



**TAŞ SUYU (FIRETEX) İLAVE EDİLEREK HAZIRLANMIŞ ATIK
KAĞITLARIN TERMAL, FİZİKSEL, OPTİK VE MEKANİK
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

Ezgi CİVİL

**Yüksek Lisans Tezi
Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman
Doç. Dr. Emrah PEŞMAN**

2019

Artvin

**T.C.
ARTVİN ÇORUH ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**TAŞ SUYU (FIRETEX) İLAVE EDİLEREK HAZIRLANMIŞ ATIK KAĞITLARIN
TERMAL, FİZİKSEL, OPTİK VE MEKANİK
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ezgi CİVİL

**Danışman
Doç. Dr. Emrah PEŞMAN**

Artvin 2019

TEZ BEYANNAMESİ

Artvin Çoruh Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Taş Suyu (Fıretex) İlave Edilerek Hazırlanmış Atık Kağıtların Termal, Fiziksel, Optik ve Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Doç. Dr. Emrah PEŞMAN ‘ın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 07/05/2019

Ezgi CİVİL

İmza

T.C.
ARTVİN ÇORUH ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**TAŞ SUYU (FIRETEX) İLAVE EDİLEREK HAZIRLANMIŞ ATIK
KAĞITLARIN TERMAL, FİZİKSEL, OPTİK VE MEKANİK
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

Ezgi CİVİL

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : .../.../2019

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : .../.../2019

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Emrah PEŞMAN

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Hüseyin PEKER

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Sevda BORAN TORUN

ONAY:

Bu Yüksek Lisans, Artvin Çoruh Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenen yukarıdaki jüri üyeleri tarafından .../.../..... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu'nun .../.../..... tarih vesayılı kararıyla kabul edilmiştir.

.../.../.....

.....
Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

“Taş Suyu (Firetex) İlave Edilerek Hazırlanmış Atık Kağıtların Termal, Fiziksel, Optik ve Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi” konusunda yapılan bu çalışma; Artvin Çoruh Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans tezi olarak hazırlanmıştır.

Bu araştırma için beni yönlendiren, elde edilen verilerin analiz edilmesinde ve tezin yazım aşamasında yardımlarını esirgemeyen değerli Danışman Hocam Doç. Dr. Emrah PEŞMAN’a teşekkürlerimi sunarım.

Araştırmanın bilimsel ve teknik açıdan uygulayıcılara faydalı olmasını dilerim.

Ezgi CİVİL

Artvin-2019

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	I
TEZ BEYANNAMESİ	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET	II
SUMMARY	VI
TABLolar DİZİNİ	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ	VIII
KISALTMALAR DİZİNİ	X
1 GİRİŞ	1
1.1 Genel Bilgiler	1
1.2 Atık Kağıtların Geri Dönüşüm Prosesi	3
1.2.1 Hamurlaştırma Ve Mürekkep Giderme İşlemi.....	3
1.2.2 Kesafet Artırma İşlemi.....	5
1.3 Yangın Geciktirici Kimyasal Maddeler	6
1.3.1 Yangın Geciktirici Kimyasal Maddelerin Sınıflandırılması	6
1.3.1.1 Pasif (İner) Yangın Geciktiriciler	7
1.3.1.2 Aktif Yangın Geciktiriciler	7
1.3.1.2.1 Halojenli Yangın Geciktiriciler.....	7
1.3.1.2.2 Klor Esaslı Yangın Geciktiriciler.....	7
1.3.1.2.3 Brom Esaslı Yangın Geciktiriciler	8
1.3.1.2.4 Halojen İçermeyen Yangın Geciktiriciler	8
1.3.1.3.5 Firetex (Taş Suyu).....	8
2 MATERYAL VE YÖNTEM	9
2.1 Materyal	9
2.1.1 Hammadde (Atık Kağıt).....	9
2.1.2 Çalışmada Kullanılan Kimyasallar	9
2.1.2.1 Sodyum Hidroksit	9
2.1.2.2 Firetex	9

2.2	Yöntem.....	10
2.2.1	Hamurlaştırma İşlemi.....	10
2.2.2	Firetex Uygulaması ve Test Kağıtlarının Hazırlanması.....	11
2.2.3	Test Örneklerinin Karakterizasyonuna Ait Yapılan Çalışmalar	13
2.2.3.1	TEST ÖRNEKLERİNİN FTIR-ATR İLE KARAKTERİZASYONU	13
2.2.3.2	Test Örneklerinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji	
	Saçınım Spektroskopisi (EDS) ile Karakterizasyonu	13
2.2.4	Test Örneklerinin Termal Özelliklerinin Belirlenmesi	13
2.2.4.1	Test Örneklerinin Termogravimetrik Analizi (TGA)	13
2.2.4.2	Test Örneklerinin Limitli Oksijen İndeksi (LOI) Değerlerinin	
	Belirlenmesi	13
2.2.5	Test Örneklerinin Mekanik ve Optik Özelliklerinin Belirlenmesi.....	14
2.2.5.1	Fiziksel ve Optik Analizler için Test Kâğıtlarının Şartlandırılması14	
2.2.5.2	Test Kağıtlarına Uygulanan Mekanik Testler	14
2.2.5.2.1	Rutubet, Gramaj ve Kalınlık Tayinleri	14
2.2.5.2.2	Kopma Testi	14
2.2.5.2.2	Yırtılma Testi	15
2.2.5.3	Optik Testler	15
2.2.5.3.1	Test Kağıtlarının ISO Parlaklık Değerinin Ölçümü.....	15
2.2.5.3.2	Test Kağıtlarına ait Sarılık İndeksi (YI) Değerinin Ölçümü.....	15
2.2.5.3.3	Test Kağıtlarına ait CIE L*a*b* Renk Değerlerinin Ölçümü.....	16
3	BULGULAR.....	17
3.1	Firetex Uygulaması Öncesi ve Sonrası Üretilen Kağıtların Ağırlık,	
	Gramaj ve Kalınlık Değerlerine Ait Bulgular	17
3.2	Termogravimetrik Analizlere (TGA) Ait Bulgular.....	18
3.3	LOI Testine Ait Bulgular	19
3.4	Test Kağıtlarının Kopma Testine Ait Bulgular.....	19
3.5	Test Kağıtlarının Yırtılma Testine Ait Bulgular	20
3.6	Test Kağıtlarının Optik Özelliklerine Ait Bulgular	20
3.7	Test Kağıtlarının SEM-EDS Analizlerine Ait Bulgular.....	21

4	TARTIŞMA	23
4.1	Firetex(Taş Suyu) Uygulamasının Kağıtların Fiziksel ve Morfolojik Özelliklerini Üzerine Etkisi.....	23
4.1.1	Firetex (Taş suyu) Uygulamasının Test Kağıtların Ağırlık, Kalınlık ve Gramaj Değerleri Üzerine Etkisi.....	23
4.1.2	Firetex Uygulanan Test Kağıtlarının FTIR-ATR ile karakterizasyonu	25
4.1.3	Firetex Uygulanan Test Kağıtlarının Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Karakterizasyonu.....	28
4.1.4	Firetex (Taş suyu) Uygulanan Kağıtların SEM-EDS ile Karakterizasyonu	32
4.2	Firetex (Taş suyu) Uygulamasının Kağıtlarının Termal Özellikleri Üzerine Etkisi	38
4.2.1	Firetex Uygulamasının Test Kağıtlarının Termogravimetrik(TGA) Özellikleriüzerine Etkisi.....	38
4.2.2	Firetex Uygulamasının Test Kağıtlarınınlimitli Oksijen İndeksi (Lo1) Değerleri Üzerine Etkisi.....	45
4.3	Firetex Uygulamasının Test KağıtlarınınSağlamlık Özellikleri Üzerine Etkisi	46
4.4	Firetex Uygulamasının Test KağıtlarınınOptik Özellikleri Üzerine Etkisi	49
5	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	54
	KAYNAKLAR	57
	ÖZGEÇMİŞ.....	61

ÖZET

TAŞ SUYU (FIRETEX) İLAVE EDİLEREK HAZIRLANMIŞ ATIK KAĞITLARIN TERMAL, FİZİKSEL, OPTİK VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Bu çalışmada hammadde olarak baskı içermeyen mekanik hamur bazlı teksir (gazete kağıtları) kağıtları kullanılmıştır. Kimyasal işlem uygulaması bu teksir kağıtlarından geri dönüştürülmüş test kağıtları kullanılarak yapılmıştır. Tez çalışmasında yangın geciktirici olarak su bazlı FIRETEX (taş suyu) ticari ürünü kullanılmıştır. FIRETEX kağıtlara daldırma yöntemi ile %25, %50, %75 ve %100 konsantrasyonlarda uygulanmıştır. Çalışma kapsamında üretilen test kağıtlarının termal, sağlamlık ve optik özellikleri ölçülmüş ve optimizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada test örneklerinin termogravimetrik analizleri sonucunda artırılan Firetex oranı ile kömürleşmenin ve kalıntı miktarının önemli ölçüde artış gösterdiği tespit edilmiştir. Örneklerin limitli oksijen indeksi değerlerinin de artırılan Firetex ile arttığı %50'lik konsantrasyon ile standart kabul edilen %26 değerinin aşıldığı %100 yangın geciktirici içeren örneklerde cihaz limitlerinin aşıldığı tespit edilmiştir. Çalışmada test kağıtlarının sağlamlık özellikleri de ölçülmüştür. Artırılan Firetex oranı yanmaya karşı direnci geliştirirken kopma ve yırtılma indeksini düşürdüğü tespit edilmiştir. En iyi sağlamlık değerleri %25 Firetex içeren kağıtlarda elde edilmiş fakat %50 firetex içeren örneklerin sağlamlık değerlerinin de kontrole yakın seviyelerde olduğu tespit edilmiştir. %75 ve %100 Firetex içeren örneklerin direnç değerleri standartların çok altında tespit edilmiştir. Ayrıca gazete kağıdı açısından çok fazla etkili olmasa da artırılan Firetex oranının kağıtların sarılığını da arttırdığı belirlenmiştir.

Çalışma sonucunda LOI ve sağlamlık değerleri birlikte düşünüldüğünde atık gazete kağıtları için en uygun Firetex oranı %50 olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelime: Firetex, Kağıt, Yangın Geciktirici, Atık Kağıt, Mekanik Hamur

SUMMARY

DETERMINATION OF THERMAL, PHYSICAL, OPTIC AND MECHANICAL PROPERTIES OF WASTE PAPER PREPARED BY ADDING STONE WATER (FIRETEX)

In this study, non-printing mechanical pulp based duplicator papers were used as raw materials. Chemical processing application was done using recycled test papers from these duplicator papers. In the thesis study, water based FIRETEX (stone water) commercial product was used as fire retardant. 25%, 50%, 75% and 100% concentrations were applied to FIRETEX papers by dipping method. The thermal, strength and optical properties of the test papers produced within the scope of the study were measured and optimized.

In the study, it was determined that the coalification and residual amount increased significantly with the Firetex ratio which was increased as a result of the thermogravimetric analyzes of the test samples. It was determined that the limit values of the samples were increased with Firetex which increased with 50% concentration and the values of the device were exceeded with 100% fire retardant which exceeded the standard accepted value of 26%. The strength properties of the test papers were also measured. Increased Firetex ratio was found to decrease the rupture and tear index while improving the resistance to fire. The best strength values were obtained in 25% Firetex containing paper, but the strength values of the samples containing 50% firetex were found to be close to the control. Resistance values of samples containing 75% and 100% firetex were found to be below the standards. In addition, although the newspaper paper is not very effective in terms of increased the rate of firetex increased paper jaundice.

As a result of the study, considering the LOI and robustness values, the most suitable Firetex ratio for waste newspaper papers was determined as 50%.

Key Words: Firetex, Paper, Fire Etardant, Wate Paper, Mechanical Dough

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Firetex'in ICP-AES Analiz Sonuçları.....	10
Tablo 2. Firetex'in Fiziksel zellikleri	10
Tablo 3. Çalışmada Yangın Geciktirici Olarak Kullanılan Firetex'in (Taş Suyu) Seyreltme Oranları.	12
Tablo 4. Test rneklerinin Firetex Uygulaması ncesi lülen Ağırlık, Gramaj veKalınlık Değerlerine Ait Bulgular	17
Tablo 5. Test rneklerinin Firetex Uygulaması ncesi lülen Ağırlık, Gramaj veKalınlık Değerlerine Ait Bulgular	17
Tablo 6. Örneklerin Termogravimetrik Analiz Sonuçlarına Ait Bulgular	18
Tablo7. LOI Testine Ait Bulgular	19
Tablo 8. Test Kağıtlarının Kopma Testine Ait Bulgular	19
Tablo 9. Yırılma Testine Ait Bulgular	20
Tablo 10. Test Kağıtlarının ISO Parlaklık Değerleri	20
Tablo 11. Test Kağıtlarının L*A*B* Renk Değerleri	21
Tablo 12. Test Kağıtlarının ΔY Sarılık İndeksi Değerleri.....	21
Tablo 13. Test Kağıtlarının 250 Büyütme Alanından llen SEM-EDS Bulguları	22
Tablo14. Lignoselülozik Malzemelerin Kızılötesi Spektrumdaki Dalgasayışı Karakterizasyonu (Yapraklı ve İğne Yapraklı Ağaçlar Karışık).....	26

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. Isıtma Ceketli Laboratuvar Tipi Hamurlaştırıcı (Pulper).....	11
Şekil 2. Firetex Uygulamasının Kağıt Makinesi Üzerindeki Şematik Gösterimi ...	12
Şekil 3. Firetex Uygulamasının Test Kağıtlarının Ağırlıkları Üzerine Etkisi.....	24
Şekil 4. Firetex Uygulamasının Test Kağıtlarının Gramajları Üzerine Etkisi	24
Şekil 5. Test Kağıtlarının FTIR-ATR Spektrumları.....	28
Şekil 6. Kontrol Örneğinin (M0) SEM Görüntüleri.....	29
Şekil 7. Firetex İle İşlem Görmüş Kağıtların 1000x ve 2500x Büyütmedeki SEM Görüntüleri	31
Şekil 8. Firetex İle İşlem Görmüş Kağıtların 4000x ve 8000x Büyütmedeki SEM Görüntüleri	32
Şekil 9. Kontrol Örneğinin SEM-EDS Spektrumu	33
Şekil 10. Firetex İle İşlem Gören Kağıtların SEM-EDS Spektrumları.....	34
Şekil 11. %100 Firetex İçeren Örnek (M4) Üzerinde Tespit Edilen İnorganik Bileşen.....	35
Şekil 12. Şekil 11’de İşaretlenen Bölgenin SEM-EDS Spektrumu	35
Şekil 13. M3 Nolu Örnek Üzerinde Lif Üzerinde Sıvanmış Firetex Kaynaklı İçerik... ..	36
Şekil 14. Şekil 13’te İşaretlenmiş Bölgelerin SEM-EDS Spektrumları.....	37
Şekil 15. Test Kağıtlarının TGA Eğrileri	38
Şekil 16. Test Kağıtlarının DTGA Eğrileri	39
Şekil 17. Test Kağıtlarının 40-200°C Sıcaklık Arasındaki TGA Eğrileri.....	39
Şekil 18. Test Kağıtlarının 40-200°C Sıcaklık Arasındaki DTGA Eğrileri.....	40
Şekil 19. Test Kağıtlarının 190-590°C Sıcaklık Arasındaki TGA Eğrileri.....	41
Şekil 20. Test Kağıtlarının 190-590°C Sıcaklık Arasındaki DTGA Eğrileri.....	41
Şekil 21. Örneklerin 600°C ve 890°C Deki Kalıntı Miktarları.....	42
Şekil 22. Örneklerin ΔY Değerleri.....	43
Şekil 23. Test Kağıtlarının 590-890°C Sıcaklık Arasındaki TGA Eğrileri.....	44
Şekil 24. Test Kağıtlarının 590-890°C Sıcaklık Arasındaki DTGA Eğrileri.....	44

Şekil 25. Test Kağıtlarının DSC Eğrileri	45
Şekil 26. Test Kağıtlarının LOI Değerleri.....	46
Şekil 27. Test Kağıtlarının Gerilme ve T.E.A. İndeksleri.....	47
Şekil 28. Test Kağıtlarının Gerilme Uzunlukları	48
Şekil 29. Test Kağıtlarının Enerji-Kırılma Değerleri.....	48
Şekil 30. Test Kağıtlarının Yırtılma İndisleri.....	49
Şekil 31. Test Kağıtlarının ISO Parlaklık Değerleri	50
Şekil 32. Test Kağıtlarının YI Sarılık İndeksi Değerleri.....	51
Şekil 33. Test Kağıtlarının L* Değerleri	52
Şekil 34. Test Kağıtlarının B* (+Sarı Renk) Değerleri.....	52
Şekil 35. Test Kağıtlarının A* (+Kırmızı /-Yeşil Renk) Değerleri.....	53
Şekil 36. Test Örneklerinin L*A*B* Renk Koordinatlarına Göre Temsili Renkleri....	53

KISALTMALAR DİZİNİ

CIE	:Renk Değerlerin Ölçümü
DSC	:Differansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazı
EDS	:Enerji Saçınım Spektroskopisi
ISO	:Uluslararası Standartlar Teşkilatı
LOI	:Limitli Oksijen İndeksi
SEM	:Taramalı Elektron Mikroskopu
TGA	:Termogravimetrik Analiz



1 GİRİŞ

1.1 Genel Bilgiler

Dünya Ülkelerinin gelişmesi ile beraber birçok alanda yeni ihtiyaçlar doğmuştur. Günümüzde en yaygın bilgi taşıma aracı olarak kâğıtlar bu ihtiyaçların hala en önemlilerindedir. İlk nüshaları çok farklı çeşitlerde olup, kullanımı 2000-2500 yıllarına dayanan ve papirüs adı verilen kâğıdın gelişim süreci çok hızlı olmuştur. Artan talepler ve gelişen teknoloji kâğıdın yapılışını ve yapısal özelliklerini hızlı bir şekilde değiştirmiştir. 18. Yüzyıl sonuna kadar doğal kaynaklardan elde edilen kimyasal katkı maddeleri kâğıt mukavemetini, yazma ve baskı özelliklerini, kâğıt beyazlığını artırmak için ve kâğıda renk vermek için kullanılmıştır. Kâğıt makinelerinin icadı ile birlikte kimyasallar endüstriyel kâğıt üretimine de katkıda bulunmaya başlamıştır. Böylece doğal içerikli olan kâğıt malzemeleri zamanla farklı kimyasallar içermeye başlamıştır (Yaylı, 2013).

Tarihin başlangıcından beri atalarımız tarafından fildişi, taş, metal, kumaş, ağaç kabuğu gibi materyaller yazı yazmak amaçlı kullanılmış olmasına rağmen parşömen, papirüs ve kâğıt en çok kullanılanlar olmuştur (Manso v.d. , 2007), yazı amaçlı kullanılan bu materyallerdeki elementlerin konsantrasyonları ve tüylerini belirlemek onların yaşlarını, köklerini ve üretimlerindeki kullanılan teknolojiyi belirlemek için oldukça önemli olup, ayrıca korunup saklanmaları için de bir o kadar önemlidir (Manso v.d. , 2006-2007) . Paçavra ve antik kâğıtlar uzun selüloz liflerden yapılmışken, piyasada günümüzde olan kâğıtların birçoğu kısa liflerden, hemiselüloz ve ligninden yapılmaktadır. Bu durum kâğıt içeriğinin zamanla saf selülozdan bol miktarda kullanılan lignin ve hemiselüloz içeriğine kaydığını göstermektedir (Manso v.d. , 2008).

Atık kâğıdın kullanımını tarihsel olarak çok eskilere götürmek mümkünse de ticari anlamda ilk girişim 1800' lü yılların başında İngiltere' de bir kâğıt fabrikasında atık kâğıtların kullanılmasının devreye girmesiyle gerçekleşmiştir (Couture, J. W.,1994).

Akademik anlamda ise, ilk defa ABD’ de 1886 yılında kapsamlı bir kitap içerisinde kâğıtçılara yönelik atık kâğıt değerlendirilmesi ile ilgili bir bölüme yer ayrılmıştır (Davis, C. B. ,1886), ardından 1918 yılında tamamı atık kâğıt değerlendirilmesine yönelik İngiltere’ de bir kitap yayımlanmıştır (Strachan, J. 1918). Dünya’ da ikinci Dünya savaşından sonra, atık kâğıtlar özellikle Japonya ve Avrupa ülkelerinde, kâğıt endüstrisi için vazgeçilmez lifsel hammadde kaynağı halini almıştır. Bunun yanında geri dönüşüm teknolojilerinde ve geri kazanma organizasyonlarında büyük gelişmeler kaydedilmiştir (Mckimney, R. W. J. , 1995).

Dünyadaki kâğıt üretimi son 20 yıllık dönemde, yıllık ortalama %2,2 büyüme hızı ile 2015 yılında 401.026.215 t/yıl seviyesine ulaşmıştır (FAO, 2015). 2011 yılında kâğıt üretimi için toplam 397.519.081 t lif kullanılırken, bu liflerin 186.838.004 t’u birincil, 210.681.077 t’u ise geri dönüşümlü lif kaynaklarından elde edilmiştir. Bu miktarlardan yapılan basit bir hesap ile üretilen liflerin yaklaşık %53’ünün atık kâğıtlardan üretildiği anlaşılmaktadır. Üretilen bu kâğıtların yarısını ambalaj ve etiket kâğıtları, %27,9’luk kısmını yazı baskı kâğıtları, %9’unu gazete kâğıtları, %9’unu temizlik kâğıtları ve %5’ini diğer kâğıtlar oluşturmaktadır (Korkmaz, 2016). Ülkemizdeki durum dünya ortalamasından biraz daha farklıdır. 2017 yılında ülkemizde 2.930.012 t kâğıt üretimi gerçekleştirilmiştir (FAO, 2017). Buna karşın kâğıt tüketimi (ihraç ettiğimiz 835.000 t hesaba katılmıştır) 4.767.012 t olmuştur. Bu rakamlar göz önüne alındığında %39’luk kâğıt ihtiyacımızı ithalat yolu ile yaptığımız anlaşılmaktadır. Son yıllarda ticaret savaşları, ek vergiler ve döviz kurlarında sürekli olarak meydana gelen spekülasyonlar nedeniyle selüloz ve lif kaynağının dışarıdan sağlanması ekonomiye önemli zararlar vermeye başlamıştır. Bunun sebeplerini özelleştirme politikalarından atıkların verimli kullanılamamasına kadar bir çok nedene bağlayabiliriz. Günümüzde birincil lif üretimi piyasanın selüloz ihtiyacını karşılayabilecek yeterlilikte değildir. Bu nedenle tek yerel lif kaynağı mevcut alt yapı ile atık kâğıtlar olarak görülmektedir. Üretilen kâğıtların önemli bölümünü oluklu mukavva ve ambalaj kâğıtları oluşturmaktadır. Bu kâğıtların yaklaşık %52 lik kısmı atık kâğıtlar ile üretilmektedir (FAO, 2017). Buna karşın tüketim için ithal ettiğimiz kâğıtlarda hesaba katıldığında ülkemizin kâğıt geri kazanım oranının %27 seviyesinde kaldığı görülmektedir. (FAO, 2017). Bu oranın tüketilen kâğıda oranla hesaplanması nedeniyle ülkemizdeki geri dönüşüm oranının dünya ortalamasının çok

gerisinde kaldığı söylenebilir. Bu oranı arttırmanın tek yolu eski hurda kağıtları daha verimli olarak geri dönüştürmeklerdir. Ülkemizde geri dönüşüm işlemi, büyük oranda karton ve oluklu muklava üretiminde gerçekleşmektedir.

1.2 Atık Kağıtların Geri Dönüşüm Prosesi

Atık kâğıt proseslerindeki amaç, farklı kaynaklardan elde edilen heterojen yapıdaki atık kâğıt hammaddesini, istenilen türdeki kâğıt üretimi için yeknesak ve temiz kâğıt hamuru haline çevirmektir. Bilindiği üzere, atık kâğıt hamurları birincil kâğıt hamurlarından farklı olarak, uğradıkları çevrim işlemlerine ve elde edildikleri kâğıt türüne göre bir takım lif dışı katkı maddeleri ile karışım halinde bulunmaktadır (İmamoğlu, 2002). Genellikle okullarda ve işyerlerinde kullanılan defter, yazıcı kâğıtları, fotokopi gibi kesim ve matbaa tesislerinin mekanik hamur oranı düşük beyaz kâğıt içerikli atıkları, temizlik ve yazı kâğıdı üretiminde kullanılan sekonder lif kaynaklarıdır (İmamoğlu, 2002). Kullanılmış kâğıt üzerindeki mürekkep, kâğıt ağırlığının % 0.5-2.0'nı teşkil etmekle beraber, beyaz bir hamur elde edebilmek için bu miktarın hemen hepsinin lifler üzerinden temizlenmesi gerekir. Mürekkebin iyi temizlenmesi işlemi ise herşeyden önce onun kimyasal yapısı ile beraber, kâğıda uygulanan kuşeleme şeklinin, kâğıt yapımı sırasında kullanılan yapıştırıcının cinsinin bilinmesine ve sonuçta bunları çözecek uygun çözücünün kullanılması ile birlikte mürekkebi uzaklaştırmak için kullanılacak tekniğe bağlıdır (Kırıcı, 2004).

1.2.1 Hamurlaştırma ve Mürekkep Giderme İşlemi

Kâğıt endüstrisinde her geçen gün atık kâğıtların kullanım oranları artmaktadır. 1930 yılının sonunda atık kâğıt işleyen ilk fabrika kurulmuştur. Fakat gelişen teknoloji ile bileşimleri daha karmaşık olan kâğıtların üretiminden sonra yeni kurulan kâğıt fabrikalarındaki hamurlaştırıcılar (pulper) ve safsızlıkları uzaklaştırmak için kullanılan ekipmanlarda karmaşık hale gelmiştir(Kırıcı, 2004). Pulperin ana görevi; kâğıt safihasını oluşturduğu liflere parçalamaktır. Pulperler genelde atık kâğıtlar için kullanıldığı gibi kâğıt makinesinden çıkan kopuklukların veya birincil hamurun, hamur haline getirilmesinde de kullanılır. Pulperin asıl mekanizması % 20 veya daha düşük hamur konsantrasyonlarında mekanik enerji kullanarak süspansiyona

makaslama etkisi ile kâğıttaki hidrojen bağlarının parçalanmasına dayanır. Lif açma işleminin sulu ortamda gerçekleştirilmesinin üç nedeni vardır (Kırıcı, 2004)

1-İslatma: Bu işlem kâğıt ile dolu olan pulpere su ilave edilerek istenilen konsantrasyonda gerçekleştirilir.

2-Sirkülasyon: Atık kâğıt ile suyu karıştırmak lif yapısına kadar açmak için yüksek bir makaslama bölgesi oluşturulmalıdır. Bu olay ancak sulu bir ortamda gerçekleştirilir.

3-Sürtünme: Liflerin bireysel hale gelebilmesi için yüksek makaslama bölgesindeki topakların yırtılması ve yüksek hızla dönen elementlerin etkisi ile ortamdan uzaklaştırılması için yine sulu bir ortama ihtiyaç vardır. Atık kâğıtların daha iyi açılması için bazı durumlarda kimyasal madde ilaveleri veya yüksek sıcaklık uygulanabilir.

Pulper, atık kâğıt sisteminin kalbidir. Hamurlaştırma performansının düşük olması sonraki aşamalarda büyük zorluklara neden olur ve düzeltme işlemlerini gerektirir. Ayrıca pulper, en üst seviyede liflendirmeyi gerçekleştirirken hamur içerisinde lif yapısı göstermeyen çöplerin uzaklaştırıldığı ünitedir. Özellikle lif yapısındaki ağır parçacıklar ve uzun çöpler pulperde tutunarak hamurdan ayrılır. Lifler üzerindeki mürekkebin ayrılması, gevşetilmesi ve süspansiyon içine dağılması pulper içerisinde gerçekleşir (Kırıcı, 2004). Hamurlaştırıcı içerisinde liflerin serbest hale geçirilmesi işlemi, atık kâğıt prosesinin ilk basamağıdır. Hamurlaştırmanın temel fonksiyonları; atık kâğıtların serbest lifler haline getirilmesi, erken aşamada kaba kirliliklerin ortamdan uzaklaştırılması, mürekkep partiküllerinin serbest hale getirilmesi, mürekkep giderme ve ağartıcı işlemi için kimyasal maddelerin sisteme verilmesi olarak sıralanabilir (Holık, H. , 2000). Bu amaçla uygulamalarda kesikli ve sürekli çalışan 10-20 ton kapasiteli hidropulperler kullanılmaktadır. Hidropulper olarak % 10-18 arasında kuru madde oranı ile çalışan konsantrasyonu orta ve yüksek olan helikopulperler tercih edilmektedir. Bunun yanında etkili bir kir uzaklaştırma için silindir tipi pulperler de kullanılabilir. Pulper yoğunluğunun yüksek olmasının avantajları şunlardır (Crow, D.R. , Secor, R.F. , 2000).

- Lifler üzerindeki mürekkebin ayrılmasını hızlandırır, bundan dolayı işlem sonrası daha temiz hamur elde edilir.
- Hamurlaştırma işlemi süresi daha kısadır.
- Lifler arasındaki sürtünmenin daha fazla olması nedeniyle mürekkeplerin dispersiyonu hızlanır.
- Bir ton hamur için enerji tüketimi daha düşüktür.
- İlave edilen mürekkep giderici ve ağartıcı kimyasal maddelerin lifler ile etkileşimi daha hızlı gerçekleşir.

İlk aşamada belirli miktardaki atık kâğıt hamurlaştırıcı içerisine alınır ardından gerekli kimyasallar ve su ilave edilir. Pulper kesafeti, süresi, sıcaklığı ve ilave edilen kimyasal maddelerin oranı pulper işleminin etkinliğini belirleyen en önemli faktörlerdendir (Fallows, J. D. , 1995). Hamurlaştırma süresi pulper sıcaklığının artması ile kısaltılabilir. Çünkü yüksek sıcaklık, mürekkep ve diğer kirlerin yumuşayarak lif yüzeyinden ayrılmasını hızlandırırken diğer taraftan kimyasal maddelerin etkinliği artar (Cleveland, F. C. , 1993). Atık kâğıdın ıslanması daha çok pulper koşullarına bağlı olmakla birlikte kağıt ağırlığının ve türünün etkisi oldukça fazladır. Bilindiği üzere kâğıtlar su ile seyreltiklerinde hidrojen bağlarının su molekülleri ile bağlanması sonucu lifler arasındaki bağların kuvveti azalmaktadır. İçerdikleri hava nedeniyle eski oluklu mukavvalar gazete kâğıdına kıyasla çok daha zor ıslanmaktadır (Mckinney, 1995).İşlem sonunda liflerine ayrılmış hamur seyreltilerek perfore elekten geçirilir ve detlaker (düğüm çözücü), temizleme, eleme gibi ekipmanlara sevk edilir. Mürekkep giderme işlemi uygulanacaksa kağıt hamurları Flotasyon ve/veya yıkama basamaklarına gönderilir.

1.2.2 Kesafet Artırma İşlemi

Kesafet artırma işlemi kağıt hamuru içerisinde büyük miktardaki proses suyunun fiziksel olarak çıkarılması işlemidir. Başka bir ifade ile sıvı ve katı fazları ayırma işlemidir. Bu sayede, ağartma işlemleri ve dispersiyon için gerekli hamur kesafetinin sağlanması, kirli proses suyunun ortamdaki ayrıştırılması ve temizlenerek tekrar

kullanılması gerçekleştirilirken elde edilen hamurun daha az hacim kopması sebebiyle taşıma ve depolama işlemlerinin daha ekonomik olarak gerçekleştirilmesi sağlanmaktadır (İmamoğlu, 2002).

Kesafet artırma işleminin performansı öncelikle ekipmana giren hamurun serbestlik derecesine, kesafetine, sıcaklığına ve bileşimine bağlıdır. Diğer yandan kesafet artırma işleminde rol oynayan kuvvetler, santrifüj kuvveti, yer çekimi, vakum etkisi ve mekanik pres olarak sıralanabilir (Holık, H. , 2000). Kesafet artırma işlemi için tamburlu, kayışlı, diskli ve vidalı presler kullanılmaktadır

1.3 Yangın Geciktirici Kimyasal Maddeler

Etkin bir yangın geciktiriciden şu özellikler istenir:

- a) Yanma esnasında yüzey alanında fazla oksitler oluşturmamalıdır.
- b) Renksiz olmalıdır.
- c) Zehirsiz olmalıdır.
- d) Kolay temin edilebilmeli ve ekonomik olmalıdır.
- e) Dış ortam koşullarına bağlı olarak (rutubet, yağmur suyu vb.) materyaldan kolaylıkla yıkanmamalıdır(Kaya ve Öz, 1999; Homsby, 2010).

Yangın geciktirici maddeler emprenye işlemlerinde sulu çözelti halinde kullanılmaktadır.Monomonyum ve diamonyum fosforlar, çinko klorür, borik asit ve guanil üre fosforlar kullanılan tipik yangın geciktirici maddelere örnek verilebilir.

1.3.1 Yangın Geciktirici Kimyasal Maddelerin Sınıflandırılması

Yangın geciktiriciler farklı şekillerde gruplandırılmaktadır. Bunlar katkı maddeleri ve reaktifler olarak iki ana gruba ayrılmaktadır.Katkı maddeleri dolgu maddesi olarak kullanılıp, reaktif bileşenlerin aksüne diğer bileşenlerle reaksiyona girmezler (Mureinik, 1998). Katkı maddesi olarak kullanılan yangın geciktiriciler de organik yangın geciktiriciler (Mouritz ve Gibson, 2006) ya da pasif ve aktif yangın geciktiriciler olarak sınıflandırılmaktadır (Kylosov, 2007).

Ayrıca fiziksel aktivitelerine göre yangın geciktiriciler;

- 1) Suda çözünen soğutucu blok oluşturabilen kimyasallar,
- 2) Halojen yapıda ve zehirli gaz açığa çıkaran kimyasallar,
- 3) Kömürleşerek koruyucu tabaka oluşturabilen kimyasallar olarak da sınıflandırılabilir (Kylosov, 2007).

1.3.1.1 Pasif (İner) Yangın Geciktiriciler

Bu gruptaki yangın geciktirici maddeler alevin yayılmasını önler, ısınmayı yavaşlatırlar, ısı soğurarak kömürleşmeye yardımcı olurlar. Fakat tutuşma sıcaklığı üzerinde bir etkiye sahip değildirler. Kalsiyum karbonat, talk, kil, silika ve cam yünü yaygın kullanıma sahip inert kimyasallara örnek verilebilir (Mouritz ve Gibson, 2006; Kylosov, 2007).

1.3.1.2 Aktif Yangın Geciktiriciler

1.3.1.2.1 Halojenli Yangın Geciktiriciler

Alevlenmeyi geciktirici katkı maddeleri kullanımında halojen içerikli katkı maddeleri büyük bir paya sahiptir. Halojen bileşiklerinin kararlılığı $F > Cl > Br > I$ şeklindedir. İyot bileşikleri kararlıklarının düşük olmasından dolayı çok tercih edilmezler. Florlu bileşiklerde ise C-F kovalent bağı çok kararlı bir bağ olduğundan gaz fazında etkin bir şekilde radikal durudurucu olarak görev yapmamaktadır. Bu yüzden en yaygın kullanılan halojenli yangın geciktiriciler klorlu ve bromlu bileşiklerdir (Bocchini ve Camino, 2010)

1.3.1.2.2 Klor Esaslı Yangın Geciktiriciler

Klor esaslı yangın geciktiriciler; alifatik, alisiklik ve aromatik olarak 3 grupta toplanmaktadır. Isıl (termal) stabiliteleri aynı sıraya göre artış, yangın geciktirici etkileri ise yine aynı sıraya göre azalış göstermektedir. Bir kimyasal ne kadar yüksek ısıl kararlılık özelliğine sahip ise daha yüksek sıcaklıklarda yangın (alev) geciktiricilik özelliği kimyasal olarak aktif ve fonksiyonel hale gelmektedir. Klor

esaslı yangın geciktiricilerin en belirgin dezavantajları kullandıklarında malzemenin mekanik özelliklerinde azalmaya neden olmalarıdır.

1.3.1.2.3 Brom Esaslı Yangın Geciktiriciler

Brom esaslı yangın geciktiriciler yoğunlaşmış fazda kimyasal reaksiyonlarda yanmayı sonlandırıcı ya da yönünü değiştirici görev yaparlar. En yaygın kullanılan brom esaslı yangın geciktirici deka bromobifenil oksittir. Brom esaslı yangın geciktiriciler pratikte her zaman antimon sinerjisti ile genellikle de antimon tri oksit ile birlikte kullanılırlar. Antimon bileşikleri tek başlarına çok fazla etkili değildir. Fakat halojenlerle kombinasyonlarında antimon tri halojenür formunda oldukça etkili olmaktadır. Antimon tri halojenürler formunda oldukça etkili olmaktadır. Antimon tri halojenürler hem sebest radikalleri ortamdaki uzaklaştırır hem de kömürleşme oluşumunu artırır(Stark v.d, 2010).

1.3.1.2.4 Halojen İçermeyen Yangın Geciktiriciler

Çevresel sorunlar dikkate alındığında, halojen içermeyen yangın geciktiriciler pazarda oldukça yoğun talep görmektedir. Özellikle Avrupa ve Amerika'da halojen içerikli yangın geciktiriciler için getirilen yasal kısıtlamalardan sonra plastik esaslı ürünlere yangın geciktiricilik özelliği kazandırmak için halojen içermeyen ve çevreye zarar vermeyen metal hidroksitler, fosfor ve bor bileşiklerinin kullanımına yönelme olmuştur (Li ve He, 2004; Kylosov, 2007; Rakotomalala v.d, 2010).

1.3.1.3.5 Firetex (Taş Suyu)

Firetex, kireçtaşı mineral formülü içeren, su bazlı ateşe dayanıklı bir maddedir. İnsanlar ve hayvanlar üzerine herhangi bir olumsuz etki oluşturmaz. Ayrıca, ahşap malzemelerinin yanmasına karşı direnci artırmak için taş suyunun kullanabileceği bildirilmiştir (Tomak ve ark, 2013; Kesik ve ark, 2015; Özcan ve ark, 2016).

2 MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Materyal

Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan hammadde ve kimyasallar aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

2.1.1 Hammadde (Atık Kağıt)

Bu çalışmada hammadde olarak baskı içermeyen mekanik hamur bazlı teksir (gazete kağıtları) kağıtları kullanılmıştır. Kimyasal işlem uygulaması bu teksir kağıtlarından geri dönüştürülmüş test kağıtları kullanılarak yapılmıştır. Atık kağıt geri dönüştürme prosesi “Metot” başlığı altında açıklanmıştır.

2.1.2 Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

2.1.2.1 Sodyum Hidroksit

Sodyum hidroksit atık kağıt geri dönüşümündeliflerin şişmesi ve serbest hale gelmesini kolaylaştırmak için kullanılmıştır.Çalışmada kullanılan sodyum hidroksit; MERCK marka olup 40.00 g/mol molekül ağırlığında 1 kg’lık plastik kaplarda muhafaza edilmektedir.

2.1.2.2 Firetex

Tez çalışmasında yangın geciktirici olarak su bazlı FIRETEX x ticari ürünü kullanılmıştır. Kale Natural, Balıkesir tarafından üretilen ürün renksiz, kokusuz sıvı halde bulunmaktadır. Balıkesir Üniversitesi Temel Bilimler Uygulama ve Araştırma Merkezinin ICP-AES araştırma raporuna göre (2004)“Firetex”in içerdiği inorganik bileşenler Tablo 1’de belirtilmiştir. Tablo 2’de taş suyu olarak adlandırılan Firetex’in fiziksel özellikleri de yer almaktadır (Özcan ve ark., 2016)

Tablo 1.Firetex'in ICP-AES analiz sonuçları

Element	Değer	Element	Değer
Ba	0,368 mg/L	Mg	4,25 mg/L
Ni	0,012 mg/L	Zn	<10µg/L
Pb	<5µg/L	Fe	<5µg/L
Hg	<5µg/L	Cr	<2µg/L
Mn	<1µg/L	Cd	<1µg/L
Cu	<1µg/L	Co	<0,5µg/L
As	<0,5µg/L		

Tablo 2. Firetex'in fiziksel özellikleri

Özellik	Değer
Yoğunluk	1,035 g/cm ³
Kaynama noktası	98°C
Donma noktası	-3°C
pH	3,7
TDS (Toplam çözünmüş katı miktarı)	739 ppm
Buharlaşma (60°C – 24 saat)	%50

2.2 Yöntem

2.2.1 Hamurlaştırma İşlemi

Atık teksirkağıtları,Şekil 1'de görülen laboratuvar tipi hamurlaştırıcıda homojen bir liflendirme sağlamak amacıyla yaklaşık 2x3 cm boyutlarında elle parçalanarak hamurlaştırma işlemine uygun hale getirilmiştir. Hamurlaştırma işlemi 45°C sıcaklık, %8 konsantrasyon, 950rpm karıştırma hızı ve 10'ar dakikalık süre şartlarında 100gr

atık kağıt üzerinden gerçekleştirilmiştir. Hamurlaştırma işlemi sırasında liflerin açılması amacıyla ortama %1 NaOH ilavesi gerçekleştirilmiştir.

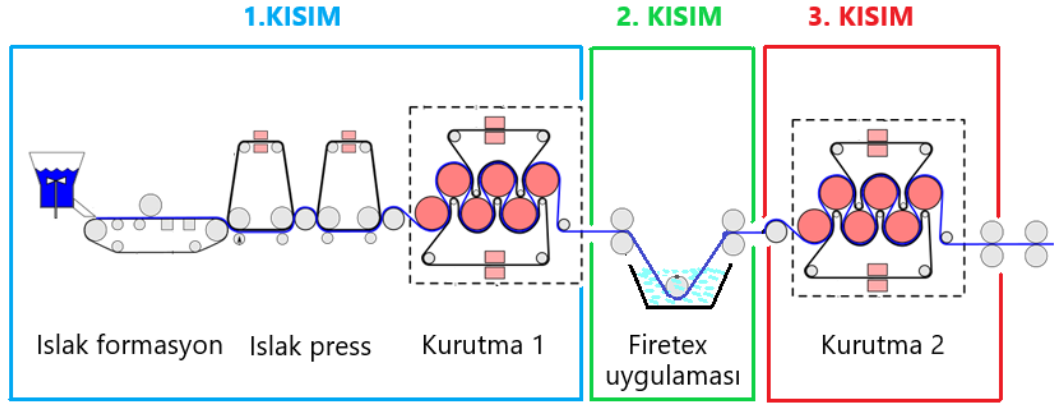


Şekil 1. Isıtma ceketli laboratuvar tipi hamurlaştırıcı (Pulper).

2.2.2 Firetex Uygulaması ve Test Kağıtlarının Hazırlanması

Tez çalışmasında yangın geciktirici uygulaması test kağıtlarının üretim süreci içerisinde uygulanmıştır. Hamurlaştırma kademesi sonrası elde edilen ikincil lifler ile laboratuvar tipi Rapid-Köthen test kağıdı makinesi kullanılarak elek üzerinde kağıt formasyonu oluşturulmuş ve ardından ıslak presleme sonrası yine aynı makine üzerindeki kurutma kısmı yardımı ile çalışmada kullanılacak test kağıtları üretilmiştir. Anlatılan bu süreç endüstriyel ölçekteki bir kağıt makinesinde Şekil 2'deki "1.Kısıma" denk gelmektedir. Yangın geciktirici uygulaması elde edilen bu kağıtların Tablo 3'te belirtilen oranlarda Firetex içeren çözelti içerisine daldırılması ile uygulanmıştır. Laboratuvar ölçeğinde nasıl uygulandığı anlatılan Firetex uygulaması endüstriyel ölçekteki bir kağıt makinesinde Şekil 2'de belirtilen "2. Kısıma" karşılık gelmektedir. Firetex uygulaması sonrası yaş haldeki kağıtlar Rapid-Köthen test kağıdı makinesi üzerinde yer alan kurutma ekipmanları ile son haline getirilmiştir. Endüstriyel ölçekte bu bölüm Şekil 2'deki "3. Kısıma" denk gelmektedir.

Yapılan tez çalışmasında, Firetex uygulaması öncesi ve sonrasında kağıtların ağırlıkları ölçülmüş ve çözeltinin ne kadarının kurutma sonrası kağıt içerisinde absorblandığı tespit edilmiştir. Firetex uygulaması öncesi kağıtların gramajı yaklaşık 65g/m^2 olacak şekilde ayarlanmıştır.



Tablo 3.Çalışmada yangın geciktirici olarak kullanılan Firetex'in (taş suyu) seyreltme oranları.

DENEY KODU	FIRETEX (%)	SU (%)
MO	0	100
M1	25	75
M2	50	50
M3	75	25
M4	100	0

2.2.3 Test Örneklerinin Karakterizasyonuna Ait Yapılan Çalışmalar

2.2.3.1 Test Örneklerinin FTIR-ATR ile Karakterizasyonu

Test kağıtlarının FTIR-ATR (Fourier Transform infrared-Attenuated Total Reflectance) spektrumları, Shimadzu IR Prestige-21 FTIR cihazına eklenmiş Pike Miracle ATR ataçmanıyla ölçülmüştür. Ölçüm aralığı $600-4000\text{ cm}^{-1}$, çözünürlük 16 cm^{-1} ve tekrar sayısı 24 olacak şekilde absorban değerleri kaydedilmiştir.

2.2.3.2 Test Örneklerinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Saçınım Spektroskopisi (EDS) ile Karakterizasyonu

Firetex uygulanmış kağıtlar ve kontrol örneğinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (SEM) Carls Zeiss Evo LS-10 taramalı elektron mikroskobu ile ölçülmüştür. Örnekler SEM incelemesinden önce 2dk sürede altın ile kaplanmıştır. Örneklerin 1000, 2500, 4000 ve 8000 büyütmedeki görüntüleri incelenmiştir. Örneklerin ayrıca Bruker enerji saçınım spektroskopisiyle (EDS) element analizi de yapılmıştır.

2.2.4 Test Örneklerinin Termal Özelliklerinin Belirlenmesi

2.2.4.1 Test Örneklerinin Termogravimetrik Analizi (TGA)

Termogravimetrik analiz, örnek ağırlığının sıcaklık veya zamana bağlı olarak ölçülmesidir. Test örnekleri analiz öncesi öğütülmüş ve 3-5 mg olacak şekilde önceden cihazda darası alınan porselen krozelere yerleştirilmiştir. Her bir analiz 20 ml/dk azot gazı akışında, $10^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$ artış ile oda sıcaklığından 900°C ye kadar yakılmıştır. Cihaz üzerinden ağırlık kaybı basamakları, ağırlık kaybının türevi ve DSC sinyalleri kaydedilmiştir. TGA analizleri Perkin Elmer TGA-STA 6000 cihazı ile yapılmıştır.

2.2.4.2 Test Örneklerinin Limitli Oksijen İndeksi (LOI) Değerlerinin Belirlenmesi

Yanma kaybının belirlendiği LOI testi ASTM-D2863'e göre oda sıcaklığında Dynisco limitli oksijen indeksi cihazında gerçekleştirilmiştir. Örnek boyutları 15mm

x 140mm x 0,18mm olan numunelerin cihaz üzerinden ayarlanan oksijen oranlarında yakılması sağlanmıştır.

2.2.5 Test Örneklerinin Mekanik ve Optik Özelliklerinin Belirlenmesi

2.2.5.1 Fiziksel ve Optik Analizler için Test Kâğıtlarının Şartlandırılması

Elde edilen test kâğıtları, Tappi 402-om-88 standardına göre 23 °C sıcaklıkta ve % 50 bağıl nem içerecek şekilde ayarlanmış şartlandırma odasında 1 hafta bekletildikten sonra fiziksel ve optik testlere tabi tutulmuştur.

2.2.5.2 Test Kağıtlarına Uygulanan Mekanik Testler

2.2.5.2.1 Rutubet, Gramaj ve Kalınlık Tayinleri

Test kağıtlarının rutubet tayinleri Tappi T412 standardına göre, gramajları ISO/DIS 536 standardına göre yapılmış ve sonuçlar 1m² deki tam kuru madde miktarı olarak verilmiştir. Test kağıtların kalınlıkları Tappi T411 om-89 metoduna uygun olarak belirlenmiştir.

2.2.5.2.2 Kopma Testi

Kağıtların kopma direnci Tappi T404 om-87 standardına uygun olarak Testometric M250-2.5 CT tipi kopma cihazı ile ölçülmüştür. 15 mm genişliğinde kesilen kağıt şeritler, 100mm uzunluğunda aralığa sahip koparma çeneleri arasına yerleştirilerek ve çekme hızı 120mm/dak. olarak ayarlanmış ve kopmanın 20 ± 5 saniyede gerçekleşmesi sağlanmıştır. Kaydedilen N cinsinden kopma direnci cihazın yazılımı vasıtasıyla kopma indisine çevrilmiştir.

Ayrıca, kopma işlemi sırasında meydana gelen uzama % olarak kadrandan okunarak kaydedilmiştir.

2.2.5.2.2 Yırılma Testi

Yırılma testi, Tappi T414 om-88 standardına göre TMI Elmendorf tipi yırılma cihazında yapılmıştır. Kağıt örnekleri 62x100 mm boyutlarında kesildikten sonra 4 kat olacak şekilde yırılma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kadrandaki okunan değer aşağıdaki formül (2) yardımı ile yırılma indisine çevrilmiştir.

$$Yırılma\ Ind.(mN.m^2 / g) = \frac{Okunan\ Değ.\times 3\times 9,8}{Kagıt\ Ad.\times Gramaj(g / m^2)} \quad (2)$$

2.2.5.3 Optik Testler

2.2.5.3.1 Test Kağıtlarının ISO Parlaklık Değerinin Ölçümü

Deneme kağıtlarının parlaklık değerleri ISO 2470-1977 (E) standardı esas alınarak Minolta CM-2600d Spectrofotometresinde belirlenmiştir. Parlaklık ölçümleri, Deneme kağıtları ışığı geçirmeyecek şekilde dörde katlanarak aşağıdaki koşulları sağlayacak şekilde kağıdın iki yüzündeki farklı noktalardan yapılan ölçümler ile gerçekleştirilmiştir.

- MASK/GLOSG :M/I+E
- UV Ayarları :UV%0
- Aydınlatıcı 1 :D65
- Aydınlatıcı 2 :C
- Observer :10°C
- Ekran :Diff&ABS
- Renk Genişliği :B ISO 2470
- Auto Avg :1
- Gecikme Zamanı :0.05

2.2.5.3.2 Test Kağıtlarına ait Sarılık İndeksi (YI) Değerinin Ölçümü

Sarılık indeksi ölçümü Minolta CM-2600d Spektrofotometresinde ASTM E313 standardına göre yapılmıştır.

2.2.5.3.3 Test Kağıtlarına ait CIE L*a*b* Renk Değerlerinin Ölçümü

Renk ölçümleri ISO/CD 5631 standardına göre difüz reflektans metodu ile yapılmıştır. CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) tarafından 1971 yılında kağıt endüstrisi için önerilen bu sistem trisitumulus (X, Y, Z) değerlerinden program aracılığı ile L*a*b* CIELAB koordinatlarının hesaplanmasıyla gerçekleştirilmiştir.



3 BULGULAR

Bu bölümde, metot kısmında açıklanan bazı analizlere ait bulgular tablolar halinde sunulmuştur. Test örneklerinin morfolojik yapısına ait bulgular “Tartışma” başlığı altında FTIR- ATR spektrum taraması ve SEM görüntüleri üzerinden tartışılmıştır.

3.1 Firetex Uygulaması Öncesi ve Sonrası Üretilen Kağıtların Ağırlık, Gramaj ve Kalınlık Değerlerine Ait Bulgular

Tablo 4 ve 5’te sırasıyla yangın geciktirici Firetex uygulaması öncesi üretilen kağıtların ağırlık, gramaj ve kalınlık değerleri ile Firetex uygulaması sonrası ölçülen değerler verilmiştir.

Tablo 4. Test örneklerinin Firetex uygulaması öncesi ölçülen ağırlık, gramaj ve kalınlık değerlerine ait bulgular

	Firetex öncesi			
	Kalınlık (μm)	Gramaj (g/m^2)	Kuru ağırlık (g)	Hava kurusu ağırlık (g)
MO		64,94	2,10	2,11
M1		66,98	2,17	2,19
M2		66,05	2,14	2,16
M3		63,58	2,06	2,10
M4		65,59	2,13	2,17

Tablo 5. Test örneklerinin Firetex uygulaması sonrası ölçülen ağırlık, gramaj ve kalınlık değerlerine ait bulgular

	Firetex sonrası			
	Kalınlık (μm)	Gramaj (g/m^2)	Kuru ağırlık (g)	Hava kurusu ağırlık (g)
MO		64,94	2,10	2,11
M1		74,51	2,41	2,53
M2		83,33	2,70	3,00
M3		94,14	3,05	3,41
M4		109,26	3,54	3,98

3.2 Termogravimetrik Analizlere (TGA) Ait Bulgular

Tablo 6'da test numunelerinin termogravimetrik analizi sonucu elde edilen bozunma basamaklarına ait veriler görülmektedir.

Tablo 6. Örneklerin termogravimetrik analiz sonuçlarına ait bulgular

		M0	M1	M2	M3	M4
1. Basamak	Başlangıç sıcaklığı (°C)	55,18	66,47	64,12	71,93	76,04
	Dönüm noktası (°C)	83,31	86,17	90,18	100,78	97,79
	Son sıcaklık (°C)	105,61	117,50	125,76	129,89	136,99
	ΔY (%)	4,31	5,85	9,82	12,67	19,05
2. Basamak	Başlangıç sıcaklığı (°C)	327,74	258,89	256,57	245,43	236,12
	Dönüm noktası (°C)	379,69	310,81	293,81	285,62	255,26
	Son sıcaklık (°C)	401,00	355,95	341,52	340,81	310,48
	ΔY (%)	73,05	50,03	43,73	33,69	18,12
3. Basamak	Başlangıç sıcaklığı (°C)	-	672,67	653,94	627,77	645,61
	Dönüm noktası (°C)	-	710,92	687,29	663,18	649,98
	Son sıcaklık (°C)	-	760,82	725,60	698,35	683,27
	ΔY (%)	-	1,72	1,96	1,75	0,46
890 °C'deki kalıntı miktarı (%)		13,62	24,53	29,42	34,47	34,66

3.3 LOI Testine Ait Bulgular

Tablo 7’de işlem gören test örneklerinin limitlendirilmiş oksijen indeksi değerlerine ait bulgular yer almaktadır.

Tablo7.LOI testine ait bulgular

	M0	M1	M2	M3	M4
LOI (%)	17	22	29	45,5	-*

M4 numunesinin ölçümlerinde LOI sınırları içerisinde yanma gözlenmemiştir.

3.4 Test Kağıtlarının Kopma Testine Ait Bulgular

Tablo 8’de test kağıtlarının çekme mukavemeti, gerilme indisi, TEA indisi, gerilme uzunluğu ve enerjisine ait bulgular yer almaktadır.

Tablo 8. Test kağıtlarının kopma testine ait bulgular

		Kuvvet @ Pik (N)	Çekme Muk. (N/mm)	Gerilme İnd. (J/g)	Son Gerilme (%)	T.E.A. İnd. (J/m²)	T.E.A İnd. (J/g)	Gerilme Uzunluğu (mm)	Enerji Kırılma (N,m)
M0	Ort.	24,14	1,61	24,29	0,64	6,77	0,10	2051669	0,018
	Std.	4,607	0,307	4,63	0,15	2,53	0,04	391453	0,007
M1	Ort.	32,54	2,17	28,53	0,84	12,07	0,16	2765257	0,03
	Std.	1,594	0,106	1,40	0,059	1,375	0,02	135451	0,004
M2	Ort.	25,50	1,70	20,00	1,04	12,28	0,15	2167180	0,033
	Std.	2,1	0,14	1,65	0,154	2,368	0,03	178415	0,006
M3	Ort.	14,80	0,99	10,27	1,56	10,53	0,11	1257862	0,028
	Std.	2,981	0,199	2,07	0,4	2,451	0,03	253288	0,007
M4	Ort.	5,84	0,39	3,49	1,12	3,40	0,03	496049	0,009
	Std.	1,111	0,074	0,66	0,41	0,923	0,01	94403	0,002

3.5 Test Kağıtlarının Yırtılma Testine Ait Bulgular

Tablo 9’da test kağıtlarının yırtılma direnci ve yırtılma indisi değerleri yer almaktadır.

Tablo 9. Yırtılma testine ait bulgular

	Yırtılma direnci (Nm)	Yırtılma İndisi (m.N.m ² /g)
M0	366	4,142
M1	365	3,601
M2	380	3,354
M3	375	2,928
M4	348	2,341

3.6 Test Kağıtlarının Optik Özelliklerine Ait Bulgular

Tablo 10’da test kağıtlarının ISO parlaklığına ait bulgular Tablo 11’de L*a*b* değerleri ve Tablo 12’de sarılık indeksi değerleri yer almaktadır.

Tablo 10. Test kağıtlarının ISO parlaklık değerleri

	ISO PARLAKLIĞI (%)	
	Ortalama	Standard sapma
M0	49,52	0,456
M1	51,40	0,534
M2	50,15	0,231
M3	47,59	0,796
M4	42,62	3,694

Tablo 11. Test kağıtlarının L*a*b* renk değerleri

	L*		a*		b*	
	Ort.	Std.	Ort.	Std.	Ort.	Std.
M0	81,43	0,24	0,38	0,05	11,06	0,33
M1	82,80	0,17	0,40	0,04	11,96	0,25
M2	82,59	0,17	-0,07	0,09	12,89	0,16
M3	81,11	0,29	-0,11	0,09	13,13	0,18
M4	78,74	2,60	0,49	0,72	14,43	0,90

Tablo 12. Test kağıtlarının ΔY sarılık indeksi değerleri

	ΔY Sarılık indeksi	
	Ortalama	Standard sapma
M0	17,76	0,59
M1	18,82	0,45
M2	20,47	0,20
M3	21,55	0,82

3.7 Test Kağıtlarının SEM-EDS Analizlerine Ait Bulgular

Tablo 13'te 250 büyütme oranında kağıt yüzeyi üzerinden yapılan SEM-EDS taramalarına ait bulgular yer almaktadır.

Tablo 13. Test kağıtlarının 250 büyütme alanından ölçülen SEM-EDS bulguları

	Element	Atom Numarası	Kütle Norm. (%)	Atom (%)	Mutlak Hata (%) (1 sigma)	Bağıl Hata (%) (1 sigma)
M0 (Kontrol)	Oksijen	8	43,29	36,51	5,29	12,22
	Karbon	6	56,44	6,46	6,46	11,44
	Kalsiyum	20	0,26	0,04	0,04	13,66
M1	Oksijen	8	42,76	37,89	5,38	12,58
	Klor	17	3,09	1,24	0,13	4,27
	Karbon	6	50,49	59,58	6,12	12,12
	Kalsiyum	20	3,66	1,30	0,14	3,78
M2	Oksijen	8	41,55	39,38	1,07	13,26
	Klor	17	6,70	2,87	0,07	5,33
	Fosfor	15	0	0	0	1,87
	Karbon	6	43,17	54,50	1,12	13,32
	Kalsiyum	20	8,58	3,25	0,08	4,52
M3	Oksijen	8	37,17	39,79	0,72	14,39
	Klor	17	11,48	5,55	0,08	5,00
	Fosfor	15	0,36	0,20	0,00	5,24
	Karbon	6	32,72	46,65	0,68	15,43
	Kalsiyum	20	18,27	7,81	0,10	3,39
M4	Oksijen	8	35,75	36,86	0,67	14,13
	Klor	17	12,45	5,79	0,08	4,89
	Fosfor	15	0	0	0	1,87
	Karbon	6	37,47	51,45	0,73	14,71
	Kalsiyum	20	14,33	5,90	0,08	4,30

4 TARTIŞMA

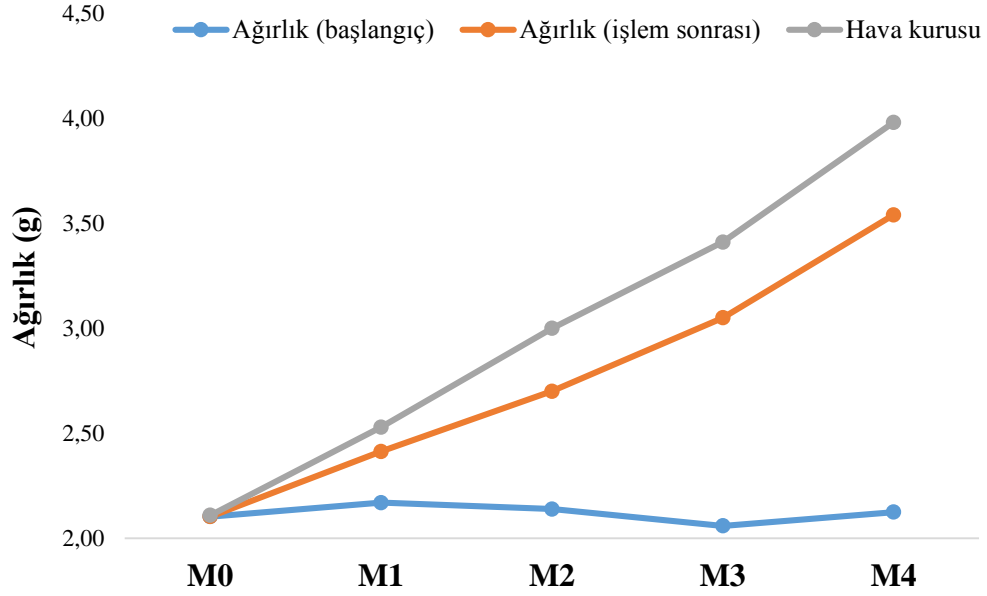
4.1 Firetex(Taş Suyu) Uygulamasının Kağıtların Fiziksel ve Morfolojik Özelliklerini Üzerine Etkisi

Çalışma kapsamında kağıt üretimi sırasında uygulanan yangın geciktirici bir kimyasal olan Firetex uygulamasının kağıdın fiziksel özellikleri ve yapısal özellikleri üzerine etkisi alt başlıklar altında ayrıntılı olarak incelenmiştir.

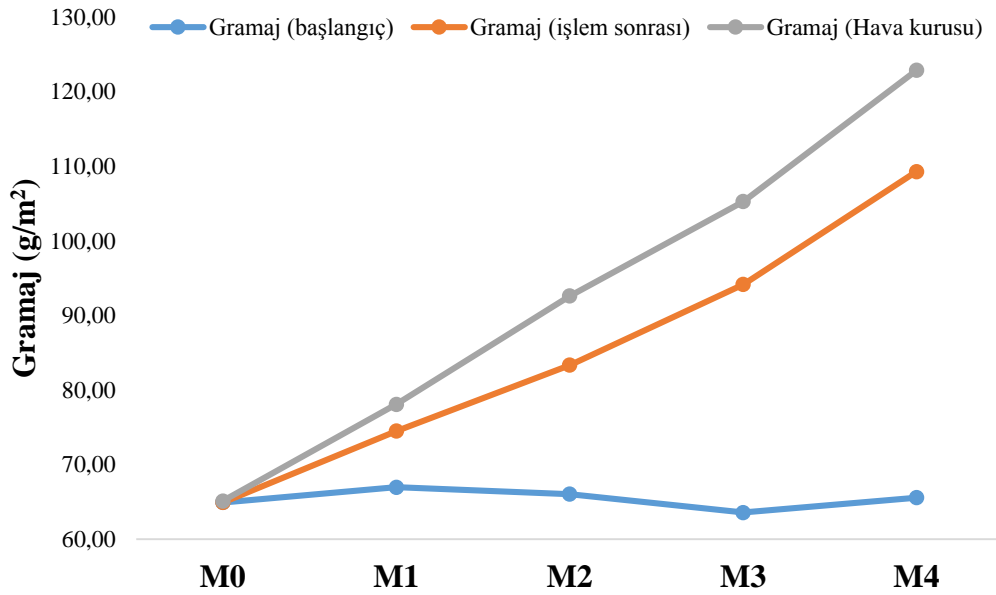
4.1.1 Firetex (Taş suyu) Uygulamasının Test Kağıtların Ağırlık, Kalınlık ve Gramaj Değerleri Üzerine Etkisi

Firetex Tablo 1’den anlaşıldığı gibi oldukça önemli miktarda mineral içeren kompleks yapıda, renksiz ve kokusuz bir kimyasal maddedir. Kuşkusuz Firetex diğer adı ile taş suyu sadece minerallerden oluşmamaktadır. Diğer yangın geciktiricilerde olduğu gibi fosfor ve/veya benzeri diğer katkı maddelerini de içerdiği düşünülmektedir. Üretici firmanın paylaştığı kısıtlı bilgiye göre Firetex’in içerisinde önemli miktarda çözülmüş kimyasal madde olduğu anlaşılmaktadır. Bu özelliğinden dolayı Firetexin, kağıt ve benzeri ürünlere uygulandığında ve buharlaştırıldığında malzemelerin yoğunluğunu artırması beklenmektedir. Şekil 3 ve Şekil 4’te sırasıyla Firetex uygulamasının kağıtların ağırlığı ve gramajı üzerine etkileri görülmektedir. Grafikleri incelediğimizde Firetex oranının artırılması ile birlikte kağıtların gramajlarının da arttığı görülmektedir. Grafiklerde işlem öncesi, işlem sonrası ve hava kurusu şartlarda yapılan ölçümlere ait sonuçlar yer almaktadır. Şekil 3’ten görüldüğü gibi %25’lik Firetex içeren çözelti ile üretilen kağıtların ağırlığı 2,17 gramdan 2,41 grama yaklaşık 0,24 g artmıştır. Firetex oranı %50’ye çıkartıldığında aradaki fark 0,56 g, %75’te 0,99 g ve %100 Firetex içeren örneklerde yaklaşık 1,41 grama kadar çıkmıştır. Gramajlarda yaklaşık 65 g/m^2 ’den %25, %50, %75 ve %100 Firetex içeren kağıtlarda sırasıyla $74,51 \text{ g/m}^2$, $83,33 \text{ g/m}^2$, $91,14 \text{ g/m}^2$ ve $109,26 \text{ g/m}^2$ ’ye kadar çıkmıştır. Bu sonuçlara göre Firetexin kağıtlara başarılı şekilde uygulandığı anlaşılmaktadır. Grafikler daha ayrıntılı incelendiğinde kağıtların oda koşullarında bir süre bekletilmesi sonrası ortamdaki rutubeti çektiği ve ağırlığının ve

gramajının absorbladığı nem ile daha da arttığı tespit edilmiştir. %100 Firetex içeren çözeltinin uygulandığı kağıtlarda rutubetli ağırlık 3,98 grama kadar çıkmıştır. Bu sonuca göre uygulanan %100 lük Firetex'in yaklaşık 0,54 g nem bağladığı hesaplanmıştır. Bu özelliği ile Firetex'in silika jeller gibi etkili bir nem absorblayıcı olduğu anlaşılmaktadır. Kabaca yapılan bir hesap ile Firetexin içerdiği kimyasallar ağırlıklarının yaklaşık %40'ı kadar suyu bağlamaktadır.



Şekil 3.Firetex uygulamasının test kağıtlarının ağırlıkları üzerine etkisi



Şekil 4.Firetex uygulamasının test kağıtlarının gramajları üzerine etkisi

4.1.2 Firetex Uygulanan Test Kağıtlarının FTIR-ATR ile karakterizasyonu

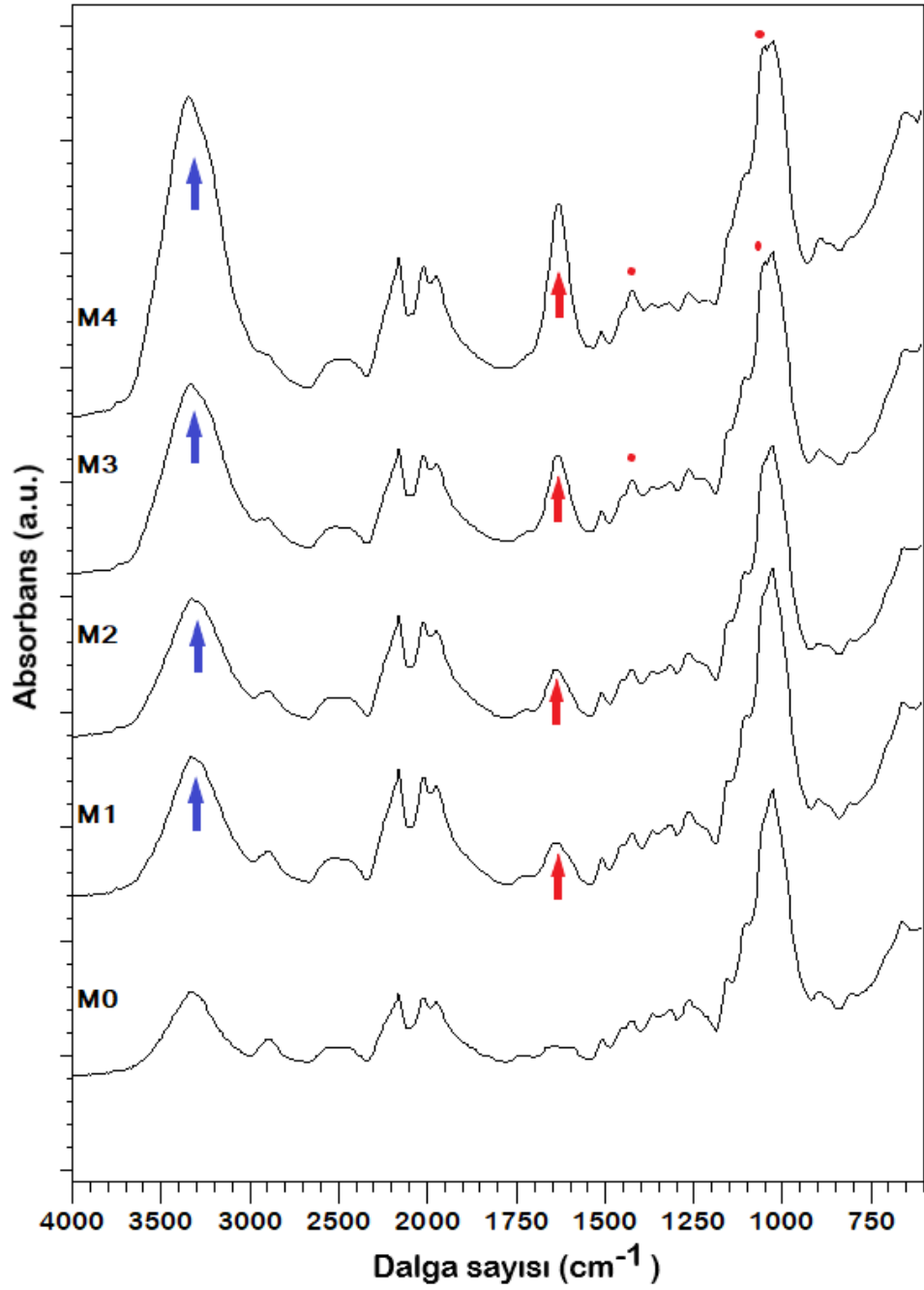
Şekil 5'te Firetex uygulanmamış kontrol kağıdı (M0) ve %25 ten%100'e kadar Firetex içeren çözelti ile işlem gören kağıtların (M1,M2,M3 ve M4) FTIR-ATR spektrumları görülmektedir. Hammadde olarak tercih edilen kağıdın mekanik hamur olması nedeniyle oduna benzer bandlarda pikler verdiği kontrol örneğinin spektrumundan anlaşılmaktadır. Lignoselülozik materyellerin karakteristik band bölgeleri Tablo 13'te belirtilmiştir. Kontrol örneği spektrumu dikkate alındığında 1732 cm^{-1} de karbonhidratlar ile ilişkilendirilen pikin, $1600-1595\text{ cm}^{-1}$ ve $1508-1504\text{ cm}^{-1}$ bandındaki lignin ile ilişkili pikler ve 1155 cm^{-1} , 1023 cm^{-1} ve 897 cm^{-1} de ki selüloz ve hemiselülozlar ile ilişkili pikler ayrıntılı olarak görülmektedir. Bu piklerin dışında Firetex ile işlem gören kağıtların spektrumlarında özellikle 3342 cm^{-1} ve 1633 cm^{-1} dalga sayısındaki pik yoğunluğunun Firetex'in artırılan oranıyla birlikte artış gösterdiği net bir şekilde görülmektedir. Bu karakteristik pikler Firetex'in içeriği hakkında da bize önemli bilgiler sunmaktadır. 3342 cm^{-1} bandındaki pikin artışı örneğin su absorblama kabiliyeti ile ilişkilendirilebilir. Cai ve arkadaşları (2016) yangın geciktirici ile işlem gören ultra düşük yoğunluklu lif levhalar ile yaptıkları çalışmada $3500-3400\text{ cm}^{-1}$ bandındaki pikin N-H geriliminden oluştuğunu belirtmişlerdir. Bununla birlikte bu pikin Firetex oranı ile arttığı görülmektedir. Bu bölgede Firetex içeriğinden kaynaklı örneklerin su absorblaması söz konusudur. Benzer sonuçlar Ömeroğulları Başyigit ve Kut'un (2018) yaptığı çalışmada da tespit edilmiştir. Bu çalışmaya göre aynı band aralığında hidroksil guruplarından kaynaklı pik yoğunluğu artışı gözlenmiştir. Bu çalışmada bu bölgedeki su absorblamadan kaynaklı pik yoğunluğundaki artışın Firetex'in kalsiyum karbonat içermesiyle açıklanmıştır. Yine Cai ve arkadaşlarının (2016) yaptığı çalışmada $1650-1580\text{ cm}^{-1}$ bandı N-H dirseği olarak belirtilmiştir. Benzer sonuçlar Firetex ile çalışma yapan Ömeroğulları Başyigit ve Kut (2018) tarafından da tespit edilmiştir. $1616-1630\text{ cm}^{-1}$ civarındaki pikin C=N gerilmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir (Karabudak ve ark., 2012). Yine fosfor ile ilişkili yangın geciktiricilerin 1670 cm^{-1} civarında $-P=O-$ gerilme titreşimi verdiği de belirtilmiştir. Ayrıca aynı çalışmada 1056 cm^{-1} bandında P-O-C varlığı tespit edilmiştir. Yapılan bu tez çalışmasında da Firetex'in en yoğun kullanıldığı M3 ve M4 örneklerine ait spektrumlarında 1050 cm^{-1} civarında pik oluşumu gözlenmiştir. Bu bilgiler ışığında Firetex'in magnezyum ve baryumun yanı sıra fosfor da içerme olasılığından bahsedilebilir. Yine FTIR-ATR sonuçlarına göre

Firetex'in kağıtlara hiçbir katkı maddesi kullanılmamış olmasına rağmen çok iyi bir şekilde sabitlendiği görülmektedir.

Tablo14.Lignoselülozik malzemelerin kızılötesi spektrumdaki dalgasayısı karakterizasyonu (yapraklı ve iğne yapraklı ağaçlar karışık)

Dalga sayısı (cm^{-1})	Ana gruplar ve titreşim modları	Belirttiği bileşen
1739-1732	Konjuge olmayan ketonlar ile karbonhidratların karbonil ve alifatik gruplarının C=O gerilmesi (Marchessault and Liang, 1962)	Hemiselüloz (ksilan, glukomannan)
1645-1640	Koniferil ve sinapil alkolün halka konjuge C=C gerilimi (Agarwal ve Atalla 2010)	Lignin
1600-1595	Aromatik halkaya konjuge olan C=O gerilmesi, karboksilik asit titreşimi , aril halka gerilimi simetrik (Hergert, 1971; Collier et al., 1992; Faix, et a., 1998; Marchessault and Liang, 1962:Agarwal ve Atalla 2010)	Lignin, fenolik yapılar, ksilan
1558-1549	İkincil amidler (-CO-NH-)	Pektin
1508-1504	Aromatik yapı titreşiminin C=C gerilmesi, aril halka gerilimi asimetrik (Hergert, 1971; Collier et al., 1992; Pandey, 1999:Agarwal ve Atalla 2010)	Lignin
1460-1452	C=C ve C-H bağları, düzlem deformasyonunda O-H ,lignindeki asimetrik CH ₃ bükülmesi (Faix et al., 1998; Pandey, 1999; Nuopponen, 2005)	Ekstraktif maddeler, lignin
1430-1421	CH ₂ bükülme deformasyonu (Nelson and O'Connor 1964), aromatik yapı titreşimi (Nuopponen, 2005).	Selüloz, lignin
1372-1368	C-H deformasyonu (selüloz), -CH ₃ (lignin), -CH ₂ (karbonhidrat), lignin-karbonhidrat kompleks bağları (Nuopponen, 2005)	Selüloz, lignin-karbonhidratlar
1333-1327	Düzlem bükülmesinde OH, siringil halka artı guayasil halka, fenol grubu (Nelson and O'Connor 1964; Nuopponen, 2005)	Selüloz, hemiselüloz, lignin

1275-1260	Guayasil halka esnemesi, lignindeki C-O gerilimi, guayasil aromatic metoksi gruplarındaki C-O bağlanması (Faix 1991)	Lignin
1235-1226	Alkil-aril-eter bağları (Nuopponen, 2005), sirinçil halkası ve lignin ve ksilandaki C= gerilmesi (Faix 1991)	Laktonlar, lignin
1159-1155	Selüloz C–O–C simetrik gerilimi (Liang and Marchessault, 1959)	Selüloz
1051-1023	C–O gerilimi (Liang and Marchessault, 1959)	Selüloz ve hemiselüloz
897-895	Düzlem deformasyonun dışındaki aromatik C–H (Kato <i>et. al.</i> , 1973; Nelson and O'Connor 1964)	hemiselüloz, selüloz
810-870	Mannoz birimindeki ekvatorial olarak hizalı hidrojenin titreşimi (Kato <i>et. al.</i> , 1973)	Glukomannan

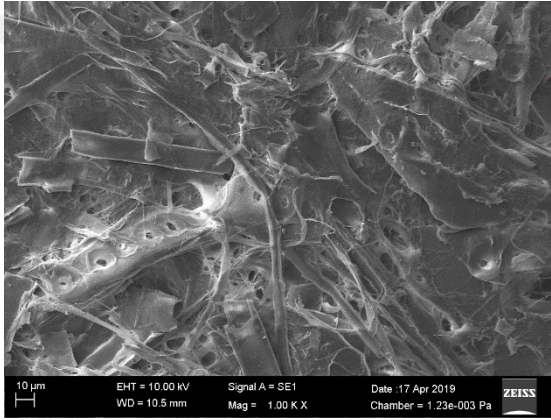


Şekil 5. Test kağıtlarının FTIR-ATR spektrumları

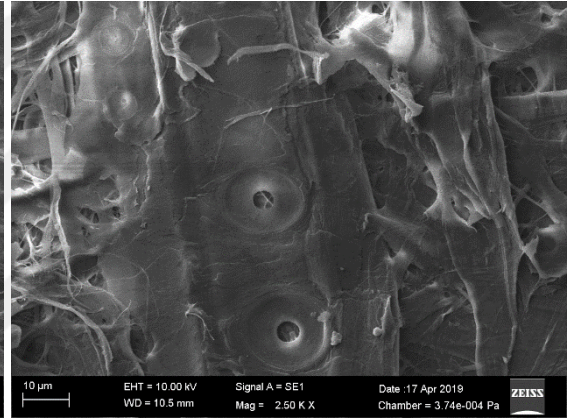
4.1.3 Firetex Uygulanan Test Kağıtlarının Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Karakterizasyonu

Şekil 6'da Firetex uygulanmamış kontrol kağıdına (M0) ait SEM görüntüleri yer almaktadır. Şekil 7 ve Şekil 8'de farklı büyütme oranlarında Firetex ile işlem gören kağıtların SEM görüntüleri görülmektedir. %25 (M1) ve %50 (M2) Firetex içeren örneklerde kimyasal içeriğin lifler içerisinde homojen bir şekilde absorblandığı ve

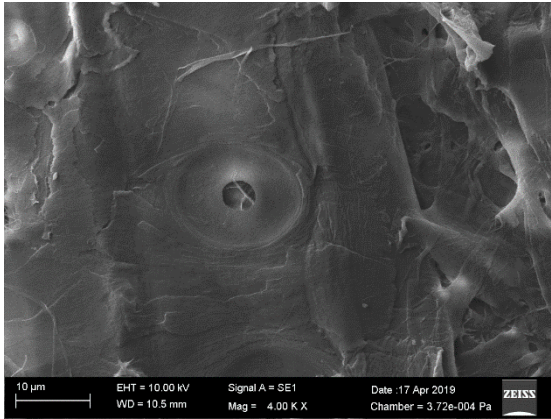
liflerin dışında kimyasal içeriğin fazlaca yığılma yapmadığı görülmektedir. Bununla birlikte Firetex oranının %75 (M3) ve %100'e (M4) çıkarıldığı örneklerde liflerin dışındaki kristallenmeler ve kimyasala aşırı doymuş yapılar özellikle 8000 büyütmede fotoğraflanan örneklerde çok net bir şekilde görülmektedir. Bu kristal yapıların, SEM'e atılan EDS detektörü ile yapılan ön çalışmalarda magnezyum, kalsiyum ve fosfor ihtiva ettiği de tespit edilmiştir. EDS detektörünün kalibrasyonun tam olarak yapılamamış olması nedeniyle bu çalışmada yer almayan element analizi ileriki çalışmalarda ayrıntılandırılacaktır.



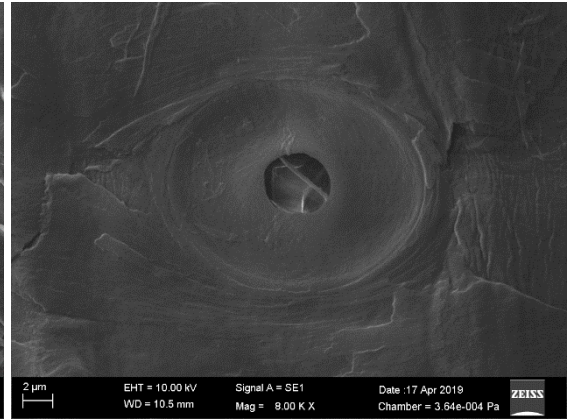
M0 1000X



M0 2500X

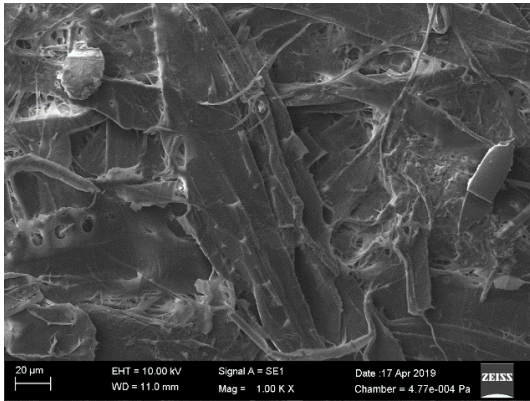


M0 4000X

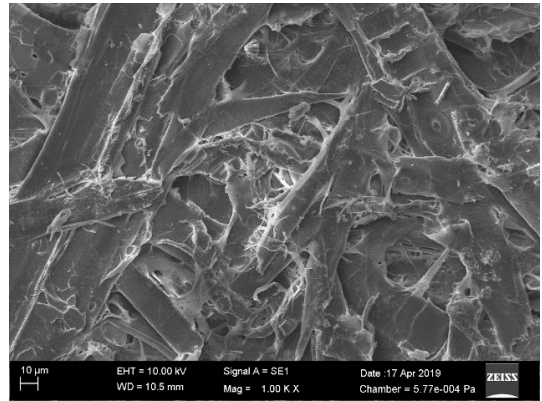


M0 8000X

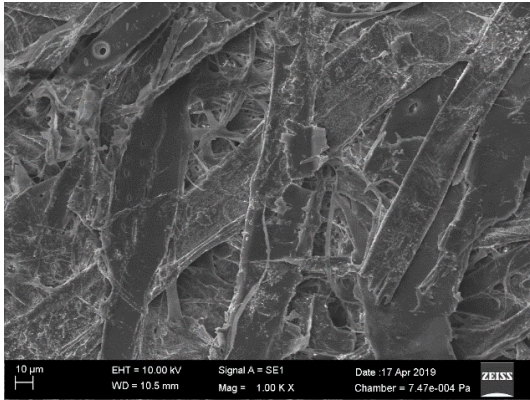
Şekil 6.Kontrol örneğinin (M0) SEM görüntüleri



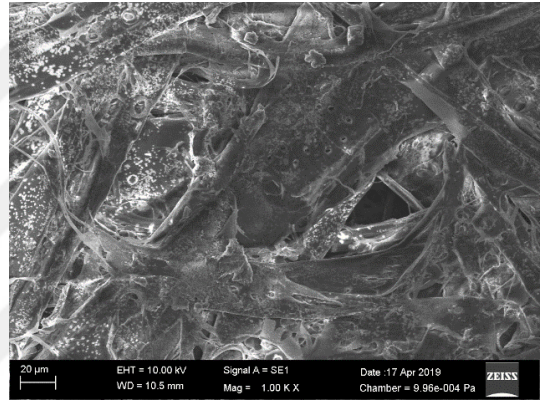
M1 1000X



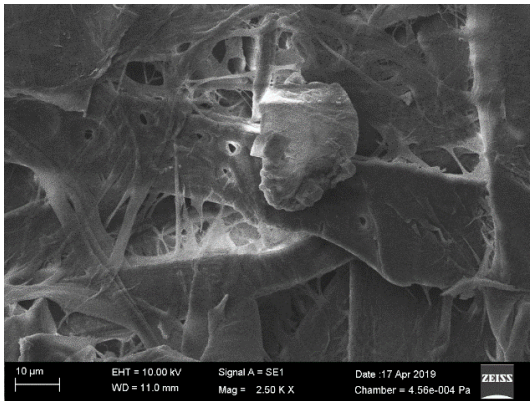
M2 1000X



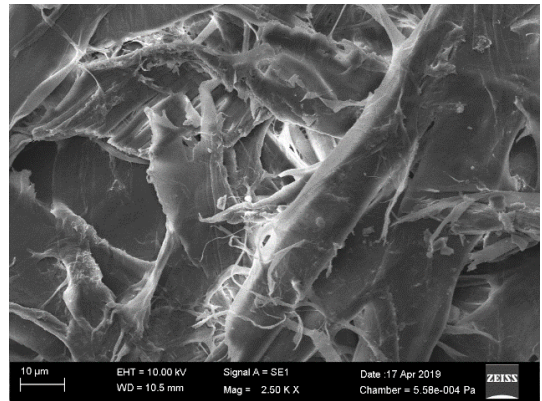
M3 1000X



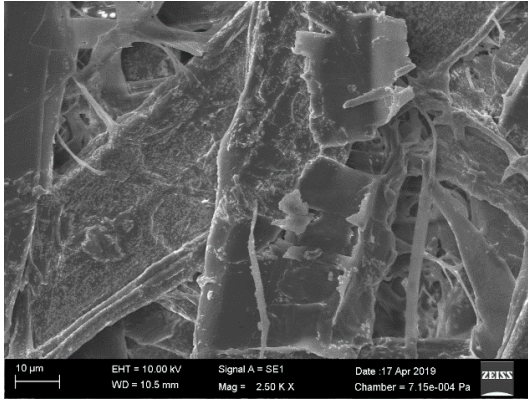
M4 1000X



M1 2500X



M2 2500X

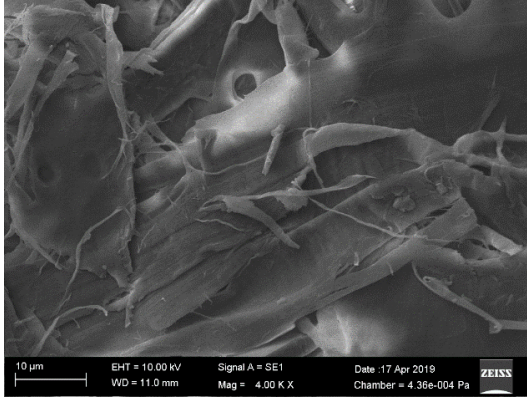


M3 2500X

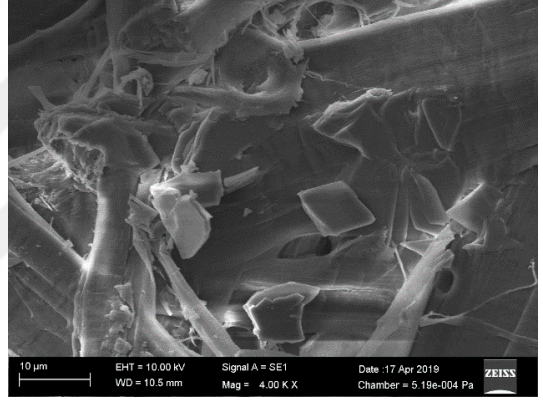


M4 2500X

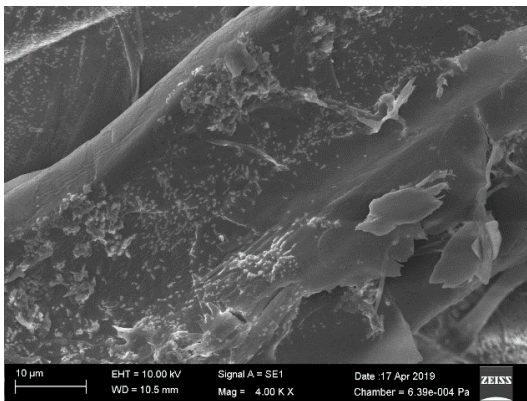
Şekil 7. Firetex ile işlem görmüş kağıtların 1000x ve 2500x büyütmedeki SEM görüntüleri



M1 4000X



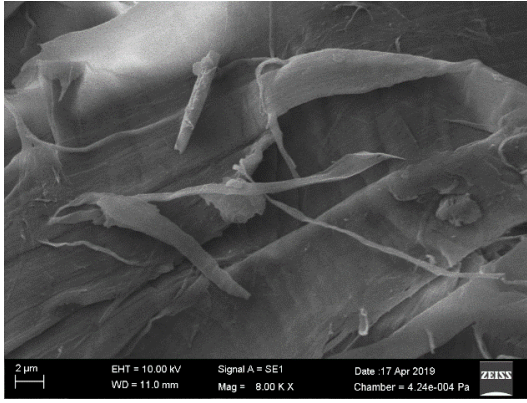
M2 4000X



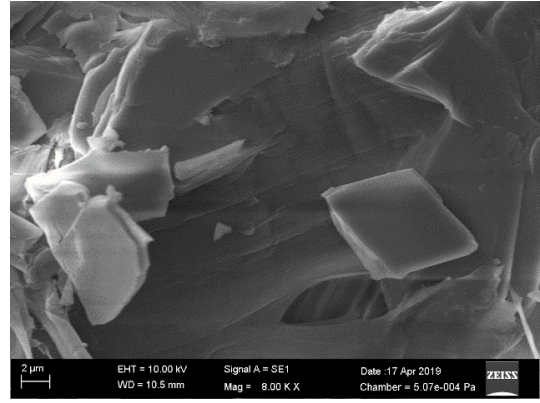
M3 4000X



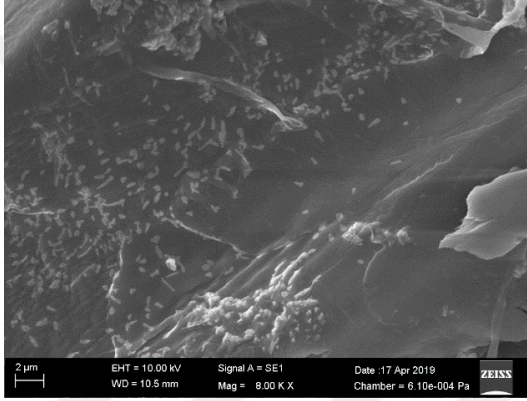
M4 4000X



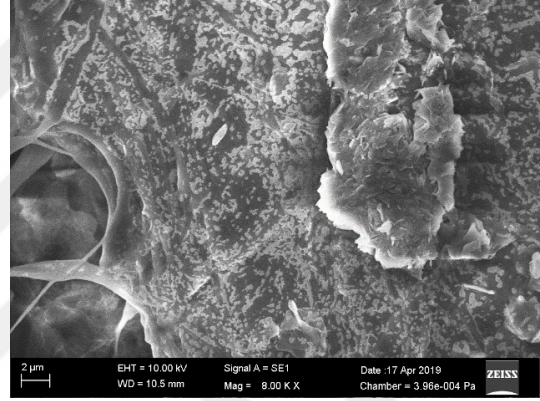
M1 8000X



M2 8000X



M3 8000X



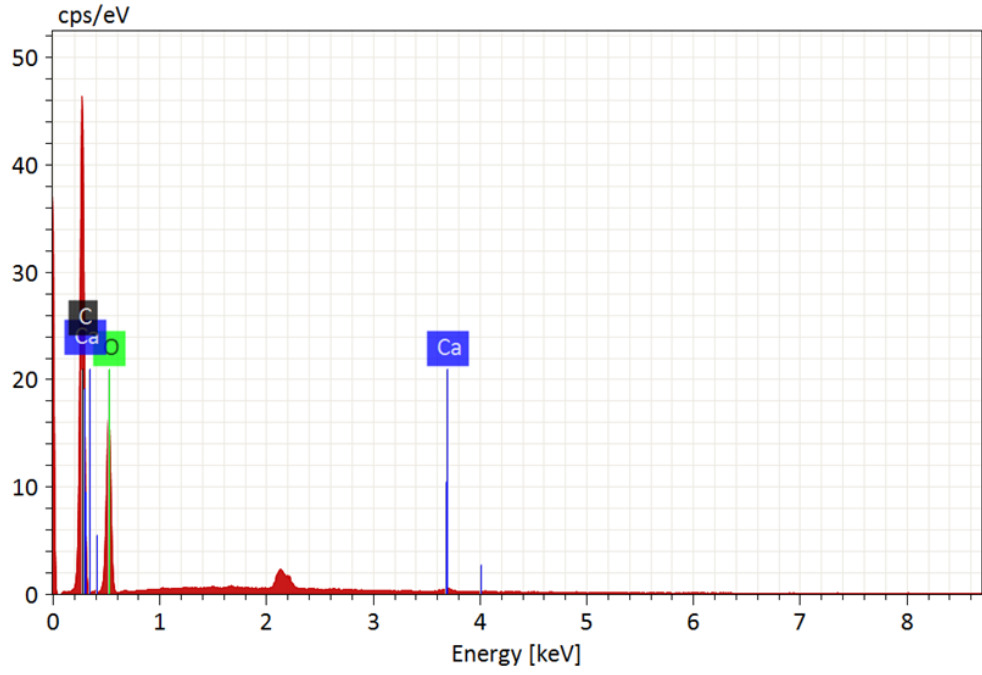
M4 8000X

Şekil 8. Firetex ile işlem görmüş kağıtların 4000x ve 8000x büyütmedeki SEM görüntüleri

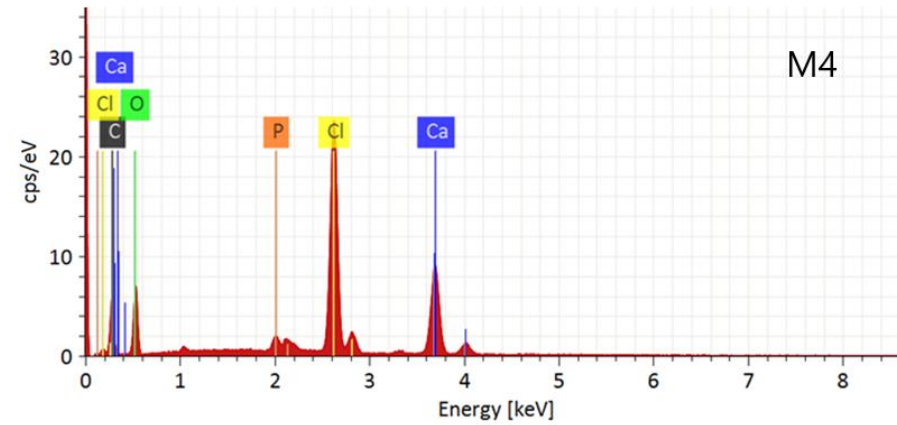
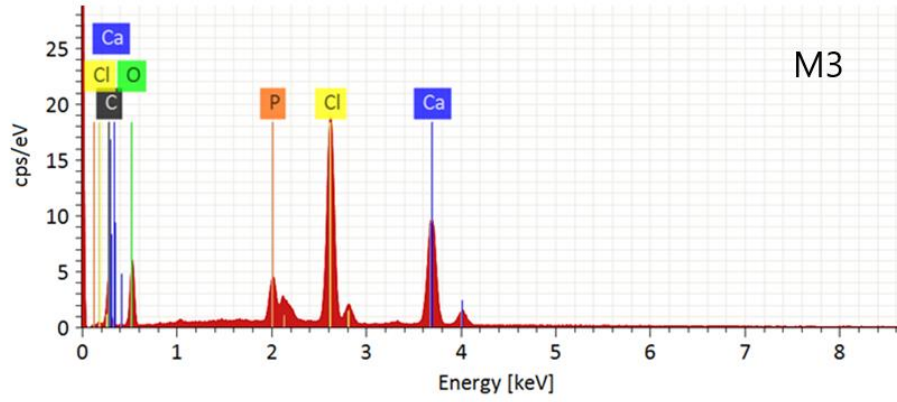
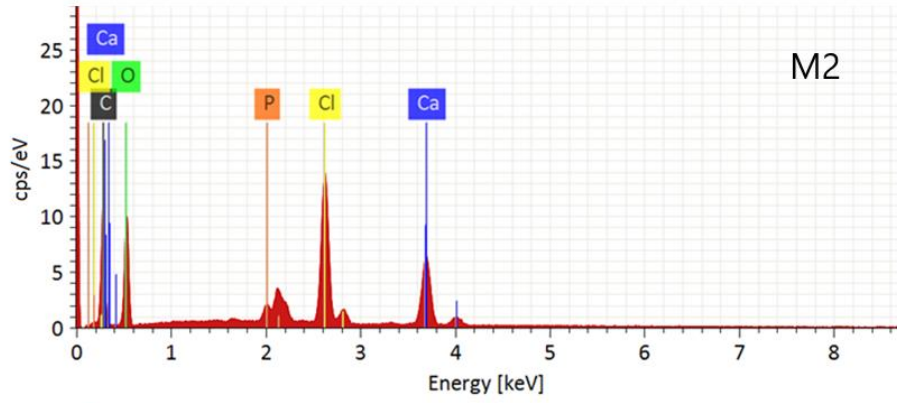
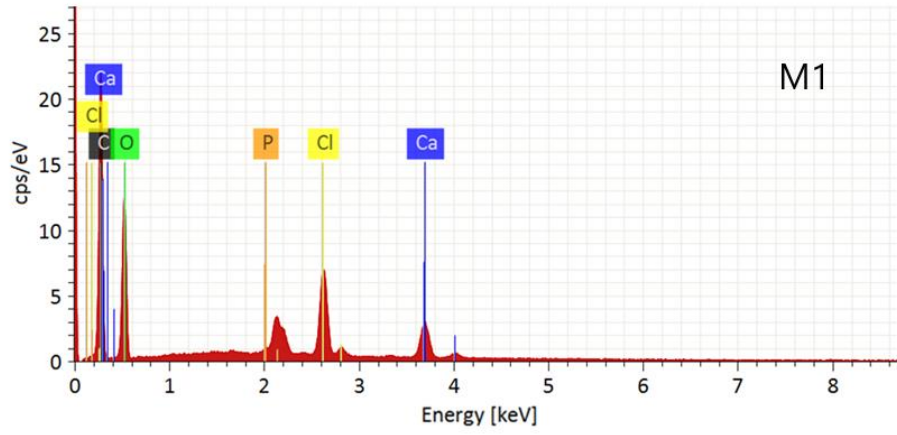
4.1.4 Firetex (Taş suyu) Uygulanan Kağıtların SEM-EDS ile Karakterizasyonu

Şekil 9’da kontrol örneğinin elektron mikroskobuna eklenen EDS detektörü ile yapılan element analizi görülmektedir. Spektrum 250 büyütmedeki liflerin yüzeyindeki bileşimleri belirtmektedir. Spektrumdan da görüldüğü gibi kontrol örneğinde eser miktardaki kalsiyum dışında inorganik bileşen tespit edilmemiştir. Şekil 10’da ise Firetex ile işlem gören kağıtların EDS spektrumları görülmektedir. Spektrumlar incelendiğinde Firetex oranının artırılması ile birlikte klor ve kalsiyum piklerinin yüksekliklerinin arttığı görülmektedir. Bulgular başlığı altında Tablo 13’te ayrıntıları yer alan verilere göre %25’lik Firetex (M1) ile klor %3,09 kalsiyum ise %3,66 olarak tespit edilmiştir. Firetex oranı %50’ye çıkarıldığında klor % 6,70 kalsiyum % 8,58 olarak ölçülmüştür. %75 lik Firetex ile klor %11,48, kalsiyum %18,27 ve fosfor %0,36 olarak tespit edilmiştir. %100 Firetex içeren örnekte klor

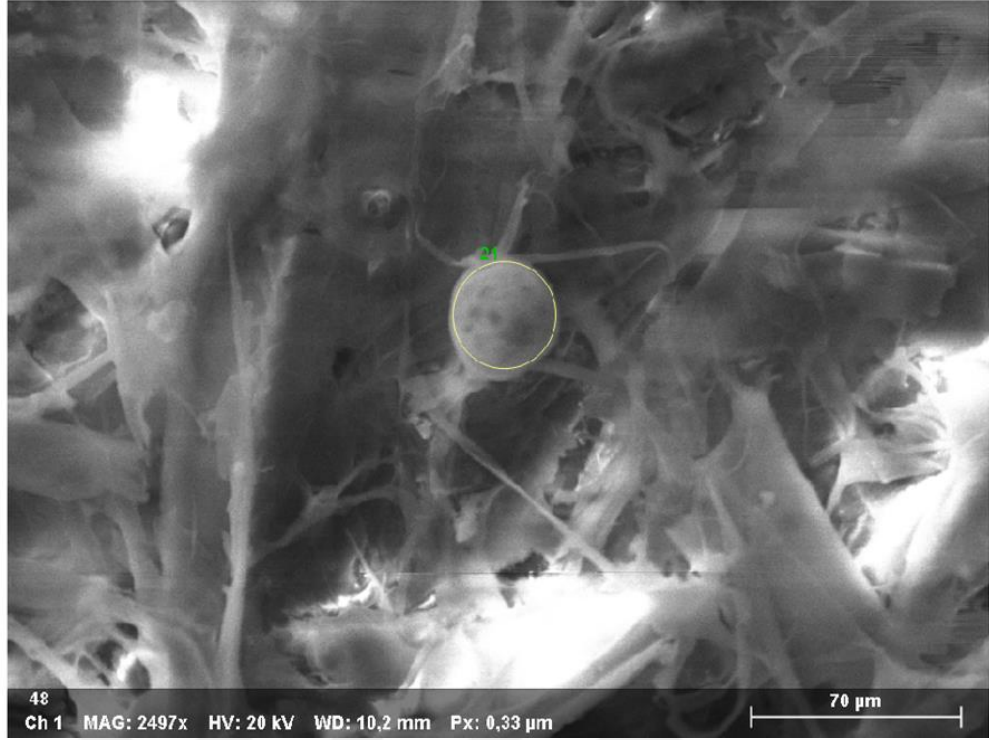
%12,45 ve kalsiyum %14,33 olarak belirlenmiştir. %50 oranıyla birlikte tüm spektrumlarda fosfor için pik tespit edilmiş olsa da zayıf sinyal vermesi nedeniyle ve örneğin sadece belirli kısımdan yüzeyden ölçüm yapılmış olması nedeniyle kütleli bir yüzde hesaplanamamıştır. Bu nedenle içeriğin daha ayrıntılı olarak ortaya konulabilmesi amacıyla lifler üzerinde 2500 büyütmede işaretlenmiş sınırlı bölgeler üzerinde de çalışılmıştır.



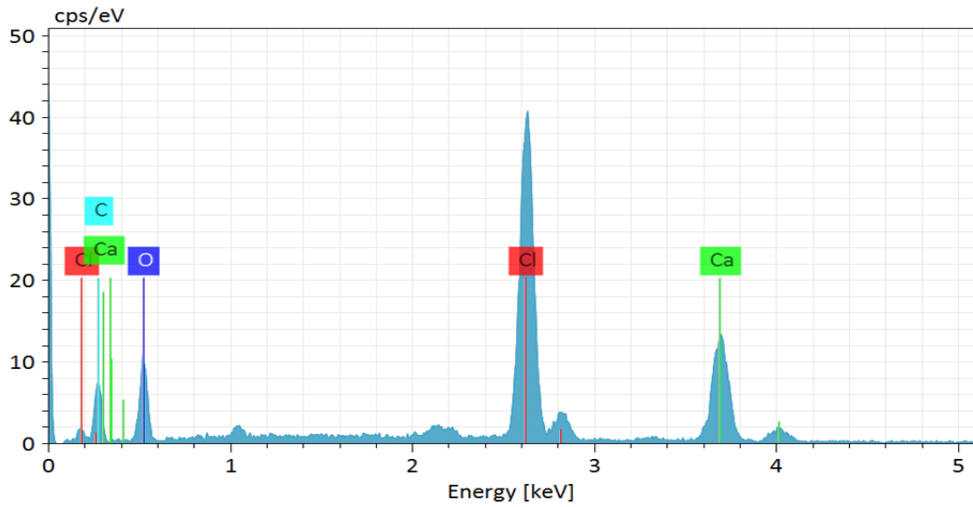
Şekil 9.Kontrol örneğinin SEM-EDS spektrumu



Şekil 10. Firetex ile işlem gören kağıtların SEM-EDS spektrumları



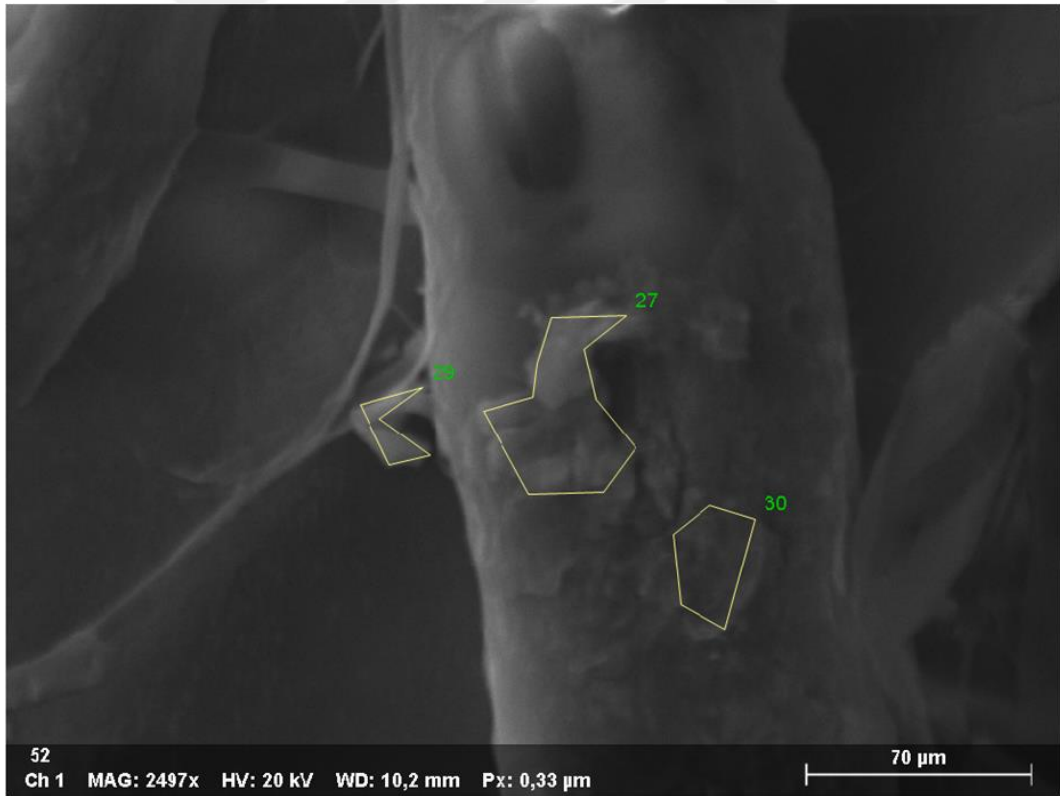
Şekil 11.%100 Firetex içeren örnek (M4) üzerinde tespit edilen inorganik bileşen Şekil 11’de görüldüğü gibi 2500 büyütmede yaklaşık 25µm çapında küre şeklinde bazı oluşumlar tespit edilmiştir. Şekil 12’de bu kürelerden birinin üzerinde yapılan EDS analizine ait spektrum görülmektedir. Analiz sonucuna göre sarı daire içine alınmış bölgede %14,01 klor, %16,91 kalsiyum, %35,36 oksijen ve %33,71 karbon tespit edilmiştir. Bu elementlere göre kalsiyum klorür ve kalsiyum karbonat varlığından bahsedilebilir.



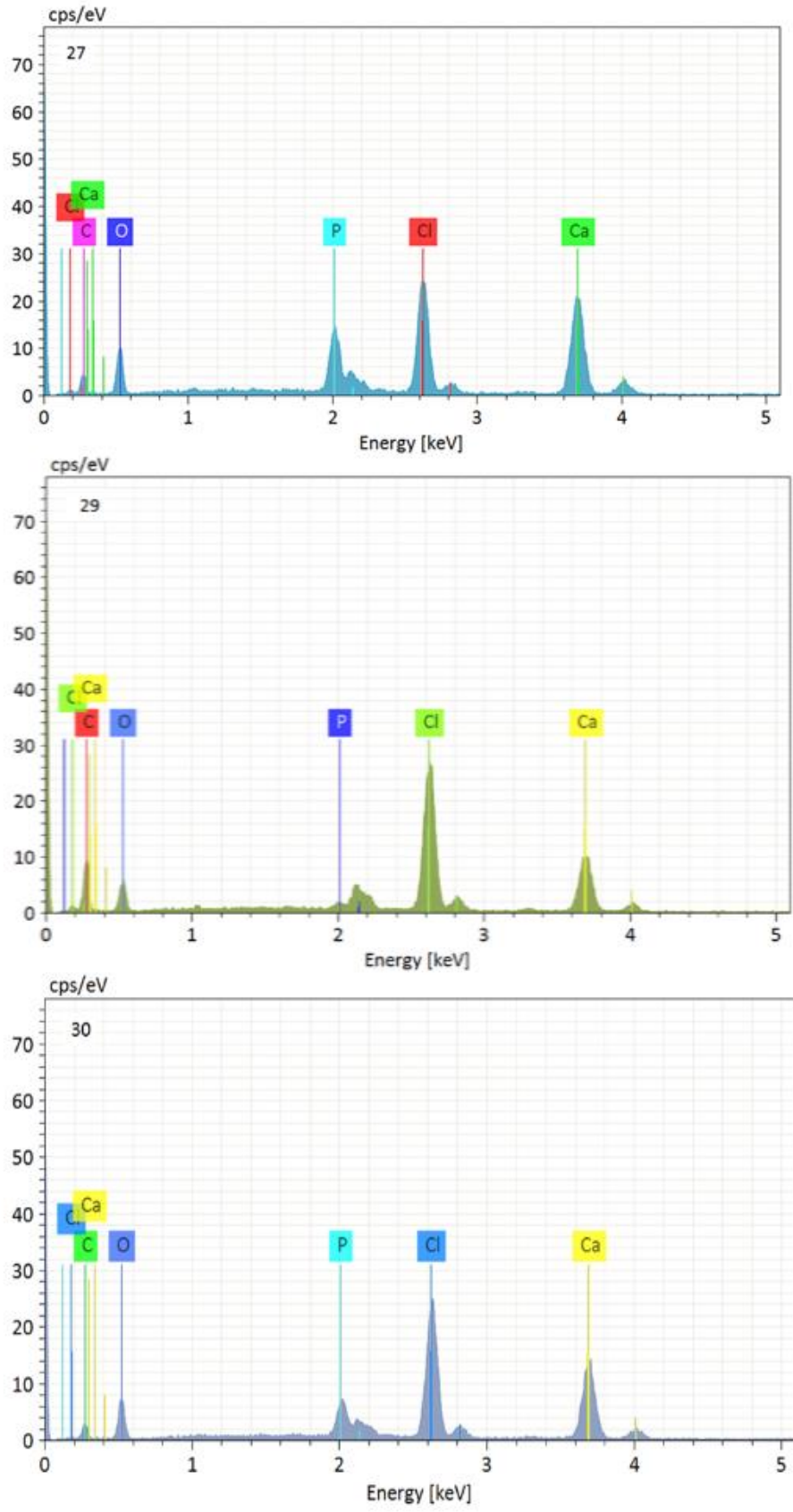
Şekil 12.Şekil 11’de işaretlenen bölgenin SEM-EDS spektrumu

Şekil 13 ve Şekil 14 ise sırasıyla M3 nolu örnek üzerinde lif üzerine sıvanmış kristal benzeri yapıların görüntüleri ve SEM-EDS spektrumları görülmektedir. Spektrumlar incelendiğinde 27 ve 30 nolu bölgelerde küçük büyütmede tespit edilemeyen fosfor tespit edilebilmiştir. Bilindiği gibi birçok yangın geciktirici fosfor içeren formülizasyonlara sahiptir. FTIR-ATR sonuçları da bu bileşimin varlığını desteklemektedir. 27 kodu ile işaretlenen bölgede %40,21 oksijen, %9,50 klor, %4,06 fosfor, %19,19 karbon, %27,04 kalsiyum tespit edilmiştir. 30 kodu ile işaretlenen bölgede ise %40,95 oksijen, %13,28 klor, %1,07 fosfor, %18,64 karbon, %26,05 kalsiyum tespit edilmiştir.

Elde edilen bu bulgular Firetex'in bileşimi ve etkisinin belirlenmesi açısından önemli bilgiler sunmaktadır. Örneğin örneğin havadaki nemi önemli miktarda absorblamasının nedeni SEM-EDS ile varlığı kesinleşen Kalsiyum klorürden kaynaklanmaktadır.



Şekil 13.M3 nolu örnek üzerinde lif üzerinde sıvanmış Firetex kaynaklı içerik



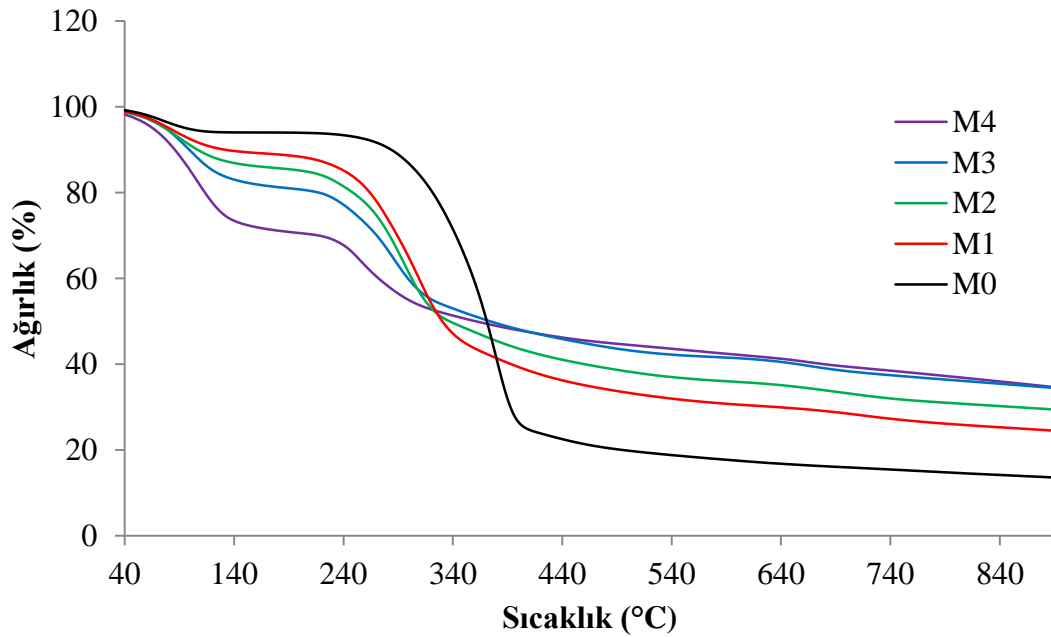
Şekil 14. Şekil 13'te işaretlenmiş bölgelerin SEM-EDS spektrumları

4.2 Firetex (Taş suyu) Uygulamasının Kağıtlarının Termal Özellikleri Üzerine Etkisi

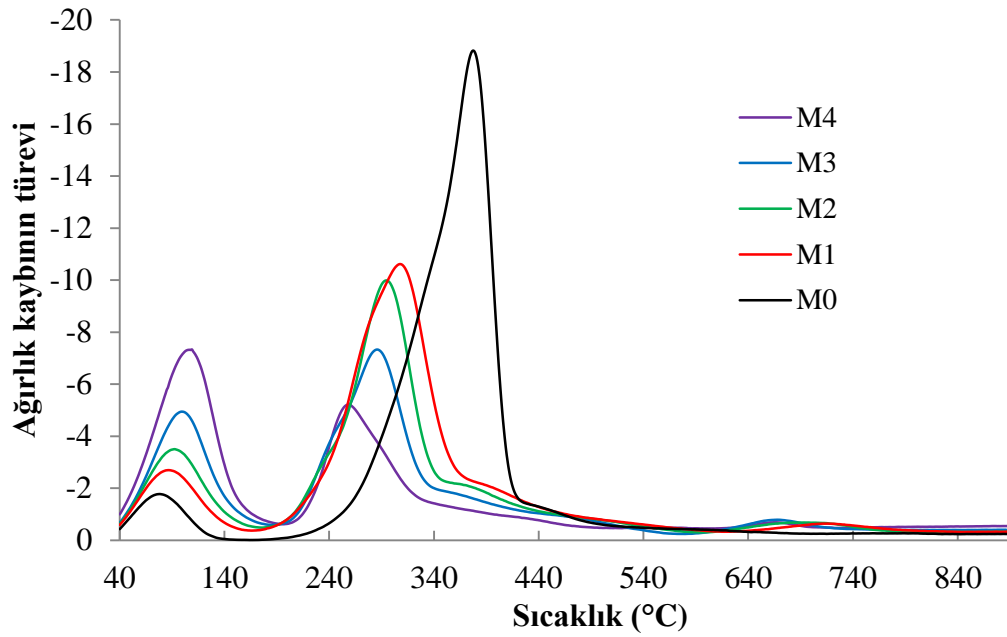
Yangın geciktirici olarak kullanılan Firetex'in test örneklerinin termal özellikleri üzerine etkisi alt başlıklar altında ayrıntılı olarak tartışılmıştır.

4.2.1 Firetex Uygulamasının Test Kağıtlarının Termogravimetrik (TGA) Özellikleri Üzerine Etkisi

Şekil 15'te işlem görmeyen ve Firetex ile işlem gören kağıtların yüzde ağırlık kayıplarını belirten TG grafikleri görülmektedir. Şekil 16'da ise Şekil 15'te yer alan eğrinin türevinden hesaplanmış DTG eğrisi görülmektedir. Her iki grafik incelendiğinde Firetex içermeyen kontrol örneği hariç diğer örneklerin üçer adet bozunma basamağı olduğu anlaşılmaktadır. Bu basamaklar DTG eğrisinde çok daha açık olarak pikler halinde görülmektedir. Bu bozunma eğrilerini 3 basamak altında daha ayrıntılı grafikler ile incelemek, bozunma basamaklarında neler olduğunu bize daha net bir şekilde gösterecektir. Ayrıca termogravimetrik analiz sırasında kaydedilen bozunma başlangıç sıcaklığı, dönüm noktası, bozunma son sıcaklık ve 890°C deki kalıntı miktarı "Bulgular" başlığı altında Tablo 6'da verilmiştir.

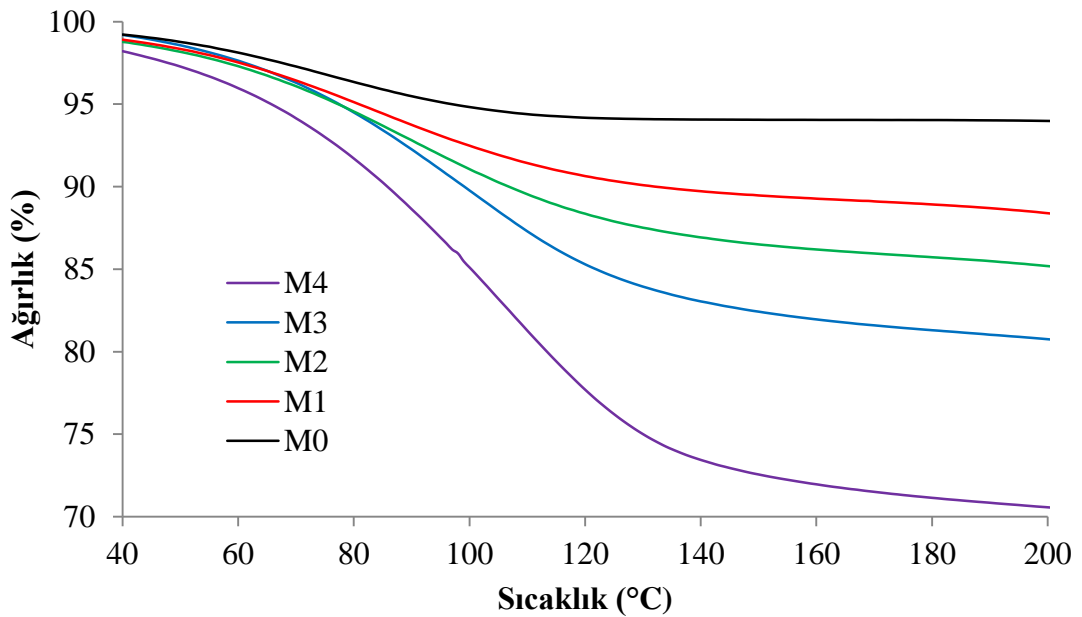


Şekil 15. Test kağıtlarının TGA eğrileri

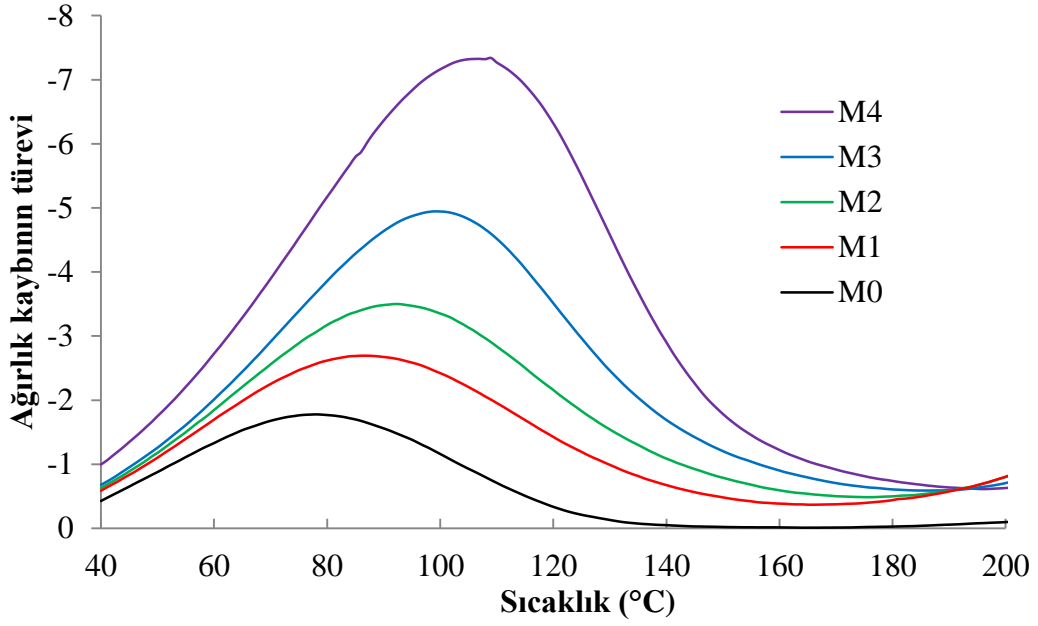


Şekil 16. Test kağıtlarının DTGA eğrileri

Şekil 17 ve 18’de sırasıyla 40-200°C sıcaklık arasındaki TGA ve DTGA eğrileri görülmektedir. Bu sıcaklık aralığı ilk bozunma basamağını oluşturmaktadır. Bu nedenle Firetex’in artırılan oranıyla pik yükseklikleri ve Tablo 6’daki ΔY oranı artmaktadır.



Şekil 17. Test kağıtlarının 40-200°C sıcaklık arasındaki TGA eğrileri

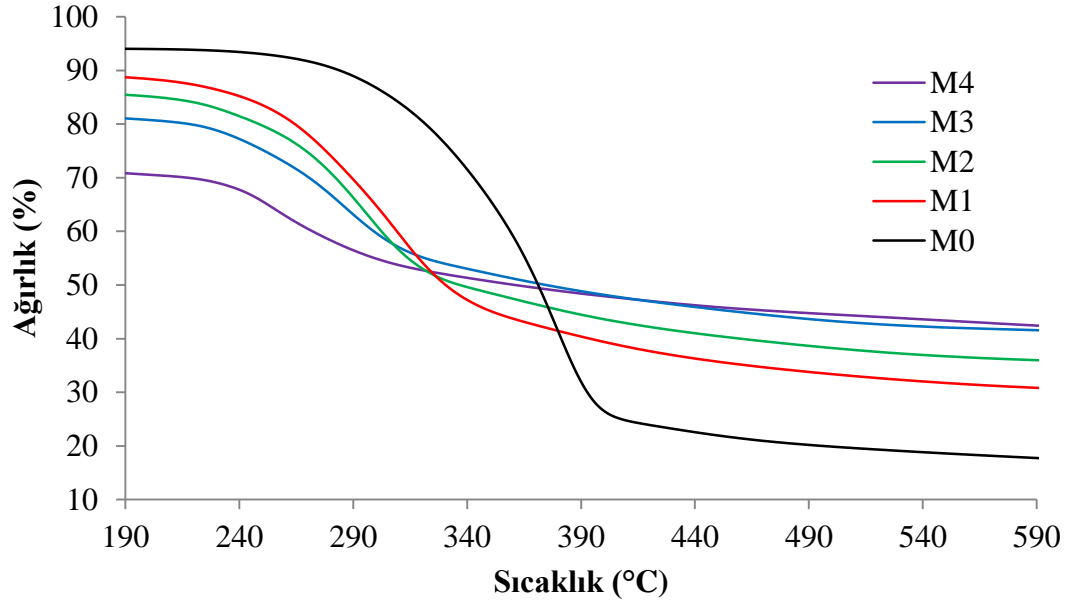


Şekil 18. Test kağıtlarının 40-200°C sıcaklık arasındaki DTGA eğrileri

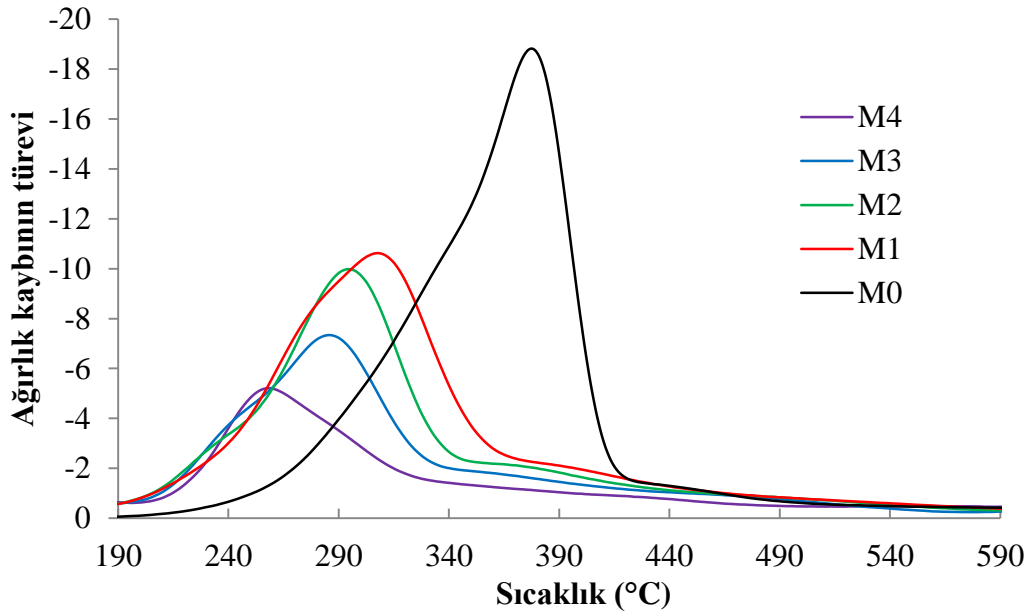
Şekil 18'deki DTGA eğrisi incelendiğinde dönüm noktası sıcaklıkları yani pik sıcaklıklarının artış gösterdiği görülmektedir. Kontrol örneği (M0) için 83,31°C olan dönüm noktası sıcaklığı, %75 Firetex içeren çözelti ile işlem gören kağıtlarda (M3) 100,78°C ye kadar çıkmıştır. Tablo 6'da yer alan ΔY değerleri karşılaştırıldığında örneklerin içerdiği su miktarına bağlı olarak kontrol örneğinin (M0) ΔY değeri %4,31 iken, %100 Firetex muameleli kağıtlarda bu değer %19,05'e kadar çıkmıştır.

Şekil 19 ve 20'de sırasıyla 190-590°C sıcaklıklar arasında ölçülen TGA ve DTGA sonuçlarına ait eğriler yer almaktadır. Yaklaşık olarak 200-300°C sıcaklık aralığı hemiselülozların, 300-400°C sıcaklık aralığı selülozun ve 400-600°C sıcaklık aralığı ise ligninin bozulma bölgelerini belirtmektedir (Wongsiriamnuay ve ark., 2010; Sebio-Punal ve ark., 2012; Gao ve ark., 2013). Bu tez çalışmasında da selüloz, hemiselüloz ve lignin içeriği yüksek mekanik bazlı kağıtlar kullanılmıştır. Şekil 20'deki DTG eğrilerini incelediğimizde kontrol örneğinin yaklaşık 380°C'de pik verdiğini Firetex uygulanan kağıtlarda ise bu pikin Firetex oranına göre azaldığı ve pik tepe sıcaklığının da düştüğü görülmektedir. Tablo 6'daki dönüm noktaları incelendiğinde kontrol örneğinin (M0) dönüm noktası sıcaklığı 379,69°C olarak tespit edilmiştir. %25 lik Firetex ile bu sıcaklık M1 kodlu örnekte 310,81°C'ye, %50 Firetex içeren M2 kodlu örnekte 293,81°C' ye, %75 Firetex içeren M3 kodlu örnekte 285,62°C'ye, %100 Firetex içeren örnekte ise 255,26°C'ye kadar düşmüştür. Şekil

20'den görüldüğü gibi yangın geciktirici kullanılan örneklerin bozunma sıcaklıkları hızlanmıştır. Bu hızlanmanın nedeni yangın geciktiricilerde yer alan P-O-C gibi bağların kontrol örneğindeki C-C bağlarından çok daha az kararlı olması ve genellikle 180°C bozunmalarıdır (Xing ve ark., 2010).



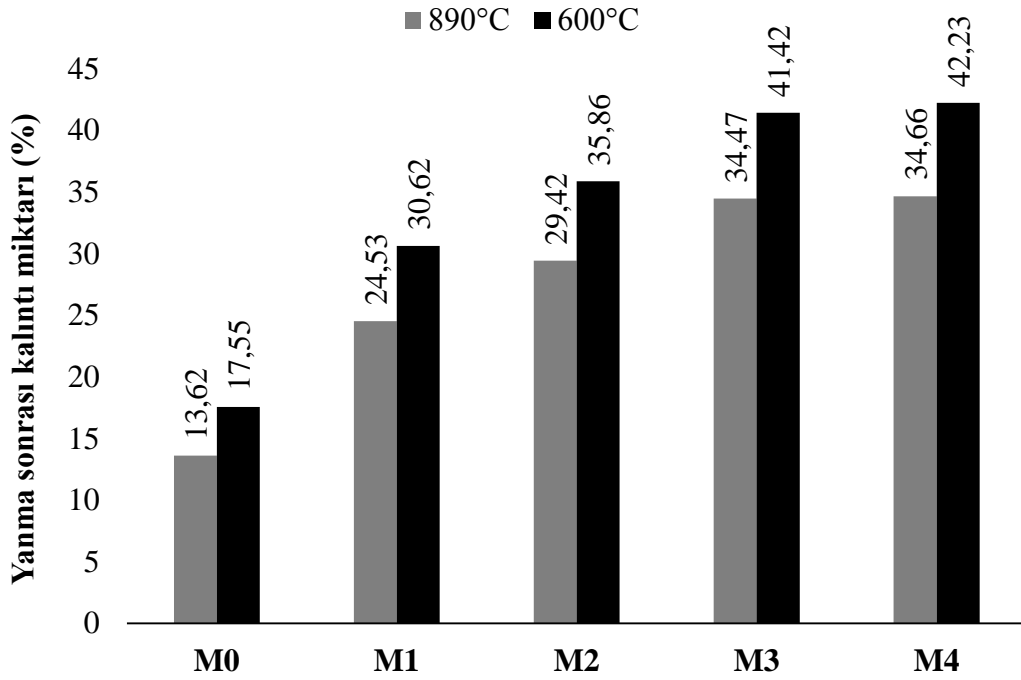
Şekil 19. Test kağıtlarının 190-590°C sıcaklık arasındaki TGA eğrileri



Şekil 20. Test kağıtlarının 190-590°C sıcaklık arasındaki DTGA eğrileri

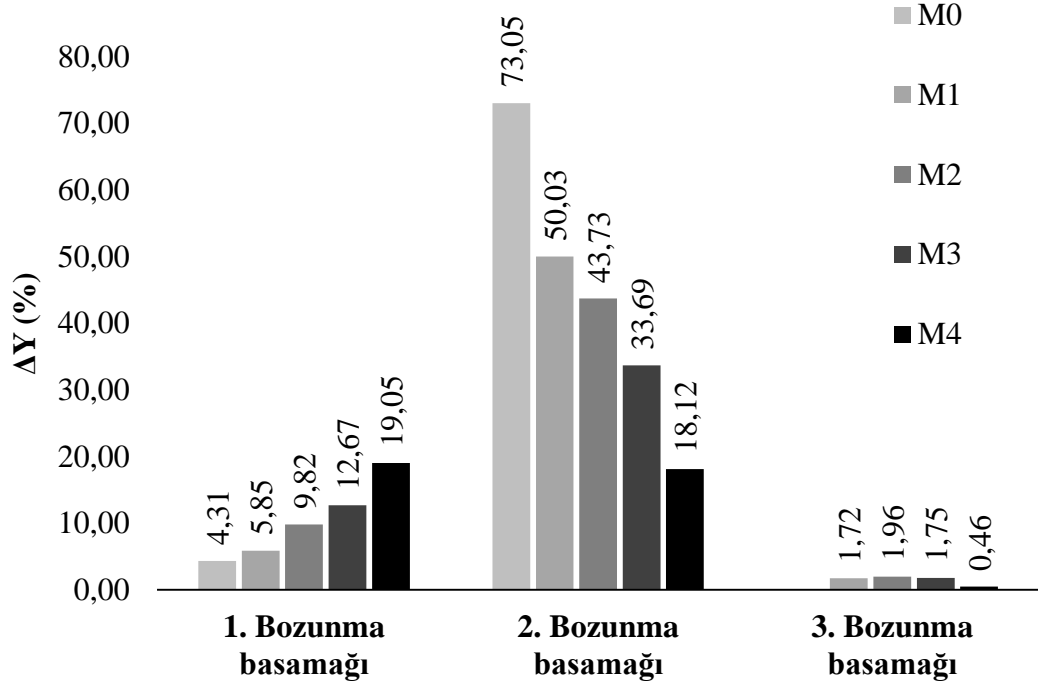
Bu erken bozunma tutuşabilen gazların oluşmasını önlemekte ve ayrıca karbonlaşmış kömür oluşumuna destek olmaktadır (Basak ve ark., 2015). Bu sonuçları desteleyecek şekilde bu çalışmada 600°C ve 890°C de oluşan kömürleşmiş kalıntı

miktarı kullanılan Firetex oranı ile birlikte artış göstermiştir. Kontrol örneği için 600°C deki kalıntı miktarı % 17 iken bu miktar M1 kodlu örnekte %30,62'ye, M2 kodlu örnekte %35,86'ya M3 kodlu örnekte %41,42'ye ve M4 kodlu örnekte %42,23'e kadar artmıştır. 890°C sıcaklıkta kalıntı miktarı %13,68'den Firetex'in %100 kullanıldığı örnekte %34,66'ya kadar artmıştır. Şekil 21'de 600°C ve 890°C deki kalıntı miktarları görülmektedir.



Şekil 21.Örneklerin 600°C ve 890°C deki kalıntı miktarları

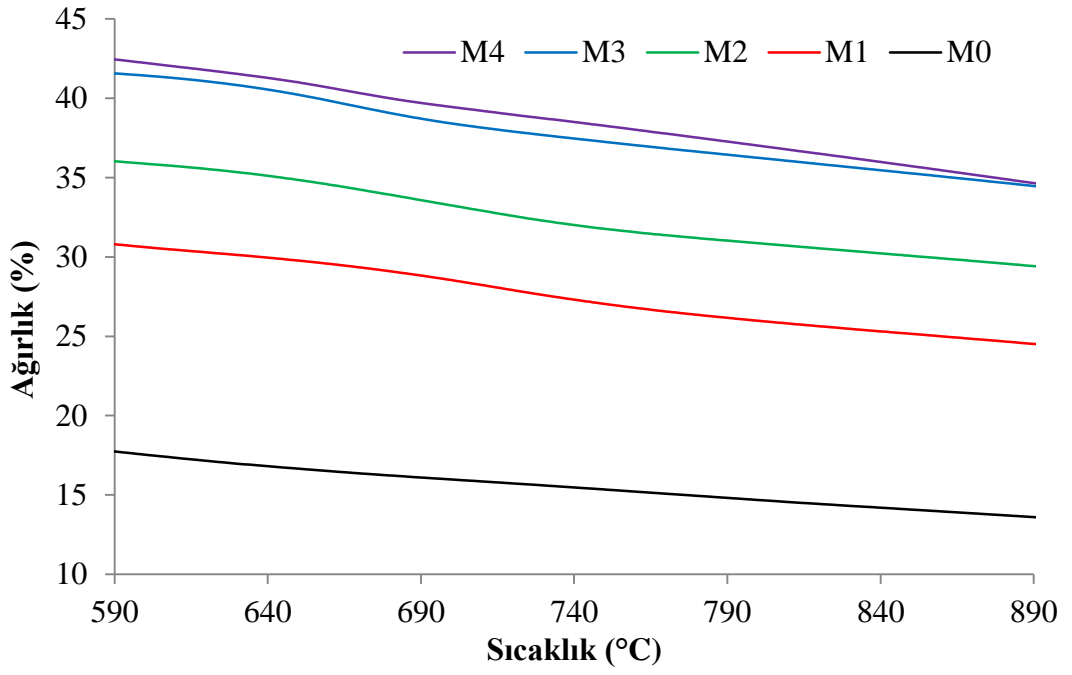
Şekil 22'de örneklerin ΔY değerleri görülmektedir. Grafikten görüldüğü gibi Firetex uygulanan örneklerde kalıntı miktarının artışına ters oranla başlangıçta bozulan örnek oranının özellikle 2 bozunma basamağında azalış gösterdiği görülmektedir. Bu oran işlem görmeyen kontrol örneğinde %73,05 olarak tespit edilmiştir. %25 Firetex ile bu oran %50,03'e, %50 Firetex ile %43,73'e, %75 Firetex ile %33,69'a ve %100 Firetex ile %18,12'ye kadar gerilemiştir. Bu sonuçlar Firetex'in yangın geciktirici olarak çok etkili bir koruyucu olduğunu göstermektedir.



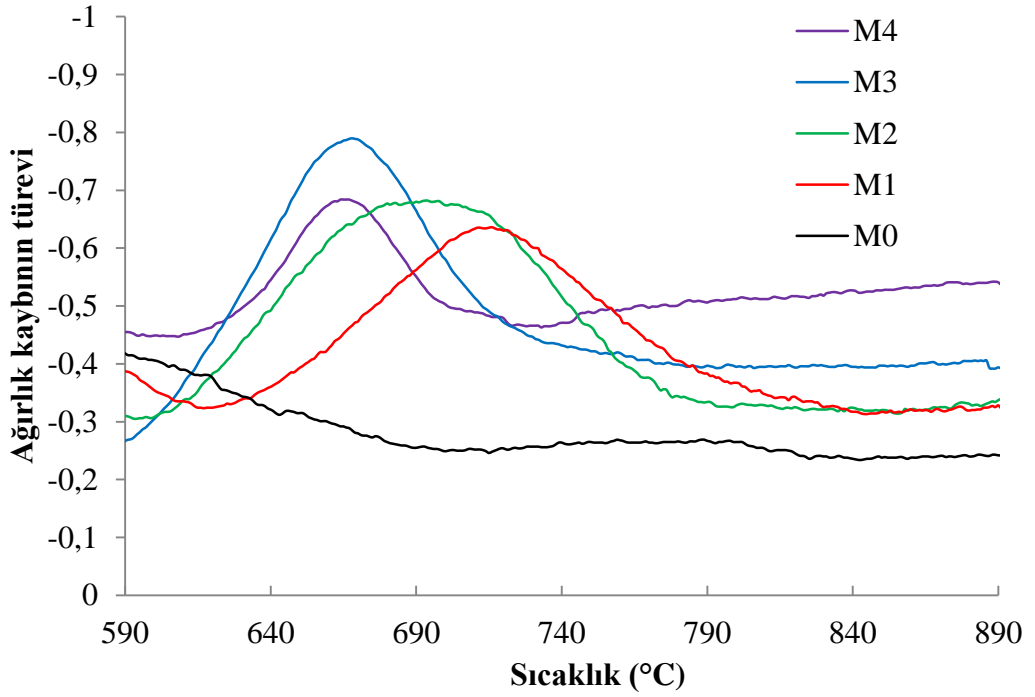
Şekil 22. Örneklerin ΔY değerleri

Bu çalışmada TGA ölçümleri 900°C 'ye kadar yapılmış ve yaklaşık 700°C civarında bir bozunma basamağı daha tespit edilmiştir. Bu bölgede oluşan basamak kullanılan Firetex veya kömürleşmiş yapıdan kaynaklanmaktadır. Şekil 23 ve Şekil 24'te sırasıyla bu bozulma basamağına ait TGA ve DTGA eğrileri yer almaktadır. Şekil 24 incelendiğinde kontrol örneğinin bu bölgede pik vermediği görülmektedir. Bunun yanında Firetex uygulaması ile M1 kodlu örnek için $710,92^{\circ}\text{C}$ 'de, M2 kodlu örnek için $687,39^{\circ}\text{C}$ 'de M3, kodlu örnek için $663,18^{\circ}\text{C}$ 'de ve M4 kodlu örnek için $649,98^{\circ}\text{C}$ de bozunma basamağına bağlı dönüm sıcaklığı tespit edilmiştir. Bu basamak çok zayıf bir yüksekliktedir ve ΔY değerleri Şekil 22'de görülmekte olup %1,72 ile %0,46 arasında değişmektedir.

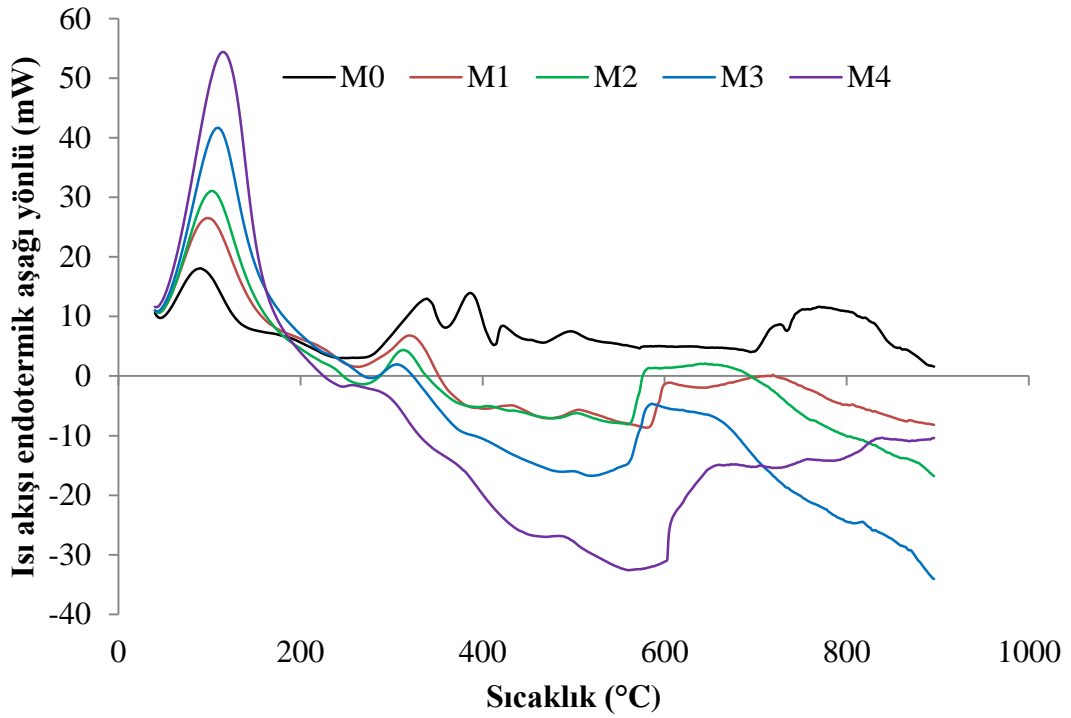
Şekil 25'te test örneklerinin STA-6000 cihazından okunan Difransiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) sonuçları da görülmektedir. DTGA dan elde edilen noktalara yakın noktalarda DSC eğrisinde de piklerin olduğu görülmektedir. Bununla birlikte DSC eğrisinden elde edilen en önemli bulgu ısı akışının Firetex uygulaması ile pozitif eksenden negatif eksene geçmesidir.



Şekil 23. Test kağıtlarının 590-890°C sıcaklık arasındaki TGA eğrileri



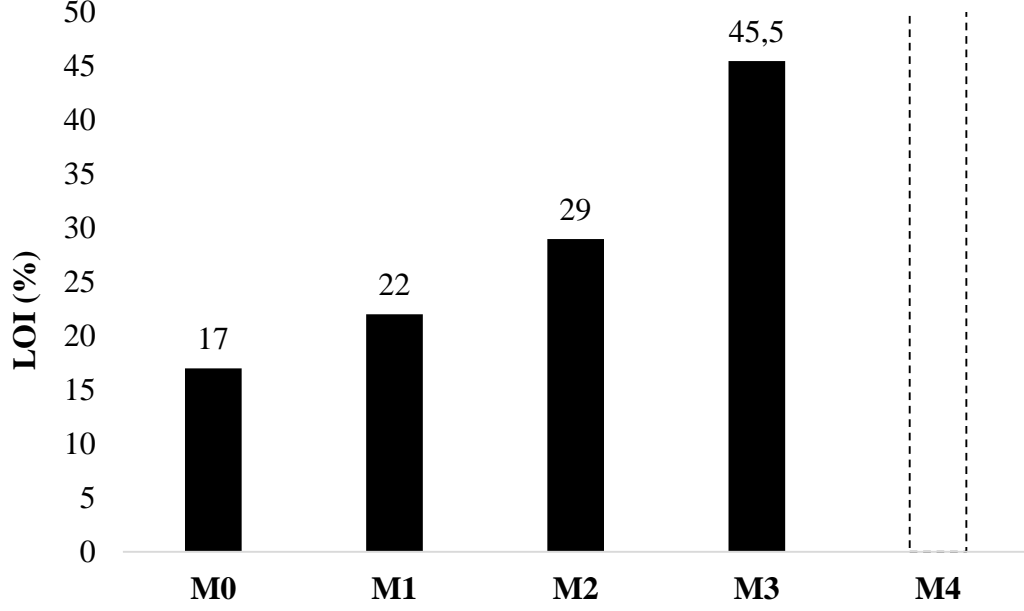
Şekil 24. Test kağıtlarının 590-890°C sıcaklık arasındaki DTGA eğrileri



Şekil 25. Test kağıtlarının DSC eğrileri

4.2.2 Firetex Uygulamasının Test Kağıtlarının Limitli Oksijen İndeksi (LOI) Değerleri Üzerine Etkisi

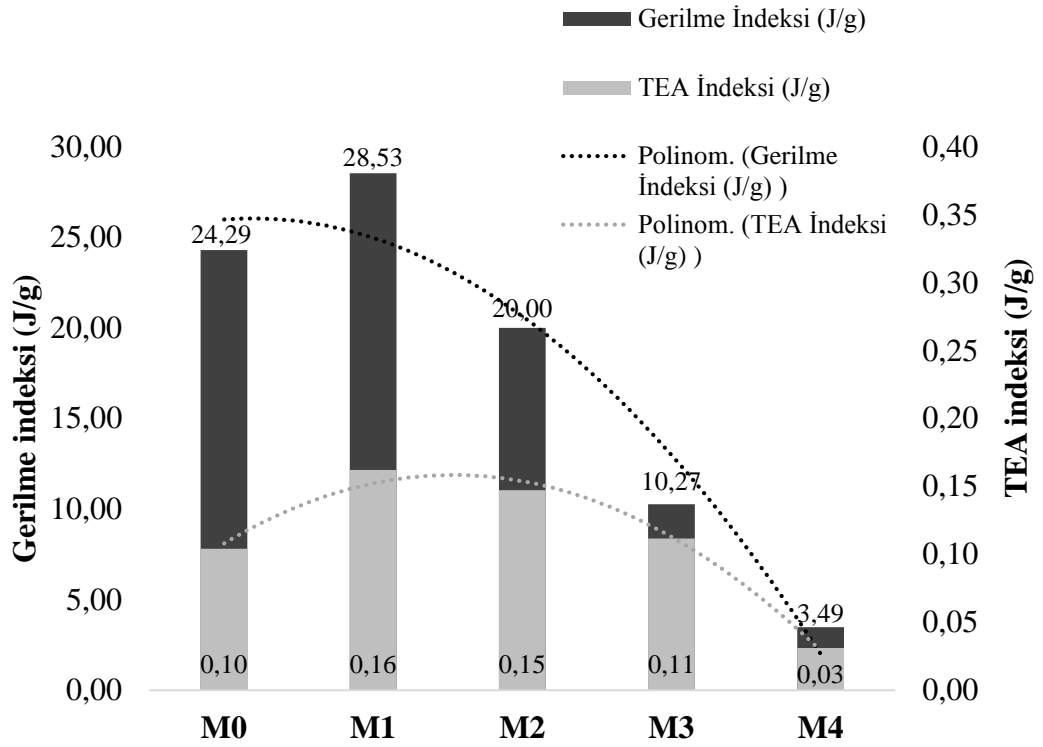
LOI bir örneğin oksijen-azot karışımında tutuşması için gereken minimum oksijen miktarı olarak tanımlanmaktadır. Yangın geciktirici bir ürünün LOI değerinin 26 olması gerekmektedir (Schindler ve Hauser, 2004). Yapılan tez çalışmasında örneklerin LOI değerleri Şekil 26'da görülmektedir. Grafikten görüldüğü gibi kontrol örneğinin LOI değeri olması gereken değer altında %17 olarak ölçülmüştür. Basak ve arkadaşları da (2015) yaptıkları çalışmada işlem görmeyen kağıdın LOI değerini benzer şekilde %18 olarak belirlemişlerdir. Grafiki incelediğimizde %25 Firetex içeren çözelti uygulanmış test kağıdının LOI değerinin %22 olduğu tespit edilmiştir. Bu haliyle olması gereken değerden %4 az olmuş olsa da kontrole göre oldukça başarılı bir sonuç elde edilmiştir. Firetex oranının %50'ye çıkarılması durumunda LOI değeri %29'a çıkmış ve standartları fazlasıyla karşılamıştır. Firetex oranı %75'e çıkarıldığında LOI değeri %45,5 gibi oldukça yüksek bir seviyeye ulaşmıştır. %100 Firetex içeren örneklerde cihazın limitleri içerisinde sonuç alınamamıştır. Bu sonuçlara göre %50 Firetex içeren çözeltinin yangına dayanıklı kağıt üretmek için en optimum oran olduğu söylenebilir. Bu oran yapılacak daha hassas bir optimisasyon çalışması ile %30 ile %40 arasındaki bir dozaja çekilebilir.



Şekil 26. Test kağıtlarının LOI değerleri

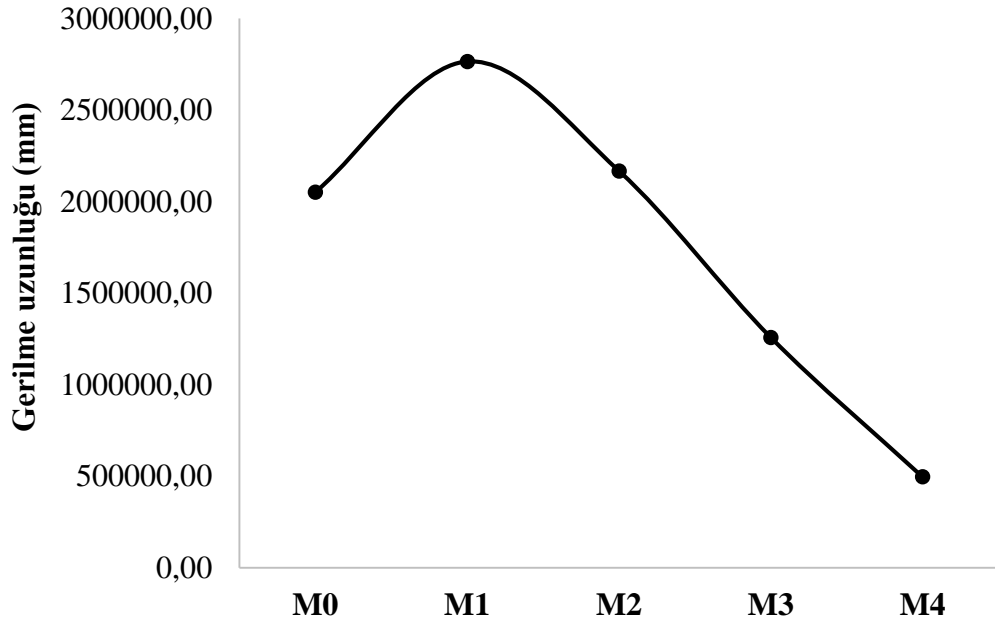
4.3 Firetex Uygulamasının Test Kağıtlarının Sağlık Özellikleri Üzerine Etkisi

Yangın geciktirici bir kimyasal madde ile işlem gören ürünün sağlık özelliklerinin de beklenen düzeyde olması gerekmektedir. Bu tez çalışmasında sağlık özellikleri olarak kopma ve yırtılma testi sonuçları incelenmiştir. Daha önceden de belirtildiği gibi Firetex'in nem tutma etkisinin olduğu daha önceki başlıklar altında belirtilmiştir bununla birlikte kağıtlarda yapısı gereği nem tutabilen ürünlerdir. Su miktarının fazla olması lifler arasındaki hidrojen bağlarının zayıflamasına ve kağıdın sağlık özelliklerinde kayıplara neden olabilmektedir. Sağlık özellikleri bulgular başlığı altında mekanik özellikler adıyla ayrıntılı olarak verilendirilmiştir. Şekil 27'de kopma testi sonucu kağıtların gerilme ve TEA yani gerilme enerji absorpsiyonu indeksine ait sonuçlar verilmiştir. Bu indeks değerleri hesaplanırken kağıtların şartlandırma odasındaki gramajları dikkate alınmıştır bir diğer ifade ile Firetex ile işlem gören örneklerin gramaj düzeltmesi sonrası hesaplamalar yapılmıştır.

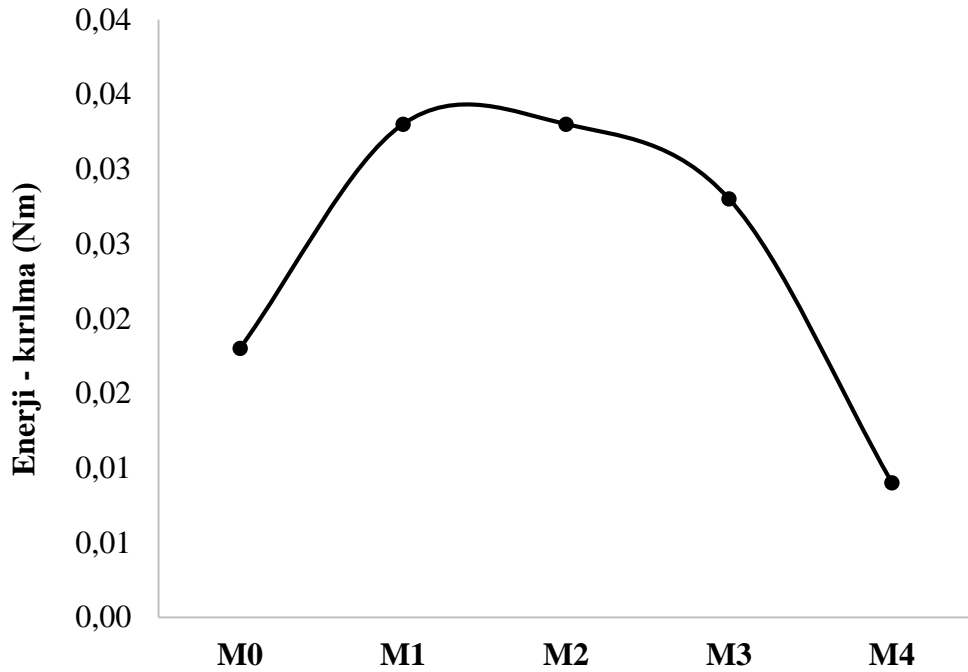


Şekil 27. Test kağıtlarının gerilme ve T.E.A. indeksleri

Grafiği incelediğimizde kontrol örneğinin gerilme indeksinin 24,29 J/g TEA indeksinin 0,1 J/g olduğu tespit edilmiştir. %25'lik Firetex uygulaması (M1) ile gerilme indeksinin 28,53 J/g'a kadar arttığı daha sonra %50 Firetex (M2) ile 20 J/g'a düştüğü görülmektedir. TEA indeksi ise %25 Firetex ile 0,16 J/g'a %50 Firetex ile 0,15 J/g'a kadar çıkmıştır. Bu sonuçlardan kopma testi açısından M1 ve M2 kodlu kağıtların sağlamlık açısından yeterli özellikleri sağladığı söylenebilir. Bunun yanında Firetex oranı ekstrem koşullar olarak sayabileceğimiz %75 (M3) ve %100'e (M4) çıkarıldığında gerilme indeksinin sırasıyla 10,27 ve 3,49 J/g'a kadar düştüğü gözlemlenmiştir. Sağlamlık özelliklerinin bu örneklerde bu kadar düşük hesaplanmasının nedeni kağıtların yangın geciktiriciden dolayı önemli ölçüde suyu bünyesine bağlamış olmasıdır. Şekil 28'deki gerilme uzunluğunda da beklenildiği gibi benzer bir trend gözlenmiştir. Şekil 29'da ise enerji ve kırılma sonuçlarına ait grafik yer almaktadır. Bu sonuçlara göre M1, M2 ve M3 kodlu örneklerde enerjinin kırılmanın arttığı M4 te ise azaldığı belirlenmiştir.



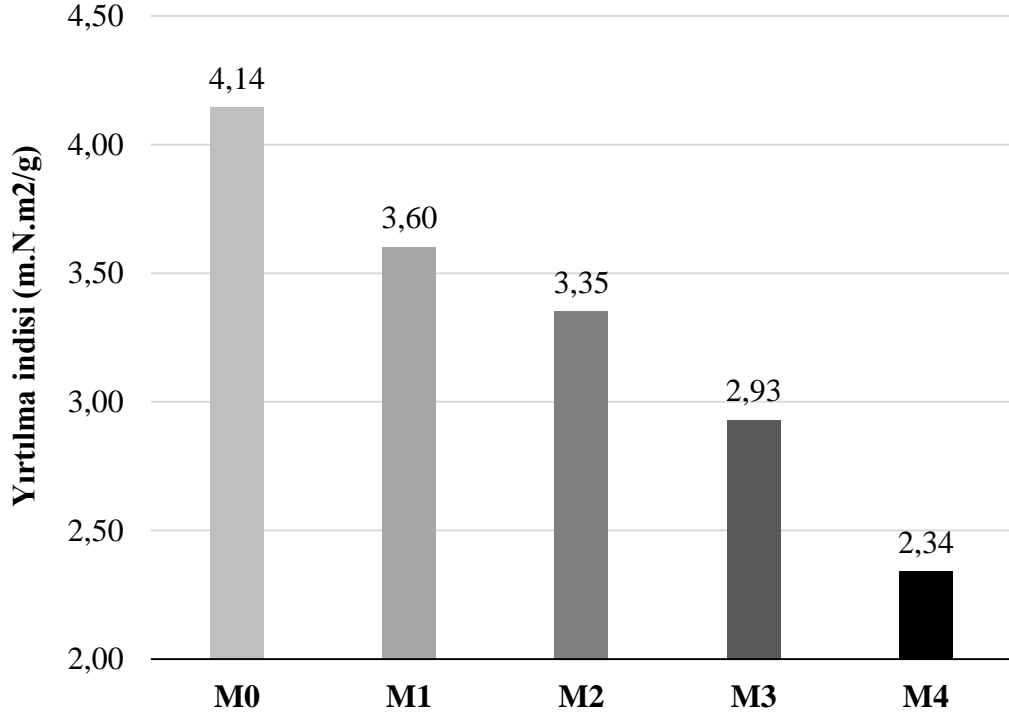
Şekil 28. Test kağıtlarının gerilme uzunlukları



Şekil 29. Test kağıtlarının enerji-kırılma değerleri

Şekil 30'da test kağıtlarının yırtılma indisi görülmektedir. Yırtılma direnci de kopma direnci gibi kağıdın kullanım amacına göre sağlamlık özellikleri hakkında önemli bilgiler sunmaktadır. Yırtılma indisinin grafikten görüldüğü gibi Firetex uygulaması

ile doğrusal olarak azalış yaptığı görülmektedir. Kontrol örneği için 4,14 m.N.m²/g olan yırtılma indisi M1 ve M2 kodlu örneklerde sırasıyla 3,60 ve 3,35m.N.m²/g'a gerilemiştir. %100 Firetex içeren M4 kodlu örnekte ise yırtılma indisi 2,34 m.N.m²/g'a kadar düşmüştür. Gerilme indisinde düşük dozajlarda görülen artış yırtılma indisinde gözlenmemiştir.



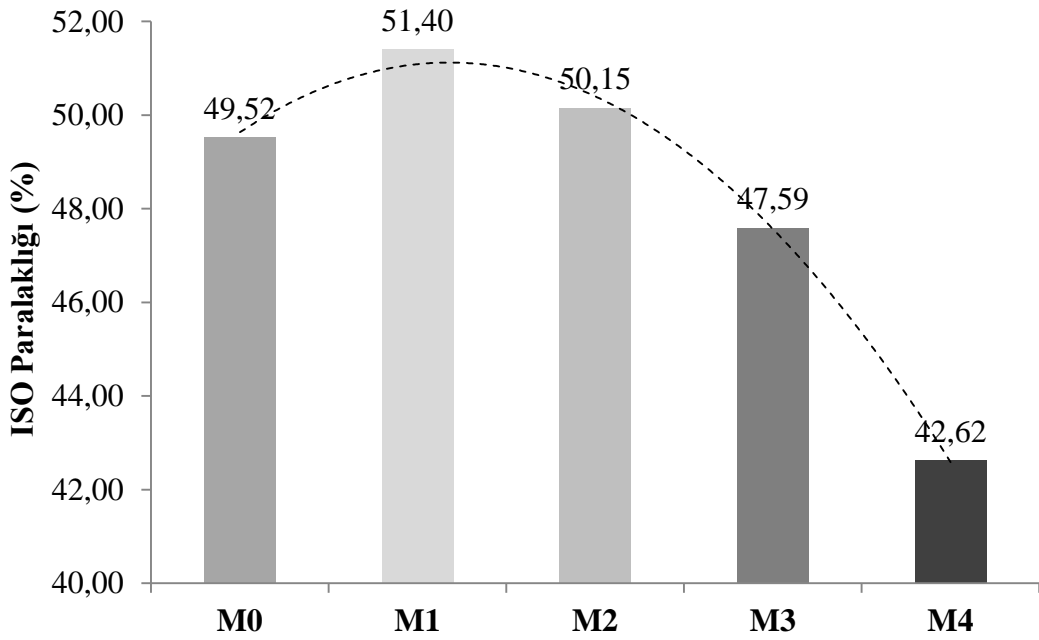
Şekil 30. Test kağıtlarının yırtılma indisleri

4.4 Firetex Uygulamasının Test Kağıtlarının Optik Özellikleri Üzerine Etkisi

Bilindiği gibi kağıtlarda aranan en önemli özelliklerden biri parlaklık ve renk değeridir. Baskı yapılacak ve/veya yazı baskı kağıdı olarak kullanılacak kağıtlarda optik özelliklerin belirlenmesi ve ihtiyaç duyulması durumunda ağartma ile istenilen parlaklığa getirilmesi kağıt fabrikalarının yaptığı rutin iş akışı içinde yer almaktadır. Tez çalışması kapsamında kullanılan yangın geciktirici Firetex'in kağıtların optik özellikler üzerine etkileri de incelenmiştir.

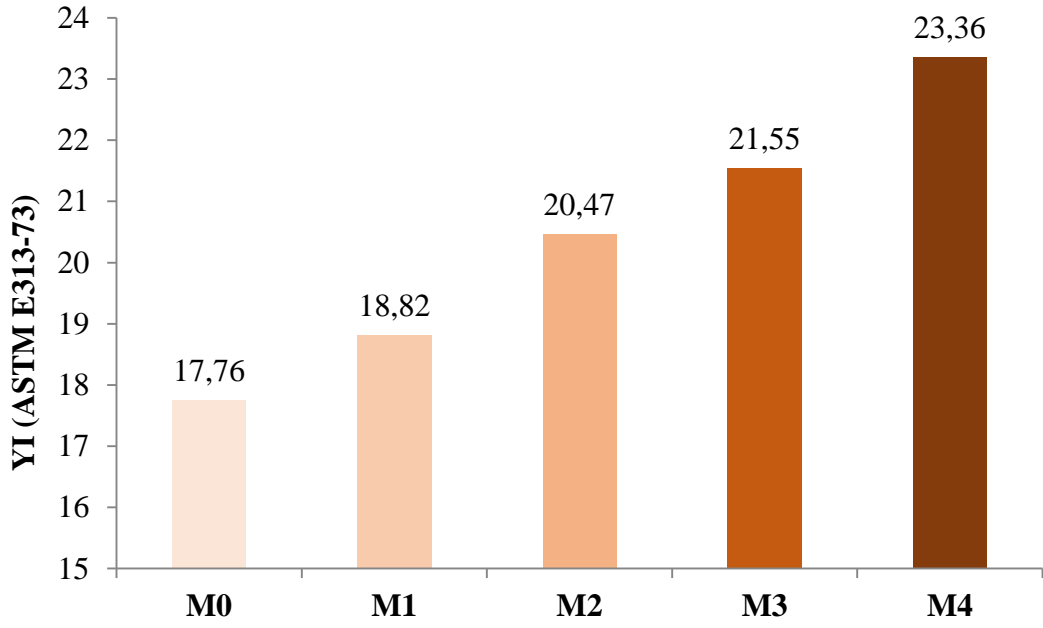
Şekil 31'de Firetex'in kağıtların ISO parlaklık değeri üzerine etkileri görülmektedir. ISO parlaklığı bilindiği gibi 457 nm dalga boyunda kağıdın yansıttığı ışığı belirtmektedir. Grafikten görüldüğü gibi Firetex içeriğinden dolayı %25(M1) ve %50 (M2) oranında kağıtların parlaklık değerlerinde olumlu bir etkiye neden olmuştur.

Parlaklık değeri yaklaşık %1,5-1 arası artış göstermiştir. Bu artış kireçtaşı ve magnezyum içeriğinden kaynaklanmış olabilir. Firetex oranı %75 ve %100'e çıkarıldığında parlaklık sırasıyla %47,59 ve %42,62'ye kadar düşmüştür. Bunun nedeni yine Firetexin içeriğinden kaynaklanmaktadır. Çok kompleks ve kokteyl yapıda kimyasalları içermesinden dolayı ve bu kimyasalların lifler üzerine birikmesi nedeniyle yüksek oranlarda kullanıldığında ortamdaki nemi tutması nedeniyle parlaklık değerinin düştüğü düşünülmektedir. Ayrıca Firetex'in bileşimindeki bazı kimyasallar liflerin sararmasına da sebep olmuş olabilir bu durumda da parlaklık değeri azalacaktır.



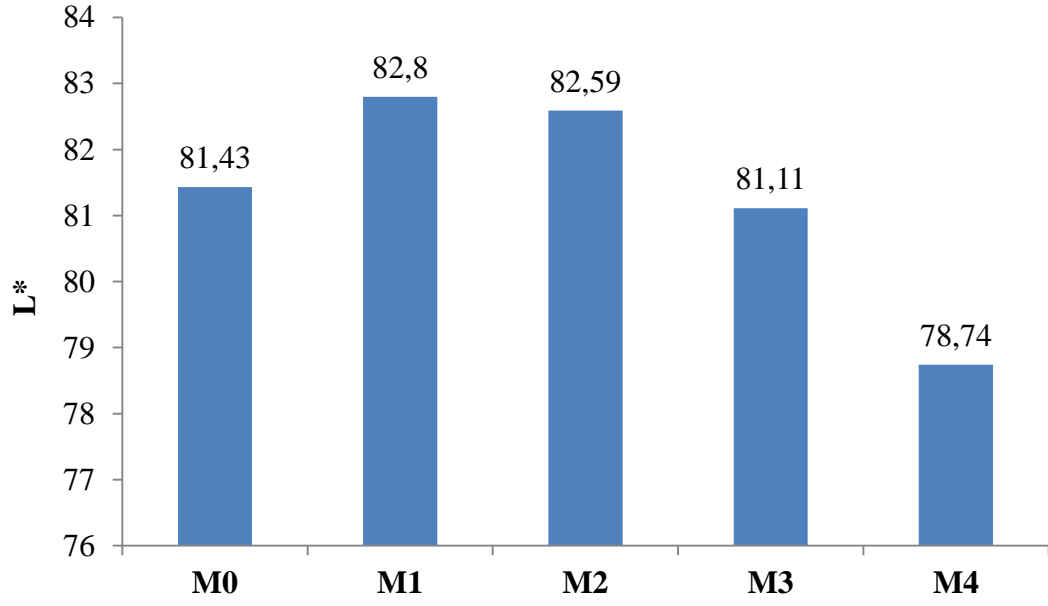
Şekil 31. Test kağıtlarının ISO Parlaklık değerleri

Test kağıtlarının sarılık indeksi (YI) değerleri de ölçülmüştür. Şekil 32'deki sarılık indeksi değerleri incelendiğinde Firetex'in artırılan oranları ile birlikte sarılık değerlerinin de doğrusal bir artış gösterdiği görülmektedir. Bu durum yangın geciktirici olarak kullanılan Fritex'in kimyasal içeriği ve pH'ından kaynaklanmış olabilir asidik karakterdeki yapısı kağıtların içerdiği lignin ve hemiselülozlarda kromofor oluşumu ile renk oluşmasına neden olmuş olabilir. Sarılık indeksi kontrol örneğinde 17,76 iken %100 Firetex içeren örneklerde bu değer 23,36'ya kadar çıkmıştır. Benzer sonuçlar kağıdın renk değerleri olan $L^*a^*b^*$ sonuçlarından da görülmektedir. Şekil 33, Şekil 34 ve Şekil 35'te sırasıyla $L^*a^*b^*$ renk değerleri görülmektedir.

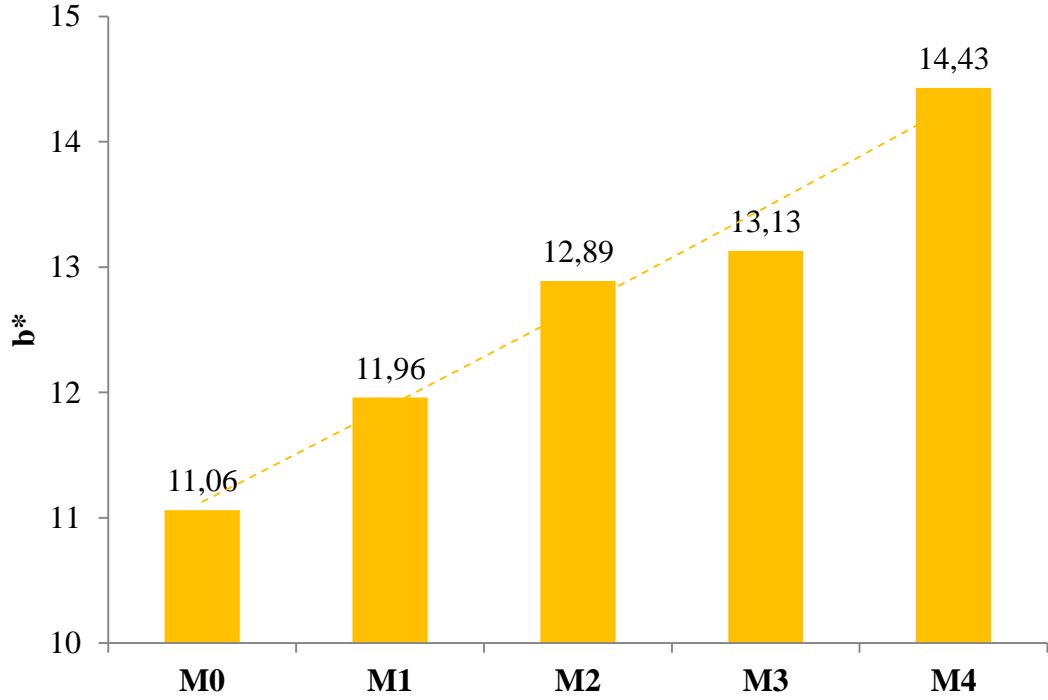


Şekil 32. Test kağıtlarının YI sarılık indeksi değerleri

Grafikler incelendiğinde ışık ile ilgili L^* değerinin ISO Parlaklık değerine benzer eğilimde olduğu M1 ve M2 kodlu örneklerde arttığı bununla birlikte M3 ve M4 kodlu örneklerde azaldığı görülmektedir. Pozitif koordinatlarda sarı rengi belirten b^* değeri Şekil 34'ten görüldüğü gibi sarılık indeksine benzer şekilde doğrusal olarak artmıştır. M0 kodlu örnekte b^* değeri 17,76 iken %25 lik Firetex ile bu değer 18,82'ye ve %50 Firetex ile 20,47'ye çıkmıştır. Firetex oranı %100'e çıkarıldığında b^* değeri 23,36'ya kadar çıkmıştır. Ömeroğulları Başyigit ve Kut'un (2018) pamuk tekstil ürünleri üzerine yaptığı çalışmada da Firetex'in en fazla kullanıldığı ürünlerin sarılık indeksi ve renk değişimlerinin oldukça yüksek olduğu. Firetex'in seyreltilmesi ile sarılığın azaldığı tespit edilmiştir.

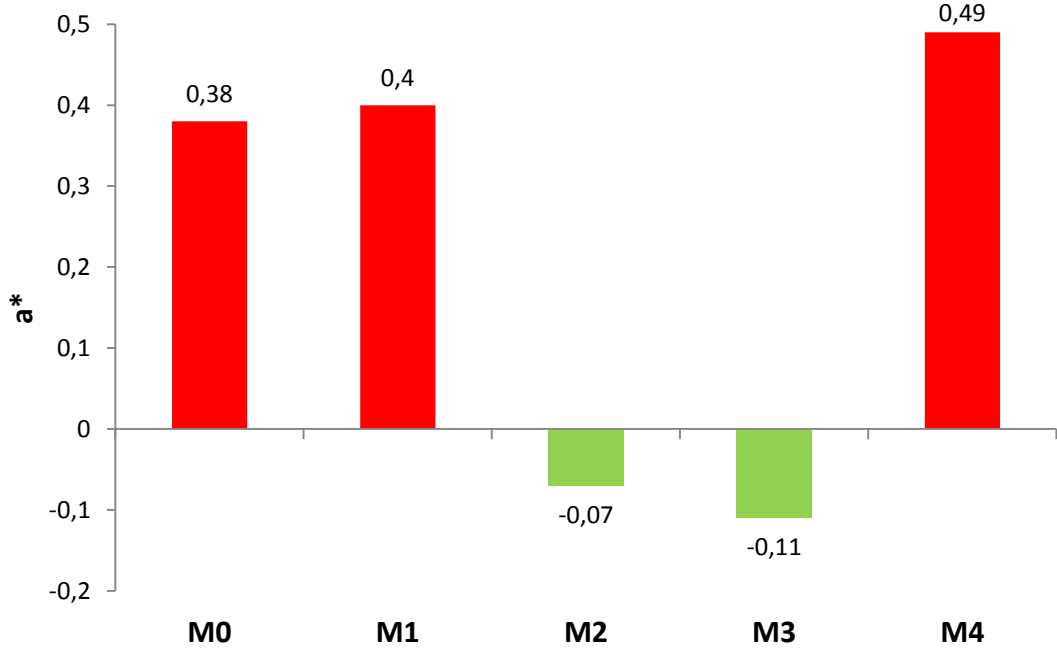


Şekil 33. Test kağıtlarının L* değerleri



Şekil 34. Test kağıtlarının b* (+sarı renk) değerleri

Şekil 35'te test kağıtlarının pozitif ekseninde kırmızı negatif ekseninde yeşil rengi belirten a* değerine ait veriler görülmektedir. Grafığe göre a* değerinin 0,49 ile -0,11 arasında dalgalandığı görülmektedir.



Şekil 35. Test kağıtlarının a* (+kırmızı /-yeşil renk) değerleri

Şekil 36'da L*a*b* renk koordinatlarına göre oluşturulan test örneklerinin renkleri görülmektedir. Kontrol ile karşılaştırıldığında gözümüzün aradaki farkı çok iyi belirleyememesine karşın M1 ve M2 kodlu örneklerin renklerinin diğer örnekler göre daha açık olduğu seçilmektedir. Zaten koyu renkli olan mekanik hamur bazlı gazete kağıdına yapılan Firetex uygulamasının %100 oranında kullanılması durumunda bile renk algısını çok değiştirmedeği şekilden açıkça görülmektedir. Beyaz selüloz ağırlıklı kağıtlarda Firetex'in renk üzerine etkisi daha belirgin olacaktır.



Şekil 36. Test örneklerinin L*a*b* renk koordinatlarına göre temsili renkleri

5 SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında mekanik hamur bazlı atık gazete kağıtlarından Firetex (taş suyu) kullanılarak üretilen geri dönüştürülmüş kağıtların termal, fiziksel, morfolojik, ve optik özellikleri belirlenmiştir. Çalışma kapsamında Firetex içermeyen kontrol kağıtları, %25, %50, %75 ve %100 Firetex kullanılarak üretilen kağıtlar ile karşılaştırılmıştır. Firetex uygulaması, endüstriyel ölçekte yüzey yapıştırma işleminde olduğu gibi birinci kurutma aşaması sonrası çözelti içine daldırılarak kağıtlara uygulanmıştır. Çözelti uygulaması sonrası kağıtlar ikinci kurutma bölümünde tekrar kurutulmuş ve nihai ürün elde edilmiştir. Çalışma da elde edilen önemli sonuçlar aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır.

- Firetex uygulaması ile kağıtların ağırlıkları ve gramajları artış göstermiştir. %50 Firetex içeren kağıtların (M2) ağırlıkları kontrol örneğine (MO) göre 0,56 g artmıştır. Bu fark %100 Firetex içeren kağıtlarda (M4) 1,39 g'a kadar çıkmıştır. Bu sonuçlar, Firetex'in kağıt üzerinde başarılı şekilde tutundurulduğunu da göstermektedir.

- Bir diğer önemli bulgu Firetex'in kimyasal bileşiminden dolayı havadaki nemi absorblama özelliğidir. Çalışma kapsamında %50 Firetex içeren örneklerler açık havada bekletildiklerinde kurutma sonrası ölçülen ağırlığa göre 0,30g daha fazla nem absorblamışlardır. %100 Firetex'te bu oran 0,44g'a çıkmıştır.

- Firetex uygulanan kağıtlar ve kontrol örneklerinin FTIR-ATR ile karakterizasyonu yapılmış ve özellikle 3342 cm^{-1} bandında Firetex oranıyla pik yüksekliğinin arttığı belirlenmiştir. Bu artış nem içeriğinden ve N-H geriliminden kaynaklanmaktadır. Yine özellikle 1633 cm^{-1} dalga sayısındaki pik yoğunluğunun Firetex uygulaması ile önemli ölçüde artış gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. Bu pikin N-H, C=N ve/veya -P=O- bağlarından yani yangın geciktirici olarak kullanılan Firetex'ten kaynaklandığı belirlenmiştir. Ayrıca 1056 cm^{-1} bandında da özellikle çok yoğun kimyasal içeren örneklerde pik oluşumu gözlenmiştir. Bu pik te P-O-C varlığına işaret etmektedir.

- Çalışma kapsamında test kağıtları SEM ile de karakterize edilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu çalışmasına göre M1 ve M2 kodlu yani Firetex'in %50 ve %75 olarak kullanıldığı örneklerde çözeltinin dışarı kuma ya da lifler üzerinde birikme yapmadan kağıtlara tutundurulduğu tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra %75 ve %100 Firetex içeren örneklerde özellikle kurutma sonrası yapılan SEM ölçümlerinde lifler üzerinde yoğun kristalleşme ve birikme olduğu tespit edilmiştir. Bu örneklerde ağırlıktaki artıştan da belli olduğu gibi kağıt adeta ikinci bir mineral kokteyli ile yeni bir kompozit ürün haline dönüşmüştür. Bu durum kullanım açısından çok tercih edilmemektedir. Çünkü bu mineral birikmesi baskı ve yazı özellikleri ile sağlamlık özelliklerini olumsuz etkilemektedir.

- Örneklerin SEM üzerine eklenmiş EDS detektörü ile element analizi de yapılmış olup Firetex'in önemli miktarda kalsiyum klorür içerdiği ayrıca fosfor içerdiği de tespit edilmiştir. Nem tutma özelliğinin kalsiyum klorürden kaynaklandığı sonucuna ulaşılmıştır.

- Firetex yangın geciktirici bir kimyasal olarak kullanıldığı için kuşkusuz termal özellikler, çalışmanın başarısı ile ilgili en önemli parametreleri sunmuştur. Termogravimetrik analizler (TGA) sonrası firetex uygulanan kağıtlarda üç bölgede bozunma basamağı tespit edilmiştir. Bu basamakların ilki kağıdın içerdiği nem ile ilişkili olup çalışmada DTGA pik yüksekliği, Firetex kullanımıyla artmıştır. Bir diğer ifade ile ağırlıkça buharlaşan suyun % ağırlığı artmıştır. İkinci pik hemiselüloz, selüloz ve ligninin bozunma piki olup bozunma sıcaklığı kontrole göre 379,69°C'den artırılan Firetex oranıyla 255,26°C'ye kadar düşmüştür. Bozunmanın hızlanması aslında yangın geciktirici uygulanan örneklerde beklenen bir durum olup Firetex'ten kaynaklı yapıların karbon bağlarının, karabon-karbon bağlarından daha kararsız olması ve düşük sıcaklıklarda bozunmasından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte Firetex ile pik yüksekliği ve ΔY 'nin azaldığı da tespit edilmiştir. Bunun anlamı bozunan kütlenin karbonlaşarak kömürleşmesi ve daha az kütle kaybının olmasıdır. Ayrıca yangın geciktiriciden kaynaklı erken bozunmanın tutuşabilen gazların oluşmasını engellemesi açısından da önem taşımaktadır. TGA analizleri sonrası örneklerin 600°C sıcaklıktaki kalıntı miktarları kontrol, %25, %50, %75 ve %100 Firetex için sırasıyla %17,55, %30,62, %35,86, %41,42 ve %42,23 olarak tespit edilmiştir.

- Diğer yanma ile ilişkili test, limitli oksijen indeksidir (LOI). Tez çalışmasında LOI değeri kontrol örneğinde %17 olup %25 Firetex ile bu değer %22'ye, %50 Firetex ile %29 ve %75 Firetex ile %45,5'a çıkmıştır. Yangına dayanıklı malzemelerde LOI değerinin %26 olması beklenmektedir. Bu sonuçlara göre %50 Firetex içeren M2 kodlu örnek %29 luk LOI değeriyle ihtiyaçları fazlasıyla karşılamaktadır.

- Çalışma kapsamında Firetex'in sağlamlık özellikleri üzerine etkisi de çalışılmıştır. Kopma testi sonuçlarına göre %25 lik Firetex içeren kağıtların sağlamlık özellikleri kontrole göre artmış ve %50 Firetex oranında kontrole yakın değerlerde kalmıştır. Buna karşın %75 ve %100 Firetex içeren örneklerin sağlamlık özelliklerinde ciddi kayıplar yaşanmıştır. Yırtılma testinin sonuçlarına göre Firetex uygulaması ile yırtılma direnci doğrusal olarak azalmıştır.

- Çalışmada optik özelliklerin etkileri de incelenmiş ve Firetex'in düşük oranlarda kullanılmasının parlaklığı arttırdığı, sarılık değerini ise bir miktar arttırdığı belirlenmiştir. Firetex'in %75 ve %100 oranında kullanılması ile parlaklık değeri azalırken, sarılık değeri artmıştır.

- Elde edilen sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde en uygun Firetex oranı %50 ile M2 kodlu örnekler olarak tespit edilmiştir. Bu sonuç kağıdın taşınması gereken minimum sağlamlık ve LOI değerleri dikkate alınarak alınmıştır.

Çalışma sonrası yapılan değerlendirmeye göre aşağıdaki çalışmalar önerilebilir.

- Tez çalışmasında başlangıçta ofis kağıtları da baz kağıtları olarak kullanılmış fakat Firetex uygulaması sonucu kağıtlar kurutma öncesi bütünlüklerini koruyamadıkları için yeterli sürenin de olmaması nedeniyle çalışma kapsamından çıkarılmıştır. Ofis kağıtlarında yaşanan bu durumun etkileri araştırılmalı ve ofis kağıtlarında da Firetex'in kullanılabilirliği çalışılmalıdır.

- Sonraki çalışmalarda Firetex'e alternatif ticari yangın geciktirici kimyasalların etkileri de karşılaştırma amaçlı çalışılmalıdır.

KAYNAKLAR

- Agarwal U. P., Atalla R. H. (2010). "Vibrational spectroscopy," in Lignin and Lignans: Advances in Chemistry, eds Heitner C., Dimmel D. R., Schmidt J. A., editors. (Boca Raton, FL: CRC Press;), 103–136.
- Basak . S., Samanta K:K., Chattopadhyay S.K., Narkar R.,2015, Thermally stable cellulosic paper made using banana pseudostem sap, a wasted by-product. Cellulose, (2015) 22:2767–2776, DOI 10.1007/s10570-015-0662-7
- Bocchini, S. ve Camino, G., 2010. Halogen-Containing Flame Retardants, Chapter 4, Fire Reterdancy of Polymeric Materials, İkinci Baskı, Ed. Wilkie, C. A ve Morgan, Alexander, A.B., 75-107.
- Cai, L., Zhuang, B., Hang, D., Wang, W., Niu, M., Xie, Y., Chen, T., Wang, X., 2016, Ultra-Low Density Fbreboard with Improved Fire Retardance and Thermal Stability using a Novel Fire-Resistant Adhesive. BioResources 11(2), 5215-5229
- Cleveland, F. C. , 1993. Pulping of secondary fibre. In: Secondary Fibre Recycling, Edited by R.J. Spangenberg. Tappi Press, Atlanta, pp. 91-100
- Collier W.E., Schultz T.P., Kalasinsky V.F., 1992, Infrared Study of Lignin: Reexamination of Aryl-Alkyl Ether C—O Stretching Peak Assignments Holzfoschung 46(1992) pp.523-528
- Couture, J. W. , 1994. A short history of papermaking and waste paper processing equipment. In: Recycled Fibre
- Crow, D. R. , Secor, R. F. , 2000. The ten steps of deinking. In: Recycling paper-From Fibre to Finished Product. Pp. 273-280
- Davis, C. B. , 188. The Manufacture of paper, Philadelphia Strachan, J. 1918. The Recovery and Re-manufacture of wastepaper, The Albany Press, Aberdeen, UK.
- Faix O., 1991,Classification of lignins from different botanical origins by FT-IR spectroscopy, Holzforschung 45(Suppl.), pp21-27.
- Faix O., Andersons B., Zakis G., 1998, Determination of Carbonyl Groups of Six Round Robin Lignins, Holzforschung 52(1998) pp.268-274
- Fallows, J. D., 1995. Pulper and pulper screens. In: Deinking Short Course, Atlanta, Tappi Press, pp. 39-72

- Gao, N.; Li, A.; Quan, C.; Du, L.; Duan, Y. Tg–Ftir and Py–Gc/Ms Analysis on Pyrolysis and Combustion of Pine Sawdust. *J.Anal. Appl. Pyrolysis* 2013, 100, 26–32.
- Hergert H.L., 1971 Infrared spectra. In: "Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions". K.V. Sarkanen and C.H. Ludwig, Eds. Wiley-Interscience, N.Y.
- Holík, H. , 2000. Unit Operations and equipment in recycled fibre processing. In: *Recycled Fibre and Deinking*, Edited by L. Götsching, Fapet Oy Publ. , Helsinki, pp.91-205
- İmamoğlu, S. 2002. Atık Kağıt Hamurlarının Formamidin Sülfirik (FAS) ile Ağartılması. Doktora Tezi. İstanbul Üniversitesi. İstanbul
- Karabudak, E., Kas, R., Ogieglo, W., Rafieian, D., Schlautmann, S., Lammertink, R. G.&Mul, G.,2012,“Disposable Attenuated Total Reflection-Infrared Crystals From Silicon Wafer: A Versatile Approach To Surface Infrared Spectroscopy”. *Analytical Chemistry*, 85(1), pp: 33-38.
- Kato K., Nitta M. and Mizuno T., 1973, Infrared spectroscopy of some mannans, *Agr. Biol. Chem.*, 37(2), pp433-435
- Kaya, M. ve Öz, D., 1999 Mineral Esaslı Alev Geciktirici ve Duman Bastına Katkı Maddeleri, 3.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, Türkiye, Bildiriler Kitabı:152-162.
- Kaynak:Balıkesir Üniversitesi Temel Bilimler Uygulama ve Araştırma Merkezi, 2004, Test Raporu No.4
- Kırcı, Kırcı, H. 2004. Atık Kâğıt Geri Kazanma Teknolojisi, KTÜ Basımevi,
- Kylosov, A.A., 2007. *Wood Plastic Composites*, John Wiley&Sons, Inc.,NJ, USA, 698
- Liang C.Y. and Marchessault R.H., 1959, Infrared spectra of crystalline polysaccharides. 2 Native cellulose in the region from 640 to 1700cm⁻¹, *J. Polym. Sci.* 39, p.269-278
- Manso, M., Corsta, M. ve Carvalho, M. L., 2006. Artificial Aging Processes in Modern Papers: X-ray Spectrometry Studies, *Spectrochimica Acta Part B*, 61, 922–928.
- Manso, M., Corsta, M. ve Carvalho, M. L., 2007. From Papyrus to Paper: Elemental Characterization by X-ray Fluorescence Spectrometry, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 580, 732-734.

- Manso, M., Corsta, M. ve Carvalho, M. L., 2007. From Papyrus to Paper: Elemental Characterization by X-ray Fluorescence Spectrometry, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 580, 732-734.
- Marchessault R.H. and Liang C.Y., 1962, The infrared spectra of crystalline polysaccharides VIII. Xylans, Journal of Polymer Science, Vol.59, p357-378
- Mckinney, R. W. J. , 1995. Wastepaper recovery and collection, In: Technology of paper Recycling, Edited by R. W. J. Mckinney, London, Blackie Academic and Professional Publ. , pp. 1-26
- Mckinney, R. W. J. , 1995. Wastepaper recovery and collection, In: Technology of paper Recycling, Edited by R. W. J. Mckinney, London, Blackie Academic and Professional Publ. , pp. 1-26
- Mouritz ve Gibson, 2006; Kylosov, 2007
- Mouritz, A.P. ve Gibson, A.G., 2006. Fire Properties of Polymer Composite Materials, Springer Yayınları, Hollanda, 385.
- Mureimk, R .J., 1998. Flame Retardants, Industrial Minerals, 364, 45-49
- Nelson M.L. O'Connor R.T., 1964, Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part II. A new infrared ratio for estimation of crystallinity in cellulose I and II, J. Appl. Polym. Sci. 8(3) p.1325-1341
- Nuoponnen M., 2005, FT-IR and UV-Raman Spectroscopic Studies on Thermal Modification of Scots pine Wood and Its Extractable Compounds, Helsinki University of Technology, Laboratory of Forest Product Chemistry, Reports Espoo, Ser A23.
- Omerogulları Basyığıt, Z., Kut, D., 2018, Formaldehyde-Free and Halogen-Free Flameretardant Finishing On Cotton Fabric. Tekstil ve Konfeksiyon 28(4) 287-293
- Örs, Y., Atar, M. ve Peker, H., 1999. Çeşitli Emprenye ve Üst Yüzey İşlem Maddelerinin Sarıçam ve Kestane Odununun Yanma Özelliklerine Etkileri, Turkish Journal of Agriculture and Forestry, 23, 541-549.
- Özcan, C., Kurt, Ş., Esen, R., Korkmaz, M., 2016, The Determinated Combustion Properties of Fir Wood Impregnated with Fire-Retardants, The Online Journal of Science and Technology, 6(3), p77-82.
- Pandey K.K., 1999, A Study of Chemical Structure of Soft and Hardwood and Wood Polymers by FTIR Spectroscopy, Journal Applied Polymer Sci. 71(12), pp1969-1975 DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19990321)71:12<1969::AID-APP6>3.0.CO;2-D

Schindler WD, Hauser PJ (2004) Chemical finishing of textiles.

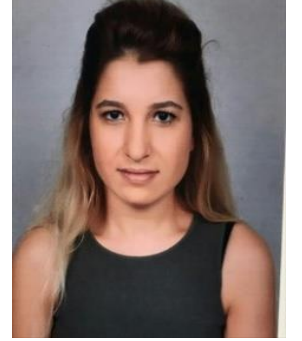
Stark, N.M., White, R.H., Mueller, S.A. ve Osswald, T.A., 2010. Evaluation of Various Fire Retardants for Use in Wood Flourepolyethylene Composites, Polymer Degradation and Stability, 95, 1903-1910.

Tomak, E.D., Cavdar, A.D., 2013. Limited oxygen index levels of impregnated Scots pine wood. Thermochemica acta, 573: 181-185.Trabzon.

Wongsiriamnuay, T.; Tippayawong, N. Non-IsothermalPyrolysis Characteristics of Giant Sensitive Plants Using ThermogravimetricAnalysis. Bioresour. Technol. 2010, 101 (14), 5638–5644.

Yaylı, M., 2013, Farklı Marka Ofis Kağıtlarında XRF Yöntemiyle Element Analizi. Yüksek Lisans Tezi. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Soyadı, ad : CİVİL Ezgi
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 25.11.1993 / ADANA
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce
Telefon : 0553 627 52 49
e-posta : ezgi_aksit@hotmail.com

Eğitim

<u>Derece</u>	<u>Eğitim Birimi</u>	<u>Mezuniyet Tarihi</u>
Lisans	Karadeniz Teknik Üniversitesi Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü	2012-2017
Lise	Atatürk Lisesi / ADANA	2007-2011