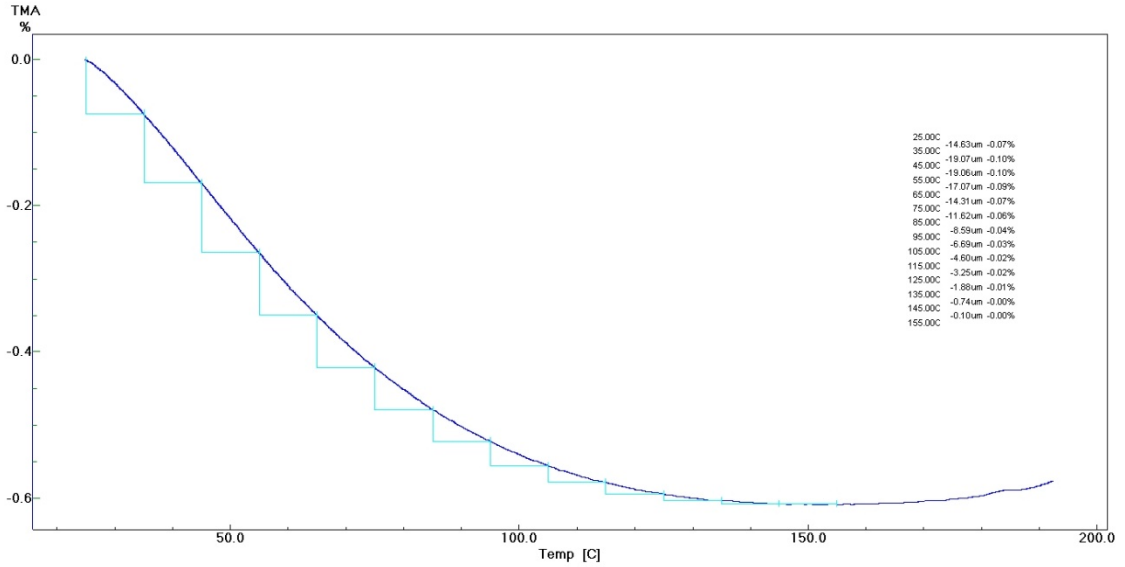
Kâğıt Türü	Kısa Mesafe Sıkıştırma Değerleri (kN/m)	
	Kaplanmamış	Kaplanmış
Dövülmemiş	0,41	0,60
NaOH + Üre	0,91	1,15
NaOH	0,93	1,22
Dövülmüş	2,23	2,35

### 4.1.3. Termo Mekanik Analiz Testleri

Elde edilen her kâğıt türü için, kaplanmış ve kaplanmamış olmak üzere gerçekleştirilen testler sonunda termo mekanik analiz verileri elde edilmiştir.

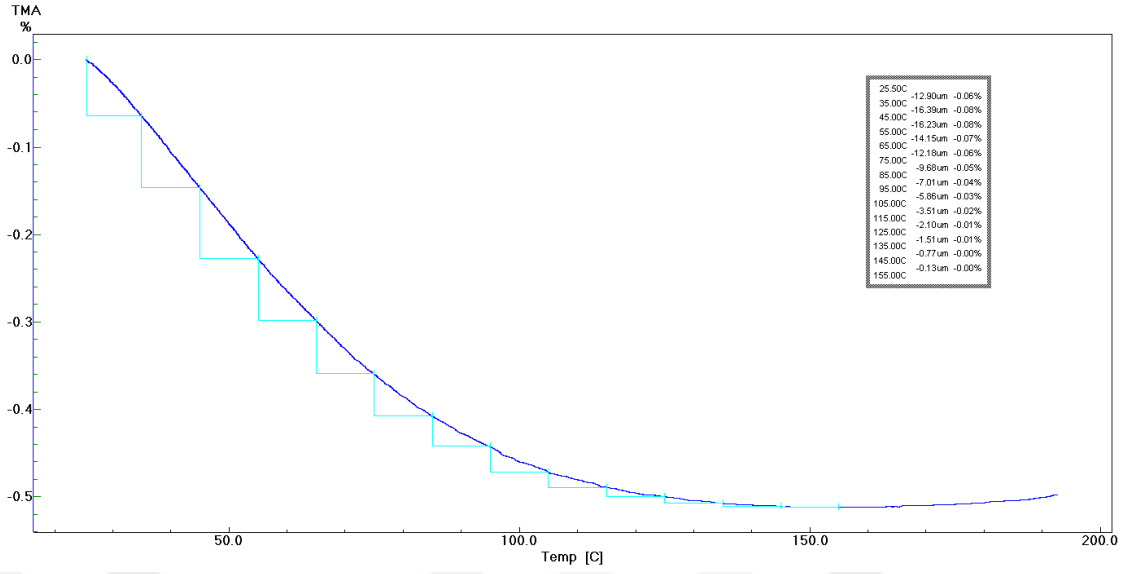


Şekil 4.1 Dövülmemiş kâğıtların termal boyut değişimi

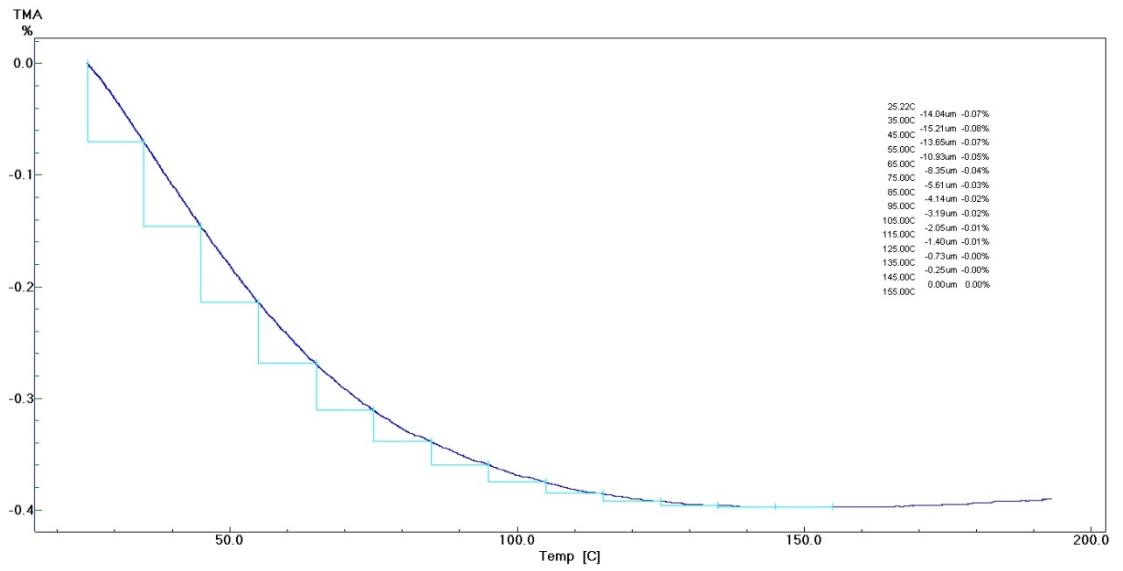


Şekil 4.2 NaOH + Üre ile muamele edilmiş kâğıtların termal boyut değişimi

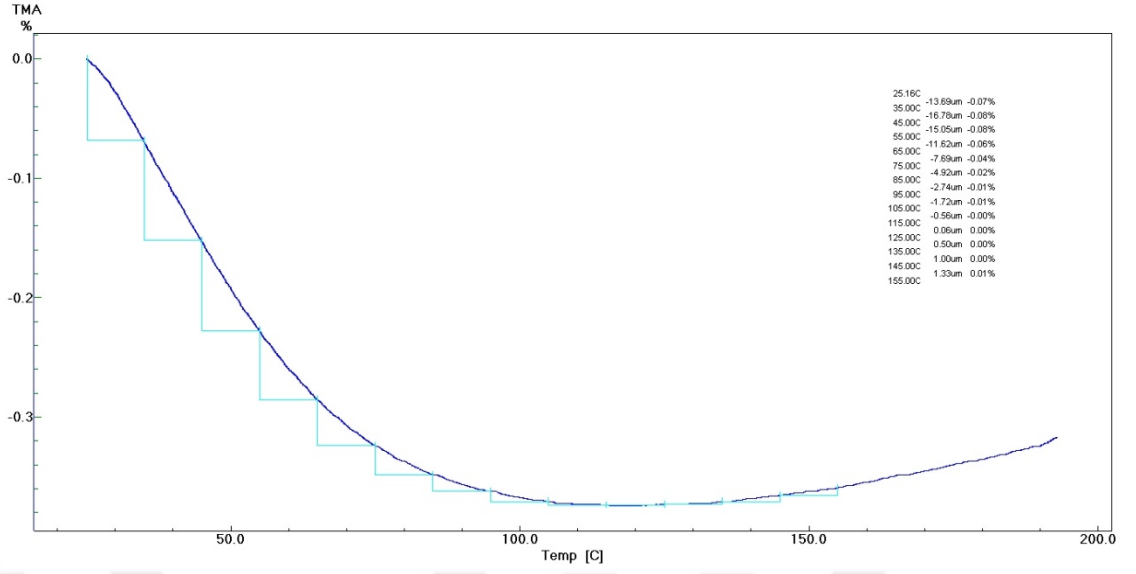




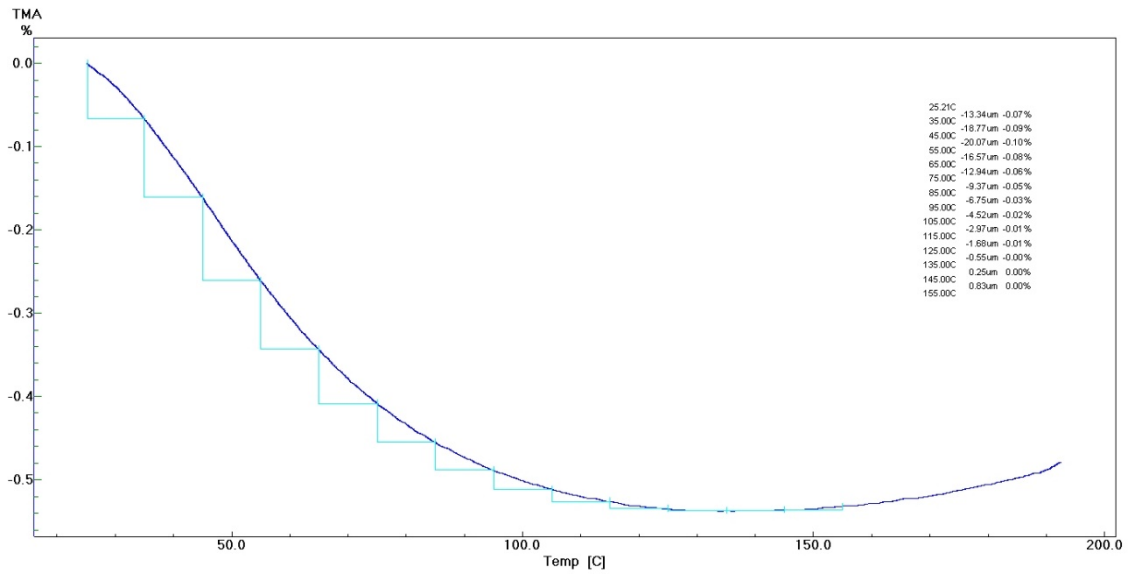
Şekil 4.3 NaOH ile muamele edilmiş kâğıtların termal boyut değişimi



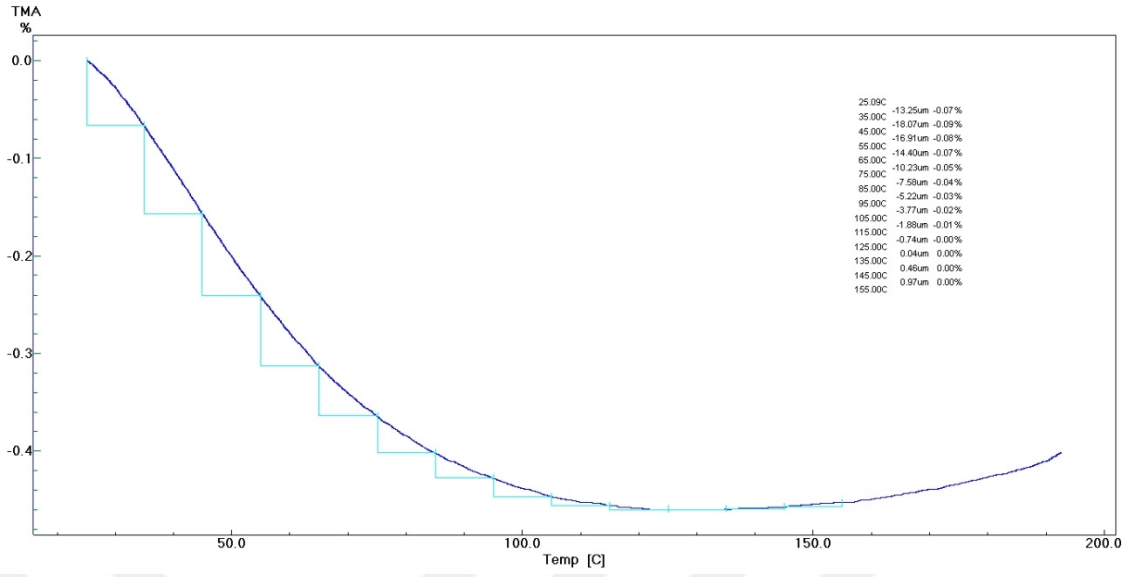
Şekil 4.4 Dövülmüş kâğıtların termal boyut değişimi



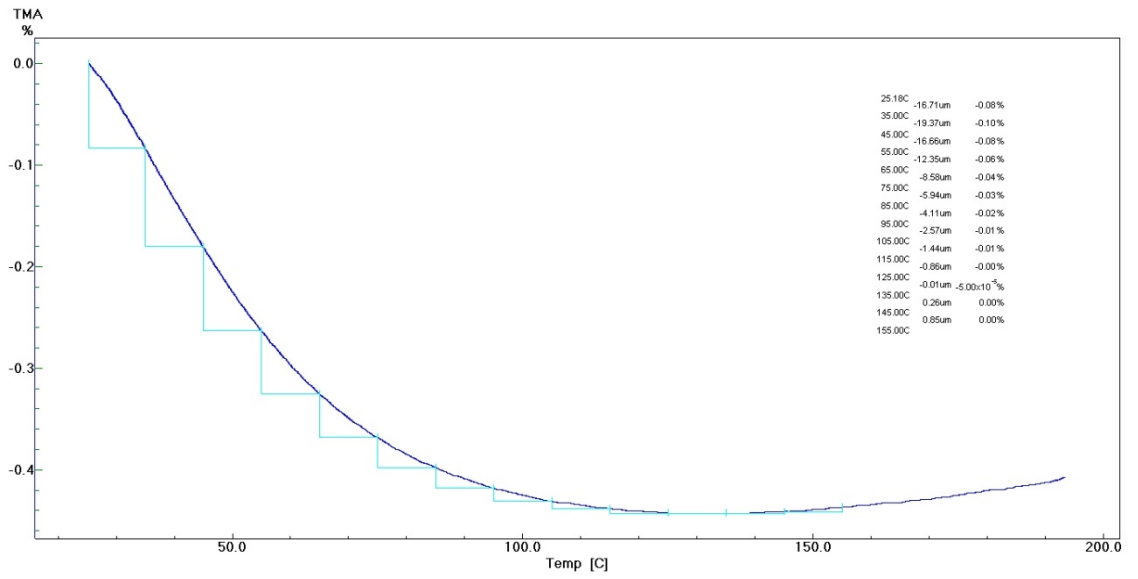
Şekil 4.5 Dövülmemiş ve kaplanmış kâğıtların termal boyut değişimi



Şekil 4.6 NaOH + Üre ile muamele edilmiş ve kaplanmış kâğıtların termal boyut değişimi



Şekil 4.7 NaOH ile muamele edilmiş ve kaplanmış kâğıtların termal boyut değişimi



Şekil 4.8 Dökülmüş ve kaplanmış kâğıtların termal boyut değişimi

## 4.2. LABORATUVAR KÂĞITLARININ OPTİK TEST SONUÇLARI

### 4.2.1. Laboratuvar Kâğıtlarının Optik Testlerinin Sonuçları

Elde edilen her kâğıt türü için, kaplanmış ve kaplanmamış olmak üzere gerçekleştirilen testler sonunda optik özellik verileri elde edilmiştir

**Tablo 4.12** Kaplanmamış kâğıtların optik niteliklerinin değerleri

Kağıt Türü	CIE Beyazlık D65/10°	Renk CIE			$\Delta E$
		L*	a*	b*	
Dövülmemiş	70,30	96,30	-0,28	4,55	-
NaOH + Üre	73,92	94,57	-0,51	2,78	2,48
NaOH	73,73	96,63	-0,45	3,98	0,68
Dövülmüş	64,85	94,67	-0,51	4,82	1,67

**Tablo 4.13** Kaplanmamış kâğıtların optik niteliklerinin değerleri

Kağıt Türü	ISO parlaklık	Opaklık	Geçirgenlik	Sarıklık
Dövülmemiş	84,85	81,29	24,98	8,31
NaOH + Üre	82,58	63,57	43,73	4,94
NaOH	86,28	63,39	41,53	7,10
Dövülmüş	80,70	72,29	35,65	8,75

**Tablo 4.14** Kaplanmış kâğıtların optik niteliklerinin değerleri

Kağıt Türü	ISO parlaklık	CIE L*	CIE a*	CIE b*	$\Delta E$
Dövülmemiş	79,15	94,06	0,00	5,28	-
NaOH + Üre	77,5	93,32	0,07	5,27	0,74
NaOH	78,51	93,67	0,00	5,08	0,45
Dövülmüş	78,58	93,72	0,01	5,12	0,38

**Tablo 4.15** Kaplanmış kâğıtların optik niteliklerinin değerleri

Kağıt Türü	Sarılık D65	Opaklık D65	Geçirgenlik	CIE Beyazlık D65/10°
Dövülmemiş	10,03	95,71	11,54	61,25
NaOH + Üre	10,14	93,85	14,72	59,41
NaOH	9,69	93,62	14,77	61,19
Dövülmüş	9,77	94,32	13,79	61,13

**4.2.2. Kaplamada Kullanılan Kaolinin Optik Testlerinin Sonuçları****Tablo 4.16** Kaplama pigmentinin optik özellikleri

Optik Özellikler	ISO Parlaklık	Beyazlık CIE D65/10°	Tint	CIE L*	CIE a*	CIE b*	Sarılık D65
Değerler	59,95	28,55	-3	86,07	-0,15	8,01	15,99



### 4.3. LABORATUVAR KÂĞITLARININ KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

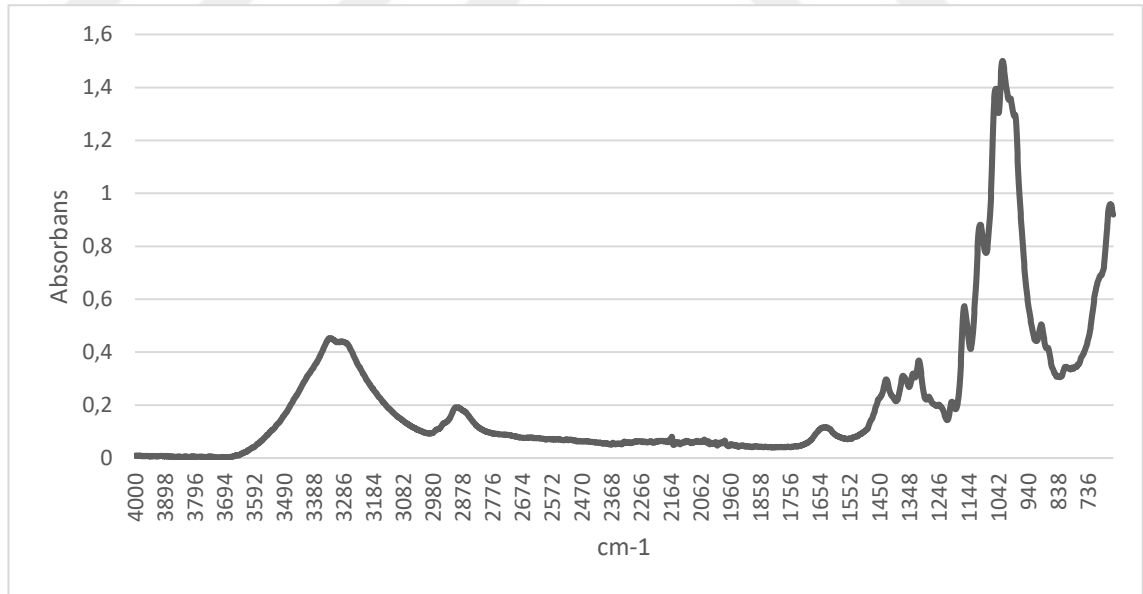
#### 4.3.1. Kül Oranı

Kül oranı numunelerin kimyasal maddelerle modifikasyona uygunluğunun kontrolü için yapılmıştır. Arşiv kâğıtlarında %12, filtre kâğıtlarında %0,2 değerleri bulunmuştur.

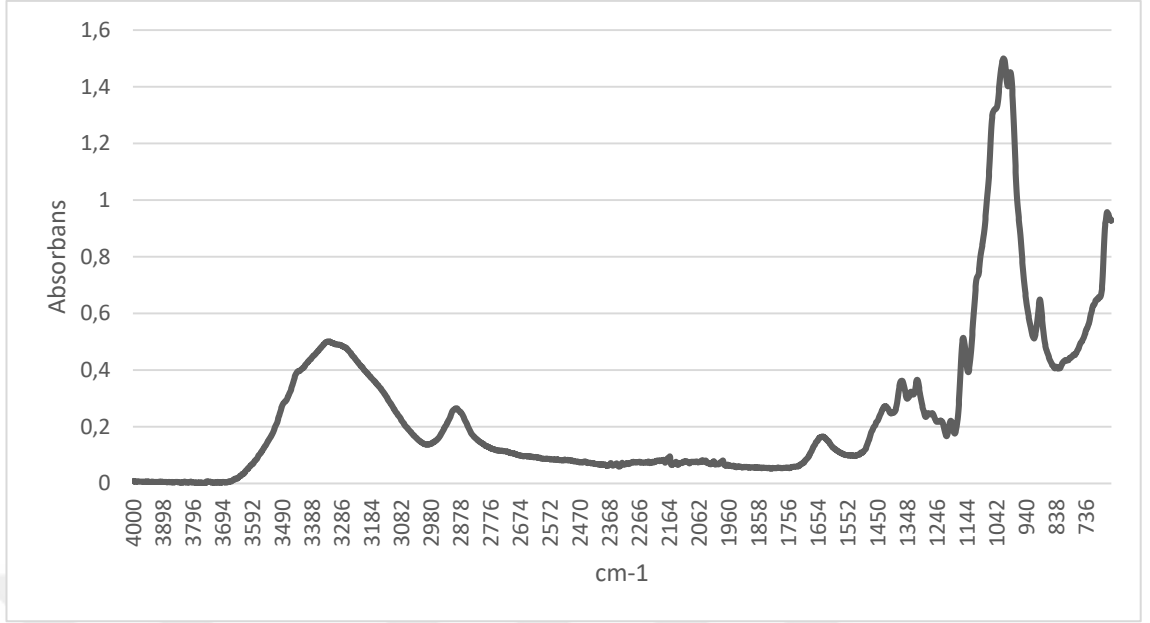
### 4.4. LABORATUVAR KÂĞITLARIN YAPISAL ÖZELLİKLERİ

#### 4.4.1. FTIR

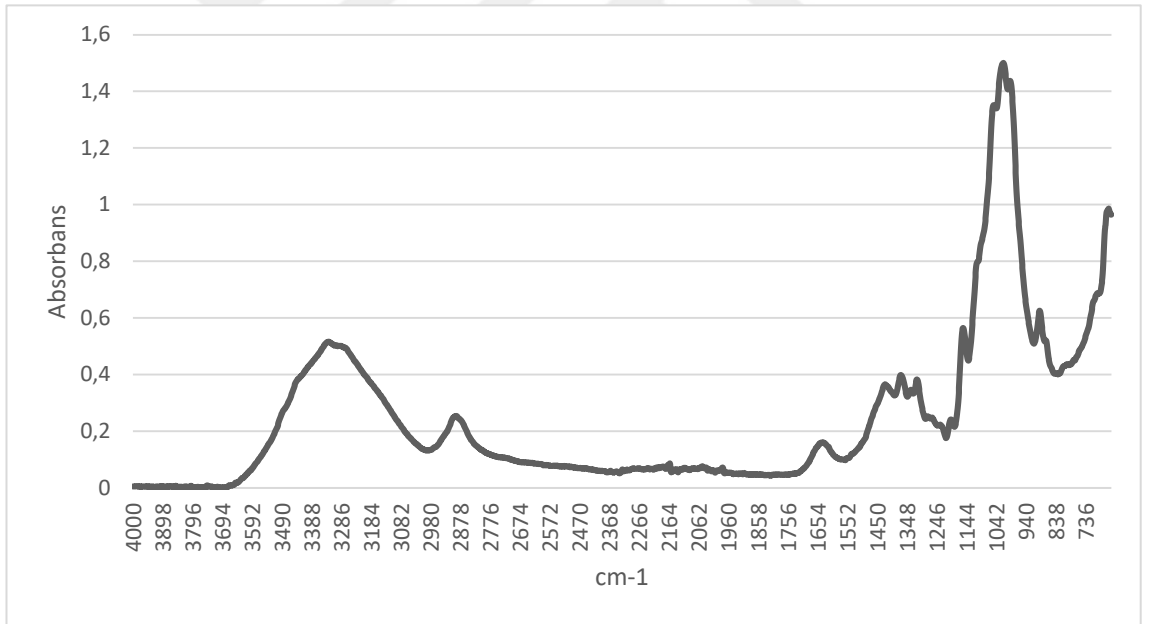
FTIR cihazında yapılan testlerle kaplanmamış kâğıtların kimyasal madde ile modifikasyonu sonrasında, numunelerin yapısında meydana gelen değişimlere dair veriler elde edilmiştir.



Şekil 4.9 Dövülmemiş kâğıtlar

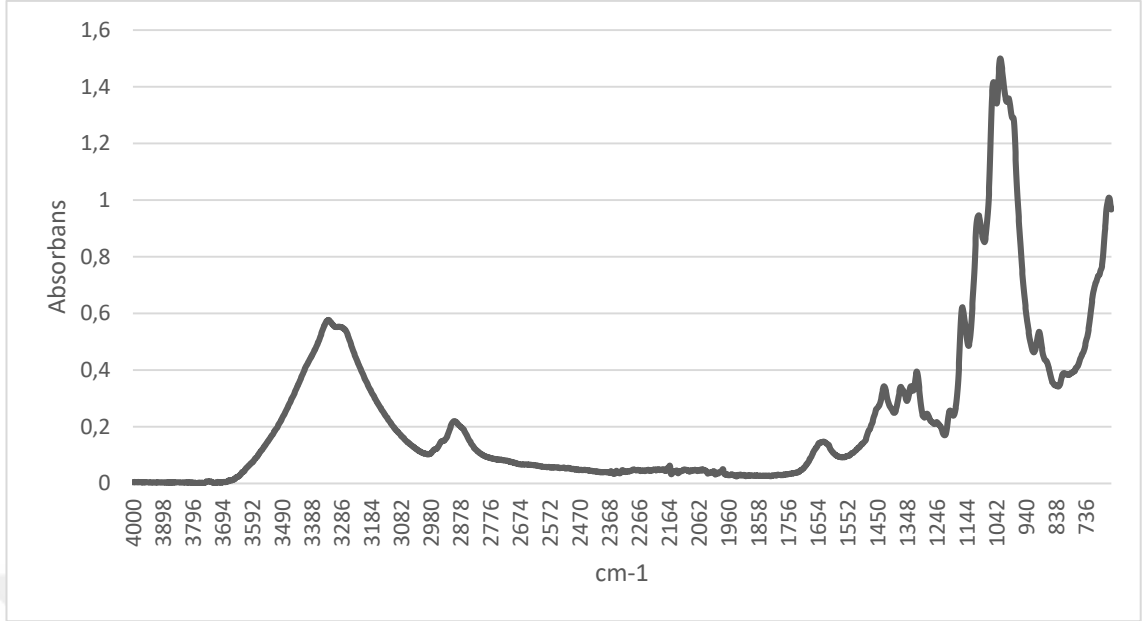


Şekil 4.10 NaOH + Üre ile muamele edilmiş kağıtlar



Şekil 4.11 NaOH ile muamele edilmiş kağıtlar





Şekil 4.12 Dövülmüş kağıtlar

#### 4.4.2. Kâğıtların Kristalite Değerleri

Tablo 4.17 Kâğıtların kristalite değerleri

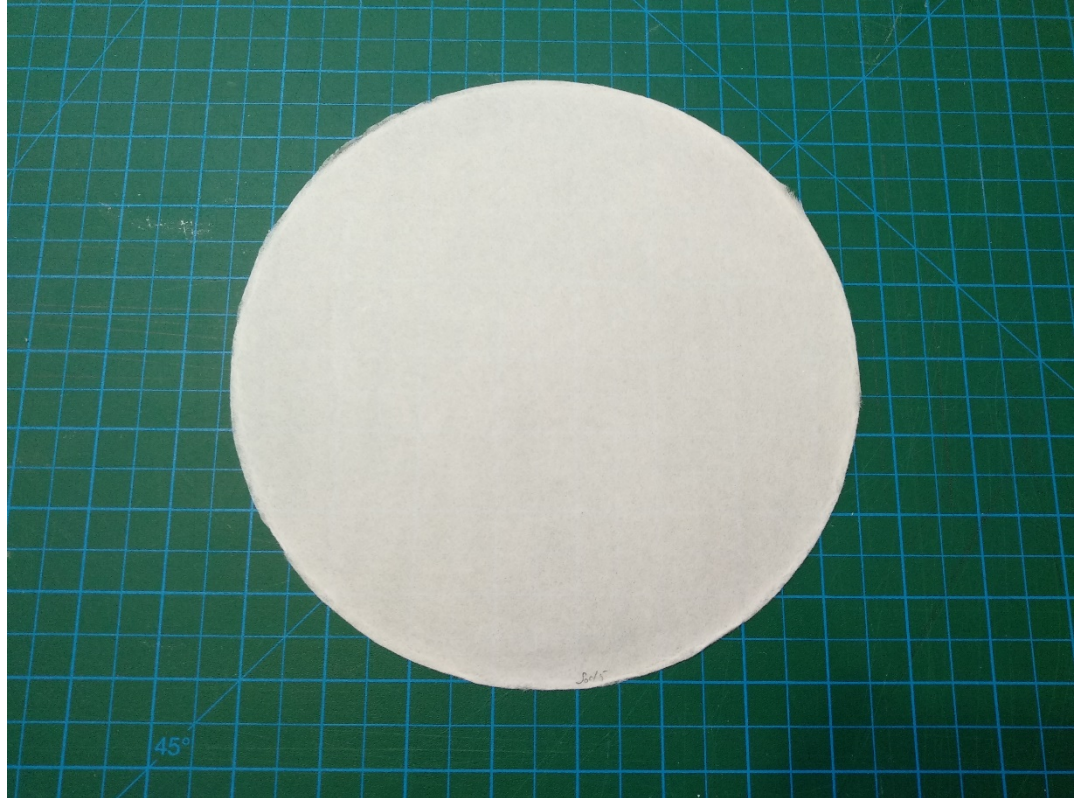
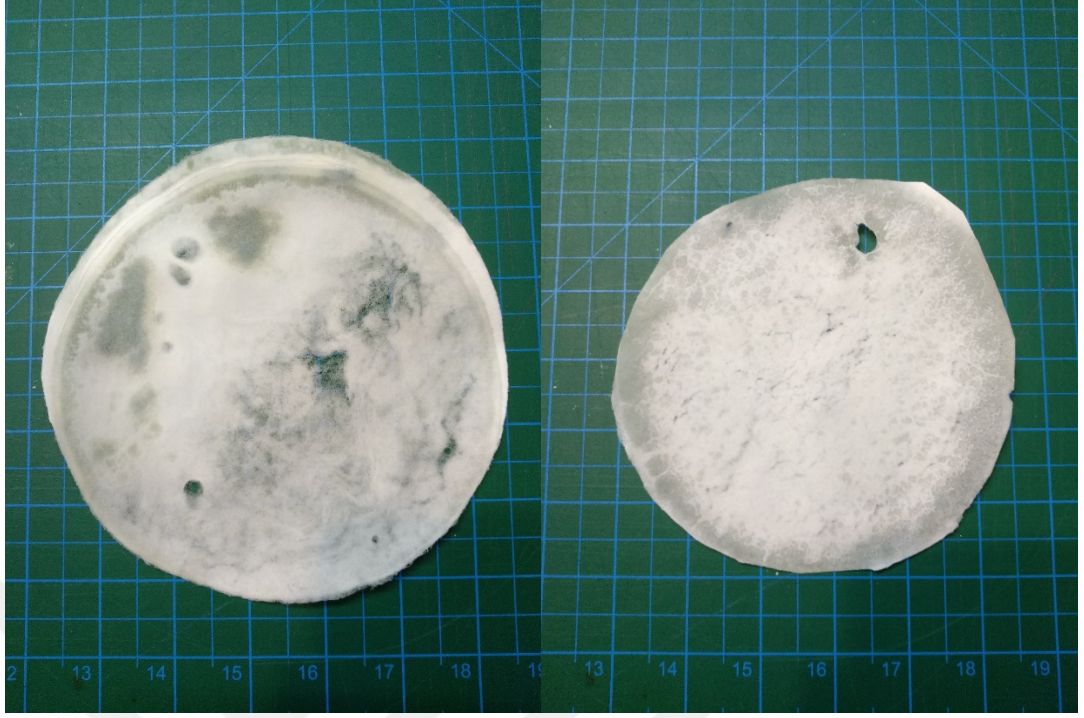
Kâğıt Türü	Kristalite İndisi			
	D1370/D690	D1371/D670	D1371/D2900	D1430/D897
Dövülmemiş	0,45	0,35	1,49	0,58
NaOH + Üre	0,55	0,39	1,30	0,42
NaOH	0,58	0,43	1,54	0,57
Dövülmüş	0,46	0,37	1,45	0,63

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

### 5.1. TARTIŞMA

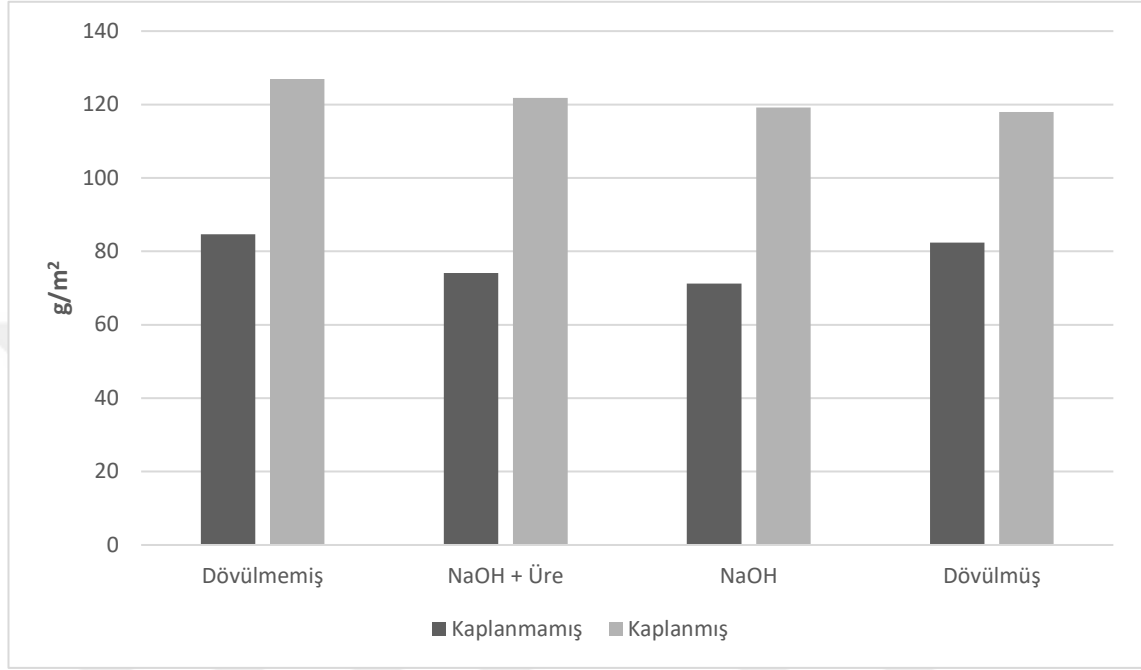
Kâğıtların kimyasal modifikasyon işlemi amacıyla belirlenen oranda kimyasal çözeltiye batırılarak bekletilmesi, batırıldıktan sonra başka bir yerde bekletilmesi ve petri kabına yerleştirilmiş haldeyken üzerine kimyasal çözelti dökülmesi yöntemlerinde kâğıtlar yapısal bütünlüklerini kayb ettikleri için sürecin devamı için taşınamayacak hale gelmişlerdir. Kap içinde kimyasal maddelerden arındırılmaları esnasında da yapısal bütünlüklerini koruyamamışlardır. Bu problemi bertaraf edebilmek adına kullanılan elekler sayesinde kısmen başarılı bir taşıma işlemi gerçekleştirilmiştir ancak yine arındırma safhası oldukça verimsiz ve uzun süreli olmuştur. Güçlükle arındırılmış kısmen çözünmüş ve koagüle olan kâğıtlardan meydana gelen iç gerilimler nedeni ile düzgün bir formasyonu olan kâğıt elde edilememiştir.

İstenilen sayıda kâğıdın elde edilebileceği miktarda, dövülmemiş selüloz hamuruna tek seferde kimyasal muamele uygulayıp su ile yıkama yöntemi ile kimyasal maddelerden arındırdıktan sonra safiha elde edilme yöntemi denenmiştir. Yumaklaşmaları engellemek ve iyi bir lif dağılımı elde etmek amacı ile hamurlar açıcı yardımı ile tekrar açılması ile açılıştır.



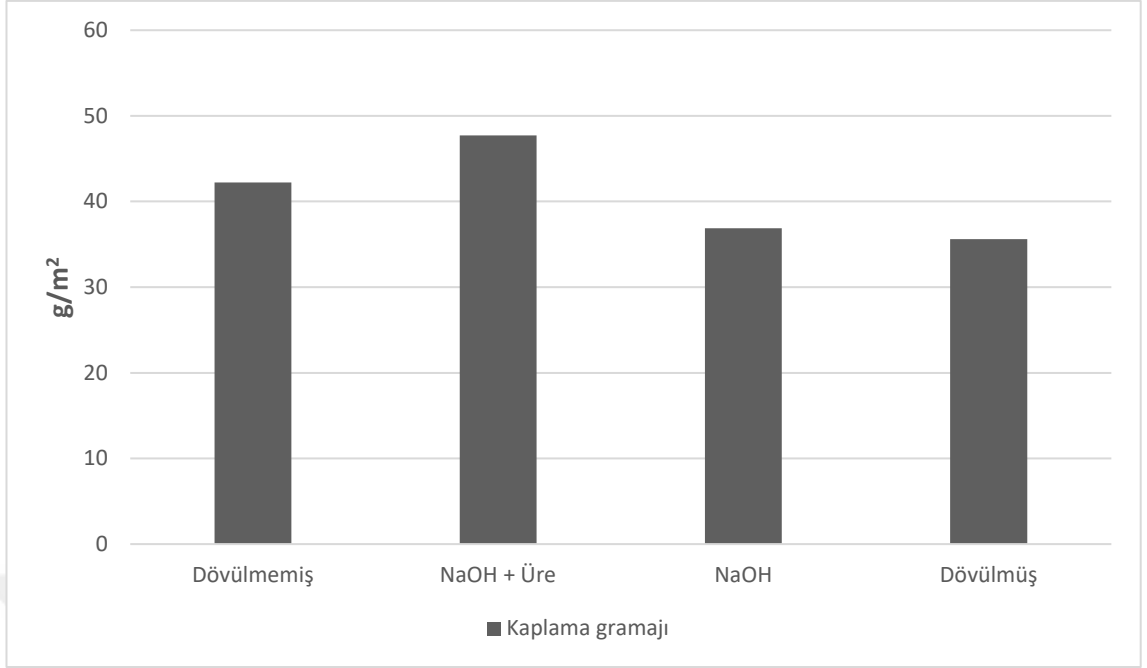
Şekil 5.1 Formasyonu bozuk ve düzgün elde edilebilmiş kâğıtlar

Dövülmemiş hamurdan, NaOH + Üre ve yalnızca NaOH çözeltisi ile kimyasal modifikasyona uğratılmış hamurdan üretilen kâğıtların birbirleri ve kaplama işlemi uygulanmış ve uygulanmamış olanları kıyaslandığında yapısal özelliklerinde farklılıklar olduğu gözlemlenmiştir.



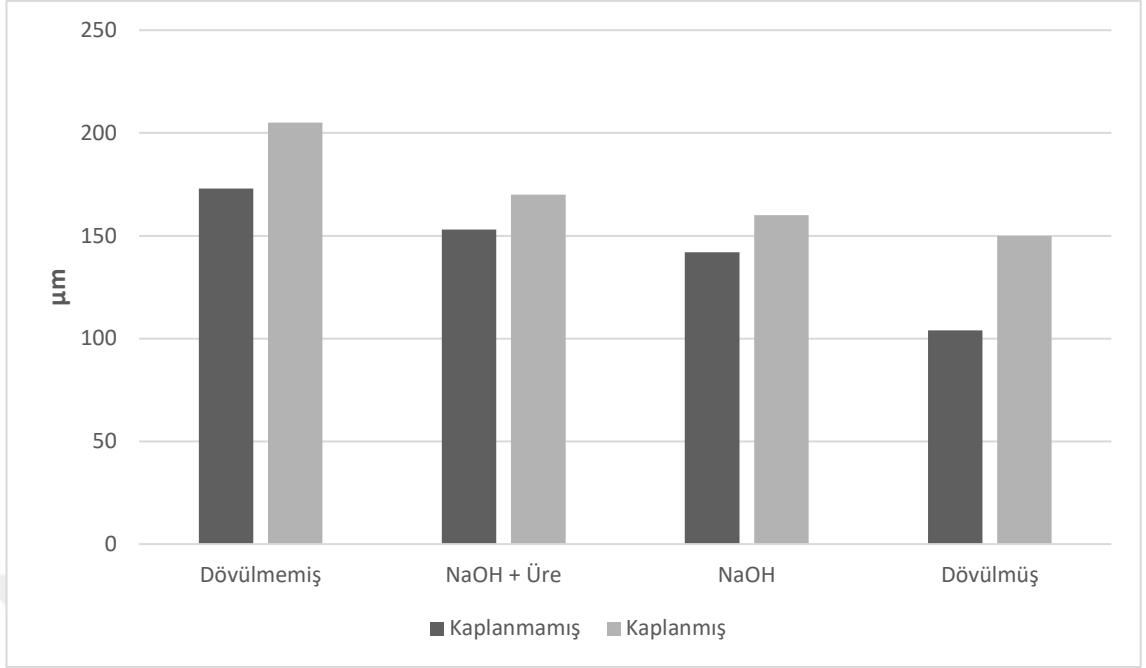
Şekil 5.2 Kâğıt gramajları

Tüm kâğıt türlerinin üretilmesi aşamasında aynı miktarda kuru madde ağırlığında selüloz kullanılmış, safihanın üretilmesi aşamasında aynı miktarda karışım karıştırıcıdan kâğıt makinasına aktarılmıştır. Kâğıtlar üretildikten sonra aralarında gramaj farklılıkları olduğu görülmüştür. Kimyasal malzemelerle muamele görmüş kâğıt hamurlarında muamele ve yıkanma esnasında kayıplar meydana geldiği anlaşılmıştır. NaOH + Üre ile muamele edilmiş dövülmemiş selüloz hamurundan yapılan kâğıtların gramaj değerlerinde dövülmemiş selülozdan yapılmış kâğıtlarinkine göre % 12 oranında azalma gözlemlenmiştir. Ve yine yalnızca NaOH ile muamele edilen dövülmemiş selüloz hamurundan yapılan kâğıtların da gramaj değerlerinde dövülmemiş kâğıtlara göre % 15,5 düşüş olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.2).



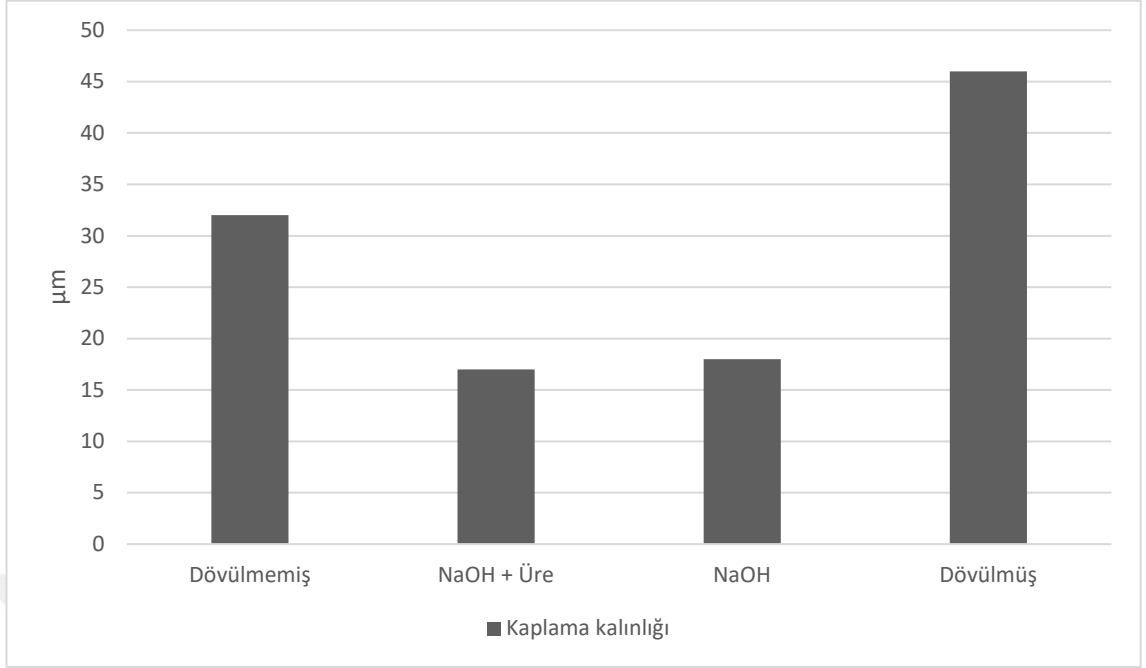
**Şekil 5.3** Kaplama gramajları

Dövülmemiş hamurdan, NaOH + Üre ve yalnızca NaOH çözeltisi ile kimyasal modifikasyona uğratılmış hamurdan üretilen kâğıtlara uygulanan kaplama gramajları hesaplanıp kıyaslanmıştır. NaOH + Üre ile muamele edilmiş dövülmemiş selüloz hamurundan yapılan kâğıtların kaplama gramajı değerlerinde dövülmemiş selülozdan yapılmış kâğıtlarinkine göre % 11 oranında artış gözlemlenmiştir. Ancak yalnızca NaOH ile muamele edilen dövülmemiş selüloz hamurundan yapılan kâğıtların kaplama gramajı değerlerinde dövülmemiş kâğıtlara göre % 14 düşüş olduğu belirlenmiştir. Ürenin kaplama malzemesinin daha büyük miktarda nüfuz edebileceği boşluklu bir yapıya sebep olduğu çıkarımı yapılmıştır (Şekil 5.3).



**Şekil 5.4** Kâğıt kalınlıkları

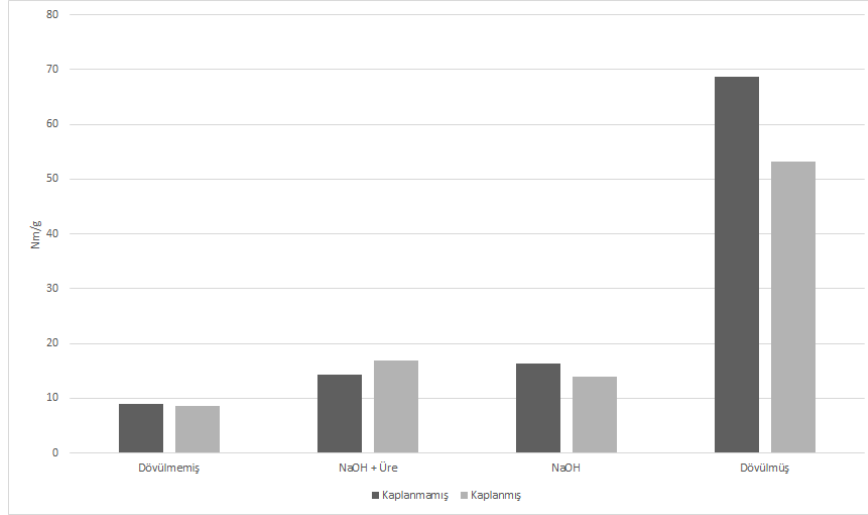
Dövülmemiş hamurdan, NaOH + Üre ve yalnızca NaOH çözeltisi ile kimyasal modifikasyona uğratılmış hamurdan üretilen kâğıtların tamamına safiha oluşturulması esnasında eşit miktarda basınç ve sıcaklık uygulanmıştır. Ancak kimyasal maddelerle muamele görmüş kâğıt hamurlarını oluşturan liflerindeki yapısal ve biçimsel değişimlerden dolayı kalınlıkları daha düşük kâğıtlar elde edilmiştir. NaOH + Üre ile muamele edilmiş dövülmemiş selüloz hamurundan yapılan kâğıtların kalınlık değerlerinde dövülmemiş selülozdan yapılmış kâğıtlarinkine göre % 11 oranında düşüş gözlemlenmiştir. Ve yine yalnızca NaOH ile muamele edilen dövülmemiş selüloz hamurundan yapılan kâğıtların da kalınlık değerlerinde dövülmemiş kâğıtlara göre % 17 düşüş olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.4).



**Şekil 5.5** Kaplama kalınlıkları

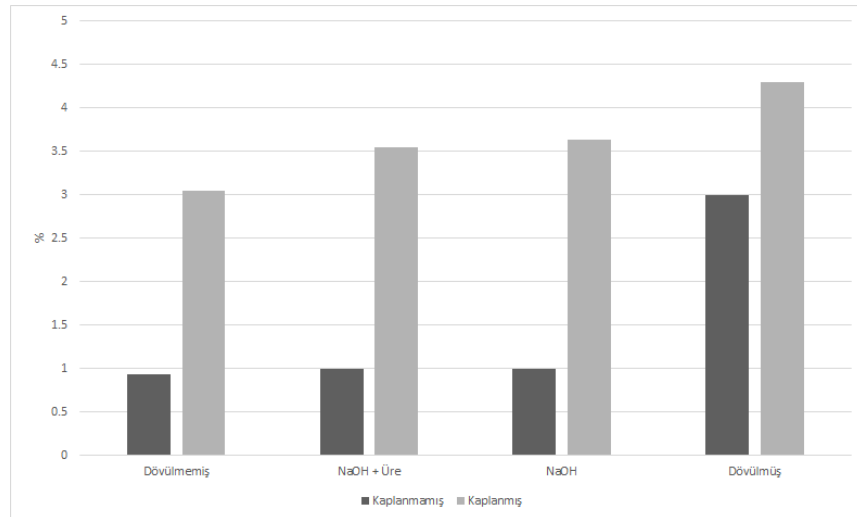
Dövülmemiş hamurdan, NaOH + Üre ve yalnızca NaOH çözeltisi ile kimyasal modifikasyona uğratılmış hamurdan üretilen kâğıtlara uygulanan kaplama kalınlıkları hesaplanıp kıyaslanmıştır. NaOH + Üre ile muamele edilmiş dövülmemiş selüloz hamurundan yapılan kâğıtların kaplama kalınlığı değerlerinde dövülmemiş selülozdan yapılmış kâğıtlarinkine göre % 46 oranında düşüş gözlemlenmiştir. Ve yine yalnızca NaOH ile muamele edilen dövülmemiş selüloz hamurundan yapılan kâğıtların kaplama kalınlığı değerlerinde dövülmemiş kâğıtlara göre % 50 düşüş olduğu belirlenmiştir. Kimyasal muamele görmemiş kâğıtlara göre gramaj değerlerindeki azalmadan daha büyük oranda kalınlık farkı oluştuğu verisinden kaplama malzemesinin yüzeyde birikmek yerine derine nüfuz ettiği çıkarımına gidilebilir.

Dövülmemiş hamurdan, NaOH + Üre ve yalnızca NaOH çözeltisi ile kimyasal modifikasyona uğratılmış hamurdan üretilen kâğıtların birbirleri ve kaplama işlemi uygulanmış ve uygulanmamış olanları kıyaslandığında fiziksel direnç özelliklerinde farklılıklar olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 5.5).



**Şekil 5.6** Kâğıtların çekme indislerindeki değişimler

NaOH + Üre ile muamele edilmiş dövülmemiş selüloz hamurundan yapılan kâğıtların çekme indisi değerlerinde dövülmemiş selülozdan yapılmış kâğıtlarınkine göre % 60 oranında artış gözlemlenmiştir. Ve yine yalnızca NaOH ile muamele edilen dövülmemiş selüloz hamurundan yapılan kâğıtların da çekme indisi değerlerinde dövülmemiş kâğıtlara göre % 83 iyileşme olduğu belirlenmiştir. Kaplama işleminin kayda değer bir değişime etki etmediği gözlemlenmiştir (Şekil 5.6).

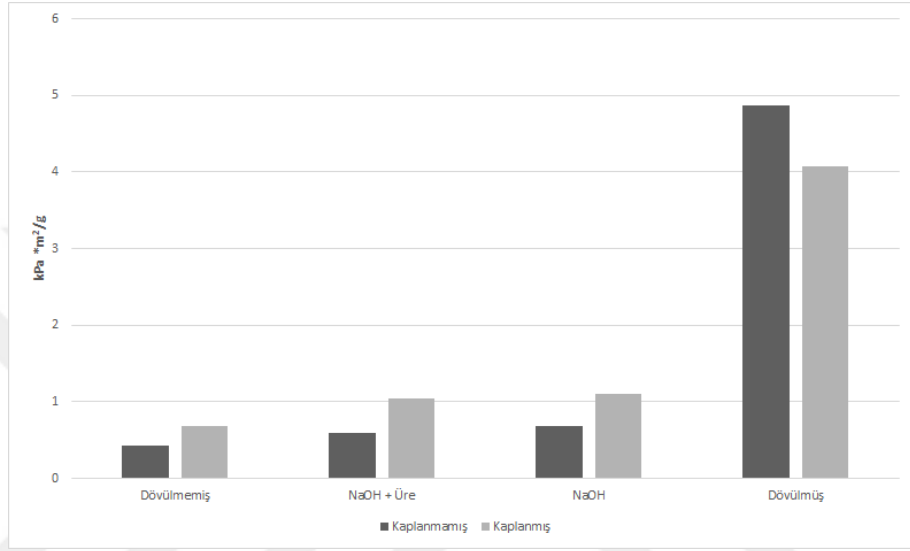


**Şekil 5.7** Kâğıtların uzama oranlarındaki değişimler

NaOH + Üre ile muamele edilmiş dövülmemiş selüloz hamurundan yapılan kâğıtların uzama oranlarında dövülmemiş selülozdan yapılmış kâğıtlarınkine göre % 7 oranında

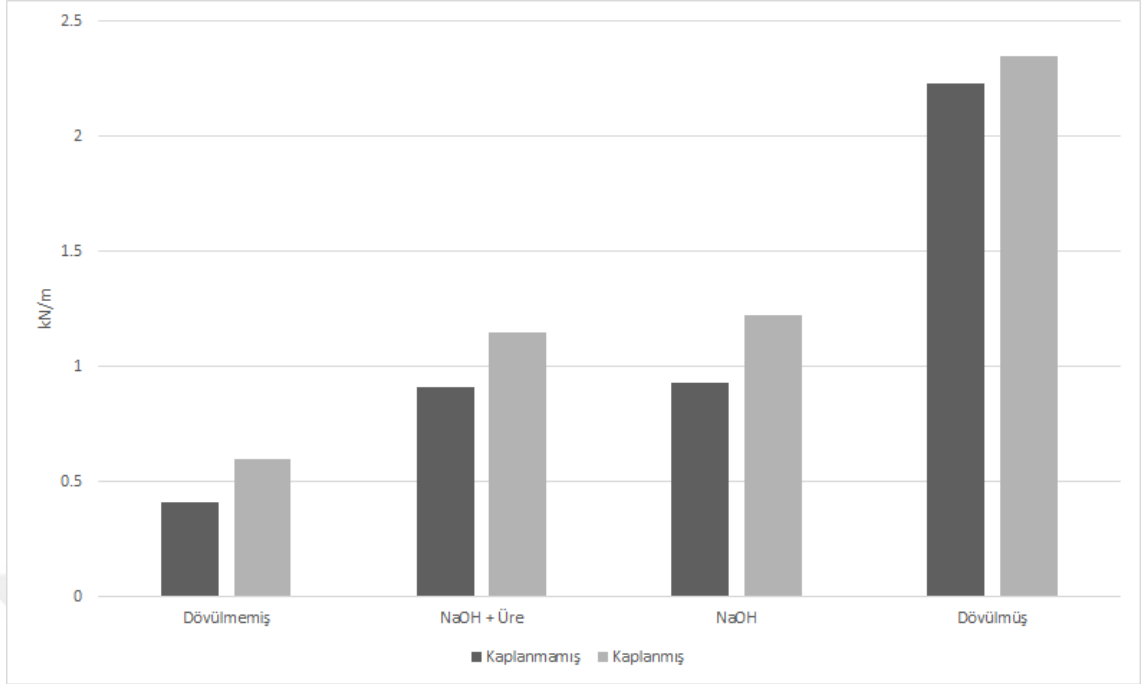


artış gözlemlenmiştir. Ve yine yalnızca NaOH ile muamele edilen dövülmemiş selüloz hamurundan yapılan kâğıtların da uzama oranlarında, dövülmemiş kâğıtlara göre % 6 iyileşme olduğu belirlenmiştir. Kaplama işleminin aynı kâğıt türünün kaplanmamış haline göre kayda değer bir uzama oranı artışına sebep olduğu fark edilmiştir (Şekil 5.7).



**Şekil 5.8** Kâğıtların patlama direncindeki değişimler

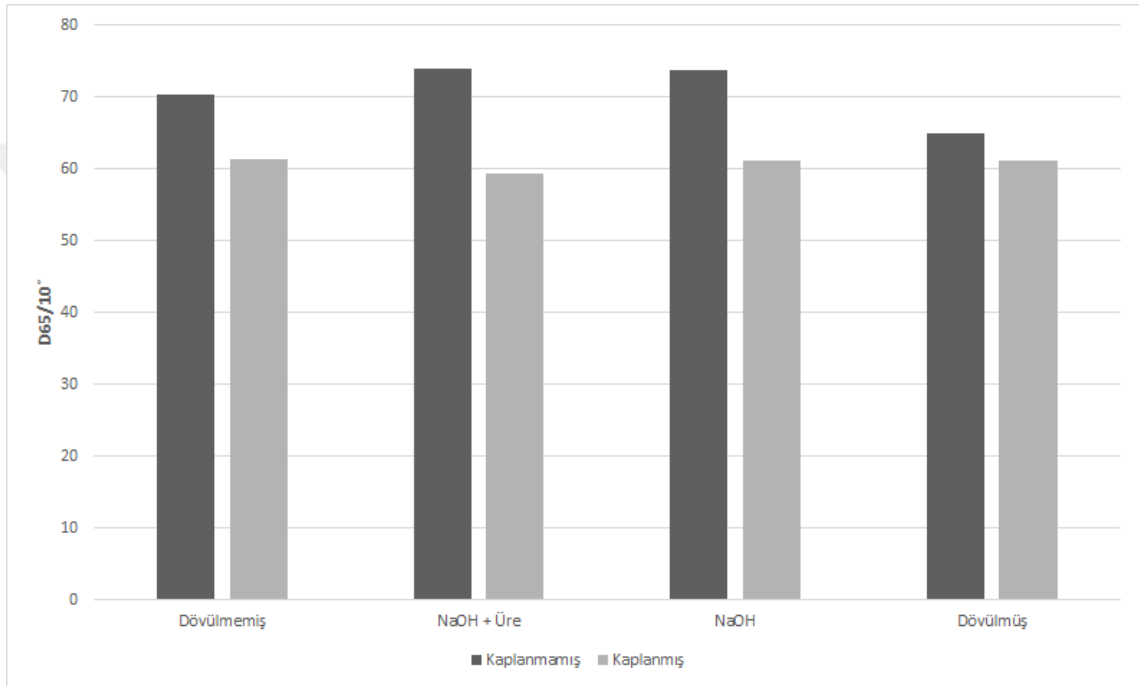
NaOH + Üre ile işlem görmüş dövülmemiş selüloz hamurundan yapılan kâğıtların patlama indisi değerlerinde dövülmemiş selülozdan yapılmış kâğıtlarınkine göre % 40 oranında artış gözlemlenmiştir. Ve yine yalnızca NaOH ile muamele edilen dövülmemiş selüloz hamurundan yapılan kâğıtların da patlama indisi değerlerinde, dövülmemiş kâğıtlara göre % 58 iyileşme olduğu belirlenmiştir. Kaplama işleminin aynı kâğıt türünün kaplanmamış haline göre belirgin bir patlama indisi artışına sebep olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 5.8).



**Şekil 5.9** Kâğıtların kısa mesafe sıkıştırma direnç değerlerindeki değişimler

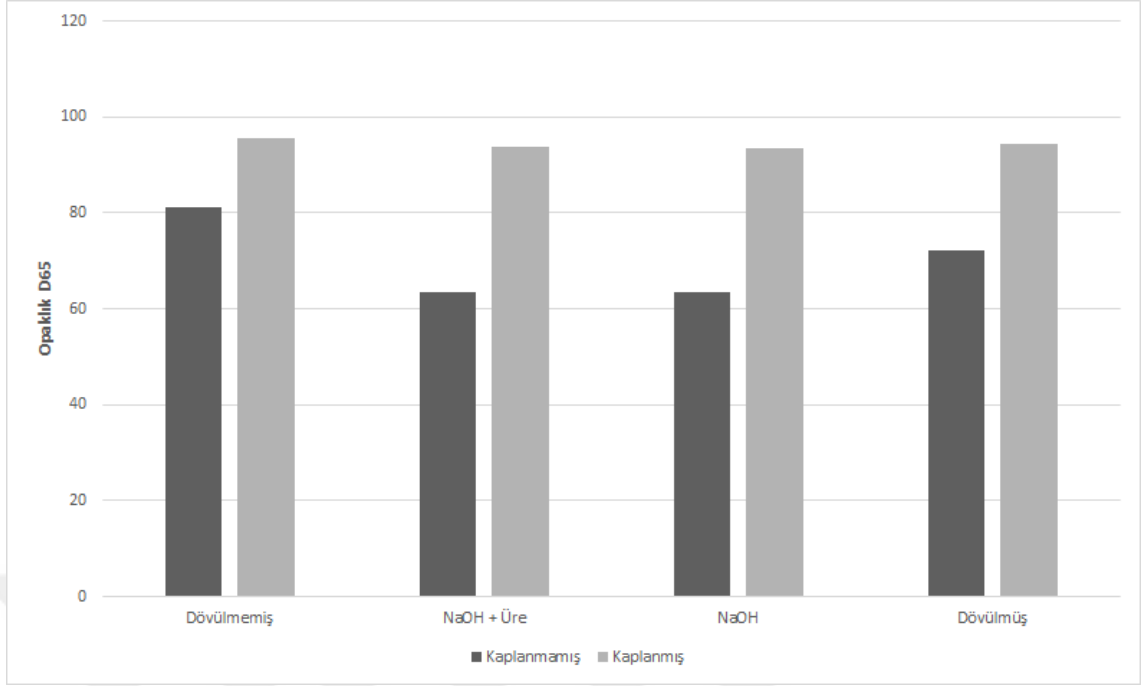
NaOH + Üre ile muamele edilmiş dövülmemiş selüloz hamurundan yapılan kâğıtların kısa mesafe sıkıştırma direnci değerlerinde dövülmemiş selülozdan yapılmış kâğıtlarinkine göre % 122 oranında artış gözlemlenmiştir. Ve yine yalnızca NaOH ile muamele edilen dövülmemiş selüloz hamurundan yapılan kâğıtların da kısa mesafe sıkıştırma direnci değerlerinde, dövülmemiş kâğıtlara göre % 126 iyileşme olduğu belirlenmiştir. Kaplama işleminin aynı kâğıt türünün kaplanmamış haline göre bir miktar da olsa kısa mesafe sıkıştırma direnci değerlerinde artışa sebep olduğu fark edilmiştir (Şekil 5.9).

Dövülmemiş hamurdan, NaOH + Üre ve yalnızca NaOH çözeltisi ile kimyasal modifikasyona uğratılmış hamurdan üretilen kâğıtların birbirleri ve kaplama işlemi uygulanmış olanlar ile olmayanların arasında optik özelliklerinde farklılıklar olduğu gözlemlenmiştir.



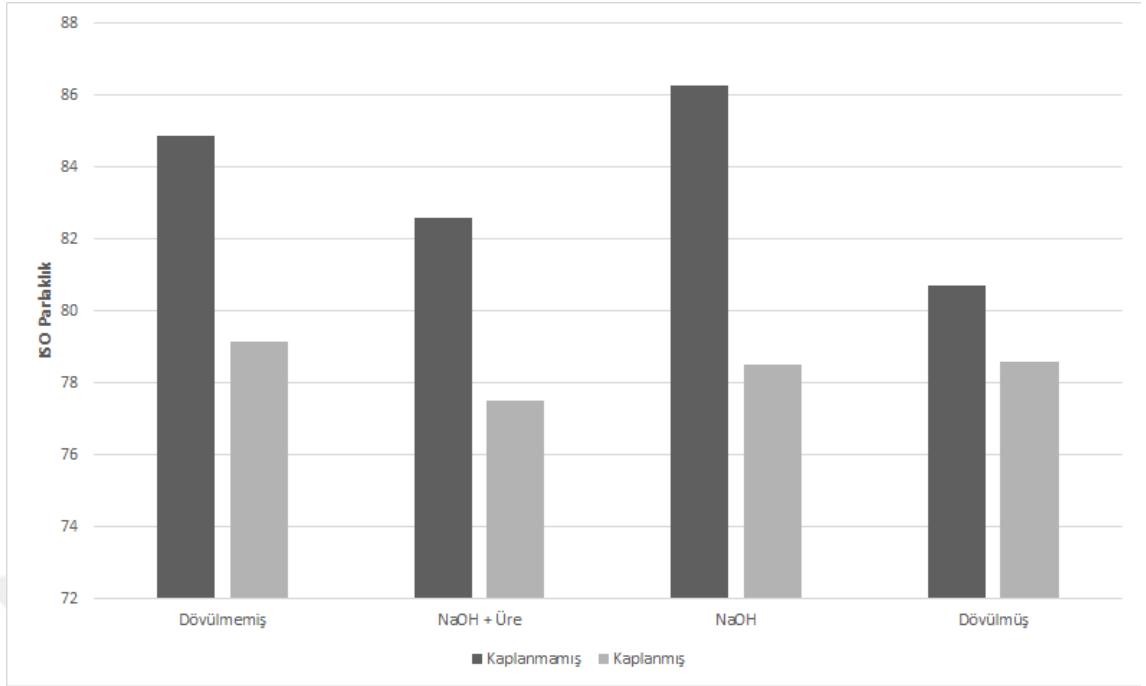
Şekil 5.10 Kâğıtların CIE beyazlık değerleri

NaOH + Üre ile muamele edilmiş dövülmemiş selüloz hamurundan yapılan kâğıtların CIE Beyazlık değerlerinde dövülmemiş selülozdan yapılmış kâğıtlarınkindene göre % 5 oranında artış gözlemlenmiştir. Ve yine yalnızca NaOH ile muamele edilen dövülmemiş selüloz hamurundan yapılan kâğıtların da CIE Beyazlık değerlerinde dövülmemiş kâğıtlara göre % 5 iyileşme olduğu belirlenmiştir. Kaplama işleminin aynı kâğıt türünün kaplanmamış haline göre CIE Beyazlık değerlerinde ortalama % 2 oranında bir düşüşe sebep olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 5.10).



**Şekil 5.11** Kâğıtların opaklık değerleri

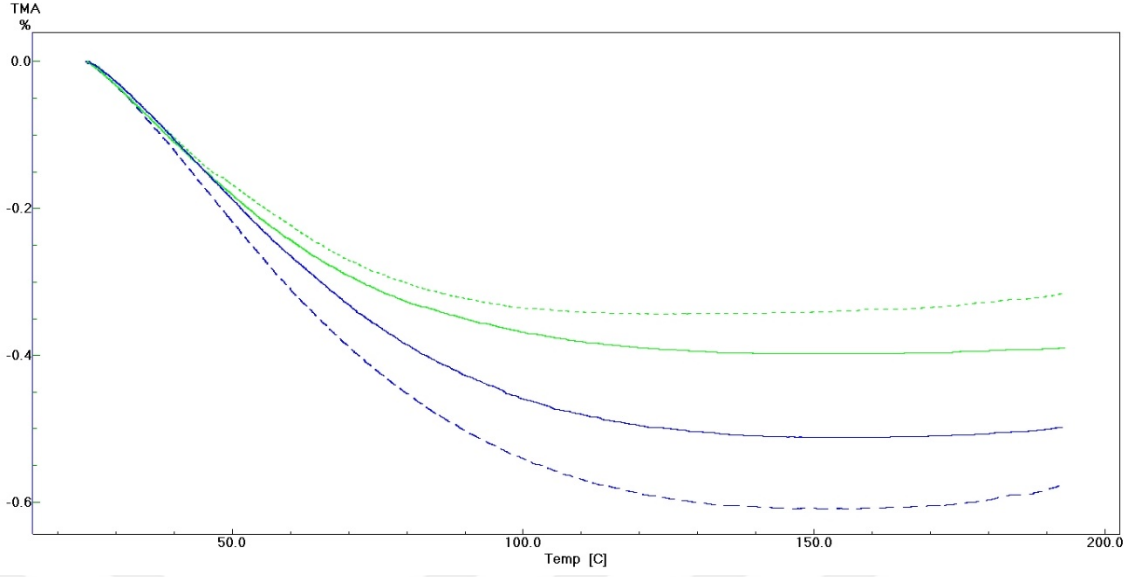
NaOH + Üre ile muamele edilmiş dövülmemiş selüloz hamurundan yapılan kâğıtların Opaklık değerlerinde dövülmemiş selülozdan yapılmış kâğıtlarinkine göre % 21 oranında düşüş gözlemlenmiştir. Ve yine yalnızca NaOH ile muamele edilen dövülmemiş selüloz hamurundan yapılan kâğıtların da Opaklık değerlerinde, dövülmemiş kâğıtlara göre % 20 düşüş olduğu belirlenmiştir. Fakat kaplama işleminin aynı kâğıt türünün kaplanmamış haline göre Opaklık değerlerinde belirgin bir artışa sebep olduğu gözlemlenmiştir. Özellikle kimyasal işlem görmüş kâğıtların kaplanmışları ve kaplanmamışları arasındaki Opaklık değerlerinin artışı daha belirgindir (Şekil 5.11).



Şekil 5.12 Kâğıtların ISO parlaklık değerleri

NaOH + Üre ile muamele edilmiş dövülmemiş selüloz hamurundan yapılan kâğıtların ISO Parlaklık değerlerinde dövülmemiş selülozdan yapılmış kâğıtlarınkine göre % 2 oranında düşüş gözlemlenmiştir. Fakat yine yalnızca NaOH ile muamele edilen dövülmemiş selüloz hamurundan yapılan kâğıtların da yazlık ISO Parlaklık değerlerinde, dövülmemiş kâğıtlara göre % 1,5 artış olduğu belirlenmiştir. Fakat kaplama işleminin aynı kâğıt türünün kaplanmamış haline göre ISO Parlaklık değerlerinde belirgin bir düşüşe sebep olduğu gözlemlenmiştir. Özellikle yalnızca NaOH ile kimyasal işlem görmüş kâğıtların kaplanmışları ve kaplanmamışları arasındaki ISO Parlaklık değerindeki düşüşün daha fazla olduğu gözlemlenmektedir.

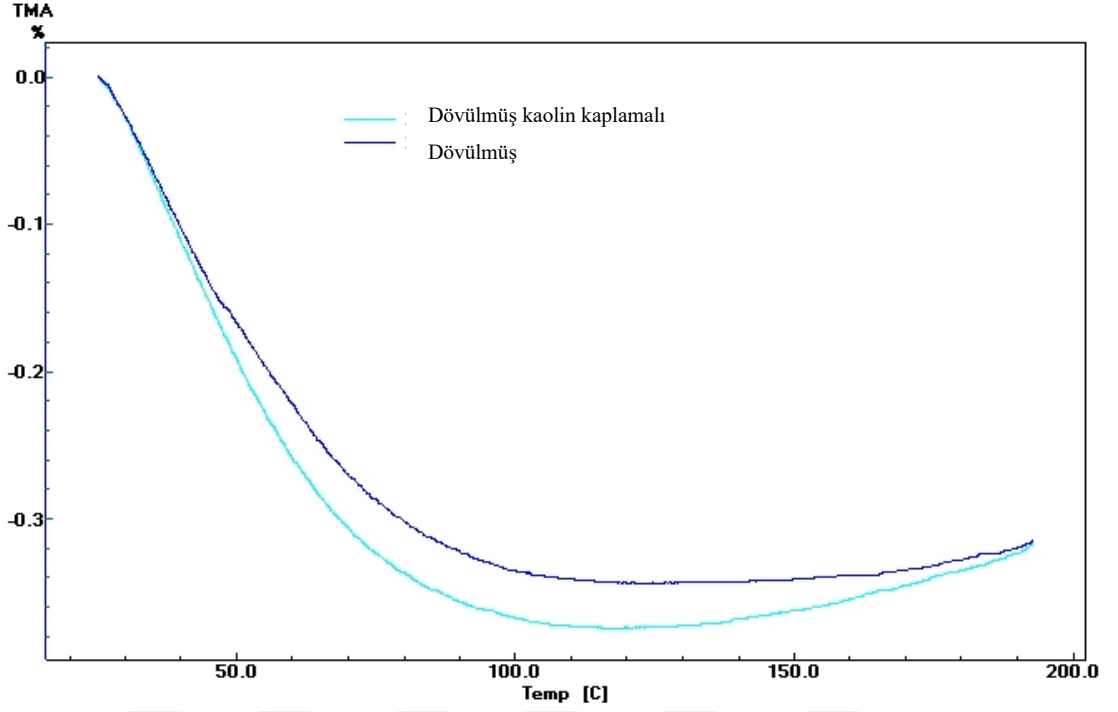
Dövülmemiş hamurdan, NaOH + Üre ve yalnızca NaOH çözeltisi ile kimyasal modifikasyona uğratılmış hamurdan üretilen kâğıtların birbirleri ve kaplama işlemi uygulanmış ve uygulanmamış olanları kıyaslandığında sıcaklığa bağlı boyut değişimlerinde farklılıklar olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 5.12).



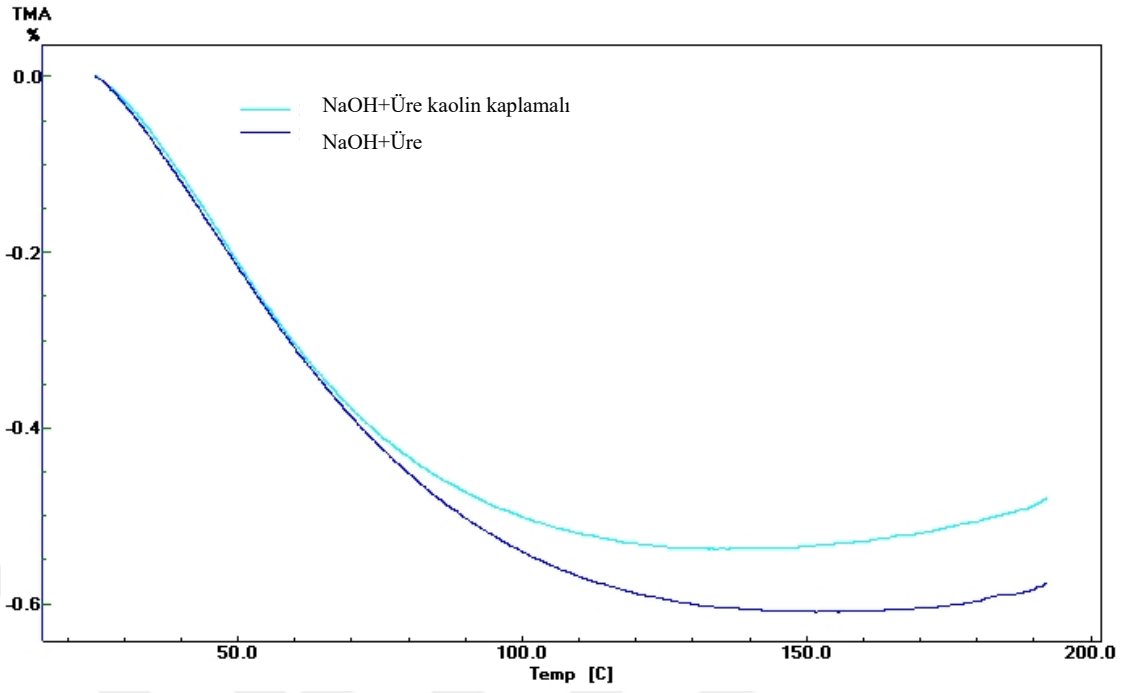
**Şekil 5.13** Kaplanmamış kâğıtların karşılaştırmalı TMA verileri; yukarıdan aşağıya doğru sırasıyla dövülmemiş, dövülmüş, yalnızca NaOH ve NaOH + Üre çözeltisi ile kimyasal işlem yapılmış kâğıtlar

Termo mekanik analiz testi verileri incelendiğinde kimyasal maddelerle muamele görmüş kâğıt numunelerinin görmemiş olan kâğıtlara göre sıcaklığa bağlı boyut değişimlerinin

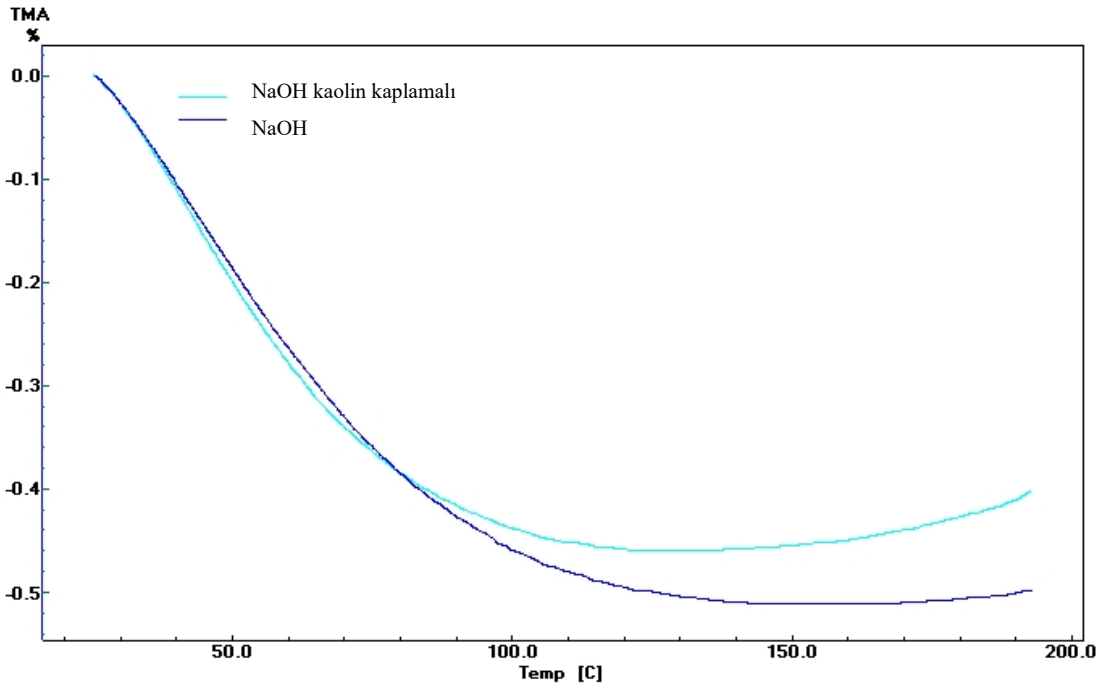
daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Özellikle NaOH + Üre çözeltisi ile muamele edilmiş kâğıtların dövülmemiş kâğıtlara göre iki kat daha fazla kısaldığı belirlenmiştir.



Şekil 5.14 Dövülmemiş kâğıtların kaplanmamış ve kaplanmış hallerinin TMA özellikleri

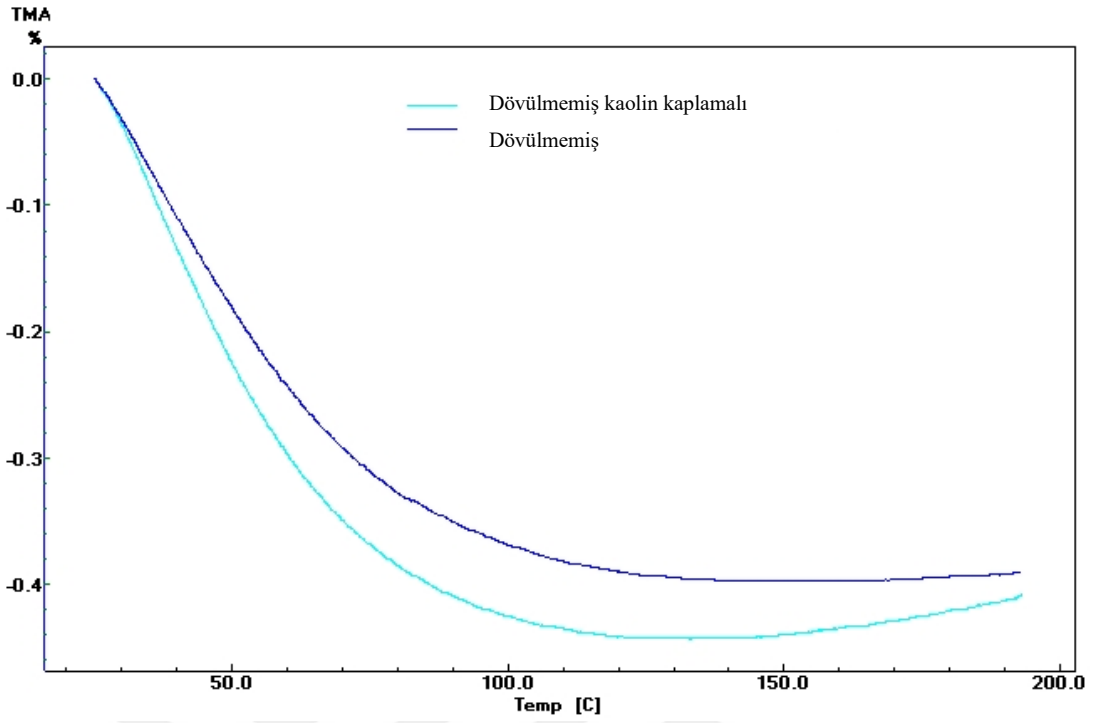


Şekil 5.15 NaOH + Üre ile muamele edilmiş kâğıtların kaplanmamış ve kaplanmış hallerinin TMA özellikleri



Şekil 5.16 Sadece NaOH ile muamele edilmiş kâğıtların kaplanmamış ve kaplanmış hallerinin TMA özellikleri

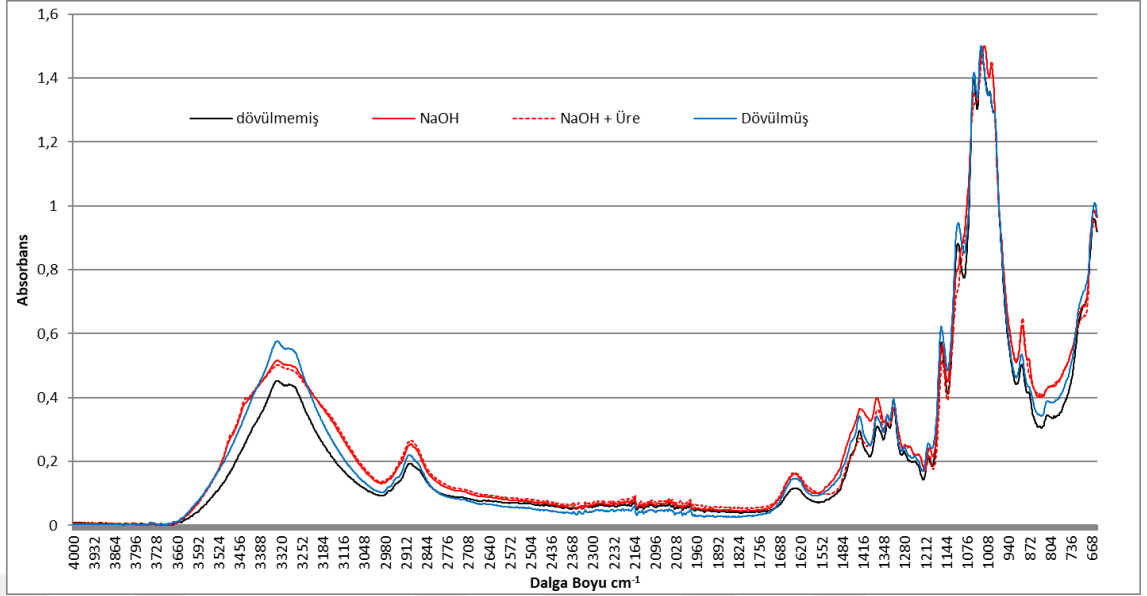




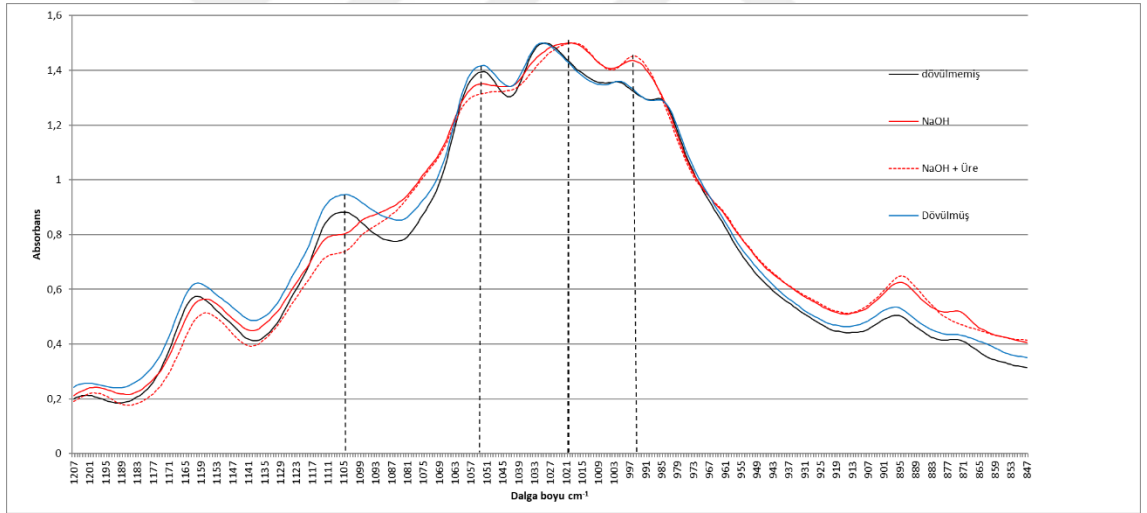
Şekil 5.17 Dövülmemiş kâğıtların kaplanmamış ve kaplanmış hallerinin TMA özellikleri

Kaplanmış ve kaplanmamış kâğıtların sıcaklığa bağlı boyut değişimleri incelendiğinde tüm kâğıt türlerinde kaplanmamış olan kâğıtların sıcaklığa bağlı boyut değişimlerinin azaldığı gözlemlenmiştir.

Dövülmemiş hamurdan, NaOH + Üre ve yalnızca NaOH çözeltisi ile kimyasal modifikasyona uğratılmış hamurdan üretilen kâğıtların FTIR analizi verileri incelendiğinde belli noktalarda farklılıklar olduğu görülmüştür.

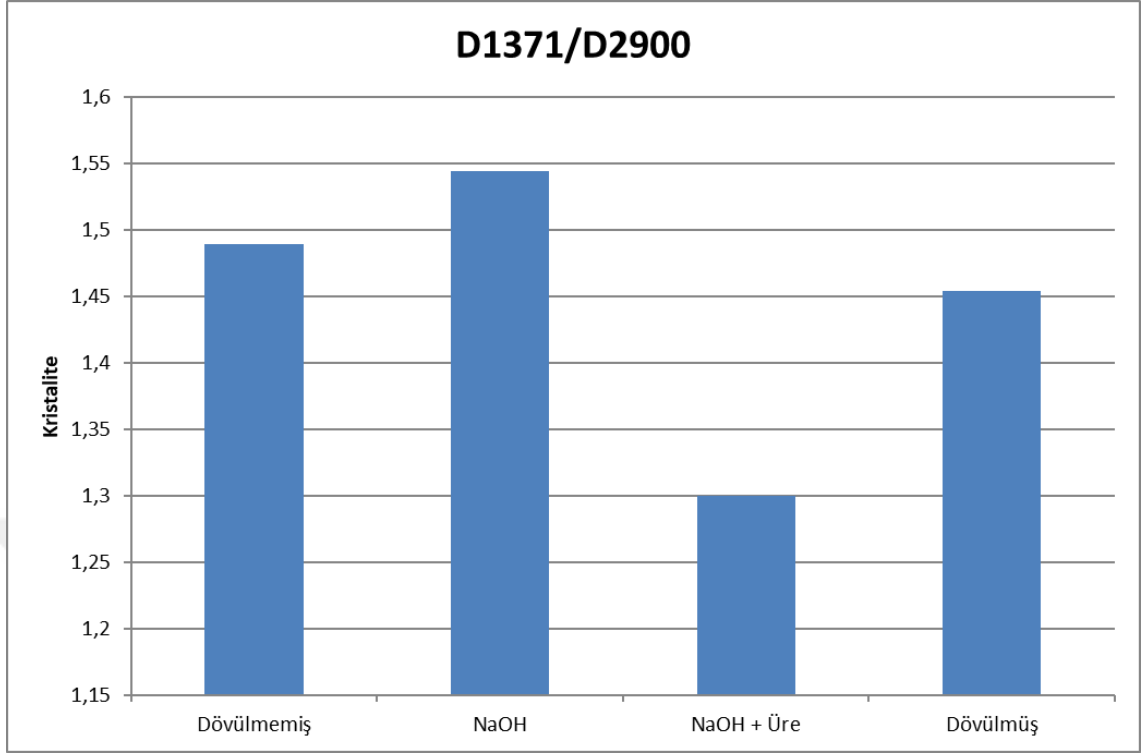


Şekil 5.18 Kaplanmamış kâğıtların FTIR verileri



Şekil 5.19 FTIR spektrumunda yapısal değişikliklerin gözlemlendiği noktalar

En kayda değer farklılığın  $1105 \text{ cm}^{-1}$  noktasında olduğu gözlemlenmiştir. Söz konusu bölge hemiselülozdaki C-O-C bağı göstermektedir. Bu noktadaki değerlerin azalışı NaOH ve NaOH + Üre çözeltileri ile gerçekleştirilen işlemlerde hemiselülozların uzaklaştığına dair bir göstergedir (Traore ve diğ., 2018).



**Şekil 5.20** Toplam kristalite indislerinin karşılaştırılması

Toplam kristalite hesapları yapıldığında en dikkat çekici veri Üre içermeyen çözeltiyle kimyasal muamele işleminin en yüksek kristalite değerleri verirken Üre içeren çözeltinin en düşük kristalite değerlerini vermesi olmuştur. Ürenin işlemlere dahil edilmesinin kristalite değerlerinde belirgin bir düşüşe sebep olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 5.20).

## 5.2. SONUÇ

Yapılan çalışmada selüloz NaOH içeren çözeltiler ile jelatinleştirilerek yeni özelliklere sahip kâğıt elde etmek olmuştur. Hazır kâğıtlar üzerinde yapılan çalışmalar, sürenin uzaması ve istenilen jelleşme noktasına getirilme sırasında yapı içinde oluşan iç gerilimler kâğıdın bütünlüğünü bozmaktadır. Kâğıt bütünlüğünü muhafaza etmek için kullanılan elekli gergi çemberleri arasında gergin tutularak muhafaza edilmeye çalışılmıştır. Şişme sırasında oluşan gerilimler kâğıdın yer yer çatlamasına neden olmuş ve işlem çözeltilisini uzaklaştırmada sorun yaşatmıştır.

Açılmış lifler üzerinde işlem uygulama ve daha sonra bu liflerden kâğıt elde etme daha başarılı sonuçlar vermiştir. Elde edilen yeni ürünün porozitesi yüksek olmuştur.

Kâğıt hamurunun işlem gördüğü kimyasal maddelerden arındırılması işleminde su kullanılması, kısmen çözünmüş liflerin koagule olmasına ve diğer liflerle verimli bağ yapamamasına sebep olmuştur. Alkali maddeyi arındırmada asidik maddelerin kullanılması, santrifüj ile çözeltinin uzaklaştırılıp safihanın oluşturulması ve daha yüksek basınç kullanılması bu yöntemin ilerisine dair tavsiyelerdir.

Yüzey kaplama işlemlerinde kullanılan iki farklı kaplama malzemesinde de farklılıklar yaşanmıştır. Parlaklık bakımından daha iyi özelliklere sahip kalsiyum karbonat uygulamada sorunlar ile karşılaşmıştır. Poröz ve su emiciliği yüksek kâğıtların kaplanmasında kaolinin daha iyi sonuç verdiği anlaşılmıştır.

Modifiye edilen kâğıtların çekme direnci dövülmemiş liflere kıyasla daha yüksek olmakla birlikte dövülmüş kâğıt değerlerinin oldukça altındadır. Ancak kopma anındaki uzama değerleri nispeten eşit olmuştur. Patlama direnci değerlerinde de benzer bir durum gözlenmiştir. Ancak kısa mesafe sıkıştırma değerlerine bakıldığında işlem gören liflerin direnç değerleri dövülmemiş ve dövülmüş liflerin ortasındadır. Bu da işlemin kâğıtların katılık (stiffness) özellikleri üzerinde olumlu etki yaptığı anlaşılmaktadır.

Kimyasal işlemlerin ISO parlaklık değeri üzerine olumsuz etkisi olduğu gözlenmektedir. Opaklık özelliklerinin kâğıdın kaplanması ile beklendiği gibi arttığı gözlenmiştir. Beyazlık ve diğer optik özelliklerde ise nispeten değişim olmamıştır.

FTIR analizleri sonucunda NaOH ve NaOH + Üre çözeltileri ile gerçekleştirilen işlemlerde hemiselülozların uzaklaştığı fark edilmiş; toplam kristalite indisleri hesaplandığında da ürenin işlemlere dahil edilmesinin kristalite değerlerinde belirgin bir düşüşe sebep olduğu gözlemlenmiştir.

Atmosferik koşullarda ısı uygulanan kâğıtlarda daralma olduğu gözlenmektedir. İşlem görmemiş liflerde maksimum değer 130 °C % 0,3 civarında olurken, dövme ve diğer işlemler daralmayı hem arttırmış hem de maksimum değere ulaşma sıcaklığını 150 °C civarına taşımıştır.

## 6. KAYNAKLAR

- Cai, J., Zhang, L., 2005, Rapid dissolution of cellulose in LiOH/urea and NaOH/urea aqueous solutions. *Macromolecular Bioscience*, 5(6), s.539-48.
- Cai, J., Zhang, L., Zhou, J., Li, H., Chen, H., Jin, H., 2004, Novel fibers prepared from cellulose in NaOH/urea aqueous solution. *Macromolecular Rapid Communications*, 25(17), s.1558-62.
- Duchemin, B., D. L. Corre, N.L., Dufresne, A., Staiger, M.P., 2016, All-cellulose composites based on microfibrillated cellulose and filter paper via a NaOH-urea solvent system. *Cellulose*, 23(1), s.593-609.
- Egal, M., Budtova, T., Navard, P., 2007, Structure of aqueous solutions of microcrystalline cellulose/sodium hydroxide below 0 °C and the limit of cellulose dissolution. *Biomacromolecules*, 8(7), s.2282-87.
- Egal, M., Budtova, T., Navard, P., 2008, The dissolution of microcrystalline cellulose in sodium hydroxide-urea aqueous solutions. *Cellulose*, 15(3), s.361-70.
- Hon, D., 1996, Cellulose and its derivatives: Structures, reactions and medical uses. In *Polysaccharides in medical application*. New York: Marcel Dekker. s.87-105.
- Hull, D., Clyne, T.W., 1996, *An introduction to composite materials*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Isogai, A., Atalla, R.H., 1998, Dissolution of cellulose in aqueous NaOH solutions. *Cellulose*, 5(4), s.309-19.
- Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.P., Bohn, A., 2005, Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(22), s.3358-93.
- Ladish, C., Chiasson, C., Tsao, G., 1982, Acid and enzymatic-hydrolysis of pretreated cellulosic materials as an analytical tool. *Textile research*, 52(7), s.423-33.
- Lehtinen, E., Klass, C.P., 2000, *Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*. Helsinki: TAPPI.

- Nishino, T., Matsuda, I., Hirao, K., 2004, All Cellulose Composite. *Macromolecules*, 37(20), s.7683-87.
- Philipp, B., 1984, Degradation of cellulose - mechanisms and applications. *Pure and Applied Chemistry*, 56(3), s.391-420.
- Qi, H., Cai, J., Zhang, L., Kuga, S., 2009, Properties of films composed of cellulose nanowhiskers and a cellulose matrix regenerated from alkali/urea solution. *Biomacromolecules*, 10(6), s.1597-602.
- Soykeabkaew, N., Arimoto, N., Nishino, T., Peijs, T., 2008, All-cellulose composites by surface selective dissolution of aligned ligno-cellulosic fibres. *Composites Science and Technology*, 68(10), s.2201-07.
- Traore, M., Kaal, J., Cortizas, A.M., 2018, Differentiation between pine woods according to species and growing location using FTIR-ATR. *Wood Science and Technology*, 52(2), s.487-504.
- Zhang, L., Ruan, D., Gao, S., 2002, Dissolution and regeneration of cellulose in NaOH/thiourea aqueous solution. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 40(14), s.1521-29.
- Zhang, L., Ruan, D., Zhou, J., 2001, Structure and properties of regenerated cellulose films prepared from cotton linters in NaOH/urea aqueous solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(25), s.5923-28.
- Zheng, H., Zhou, J., Du, Y., Zhang, L., 2002, Cellulose/chitin films blended in NaOH/urea aqueous solution. *Journal of Applied Polymer Science*, 86(7), s.1679-83.
- Zhou, J., Y. Qin, S.L., Zhang, L., 2006, Homogenous synthesis of hydroxyethylcellulose in NaOH/Urea aqueous solution. *Macromolecular Bioscience*, 6(1), s.84-89.
- Zhou, J., Zhang, L., 2000, Solubility of cellulose in NaOH/urea aqueous solution. *Polymer Journal*, 32(10), s.866-77.
- Zhou, J., Zhang, L., Cai, J., Shu, H., 2002, Cellulose microporous membranes prepared from NaOH/urea aqueous solution. *Journal of Membrane Science*, 210(1), s.77-90.

## 7. ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Alper Ertürk
Doğum Yeri	İstanbul
Doğum Tarihi	23.02.1985
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	+905324065030
E-Posta Adresi	<a href="mailto:alpererturk@istanbul.edu.tr">alpererturk@istanbul.edu.tr</a>
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Orman Fakültesi
Bölümü	Orman Endüstri Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	2016

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Orman Endüstri Mühendisliği Programı

Makale ve Bildiriler	