

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

LİF VE KAĞIT TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

**FARKLI KİMYASALLARLA İŞLEME UĞRATILMIŞ AĞARTILMIŞ SÜLFAT
HAMURUNUN ŞİŞME ÖZELLİKLERİNDEKİ DEĞİŞMELERİN
BELİRLENMESİ**

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

Orman End. Müh. Derya USTAÖMER

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"Yüksek Lisans (Lif ve Kağıt Teknolojisi)"
Ünvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir**

106503

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih :19.12.2001

Tezin Savunma Tarihi :17.01.2002

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa USTA

Jüri Üyesi : Prof.Dr. Nesime MEREV

Jüri Üyesi : Doç.Dr. Hüseyin KIRCI

Mustafa Usta
Nesime Merav
Hüseyin Kirci

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Asım KADIOĞLU

A. Kadıoğlu

Trabzon 2002

ÖNSÖZ

K.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü'ne yüksek lisans tezi olarak sunulan bu çalışmada; farklı kimyasallarla işleme uğratılmış ağartılmış sülfat hamurunun şişme özelliklerindeki değişimler belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla; su ve etil alkol ile NaOH'in farklı konsantrasyonlarıyla hazırlanan çözeltiler şişirici ajan olarak kullanılmış ve bu şişirici kimyasal maddelerle muamele edilen hamurların WRV değerleri, lif yapılarındaki değişimleri, dövme işlemi sırasında tükettikleri enerji miktarları ile yine bu hamurlardan elde edilen kağıtların fiziksel ve optik özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır.

Yüksek lisans danışmanlığımı üstlenerek hem çalışma konumu belirleyen, hem de çalışmalarımın yürütülmesinde her türlü destek ve yardımını esirgemeyen sayın hocam Prof.Dr. Mustafa USTA' ya teşekkür etmeyi zevkli bir görev sayarım.

Ayrıca, çalışmalarım boyunca tavsiyelerinden ve desteklerinden faydalandığım Doç.Dr. Hüseyin KIRCI' ya ve Doç.Dr. İlhan DENİZ' e de teşekkür ederim.

Yine çalışmalarım sırasında bana her türlü yardım ve desteği sağlayan Arş.Gör. Esat GÜMÜŞKAYA' ya, Arş.Gör. Zehra ODABAŞ SERİN' e, Arş.Gör. Sedat ONDARAL' a, arkadaşım Sevda BORAN' a, Arş.Gör. Hamiyet ŞAHİN' e ve aileme çok teşekkür ederim. Ayrıca, hammadde temininde yardımcı olan SEKA-Aksu Müessesesi çalışanlarına ve test kağıtlarımın fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde yardımcı olan İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi ABD çalışanlarına da teşekkür ederim.

Ocak, 2002

Derya USTAÖMER

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

İÇİNDEKİLER

	<u>SayfaNo</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VII
SUMMARY.....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
TABLolar DİZİNİ.....	XII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Odunun Genel Yapısı.....	3
1.2.1. Odunun Kimyasal Yapısı.....	5
1.2.1.1. Hemiselüloz.....	8
1.2.1.2. Lignin.....	11
1.2.1.3. Selüloz.....	12
1.2.1.3.1. Selülozun Molekül Yapısı.....	14
1.2.1.3.2. Selülozun Fibril Yapısı.....	15
1.2.1.3.3. Selülozun Reaksiyonları.....	16
1.2.1.3.3.1. Reaktivlik ve Aksesibilite.....	16
1.2.1.3.3.2. Hidrolitik Depolimerizasyon.....	17
1.2.1.3.3.3. Soyulma Reaksiyonu.....	18
1.2.1.3.3.4. Oksidasyon Reaksiyonları.....	19
1.2.1.3.3.5. İndirgenme Reaksiyonları.....	21
1.2.1.3.4. Selülozun Su ile İlişkisi ve Şişme.....	22
1.2.1.3.4.1. Su ve Histerez Olayı.....	22
1.2.1.3.4.2. Lif Yapısı ve Suyun Lif Yapısı Üzerine Etkileri.....	24
1.2.1.3.4.3. Şişme ve Selüloz ile İlişkisi.....	25
1.2.1.3.4.3.1. Şişmeyi Etkileyen Faktörler.....	27
1.2.1.3.4.3.2. Kimyasal Maddelerin, Elektrolitlerin ve Diğer Çevresel ve Kimyasal Faktörlerin Şişme Üzerindeki Etkileri.....	28

1.2.1.3.5. Dövmenin Hamur Lifleri Üzerine Etkisi ve Şişme ile İlişkisi.....	31
1.2.1.3.5.1. Dövme ve Dövmenin Lif Özellikleri Üzerine Etkisi.....	31
1.2.1.3.5.2. Dövmenin Kağıt Özellikleri Üzerine Etkisi.....	32
1.2.1.3.5.3 Dövmenin Şişme ile İlişkisi.....	33
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	34
2.1. Materyal.....	34
2.1.1. Hammadde Seçimi.....	34
2.1.2. Kimyasal Maddeler.....	34
2.1.2.1. NaOH.....	34
2.1.2.2. Etil Alkol.....	35
2.1.3. Deneysel Çalışma Planı.....	35
2.2. Metot.....	37
2.2.1. Lif Boyutlarının Belirlenmesi.....	37
2.2.2. WRV'nin Belirlenmesi.....	37
2.2.3. Test Kağıtlarının Elde Edilmesi.....	38
2.2.3.1. Test Kağıtlarına Uygulanan Fiziksel ve Optik Testler.....	38
2.2.4. Enerji Tüketim Miktarlarının Belirlenmesi.....	39
3. BULGULAR.....	40
3.1. Lif Morfolojisine Ait Bulgular.....	40
3.2. WRV'ye Ait Bulgular.....	41
3.3. Test Kağıtlarının Fiziksel ve Optik Özelliklerine Ait Bulgular.....	42
3.4. Serbestlik Derecesi Başına Düşen Enerji Tüketim Miktarına Ait Bulgular.....	45
4. İRDELEME.....	46
4.1. Lif Morfolojisine Ait Bulguların İrdelenmesi.....	46
4.1.1. Lif Genişliğine Ait Bulguların İrdelenmesi.....	46
4.1.1.1. NaOH'in Lif Genişliği Üzerine Etkisine Ait Bulguların İrdelenmesi.....	46
4.1.1.2. Etil Alkolün Lif Genişliği Üzerine Etkisine Ait Bulguların İrdelenmesi.....	48
4.1.2. Çeper Kalınlığına Ait Bulguların İrdelenmesi.....	50
4.1.2.1. NaOH'in Çeper Kalınlığı Üzerine Etkisine Ait Bulguların İrdelenmesi.....	50
4.1.2.2. Etil Alkolün Çeper Kalınlığı Üzerine Etkisine Ait Bulguların İrdelenmesi.....	52
4.1.3. Lümen Çapına Ait Bulguların İrdelenmesi.....	54
4.1.3.1. NaOH'in Lümen Çapı Üzerine Etkisine Ait Bulguların İrdelenmesi.....	54
4.1.3.2. Etil Alkolün Lümen Çapı Üzerine Etkisine Ait Bulguların İrdelenmesi.....	56

4.2. WRV'ye Ait Bulguların İrdelenmesi.....	58
4.2.1. NaOH'in WRV Üzerine Etkisine Ait Bulguların İrdelenmesi.....	58
4.2.2. Etil Alkolün WRV Üzerine Etkisine Ait Bulguların İrdelenmesi.....	60
4.2.3. NaOH ve Etil Alkolün WRV Üzerine Etkilerinin Karşılaştırılması.....	62
4.2.3.1. Kimyasal Madde Türünün, Konsantrasyonun ve Sürenin WRV Üzerine Etkileri.....	64
4.2.3.1.1. Kimyasal Madde Türünün WRV Üzerine Etkisi.....	64
4.2.3.1.2. Konsantrasyonun WRV Üzerine Etkisi.....	65
4.2.3.1.3. Sürenin WRV Üzerine Etkisi.....	65
4.3. Test Kağıtlarının Fiziksel ve Optik Özelliklerine Ait Bulguların İrdelenmesi.....	65
4.3.1. Kimyasal Madde Türünün, Sürenin ve Konsantrasyonun Kopma Uzunluğu Üzerine Etkileri.....	66
4.3.1.1. Kimyasal Madde Türünün Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi.....	69
4.3.1.2. Konsantrasyonun Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi.....	70
4.3.1.3. Sürenin Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi.....	70
4.3.2. Kimyasal Madde Türünün, Sürenin ve Konsantrasyonun Patlama İndisi Üzerine Etkileri.....	70
4.3.2.1. Kimyasal Madde Türünün Patlama İndisi Üzerine Etkisi.....	74
4.3.2.2. Konsantrasyonun Patlama İndisi Üzerine Etkisi.....	74
4.3.2.3. Sürenin Patlama İndisi Üzerine Etkisi.....	74
4.3.3. Kimyasal Madde Türünün, Sürenin ve Konsantrasyonun Yırtılma İndisi Üzerine Etkileri.....	75
4.3.3.1. Kimyasal Madde Türünün Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi.....	78
4.3.3.2. Konsantrasyonun Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi.....	78
4.3.3.3. Sürenin Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi.....	79
4.3.4. Kimyasal Madde Türünün, Sürenin ve Konsantrasyonun Parlaklık Üzerine Etkileri.....	79
4.3.4.1. Kimyasal Madde Türünün Parlaklık Üzerine Etkisi.....	82
4.3.4.2. Konsantrasyonun Parlaklık Üzerine Etkisi.....	83
4.3.4.3. Sürenin Parlaklık Üzerine Etkisi.....	83
4.4. Serbestlik Derecesi Başına Düşen Enerji Tüketim Miktarlarına Ait Bulguların İrdelenmesi.....	83

4.4.1. NaOH İlave Edilen Hamurların Dövülmesi Sırasında Elde Edilen Serbestlik Derecesi Başına Düşen Enerji Tüketim Miktarlarına Ait Bulguların İrdelenmesi.....	83
4.4.2. Etil Alkol İlave Edilen Hamurların Dövülmesi Sırasında Elde Edilen Serbestlik Derecesi Başına Düşen Enerji Tüketim Miktarlarına Ait Bulguların İrdelenmesi.....	85
4.4.3. NaOH ve Etil Alkol İlave Edilmiş Hamurların Dövülmesi Sırasında Elde Edilen Serbestlik Derecesi Başına Düşen Enerji Tüketim Miktarına Ait Bulguların İrdelenmesi.....	86
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	88
6. KAYNAKLAR.....	90
7. ÖZGEÇMİŞ.....	93



ÖZET

Bu çalışmada, hammadde olarak Giresun Seka-Aksu müessesinden temin edilen ve Seka-Dalaman Müessesinde üretilen ağartılmış sülfat hamuru kullanılmıştır. Bu hamurlar NaOH' in ve etil alkolün %1, %3, %5 konsantrasyonlarıyla 5, 10, 15 dakika sürelerde muamele edilmiştir. Böylece; şişirici kimyasallarla muamele edilmiş bu hamurların lif özellikleri, su tutma kapasiteleri, dövme esnasında harcadıkları enerji tüketimleri ile yine bu hamurlardan elde edilen kağıtların fiziksel ve optik özellikleri tespit edilmiştir.

Etil alkol ve NaOH ile muamele edilen hamurlardan elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde; kimyasal madde konsantrasyonunun ve işlem süresinin liflerin şişme miktarını, liflerin genişliğini, çeper kalınlığını, lümen çapını arttırdığı bulunmuştur. Ayrıca kimyasal madde ile muamele edilmiş hamurlardan elde edilen kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinde de değişmelerin olduğu, konsantrasyon ve süre artışıyla birlikte kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi değerlerinin arttığı, parlaklığın ise azaldığı bulunmuştur. Ayrıca, serbestlik derecesi başına düşen enerji tüketim miktarı değerlerinin, belli bir konsantrasyon oranına kadar değişmezken daha sonra azalmaya başladığı tespit edilmiştir.

Buna göre; çalışma sırasında belirlenen parametreler için en uygun koşullar şu şekilde sıralanmaktadır.

WRV, lif genişliği, çeper kalınlığı, lümen çapı, kopma uzunluğu, patlama indisi, serbestlik derecesi başına düşen enerji tüketim miktarı için; en uygun kimyasal madde: NaOH, konsantrasyon % 5, süre 15 dakika; Yırtılma indisi için en uygun kimyasal madde NaOH, konsantrasyon % 5, süre 10, 15 dakika; Parlaklık için ise en uygun kimyasal madde etil alkol, konsantrasyon % 1, süre 10, 15 dakika olarak tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Şişme, Selüloz, Lif Morfolojisi, Su Tutma Kapasitesi, NaOH, Etil Alkol

SUMMARY

Determination of Changes at the Swelling Properties of Bleached Sulphate Pulp Treated by Various Chemical Agents

In this study, the bleached sulphate pulps produced by SEKA-Dalaman paper mill were used as raw material. These pulp samples were treated with 1%, 3% and 5% concentration of NaOH and ethyl alcohol at 5 min., 10 min. and 15 min. Firstly, the properties of pulps treated with NaOH and alcohol at various reaction time were determined such as water retention values, fiber width, wall thickness, lumen diameter, energy consumption during refining. Then, physical and mechanical properties of papers obtained from treated these pulps were tested by using Tappi and Scan test methods.

As the results of this study, It is explained that the swelling of fiber, fiber width, wall thickness, lumen diameter are increased with increasing concentration of chemical agent and reaction time. On the other hand, It were found that the physical and optical properties of paper obtained from these pulp samples were changed with increasing reaction time and chemical agent concentrations, and the breaking length, burst index and tear index of paper were increased and brightness of paper was decreased by increasing chemical agent concentration and reaction time. In addition, It were determined that the values of energy consumption to per ⁰SR were decreased at 5% NaOH and ethyl alcohol, while same values didn't change other chemical concentrations.

The most suitable parameters determined related to energy consumption for beating of pulp, water retention values of fibers, wall thickness, lumen diameter, breaking length, tear index, burst index are as in follow.

Chemical agent: NaOH, Concentration: 5%, Reaction time: 15 min. Whereas, for brightness of paper, suitable chemical agent, concentration of agents and reaction time were found to be ethyl alcohol, 1% and 10 and 15 min. respectively.

Key Words:Swelling, Cellulose, Fiber Morphology, Water Retention Value, NaOH, Ethyl Alcohol

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Bir selüloz molekülünden lifin oluşumuna kadar meydana gelen ara yapıların temsili gösterimi.....	3
Şekil 2. Lifsel yapıdaki bir odun hücresinin tabakalı yapısı.....	4
Şekil 3. Farklı tabakalarda mikrofibrillerin yönelişleri.....	4
Şekil 4. Odunun kimyasal bileşenleri.....	6
Şekil 5. Lif çeperi içerisinde odunu oluşturan bileşenlerin yerleşimi.....	7
Şekil 6. Hücre çeperi içerisinde kimyasal bileşenlerin dağılımı.....	7
Şekil 7. Hemiselüloz yapısına katılan şeker birimleri.....	8
Şekil 8. Lignini oluşturan birimler.....	12
Şekil 9. Selülozun molekül yapısı.....	14
Şekil 10. Asitlerin etkisiyle glikozidik bağların kopması.....	18
Şekil 11. Selülozun soyulma reaksiyonu.....	19
Şekil 12. Oksijen ve radikallerle selülozun oksidasyonu.....	20
Şekil 13. Selülozun su buharı sorpsiyonu ve histerez olayı.....	22
Şekil 14. Odun hemiselülozu (HEMI), holoselülozu (HOLO), klason lignini (LIG) ve oduna ait sorpsiyon izotermeleri.....	24
Şekil 15. a- İki komşu molekül arasındaki hidrojen bağları b- Suyun moleküller arasına girişi ve şişmiş selüloz yapısı.....	26
Şekil 16. Dövmenin kağıt özellikleri üzerine etkisi.....	33
Şekil 17. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen NaOH' in dövme öncesindeki hamur liflerinin lif genişliği üzerine etkisi.....	46
Şekil 18. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen NaOH' in dövme sonrasındaki hamur liflerinin lif genişliği üzerine etkisi.....	47
Şekil 19. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen etil alkolün dövme öncesindeki hamur liflerinin lif genişliği üzerine etkisi.....	49
Şekil 20. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen etil alkolün dövme sonrasındaki hamur liflerinin lif genişliği üzerine etkisi.....	49

Şekil 21. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen NaOH' in dövme öncesindeki hamur liflerinin çeper kalınlığı üzerine etkisi.....	51
Şekil 22. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen NaOH' in dövme sonrasındaki hamur liflerinin çeper kalınlığı üzerine etkisi.....	51
Şekil 23. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen etil alkolün dövme öncesindeki hamur liflerinin çeper kalınlığı üzerine etkisi.....	52
Şekil 24. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen etil alkolün dövme sonrasındaki hamur liflerinin çeper kalınlığı üzerine etkisi.....	53
Şekil 25. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen NaOH' in dövme öncesindeki hamur liflerinin lümen çapı üzerine etkisi.....	54
Şekil 26. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen NaOH' in dövme sonrasındaki hamur liflerinin lümen çapı üzerine etkisi.....	55
Şekil 27. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen etil alkolün dövme öncesindeki hamur liflerinin lümen çapı üzerine etkisi.....	56
Şekil 28. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen etil alkolün dövme sonrasındaki hamur liflerinin lümen çapı üzerine etkisi.....	57
Şekil 29. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen NaOH' in dövme öncesindeki hamur liflerinin WRV' leri üzerine etkisi.....	58
Şekil 30. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen NaOH' in dövme sonrasındaki hamur liflerinin WRV' leri üzerine etkisi.....	59
Şekil 31. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen etil alkolün dövme öncesindeki hamur liflerinin WRV' leri üzerine etkisi.....	60
Şekil 32. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen etil alkolün dövme sonrasındaki hamur liflerinin WRV' leri üzerine etkisi.....	61
Şekil 33. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen NaOH' in dövme sonrasındaki hamurlardan yapılan test kağıtlarının kopma uzunluğu üzerine etkisi.....	66
Şekil 34. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen etil alkolün dövme sonrasındaki hamurlardan yapılan test kağıtlarının kopma uzunluğu üzerine etkisi.....	67

Şekil 35. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen NaOH' in dövme sonrasındaki hamurlardan yapılan test kağıtlarının patlama indisi üzerine etkisi.....	71
Şekil 36. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen NaOH' in dövme sonrasındaki hamurlardan yapılan test kağıtlarının patlama indisi üzerine etkisi.....	72
Şekil 37. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen NaOH' in dövme sonrasındaki hamurlardan yapılan test kağıtlarının yırtılma indisi üzerine etkisi.....	75
Şekil 38. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen etil alkolün dövme sonrasındaki hamurlardan yapılan test kağıtlarının yırtılma indisi üzerine etkisi.....	76
Şekil 39. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen NaOH' in dövme sonrasındaki hamurlardan yapılan test kağıtlarının parlaklığı üzerine etkisi.....	79
Şekil 40. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen etil alkolün dövme sonrasındaki hamurlardan yapılan test kağıtlarının parlaklığı üzerine etkisi.....	80
Şekil 41. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen NaOH' in hamurların dövülmesi sırasında belirlenen serbestlik derecesi başına düşen enerji tüketim miktarlarına etkisi.....	84
Şekil 42. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen etil alkolün hamurların dövülmesi sırasında belirlenen serbestlik derecesi başına düşen enerji tüketim miktarlarına etkisi.....	85

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Bitki materyallerindeki selüloz miktarları.....	13
Tablo 2. Deneysel çalışma sırasında uygulanan kimyasal madde türü, konsantrasyon ve süre.....	36
Tablo 3. Farklı konsantrasyon ve sürelerde kimyasal madde ilave edilmiş hamurların dövme öncesi belirlenen lif genişliği, çeper kalınlığı ve lümen çapı değerleri.....	40
Tablo 4. Farklı konsantrasyon ve sürelerde kimyasal madde ilave edilmiş hamurların dövme sonrası belirlenen lif genişliği, çeper kalınlığı ve lümen çapı değerleri.....	41
Tablo 5. Farklı konsantrasyon ve sürelerde kimyasal madde ilave edilmiş hamurların dövme öncesi ve sonrası belirlenen WRV değerleri.....	42
Tablo 6. Farklı konsantrasyonda ve sürede kimyasal madde ilave edilmiş hamurlardan dövme öncesi yapılan kağıtlar için belirlenen kopma uzunluğu (km), patlama indisi (kPa.m ² /g), yırtılma indisi (mNm ² /g) ve parlaklık (%) değerleri.....	43
Tablo 7. Farklı konsantrasyonda ve sürede kimyasal madde ilave edilmiş hamurlardan dövme sonrası yapılan kağıtlar için belirlenen kopma uzunluğu (km), patlama indisi (k.pa.m ² /g), yırtılma indisi (mNm ² /g) ve parlaklık (%) değerleri.....	44
Tablo 8. Farklı konsantrasyon ve sürelerde kimyasal madde ilave edilmiş hamurların dövme işlemi sırasında belirlenen enerji tüketim miktarına, ulaştıkları serbestlik derecelerine ve serbestlik derecesi başına düşen enerji tüketim miktarlarına ait değerler.....	45
Tablo 9. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen NaOH ve etil alkolün, dövme öncesindeki hamur liflerinin WRV değerleri üzerine etkilerini gösteren varyans analizi ve Newman-Keuls testi sonuçları.....	62

Tablo 10. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen NaOH ve etil alkolün, dövme sonrasındaki hamur liflerinin WRV değerleri üzerine etkilerini gösteren varyans analizi ve Newman-Keuls testi sonuçları.....	63
Tablo 11. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen NaOH ve etil alkolün dövme sonrasındaki hamurlardan yapılan test kağıtlarının kopma uzunluğu üzerine etkilerini gösteren varyans analizi ve Newman-Keuls testi sonuçları.....	68
Tablo 12. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen NaOH ve etil alkolün, dövme sonrasındaki hamurlardan yapılan test kağıtlarının patlama indisi üzerine etkilerini gösteren varyans analizi ve Newman-Keuls testi sonuçları.....	73
Tablo 13. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen NaOH ve etil alkolün, dövme sonrasındaki hamurlardan yapılan test kağıtlarının yırtılma indisi üzerine etkilerini gösteren varyans analizi ve Newman-Keuls testi sonuçları.....	77
Tablo 14. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen NaOH ve etil alkolün dövme sonrasındaki hamurlardan yapılan test kağıtlarının parlaklığı üzerine etkilerini gösteren varyans analizi ve Newman-Keuls testi sonuçları.....	81

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Şişme; suyun ve kimyasal maddelerin selüloz liflerinin iç yapısına nüfuzu ve liflerin içindeki doğal bağların arasına tespiti ile gerçekleşen bir olaydır. Su ve kimyasal maddeler; selüloz liflerinin düzensiz kısımlarında bulunan serbest OH gruplarına bağlanmakta ve bunun sonucu olarak şişme olayı başlamaktadır. Şişmenin derecesi, selüloz liflerinin sahip olduğu serbest OH gruplarının miktarına bağlıdır [1, 2].

Selüloz değişik kimyasal maddelerle işleme tabi tutulduğunda; kimyasal maddeler selülozun moleküller arası çekim kuvvetini azaltmakta ve böylece selüloz molekülleri reaksiyonlara karşı daha yatkın hale gelmektedir. Selüloz liflerinin şişmesi; selülozun morfolojik yapısına, kullanılan kimyasal maddenin cinsine, konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak farklılıklar göstermektedir [2, 3].

Kağıt ve tekstil endüstrileri esas olarak değişik hammadde kaynaklarından elde edilen selüloz liflerini kullanmakta ve bu liflerin sahip oldukları özellikler ilgili endüstriler için büyük önem taşımaktadır. Bu yüzden selüloz liflerinin çeşitli işlemlerle istenen özelliklere getirilmesi gereklidir.

Şişme; liflere uygulanan bu çeşitli işlemlerin sonucunda ortaya çıkan fiziko-kimyasal olaylardan birisidir. Hem selülozu kullanan diğer endüstrilerdeki üretim proseslerinde hem de kağıt endüstrisindeki kağıt hamuru üretim prosesinde uygulanan kimyasal ve mekanik işlemler selüloz liflerinin şişmesini etkileyen önemli faktörlerdendir. Uygulanan bu işlemler üretim maliyetleri ve kalitesi açısından önemlidir. Bu nedendir ki selüloz esaslı tüm endüstriler için selülozun şişirilmesi önemli bir işlem olup bu amaçla çeşitli şişirici kimyasallar farklı oranlarda kullanılmaktadır [4].

Selüloz moleküllerinin şişmesi lifin esnekliği ve rijiditesi ile yakından ilgili olup; şişmemiş kuru lifler gevrek ve kırılğan bir yapı gösterirler. Şişme ile birlikte esneklikteki artış liflerdeki kırılmaları önleyeceği gibi üretilen kağıdın yaş sağlamlığını da artıracaktır .

Selüloz moleküllerinin üretim prosesi içerisinde daha kolay şişmesi ve bu sayede kolayca işlenebilmesi için mekanik işlemler uygulanır. Bunların en önemlisi dövme işlemidir, ancak dövme, enerji tüketimi yüksek ve zaman alan bir işlemdir. Dövme sonucunda lifler, yapısının gevşemesi ile daha fazla su alırlar, esneklik ve yumuşaklık kazanırlar. Bu durumdaki lifler, daha iyi bağ yapabileceği ve sıkıştırılabileceği için kağıt yapımı için daha uygun hale gelirler. Eğer, lifler şişmeden, kuru halde dövme işlemine tabi tutulursa kırılmalar çok fazla olur ve bu durumda yaş safihada kopmalar olabilir ve safihanın sağlamlığı azalır.

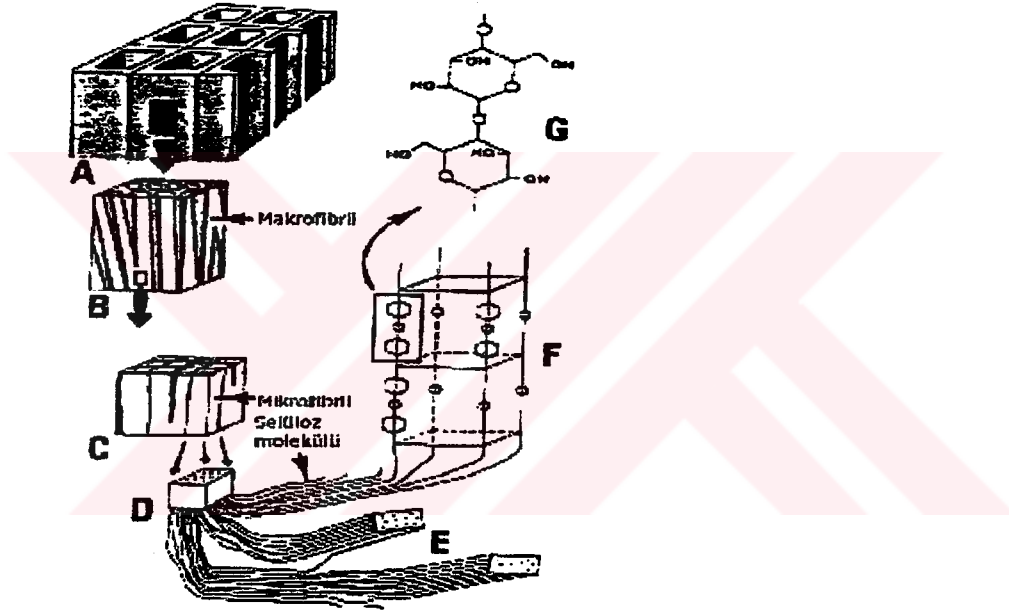
Bu nedenlerdir ki; dövme işlemi selüloz molekülünün şişme yeteneğini kağıt hamuru üretimi prosesi içinde etkileyen önemli bir faktördür. Dövme kademesinde selüloz molekülleri arasındaki doğal iç bağların koparılması, lif yarılması ve saçaklanmaya bağlı olarak şişme amaçlanmaktadır [4, 6].

Bu çalışmada; endüstriyel olarak kullanılan, iğne yapraklı ağaçtan elde edilmiş ağartılmış sülfat hamuru kullanılmıştır. Bu hamurlar; farklı konsantrasyonlarda, farklı sürelerde ve farklı şişirici kimyasal maddelerle muamele edildikten sonra dövme işlemine geçilmiştir. Dövme işlemi sırasında ise; hamurların belirli bir serbestlik derecesine ulaşmaya kadar tükettikleri enerji tüketim miktarları, su tutma kapasiteleri, liflerinin morfolojik yapılarındaki değişimleri ile yine bu hamurlardan elde edilen kağıtların fiziksel ve optik özellikleri belirlenmiştir.

Dövme süresini etkileyen en önemli özellik kağıt hamuru üretiminde kullanılan hammadde ve üretim yöntemidir. Çalışmada kullanılacak olan sülfat yöntemi ile elde edilen kağıt hamurlarının dövme süreleri diğerlerine oranla uzun olup buna bağlı olarak tüketilen enerji miktarı yüksektir. Bu olumsuz özelliğinden dolayı sülfat hamurunun dövme süresini kısaltmak için düşük konsantrasyonlu değişik kimyasal maddelerle şişirme işlemi yapılmıştır. Bunun sonucunda liflerin fibrillenmesi ve esnek bir yapı kazanmasıyla, dövme süresinin kısaltılması ve enerjiden tasarruf edilmesi amaçlanmıştır.

1.2. Odunun Genel Yapısı

Odun kimyasal olarak oldukça karmaşık bir yapıya sahiptir. Odunun iskeleti selüloz moleküllerinden oluşmaktadır. Selüloz molekülleri biraraya gelerek fibrilleri meydana getirirken, hidrojen bağları ile sıkıca bağlı olan kristalit (düzgün bölgeler) ve amorf bölgeleri (düzgün sıralanmamış) oluşturmaktadır. Fibrillerin (misel) biraraya gelmesiyle, hücrenin en basit birimi olan mikrofibriller meydana gelmektedir. Mikrofibrillerin içinde kapilar boşluklar bulunmakta, bu boşluklara sadece su ve diğer bazı küçük molekülü bileşikler girebilmektedir[1, 2].

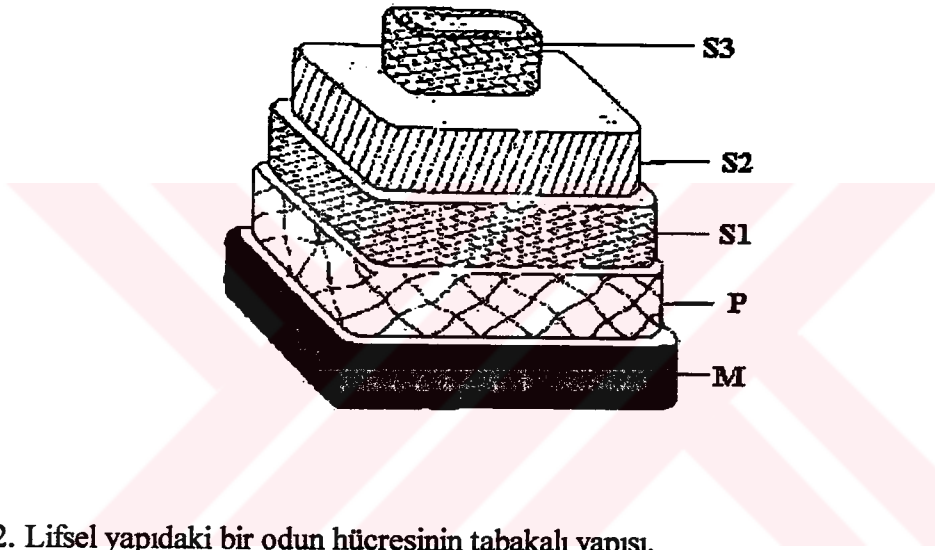


- A: Birkaç odun hücresinin görünüşü
- B: S2 tabakasında mikrofibrillerden oluşan bir makrofibrilin yapısı
- C: Makrofibrilin mikrofibrillere ayrılışı
- D: Bir mikrofibrilin enine kesiti
- E: Selüloz moleküllerinden oluşan bir mikrofibril
- F: Selüloz moleküllerinin üç boyutlu düzlemde yönelişleri
- G: Glukoz yapıtaşlarından oluşan bir selüloz molekülü

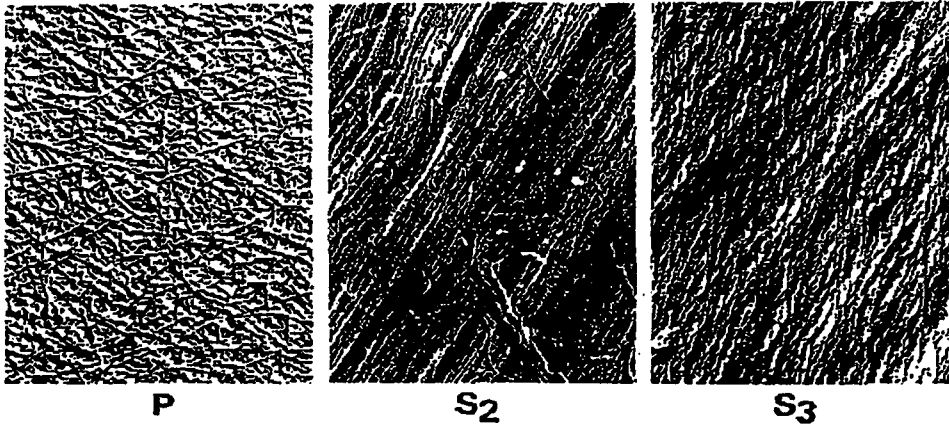
Şekil 1. Bir selüloz molekülünden lifin oluşumuna kadar meydana gelen ara yapıların temsili gösterimi.

Lif çeperini oluşturan mikrofibriller; ya ağa benzeyen bir görüntü oluşturacak şekilde rastgele yönlere dağılmakta (P tabakası), ya da lif eksenine belirli açı oluşturacak şekilde sarmal olarak sıralanmaktadır (S1,S2,S3 tabakaları).

Orta Lamel; bu tabaka esas olarak hücreye bağlı olmayıp komşu lifler arasında yapıştırıcı (bağlayıcı) olarak görev yapan amorf bir yapıya sahiptir. Orta lamel komşu hücreler arasında yer almakta ve bu tabakanın asıl kısmını lignin oluşturmaktadır. Orta lamelin kalınlığı yaklaşık 0,5-1,5 μm arasındadır. Odun hücresinin tabakalı yapısı ve bu tabakalarda mikrofibrillerin dağılımları Şekil 2 ve Şekil 3' te verilmiştir.



Şekil 2. Lifsel yapıdaki bir odun hücresinin tabakalı yapısı.



Şekil 3. Farklı tabakalarda mikrofibrillerin yönelişleri

Primer çeper; gerek fibril yapısı gerekse kimyasal bileşim bakımından sekonder çeperden farklılık gösteren ince bir tabakadır. Primer çeper amorf yapılı lignin-hemiselüloz karışımında tesadüfi olarak dağılmış fibril ağından oluşmaktadır.

Primer çeperin kağıt hamuru liflerinde bulunması; şişmeyi ve hidratlanmayı engellemekte; pişirme ve dövme işlemleri sırasında ise bu tabakanın ayrılması lif ve su ilişkilerini iyileştirerek liflerin bağ yapma yeteneklerini olumlu yönde etkilemektedir. Primer çeper ve orta lamelin birbirlerinden ayırt edilmeleri zor olduğundan bu iki tabakaya birleşik tabakada denilmektedir [1, 2].

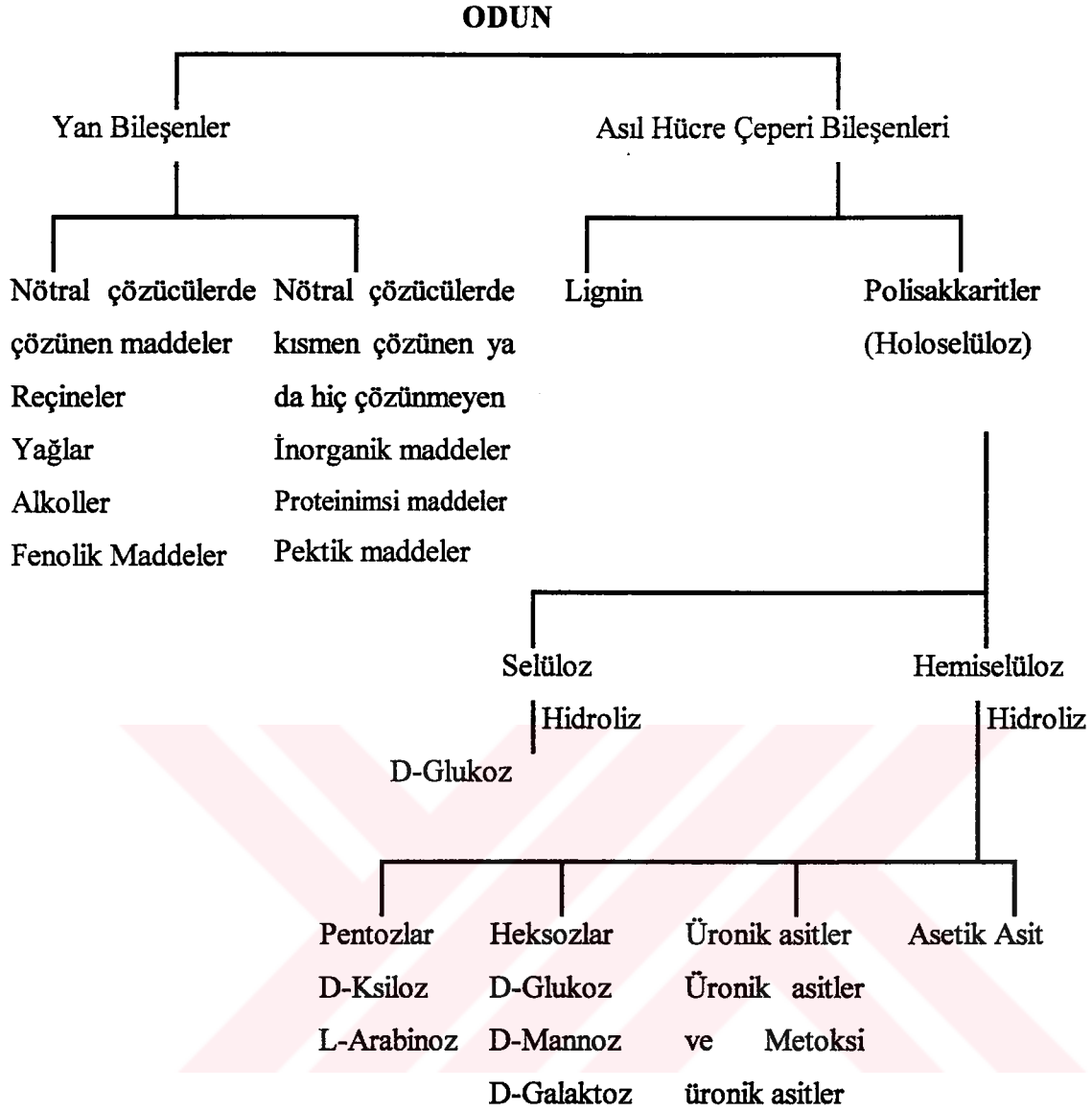
Sekonder çeper; büyük oranda mikrofibrillerden oluşan bu tabakanın hücre çeperindeki payı %90'dan fazladır. Sekonder çeperin yaklaşık olarak yarısı selülozdan meydana gelmiş olup bu miktar hücre çeperindeki selülozun %95'ini kapsamaktadır. Bu tabaka sıralanış biçimleri bakımından S1,S2,S3 olarak üç farklı tabakaya ayrılmıştır. Bu üç tabakada çok sayıda lamelden meydana gelmiştir.

Sekonder çeperin birinci tabakası (S1) ince olup yapı bakımından karmaşıktır. Primer çepere benzer şekilde bu tabakada liflerin şişmesini engellemekte ve dövme işlemiyle parçalanarak liflerin şişmesi ve esnekleşmesi sağlanmaktadır. Sekonder çeperin en kalın tabakası olan S2, bir lifin en önemli kısımlarındandır. Çünkü hücre çeperi içinde selülozun miktar olarak çoğunluğu bu tabakada bulunmaktadır. S3 tabakası en ince tabaka olmasına rağmen; bazik ve asidik çözeltilere karşı diğer tabakalara göre daha fazla dayanıklılık göstermektedir [1, 2].

1.2.1. Odunun Kimyasal Yapısı

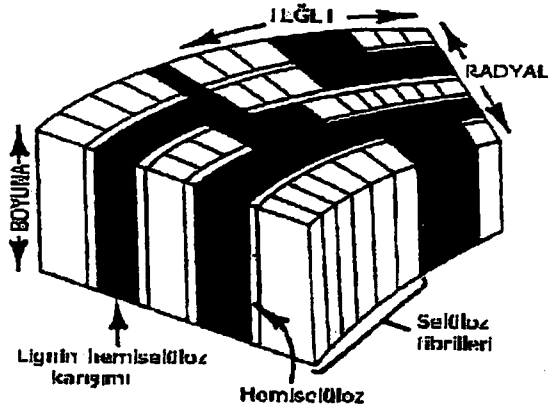
Odunun kimyasal yapısı, odunsu doku yapısının bir sonucu olarak düzenli bir dağılım göstermeyen ve basit fiziksel karışımlar biçiminde bulunmayan çok sayıda bileşiklerden oluşur [3].

Odunu oluşturan ana hücre çeperi bileşenleri ile yan bileşenlerinin şematik gösterimi ise Şekil 4' teki gibidir.



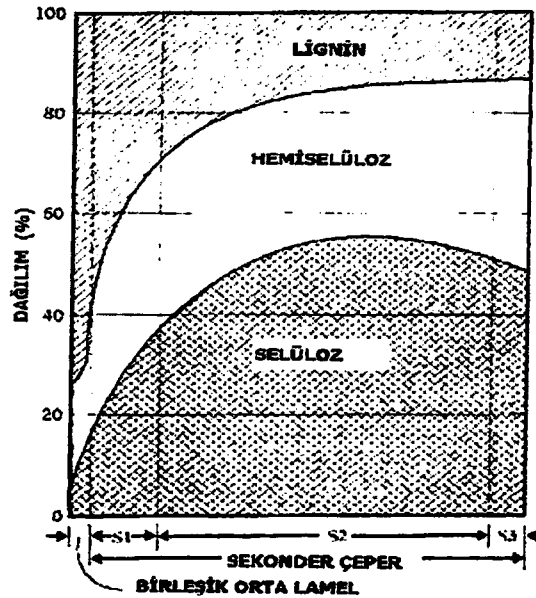
Şekil 4. Odunun kimyasal bileşenleri

Gerek odunsu, gerekse otsu yapıdaki bitki gövdesi esas olarak selüloz, hemiselüloz ve lignin olarak isimlendirilen üç doğal organik polimerden oluşmaktadır. Şekil 5' ten görüleceği üzere; selüloz moleküllerinden oluşan mikrofibriller çeper içerisinde lif eksenine paralel yakın bir konumda şeritler biçiminde yerleşmişlerdir. Selüloz fibrilleri radyal yüzeylerden hidrojen bağları ile birbirlerine sıkıca bağlanmışlardır. Hemiselüloz ve lignin mikrofibrillerin aralarını doldurarak hücre çeperine katı ve rijit bir özellik kazandırmaktadır.



Şekil 5. Lif çeperi içerisinde odunu oluşturan bileşenlerin yerleşimi

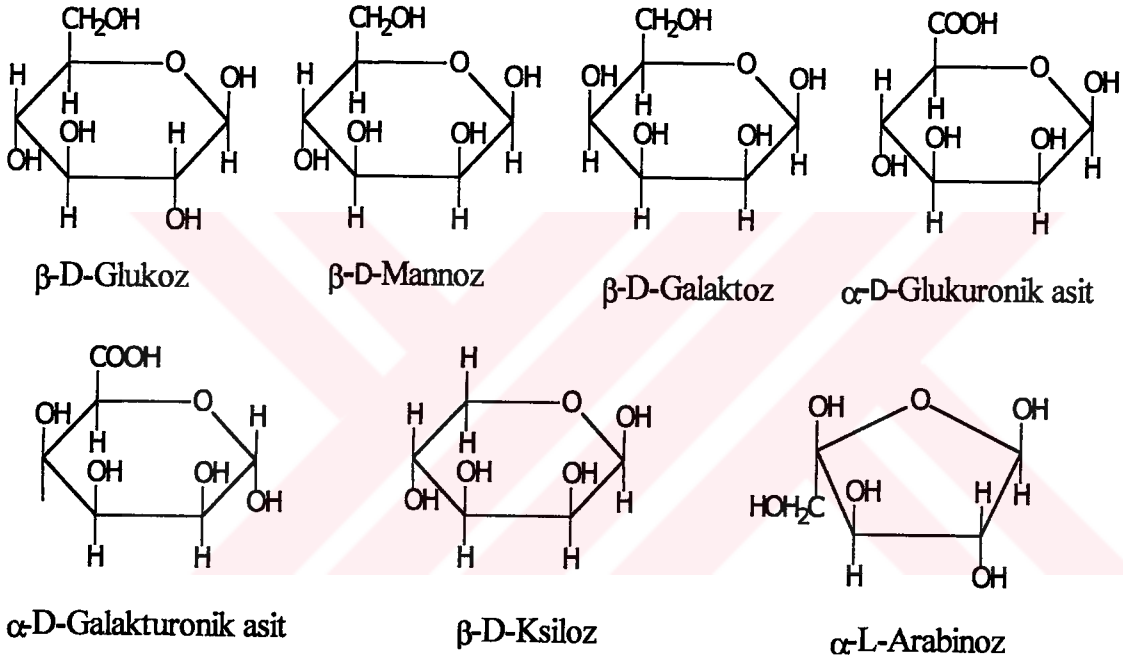
Odunun kimyasal bileşiminden söz ederken; tüm odun türlerinin yapısında yer alan ana makro moleküler hücre çeperi bileşenleri; selüloz, hemiselüloz, lignin ile düşük molekül ağırlığına sahip bileşenler (ekstraktifler ve mineral maddeler) arasında bir ayırım yapmak gerekmektedir. Selüloz tüm odun türlerinin üniform bileşenini oluştururken, lignin ve hemiselülozların özellikleri ve kimyasal bileşimleri iğne yapraklı ve yapraklı ağaçlara göre değişiklik göstermektedir [4]. Hücre çeperi içerisinde odunu oluşturan bileşenlerin dağılımı ise aşağıdaki şekilde gibidir [5].



Şekil 6. Hücre çeperi içerisinde kimyasal bileşenlerin dağılımı

1.2.1.1. Hemiselüloz

Odun bünyesinde selülozun yanısıra polisakkarit yapı gösteren diğer bileşen, hemiselülozdur. Hemiselülozlar büyük oranda karbonhidratlardan oluşan amorf bir yapı özelliği göstermektedir. Hemiselülozlar; selüloz gibi kristal yapıya sahip değildir ve değişik şeker birimlerinden oluşan heteropolimerlerdir. Molekül yapılarında glukoz, mannoz, galaktoz ve bunların üronik asitleri gibi 6 karbonlu şekerlerin (heksozlar) yanında ksiloz ve arabinoz gibi 5 karbonlu şekerleri bulunmaktadır [1, 3].



Şekil 7. Hemiselüloz yapısına katılan başlıca şeker birimleri

Hemiselüloz molekül ağırlığı 4.000-15.000 arasında bulunan ve polimerizasyon derecesi (DP) 25-200 arasında değişen bir polisakkarittir. Hemiselülozlar aşağıdaki bileşenlerden oluşurlar [4, 6].

A-Heksozanlar : Özellikle mannanlardan oluşup ibrelilerde %15, yapraklı ağaçlar, saman ve alfa otunun %5'inden azını oluşturur. 6 karbonlu bileşiklerdir.

B- Pentozanlar: Özellikle ksilandan oluşan, 5 karbon atomlu hidrokarbonlardır. Yapraklı ağaçlar, saman ve alfa otunun %15-35'ini, iğne yapraklı ağaçların %10-15'ini oluştururlar.

C-Poliüronidler: Poliüronidler hidroliz sonucu heksoz, pentoz ve üronik asitleri verirler. Heksozan ve pentozanlara göre daha az oranda bulunurlar.

Selüloz ile hemiselüloz arasındaki farklılıklar şu şekilde sıralanabilir [2].

1. Selülozun molekül ağırlığı hemiselülozlara göre daha büyüktür. Zaten polimerleşme dereceleri arasındaki fark bu durumu açık bir şekilde ortaya koymaktadır.
2. Selüloz homopolimer, hemiselüloz ise heteropolimerdir.
3. Selüloz zincirinde dallanma görülmez oysa hemiselüloz zincirlerinde dallanma görülür. Bu durum iki maddenin çözünürlüğünü de etkiler.
4. Selüloz alkalilerde çözünmezken, hemiselülozlar çözünür.
5. Selüloz kristal özelliğe sahiptir.

Aspinal (1973) tarafından hazırlanan tüm bitkisel karbonhidratları kapsayan genel sınıflandırma aşağıda verilmiştir [7].

-Selüloz

-Hemiselüloz, ksilan, glukomannan

-Pektik maddeler, galaktronan, arabinan, galaktan ve/veya arabinogalaktan I

-Diğer polisakkaritler:Arabinogalaktanlar II (yüksek dallanmış zincirli), fuco-(ya da galakto)-ksiloglukan

-Glukoprotein

Odundan izole edilen hemiselülozlar kompleks polisakkarit karışımlarıdır. İğne yapraklı ağaç odunlarının başlıca hemiselülozu olan ve aynı zamanda yapraklı ağaç odunlarının bünyesinde bulunan glukomannanlara, galaktoz ünitelerinin bağlanmasıyla galaktoglukomannanları oluşturması bu duruma iyi bir örnektir. Diğer bir örnekte yapraklı ağaç odunlarının bünyesindeki glukoronoksilandır. Bu polimerler ksilozun doğrusal

zincirine yan grup olarak metilglukronik asit ünitelerinin bağlanmasıyla oluşur. İğne yapraklı ağaç odunlarında arabinoz üniteleri son ünite olarak ya da yan grup olarak zincire eklenerek arabinoglukronoksilanı oluşturur [3].

İğne yapraklı ağaç odunlarının başlıca hemiselülozları; galaktoglukomannan, arabinoglukuronoksilan, arabinogalaktan, arabinoz, galaktoz, glukronik ve galakronik asit, nişasta ve pektin içeren maddelerdir. Yapraklı ağaç odunlarındaki ise; glukronoksilan, glukomannan ve diğer polisakkaritlerdir [2]. Odundaki asetil grupları hemiselüloz içindeki şeker üniteleri ile esterleşmiş olarak bulunur. Bu gruplar yapraklı ağaçlarda glukronoksilan ile iğne yapraklı ağaçlarda glukomannanlarla birliktelik oluştururlar. Kuru odun ağırlığına oranla hemiselüloz genellikle odunda %20-30 arasında yer alır. İğne yapraklı ağaçların hemiselüloz bileşeni, yapraklı ağaç hemiselüloz bileşiminden yukarıda belirtildiği gibi farklılıklar gösterir. Ayrıca bu farklılıklar ağacın gövdesi, dalları, kökleri ve kabukları için de geçerlidir [7]. Hemiselülozların mikrofibrillerin arasına tutkal gibi yerleşerek yapıyı sağlamlaştırdığı düşünülmektedir. Hemiselüloz ile selüloz arasında herhangi bir kimyasal bağın bulunmadığı; fakat bunların birbirlerini hidrojen bağları ve Van der Waals güçleriyle tuttukları bilinmektedir. Hemiselüloz moleküllerinin bir kısmı lignine kimyasal bağlarla bağlanmıştır [2].

Kağıt hamuru içerisinde kalan hemiselülozların lif bağlanması, hamur hazırlanması yönünden önemli faydaları vardır. Buna göre hemiselülozların;

1. Suyu emerek liflerin şişmesine yardım ettiği,
2. Liflerin plastikleşmesi üzerine olumlu etki yaptığı,
3. Dövme kademesinde süreyi kısalttığı ve önemli ölçüde enerji tüketimi azalttığı,
4. Liflerin iyi fibrillenmesini sağlayarak lifler arasındaki bağlantıyı artırdığı,
5. Kağıdın direnç niteliklerini olumlu yönde etkilediği,
6. Amorf ve yapıştırıcı bir yapıda olan hemiselülozların kağıdın kurutulması sırasında lif kırıklarının ve liflerin birbirine yapışmasını sağladığı kabul edilmektedir.

Ancak hemiselülozların bunca olumlu özelliğinin yanısıra kağıt hamurunda süzülme probleminin neden olduğunda belirtmek gerekir [1].

1.2.1.2. Lignin

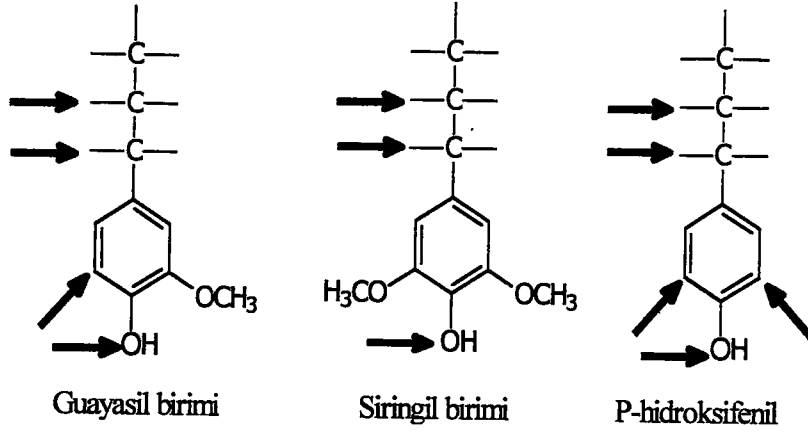
Bitkilerin en önemli kimyasal bileşenlerinden biri de lignindir. Lignin odunun orta lamelinde ve hücre çeperinde yer alan, amorf ve aromatik yapıda olan bir maddedir ve selüloz gibi kristal yapısı yoktur. Lignin, hidrofil karakterdeki selüloz ve hemiselülozların tersine; hidrofob özellikte olup, odunun su almasını sınırlamaktadır [8]. Ligninin kimyasal yapısı tam olarak belirlenememiştir. Bu durum lignini izole eden tekniklerin ligninin yapısında bazı değişikliklere neden olmasından ileri gelmektedir [7, 9].

Lignin denilince genel olarak asitlerle hidrolize edilemeyen, bitkinin odunlaşmasını sağlayan aromatik bir bileşim akla gelmektedir. Lignin asidik hidrolize gösterdiği bu direnç nedeniyle polisakkaritlerden, su ve nötral çözücülerde çözünmemesiyle de ekstraktiflerden ayrılmaktadır. Lignin selüloz gibi lifli bir yapıya sahip değildir ve karbon miktarı bakımından karbonhidratlara göre daha zengindir [9, 10].

Odunun en önemli bileşenlerinden biri olan lignin iğne yapraklı ağaç odunlarının %30'unu, yapraklı ağaç odunlarının ise %20'sini oluşturur. Molekül yapısı itibarı ile fenilpropan birimlerinden oluşan lignin molekülleri üç boyutlu düzlemde dallanmış ve karmaşık yapıya sahip bir polimer olarak yer alır [2].

Odunun mekanik özelliklerini büyük ölçüde bu amorf polimer belirlemektedir. Bu madde odun kuru ağırlığının %20-30'unu meydana getirir. Kimyasal bakımdan polifenolik olan bu madde odun hücrelerini birbirinden ayıran orta lamelde yer almaktadır. Odun gövdesinde lignince en zengin kısım orta lamel olup hücre çeperi içerisine gidildikçe lignin oranı düşmeye başlar. Orta lamelde lignin oranı %85 iken; sekonder çeperde bu oran %20'ye kadar düşer. Ancak odun içinde sekonder çeperin bağıl ağırlığı fazla olduğundan, odundaki ligninin %70 den fazlası sekonder çeper içerisindeki mikrofibril aralarında bulunmaktadır [1, 2, 6].

Lignin üç p-hidroksi tarçın asidinin enzimatik dehidrasyonu ile oluşmaktadır. Lignini meydana getiren prekursorlar vardır. Bu prekursorlar koniferil, sinapil, p-kumaril alkoldür.



Şekil 8. Lignini oluşturan birimler (Oklar ünitelerin lignin molekülünü oluştururken yaptıkları bağlantı noktalarını göstermektedir.)

Hücre çeperinde lignin daima hemiselülozla birlik içindedir. Bu birlik hem fiziksel beraberlik hem de kovalent bağların söz konusu olduğu bir bağlılıktır [2]. Ayrıca lignin yapısal özelliği gereği liflerin şişmesini engellemektedir. Bu konu daha sonra şişmeyi etkileyen faktörler bölümünde ayrıca ele alınacaktır.

1.2.1.3. Selüloz

Selüloz lif şeklinde düzenlenmiş, uzun zincir moleküllerinden oluşan ve kısmen kristalen yapıya sahip bir polimerdir. Pamuğun %98'ini, lif levha ve kağıt yapılan bitkilerin %40-50'sini oluşturur. İğne yapraklı ve yapraklı ağaç odunlarının %50'si selülozdur [6]. Selüloz; ilkel ve gelişmiş yapıdaki bitkilerin bünyesinde bulunan ve doğada oldukça yaygın olan organik bir polimerdir. Ticari oranda en önemli selüloz lifleri pamuk ve odundan elde edilmektedir [11]. Selülozun teknik kullanımı ve faydaları hakkında bilgiler eskiden beri tam olarak bilinmesine rağmen; kimyasal yapısı ile ilgili bilgiler hala keşfedilmeye devam edilmektedir [12].

Genellikle lifsel yapı oluşturan bileşiklerde olduğu gibi, molekül yapısı bakımından selüloz lineer bir polimerdir. Selüloz diğer polisakkaritlerden sadece tekrarlanan bir heksoz kalıntısı içermesi ve bazı deniz yosunlarında selüloz yerine yer alan (1-4) bağlanmasına

sahip mannan ile (1-3) bağlanmasına sahip ksiloz hariç doğal olarak kristal formunda olması bakımından farklılık göstermektedir [13].

Tablo 1. Bitki materyallerindeki selüloz miktarları [11].

Bitki Materyalleri	Selüloz (%)
Pamuk	95-99
Rami	80-90
Odun	40-50
Kabuk	20-30
Karayosunları	25-30
Bakteri	20-30
Kahverengi ve kırmızı algler	1-10

Selüloz molekülleri fibriler yapı gösterecek şekilde bir araya gelerek odun hücrelerinin geniş anlamda odunun iskeletini oluştururlar. Selüloz oranı, odunda tablo 1'den de görüldüğü üzere %40-50 arasında değişmektedir [1, 11].

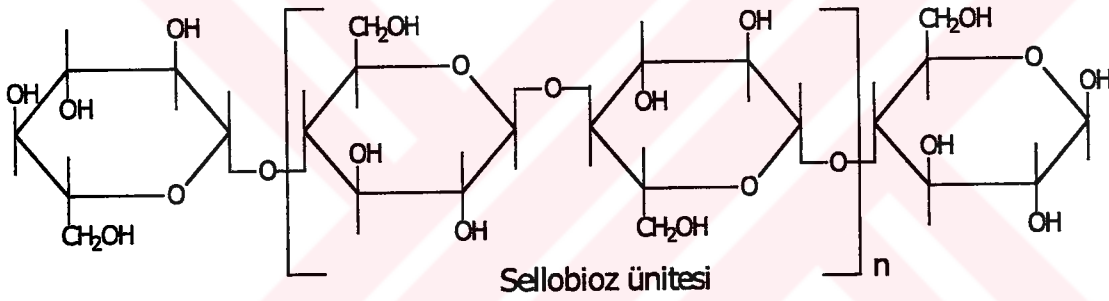
Aşağıdaki özellikleri nedeni ile selüloz kağıt endüstrisi için önemli olmaktadır.

1. Doğada çok bol miktarda bulunması, sürekli olarak yenilenebilmesi, kolaylıkla toplanılıp taşınabilmesi ve fiyatının nispeten ucuz olması,
2. Suda ve nötral çözücülerde çözünmemesi,
3. Selülozun renginin tabii olarak beyaz olması,
4. Pek çok kimyasal maddeye karşı büyük bir dayanıklılık göstermesi ve böylece selülozun en büyük kaynağı olan odundan ayrılabilmesi,
5. Suyu karşı ilgisinin olması ve bu sayede mekanik olarak hazırlanan lifsel safihaların suyu kurutulduğunda, liflerin birbirlerine bağlanma imkanının ortaya çıkması,
6. Çoğu kez yüksek gerilme direncine sahip olan lifsel yapıda bulunması,

1.2.1.3.1. Selülozun Molekül Yapısı

Selüloz, D-Glukoz yapı elemanlarından oluşan doğrusal yapılı bir polimerdir. Selüloz molekülünde her bir glukoz ünitesi 180° dönerek oksijen köprüsüyle birbirlerine bağlanmışlardır. Bu nedenle; selüloz molekülü gerilimsiz ve kimyasal ataklara karşı oldukça dirençli bir yapıya sahiptir [1].

Selüloz, zincir biçiminde birbirine eklenmiş anhidroglukopiranoz ünitelerinden oluşmaktadır. Üniteler birbirlerine β -(1-4)-glikozidik bağlarla bağlanırken iki komşu glukoz ünitesi birbirine C1 ve C4 arasında bulunan glikozidik bağ ile bağlanmaktadır [2]. Selüloz zinciri sellobioz ünitelerinin tekrarlanmasıyla meydana gelmektedir [14]. Selüloz molekül yapısı aşağıda şekil 9' da verilmiştir.



Şekil 9. Selülozun molekül yapısı ($DP=2n+2$)

Bir selüloz molekülünde ortalama 10.000 glikoz anhidrit birimi bulunmaktadır. Her glikoz anhidrit biriminde ise üç adet hidroksil (OH) grubu bulunmaktadır. Selüloz molekülünü oluşturan glikoz birimlerinin içerdiği higroskopik hidroksil grupları nedeni ile selüloz molekülleri suyu kendine bağlama yeteneğine sahiptir [15].

Selüloz molekülündeki D-glukoz ünitelerinin sayısına polimerleşme derecesi (DP) denilmekte olup bu değer pamuk selülozunda 15.000'e kadar ulaşabilmektedir. Hiçbir bozunmaya uğramamış doğal odun selülozunun DP' si 10.000-12.000 arasında değişmektedir [1].

Selüloz molekülünün yapı taşları olan glukoz birimleri sandalye konformasyonunda olup, hidroksil grupları ekvatorial, hidrojen atomları ise aksiyal durumdadır. Her iki birimden biri diğerine göre 180° lik bir dönüş yapmaktadır [2]. Selüloz molekülünde molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları olmak üzere iki çeşit hidrojen bağı yer almaktadır. Molekül içi hidrojen bağı glukoz halkasının 3 numaralı karbon atomunda bulunan hidroksil grubunun, komşu glukoz halkasının halka oksijenine bağlanmasıyla oluşurken moleküller arası hidrojen bağı glukoz halkasının 6 numaralı karbon atomuna bağlı hidroksil grubunun komşu selüloz molekülünün köprü oksijenine bağlanmasıyla oluşmaktadır [2].

1.2.1.3.2. Selülozun Fibril Yapısı

Selülozun molekül yapısı sadece kimyasal özelliklerini değil aynı zamanda mekanik ve fiziksel özellikleriyle lifsel yapısını da belirlemektedir. Tüm hidrofilik lineer polimerlerde olduğu gibi selülozda da elementer fibriller oluşturma eğilimi vardır. Elementer fibrillerde aynı yönde uzanan molekül zincirleri birbirine güçlü hidrojen bağları ile bağlanmışlardır. Elementer fibril selülozun en küçük molekül üstü yapısal birimidir [2].

Hücre çeperini oluşturan birimler; büyükten küçüğe doğru; lif → fibril → makrofibril → mikrofibril → selüloz zinciri → molekül → atom şeklinde sıralanmaktadır. Elektron mikroskopuyla görülebilen en küçük yapısal birim mikrofibrillerdir. En küçük demet ise elementer fibril olarak adlandırılmaktadır ve bu elementer fibriller bir araya gelerek daha büyük demetleri oluşturmaktadır [2, 4, 11]. Fibriller yapı içerisinde selüloz moleküllerinin birbirlerine paralel olacak biçimde düzgün sıralandığı kristalin bölgeler ve moleküllerin düzensiz olarak sıralandığı amorf bölgeler bulunmaktadır. Kristalitlerle amorf kısımlar arasında kesin sınırlar bulunmamakta ve selüloz zinciri elementer fibrilde kristal ve amorf kısımlar arasından geçerek onları kovalent bağlarla bağlamaktadır. Kristallik derecesi kristalen bölgenin amorf bölgeye oranı olup, genelde yüksektir. Bazı görüşlere göre; selülozik maddelerin 2/3'ü kristalen, 1/3'ü amorf yapıda, bazılarına göre de amorf bölge %5-10 kadardır [3, 6].

1.2.1.3.3. Selülozun Reaksiyonları

1.2.1.3.3.1. Reaktivlik ve Aksesibilite

Selülozun kimyasal özellikleri hemen hemen sadece fonksiyonel gruplarca belirlenmektedir. Bu gruplar genellikle, selülozun tüm kimyasal reaksiyonlarına katılmaktadır. Selülozdaki fonksiyonel gruplar her glukozanhidrit ünitesindeki 3 alkolik hidroksil grubuyla, üniteler arasındaki oksijen köprüleridir [2].

Hidroksil gruplarının biri primer (C_6-OH), ikisi sekonder (C_2-OH ve C_3-OH) yapıdadır. Bu hidroksil gruplarının asiditesi $C_6-OH < C_3-OH < C_2-OH$ şeklinde artar. Bunun yanında C_2-OH grubu iyonize olursa, bu durumda 3 numaralı karbona bağlı $-OH$ grubunun asiditesi düşer ve C_6-OH pozisyonunda da asidite artabilir.

Genel olarak; 2 numaralı karbona bağlı OH grubu daha fazla asitlik gösterdiğinden esterleştirme reaksiyonları için daha fazla reaktivlik gösterir. 6 numaralı karbona bağlı OH grubu ise esterleştirme reaksiyonları için öneme sahiptir [16].

Selüloz morfolojisi onun reaktivliği üzerinde çok büyük etkiye sahiptir. Amorf bölge içindeki hidroksil grupları yüksek derecede çekiciliğe sahiptir ve bunlar kolaylıkla reaksiyona girerler. Halbuki; birbirine yakın, sıkı yapıda olan ve güçlü zincirler arası bağa sahip kristalen bölgelerdeki hidroksil grupları, çekici özelliğe sahip değildir [2, 4].

Selülozun güçlü bir şekilde şişirilmesi ve çözülmesi durumunda, tüm hidroksil gruplar kimyasallara karşı çekici hale gelir. Bununla birlikte; reaksiyonların gelişimi sürecinde sadece hidroksil gruplarının tamamıyla yer değiştirmesi ile homojen ürünler elde edilir [2].

Selülozun lifsel yapısında meydana gelen reaksiyonlar, fonksiyonel grupların ilgili reaktivlerin etkisine açık olup olmadığına bağlıdır. Reaktif, lifin iç kısımlarına nüfuz edemezse, sadece yüzeysel fonksiyonel gruplar çekici olup reaksiyonda bir yüzeysel reaksiyon olur. Eğer reaktif, mikrofibrillerin arasına, onların amorf kısımlarına nüfuz edebilirse, reaksiyon hızı ve derecesi çok büyük olmasına karşın; reaksiyon ürünü homojen

değildir. Selülozun düzenli kısımları, reaktiflerin etkisiyle yeterli derecede şişerse; tüm fonksiyonel gruplar reaksiyona açık olacağından, reaksiyon ürünü olarak homojen bir yapı elde edilir. Bu nedenle, hidroksil grupları arasındaki tüm hidrojen bağlarının koparılması gerekmektedir.

Selüloz türevlerinin çoğunun hazırlanmasında, selülozun hidroksil gruplarını reaksiyona hazır duruma getirmek için asıl süstitüsyon reaksiyonundan önce merserizasyon uygulanır [2].

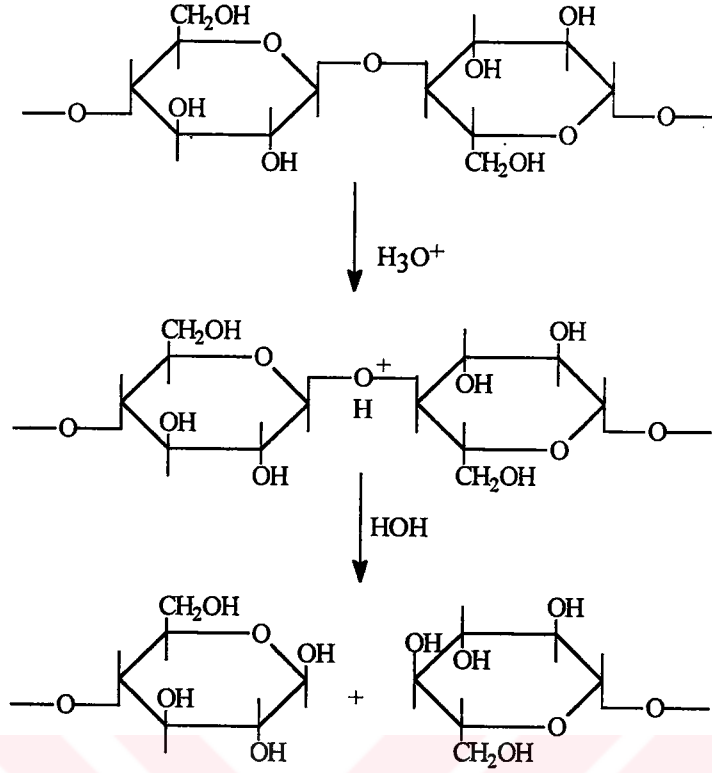
1.2.1.3.3.2. Hidrolitik Depolimerizasyon

Selüloz daha önceden belirtildiği gibi, asitlerin etkisiyle hidrolize uğramakta ve reaksiyon ürünü olarak glukozu oluşturmaktadır. Hidrojen iyonlarının katalize ettiği bu reaksiyonla, glikozidik oksijen köprülerinde kopmalar meydana gelir ve her kopma noktasında selüloza bir molekül su eklenir. Bu şekilde oluşan uçlardan birinin indirgenmesi gerekir. İlimlı bir şekilde hidrolize uğrayan selüloza hidroselüloz denilmektedir.

Heterojen hidrolizde, amorf ve kristal kısımların farklılığı nedeniyle; hidroliz reaktifi kolaylıkla amorf kısımlara nüfuz ederek bu kısımları tamamen uzaklaştırırken, kristal kısımlarda depolimerizasyon meydana gelmemektedir [2].

Hidrolizin başlangıç evresinde selülozun DP'si ve viskozitesi süratle düşer fakat amorf kısımlar hidrolizle uzaklaştırıldığında, DP bir dengeye ulaşır. Odun selülozu %10-12, pamuk %5 çözüldüğünde DP 50-200 düzeyine inmektedir. Geriye kalan mikro kristalitlerin hidrolizi sadece kristalit yüzeyinde olmaktadır [2].

Hidroliz olayında kullanılan asidin cinsi, konsantrasyonu, pH değeri, asitlik değeri, sıcaklık ve ortalama basıncı önem taşır. Bir de bunun yanında hidrolize uğrayan maddenin içinde bulunduğu durum (katı, sıvı, gaz), heterojen hidroliz durumunda fiziksel yapısı ve çekiciliği, konformasyon etkileri, halka yapısı ve süstitüentler önem taşır [3, 4].



Hidrolitik reaksiyon

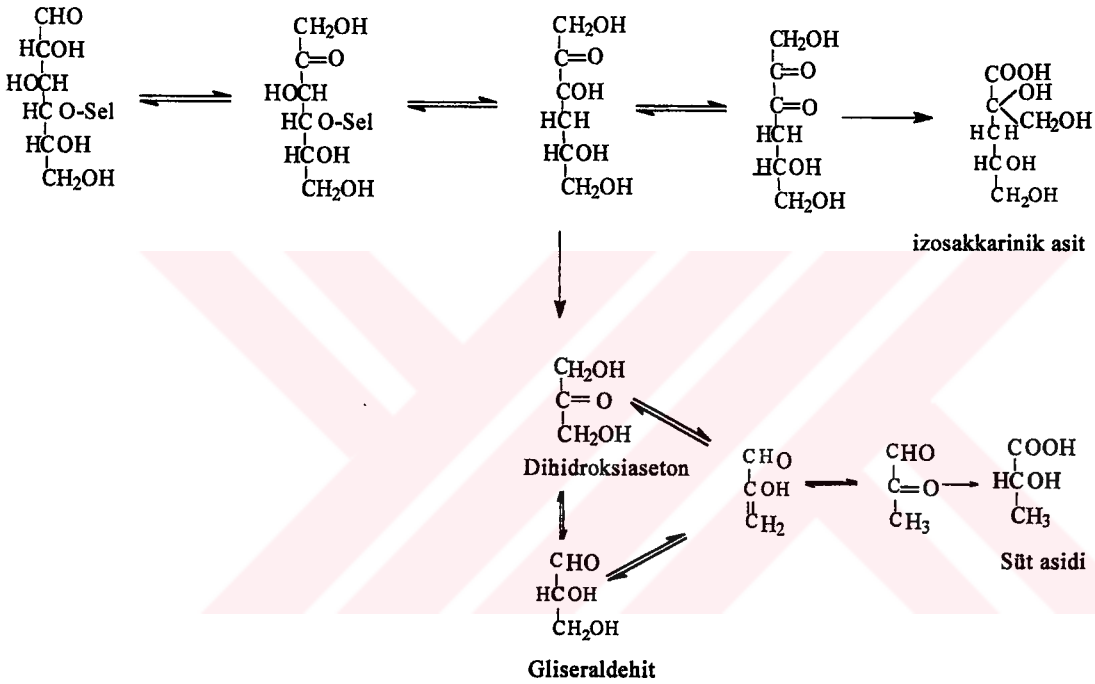
Şekil 10. Asitlerin etkisiyle glikozidik bağların kopması

1.2.1.3.3. Soyulma Reaksiyonu

Alkalilerin etkisiyle özellikle, yüksek sıcaklıkta bazı reaksiyonlar meydana gelmektedir. Bunlardan en önemlileri; degrade olmamış polisakkaritlerin çözünmesi, alkali stabil son gruplar ile son grupların soyulması reaksiyonu, glikozidik bağların ve asetil gruplarının alkalin hidrolizi ve çözülmüş polisakkaritlerin, hidrolize olmuş fragmentlerin ve soyulmuş monosakkaritlerin ayrışımı ve degradasyonudur [2]. Alkalin yöntemlerle kağıt hamuru yapımında; polisakkaritlerin zarar görmesine neden olan reaksiyonlar ve selülozun zincir uzunluğunun azalmasını sağlayan soyulma ve hidrolitik reaksiyonlar ortaya çıkmaktadır [4].

Alkalin koşullarda polisakkaritlerin en belirgin reaksiyonu, indirgen uçtan başlayan soyulma reaksiyonudur. Selülozun soyulma reaksiyonunda uçtaki glikoz birimi alkalin

koşullarda fruktoz tipine izomerize olur. Bu da β -alkoksi eliminasyonu ile koparak ayrılır. Aynı zamanda indirgen bir uç grupta deoksi bir bileşik meydana gelir. Alkalen koşullarda bu deoksi bileşik izomerizasyon yoluyla izosakkarinik aside dönüşür. Fakat önemlice bir kısmı da fragmentasyonla gliseraldehit vermektedir. Gliseraldehitte çeşitli reaksiyonlar sonucu süt asidine dönüşmektedir. Selülozun soyulma reaksiyonunda 45-65 zincir koparak ayrılır [2]. Asit ve alkalilerden başka bir çok etmen selülozda zincir uzunluğunun kısılmasına neden olur. Işık, sıcaklık, mekanik işlem ve enzimlerde selülozun depolimerizasyonunu sağlayabilmektedir.



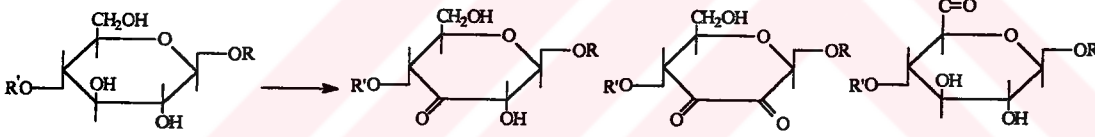
Şekil 11. Selülozun Soyulma Reaksiyonu [6].

1.2.1.3.3.4. Oksidasyon Reaksiyonları

Selülozun oksidasyon reaksiyonu en önemli reaksiyonlardan biridir. Bilimsel ve endüstriyel uygulamalar açısından büyük bir öneme sahiptir. Selülozun oksidasyonu, kağıt hamurunun ağartılmasını büyük ölçüde etkiler. Oksidasyon, reaksiyon sonucunda makromoleküler yapıya yeni fonksiyonel grupların eklenmesiyle meydana gelir. Oksidasyona uğramış selüloz yeni özellikler kazanır. Bu, özellikle gerek bilimsel gerekse pratik açıdan öneme sahiptir. Selüloz içinde non-hidrolik fonksiyonel grupların bulunması

yeni selüloz türevlerinin sentezini mümkün kılar ve bunların özelliklerini geliştirirler. Selüloz oksidantlara karşı hassas bir yapı gösterir. Bunun nedeni; her bir anhidroglukoz ünitesindeki hidroksil gruplarının varlığıdır. Bu grupların özellikleri ve yerleşim biçimleri oksidasyon için elverişli bir durum ortaya koymaktadır [14].

Teknik açıdan önemli olan selülozun oksidasyon reaksiyonları ve oksidasyonun etkisiyle selülozun özelliklerindeki değişimlerdir. Pişirmeden sonra kağıt hamurunda kalan ligninin uzaklaştırılması ve kağıt hamuru özelliklerinin iyileştirilmesi her şeyden önce oksidasyonla gerçekleştirilir. Teknik olarak önemli olan oksitleyiciler hem klor bileşikleri (elementer klor, hipoklorit, klordioksit ve klorit) hem de oksijenli bileşikler (oksijen, ozon, peroksitler: hidrojen ve sodyum peroksit) dir. Bazen pişirme işleminde uç grupları indirgemek için polisülfürler de kullanılmaktadır. Bu durumda alkalin degradasyon da engellenmektedir. Selülozun oksidasyonu radikaller reaksiyon sonucu olmakta ve birinci kademedeki karbonil grupları meydana gelmektedir. Oksidasyon, alkol gruplarını iyonlaştıran alkali ortam tarafından kolaylaştırılır. Şekil 12'de oksijen ve bazı radikallerle selülozun oksidasyonu görülmektedir [2].



Şekil 12. Oksijen ve radikallerle selülozun oksidasyonu

Bu reaksiyon, tercihen sekonder alkol grupları içeren 2-3 numaralı karbon atomları üzerinde olup moleküler oksijenle az, oksijenli su ile daha kolay ve özellikle radikaller tarafından oluşturulur. Teknik olarak oksidatif reaksiyonlar şu şekillerde meydana gelmektedir [14].

1)- C1 karbon atomuna bağlı fonksiyonel grupların oksidasyonu : Reaksiyon, sadece molekül zincirinin uç kısmındaki bağlarda meydana gelir. Bu yüzden; genel oksidatif reaksiyonlar arasında ikincil bir öneme sahiptir. Eğer bu reaksiyon asidik ortamda meydana gelirse daha çok önem kazanmaktadır. C1' deki bu reaksiyonun endüstriyel uygulamalar açısından önemli olduğu bazı bilim adamları tarafından belirtilmiştir.

2)- C2 ve C3 karbon atomlarına bağlı hidroksil gruplarının oksidasyonu ve piranoz halkasının açılması. Burada aldehit gruplarından karboksil grupları meydana gelir.

3)- C2 ve C3 karbon atomlarına bağlı hidroksil gruplarının oksidasyonu ve piranoz halkasının açılması. Sonuçta bir veya iki keton grubu oluşur.

4)- C6 karbon atomuna bağlı hidroksil gruplarının oksidasyonu ve aldehit gruplarının karboksil gruplarına dönüşmesi.

5)- C1 ve C5 karbon atomları arasındaki bağın ortadan kalkarak piranoz halkasının açılması.

6)- C1 karbon atomuna bağlı karboksil formunun oluşması ve C1 ile C2 karbon atomları arasındaki bağın açılması.

7)- Anhidroglukoz üniteleri arasındaki oksijen köprülerine bir oksijen molekülünün eklenmesiyle makromoleküler yapının ayrılması [14].

Bu şekilde selüloz molekül zincirindeki birimlerde çok farklı oksidasyon reaksiyonları meydana gelebilir. Sonuç; hem karbonil hem de karboksil gruplarını taşıyan bir reaksiyon ürünüdür. Genellikle; oksidasyonla birlikte selüloz zincirinde kopmalar meydana gelmektedir. Zincirlerdeki kopmalar, oksidasyonla oluşan grupların ilgili reaksiyon koşullarında stabil olmayışından kaynaklanmaktadır. Oksitlenen selülozlarda; özellikle alkalin koşullarda molekül zincirinin, karbonil gruplarının bulunduğu noktalardan kolaylıkla kopabileceğini söylemek mümkündür. Karbonil gruplarını karboksillere oksitleyerek veya hidroksillere indirgeyerek stabilite artırılabilir. Selüloz oksidasyonunda, alkolik hidroksil gruplarından biri ya da diğeri önce karbonile sonra karboksile oksitlenir [2].

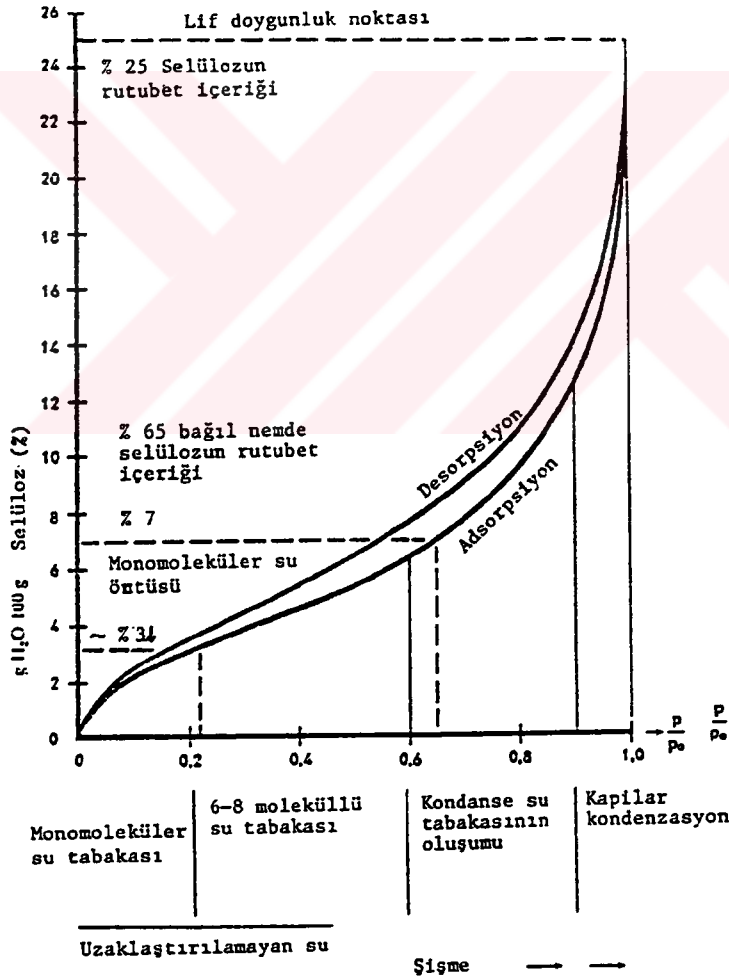
1.2.1.3.3.5. İndirgenme Reaksiyonları

Selüloz araştırmalarında sözü edilebilecek tek indirgen sodyum borhidrür (NaBH_4) dür. Bunun yardımıyla alkalin ortamda, selülozun karbonil grupları hidroksil gruplarına indirgenebilir. Sodyum borhidrür karboksil gruplarını etkileyemez. Sodyum borhidrürün bozunmasının oldukça hızlı olduğu, hafif alkalin koşullarda laktonların da karbonillere indirgendiği savunulmaktadır. Karboniller de sonradan hidroksillere indirgenmektedir. Viskozite ve DP genellikle alkalin çözeltilerde ölçüldüğü ve bu çözeltilerde karbonil içeren molekül zincirleri kolaylıkla depolimerize olduğu için; selülozun gerçek DP değerini belirlemede borhidrür indirgenmesinin önemi çok büyüktür.

1.2.1.3.4. Selülozun Su ile İlişkisi ve Şişme

1.2.1.3.4.1. Su ve Histerez Olayı

Bir polialkol olarak, selülozda suyu kendine bağlama eğilimi vardır. Su molekülleri hidrojen bağları yardımıyla selüloz liflerinin düzensiz (amorfl) kısımlarındaki serbest OH gruplarına bağlanmaktadır. Bu reaksiyon egzotermiktir. Selüloz lifleri bunun sonucu olarak şişmeye başlamakta ve şişmenin derecesi lifin taşıdığı serbest OH gruplarının miktarına bağlı olmaktadır. Diğer bir deyimle selülozun kristal yapısının az olduğu oranda şişme fazla olmaktadır. Şişme lifin enine kesitinde olmaktadır [1, 2].



Şekil 13. Selülozun su buharı sorpsiyonu ve histerez olayı [17].

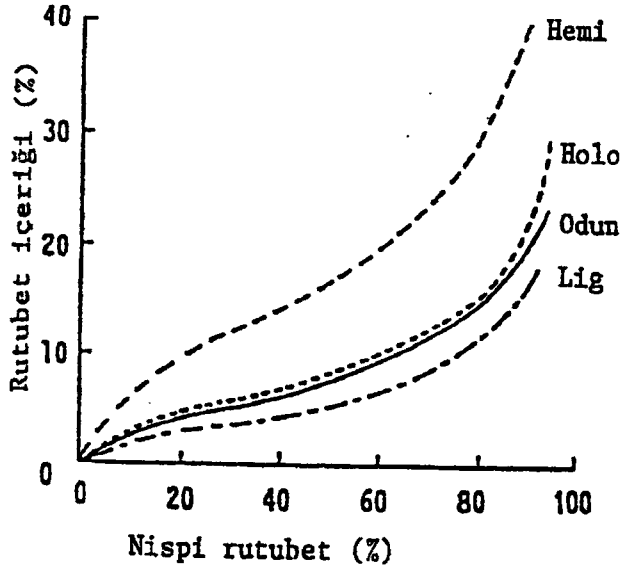
Kuru selülozun su adsorpsiyonunda dört evre vardır. Çevredeki hava nemliliğinin %20'ye yükselmesine kadar selülozun serbest yüzeyi tek moleküllü bir su tabakasıyla örtülüdür. Bu durumda selülozun su tutma miktarı %3 dolayındadır, nispi nemliliğin yükselmesiyle su örtüsü kalınlaşır ve %60 nemlilikte ve 6-8 moleküllü bir tabaka oluşturur. Bundan sonra selülozun şişmesi başlamaktadır.

Kağıt testlerinde genellikle %50 nispi nemlilik kullanılmakta olup bu durumda selülozdaki su miktarı %7-8 olmaktadır. Çevre havanın nispi nemliliği %90'ı geçtiğinde kapılar kondenzasyon başlamaktadır. Kapılar kondenzasyonda, liflerin ince kapılar boşlukları ve farklı tabakalar arasındaki küçük boşluklar kondanse suyla dolmaktadır. Şişmiş selüloz termodegradasyona (sıcaklık ile çözünme) daha fazla duyarlıdır [2, 7].

Burada ayrıca; sorpsiyon, adsorpsiyon, desorpsiyonun anlamlarını vermek uygun olacaktır. Buna göre; Adsorpsiyon; bir gaz veya su buharının ince toz, poroz materyal veya bir jel madde tarafından tutulması olayıdır. Desorpsiyon; absorbe edilen maddenin absorbe edilenden ayrılması hali olup adsorpsiyonun tersini açıklamak için kullanılmaktadır [18]. Sorpsiyon ise adsorpsiyon ve desorpsiyon olaylarının her ikisini de içine alan bir terim olup, ıslak liflerin kurutulması sırasında kapılar boşluklarda olan ve şişmeyi sağlayan su kolaylıkla buharlaşır [19]. Geri kalan su molekülleri selüloza çok sıkı bağlanmış durumdadır. Özellikle sonuncu monomoleküller su tabakasının uzaklaştırılması için ekstrem kurutma koşulları gereklidir.

Bir ağaç türünden alınan odun numunelerine ait adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri çizildiği zaman bu iki eğrinin birbiri üzerinde bulunmadığı görülmüştür. Desorpsiyon halindeki denge rutubet eğrisi adsorpsiyon halindeki denge rutubeti eğrisinin üstünde bulunmaktadır. Buna göre desorpsiyon ve adsorpsiyon higroskopik denge farkına histerez denir [17, 20, 21].

Selülozun, hemiselülozun ve ligninin su sorpsiyon miktarları farklıdır. Şekil 14'te görüldüğü üzere hemiselüloz selülozdan, selülozda ligninden daha su alıcı yani higroskopiktir. Buradan selüloz ve hemiselülozun odunsu hücrelerde şişme olayından esas sorumlu olan bileşenler oldukları ortaya çıkmıştır [22].



Şekil 14. Odun hemiselülozu (HEMI), holoselülozu (HOLO), klason lignini (LIG) ve oduna ait sorpsiyon izotermi [23].

1.2.1.3.4.2. Lif Yapısı ve Suyun Lif Yapısı Üzerine Etkileri

Lifler ve onların orjinal yapıları hamur ve kağıt yapım prosesi için oldukça önemlidir. Lifler kağıdın yapısal elementlerinin başlıcalarından biridir. Bu yüzden onların özelliklerini belirlemek bir anlamda kağıtların özelliklerini belirlemek demektir. Lifler arasındaki bağlanma da çok önemlidir. Lif- bağ yapısı oldukça orjinal bir yapıya sahip olup bağlar olmaksızın lif ağı olmaz. Bu yüzden lif-bağ-su sistemi birbiriyle oldukça ilişkilidir. Ayrıca şişmeye sebep olan gücün lif-su sisteminin osmotik basıncından ileri geldiği düşünülmektedir [24, 25].

Selüloz ve su arasında bir etkileşim söz konusudur ve bu etkileşim tek yönlü değildir. Yani sadece suyun özellikleri ve yapısından değil aynı zamanda da selülozun özellikleri ve kompleks yapısından kaynaklanmaktadır [11].

Su, selülozun lif yapısında kolloidal su, kılcal su veya adsorbe edilmiş su halinde bulunabilir. Selülozun yapısında bulunan suyun bu çeşitli şekilleri aşağıda ele alınmıştır [12].

Kollaidal veya bağı su; selüloz kristallerinin yüzeyinde adsorpsiyonla tutulan sudur. Suyun %3 ile %4'e kadar olan kısmı bu şekilde tutulmaktadır. Kolloidal su lifin şişmesine sebep olduğu gibi fiziksel özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Suyun emme prosesinin başlangıcında liflerin bir kasılma yaptığı görülür. Bu kasılma selüloz ile su arasındaki kuvvetli çekimin bir kanıtıdır. Bu durum su molekülleri ile selülozun hidroksil grupları arasında hidrojen bağlarının oluşumu ile açıklanabilir. Şişme, suyun adsorpsiyonunu hemen izleyerek kristaller arasında daha çok suyun girebileceği yeni alanlar açmakta ve lif açma hacmi şişme süreci esnasında artmaktadır [12, 26].

Kılcal su; lifin dar kılcal borularda mevcut olan kollaidal suya ek olan sudur. Bu su adsorbe edilmiş olmayıp sadece gözenekleri doldurur. Kılcal su lifin şişmesine veya fiziksel özelliklerine daha az etki yapması yönünden kollaidal sudan ayrılır.

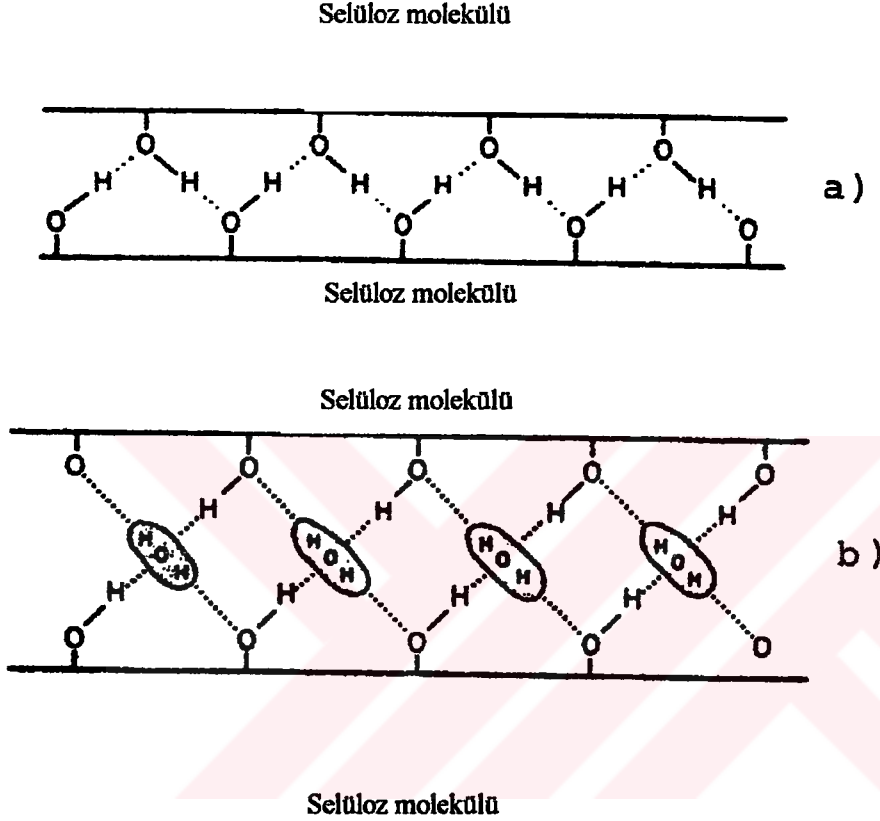
Adsorbe edilen su; selüloz lifleri doymuş su buharından alabildikleri nemi aldıktan sonra, sıvı halde su ile temas ettirildikleri takdirde; lif ağırlığının % 200 ile % 300'ü oranında büyük bir miktar suyu yine adsorbe ederler. Bu şekilde emilen su bazen absorbe edilmiş su olarak adlandırılır. Bu su, lümeni ve lifin gözle görülebilen kaba gözeneklerini doldurur ve buralarda serbest su kalır. Bu şekilde absorbe edilmiş su, lifin molekül sel gözeneklerini doldurmak için yeterli suyun dışındaki fazla su bölümünü oluşturmaktadır.

Lifin gözenekleri dolduğu zaman, su emiş tarzında ani bir değişme olmakta ve bu noktadan itibaren ilave su; bir şişme veya lif özelliklerinde önemli bir değişme olmaksızın basit bir emme ile alınmaktadır. Bu olayın meydana geldiği nokta lif doyma (doygunluk) noktasıdır [10].

1.2.1.3.4.3. Şişme ve Selüloz ile İlişkisi

Şişme liflerin su veya kimyasal maddelerle temas etmesi sonucunda görülen ve kağıt üretimi için son derece önemli olan fizikokimyasal bir olaydır. Su molekülleri, lif içindeki boşluklara nüfuz ederek polar bir çözücü gibi hidrojen bağlarını açmakta ve lifleri şişme için uygun hale getirmektedir. Yine şişme esnasında selüloz molekülleri arasındaki hidrojen bağları kırılmakta ve su molekülleri hidrojen bağları arasına yerleşmektedir.

Su molekülleri hidrojen bağları yardımıyla selüloz liflerinin amorf kısımlarında bulunan serbest OH⁻ gruplarına bağlanmakta ve de selüloz lifleri bu olayın sonucu olarak şişmeye başlamakta; şişmenin derecesi ise lifin taşıdığı serbest hidroksil gruplarına bağlı olmaktadır [25, 27].



Şekil 15. a) İki komşu molekül arasındaki hidrojen bağları
b) Suyun moleküller arasında girişi ve şişmiş selüloz yapısı [27].

Hücre çeperi içerisindeki suyun miktarı, yani lifin şişme derecesi hamur özellikleri açısından çok önemli ve gereklidir. Şişme; kağıt üretim prosesinde katkı maddelerinin adsorpsiyonu da dahil olmak üzere tüm safhaları etkilemektedir. Şişme;

1. Islak sonda ve pres kısmında suyun uzaklaştırılmasında yardımcı bir rol oynamaktadır.

2. Kurutma kısmında etkilidir.

3.Bağ yapısını ve lif ağını sağlamlaştırmaktadır [28].

Selüloz bir jeldir ve bu hali ile gazları, sıvıları ve katıları adsorbe eder. Selülozun yüksek bir molekül sel kohezyon yeteneği vardır. Ancak nüfuz edici maddelerin polarlığı normal olarak yüksek ise liflerde şişme görölmektedir. İki tip şişme vardır. Bunlar şişirici maddelerin kristalitlere veya sadece kristaller arası bölgelere sızmasına bağlı olarak kristalitlerin ve kristaller arası bölgelerin şişmesidir. İçinde amorf maddeleri en yüksek oranda bulunan selüloz, su daha çok amorf bölgelere girdiği için, en fazla şişmektedir. Su kristal bölgelere de girebilir fakat bu alanlardaki boşluklara etki yapmaz [26].

Liflerin şişme karakteristikleri, su ve farklı organik sıvılara maruz kalan liflerin çapındaki değişimlerin ölçülmesiyle belirlenir. Selüloz liflerinin bir özelliği, genişliğine şişmenin uzunluğuna şişmeden daha fazla olmasıdır. Hatta çalışmalar sonucunda uzunluğuna yöndeki şişmenin enine yöndeki şişmeyle kıyaslandığında ihmal edilebileceği bulunmuştur [10, 29].

Liflerin şişmesinin iki önemli ölçüm tekniği lif doygunluk noktasının ve su retansiyon değerinin belirlenmesidir. WRV (su retansiyon değeri) basit ve hızlı olduğu için en çok tercih edilen yöntemdir. Bu yöntemin esası bir hamur örneğindeki lifler arasındaki suyu uzaklaştırmak için kontrollü koşullar altında santrifüjleme yapmak ve böylece hücre çeperinde kalan suyu ve lifler arasında kalan suyu belirlemektir. Suyun belli bir miktarı daima lifler arasında kalmaktadır [15, 30].

1.2.1.3.4.3.1. Şişmeyi Etkileyen Faktörler

Selülozun şişmesini etkileyen bir çok faktör vardır. Şişmenin derecesi; kristalen olan ve kristalen olmayan bölgelerin oranına, çözücünün cinsine ve konsantrasyonuna bağlıdır. Şişme kristalen bölge içinde farklı, amorf bölge içinde farklıdır. Çünkü şişmeye neden olan reaktifler amorf bölgeye direkt temas ederken kristalen bölgeye penetre olmaktadır [4, 10].

Lignin de şişmeyi etkileyen faktörlerden birisidir. Lignin yüksek çapraz bağlı su da erimeyen ve selüloz lameline direkt olarak bağlı olan ve böylece lif şişmesini sınırlandıran bir polimerdir. Ligninin hamurdan uzaklaştırılması şişmeyi artırmaktadır. Ligninin uzaklaştırılması sonucu güçlü moleküler bağlar kopacağından şişme kolaylaşacaktır [10]. Yüksek lignin oranı lifleri katı kılarak, bağ oluşturma yeteneğini azaltmakta ve böylece şişmeyi engelleyerek liflerin kağıt yapma yeteneğini olumsuz yönde etkilemektedir. Doğal lignin hidrofobik karakterde olduğundan ve hemiselülozlarla bağ oluşturduğundan suyun lifler arasına nüfuzunu engellemektedir [6, 10].

Salmen, ligninin oda sıcaklığında rijit bir yapıda bulunduğunu, hemiselülozların ise şişme için daha uygun yapıda olduğunu ve şişmenin artması için özellikle hamurdan ligninin uzaklaştırılması ya da yumuşatılması gerektiğini belirtmiştir. Eğer lignin yumuşarsa; lif hücrelerindeki hemiselülozlar, çözülmüş karboksil grupları arasındaki elektrostatik itme kuvveti altında şişebilmektedir [30].

Selüloz filamentleri arasında bulunan ve son derece hidrofil karakterde olan hemiselülozlar liflerin su çekmesini dolayısıyla da liflerin plastikleşmesini sağlamak ve şişmeyi etkilemektedir [30].

Sıcaklık değişimleri de şişmeyi etkilemektedir. Şişme olayı ekzotermiktir ve şişme düşük ısılarda daha fazla olmaktadır. Selülozik liflerin yüksek sıcaklığa kadar ısıtılmaları dehidratlanmaya uğramalarına, dolayısıyla da liflerin su alma yeteneklerinin azalarak büzülmelerine ve daha gevrek olmalarına neden olmaktadır [31, 32]. Ayrıca; selülozda maksimum şişme; selülozun yapısına, kullanılan kimyasal madde cinsine, konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak farklılıklar göstermektedir [32].

1.2.1.3.4.3.2. Kimyasal Maddelerin, Elektrolitlerin ve Diğer Çevresel ve Kimyasal Faktörlerin Şişme Üzerindeki Etkileri

Selüloz ile alkali çözeltiler arasındaki herhangi bir reaksiyonda en önemli faktörlerden birisi selülozik materyalin şişmesi ve sonuçta da selülozun fiziksel yapısının değişmesidir.

Bir alkali çözelti ile reaksiyona giren liflerde önemli fiziksel değişimler gerçekleşir. Bunlar uzunlukta ve çapta görülen değişimlerdir [14].

Alkali çözeltilerde selülozun şişmesi yalnızca teorik anlamda değil teknik anlamda da çok önemlidir. Özellikle viskoz suni ipeğin üretiminde; selülozun şişmesinin bir sonucu olarak merserizasyon sırasında liflerden düşük moleküler fraksiyonların uzaklaştırılması kolaylaşmaktadır. Şişme olayı ayrıca selülozun diğer reaksiyonları için de büyük önem taşımaktadır [2, 14].

Şişme olayı gerçekleştirme de çoğunlukla sodyum hidroksit çözeltileri kullanılmaktadır. NaOH çözeltisinin konsantrasyonu artırıldıkça şişme artar. Sıcaklığa da bağlı olarak maksimum şişme 25 °C de ve %8.5-12 NaOH konsantrasyonunda meydana gelmektedir [2].

Literatür çalışmalarında polar olmayan sıvılardan karbon tetraklorürün yalnızca bir dereceye kadar selüloz liflerinin içine penetre olduğu ve bu durumda görülen şişmenin önemsiz olduğu bulunmuştur. Daha polar sıvıların; örneğin etil alkol, kloroform, benzaldehit, anilin, klorobenzen ve bromobenzenin daha iyi bir penetrasyonla selüloz liflerinde daha güçlü ancak sınırlı bir şişme sağladığı bulunmuştur. Aseton ve düşük yağ asitlerinin çeşitli esterleri de selüloz lifleri içerisine bir dereceye kadar penetre olmakta ve güçlü bir şişme sağlamaktadır [33, 34].

Selüloz; tuzlarda ve asitlerde de şişme göstermektedir. Tuzlardaki şişme miktarı iyonların hidrasyonuna bağlı olup selülozu çözen tuzlar, iyonları veya molekülleri yüksek derecede hidratlaşan tuzlardır (çinko klorür ve kalsiyum tiosiyanat gibi). Selüloz ve kağıt yapımında kullanılan tuz, asit ve baz çözeltilerinin çoğu selülozun belirli bir biçimde şişmesini sağlayacak konsantrasyonda değildir. Ancak tekstil endüstrileri için bu maddeler konsantrasyonları artırılarak kuvvetli şişiriciler olarak kullanılmaktadır [34].

Eğer, selüloz saf su yerine elektrolitlerle nemlendirilirse şişmede artış görülür. Çünkü, selülozun hidroksilleri hidratlanmış iyonları absorplamaktadır. Bu iyonlar su moleküllerinden daha hacimlidir. Elektrolitin katyonu ne kadar fazla, anyonu da ne kadar az hidratlanırsa şişme de o ölçüde olmaktadır. Selülozla katılma bileşikleri meydana getirmeye

aşırı eğilimli olan bileşikler, örneğin kuvvetli asitler, bazlar ve belirli tuzlar ($ZnCl_2$, $LiCl$, $LiSCN$, $Ca(SCN)_2$ gibi) selülozun kristal kısımlarındaki hidrojen bağları ağlarını dağıtabilir. Bunun sonucu polar şişme; intrakristalin (kristal içi) bir eğilim göstermekte ve kristalitlerde de şişme meydana gelmektedir [2].

Intrakristalin şişme de sınırlı veya sınırsız olabilir. Sınırlı şişmeye örnek olarak konsantre NaOH çözeltisinin etkisini gösterebiliriz. Hidratlanmış NaOH iyonları selülozun kristal kısmına nüfuz etmekle birlikte selüloz molekül zincirlerini moleküller arası çekme kuvvetlerinin etkisiz kalabileceği ölçüde birbirinden uzaklaştıramamaktadır.

Doğal ve rejenere liflerdeki şişme hem suyun hem de alkalinin etkisiyle %9 NaOH konsantrasyonuna kadar azdır. Şişme ve suyun absorplanması bu sınırın ötesinde ani bir artış göstermekte ve %12-13 NaOH konsantrasyonunda maksimuma ulaşmaktadır [2].

Scallan, Lindström ve arkadaşları şişme ve hamurdaki asidik grupların miktarı arasında güçlü korelasyon bulunduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca Lindström ve Kolman ağartılmış Kraft hamurunun, dövme ve safiha oluşumu sırasında elektrolit konsantrasyonu ve pH'dan fazlaca etkilenmediğini, ancak; ağartılmamış hamurların çevresel etmenlerden etkilendiğini bulmuşlardır [33, 35, 36].

Şişmenin derecesi iyonize asit gruplarının (karboksil, sülfonat ve fenolik grupların) sayısının artması ile artarken, artan elektrolit konsantrasyonu ile azalmaktadır [19]. Lindström, Carlsson, Scallan, selülozun asidik gruplarının şişmeyi etkilediğini ve bunu belirlemek için en yaygın yöntemin karboksimetilasyon olduğunu belirtmişlerdir. Bu amaçla yapılan çalışmalar sonucunda; karboksimetilasyonla selüloz liflerinin şişmesinin olumlu etkilendiği, H formundaki asidik grupların oranının ise şişme derecesinde önemli ama belirleyici olmayan bir rol oynadığı tespit edilmiştir [33, 36].

Katyonlar da selüloz lif ağının direnç özelliklerinde baskın bir etkiye sahiptir ve liflerin şişmesini etkilemektedir. Bu etki asidik grupların şişme etkileriyle de yakından ilişkilidir. Çünkü, hamurda var olan iyonize gruplar, karboksilik asitlerin başlıca tuzlarıdır [33, 35].

1.2.1.3.5. Dövmenin Hamur Lifleri Üzerine Etkisi ve Şişme ile İlişkisi

1.2.1.3.5.1. Dövme ve Dövmenin Lif Özellikleri Üzerine Etkisi

Liflere istenilen özellikleri kazandırmak için sulu ortamda mekanik bir etki kullanmak gerekmektedir. Bu mekanik etki dövme işlemidir ve bu işlem büyük ölçüde enerji tüketmektedir. Dövmede tüketilen enerjinin çoğu selüloz kristalitleri arasındaki doğal iç bağları koparmaya, lif yarılmasına, şişmeye ve saçaklanmaya harcanmaktadır[31].

Selüloz liflerinin dövülmesi sonucunda; lifler mekanik bir degradasyona uğramakta ve lif yüzeyinde belirli bir değişiklik meydana gelmektedir. Yeni yüzeyler; iç ve dış fibrilasyonun bir sonucu olarak ortaya çıkmakta, lifler kesilmekte veya parçalara bölünmekte; lif parçaları ve fibriller lif yüzeyinden açığa çıkmaktadır. Bu durum ise lif uzunluk dağılımını ve ince maddelerin miktarını etkilemektedir [37, 38].

Dövme sonucunda birincil ve ikincil etkiler ortaya çıkmaktadır. Dövülmemiş bir liften dövülmüş bir lifi ayırt etmedeki en büyük belirleyici etken dövme sonucunda ortaya çıkan birincil etkilerdir. İkincil etkiler ise birincil etkilerin dışında kalan tüm etkileri içine alan etkiler olarak özetlenebilmektedir [37]. Birincil etkiler aşağıdaki alt gruplara ayrılabilir.

1. Dış Fibrillenme: Liflerin primer tabakasının ayrılması ve sekonder çeperdeki liflerin açığa çıkmasına 'dış fibrilasyon' denmektedir. Dış fibrilasyon sonucunda lifler yontulmuş bir hal almakta ve daha da önemlisi kurutma sırasında bağ oluşturma yeteneğini arttıracak yeni yüzeyler açığa çıkmaktadır [37].

2. İç Fibrillenme: İç fibrilasyonda; lifler arasında ki bağlar ortadan kaldırılmakta ve yeni bir yapı oluşumu gerçekleştirilmektedir. Liflerin iç yapısı değişmekte ve liflerin şişmesi sonucunda da su absorplanmasında bir artış ortaya çıkmaktadır. Yeniden yapılanma sonucunda lifler daha esnek bir hal almaktadır [37].

3. Kesilme: Dövmücülerdeki hareketler sırasında liflerin kesilmesinin bir sonucu olarak lif uzunluğunda bir azalma meydana gelmektedir [37].

4. İnce Maddelerin Oluşumu: Belli başlı lif kısımları ve lifler, fibrillerden koparak açığa çıkmakta ve lif süspansiyonu içinde yer almaktadır. Bu ince maddelere kırıntı adı verilmekte ve açığa çıkan selüloz liflerinden oluşmaktadır. Orta tabaka ile primer çeperden açığa çıkan lignince zengin ince materyaller kağıdın direnç özelliklerini olumsuz etkilemektedirler [37, 38].

5.Yapısal Değişiklikler: Yeniden düzenleme, mikro sıkışma ve lif kıvrılması; bunlar dövücü ortamın mekanik etkileri aracılığı ile liflerde oluşan değişikliklerdir. Aynı zamanda kurumuş, deforme olmuş liflerde gerilmeler ortaya çıkmaktadır. Liflerin dövülmesi sırasında lif ağı genişlemekte ve lifler doğrusallaşmaktadır [37].

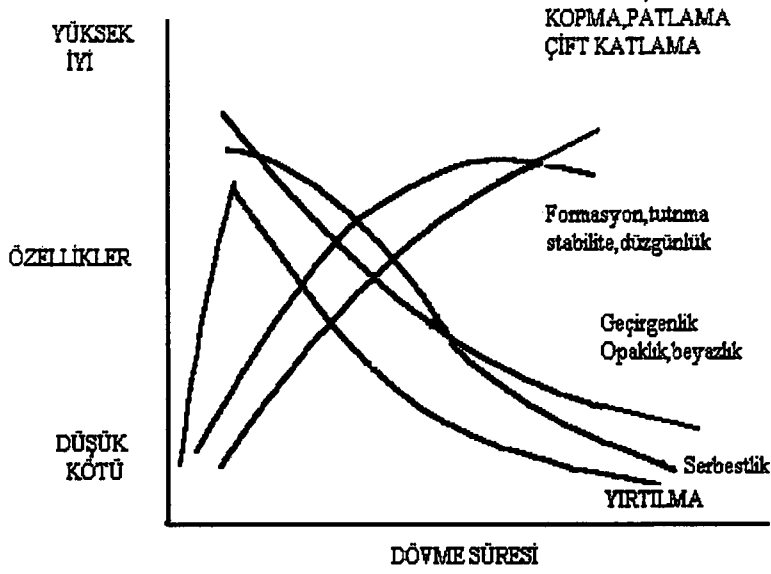
6. Kimyasal Bileşenlerin Açığa Çıkması:Bu durum çoğunlukla liflerin tipine ve kimyasal madde ortamına bağlı olarak gerçekleşmektedir [37].

1.2.1.3.5.2. Dövmenin Kağıt Özellikleri Üzerine Etkisi

Kağıt hamurunun verdiği kağıdın kalitesini etkileyen en önemli faktör dövmedir. Dövmenin; kağıdın nihai özelliklerine etkisi fazladır. Genel olarak dövme ile bazı özellikler iyi yönde etkilenirken bazıları da kötü yönde etkilenmektedir. Bu yüzden amaç iyileşen özellikleri en yükseğe çıkarmaya çalışmak, olumsuz etkilenen özelliklerdeki gerilemeyi ise en alt seviyede tutmaya çalışmaktır. Bu ise; dövme koşullarının ayarlanması ile sağlanabilir. Dövme koşulları değiştirilerek aynı hamurdan tamamen farklı özelliklere sahip iki çeşit kağıt yapmak mümkündür.

Dövülmemiş hamurdan yapılmış bir kağıdın yüzeyi daha kaba , kalınlığı daha fazla ve sağlamlığı daha düşüktür. Oysa, dövülmüş hamurdan yapılan kağıt sağlam, daha yoğun ve ince sert, birçok kullanma amacı için daha uygundur.

Şekil 16' dan görüleceği üzere, dövme süresi arttıkça kopma,patlama ve çift katlama dirençleri artmakta, yırtılma direnci dövmenin hemen başlangıcında yükselmekte ve daha sonra düşmektedir. Serbestlik derecesi dövme arttıkça düşmekte buna karşılık opaklık, parlaklık, geçirgenlik ve hacimlilik dövme derecesi arttıkça azalmaktadır [24, 31].



Şekil 16. Dövmenin kağıt özellikleri üzerine etkisi [31].

1.2.1.3.5.3. Dövmenin Şişme ile İlişkisi

Dövme sırasında oluşan en önemli değişiklikler liflerin şişmesi ile yakından ilgilidir. Lifin esnekliği ve rijiditesi; şişme ile yakından ilişkili olup kuru lifler gevrektiler. Esnekliğin artması aşırı lif kırılmasını önlemektedir. Eğer lifler şişmeden dövme yapılacak olursa kırılma çok fazla olmaktadır. Bu durumda yaş safihanın sağlamlığı azalmakta ve kopmalar olabilmekte ve kağıt yapımı zorlaşmaktadır. Esnekliğin artması ile saçaklanma artmakta dolayısıyla da H_2 bağları oluşturma şansı ve kağıdın nihai sağlamlığı yükselmektedir. Onun için lifler yeterli süre ıslanmaya bırakılmalıdır.

Ayrıca , dövme işlemi ile liflerin su tutma kapasitesi de artmaktadır. Buna göre dövme işlemi sonrasında elde edilen su tutma kapasitesi değerleri dövme işlemi öncesinde elde edilen su tutma kapasitesi değerlerine göre çok daha fazla olmaktadır [31].

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Materyal

Bu çalışmada kullanılan hammadde ve kimyasal maddeler aşağıda açıklanmıştır.

2.1.1. Hammadde Seçimi

Çalışmada hammadde olarak Giresun Seka Müessesinden temin edilen ağartılmış sülfat selülozu kullanılmıştır. Giresun Seka Müessesini tarafından Seka Dalaman' dan alınan ağartılmış sülfat selülozu, iğne yapraklı ağaçtan elde edilmiş olup dövülmemiş hamurlardan (13 °SR) üretilen kağıtların gramajı 61 gr/m², kopma uzunluğu 2.623 km, yırtılma indisi 11.75 mNm²/g, patlama indisi 1.26 kPa.m²/g, parlaklığı ise %71.6 olarak belirlenmiştir.

2.1.2. Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler olan NaOH ve etil alkol ise sırasıyla açıklanmıştır.

2.1.2.1. NaOH

Sodyum suyla tepkimeye girdiğinde sodyum iyonu hidroksil (OH⁻) kökü ile birleşerek sodyum hidroksiti oluşturur. Sodyum hidroksit korozyona uğraticı, beyaz kristalli bir katıdır ve nemi kolaylıkla soğurarak sıvı hale geçer.

Genellikle sud kostik adıyla tanınan sodyum hidroksit sanayide çok yaygın olarak kullanılan bir alkali maddedir ve özellikle kumaş üretiminde, petrol arıtma işlemlerinde, sabun yapımında, kağıt yapımında, kauçuğun geri kazanılmasında ve çeşitli maddelerin üretiminde kullanılmaktadır [39].

2.1.2.2. Etil Alkol

C_2H_5OH kimyasal formülüyle ifade edilen etil alkol kısaca etanol olarak da bilinir. Alkoller adıyla anılan organik bileşikler sınıfının en önemli üyesidir.

Etil alkol üretiminde karbonhidratların mayalanması, etilenin hidratlanması ve asetaldehitin (genellikle asetilenin hidratlanması ile hazırlanır) indirgenmesi gibi 3 temel yöntem uygulanır. Bir çok ülkede üretimin temeli olan mayalanma yönteminde en çok kullanılan hammaddeler melas ve mısırdır.

Mayalanma ya da bileşim yoluyla elde edilen etil alkol seyreltik sulu çözelti halindedir ve ayrımsal damıtma ile yoğunlaştırılması gerekir. Basit damıtma, en iyi koşullarda %95.6 oranında etil alkol içeren bir karışım verir. Bu karışımdan suyun giderilmesi ile %100'lük mutlak alkol elde edilir. Mutlak alkol ya da saf etanol kolayca alevlenen (kaynama noktası $75.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ derece), renksiz, hoş bir eter kokusunda ve yakıcı tatta olan bir sıvıdır [40].

2.1.3. Deneysel Çalışma Planı

Bu çalışmada ilk olarak, tabaka halinde bulunan ağartılmış sülfat selülozunun rutubeti, TAPPI standartlarına uygun şekilde belirlenmiştir. Daha sonra ise bu selüloz tabakası küçük parçalara bölünerek, tartılmış ve 320 gr tam kuru hamur alınarak Valley tipi hollandere konulmuştur. Hamur konsantrasyonu %1,56 olacak şekilde de üzerine su ilavesi yapılmıştır.

Daha sonra, ağartılmış selüloz liflerini bireysel hale getirmek için lif açma işlemi uygulanmıştır. Lif açma işleminin ardından, selüloz liflerinin şişmesi ve buna bağlı olarakta hamurun daha kolay dövülmesi amacıyla ortama farklı konsantrasyonlarda NaOH ve etil alkol ilave edilmiştir. Tablo 3' te görüldüğü üzere; hamura ayrı ayrı tam kuru hamur ağırlığına oranla %1, %3 ve %5 konsantrasyonlarda NaOH ile yine aynı konsantrasyonlarda etil alkol ilave edilmiştir. Kullanılan kimyasal maddenin lif yapısına nüfuz edebilmesi için geçen süre muamele süresi olup denemelerde 5, 10 ve 15 dakika olmak üzere üç farklı süre seçilmiştir.

Tablo 2. Deneysel çalışma sırasında uygulanan kimyasal madde türü, konsantrasyon ve süre

Kimyasal Madde Türü	Konsantrasyon (%)	Süre (dk)
NaOH	1	5
		10
		15
	3	5
		10
		15
	5	5
		10
		15
Etil Alkol	1	5
		10
		15
	3	5
		10
		15
	5	5
		10
		15
Kontrol		15

Muamele sürelerinin herbirinin sonunda hollanderden hamur alınmış ve liflerin morfolojik özellikleri, su tutma kapasiteleri (WRV) ile yine bu hamurlardan elde edilen kağıtların fiziksel ve optik özellikleri belirlenmiştir.

Bu işlemlerden sonra ise hollanderde kalan hamura dövme işlemi uygulanmıştır. Tüm hamur gruplarında dövme süresini sabit alabilmek amacıyla, kimyasal madde ilavesi yapılmamış sülfat hamuru, standartlarda belirtilen 50 °SR'e kadar dövülmüş ve bu esnada geçen süre tespit edilmiştir. Kontrol grubu (kimyasal madde ilavesi yapılmamış) için tespit edilen bu süre 45 dakika olup kimyasal madde ilavesi yapılmış hamurlarda bu süreyi esas almak koşuluyla dövme işlemine tabi tutulmuştur. Dövme işleminden sonra hamurların °SR değeri, liflerinin morfolojik özellikleri, su tutma kapasitesi (WRV) değerleri ile yine bu hamurlardan elde edilen kağıtların fiziksel ve optik özellikleri belirlenmiştir. Belirlenen bu özelliklerinin yanı sıra hamurların dövme işlemi sırasında harcadıkları enerji tüketim miktarları da tespit edilmiştir.

2.2. Metot

2.2.1. Lif Boyutlarının Belirlenmesi

Deneysel işlemlerde belirtildiği üzere; hollanderdeki hamurdan dövme öncesi ve dövme sonrası lifler alınarak geçici preparatlar hazırlanmıştır.

Geçici olarak hazırlanan bu preparatlar, Projektina markalı vizopan büroklen mikroskopta lif genişliği \times 255, lif çeper kalınlığı \times 255 ve lümen çapı \times 255 büyütmeyle ölçülmüştür. Lif genişliği, çeper kalınlığı ve lümen çapı bireysel haldeki liflerin tam orta kısmından bir cetvel yardımıyla ölçülmüştür.

2.2.2. WRV' nin Belirlenmesi

WRV (Water Retention Value) yöntemi; su tutma kapasitesinin belirlenmesi için kullanılan yöntemlerin en çok tercih edilenidir. Bu yöntem; kullanılan diğer yöntemlere göre daha basit ve hızlıdır. Yöntemin esasında; su tutma kapasitesinin belirlenmesi için santrifüleme işlemi yapılmaktadır. Hamur belirli koşullarda liflendirildikten sonra tüpler içinde santrifüjenmektedir. Santrifüleme işlemi lifler arasında tutulan suyu uzaklaştırmak için uygulanmaktadır [15, 41]. Bu işlem, liflerin hidratlanma durumunu göstermekte olup, şişme indisi liflerin plastikliği ile yakından ilgili olmakta ve kısmen, liflerin bağ oluşturma yeteneğini göstermektedir [31].

WRV değerini belirlemek için hollandere tam kuru hamur ağırlığına oranla %1, %3 ve %5 konsantrasyonlarda NaOH ile %1, %3 ve %5 konsantrasyonlarda etil alkol ayrı ayrı ilave edilmiş ve 5, 10 ve 15 dakika olmak üzere üç farklı muamele süresinin geçmesi beklenmiştir. Bu sürelerin sonunda, kimyasal madde ilavesi yapılan hamurlar ile kimyasal madde ilavesi yapılmayan (kontrol grubu) hamurlardan dövme öncesi ve sonrası olmak üzere yaklaşık 0,2 gram hamur alınarak santrifüj tüplerine konulmuş ve santrifüjde 3000 devir/dakika ve 15 dakika süreyle santrifüjenmiştir. Daha sonra ise santrifüjlenen örnekler alınıp tartılmış ve WRV değerleri Formül 1'e göre hesaplanmıştır.

$$WRV = [(Santirüfijden çıkıştaki ağırlık-Kuru ağırlık)/Kuru ağırlık] x 100 \quad (1)$$

2.2.3. Test Kağıtlarının Elde Edilmesi

Farklı konsantrasyonlarda ve sürelerde NaOH ve etil alkol ile muamele görmüş hamurlardan dövme öncesi ve sonrası olmak üzere, Frank Rapid Köthen laboratuvar test kağıdı makinesinde 10'ar adet test kağıdı yapılmıştır. Ayrıca, NaOH ve etil alkol ilave edilmiş hamurlardan elde edilen bu kağıtlarla kıyaslama yapabilmek amacıyla kimyasal madde ilave edilmemiş hamurlardan da (kontrol grubu) kağıtlar yapılmıştır.

2.2.3.1. Test Kağıtlarına Uygulanan Fiziksel ve Optik Testler

Üretilen test kağıtları TAPPI T 402 OM-88 standardına göre; sıcaklığı 23 ± 3 °C bağıl nemi $\% 50 \pm 3$ olarak ayarlı klima odasında bekletilmiş ve daha sonra bu kağıtların fiziksel ve optik özelliklerine ait testler yapılmıştır. Bu testlerde elde edilen sonuçlar aşağıdaki formüllerle belirlenmiştir.

-TAPPI T 410 OM-93 standardına göre gramajı (m^2 ağırlığı)

-TAPPI T 452 OM-91 standardına göre parlaklığı (Elrepho)

-TAPPI T 404 OM-92 standardına göre; kopma kuvveti ve kopma uzunluğu km cinsinden aşağıdaki formül 2 ve 3'e göre hesaplanmıştır.

$$\text{Kopma kuvveti (g)} = \text{Kopma ağırlığı (kg)} \times 1000 \quad (2)$$

$$\text{Kopma uzunluğu (km)} = [(\text{Kopma kuvveti} / (\text{şerit genişliği, m} \times \text{gramaj, g/m}^2))] \times 0,001 \quad (3)$$

-TAPPI T 403 OM-91 standardına göre patlama indisi aşağıdaki formüle göre kPa m^2/g cinsinden belirlenmiştir.

$$\text{Patlama kuvveti (kPa)} = \text{Okunan değer (kgf/cm}^2) \times 98,06 \quad (4)$$

$$\text{Patlama indisi (kPa m}^2\text{/g)} = \text{Patlama kuvveti(kpa)} / \text{Gramaj(g/m}^2\text{)} \quad (5)$$

-TAPPI T 414 OM-88 standardına göre yırtılma indisi ise aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır.

$$\text{Yırtılma direnci (mN)} = [(\text{Okunan Değer} \times 3 / \text{Örnek Adedi}) \times 9,8] \quad (6)$$

$$\text{Yırtılma İndisi (mNm}^2\text{/g)} = \text{Yırtılma Direnci(mN)} / \text{Gramaj(g/m}^2\text{)} \quad (7)$$

2.2.4. Enerji Tüketim Miktarlarının Belirlenmesi

Daha önce belirtilen konsantrasyon ve sürelerde kimyasal maddelerle muamele edilmiş selüloz liflerinin, kontrol grubunun dövülmesi esnasında tespit edilen süre olan 45 dakikada dövülmesi sırasında harcanan elektrik enerjisi miktarları, hollandere bağlı bir elektrik sayacı yardımıyla belirlenmiştir. Bu sayaktan, dövme işleminin başlangıcında ve sonunda olmak üzere iki değer okunmuş ve aradaki fark enerji tüketim miktarı olarak tespit edilmiştir.

3. BULGULAR

3.1. Lif Morfolojisine Ait Bulgular

Farklı konsantrasyon ve sürelerde NaOH ve etil alkol ile muamele edilmiş sülfat hamuru liflerinden dövme öncesi ve dövme sonrası alınan örnekler üzerinde yapılan lif genişliği, çeper kalınlığı ve lümen çapına ait ölçümler Tablo 3 ve Tablo 4' te verilmiştir.

Tablo 3. Farklı konsantrasyon ve sürelerde kimyasal madde ilave edilmiş hamurların dövme öncesi belirlenen lif genişliği, çeper kalınlığı ve lümen çapı değerleri

DÖVME ÖNCESİ								
Kimyasal Madde Türü	Konsantrasyon (%)	Muamele Süresi (dak.)	LİF GENİŞLİĞİ (µm)		ÇEPER KALINLIĞI (µm)		LÜMEN ÇAPI (µm)	
			Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma
NaOH	1	5	49.937	0.430	9.940	0.112	30.057	0.456
		10	50.103	0.280	9.981	0.215	30.141	0.146
		15	50.652	0.156	9.993	0.020	30.666	0.363
	3	5	50.991	0.231	10.011	0.130	30.969	0.284
		10	51.623	0.346	10.303	0.013	31.017	0.263
		15	52.289	0.110	10.618	0.073	31.056	0.301
	5	5	52.403	0.589	10.515	0.125	31.373	0.278
		10	53.102	0.310	10.521	0.323	32.060	0.463
		15	54.120	0.263	10.992	0.115	32.136	0.312
Etil Alkol	1	5	46.322	0.401	9.041	0.023	28.240	0.321
		10	46.278	0.330	9.057	0.154	28.164	0.289
		15	46.635	0.298	9.108	0.356	28.419	0.263
	3	5	46.678	0.254	9.121	0.130	28.436	0.153
		10	46.825	0.236	9.132	0.023	28.561	0.345
		15	46.976	0.199	9.113	0.232	28.750	0.263
	5	5	47.284	0.204	9.298	0.342	28.688	0.289
		10	47.780	0.256	9.311	0.446	29.158	0.396
		15	47.699	0.601	9.323	0.252	29.053	0.258
Kontrol		15	46.401	0.296	9.213	0.023	27.975	0.269

Tablo 4. Farklı konsantrasyon ve sürelerde kimyasal madde ilave edilmiş hamurların dövme sonrası belirlenen lif genişliği, çeper kalınlığı ve lümen çapı değerleri

DÖVME SONRASI								
Kimyasal Madde Türü	Konsantrasyon (%)	Muamele Süresi (dak.)	LİF GENİŞLİĞİ (µm)		ÇEPER KALINLIĞI (µm)		LÜMEN ÇAPI (µm)	
			Ortalama	Standart Sapma	Ortalama.	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma
NaOH	1	5	51.725	0.321	10.445	0.133	30.835	0.305
		10	51.985	0.228	10.515	0.237	30.955	0.297
		15	52.793	0.356	10.652	0.034	31.489	0.355
	3	5	53.730	0.280	11.103	0.312	31.524	0.168
		10	54.885	0.323	11.380	0.028	32.125	0.511
		15	55.705	0.281	11.553	0.137	32.599	0.269
	5	5	56.103	0.314	11.403	0.228	33.297	0.306
		10	57.923	0.282	11.931	0.035	34.061	0.281
		15	58.112	0.231	11.991	0.226	34.128	0.273
Etil Alkol	1	5	48.712	0.186	10.280	0.042	28.152	0.583
		10	48.698	0.292	10.231	0.156	28.245	0.301
		15	49.020	0.156	10.298	0.360	28.436	0.296
	3	5	49.352	0.201	10.118	0.061	29.314	0.321
		10	49.669	0.212	10.275	0.063	29.118	0.786
		15	50.373	0.320	10.421	0.035	29.531	0.295
	5	5	51.094	0.417	10.503	0.326	30.089	0.450
		10	51.490	0.309	10.620	0.231	30.250	0.236
		15	51.912	0.291	10.679	0.426	30.559	0.530
Kontrol		15	48.612	0.180	10.303	0.018	28.006	0.201

3.2. WRV' ye Ait Bulgular

Kimyasal madde türü, konsantrasyon ve süreye bağlı olarak hamurdaki şişme miktarını (su tutma kapasitesini) belirlemek için dövme öncesi ve sonrası yapılan WRV deneyine ait sonuçlar Tablo 5' te verilmiştir.

Tablo 5. Farklı konsantrasyon ve sürelerde kimyasal madde ilave edilmiş hamurların dövme öncesi ve sonrası belirlenen WRV değerleri

Kimyasal Madde Türü	Konsantrasyon (%)	Muamele Süresi (dak.)	DÖVME ÖNCESİ WRV (Su Tutma Kapasitesi) (%)		DÖVME SONRASI WRV (Su Tutma Kapasitesi) (%)	
			Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma
NaOH	1	5	1.234	0.139	3.206	0.014
		10	1.315	0.021	3.238	0.215
		15	1.498	0.043	3.410	0.129
	3	5	1.480	0.018	3.353	0.328
		10	1.530	0.228	3.516	0.041
		15	1.610	0.031	3.617	0.227
	5	5	1.608	0.222	3.548	0.048
		10	1.717	0.316	3.651	0.121
		15	1.803	0.148	3.753	0.034
Etil Alkol	1	5	1.112	0.513	3.181	0.215
		10	1.120	0.225	3.208	0.023
		15	1.129	0.331	3.220	0.033
	3	5	1.116	0.111	3.223	0.128
		10	1.141	0.019	3.230	0.013
		15	1.201	0.307	3.252	0.031
	5	5	1.171	0.209	3.270	0.225
		10	1.289	0.013	3.319	0.015
		15	1.387	0.122	3.401	0.428
Kontrol		15	1.131	0.115	3.211	0.026

3.3. Test Kağıtlarının Fiziksel ve Optik Özelliklerine Ait Bulgular

Kimyasal madde türü, konsantrasyon ve süreye bağlı olarak hollanderdeki hamurdan standartlara uygun olarak alınıp elde edilen test kağıtlarının, dövme öncesi ve sonrası için belirlenen fiziksel ve optik özelliklerine ait değerler Tablo 6 ve Tablo 7’ de verilmiştir.

Tablo 6. Farklı konsantrasyonda ve sürede kimyasal madde ilave edilmiş hamurlardan dövme öncesi yapılan kağıtlar için belirlenen kopma uzunluğu (km), patlama indisi ($\text{kPa}\cdot\text{m}^2/\text{g}$), yırtılma indisi (mNm^2/g) ve parlaklık (%) değerleri

KİMYASAL MADDE TÜRÜ	KONSANTRASYON %	MUAMELE SÜRESİ (dakika)	DÖVME ÖNCESİ						YIRTILMA İNDİSİ ($\text{mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$)		PARLAKLIK (%)	
			KOPMA UZUNLUĞU (km)		PATLAMA İNDİSİ ($\text{kPa}\cdot\text{m}^2/\text{g}$)		Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma
			Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma						
NaOH	1	5	3.053	0.121	2.006	0.102	14.111	0.971	65.470	0.201		
		10	3.218	0.204	2.076	0.234	14.017	0.491	65.913	0.397		
		15	3.296	0.453	2.087	0.393	14.577	0.995	65.224	0.563		
	3	5	3.112	0.130	2.071	0.080	14.853	0.415	64.862	0.401		
		10	3.225	0.122	2.110	0.170	14.787	0.654	65.260	0.362		
		15	3.307	0.391	2.092	0.055	14.693	0.812	65.030	0.285		
ETİL ALKOL	1	5	3.262	0.263	2.125	0.290	15.003	0.461	64.951	0.201		
		10	3.296	0.156	2.172	0.036	14.726	0.264	62.738	0.489		
		15	3.444	0.403	2.216	0.192	15.456	0.972	63.180	0.366		
	3	5	2.680	0.171	1.513	0.090	12.703	0.502	67.520	0.467		
		10	2.676	0.270	1.519	0.135	12.212	0.562	66.998	0.536		
		15	2.807	0.125	1.912	0.457	13.287	0.577	67.352	0.384		
KONTROL	5	5	2.949	0.328	1.980	0.270	13.733	0.601	67.013	0.689		
		10	3.008	0.113	1.982	0.088	13.903	0.994	67.259	0.203		
		15	3.037	0.366	2.032	0.320	14.031	0.346	67.203	0.356		
	5	5	3.103	0.139	1.939	0.297	14.012	0.995	67.124	0.532		
		10	3.003	0.578	2.001	0.417	14.056	0.755	66.012	0.721		
		15	3.179	0.180	2.049	0.586	14.173	0.519	66.958	0.345		
15	2.883	0.088	1.599	0.127	13.223	0.671	65.013	0.334				

Tablo 7. Farklı konsantrasyonda ve sürede kimyasal madde ilave edilmiş hamurlardan dövme sonrası yapılan kağıtlar için belirlenen kopma uzunluğu (km), patlama indisi ($\text{kPa}\cdot\text{m}^2/\text{g}$), yırtılma indisi (mNm^2/g) ve parlaklık (%) değerleri

KİMYASAL MADDE TÜRÜ	KONSANTRASYON %	MUAMELE SÜRESİ (dakika)	DÖVME SONRASI						YIRTILMA İNDİSİ (mNm^2/g)		PARLAKLIK (%)	
			KOPMA UZUNLUĞU(km)		PATLAMA İNDİSİ ($\text{kPa}\cdot\text{m}^2/\text{g}$)		Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma
			Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma						
NaOH	1	5	7.029	0.239	5.043	0.144	7.376	0.017	57.918	0.563		
		10	7.247	0.244	5.136	0.182	7.886	0.452	56.120	0.369		
		15	7.447	0.311	5.208	0.090	8.160	0.444	57.108	0.680		
	3	5	7.480	0.167	5.247	0.148	8.313	0.587	55.097	0.721		
		10	7.438	0.256	5.244	0.264	8.899	0.664	54.877	0.744		
		15	7.693	0.194	5.259	0.123	9.179	0.215	55.526	0.632		
ETİL ALKOL	1	5	7.638	0.334	5.305	0.201	9.100	0.601	54.511	0.568		
		10	7.817	0.242	5.336	0.406	9.617	0.666	54.303	0.745		
		15	8.174	0.457	5.453	0.090	9.613	0.379	53.507	0.367		
	3	5	6.812	0.152	4.359	0.226	7.590	0.465	59.821	0.544		
		10	6.671	0.145	4.330	0.175	7.819	0.435	59.572	0.683		
		15	7.077	0.210	4.477	0.280	8.096	0.113	59.718	0.385		
KONTROL	1	5	7.037	0.302	4.355	0.190	8.230	0.692	58.860	0.720		
		10	7.256	0.163	4.683	0.296	8.183	0.156	59.114	0.730		
		15	7.222	0.218	4.751	0.148	8.453	0.100	58.300	0.645		
	3	5	7.250	0.168	4.894	0.186	8.357	0.200	58.137	0.591		
		10	7.284	0.380	4.951	0.165	8.359	0.380	58.206	0.730		
		15	7.790	0.219	5.061	0.375	8.374	0.629	58.204	0.408		
5	5	7.016	0.158	4.480	0.193	8.082	0.484	59.403	0.453			

3.4. Serbestlik Derecesi Başına Düşen Enerji Tüketim Miktarına Ait Bulgular

NaOH ve etil alkolün farklı konsantrasyon ve sürelerde hollanderdeki hamura ilavesinden sonra, kontrol grubunun 50 °SR' ye kadar dövülmesi için geçen süre esas alınarak uygulanan dövme işlemi sırasında elde edilen °SR değerleri ve enerji tüketim miktarlarını gösteren tablo aşağıda verilmiştir.

Tablo 8. Farklı konsantrasyon ve sürelerde kimyasal madde ilave edilmiş hamurların dövme işlemi sırasında belirlenen enerji tüketim miktarına, ulaştıkları serbestlik derecelerine ve serbestlik derecesi başına düşen enerji tüketim miktarlarına ait değerler

KİMYASAL MADDE TÜRÜ	KONSANTRASYON %	Muamele Süresi (dak.)	Enerji tüketim mikt. (kwh)	°SR	Serbestlik derecesi başına düşen enerji tüketim mikt. (kwh/°SR)
NaOH	1	5	0.25	61	0.0041
		10	0.25	61	0.0041
		15	0.24	60	0.0040
	3	5	0.25	61	0.0041
		10	0.24	60	0.0040
		15	0.23	60	0.0038
	5	5	0.24	61	0.0039
		10	0.23	61	0.0037
		15	0.21	59	0.0035
Etil Alkol	1	5	0.25	50	0.0050
		10	0.25	50	0.0050
		15	0.25	50	0.0050
	3	5	0.24	49	0.0049
		10	0.23	47	0.0049
		15	0.22	46	0.0048
	5	5	0.24	49	0.0049
		10	0.23	48	0.0048
		15	0.22	47	0.0047
Kontrol		15	0.25	50	0.0050

4. İRDELEME

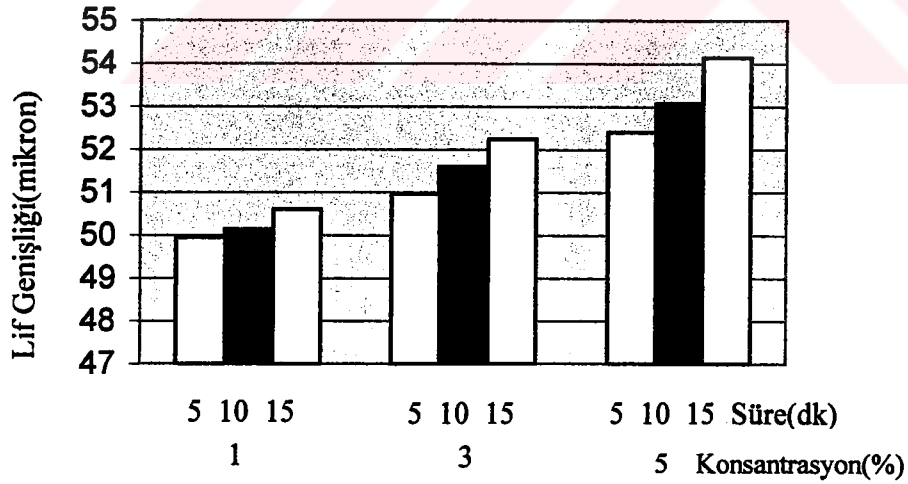
4.1. Lif Morfolojisine Ait Bulguların İrdelenmesi

NaOH ve etil alkolün; %1, %3, %5 konsantrasyonlarda ve 5, 10, 15 dakika muamele sürelerinde hollanderdeki hamura ilavesinden sonra, hazırlanan preparatlardan yapılan ölçüm sonuçları aşağıda sırasıyla ele alınarak irdelenmiştir.

4.1.1. Lif Genişliğine Ait Bulguların İrdelenmesi

4.1.1.1. NaOH'in Lif Genişliği Üzerine Etkisine Ait Bulguların İrdelenmesi

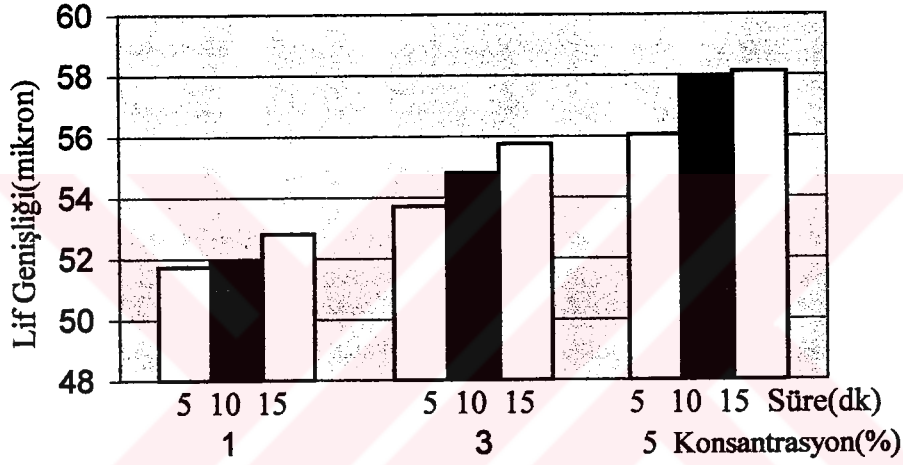
Dövme öncesi ve sonrası için hazırlanan preparatların ölçümü sonucu elde edilen lif genişliği değerleri NaOH için ayrı ayrı irdelenmiştir. NaOH' in etkileri tespit edilirken konsantrasyon %1, %3, %5; süre ise 5, 10, 15 dakika olarak alınmıştır.



Şekil 17. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen NaOH'in dövme öncesindeki hamur liflerinin lif genişliği üzerine etkisi

Şekil 17' ye göre; dövme öncesi en yüksek lif genişliği değerlerine, NaOH' in %1, %3, %5 konsantrasyonlarında ve 15 dakika muamele sürelerinde ulaşılmıştır ve bu değerler sırasıyla 50.652, 52.289, 54.120 μm ' dir. En düşük lif genişliği değerleri ise %1, %3, %5 konsantrasyonlarda ve 5 dakika muamele sürelerinde elde edilmektedir. Elde edilen bu değerler ise sırasıyla 49.937, 50.991, 52.403 μm ' dir.

Buna göre, konsantrasyon ve sürenin artması durumunda NaOH ile muamele edilmiş kağıt hamuru liflerinin lif genişliği değerlerinin düzenli bir şekilde artış gösterdiği Tablo 3 ve Şekil 17 incelendiğinde görülmektedir.



Şekil 18. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen NaOH'in dövme sonrasındaki hamur liflerinin lif genişliği üzerine etkisi

Şekil 18' e göre, NaOH ilave edilmiş hamurların dövülmesinden sonra elde edilen en yüksek lif genişliği değerleri, tüm konsantrasyonların 15 dakikalık muamelesi sonucu tespit edilmiştir. Bu değerler, %1 konsantrasyon 15 dakika muamele süresi için 52.793 μm ; %3 konsantrasyon 15 dakika muamele süresi için 55.705 μm ve %5 konsantrasyon 15 dakika muamele süresi için ise 58.112 μm olarak belirlenmiştir. En düşük değerler ise tüm konsantrasyonların 5. dakikalarında elde edilmiştir ve bu değerler %1, %3, %5 konsantrasyonlar için sırasıyla 51.725, 53.730, 56.103 μm 'dir.

Ayrıca, kontrol grubunun dövme öncesi ve sonrası elde edilen lif genişliği değerleri olan 46.401 μm ve 48.612 μm ' nin de, NaOH ilave edilmiş kağıt hamuru liflerinin tüm lif genişliği değerlerinden daha az olduğu Tablo 3, Tablo 4, Şekil 17 ve Şekil 18 incelendiğinde görülmektedir. Bu durum, suyun şişirici etkisinin NaOH' e oranla daha az olmasından kaynaklanmaktadır.

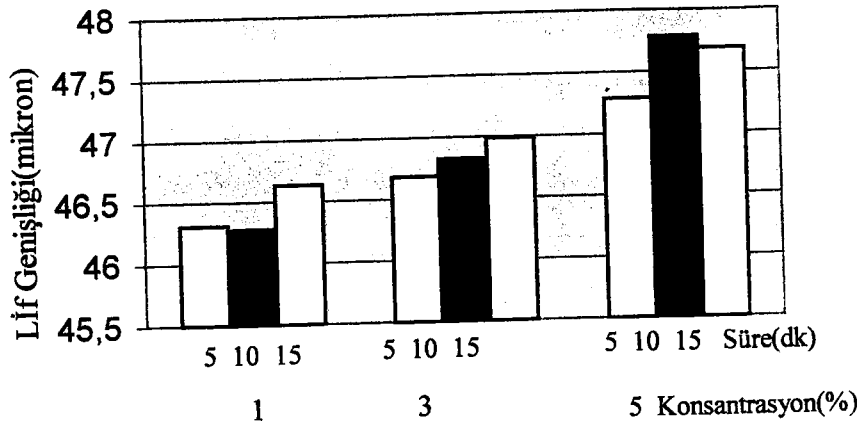
Her konsantrasyon grubu kendi arasında değerlendirildiğinde ise süre artışı ile lif genişliği değerlerinin arttığı Şekil 18' den görülmektedir. Buradan da NaOH' in konsantrasyon artışı ve süreyle doğru orantılı olarak lif genişliği değerlerini artırdığını söylemek mümkündür.

Sonuç olarak, NaOH ilave edilmiş kağıt hamuru liflerinin lif genişliği değerlerinin artmasının nedeni, NaOH' in, selülozun düzensiz kısımlarında bulunan serbest OH gruplarına bağlanarak bu grupların reaktifliğini artırması bunun sonucunda da şişme olayının başlaması ve liflerde genişliğine bir şişmenin söz konusu olmasıdır.

Ayrıca NaOH, molekül çapının düşük polarlığının ise yüksek olması sebebiyle, selülozun fonksiyonel gruplarını daha fazla etkilemekte bu nedenle liflerde, su ile elde edilebilecek şişmeden daha güçlü bir şişme gerçekleşmektedir. Çünkü su molekülleri, selülozun OH gruplarını NaOH kadar hızlı bir şekilde reaksiyona açık hale getirememekte dolayısıyla da daha ılımlı bir şişme sağlamaktadır. Bu nedenle de çalışma sırasında kontrol grubu lifleri için daha düşük lif genişliği değerleri elde edilmiştir.

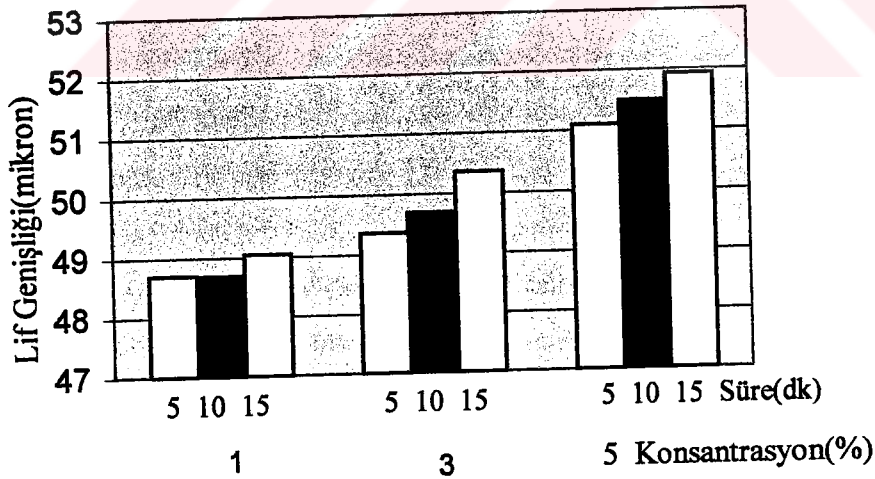
4.1.1.2. Etil Alkolün Lif Genişliği Üzerine Etkisine Ait Bulguların İrdelenmesi

Etil alkolün, konsantrasyon ve süreye bağlı olarak lif genişliği üzerine etkisini görmek için, konsantrasyon %1, %3, %5, muamele süresi 5, 10, 15 dakika olarak alınmış ve bunun sonucunda belirlenen dövme öncesi ve dövme sonrası lif genişliği değerleri bulgular bölümünde Tablo 3 ve Tablo 4' te verilmiştir. Bu değerlere ait şekiller ise sırasıyla Şekil 19 ve Şekil 20' de gösterilmiştir.



Şekil 19. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen etil alkolün, dövme öncesindeki hamur liflerinin lif genişliği üzerine etkisi

Etil alkol ile muamele edilmiş liflerin dövme öncesine ait en düşük lif genişliği değeri %1 konsantrasyon ve 10 dakikadaki 46.278 μm , en yüksek lif genişliği değeri ise %5 konsantrasyon ve 15 dakika süredeki 47.699 μm ' dir. Buradan da anlaşılmaktadır ki, konsantrasyon ve süre arttıkça lif genişliği değerleri artmaktadır.



Şekil 20. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen etil alkolün, dövme sonrasındaki hamur liflerinin lif genişliği üzerine etkisi

Etil alkolle muamele edilen liflere ait dövme sonrası lif genişliği değerleri dikkate alındığında en yüksek ve en düşük değerlerin sırasıyla 51.912 μm ve 48.698 μm olduğu Tablo 4' ten görülmektedir. Diğer lif genişliği değerleri de süre ve konsantrasyon artışına bağlı olarak artış göstermektedir.

Tablo 3 ve Tablo 4' te verilen tüm lif genişliği değerleri ile kontrol grubunun lif genişliği değerleri göz önüne alınarak yapılan değerlendirmede; kontrol grubunun, dövme öncesi 46.401 μm , dövme sonrası 48.612 μm olan değerlerinin, etil alkol ilave edilmiş kağıt hamuru liflerinin dövme öncesi ve sonrası, %1 konsantrasyon 5 ve 10 dakika sürelerde belirlenen lif genişliği değerlerinden pek fazla farklı olmadığı, %3 ve %5 konsantrasyonlardaki lif genişliği değerlerinden ise daha az olduğu bulunmuştur.

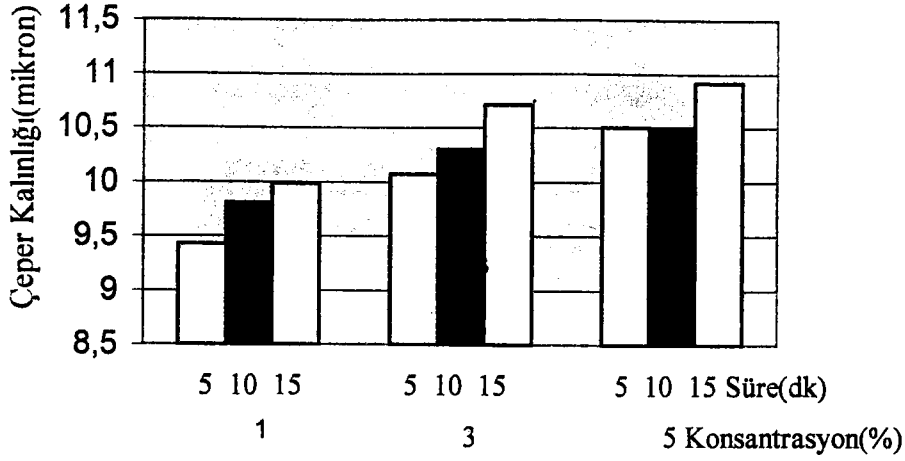
Bunun nedeni, etil alkolün, düşük konsantrasyonlarda liflere nüfuz etme ve liflerde şişme etkisinin az olmasıdır. Bu etki, ancak konsantrasyon ve sürenin artırılması durumunda yükselme göstermektedir.

Buradan, etil alkol ilave edilen hamurların lif genişliği değerlerinin, NaOH ilave edilen hamurların lif genişliği değerlerine göre daha az olduğunu ve etil alkolün, NaOH'e göre lifler üzerinde daha yavaş ve sınırlı bir şişmeye sebep olduğunu söylemek mümkündür. Liflerde görülen bu sınırlı şişme ise etil alkolün molekül çapının NaOH' e oranla daha büyük olmasından ve bunun sonucunda da liflere nüfuz etmesinin zorlaşmasından kaynaklanmaktadır.

4.1.2. Çeper Kalınlığına Ait Bulguların İrdelenmesi

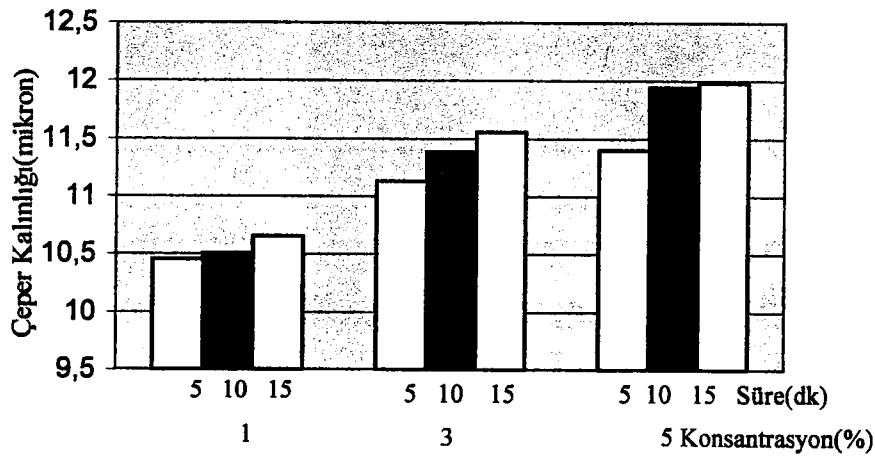
4.1.2.1. NaOH'in Çeper Kalınlığı Üzerine Etkisine Ait Bulguların İrdelenmesi

Konsantrasyon %1, %3, %5, süre 5, 10, 15 dakika alınarak NaOH ilave edilmiş hamurlardan dövme öncesi ve sonrası için belirlenen çeper kalınlığı değerleri Tablo 3 ve Tablo 4' te verilirken bu değerlere ait şekiller ise Şekil 21 ve Şekil 22' de gösterilmiştir



Şekil 21. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen NaOH' in dövme öncesindeki hamur liflerinin çeper kalınlığı üzerine etkisi

Şekil 21' den, NaOH ilave edilmiş kağıt hamuru liflerinin dövme öncesi çeper kalınlığı değerlerinin konsantrasyon ve süre artışı ile arttığı ve bu artışın düzenli bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir. Tablo 3' ten, NaOH ilave edilmiş kağıt hamuru liflerinin dövme öncesinde en yüksek çeper kalınlığı değerine % 5 konsantrasyon ve 15 dakika sürede, en düşük çeper kalınlığı değerine ise % 1 konsantrasyon ve 5 dakika sürede ulaştığı görülmektedir.

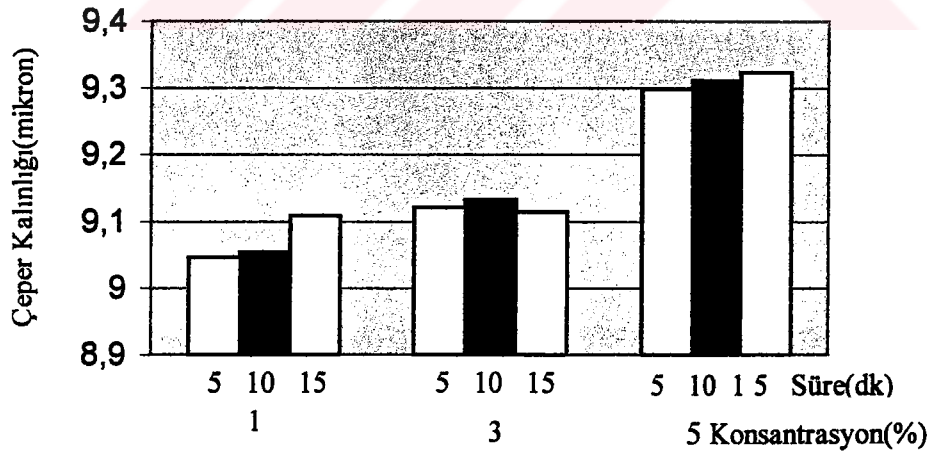


Şekil 22. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen NaOH'in dövme sonrasındaki hamur liflerinin çeper kalınlığı üzerine etkisi

Şekil 22' den dövme sonrasına ait en yüksek çeper kalınlığı değerinin %5 konsantrasyon ve 15 dakika süredeki değer olan 11.991 μm , en düşük değer ise %1 konsantrasyon ve 5 dakika süredeki değer olan 10.445 μm olduğu görülmektedir. Ayrıca, kontrol grubunun 9.213 μm ve 10.303 μm olan dövme öncesi ve sonrası çeper kalınlığı değerlerinin, NaOH ilave edilmiş kağıt hamuru liflerinin dövme öncesi ve sonrası çeper kalınlığı değerlerinden daha az olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, NaOH' in şişirici etkisinin suya göre daha fazla olması ve böylelikle liflere daha iyi nüfuz ederek iyi bir şişme sağlamasıdır. Su, NaOH' e oranla selüloz fibrillerini birbirinden ayırarak kadar güçlü bir etkiye sahip değildir ve doğal olarak NaOH' in düşük konsantrasyonları bile selülozun OH⁻ gruplarını etkilemekte ve liflerin genişlemesine, dolayısıyla da çeper kalınlıklarının artmasına neden olmaktadır.

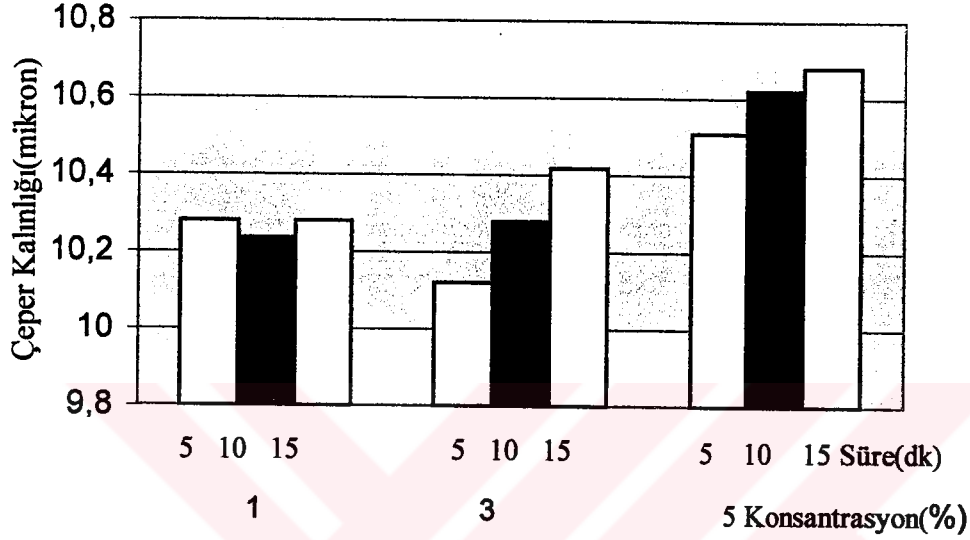
4.1.2.2. Etil Alkolün Çeper Kalınlığı Üzerine Etkisine Ait Bulguların İrdelenmesi

Farklı konsantrasyonda etil alkol ilave edilmiş kağıt hamuru liflerine ait çeper kalınlığı değerleri Tablo 3 ve Tablo 4' te bu değerlere ait şekiller ise Şekil 23 ve Şekil 24' te verilmiştir.



Şekil 23. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen etil alkolün dövme öncesindeki hamur liflerinin çeper kalınlığı üzerine etkisi

Şekil 23' ten görüleceği üzere etil alkole ait değerler, süre ve konsantrasyon artışıyla artma eğilimindedir. Buna göre, en yüksek çeper kalınlığı değeri etil alkolün %5 konsantrasyonda 15 dakika süreyle uygulanması durumunda elde edilmekte iken en düşük çeper kalınlığı değeri ise % 1 konsantrasyon ve 5 dakika sürede elde edilmektedir. Bu değerler ise, 9.323 μm ve 9.041 μm ' dir.



Şekil 24. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen etil alkolün dövme sonrasındaki hamur liflerinin çeper kalınlığı üzerine etkisi

Şekil 24' ten görüleceği üzere, etil alkol ilave edilmiş kağıt hamuru liflerinin dövme sonrasında tespit edilmiş olan çeper kalınlığı değerleri de konsantrasyon ve süreye bağlı olarak artış göstermektedir. Ayrıca, kontrol grubu ve etil alkolle muamele edilen liflerin çeper kalınlığı değerleri karşılaştırıldığında, etil alkolün özellikle %5 konsantrasyonda uygulanması durumunda suyla muamele edilmiş kağıt hamuru liflerine göre daha yüksek değerler verdiği görülmektedir.

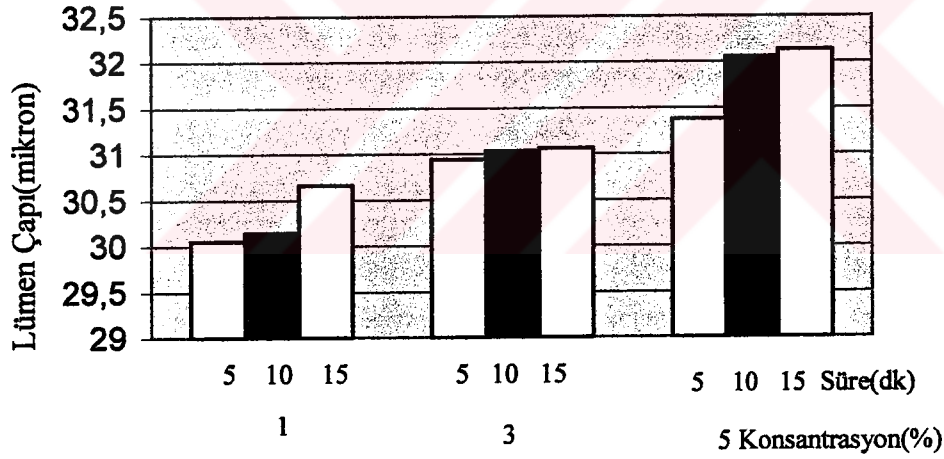
Bu durum, etil alkolün şişirici etkisinin özellikle belli bir konsantrasyondan sonra artmaya başlamasından ve molekül yapısı gereği liflere daha yavaş nüfuz etmesinden kaynaklanmaktadır. Kısaca, etil alkolün düşük konsantrasyonlarda uygulanmasının şişmeyi buna bağlı olarak çeper kalınlığı değerlerini pek fazla arttırmadığını söylemek mümkündür.

Genel olarak, kontrol grubunun çeper kalınlığı değerleri ile etil alkol ve NaOH ilave edilmiş kağıt hamuru liflerinin tüm çeper kalınlığı değerleri dikkate alındığında, NaOH' in etil alkol ve suya göre çeper kalınlığı değerlerini daha fazla artırdığı görülmektedir. Bu durum, güçlü bir şişirici kimyasal madde olan NaOH' in, etil alkole kıyasla reaktifliğinin yüksek olması nedeniyle selüloz liflerini şişirmesinden ileri gelebilir.

4.1.3. Lümen Çapına Ait Bulguların İrdelenmesi

4.1.3.1. NaOH'in Lümen Çapı Üzerine Etkisine Ait Bulguların İrdelenmesi

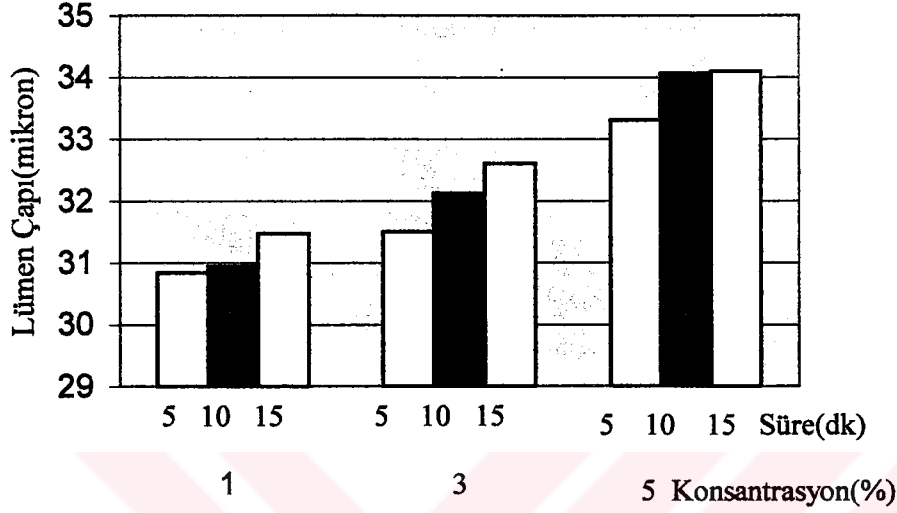
NaOH' in %1, %3, %5 konsantrasyonlarıyla 5, 10, 15 dakika süre ile muamele edilmiş kağıt hamuru liflerinin dövme öncesi ve sonrasına ait lümen çapı değerleri Tablo 3 ve Tablo 4' te bu değerlere ait şekiller ise Şekil 25 ve Şekil 26' da verilmiştir.



Şekil 25. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen NaOH'in dövme öncesindeki hamur liflerinin lümen çapı üzerine etkisi

Dövme öncesi için en küçük lümen çapı değerinin %1 konsantrasyon ve 5 dakika süredeki 30.057 μm , en büyük lümen çapı değerinin ise %5 konsantrasyon ve 15 dakika süredeki 32.136 μm olduğu Şekil 25' ten görülmektedir.

Her konsantrasyon grubu kendi arasında değerlendirildiğinde, lümen çapı değerlerinin süreye bağlı olarak artmakta olduğu görülmektedir. Ayrıca kontrol grubunun dövme öncesi değeri olan $27.975 \mu\text{m}$ ' nin NaOH ilave edilmiş kağıt hamuru liflerinin tüm değerlerinden daha düşük olduğu Tablo 3 ve Şekil 25 incelendiğinde görülmektedir.



Şekil 26. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen NaOH'in, dövme sonrasındaki hamur liflerinin lümen çapı üzerine etkisi

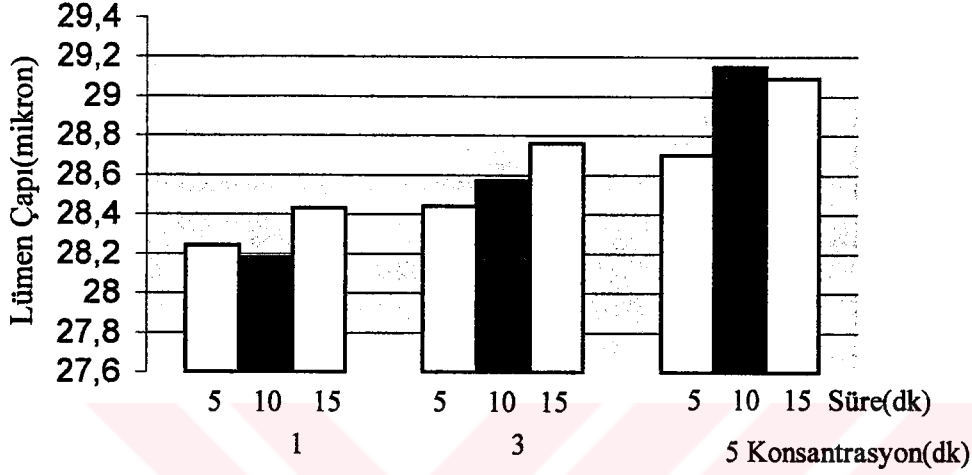
Tablo 4 ve Şekil 26' dan görüldüğü üzere, dövme sonrası için en yüksek lümen çapı $34.128 \mu\text{m}$ ile % 5 konsantrasyon 15 dakika sürede, en düşük lümen çapı ise $30.835 \mu\text{m}$ ile % 1 konsantrasyon, 5 dakikada elde edilmektedir.

Ayrıca, kontrol grubunun $28.006 \mu\text{m}$ olan dövme sonrası lümen çapı değeri NaOH'in %1, %3, %5 konsantrasyonlarda ilave edilmesi ile elde edilen tüm lümen çapı değerlerinden daha azdır. Çünkü su, liflere NaOH kadar hızlı ve etkili nüfuz edememekte ve selüloz fibrillerini yeterince birbirinden ayıramamaktadır.

Bunun sonucu olarakta, NaOH konsantrasyonu arttırıldıkça şişme miktarı artmakta ve doğal olarakta lümen çapı değerleri yükselmektedir.

4.1.3.2. Etil Alkolün Lümen Çapı Üzerine Etkisine Ait Bulguların İrdelenmesi

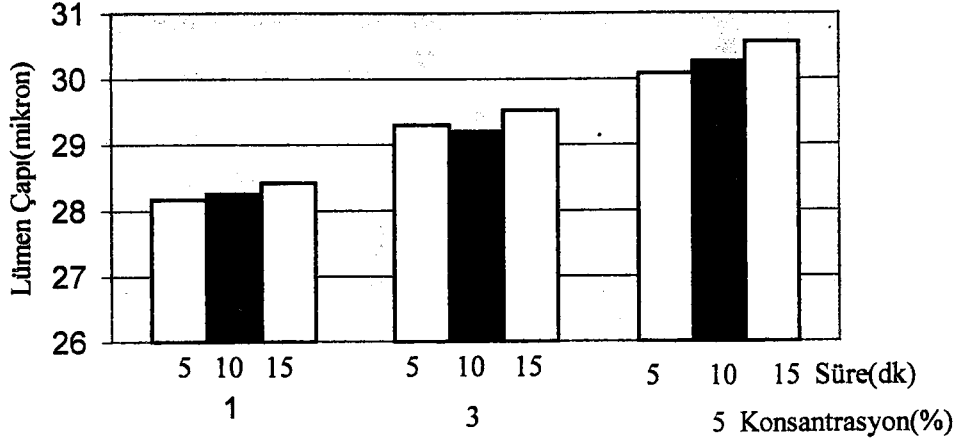
Etil alkolün lümen çapı üzerine etkileri tespit edilirken konsantrasyon %1, %3, %5, süre ise 5, 10, 15 dakika olarak alınmış ve elde edilen değerlere ait şekiller sırasıyla Şekil 27 ve Şekil 28' de gösterilmiştir.



Şekil 27. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen etil alkolün dövme öncesindeki hamur liflerinin lümen çapı üzerine etkisi

En küçük lümen çapı değeri %1 konsantrasyon ve 5 dakika süredeki 28.240 μm iken en büyük lümen çapı değeri ise % 5 konsantrasyon ve 10 dakika süredeki 29.158 μm 'dir. Konsantrasyon ve süre arttıkça lümen çapı artmakla birlikte bu artışın NaOH ilavesi ile elde edilen değerlerdeki gibi belirgin ve fazla olmadığı ve bu değerlerin hemen hemen birbirine yakın olduğu Şekil 25 ve Şekil 27 incelendiğinde görülmektedir.

Ayrıca, kontrol grubunun dövme öncesi 27.975 μm olan lümen çapı değerinin, etil alkol ilave edilmiş kağıt hamuru liflerinin dövme öncesindeki lümen çapı değerlerinden düşük olduğu görülmektedir. Bu durum, etil alkolün konsantrasyon ve süre artışına bağlı olarak şişirici etkisinin artmaya başlamasından kaynaklanmaktadır. Ancak etil alkolün bu şişirici etkisi özellikle % 3, %5 konsantrasyonda ve 15 dakika sürelerde daha belirgin olarak göze çarpmaktadır.



Şekil 28. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen etil alkolün dövme sonrasındaki hamur liflerinin lümen çapı üzerine etkisi

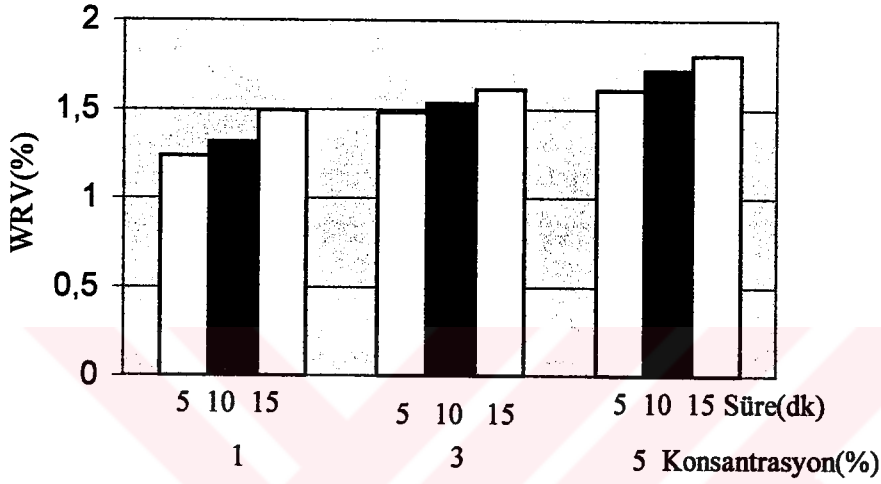
Şekil 28 incelendiğinde, etil alkol ilave edilmiş kağıt hamuru liflerinin dövme sonrasına ait lümen çapı değerlerinde de dövme öncesindeki lümen çapı değerlerinde olduğu gibi, konsantrasyon ve süre artışına bağlı olarak gerçekleşen bir yükselmenin olduğu görülmektedir. Ayrıca, kontrol grubunun dövme sonrası 28.006 μm olan lümen çapı değerinin, etil alkol ilave edilen kağıt hamuru liflerinin dövme sonrasına ait lümen çapı değerlerinden daha düşük olduğu görülmektedir.

Genel olarak, etil alkol ve NaOH ilave edilen kağıt hamuru liflerinin lümen çapı değerleriyle kontrol grubunun lümen çapı değerleri kıyaslandığında, NaOH ve etil alkol ilavesiyle elde edilmiş değerlerin suyla muamele edilerek elde edilen değerlere göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeni, etil alkol ve NaOH' in suya oranla selülozun amorf bölgelerine daha hızlı bir şekilde etki etmesi ve bunun sonucunda da fonksiyonel grupların aktif hale gelmesidir. Ancak bu iki kimyasal madde değerlendirildiğinde, NaOH'in etil alkole göre daha iyi sonuçlar verdiği görülmektedir. Bu, NaOH' in, kağıt hamuru liflerinin düzensiz kısımlarında bulunan OH gruplarını, etil alkole kıyasla daha fazla reaksiyona açık hale getirmesinden, daha etkili bir şişirici kimyasal olmasından ve özellikle yüksek konsantrasyonlarda hamurla muamele edilmesi durumunda liflere nüfuz etme etkisinin daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır.

4.2. WRV' ye Ait Bulguların İrdelenmesi

4.2.1. NaOH' in WRV Üzerine Etkisine Ait Bulguların İrdelenmesi

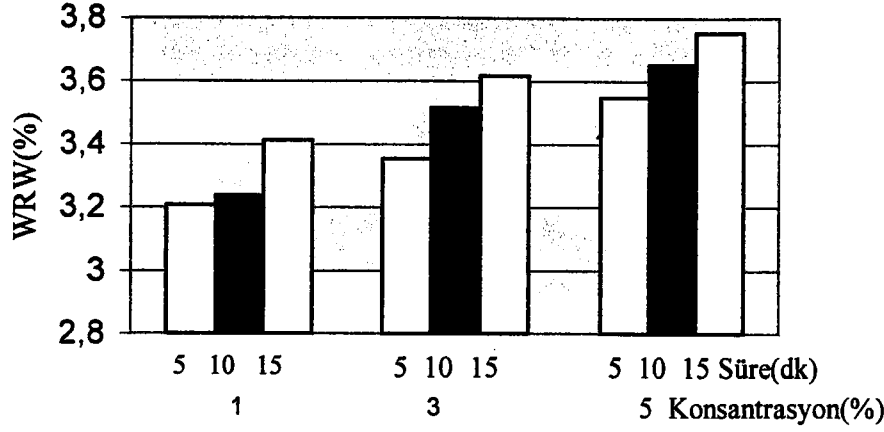
Farklı konsantrasyon ve sürelerde NaOH ilave edilmiş kağıt hamuru liflerinin, dövme öncesi ve sonrasında tespit edilen WRV değerleri Tablo 5' te, bu değerlere ait şekiller ise sırasıyla Şekil 29 ve Şekil 30' da verilmiştir.



Şekil 29. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen NaOH' in dövme öncesindeki hamur liflerinin WRV' leri üzerine etkisi

Şekil 29' dan görüldüğü üzere, NaOH ilave edilmiş kağıt hamuru liflerinin dövme öncesindeki WRV değerleri, konsantrasyon ve süre artışına paralel olarak artmaktadır. Her konsantrasyon grubu ayrı ayrı ele alınarak incelendiğinde de, sadece sürenin artması durumunda bile WRV değerlerinin arttığı görülmektedir.

Buna göre NaOH ile muamele edilmiş kağıt hamuru lifleri için en yüksek WRV değeri %5 konsantrasyon 15 dakikada belirlenen % 1.803 iken en düşük WRV değeri ise %1 konsantrasyon 5 dakikada belirlenen % 1.234' tür. Ayrıca, kontrol grubunun % 1.131 olan dövme öncesi WRV değerinin, NaOH ilave edilmiş hamurların WRV değerlerinden çok daha düşük olduğu Tablo 5 ve Şekil 29 incelendiğinde görülmektedir.



Şekil 30. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen NaOH' in dövme sonrasındaki hamur liflerinin WRV' leri üzerine etkisi

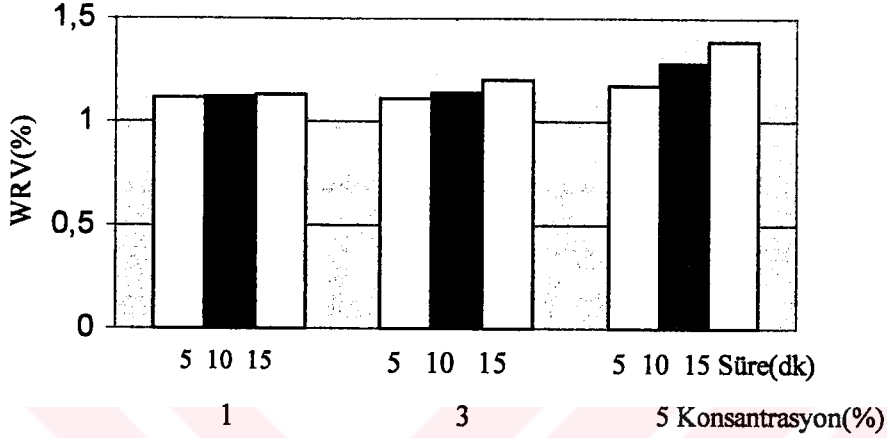
NaOH ilave edilmiş kağıt hamuru liflerinin dövme sonrasındaki WRV değerleri de dövme öncesindeki WRV değerlerine benzer şekilde, konsantrasyon ve süre artışıyla doğru orantılı olarak artmaktadır. Dövme sonrası için belirlenen en yüksek WRV değeri %5 konsantrasyon 15 dakikadaki % 3.753 iken, en düşük WRV değeri ise %1 konsantrasyon ve 5 dakikada belirlenen % 3.206' dır. Ayrıca, kontrol grubunun Tablo 5' te verilen dövme sonrası WRV değeri % 3.211' in, NaOH ile muamele edilmiş kağıt hamuru liflerinin dövme sonrası WRV değerlerinden çok daha düşük olduğu görülmektedir.

Sonuç olarak, dövme öncesi ve sonrası elde edilen WRV değerlerinin, NaOH konsantrasyonu arttıkça yükseldiği tespit edilmiştir. Bunun nedeni, NaOH' in selülozun amorf yapısından başlayarak yapıda şişme yaratmasıdır. NaOH, liflere hızlı bir şekilde nüfuz etmekte, hidroksil ve karboksil gruplarını etkilemekte ve bunun sonucunda da şişme olayı başlamaktadır.

Şişme olayında, kimyasalın ve suyun lifler tarafından emilmesi sırasında liflerin bir kasılma hareketi yaptığı görülmektedir. Bu kasılma selüloz ile şişirici kimyasal arasında görülen bir çekim kuvvetinin sonucudur ve bu durum, şişirici kimyasal ve selülozun hidroksil grupları arasında hidrojen bağlarının oluşumu ile açıklanabilmektedir [26].

4.2.2. Etil Alkolün WRV Üzerine Etkisine Ait Bulguların İrdelenmesi

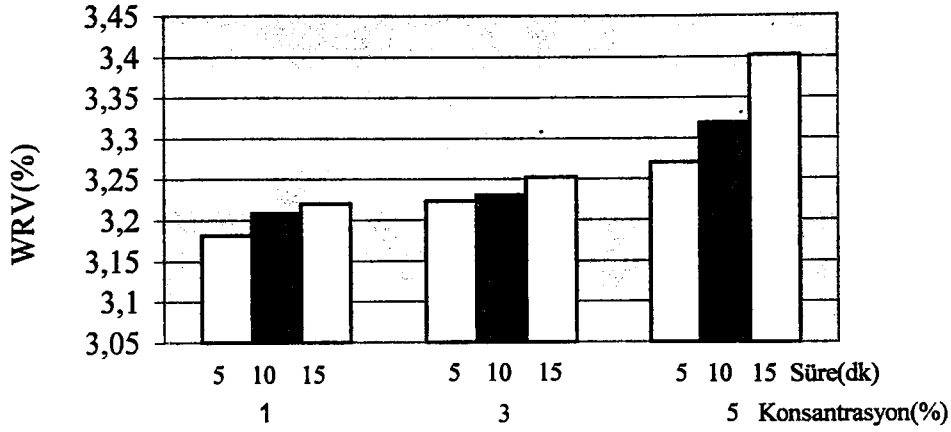
Etil alkolün, %1, %3, %5 konsantrasyon ve 5, 10,15 dakika sürelerde selüloz lifleri ile muamele edilmesi sonucunda WRV üzerindeki etkileri sırasıyla Şekil 31 ve Şekil 32' de gösterilmiştir.



Şekil 31. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen etil alkolün, dövme öncesindeki hamur liflerinin WRV'leri üzerine etkisi

Etil alkolün, %1, %3, %5 konsantrasyon oranlarında hamura ilave edilmesi durumunda elde edilen WRV değerleri Şekil 31' den görüldüğü üzere, süre arttıkça artmaktadır. Buna göre; etil alkol ilavesi ile elde edilen en düşük ve en yüksek WRV değerleri, %5 konsantrasyon 15 dakikadaki % 1.387 ile % 1 konsantrasyon 5 dakikadaki % 1.112' dir.

Ayrıca, %1, %3, %5 konsantrasyonların tümü için en yüksek WRV değerleri 15. dakikalarda en düşük WRV değerleri ise 5. dakikalarda tespit edilmiştir. Buna göre, Şekil 31 incelendiğinde etil alkol ilave edilmiş kağıt hamuru liflerinin bütün WRV değerlerinin konsantrasyon ve süre artışıyla doğru orantılı olarak artmakta olduğu görülmektedir. Bunun yanısıra, kontrol grubunun % 1.131 olan WRV değerinin, etil alkolün farklı konsantrasyonlarda ilave edilmesiyle elde edilen WRV değerlerine göre düşük olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 32. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen etil alkolün, dövme sonrasındaki hamur liflerinin WRV'leri üzerine etkisi

Etil alkol ilave edilen kağıt hamuru liflerinin dövme sonrası WRV değerleri de, süre ve konsantrasyon arttıkça artmaktadır. Fakat, bu artış arasındaki fark NaOH ilavesi ile elde edilen WRV değerleri arasındaki fark kadar yüksek değildir. Bu durumda etil alkolün, selüloz kristalitlerini kolaylıkla birbirinden ayıracak kadar etkili bir şişirme ajanı olmamasından kaynaklanmamaktadır. Etil Alkol ile muamele edilmiş lifler için %1 konsantrasyon 5 dakikadaki % 3.181 en düşük WRV değeri iken, %5 konsantrasyon ve 15 dakikadaki % 3.401 ise en yüksek WRV değeridir. Kontrol grubu liflerinin dövme sonrası WRV değeriyle etil alkol ilave edilmiş kağıt hamuru liflerinin dövme sonrası WRV değerlerinin karşılaştırılması yapıldığı zaman, kontrol grubunun % 3.211 olan WRV değerinin, özellikle etil alkolün %3, %5 konsantrasyonlarda uygulanması durumunda elde edilen WRV değerlerinden daha az olduğu tespit edilmiştir. % 1 konsantrasyondaki WRV değerlerinin ise kontrol grubu değerlerine yakın olduğu görülmektedir.

Bunun nedeni, etil alkolün şişirici etkisinin özellikle konsantrasyonun artırılması durumunda artmasıdır. Düşük konsantrasyonlarda etil alkolle su, yakın şişirici etki göstermektedir. Etil alkolün özellikle %3, %5 konsantrasyonlarda şişirici etkisi artmaya başlamıştır. Bu durum yüksek konsantrasyonlarda etil alkolün reaktifliğinin artmasından ve hidrojen bağlarını daha kolay açabilecek hale gelmesinden kaynaklanmaktadır. Ancak su, etil alkol ve NaOH'in ilavesi ile elde edilen değerler gözününe alındığında NaOH' in şişmeyi artırıcı etkisinin etil alkole ve suya göre çok daha fazla olduğu görülmektedir. Etil

alkolle sınırlı bir şişme sağlanmakta bu da etil alkolün molekül çapından kaynaklanmaktadır. Çünkü etil alkolün molekül çapı NaOH' e oranla daha fazladır. Bu nedenle de liflere nüfuzu daha zordur. Kısaca, şişmenin, kimyasal maddenin molekül çapı ve polarlığına bağlı olduğunu söylemek mümkündür. Molekül çapı küçüldükçe polarlık ve şişme artmaktadır.

4.2.3. NaOH ve Etil Alkolün WRV Üzerine Etkilerinin Karşılaştırılması

NaOH ve etil alkolün, %1, %3, %5 konsantrasyon ve 5, 10, 15 dakika sürelerde kağıt hamuru lifleriyle muamele edilmeleri sonucunda WRV üzerine etkilerine ait dövme öncesi ve sonrası şekiller Şekil 29, Şekil 30, Şekil 31, Şekil 32' de, bu etkilerin istatistiksel yönden anlamlı olup olmadığını belirlemek üzere yapılan Varyans analizi ve Newman-Keuls testi sonuçları ise Tablo 9 ve Tablo 10' da sırasıyla verilmiştir.

Tablo 9. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen NaOH ve etil alkolün, dövme öncesindeki hamur liflerinin WRV değerleri üzerine etkilerini gösteren varyans analizi ve Newman-Keuls testi sonuçları

Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Sarb. Der.	Kareler ortalaması	F Oranı	Önem Düzeyi	NEWMAN-KEULS TESTİ			
						Kimyasal Madde Türünün Etkisi			
						Grup	Sayı	Gruplar ortalaması	Homojen gruplar
A:Kimyasal	2.1262657	1	2.1262657	5230.130	0.0000				
B:Konsantrasyon	0.8107697	2	0.4053848	997.154	0.0000	2	36	1.1888333	X
C:Süre	0.2686260	2	0.1343110	330.779	0.0000	1	36	1.5325278	X
Etkileşimler						Konsantrasyonun Etkisi			
AB	0.1498434	2	0.0749217	184.290	0.0000			Gruplar ortalaması	Homojen gruplar
AC	0.0285430	2	0.0142715	35.105	0.0001	3	24	1.238000	X
BC	0.0276466	4	0.0069116	17.001	0.0000	2	24	1.3471667	X
ABC	0.0514361	4	0.0128590	31.630	0.0000	1	24	1.4968750	X
Hata	0.0219533	54	4.06542			Sürenin Etkisi			
Genel	3.4850837	71						Gruplar ortalaması	Homojen gruplar
						3	24	1.2905417	X
						2	24	1.3520833	X
						1	24	1.4394167	X

AB: Kimyasal madde ile konsantrasyon arasındaki etkileşim

AC: Kimyasal madde ile süre arasındaki etkileşim

BC: Konsantrasyon ile süre arasındaki etkileşim

ABC: Kimyasal madde ile konsantrasyon ve süre arasındaki etkileşim

Kimyasal Madde Türü	Konsantrasyon	Süre
1: Etil Alkol	1: % 1	1: 5 dakika
2: NaOH	2: % 3	2: 10 dakika
	3: % 5	3: 15 dakika

NaOH ve etil alkolün, konsantrasyon ve süreye bağlı olarak dövme sonrasındaki WRV değerleri üzerine etkilerinin istatistiksel açıdan değerlendirmesi ise Tablo 10' da verilmiştir.

Tablo 10. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen NaOH ve etil alkolün, dövme sonrasındaki hamur liflerinin WRV değerleri üzerine etkilerini gösteren varyans analizi ve Newman-Keuls testi sonuçları

Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serb. Der.	Kareler ortalaması	F Oranı	Önem Düzeyi	NEWMAN-KEULS TESTİ			
						Kimyasal Madde Türünün Etkisi			
						Grup	Sayı	Gruplar ortalaması	Homojen gruplar
A:Kimyasal	0.8957911	1	0.8957911	2929.416	0.0000				
B:Konsantrasyon	0.7219289	2	0.3609644	1180.426	0.0000	2	36	3.2536389	X
C:Süre	0.2534408	2	0.1267204	414.401	0.0000	1	36	3.476222	X
Etkileşimler						Konsantrasyonun Etkisi			
						Grup	Sayı	Gruplar ortalaması	Homojen gruplar
AB	0.1879706	2	0.0939853	307.351	0.0000				
AC	0.0698413	2	0.0349207	114.198	0.0000	3	24	3.2442500	X
BC	0.089784	4	0.022446	7.340	0.0001	2	24	3.3618333	X
ABC	0.284468	4	0.058617	19.169	0.0000	1	24	3.4894583	X
Hata						Sürenin Etkisi			
Genel						Grup	Sayı	Gruplar ortalaması	Homojen gruplar
	2.1779107	71				3	24	3.2965417	X
						2	24	3.3577083	X
						1	24	3.4412917	X

AB: Kimyasal madde ile konsantrasyon arasındaki etkileşim

AC: Kimyasal madde ile süre arasındaki etkileşim

BC: Konsantrasyon ile süre arasındaki etkileşim

ABC: Kimyasal madde ile konsantrasyon ve süre arasındaki etkileşim

Kimyasal Madde Türü	Konsantrasyon	Süre
1: Etil Alkol	1: % 1	1: 5 dakika
2: NaOH	2: % 3	2: 10 dakika
	3: % 5	3: 15 dakika

4.2.3.1. Kimyasal Madde Türünün, Konsantrasyonun ve Sürenin WRV Üzerine Etkileri

Tablo 9 ve Tablo 10' da verilen varyans analizi ve Newman-Keuls testlerinin sonuçları incelendiğinde, dövme öncesi ve sonrasındaki hamur liflerine ait WRV değerleri için kimyasal madde türü, konsantrasyon ve süre arasındaki etkileşimin % 5 önem düzeyinde anlamlı olduğu bulunmuştur. Bu testlerin sonuçlarına göre, ikinci kimyasal madde olan NaOH, üçüncü konsantrasyon olan %5 ve üçüncü süre olan 15 dakikanın seçilmesi durumunda en yüksek şişme miktarları elde edilmektedir.

4.2.3.1.1. Kimyasal Madde Türünün WRV Üzerine Etkisi

Tablo 9 ve Tablo 10' da verilen varyans analizi ve Newman-Keuls testlerinin sonuçları incelendiğinde, kimyasal madde türünün, kağıt hamuru liflerinin dövme öncesi ve sonrası WRV değerleri üzerine etkisinin %5 önem düzeyinde anlamlı olduğu bulunmuştur. Bu testlerin sonuçlarına göre, aynı süre ve konsantrasyon oranları dikkate alındığında NaOH ilavesi ile etil alkole oranla daha yüksek WRV değerleri elde edildiği görülmektedir. Bu nedenle de liflerin etkili bir biçimde şişmesini sağlamak ve en yüksek

WRV değerleri elde etmek için ŐŐirici kimyasal olarak NaOH' in seçilmesi uygun olacaktır.

4.2.3.1.2. Konsantrasyonun WRV Üzerine Etkisi

Tablo 9 ve Tablo 10' daki varyans analizi ve Newman-Keuls testinin sonuçları incelendiğinde, kimyasal madde türünün sabit, süreninde 5, 10, 15 dakika alınması durumunda konsantrasyon artışının, dövme öncesinde ve sonrasındaki WRV değerleri üzerine etkisinin %5 önem düzeyinde anlamlı olduğu bulunmuştur. Şekil 29, Şekil 30, Şekil 31 ve Şekil 32' de incelendiğinde her iki kimyasal maddeyle muamele edilmiş kağıt hamuru liflerinin dövme öncesi ve sonrası WRV değerlerinin konsantrasyon artışı ile arttığı görölmektedir. Bu testlerin sonuçları dikkate alındığında, NaOH' in %5 konsantrasyonda uygulanması ile en yüksek WRV değerlerinin elde edilebileceğini söylemek mümkündür.

4.2.3.1.3. Sürenin WRV Üzerine Etkisi

Tablo 9 ve Tablo 10' da verilen varyans analizi ve Newman-Keuls testlerinin sonuçları incelendiğinde, dövme öncesi ve dövme sonrası WRV değerleri üzerinde sürenin etkisinin %5 önem düzeyinde anlamlı olduğu bulunmuştur. Bu istatistiksel değerlendirmeler gözönüne alındığında, tüm WRV değerlerinin süre artışına bağımlı olarak arttığını söylemek mümkündür. Buna göre, %1, %3, %5 konsantrasyonların tümü için en uygun muamele süresi 15 dakika olarak belirlenmiştir. Bu sürenin tercih edilmesi ile en yüksek WRV değerleri elde edilecektir.

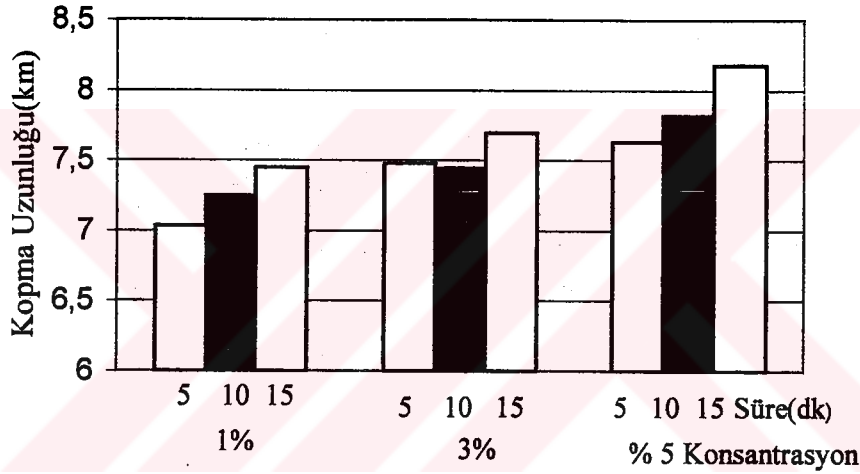
4.3. Test Kağıtlarının Fiziksel ve Optik Özelliklerine Ait Bulguların İrdelenmesi

Kimyasal madde, konsantrasyon ve süre değiştirilerek elde edilen hamurlardan yapılan test kağıtlarının kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi ve parlaklık testlerinin dövme öncesi ve sonrası sonuçları karşılaŐtırma yapabilmek amacıyla toplu olarak bulgular bölümünde Tablo 6 ve Tablo 7' de verilmiştir. Bu bölümde ise yalnızca

dövme sonrasında elde edilen kağıtların fiziksel ve optik özelliklerine ait bulgular irdelenmiştir.

4.3.1. Kimyasal Madde Türünün, Sürenin ve Konsantrasyonun Kopma Uzunluğu Üzerine Etkileri

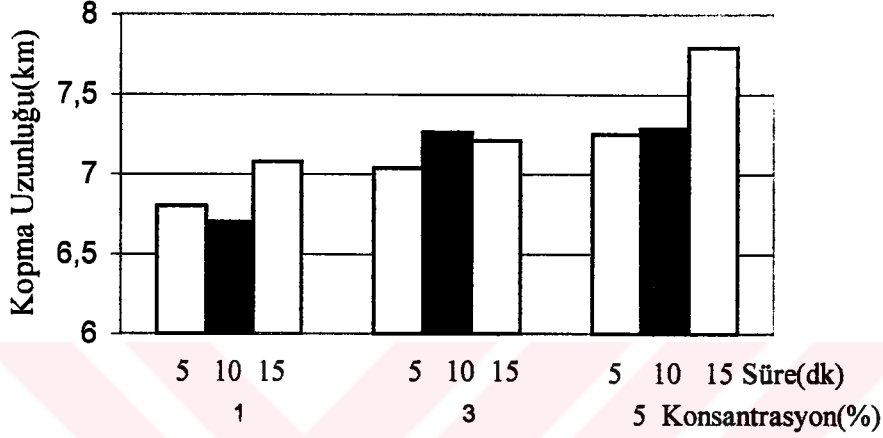
Kontrol grubunun 50 °SR' ye gelmesi için geçen süre esas alınarak dövülmüş ve serbestlik derecesi belirlenmiş hamurlardan yapılan test kağıtlarının kopma uzunluğu üzerinde; kimyasal madde türünün, konsantrasyonun ve sürenin etkileri Şekil 33 ve Şekil 34' te, bu etkilerin istatistiksel olarak anlamlı olup olmadığını görmek için yapılan varyans analizi ve Newman-Keuls testi sonuçları da Tablo 11' de verilmiştir.



Şekil 33. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen NaOH'in, dövme sonrasındaki hamurlardan yapılan test kağıtlarının kopma uzunluğu üzerine etkisi

Şekil 33'den; süre ve NaOH konsantrasyonundaki artışın, kopma uzunluğu değerlerini artırdığı ve bu artışın doğru orantılı olarak gerçekleştiği görülmektedir. Buna göre en yüksek kopma uzunluğu değeri 8.174 km ile %5 konsantrasyon 15 dakikada, en düşük kopma uzunluğu değeri ise 7.029 km ile %1 konsantrasyon 5 dakikada elde edilmektedir. Ayrıca, NaOH 'in %3, %5 konsantrasyonlarda hamura ilave edilmesi durumunda elde edilen tüm değerler, kontrol grubunun 7.016 km olan kopma uzunluğu değerinden daha fazladır. Bu, NaOH' in suya oranla liflere daha iyi penetre olması ve şişmeyi attırarak daha iyi fibrillenme sağlamasından kaynaklanmış olabilir. NaOH ile elde

edilen şişme sayesinde liflerin esnekliği artmakta buna bağlı olarakta hidrojen bağları oluşturma şansı ve dolayısıyla da kağıdın sağlamlığı yükselmektedir. Ayrıca, şişme ile lif genişliği ve çeper kalınlığı artacağından lifler arasındaki bağlanma alanı artacak ve doğal olarakta bu liflerden yapılan kağıtların kopma uzunluğu değerleri artacaktır. Buna göre; NaOH'in özellikle %3, %5 konsantrasyonlarda uygulanması durumunda kopma uzunluğunu artırıcı bir etki gösterdiğini söylemek mümkündür.



Şekil 34. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen etil alkolün dövme sonrasında hamurlardan yapılan test kağıtlarının kopma uzunluğu üzerine etkisi

Şekil 34 incelendiğinde, en yüksek kopma uzunluğu değerinin, etil alkolün % 5 konsantrasyon ve 15 dakika muamele süresiyle uygulanması durumunda elde edildiği görülmektedir. Etil Alkol ilave edilen hamurlardan yapılan kağıtların kopma uzunluğu değerleri konsantrasyon ve süre artışıyla artmaktadır.

Ayrıca, kontrol grubu ve etil alkol grubunun kopma uzunluğu değerleri birbiriyle kıyaslandığında, kontrol grubunun 7.016 km' lik değerinin, etil alkolün özellikle %3 ve %5 konsantrasyonlarda uygulanması ile elde edilen değerlerden daha düşük olduğu görülmektedir. Etil alkolde, özellikle yüksek konsantrasyonlarda uygulanması durumunda liflerde suya göre daha fazla şişme sağlamaktadır. Etil alkolün de NaOH gibi liflerin iç yapısına nüfuzu ve lifler içindeki mevcut bağlar arasına tespiti sonucu hidratlanma artmakta bunun sonucunda da liflerin bağ yapısı sağlamlaşmakta ve kopma uzunluğu

değerleri yükselmektedir. Ancak, su, etil alkol ve NaOH kullanılmasıyla elde edilen kopma uzunluğu değerleri kıyaslandığında, NaOH ilave edilen hamurlardan daha dirençli kağıtların elde edildiği görülmektedir. Bu durumda, NaOH' in polarlığının etil alkole oranla fazla olmasından ve lifleri daha fazla şişirip fibrillenmeyi kolaylaştırmasından, lif çeperini kalınlaştırarak ve lifleri esnekleştirerek bağlanma alanını arttırmasından kaynaklandığını ifade etmek mümkündür.

Etil alkolün ve NaOH' in, %1, %3, %5 konsantrasyonlarda ve 5, 10, 15 dakika sürelerde, kopma uzunluğu üzerine etkilerinin anlamlı olup olmadığını anlamak için varyans analizi ve Newman-Keuls testi yapılmış ve bunlara ait sonuçlar Tablo 11' de verilmiştir.

Tablo 11. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen NaOH ve etil alkolün dövme sonrasındaki hamurlardan yapılan test kağıtlarının kopma uzunluğu üzerine etkilerini gösteren varyans analizi ve Newman-Keuls testi sonuçları

Varyasyon Kaynağı	Kareler toplamı	Serb. Der	Kareler ortalaması	F Oranı	Önem Düzeyi	NEWMAN-KEULS TESTİ			
						Kimyasal Madde Türünün Etkisi			
						Grup	Sayı	Gruplar ortalama	Homojen gruplar
A:Kimyasal	7.268161	1	7.2681606	138.218	0.0000				
B:Konsantrasyon	11.625910	2	5.8129550	110.545	0.0000	1	90	7.1519035	X
C:Süre	4.329771	2	2.1649854	41.169	0.0000	2	90	7.5564444	X
Etkileşimler						Konsantrasyonun Etkisi			
AB	0.635665	2	0.317832	604	5476			Gruplar ortalama	Homojen gruplar
AC	0.03882	2	0.019441	0.37	9637	1	60	7.0416886	X
BC	5247013	4	1311753	2.495	0450	2	60	7.3526667	X
ABC	1947313	4	0.486828	926	4505	3	60	7.6681667	X
Hata	8.5187265	162	0.525847			Sürenin Etkisi			
Genel	35.529455	179				Grup	Sayı	Gruplar ortalama	Homojen gruplar
						1	60	7.1921667	X
						2	59	7.3085370	X
						3	61	7.5618182	X

AB: Kimyasal madde ile konsantrasyon arasındaki etkileşim

AC: Kimyasal madde ile süre arasındaki etkileşim

BC: Konsantrasyon ile süre arasındaki etkileşim

ABC: Kimyasal madde, konsantrasyon ve süre arasındaki etkileşim

Kimyasal Madde Türü:	Konsantrasyon:	Süre:
1: Etil Alkol	1: % 1	1: 5 dakika
2: NaOH	2: % 3	2: 10 dakika
	3: % 5	3: 15 dakika

Tablo 11' deki varyans analizi ve Newman-Keuls testi sonuçlarına göre, kopma uzunluğu; kimyasal madde türü, konsantrasyon ve süreye bağlı olarak değişmekte ve bu üç faktör arasında anlamlı bir etkileşim olmaktadır. Bunun sonucu olarakta, ikinci kimyasal madde (NaOH), üçüncü konsantrasyon (%5) ve üçüncü sürenin (15 dakika) kopma uzunluğu değerlerini en iyi arttırdığını ve bu nedenle de yüksek kopma uzunluğu değerleri elde etmek için bu üçlü kombinasyonun seçilmesinin uygun olacağını söylemek mümkündür.

Ayrıca, bu faktörlerden sadece konsantrasyon ile süre arasında da anlamlı bir etkileşim olmakta; ve A değişkeni olan kimyasal maddenin sabit tutulması durumunda, B değişkeni olan konsantrasyonun üçüncü grubu (%5) ile C değişkeni olan sürenin üçüncü grubu (15 dakika) en yüksek kopma uzunluğu değerlerini vermektedir.

4.3.1.1. Kimyasal Madde Türünün Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi

Tablo 11' deki Newman-Keuls testi ve varyans analizi sonuçları incelendiğinde, kimyasal madde türünün kopma uzunluğu üzerinde etkisinin %5 önem düzeyinde anlamlı olduğu bulunmuştur.

Ayrıca, Şekil 33 ve Şekil 34 incelendiğinde NaOH ilavesiyle etil alkolle elde edilen değerlere göre daha yüksek kopma uzunluğu değerleri elde edildiği görülmektedir. Bu

sonuçlara göre; kimyasal madde olarak kopma uzunluğu değerlerini arttırıcı etki gösteren NaOH' in seçilmesi uygun olacaktır.

4.3.1.2. Konsantrasyonun Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi

Varyans analizi ve Newman-Keuls testinin sonuçlarına göre, kimyasal madde türünün sabit ve süreninde 5, 10, 15 dakika olarak alınması durumunda konsantrasyon artışının kopma uzunluğu üzerinde %5 önem düzeyinde etkili olduğu bulunmuştur. Şekil 33 ve Şekil 34 incelendiğinde de kopma uzunluğu değerlerinin konsantrasyon artışıyla arttığı ve %5 konsantrasyonda en yüksek değerlerine çıktığı görülmektedir. Bu sonuçlar dikkate alındığında her iki kimyasal madde için en iyi konsantrasyonun %5 olduğu görülmektedir.

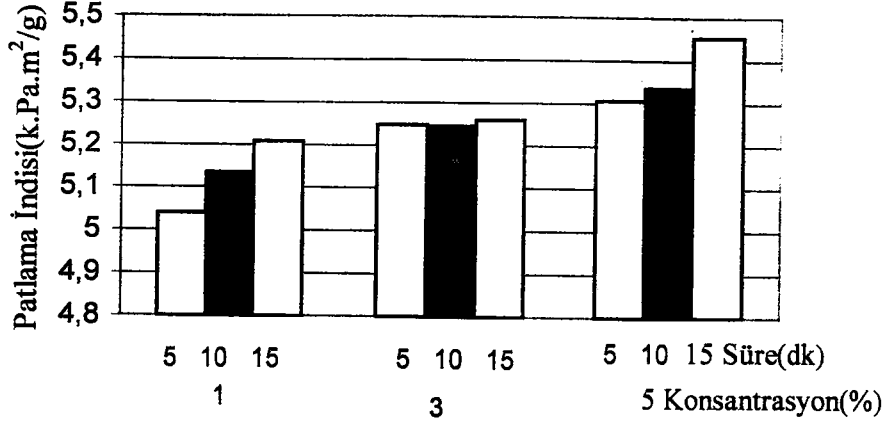
4.3.1.3. Sürenin Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi

Varyans analizi ve Newman-Keuls testine göre; sürenin etkisinin %5 önem düzeyinde kopma uzunluğu üzerinde anlamlı olduğu bulunmuştur. Konsantrasyon ve kimyasal maddenin sabit olması koşuluyla, sadece süre artışı olması durumunda bile kopma uzunluğu değerlerinin artış gösterdiği Şekil 33 ve Şekil 34' ten açıkça görülmektedir.

Buradan da en yüksek kopma uzunluğu değerlerinin tüm konsantrasyonların 15. dakikalarında elde edildiği görülmektedir. Buna göre, en iyi sonuçları elde etmek için sürenin arttırılmasının gerekli olduğunu söylemek mümkündür.

4.3.2. Kimyasal Madde Türünün, Konsantrasyonun ve Sürenin Patlama İndisi Üzerine Etkileri

Dövülmüş hamurlardan yapılan test kağıtlarının patlama indisi değerlerinin kimyasal madde türü, konsantrasyon ve süreye göre değişimleri Tablo 7' de verilmiş olup bu değerlere ait şekiller ise Şekil 35 ve Şekil 36' da gösterilmiştir.

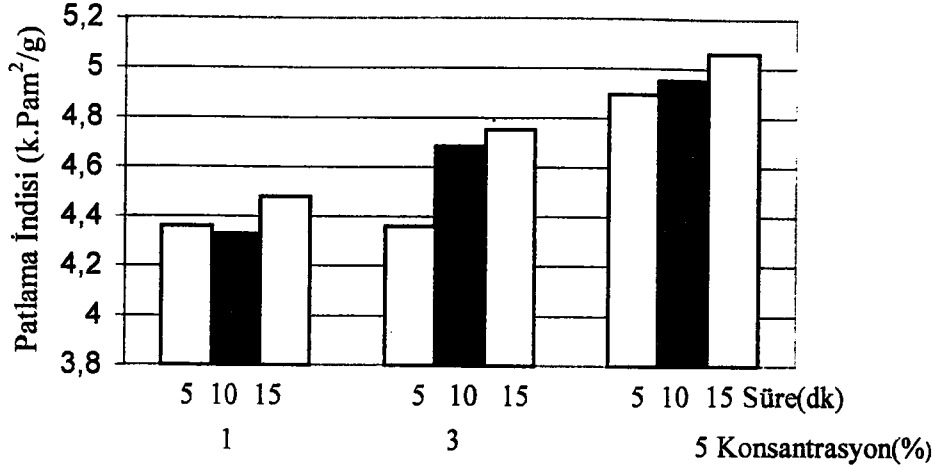


Şekil 35. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen NaOH'in, dövme sonrasındaki hamurlardan yapılan test kağıtlarının patlama indisi üzerine etkisi

NaOH ilave edilmiş hamurlardan yapılan kağıtların patlama indisi değerleri Şekil 35' ten görüldüğü üzere konsantrasyon ve sürenin artmasıyla artış göstermektedir. Buna göre en yüksek patlama indisi değeri %5 konsantrasyon 15 dakikada 5.453 kPa.m²/g iken, en düşük patlama indisi değeri ise %1 konsantrasyon 5 dakikada 5.043 kPa.m²/g olarak tespit edilmiştir.

Ayrıca, kontrol grubunun 4.480 kPa.m²/g olan değeri, NaOH' in %1, %3, %5 konsantrasyonlarda ilave edilmesiyle elde edilen tüm değerlerden daha azdır. Bu duruma göre NaOH suya göre daha fazla şişme sağlamış bunun sonucunda da daha yüksek patlama indisi değerleri elde edilmiştir.

Sonuç olarak, NaOH konsantrasyonu arttırıldıkça liflerde görülen şişme miktarı artmakta bunun sonucunda da dövme kolaylaşmaktadır. Dövmüş hamur liflerinin yapısı ise dövme sırasında kesme, sürtünme ve çarpma etkileri ile gevşemekte ve böylece şişmeye daha fazla uygun hale gelerek esneklik ve yumuşaklık kazanmaktadır. Bu durumdaki lifler ise şişmenin etkisiyle daha iyi bağ oluşturabildikleri, sıkıştırılabildikleri ve yassılaşılabildikleri için daha dirençli kağıtlar vermektedirler. Bu nedenle de, NaOH ile muamele edilerek lifleri şişen hamurların dövülmesi ile patlama indisi yüksek kağıtlar elde etmek mümkün olacaktır.



Şekil 36. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen etil alkolün, dövme sonrasındaki hamurlardan yapılan test kağıtlarının patlama indisi üzerine etkisi

Şekil 36' dan görüldüğü üzere etil alkol ilave edilen hamurlardan yapılan kağıtlar için % 5 konsantrasyon 15 dakika sürede en yüksek, % 1 konsantrasyon 10 dakikada ise en düşük patlama indisi değerleri tespit edilmiştir. Belirlenen bu değerler ise 5.061 kPa.m²/g ve 4.330 kPa.m²/g' dir. Ayrıca, kontrol grubunun 4.480 kPa.m²/g olan patlama indisi değerinin, etil alkolün %1 konsantrasyonda ilave edilmesiyle elde edilen patlama indisi değerlerine yakın %3, %5 konsantrasyonlardaki değerlerinden ise daha düşük olduğu Şekil 36' dan ve Tablo 7' den görülmektedir. Buna göre, etil alkolünde özellikle konsantrasyonunun artırılması durumunda patlama indisi değerlerini arttırdığı tespit edilmiştir.

Etil alkol ilave edilmiş hamurlardan yapılan kağıtların patlama indisi değerlerinde görülen bu artışın nedeni, NaOH ilavesi ile olduğu gibi şişmenin konsantrasyon ve süreye bağlı olarak artması ve bunun sonucunda da liflerin yüzey alanının genişleyerek lif lif bağı oluşturma şanslarının yükselmesidir. Ancak, NaOH molekül çapının düşük buna bağlı olarakta reaktifliğinin yüksek olması nedeniyle liflerde etil alkolden daha iyi bağ yapma yeteneğine sahiptir. Doğal olarakta NaOH ilave edilmiş hamurlardan yapılan kağıtlar, etil alkol ilave edilmiş hamurlardan yapılan kağıtlara oranla daha yüksek patlama indisi değerleri vermektedir.

NaOH ve etil alkolün, %1, %3, %5 konsantrasyonlarda ve 5, 10, 15 dakika sürelerde patlama indisi üzerindeki etkilerinin anlamlı olup olmadığını anlamak için varyans analizi ve Newman-Keuls testi yapılmış ve sonuçlar aşağıda verilmiştir

Tablo 12. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen NaOH ve etil alkolün, dövme sonrasındaki hamurlardan yapılan test kağıtlarının patlama indisi üzerine etkilerini gösteren varyans analizi ve Newman-Keuls testi sonuçları

Varyasyon Kaynağı	Kareler toplamı	Serb Der	Kareler ortalaması	F Oranı	Önem Düzeyi	NEWMAN-KEULS TESTİ			
						Kimyasal Madde Türünün Etkisi			
						Grup	Sayı	Gruplar ortalama	Homojen gruplar
A:Kimyasal	14.820681	1	14.82068	404.558	0,0000				
B:Konsantrasyon	5.432194	2	2.716097	74141	0,0000	1	90	4.6722795	X
C:Süre	613732	2	306866	8376	0,0005	2	90	5.2478889	X
Etkileşimler						Konsantrasyonun Etkisi			
AB	11025172	2	5512586	15048	0,0000			Gruplar ortalama	Homojen gruplar
AC	0.363819	2	0181910	497	6095	1	60	4.7397525	X
BC	1362909	4	0340727	930	4480	2	60	4.9731667	X
ABC	0115991	4	0028998	79	9886	3	60	5.1673333	X
Hata	5.9347436	162	0366342			Sürenin Etkisi			
Genel	28.088139	179				Grup	Sayı	Gruplar ortalama	Homojen gruplar
						1	60	4.8956667	X
						2	59	4.9472222	X
						3	61	5.0373636	X

AB: Kimyasal madde ile konsantrasyon arasındaki etkileşim

AC: Kimyasal madde ile süre arasındaki etkileşim

BC: Konsantrasyon ile süre arasındaki etkileşim

ABC:Kimyasal madde ile konsantrasyon ve süre arasındaki etkileşim

Kimyasal Madde Türü:

Konsantrasyon:

Süre:

1: Etil Alkol

1: % 1

1: 5 dakika

2: NaOH

2: % 3

2: 10 dakika

3: % 5

3: 15 dakika

Tablo 12' deki varyans analizi ve Newman-Keuls testi sonuçlarına göre patlama indisi; kimyasal madde türü, konsantrasyon ve süreye bağlı olarak değişmekte, diğer bir ifadeyle; bu üç faktör arasında % 5 önem düzeyinde anlamlı bir etkileşim gerçekleşmektedir.

Bu durumda ise varyans analizleri sonuçlarına göre ikinci kimyasal madde olan NaOH, üçüncü konsantrasyon olan %5 ve üçüncü süre olan 15 dakika ile en yüksek patlama indisi değerleri elde edilmekte dolayısıyla da bu üçlü kombinasyon önerilmektedir.

4.3.2.1. Kimyasal Madde Türünün Patlama İndisi Üzerine Etkisi

Varyans analizi ve Newman-Keuls testinin sonuçlarına göre, kimyasal madde türünün patlama indisi üzerindeki etkisinin %5 önem düzeyinde anlamlı olduğu bulunmuştur. Ayrıca, NaOH ilave edilen hamurlardan yapılan kağıtların, etil alkol ilave edilmiş hamurlardan yapılan kağıtlara oranla daha yüksek patlama indisi değerlerine sahip olduğu Şekil 35 ve Şekil 36 incelendiğinde görülmektedir. Buradan da anlaşıldığı üzere daha yüksek patlama indisi değerleri elde etmek için kimyasal madde olarak NaOH' in seçilmesi uygun olacaktır.

4.3.2.2. Konsantrasyonun Patlama İndisi Üzerine Etkisi

Varyans analizi ve Newman-Keuls testinin sonuçlarına göre kimyasal madde türü sabit ve süre 5, 10, 15 dakika alındığında, konsantrasyon artışının patlama indisi üzerinde %5 önem düzeyinde etkili olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlara göre en uygun konsantrasyon % 5 olarak belirlenmiştir.

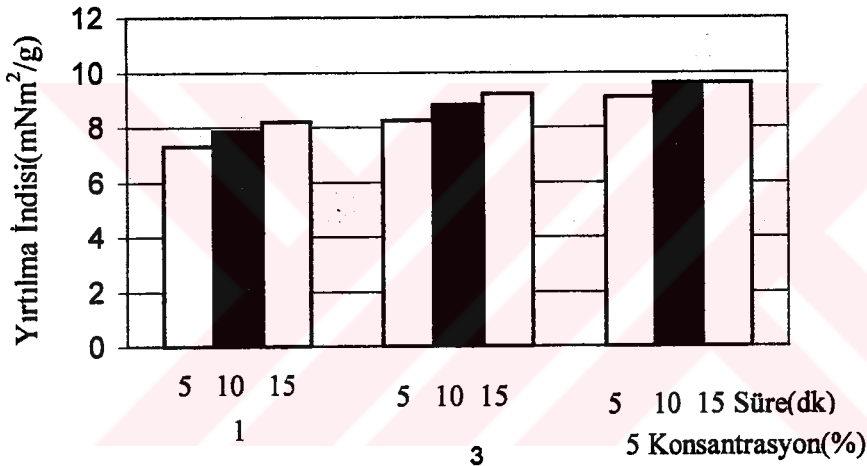
4.3.2.3. Sürenin Patlama İndisi Üzerine Etkisi

Varyans analizi ve Newman-Keuls testinin sonuçları incelendiğinde sürenin, %5 önem düzeyinde patlama indisi değerleri üzerinde anlamlı bir etkiye sahip olduğu

bulunmuştur. Bu sonuçlara göre süreyi artırmak patlama indisi değerlerinin artmasına neden olacaktır. Bu duruma göre en iyi değerlerin, sürenin 15 dakika seçilmesi durumunda elde edilmesi mümkün olacaktır.

4.3.3. Kimyasal Madde Türünün, Sürenin ve Konsantrasyonun Yırtılma İndisi Üzerine Etkileri

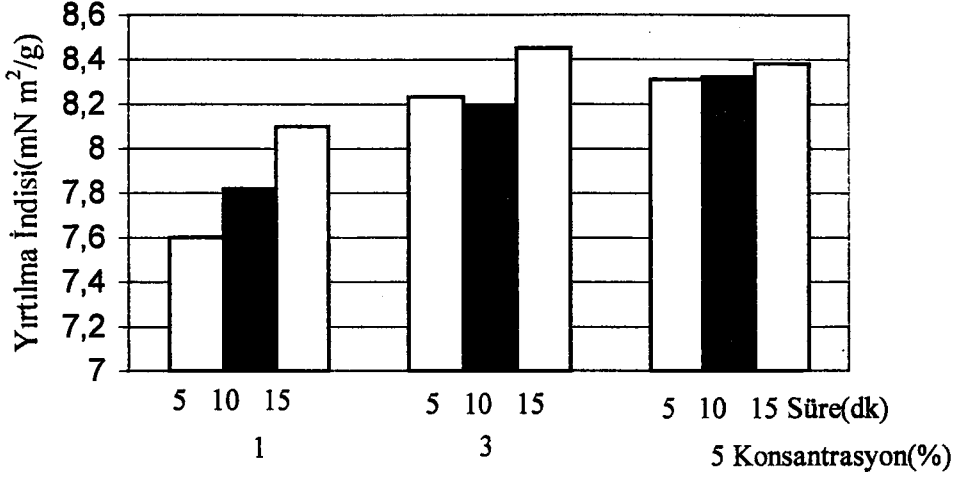
NaOH ve etil alkol ilave edilmiş hamurların dövülmesi sonucunda yapılan test kağıtlarının yırtılma indisi değerlerinin kimyasal madde türü, konsantrasyon ve süreye göre değişimleri Tablo 7' de verilmiştir.



Şekil 37. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen NaOH' in, dövme sonrasındaki hamurlardan yapılan test kağıtlarının yırtılma indisi üzerine etkisi

Şekil 37' den görüldüğü üzere, NaOH konsantrasyonuna bağlı olarak yırtılma indisi değerleri artmaktadır. En yüksek yırtılma indisi değeri % 5 konsantrasyonda en düşük yırtılma indisi değeri ise %1 konsantrasyonda elde edilmiştir. Kontrol grubunun 8.082 mNm²/g olan yırtılma indisi değeri ise NaOH'in özellikle %3 ve %5 konsantrasyonlarda uygulanması ile elde edilen yırtılma indisi değerlerinden daha düşüktür. Buna göre, NaOH ilavesi ile hamurlardan daha yüksek yırtılma indisi değerlerine sahip kağıtlar elde edilmiştir. Yırtılma indisi değerlerinin artışı, kağıdı oluşturan kağıt hamuru liflerinin

uzunluğuna, bağ yapısına ve sağlamlığına bağlı olarak değişmektedir. NaOH ilavesi ile şişmeye bağlı olarak lif genişliği ve çeper kalınlığı artmış, lif-lif teması fazlalaşmış bunun sonucunda da elde edilen kağıtların yırtılma indisi değerleri yükselmiştir.



şekil 38. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen etil alkolün, dövme sonrasındaki hamurlardan yapılan test kağıtlarının yırtılma indisi üzerine etkileri

şekil 38 incelendiğinde etil alkol ilave edilmiş hamurlardan yapılan kağıtların yırtılma indisi değerinin, konsantrasyonun %1, sürenin de 5 dakika olması durumunda en düşük olduğu, konsantrasyon arttırıldığıa ise bu değerlerin artma eğilimi gösterdiği görülmektedir. Ayrıca Tablo 7 ve şekil 38 incelendiğinde kontrol grubunun 8.082 mNm²/g olan yırtılma indisi değerinin, etil alkolün %3 ve %5 konsantrasyonlarda ilave edilmesiyle elde edilen yırtılma indisi değerlerinden daha düşük olduğu görülmektedir. Kısaca, etil alkol ilavesinin de, yapılan kağıtların yırtılma indisi değerlerini arttırdığı ancak bu artışın NaOH ilave edilmiş hamurlardan yapılan kağıtların değerlerinde görülen artış kadar fazla olmadığı görülmektedir.

Sonuç olarak, reaktifliği NaOH' e oranla düşük olan etil alkol selülozun yapısına daha zor ve yavaş nüfuz etmekte, molekül zincirlerini birbirinden tam olarak uzaklaştıramamakta ve bunun sonucunda da liflerde sınırlı bir şişmeye sebep olmaktadır. Bu şişme, NaOH ile elde edilen şişmeye oranla daha azdır ve dolayısıyla selüloz lifleri daha rijit yapıdadır. Bu nedenle de etil alkol ile muamele edilmiş hamurlar, NaOH'in güçlü şişirici etkisiyle yumuşayan ve bağ yapısı sağlamlaşan hamurlardan daha düşük dirençli

kağıtlar vermektedir. Yırtılma indisi değerleri lif boyutları ile yakından ilgilidir. Dövme sırasında kesme etkisi ile lif boyutları azalma göstermekte bu da yırtılma indisi değerlerini etkilemektedir. Ancak, NaOH ilavesi ile şişme ve lif boyutları arttığından yırtılma indisi değerleri artma göstermiştir. Bu artış, NaOH' in ilave edildiği ortama kayganlık hissi vermesinden ve dolayısıyla dövme sırasında sürtünmeyi ve buna bağlı olarakta lif kesilmesini azaltmasından kaynaklanmış olabilir.

NaOH ve etil alkolün, %1, %3, %5 konsantrasyonlarda ve 5, 10, 15 dakika sürelerde yırtılma indisi üzerindeki etkilerinin anlamlı olup olmadığını anlamak için yapılan varyans analizi ve Newman-Keuls testi sonuçları aşağıda verilmiştir.

Tablo 13. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen NaOH ve etil alkolün, dövme sonrasındaki hamurlardan yapılan test kağıtlarının yırtılma indisi üzerine etkilerini gösteren varyans analizi ve Newman-Keuls testi sonuçları

Varyasyon Kaynağı	Kareler toplamı	Serb. Der.	Kareler ortalaması	F Oranı	Önem Düzeyi	NEWMAN-KEULS TESTİ			
						Kimyasal Madde Türünün Etkisi			
						Grup	Sayı	Gruplar ortalaması	Homojen gruplar
A:Kimyasal	4.495119	1	4.495119	21.95	0				
B:Konsantrasyon	9.2932	2	4.6466	22.689	0	1	27	8.16148	X
C:Süre	1.287678	2	0.64334	3.144	0.0552	2	27	8.73852	X
Etkileşimler						Konsantrasyonun Etkisi			
AB	2.211793	2	1.1059	5.4	0.0089			Gruplar ortalaması	Homojen gruplar
AC	0.180937	2	0.90469	0.442	0.6453	1	18	7.90667	X
BC	0.2252889	4	0.56322	0.275	0.8952	2	18	8.53	X
ABC	0.3392519	4	0.84813	0.414	0.7973	3	18	8.91134	X
Hata	7.372533	36	0.20479			Sürenin Etkisi			
Genel	25.4058	53				Grup	Sayı	Gruplar ortalaması	Homojen gruplar
						1	18	8.253333	X
						2	18	8.466111	X X
						3	18	8.630555	X

AB: Kimyasal madde ile konsantrasyon arasındaki etkileşim

AC: Kimyasal madde ile süre arasındaki etkileşim

BC: Konsantrasyon ile süre arasındaki etkileşim

ABC:Kimyasal madde ile konsantrasyon ve süre arasındaki etkileşim

Kimyasal Madde Türü:	Konsantrasyon:	Süre:
1: Etil Alkol	1: % 1	1: 5 dakika
2: NaOH	2: % 3	2: 10 dakika
	3: % 5	3: 15 dakika

Tablo 13' teki varyans analizi ve Newman-Keuls testi sonuçlarına göre, yırtılma indisi açısından kimyasal madde türü ve konsantrasyon arasında anlamlı bir etkileşim olup yırtılma indisi üzerinde sürenin etkisi, % 5 önem düzeyinde önemli bulunmamıştır. Bu durumda ise varyans analizleri sonuçları dikkate alındığında; ikinci kimyasal madde olan NaOH ve üçüncü konsantrasyon olan %5' in seçilmesi uygun olacaktır.

4.3.3.1. Kimyasal Madde Türünün Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi

Varyans analizi ve Newman-Keuls testinin sonuçları incelendiğinde, kimyasal madde türünün patlama indisi üzerinde etkisinin %5 önem düzeyinde anlamlı olduğu bulunmuştur. Bu testin sonuçları dikkate alındığında aynı süre ve konsantrasyonlar için NaOH ilavesi ile daha yüksek yırtılma indisi değerleri elde edildiği görülmektedir. Bu durumda kimyasal madde olarak NaOH' in seçilmesi daha uygun olacaktır.

4.3.3.2. Konsantrasyonun Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi

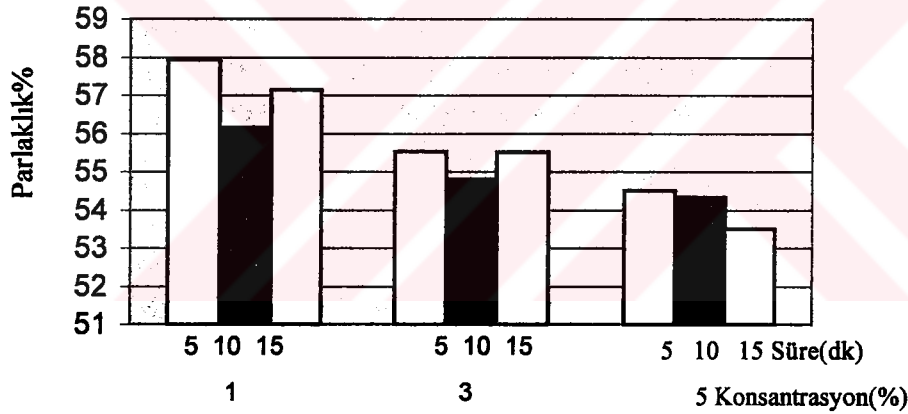
Tablo 13' te verilen varyans analizi ve Newman-Keuls testine göre, kimyasal madde türünün sabit ve sürenin de 5, 10, 15 dakika alınması durumunda konsantrasyon artışının yırtılma indisi üzerinde %5 önem düzeyinde etkili olduğu bulunmuştur. Bu değerlendirmenin sonucunda en uygun konsantrasyon %5 olarak belirlenmiştir.

4.3.3.3. Sürenin Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi

Tablo 13' teki varyans analizi ve Newman-Keuls testi sonuçları dikkate alındığında sürenin, yırtılma indisi üzerindeki etkisinin %5 önem düzeyinde anlamlı olmadığı bulunmuştur. Newman-Keuls testine göre 5, 10 dakikalar ile 10, 15 dakikalarda elde edilen değerler arasında istatistiksel anlamda fazla fark bulunmadığı belirlenmiştir.

4.3.4. Kimyasal Madde Türünün, Sürenin ve Konsantrasyonun Parlaklık Üzerine Etkileri

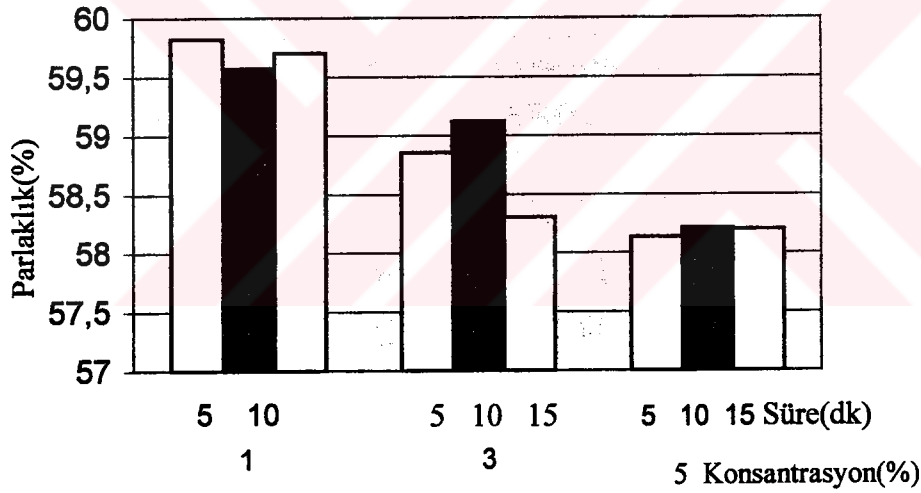
Farklı konsantrasyonda ve sürede NaOH ve etil alkolle muamele edilen hamurlardan yapılan kağıtların parlaklık değerleri Tablo 7' de verilmiştir. Bu parlaklık değerlerine ait şekiller ise Şekil 39 ve Şekil 40' ta gösterilmiştir.



Şekil 39. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen NaOH'in, dövme sonrasında hamurlardan yapılan test kağıtlarının parlaklığı üzerine etkisi

Şekil 39' dan da görüldüğü üzere NaOH ilave edilmiş hamurlardan yapılan kağıtlardan elde edilen parlaklık değerleri, konsantrasyon ve süreye bağlı olarak değişme göstermektedir. Tablo 7' ye bakıldığında parlaklık değerlerinin; konsantrasyon artması ile beraber azaldığı görülmektedir. Buna göre; en düşük parlaklık değeri %5 konsantrasyon 15 dakikadaki %53.507 iken en yüksek parlaklık değeri ise %1 konsantrasyon 5 dakikadaki

%57.918' dir. Diğer tüm değerler ise süre ve konsantrasyona bağlı olarak kendi aralarında değişiklik göstermektedir. Ayrıca kontrol grubunun %59.403 olan parlaklık değeri, NaOH ilave edilmiş hamurlardan yapılan kağıtlar için belirlenen tüm parlaklık değerlerinden daha yüksektir. NaOH ilave edilmiş hamurlardan yapılmış kağıtların düşük parlaklık değerleri vermesi alkalilerin hamurun rengini koyulaştırma etkisine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Özellikle, hamurda bir miktar lignin var ise bu lignin alkali ile renkli hale gelmektedir. Lignin miktarının düşük olması halinde ise, alkalinin renk koyuluğu yapma etkisi azalmaktadır. Doğal olarak alkali konsantrasyonu arttıkça hamurun sararma etkisi artmakta dolayısıyla da bu hamurlardan elde edilen kağıtların parlaklığı azalmaya başlamaktadır. Ayrıca, hamurda görülen bu sararmanın; alkalinin, oksidasyon reaksiyonları verip bazı OH⁻ gruplarını karboksil gruplarına çevirebilme yeteneğine sahip olmasından ve lignin yapısını renkli kinon-metid yapısına dönüştürmesinden kaynaklanmış olabileceği düşünülebilir [26].



Şekil 40. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen etil alkolün dövme sonrasında hamurlardan yapılan test kağıtlarının parlaklığı üzerine etkisi

Etil alkol ilave edilmiş hamurlardan elde edilen kağıtların parlaklık değerlerine bakıldığında, etil alkol konsantrasyonundaki artışın bu değerlerde azalmaya neden olduğu görülmektedir. Buna göre en yüksek parlaklık değerinin %1 konsantrasyon 5 dakika süredeki %59.821; en düşük parlaklık değerinin ise %5 konsantrasyon 5 dakika süredeki

%58.137 olduğu Şekil 40 incelendiğinde görülmektedir. Etil alkolün düşük konsantrasyonlarda hamura ilave edilmesinden sonra yapılan kağıtların parlaklık değerleri ile kontrol grubu hamurundan yapılan kağıtların parlaklık değerleri arasında belirgin bir fark bulunmadığı görülmektedir.

Ancak, etil alkolün konsantrasyonu arttırıldıkça hamurda renk koyulaşması başlamakta bu da yapılan kağıtların parlaklık değerlerinin azalmasına neden olmaktadır. Buna rağmen, etil alkol ilave edilmiş hamurlarda görülen bu renk koyulaşması alkali ilave edilmiş hamurlarda görülen renk koyulaşması gibi baskın değildir.

NaOH ve etil alkolün, %1, %3, %5 konsantrasyonlarda ve 5, 10, 15 dakika sürelerde parlaklık üzerindeki etkilerinin anlamlı olup olmadığını anlamak için varyans analizi ve Newman-Keuls testi yapılmış ve bu testlere ait sonuçlar sırasıyla verilmiştir.

Tablo 14. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen NaOH ve etil alkolün dövme sonrasındaki hamurlardan yapılan test kağıtlarının parlaklığı üzerine etkilerini gösteren varyans analizi ve Newman-Keuls testi sonuçları

Varyasyon Kaynağı	Kareler toplamı	Serb. Der.	Kareler Ortalaması	F Oranı	Önem Düzeyi	NEWMAN-KEULS TESTİ			
						Kimyasal Madde Türünün Etkisi			
						Grup	Sayı	Gruplar ortalama	Homojen gruplar
A:Kimyasal	377.45148	1	377.45148	2.650603	0.0000				
B:Konsantrasyon	109.70811	2	54.85406	385.205	0.0000	2	63	55.418254	X
C:Süre	2.73763	2	1.36882	9.612	0.0001	1	63	58.879841	X
Etkileşimler						Konsantrasyonun Etkisi			
AB	11.529930	2	5.7649651	40.484	0.0000			Gruplar ortalama	Homojen gruplar
AC	2.732259	2	1.3661294	9.593	0.0001	3	42	56.117619	X
BC	6.224838	4	1.5562095	10.928	0.0000	2	42	56.951905	X
ABC	7.141003	4	1.7852508	12.537	0.0000	1	42	58.377619	X
Hata	15.379429	108	0.1424021			Sürenin Etkisi			
Genel	532.04933	125						Gruplar ortalama	Homojen gruplar
						2	42	57.031429	X
						3	42	57.058810	X
						1	42	57.356905	X

- AB:** Kimyasal madde ile konsantrasyon arasındaki etkileşim
AC: Kimyasal madde ile süre arasındaki etkileşim
BC: Konsantrasyon ile süre arasındaki etkileşim
ABC: Kimyasal madde ile konsantrasyon ve süre arasındaki etkileşim

Kimyasal Madde Türü:	Konsantrasyon:	Süre:
1: Etil Alkol	1: % 1	1: 5 dakika
2: NaOH	2: % 3	2: 10 dakika
	3: % 5	3: 15 dakika

Tablo 14' teki varyans analizi ve Newman-Keuls testi sonuçları incelendiğinde, parlaklık açısından; kimyasal madde türü, konsantrasyon ve süre arasındaki etkileşimin % 5 önem düzeyinde anlamlı olduğu bulunmuştur.

Buna göre birinci kimyasal madde olan etil alkol, birinci konsantrasyon olan %1 ve birinci süre olan 5 dakika ile en yüksek parlaklık değerleri elde edilmektedir.

4.3.4.1. Kimyasal Madde Türünün Parlaklık Üzerine Etkisi

Varyans analizi ve Newman-Keuls testinin sonuçları incelendiğinde; kimyasal madde türünün parlaklık üzerine etkisinin %5 önem düzeyinde anlamlı olduğu bulunmuştur.

Bu testin sonuçlarına göre aynı süre ve konsantrasyonlar dikkate alındığında etil alkolün NaOH' e oranla daha yüksek parlaklık değerlerine sahip olduğu ve bu iki kimyasal madde kullanılarak elde edilmiş kağıtların parlaklık değerleri arasında belirgin fark bulunduğu belirlenmiştir.

4.3.4.2. Konsantrasyonun Parlaklık Üzerine Etkisi

Varyans analizi ve Newman-Keuls testinin sonuçlarına göre kimyasal madde türünün sabit ve süreninde 5, 10, 15 dakika alınması durumunda konsantrasyon artışının parlaklık üzerindeki etkisinin %5 önem düzeyinde anlamlı olduğu bulunmuştur. Buna göre NaOH ve etil alkol ilave edilmiş hamurlardan yapılan kağıtların parlaklık değerlerinin konsantrasyonun artışı ile azaldığı belirlenmiştir.

4.3.4.3. Sürenin Parlaklık Üzerine Etkisi

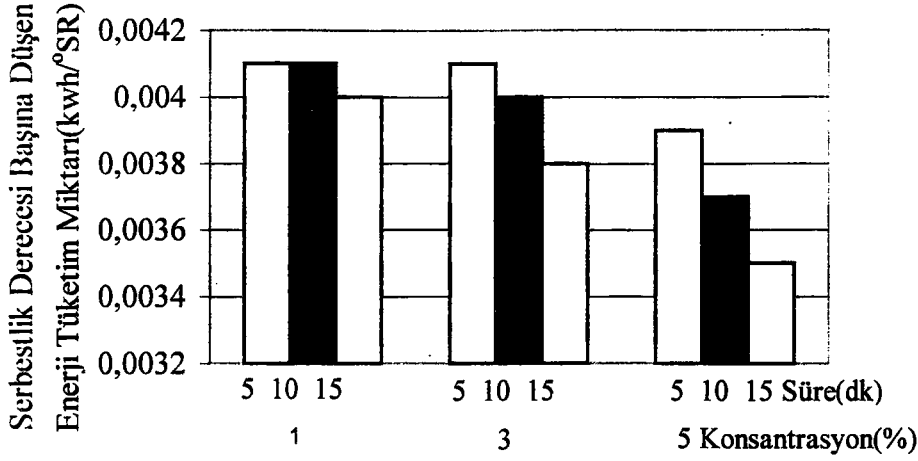
Varyans analizi ve Newman-Keuls testinin sonuçları incelendiğinde sürenin etkisinin %5 önem düzeyinde parlaklık üzerinde anlamlı olduğu ancak istatistiksel anlamda 10 ve 15 dakika süreler arasında fazla fark olmadığı belirlenmiştir. Bu duruma göre 10 veya 15 dakika sürelerin seçilmesi uygun olacaktır.

4.4. Serbestlik Derecesi Başına Düşen Enerji Tüketim Miktarlarına Ait Bulguların İrdelenmesi

Farklı konsantrasyon ve sürelerde, NaOH ve etil alkol ilave edilmiş hamurların dövülmesi sırasında tespit edilen enerji tüketim miktarları ve serbestlik dereceleri birbirlerine oranlanmış ve böylece, serbestlik derecesi başına düşen enerji tüketim miktarları belirlenmiştir. Belirlenen bu değerler bulgular bölümünde Tablo 8' de verilmiş ve aşağıda sırasıyla irdelenmiştir.

4.4.1. NaOH İlave Edilen Hamurların Dövülmesi Sırasında Elde Edilen Serbestlik Derecesi Başına Düşen Enerji Tüketim Miktarlarına Ait Bulguların İrdelenmesi

NaOH ile, %1, %3, %5 konsantrasyon ve 5, 10, 15 dakika sürelerde muamele edilen hamurların dövülmesi sırasında elde edilen serbestlik derecesi başına düşen enerji tüketim miktarları Tablo 8' de verilirken bu değerlere ait şekil ise Şekil 41'de gösterilmiştir.



Şekil 41. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen NaOH'in, hamurların dövülmesi sırasında belirlenen serbestlik derecesi başına düşen enerji tüketim miktarlarına etkisi

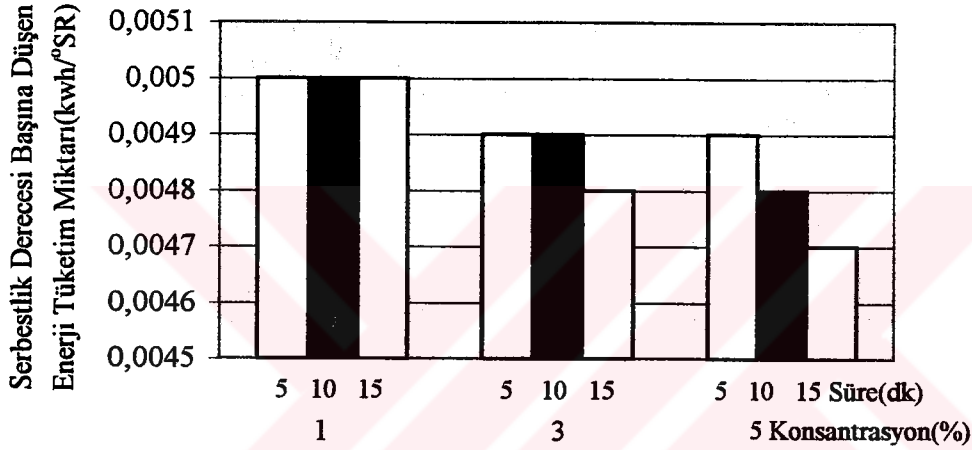
NaOH ilave edilen hamurların dövülmesi sırasında elde edilen serbestlik derecesi başına düşen enerji tüketim miktarları, konsantrasyon ve süre arttıkça azalma göstermektedir. Şekil 41 ve Tablo 8 incelendiğinde, NaOH ilavesi ile elde edilen serbestlik derecesi başına düşen enerji tüketim miktarı değerlerinin %1 konsantrasyon 5 ve 10 dakika muamele sürelerinde en yüksek, %5 konsantrasyon 15 dakika muamele süresinde ise en düşük olduğu görülmektedir. Bu değerler ise sırasıyla 0.0041 kwh/°SR ve 0.0035 kwh/°SR' dir.

Ayrıca, kontrol grubunun dövülmesi sırasında elde edilen 0.0050 kwh/°SR' lik değer, NaOH ilave edilmiş hamurların dövülmesi sırasında elde edilen değerlere göre yüksek olduğu görülmektedir.

Buna göre, NaOH' in konsantrasyonu ve selüloz lifleriyle muamele süreleri arttırıldıkça serbestlik derecesi başına düşen enerji tüketim miktarları azalmaktadır. Bunun nedeni, NaOH' in şişirici etkisinin suya oranla fazla olması ve kağıt hamuru liflerine daha iyi nüfuz ederek hidratlanmayı arttırması, bunun sonucunda da dövmeyi kolaylaştırmasıdır. Buna göre, elde edilen değerler gözününe alındığında NaOH ile serbestlik derecesi başına düşen enerji tüketim miktarlarının azalmaya başladığı ve bu azalmanın konsantrasyonun arttırılması ile daha belirgin olmaya başladığı görülmektedir.

4.4.2. Etil Alkol İlave Edilen Hamurların Dövülmesi Sırasında Elde Edilen Serbestlik Derecesi Başına Düşen Enerji Tüketim Miktarlarına Ait Bulguların İrdelenmesi

Farklı konsantrasyonda ve sürelerde etil alkolle muamele edilen hamurların dövülmesi sırasında elde edilen serbestlik derecesi başına düşen enerji tüketim miktarı değerleri bulgular bölümünde Tablo 8’ de verilmiştir. %1, %3, %5 konsantrasyonda ve 5, 10, 15 dakika sürelerde ilave edilen etil alkolün serbestlik derecesi başına düşen enerji tüketim miktarına etkisi ise Şekil 42’ de gösterilmiştir.



Şekil 42. Farklı konsantrasyonda ve sürede ilave edilen etil alkolün, hamurların dövülmesi sırasında belirlenen serbestlik derecesi başına düşen enerji tüketim miktarlarına etkisi.

Etil alkol ilave edilen hamurların dövülmesiyle elde edilen serbestlik derecesi başına düşen enerji tüketim miktarı değerleri, NaOH ilave edilen hamurların dövülmesiyle elde edilen değerlere göre daha düşük bir azalma göstermektedir. Bu değerlerdeki azalma üzerinde konsantrasyon artışının etkisi süreye göre daha fazladır. Özellikle %1 ve %3 konsantrasyonlardaki değerlerin süre arttıkça değişmediği, %5 konsantrasyonda ise süreye bağlı bir değişimin gerçekleştiği Şekil 42’ den açıkça görülmektedir.

Ayrıca; etil alkolün %1 konsantrasyonda ilave edilmesi ile elde edilen değerlerin, kontrol grubunun 0,0050 kwh/°SR’ olan değeriyle aynı olduğu, diğer konsantrasyonlardaki

değerlerinin ise kontrol grubunun bu değerinden daha az olduğu Şekil 42' den görülmektedir. Bunun nedeni, etil alkolün düşük konsantrasyonlarda uygulanması durumunda şişirici etkisinin suyunkinden pek fazla farklı olmaması ve bu etkisinin ancak konsantrasyon ve süre artışıyla artma eğilimi göstermesidir.

4.4.3. NaOH ve Etil Alkol İlave Edilmiş Hamurların Dövülmesi Sırasında Elde Edilen Serbestlik Derecesi Başına Düşen Enerji Tüketim Miktarı Değerlerinin Karşılaştırılması

Dövme, özellikle ağartılmış sülfat hamuru için zor ve enerji tüketimi fazla olan bir işlemdir. Dövmede kullanılan enerjinin çoğu selüloz kristalitleri arasındaki doğal iç bağları koparmaya, şişmeye ve saçaklanmaya harcanır [31]. Bu nedenle de özellikle şişmenin arttırılması, dövmenin kolaylaşmasına ve enerji tüketiminin azalmasına neden olacaktır. Ayrıca, dövme ile primer zar ayrılacak ve böylece iyi şişme ve bağ yapma yeteneği olan sekonder çeper ortaya çıkacaktır. Bu sebeplerden dolayı, ağartılmış sülfat hamurunun güçlü şişirici kimyasallarla muamele edilmesi ve kağıt hamuru liflerinin şişirilmesi dövme işleminin ekonomikliği açısından oldukça gereklidir.

Bu amaçla, %1, %3, %5 konsantrasyonlarda NaOH ve etil alkol 5,10, 15 dakika sürelerde hamurla muamele edilmiş ve daha sonra dövme işlemine geçilmiştir. Bu işlemlerin sonucunda elde edilen serbestlik derecesi başına düşen enerji tüketim miktarı değerleri kıyaslanmış ve sonuç olarak, her iki kimyasal maddenin özellikle de NaOH' in suya göre daha yüksek şişme sağladığı ve buna bağlı olarakta enerji tüketim miktarı değerlerinin kontrol denemesinin değerlerine göre daha az olduğu bulunmuştur. Bunun nedeni, bu iki kimyasal maddenin, suya göre liflere daha iyi nüfuz ederek selülozu reaksiyonlara daha yatkın hale getirmesi ve bunun sonucunda da hidratlanmayı arttırarak dövmei kolaylaştırmasıdır.

Ancak, NaOH ve etil alkolün, serbestlik derecesi başına düşen enerji tüketim miktarlarına ait etkileri Şekil 41, Şekil 42 ve Tablo 8 incelenerek kıyaslandığı zaman, NaOH'in özellikle konsantrasyonunun arttırılması durumunda etil alkole oranla daha etkili sonuçlar verdiği görülmektedir. Bu durum, NaOH ve etil alkolün molekül çaplarına ve polarlıklarına bağlıdır. NaOH' in polarlığı etil alkole göre daha fazla olduğundan liflere

tutunumu daha kolaydır. Buna göre NaOH, etil alkole oranla selüloz liflerinin yapısına daha iyi nüfuz ederek fibrilleri birbirinden ayırmakta, şişmeyi arttırarak dövmeyle daha kolay hale getirmekte ve enerji tüketimini azaltmaktadır.

Bu nedenle de enerji tüketimi açısından daha iyi sonuçlar elde etmek için, kimyasal madde olarak NaOH' in, konsantrasyon olarak %5' in ve süre olarakta 15 dakikanın seçilmesi uygun olacaktır.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Şişme, hammadde olarak lif kullanan kağıt, tekstil ve diğer selüloz esaslı endüstriler için son derece önemli bir fizikokimyasal olaydır. Özellikle kağıt ve tekstil endüstrileri, değişik kimyasal maddelerle selüloz liflerini şişirerek, ekonomik ve kaliteli bir üretim sağlamayı amaçlamaktadır.

Çalışmamızda hammadde olarak kullanılan sülfat hamuru, zor dövülen ve bu nedenle de enerji tüketimi fazla olan bir hamurdur. Bu yüzden sülfat hamurunun değişik kimyasallarla muamele edilerek şişmesinin sağlanması hem dövmeyi kolaylaştırıcı etki yapacak hem de enerji tüketimini azaltacaktır. Şişme sonucunda dövmenin kolaylaşması ile liflerin esnekliği ve bağ yapma yetenekleri artacaktır.

Doğal olarak ağartılmış sülfat hamurunun hem dövme kademesindeki olumsuz yanını iyileştirmek hem de bu selülozdan endüstriyel olarak direnci yüksek kağıtlar elde edebilmek için kimyasal bir müdahale gerekli olacaktır. Bu kimyasal müdahale ise liflerin şişirilmesi işlemi olup bu amaçla, çalışmamızda lifler, konsantrasyon ve süreye bağlı olarak farklı şişirici ajanlarla muamele edilmiştir. Bu muamele sonucunda, kimyasal ajanlar, selülozun yapısına nüfuz ederek fibrilleri birbirinden ayırarak, OH⁻ gruplarını reaksiyona yatkın hale getirmiş, lif-lif temasını arttırarak şişmeyi sağlamıştır. Bu şişmenin derecesine bağlı olarak kağıt hamuru liflerinin morfolojik özelliklerinin nasıl etkilendiği, dövme sırasındaki enerji tüketimlerinin ve bu hamurlardan yapılan kağıtların direnç özelliklerinin ne yönde değiştiği tespit edilmeye çalışılmıştır.

Buna göre, kimyasal madde türüne bağlı olarak, konsantrasyon ve süre arttıkça şişmenin arttığı ve bunun sonucunda da liflerin yapısal özelliklerinin olumlu yönde etkilendiği ve yapılan kağıtların direnç özelliklerinde de bir iyileşmenin söz konusu olduğu belirlenmiştir.

Genel olarak sonuçlar gözönüne alındığında, NaOH' in, uygulandığı tüm konsantrasyonlarda, parlaklık dışındaki tüm deneysel parametreler için olumlu bir etki sağladığı belirlenmiştir. Artan NaOH ilavesi, dövmeyi hızlandırmanın yanısıra dövme de

enerji tüketimini de azaltmaktadır. Bu durum, NaOH' in %1 gibi düşük konsantrasyonda ilavesi durumunda bile geçerli olmaktadır. Etil alkolün ise bu deneysel parametreler üzerindeki etkisinin özellikle %1, %3 konsantrasyonlarda suyun etkisiyle hemen hemen aynı olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, %3, %5 gibi yüksek konsantrasyonlarda bile etil alkol ilavesinin, dövme sırasındaki enerji tüketimi üzerine çok sınırlı bir olumlu etkisinin olduğu gözlenmiştir.

Sonuç olarak, daha dirençli kağıtlar elde edebilmek ve dövme sırasında enerji tüketimini azaltarak ekonomik bir üretim yapabilmek için şişmeyi artırıcı en uygun kimyasalın NaOH, uygun konsantrasyonun %5 ve etkime süresinin 15 dakika olduğunu söylemek mümkündür.



6. KAYNAKLAR

1. Kırıcı, H., Kağıt Hamuru Endüstrisi Ders Notları, K.T.Ü. Basımevi, Yayın No:63, Trabzon, 2000.
2. Hafizoğlu, H., Orman Ürünleri Kimyası Ders Notları, K.T.Ü Basımevi, Fakülte Yayın No:52, Trabzon, 1987.
3. Browning, B.L., Methods of Wood Chemistry, Volume I, John Willey and Sons Inc., New York,1967.
4. Fengel, D., Wegener, G. , Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Berlin, 1984
5. Suchsland, O., Woodson, G., E., Fiberboard Manufacturing Practices in the United States, United States Department of Agriculture, Agriculture Handbook No:640, USA, 1986
6. Eroğlu, H., Usta, M., Lif levha Üretim Teknolojisi Ders Notları, Genel Yayın No:200, Trabzon, 2000.
7. Sjöström, E., Wood Chemistry, Academic Press Inc., London, 1981.
8. Huş, S., Orman Mahsülleri Kimyası, İ.Ü. Orman Fakültesi, Yayın no:150, İstanbul 1969
9. Browning, B.L., Methods of Wood Chemistry, Volume II, John Willey and Sons Inc., New York, 1967.
10. Rahman, M. S., Matin, N., Majid, A. M., Sobhan Sheikh, M., Swelling Characteristics of Jute Fibre with Water and Different Organic and Inorganic Vapours and Liquids, Cellulose Chemistry and Technology,1995
11. Raymond, A.Y., Structure, Swelling and Bonding of Cellulose Fibers, In Cellulose Structure, Modification and Hydrolysis, Edited by Raymond A. Young and Roger M. Rowell, John Willey and Sons Inc., New York, 1986
12. Stamm, A., J., Wood and Cellulose Science, Ronald Press Company, New York, 1964
13. Preston, R.D., Natural Cellulose, In Cellulose Structure, Modification and Hydrolysis, Edited by Raymond A. Young and Roger M. Rowell, John Willey and Sons Inc., New York, 1986.

14. Nikitin, N.I., The Chemistry of Cellulose and Wood, Jarusalem, 1966.
15. Scallan, M., A., Carles, E., J., The Correlation of the Water Retention Value with the Fibre Saturation Point, Pulp and Paper Research Inst. of Canada
16. Ekman, K., Eklund, V., Fors, J., Huttunen, J.I., Sehn, J.F., Turunen, O.T., Cellulose Carbamate, In Cellulose Structure, Modification and Hydrolisis, Edited by Raymond A. Young and Roger M. Rowell, John Willey and Sons Inc., New York, 1986
17. Nimz, H. H., Grundlagen der Holzchemie, Institut für Holzchemie und Chemische Technologie des Holzes, Hamburg,1988, 160 pp.
18. Kurtoğlu, A., Hava Kurusu Odunda Rutubet Değişmeleri ve Türkiye’de Odunun Muhtemel Denge Rutubeti Miktarlarının Dağılımı, İ.Ü. Orman Fakültesi, İstanbul, 1984
19. Bozkurt, Y., A., Göker, Y., Fiziksel ve Mekanik Ağaç Teknolojisi Ders kitabı , İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi, İstanbul, 1987
20. Berkel, A., Ağaç Malzeme Tekolojisi 1. Cilt, İ.Ü. Basımevi, İstanbul, 1970
21. Örs, Y., Fiziksel ve Mekanik Ağaç Tek. I. Kısım Ders Notları, K.T.Ü. Basımevi, Trabzon, 1986
22. Hafizoğlu, H. And Yıldız, Ü. C., Acetylation Plus Water-Repellent Treatment of Wood İn Slate Thickness, Holzforschung, 44,4 (1990) 245-248
23. Rowell, R. M., Rowell, J. S., Moisture Sorption Properties of Acetylated Lignocellulosic Fibers, Proceedings of the 10th Cellulose Conference; 1988 May-29 June, Syracuse, NY, New York, 343-355
24. Niskanen, K., Gullichsen, J., Paulopuro, H., Paper Physics book 16, Papermaking Science and Technology, Tappi Press, Finland, 1998
25. Oakko, K., Maloney. C. T., Swelling of Mechanical Pulp Fines, Cellulose 6:123-135, 1999
26. Casey, J.P.,Papermaking In :Ed. Casey, J.P., Pulp and Paper, Second Edition, Vol:2, Interscience Publishers Inc., New York , 1961.
27. Solantausta, Y., The Solubilization of Wood in Potentially Wood Derivable Solvents, Espoo,1985
28. Maloney, C. T., Jaakko E.L., Paulopura. H., Comments on the Measurement of Cell Wall Water, Tappi Journal, Sayı: 82, No.9, 1999

29. Lindström, T., The Concept and Measurement of Fiber Swelling, Stockholm, Sweden
30. Ottestam, C., Engstrand, P., Htun, M., Sjögren, B., Ölander, K., A modified WRW Method for Measuring the Swelling Properties of Mechanical Pulps, international Mechanical Pulping Conference, 1987
31. Eroğlu, H., Kağıt ve Karton Üretim Teknolojisi, K.Ü. Orman Fakültesi Yayın No:6, K.Ü. Matbaası, Trabzon, 1985.
32. Maximino, G. M., Lossado, A.A., Mina, R. L., Adell, M. A., Studies on Alkaline Swelling in Hardwood, Cellulose Chemistry and Technology, 1987
33. Rácz, I., Borsa, J., Swelling of Carboxymethylated Cellulose Fibres, Cellulose 4, 293-303, 1997
34. Andrews, C., Ober A.G., Cellulose Swelling Measured by Propanol-2 Retention, Textile Research Journal
35. Scallan, M.A., The Effect of Acidic Groups on the Swelling of Pulps: A Review, Tappi Journal, 1983
36. Lindström, T., Carlsson, G., The Effect of Environment on Fiber Swelling, EUCEPA Symposium in Warsaw September, 1978
37. Eklund, D., Lindström, T., Paper Chemistry, Paper Science Publications, Finland, 1991
38. Scallan, M., A., Carles, E., J., The Correlation of the Water Retention Value with the Fibre Saturation Point, Pulp and Paper Research Inst. of Canada
39. Anonim, ana Britannica Genel Kültür Ansiklopedisi, Cilt 8, Ana yayıncılık ve Sanat Ürünlerini Pazarlama A.Ş., 1986-1987
40. Anonim, Ana Britannica Genel Kültür Ansiklopedisi, Cilt 19, Ana yayıncılık ve Sanat Ürünlerini Pazarlama A.Ş., 1986-1987
41. Anonymus, 1967. Essais physiques des pâtes Normes et méthodes de Mesures Tome II. Laboratoire de physique Ecole Française de papeterie 55 p

7. ÖZGEÇMİŞ

27.08.1976 tarihinde Trabzon' da doğan Derya USTAÖMER ilk ve orta öğrenimini Trabzon' da tamamladı. 1995 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği bölümüne kayıt yaptırdı ve lisans öğrenimini 1999' da tamamladı. Eylül 1999' da K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Lif ve Kağıt Teknolojisi Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başlayıp Ocak 2001'de K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından araştırma görevlisi olarak atandı. Halen yüksek lisans öğrenimine devam eden Derya USTAÖMER İngilizce bilmektedir.

