

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

KÂĞIT ESERLERİN KORUNMASINDA YENİ YÖNTEM ARAŞTIRILMASI

Mehmet KONUKLAR

KİMYA ANABİLİM DALI

ANKARA

2011

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

KÂĞIT ESERLERİN KORUNMASINDA YENİ YÖNTEM ARAŞTIRILMASI

Mehmet KONUKLAR

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet SAÇAK

Kâğıt eserlerin korunmasında asitten arındırma ve sağlamlaştırma aşamalarının uygun oranda metil selüloz, karboksimetil selüloz ve nano-mikro kalsiyum hidroksit tanecikleri içeren üçlü karışım kullanılarak birleştirilmesi araştırıldı. Bileşen oranları değiştirilerek hazırlanan üçlü karışımlar kâğıt örneklerine uygulandı ve en uygun üçlü karışım bileşimi belirlendi. Deneylerde işlemsiz, ısı ve kimyasal yaşlandırılmış kâğıt örnekleri kullanılarak yeni yöntemin, asitten arındırma ve mekanik dayanım üzerine etkisi araştırıldı. Ayrıca üçlü karışım yönteminin değişik şekillerde ön nemlendirilmiş kâğıtlara uygulanma şekli irdelendi.

İşlemsiz ve işleminden geçirilen kâğıt örneklerinin fiziksel özellikleri, çekme ve katlama dayanımı, beyazlık testi, FTIR ve SEM analizleri ile karakterize edildi. Kâğıtların asiditesi ise alkali rezerv tayini, sulu ekstrakt pH ve yüzey pH analiz sonuçları ile değerlendirildi. Sonuçlar geliştirilen üçlü karışım yönteminin, bilinen diğer yöntemlere göre kâğıtlar üzerinde daha etkin sağlamlaştırma sağladığı ve kâğıt yapısında daha yüksek alkali rezerv oluşturduğunu gösterdi. Üçlü karışımın kitlesel asitten arındırma uygulamalarında da kullanılabilmesine temel oluşturmak amacıyla incelenen seyreltilmiş üçlü karışıma daldırma uygulamasının tatmin edici sağlamlaştırma sağlasa da kâğıt içerisinde yeterli alkali rezerv oluşturamadığı gözlemlendi.

Temmuz 2011, 90 sayfa

Anahtar Kelimeler: Kâğıt koruma, asitten arındırma, sağlamlaştırma, metil selüloz, karboksimetil selüloz, nano tanecikler, kalsiyum hidroksit

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

A NEW METHOD INVESTIGATION OF PAPER CONSERVATION

Mehmet KONUKLAR

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet SAÇAK

The emerging deacidification and strengthening steps of paper conservation by using a three-component mixture containing optimal combinations of methyl cellulose, carboxymethyl cellulose and nano and micro particles of calcium hydroxide was investigated. Three-component mixtures with various combinations were applied to different paper samples and the optimum mixture combination was determined. The deacidification and strengthening effect of new method on different paper samples was searched by applying the three-component mixture on unaged, thermally aged and chemically aged paper samples. Also the application procedure of method was investigated by applying the three-component mixture on pre-moistened paper with various ways.

The endurance of paper was analyzed by measuring tensile strength, folding endurance, whiteness measurement, FTIR and Scanning Electron Microscopy methods. The acidity of paper was analyzed by measuring alkaline reserve, surface pH and cold water extract pH measurements. The developed three-component mixture method was compared with the other methods. It was found that the new method more improved the endurance of the papers than the others and created higher alkaline reserve in the papers. In order to search utility of three-component mixture in mass deacidification applications, the attenuated form of three-component mixture was investigated. Although immersing the paper in attenuated form of three-component mixture improved the endurance of the papers, it was not sufficient to create enough alkaline reserve.

July 2011, 90 pages

Key Words: Paper conservation, deacidification, strengthening, methyl cellulose, carboxymethyl cellulose, nano particles, calcium hydroxide

TEŞEKKÜR

Yönlendirme ve destekleri ile bu tez çalışmasını mümkün kılan, araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek engin fikirleriyle yetiştirme ve gelişmeye katkıda bulunan danışman hocam sayın Prof. Dr. Mehmet SAÇAK’a (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı) teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmalarımın her aşamasında maddi manevi desteklerini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Meral Karakışla ŞAHİN’e (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı), çalışmalarına önemli katkılarda bulunan Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL’a (Gazi Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı), yoğun çalışma mesaisinden zaman ayırarak çalışmalarına destek olan DMO Laboratuvarı Müdürü Mevlide ÖZSİPAHİOĞLU’na, özverili çalışmalarıyla değişen şartlara pratik çözümler üreten TSE İzmir Ambalaj Laboratuvarı’ndan Şafak ATTAROĞLU’na, katkılarından dolayı ODTÜ Merkezi Laboratuvar, ACILSELSAN A.Ş. ve Hatt Arşiv’e, destekleriyle çalışmalarına olanak sağlayan TÜBİTAK TBAG ve BİDEB’e, çalışma arkadaşlarıma, destekleriyle beni cesur kılan muhterem Anneme, sevgili eşim Gülsüm KONUKLAR’a ve bu tez çalışmasını kendisine atfettiğim rahmetli Babama en derin duygularla teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, “Kâğıt Eserlerin Konservasyonunda Yeni Metot Araştırması (107 T 446)” adlı proje kapsamında TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

Mehmet KONUKLAR

Ankara, Temmuz 2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
1.1 Kâğıt Eserlerde Asit Kaynakları	4
1.2 Kâğıt Üretiminde Kullanılan Hammadde ve Kimyasallar	4
1.3 Lignin	6
1.4 Mürekkepler	7
1.5 Atmosferik Kirleticiler ve Yapıştırıcılar	9
2. KURAMSAL TEMELLER	11
2.1 Kitlesel Olmayan Asitten Arındırma Uygulamaları.....	12
2.2 DEÇ Yöntemi.....	13
2.3 Wei T'o Yöntemi	14
2.4 Bookkeeper Yöntemi.....	15
2.5 Booksaver Yöntemi	16
2.6 Battelle Yöntemi	17
2.7 Viyana Yöntemi.....	18
2.8 Polimerizasyon Yöntemi.....	19
2.9 FMC Yöntemi	19
2.10 Bückeburg Yöntemi	20
3. MATERYAL VE YÖNTEM	21
3.1 Materyal.....	21
3.1.1 Deneylerde kullanılan cihazlar ve testler	22
3.2 Yöntem	24
3.2.1 Nano ve mikro Ca(OH) ₂ taneciklerin sentezlenmesi.....	24
3.2.2 Üçlü karışım hazırlama işleminin belirlenmesi	24
3.2.3 Üçlü karışım içerisindeki uygun KMS:MS oranının belirlenmesi	25

3.2.4	Üçlü karışım içerisindeki uygun $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oranının belirlenmesi.....	28
3.2.5	Ön nemlendirme işleminin üçlü karışımın etkinliğine katkısı	29
3.2.6	Üçlü karışımın farklı örnekler üzerinde denenmesi	30
3.2.7	Üçlü karışımın diğer yöntemlerle karşılaştırılması.....	31
3.3	Analizler	33
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	35
4.1	Nano ve Mikro $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Taneciklerinin Sentezlenmesi.....	35
4.2	Üçlü Karışımın Hazırlanması ve Hızlı Yaşlandırma İşlemi.....	39
4.3	Üçlü Karışım İçerisindeki Uygun KMS:MS Oranının Belirlenmesi.....	41
4.4	Üçlü Karışım İçerisindeki Uygun $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Oranının Belirlenmesi.....	47
4.5	Ön Nemlendirme İşleminin Üçlü Karışımın Etkinliğine Katkısı	54
4.6	Üçlü Karışım Yönteminin Farklı Örnekler Üzerinde Denenmesi.....	61
4.7	Üçlü Karışım Yönteminin Diğer Yöntemlerle Karşılaştırılması	73
5.	SONUÇ	83
5.1	Karışım ve İşlem Prosedürlerinin Belirlenmesi	83
5.2	Üçlü Karışımın Bileşiminin Belirlenmesi.....	83
5.3	Ön Nemlendirme İşleminin Üçlü Karışımın Etkinliğine Katkısı	84
5.4	Üçlü Karışım Yönteminin Farklı Örnekler Üzerinde Denenmesi.....	84
5.5	Üçlü Karışım Yönteminin Diğer Yöntemlerle Karşılaştırılması	85
	KAYNAKLAR	86
	ÖZGEÇMİŞ.....	90

KISALTMALAR DİZİNİ

CFC	Kloro Floro Hidrokarbon
CSC	Conservación de Sustratos Celulósicos
DEÇ	Dietil Çinko
DMO	Devlet Malzeme Ofisi
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
KMS	Karboksimetil Selüloz
METE	Magnezyum Etoksit ve Titanyum Etoksit Karışımı
MS	Metil Selüloz
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
PE	Polietilen
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
WSK	Whatman No:1 Süzgeç Kâğıdı
UV	Ultraviyole

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1	Selülozun molekül yapısı	1
Şekil 1.2	Selülozun asit katalizli hidrolizi	3
Şekil 1.3	Abiyetik asidin molekül yapısı	6
Şekil 1.4	Ligninin monomerleri	7
Şekil 3.1	Hızlı yaşlandırma işlemi	26
Şekil 4.1	a. Derişik ve b. seyreltik koşullarda üretilen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ taneciklerinin boyut dağılımı grafikleri (Derişik: 0,28M NaOH ile 0,14M CaCl_2 ; Seyreltik: 0,14M NaOH ile 0,07M CaCl_2)	36
Şekil 4.2	%1:1:1 MS:KMS: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bileşimindeki üçlü karışım uygulanmış kâğıt üzerindeki $\text{Ca}(\text{OH})_2$ taneciklerinin a. 10,000X ve b. 67,210X büyütülmüş SEM fotoğrafları	37
Şekil 4.3	%1:1:2 MS: KMS: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ üçlü karışımının a. yaşlandırma öncesi ve b. sonrası SEM görüntüleri	38
Şekil 4.4	WSK'nın 105°C'de 24 gün a. yaşlandırma öncesi ve b. sonrası SEM görüntüleri	40
Şekil 4.5	Üçlü karışım içersindeki KMS:MS oranının kâğıtların çekme dayanımına etkisi	42
Şekil 4.6	Üçlü karışım içersindeki KMS:MS oranının kâğıtların katlama dayanımına etkisi	43
Şekil 4.7	Üçlü karışım içersindeki KMS:MS oranının kâğıtların beyazlığına etkisi	44
Şekil 4.8	Üçlü karışım içersindeki KMS:MS oranının kâğıtların alkali rezervine etkisi	45
Şekil 4.9	Üçlü karışım içersindeki KMS:MS oranının kâğıtların yüzey pH'sına etkisi	46
Şekil 4.10	Üçlü karışım içersindeki KMS:MS oranının kâğıtların sulu ekstrakt pH'sına etkisi	47
Şekil 4.11	Üçlü karışım içersindeki $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oranının kâğıtların çekme dayanımına etkisi	48
Şekil 4.12	Üçlü karışım içersindeki $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oranının kâğıtların katlama dayanımına etkisi	49
Şekil 4.13	Üçlü karışım içersindeki $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oranının kâğıtların beyazlığına etkisi	50
Şekil 4.14	Üçlü karışım içersindeki $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oranının kâğıtların alkali rezervine etkisi	51

Şekil 4.15	Üçlü karışım içerisindeki $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oranının kâğıtların sulu ekstrakt pH'sına etkisi	52
Şekil 4.16	Selülozun baz katalizli hidroliz reaksiyonunun mekanizması.....	52
Şekil 4.17	Üçlü karışım içerisindeki $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oranının kâğıtların yüzey pH'sına etkisi.....	53
Şekil 4.18	Ön nemlendirme işleminin kâğıtların çekme dayanımına etkisi	55
Şekil 4.19	Ön nemlendirme işleminin kâğıtların katlama dayanımına etkisi.....	56
Şekil 4.20	Ön nemlendirme işleminin kâğıtların beyazlığına etkisi.....	57
Şekil 4.21	Üçlü karışım uygulanmış kâğıdın yaşlandırma öncesi ve sonrası FTIR spektrumları	58
Şekil 4.22	Ön nemlendirme işleminin kâğıtların alkali rezervine etkisi	59
Şekil 4.23	Ön nemlendirme işleminin kâğıtların yüzey pH'sına etkisi	60
Şekil 4.24	Ön nemlendirme işleminin kâğıtların sulu ekstrakt pH'sına etkisi	61
Şekil 4.25	WSK'nın a. işlemsiz, b. kimyasal yaşlandırılmış ve c. termal yaşlandırılmış hallerinin 10,000X büyütülmüş SEM görüntüleri	62
Şekil 4.26	WSK'nın işlemsiz (kırmızı), termal yaşlandırılmış (yeşil) ve kimyasal yaşlandırılmış (mavi) örneklerinin TGA eğrileri	64
Şekil 4.27	İşlemsiz (kırmızı), termal yaşlandırılmış (mavi) ve kimyasal yaşlandırılmış (siyah) WSK örneklerinin TGA sonucu oluşan gaz ürünlerinin FTIR spektrumları	66
Şekil 4.28	%2'lik H_2O_2 ile kimyasal yaşlandırılmış ve üçlü karışım uygulanmış kâğıdın yaşlandırma öncesi ve sonrası FTIR spektrumları.....	68
Şekil 4.29	WSK'nın %2'lik H_2O_2 ile kimyasal yaşlandırılmış örneğine ait ^{13}C NMR spektrumu.....	69
Şekil 4.30	1924 tarihli gazete ile işlemsiz WSK'nın FTIR spektrumları	71
Şekil 4.31	Booksaver spreynin kâğıt yüzeyine etkisi	74
Şekil 4.32	Üçlü karışımın 105°C'de termal yaşlandırılmış kâğıtların çekme dayanımına etkisinin diğer yöntemlerle karşılaştırılması.....	75
Şekil 4.33	Üçlü karışımın 105°C'de termal yaşlandırılmış kâğıtların katlama dayanımına etkisinin diğer yöntemlerle karşılaştırılması.....	76
Şekil 4.34	Üçlü karışımın 105°C'de termal yaşlandırılmış kâğıtların beyazlığına etkisinin diğer yöntemlerle karşılaştırılması	77
Şekil 4.35	Termal yaşlandırılmış ve üçlü karışım uygulanmış 15A örneği ile 15A'nın yaşlandırılmış haline ait FTIR spektrumları	78
Şekil 4.36	Termal yaşlandırıldıktan sonra üçlü karışım uygulanmış a. 15A ve b. 15B örneklerinin 500X büyütülmüş SEM görüntüleri	79

Şekil 4.37	Üçlü karışımın 105°C’de termal yaşlandırılmış kâğıtların yüzey pH’sına etkisinin diğer yöntemlerle karşılaştırılması.....	80
Şekil 4.38	Üçlü karışımın 105°C’de termal yaşlandırılmış kâğıtların alkali rezervinin etkisinin diğer yöntemlerle karşılaştırılması	81
Şekil 4.39	Üçlü karışımın 105°C’de termal yaşlandırılmış kâğıtların sulu ekstraktının pH değerine etkisinin diğer yöntemlerle karşılaştırılması.....	82

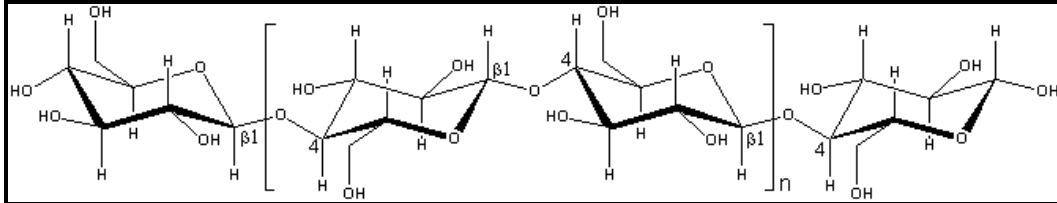
ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1	Doygun $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltisi ile farklı oranlarda KMS:MS içeren üçlü karışım uygulanıp hızlı yaşlandırma uygulanan ve uygulanmayan örneklerin listesi	27
Çizelge 3.2	KMS:MS oranının 1 de sabit tutulduğu farklı oranlarda $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tanecikleri içeren üçlü karışım uygulanıp hızlı yaşlandırma uygulanan ve uygulanmayan örneklerin listesi	29
Çizelge 3.3	Ön nemlendirme ortamına ve uygulanan üçlü karışımın bileşimine göre sınıflandırılmış ve hızlı yaşlandırma uygulanan ve uygulanmayan örneklerin listesi.....	30
Çizelge 3.4	Değişik özelliklerdeki kâğıt örneklerinin farklı yöntemlerle asitten arındırıldıktan sonra hızlı yaşlandırma uygulanan ve uygulanmayan örneklerinin listesi	32
Çizelge 4.1	Üçlü karışım yönteminin çeşitli kâğıt örneklerin mekanik dayanımına etkisi.....	67
Çizelge 4.2	Üçlü karışım yönteminin farklı kâğıt örneklerinde asitten arındırma etkisi	72

1. GİRİŞ

Kâğıt, bitkisel liflerin hamur haline getirilip yapraklar halinde kurutulması ile elde edilen yarı sentetik bir maddedir. Kâğıt hammaddesi olarak günümüzde odun kullanılmakta ise de tarih boyunca bambu, pamuk, keten, kenevir, paçavra ve ipler yaygın olarak kullanılmıştır (Bloom 2003). Kâğıt üretiminde kullanılan hammaddelerin temel yapıtaşı ilk defa 19 yüzyılın ortalarında Amselme Payen tarafından odundan saflaştırılabilinen selülozdur.

Bitki hücre duvarlarında mikro lifler halinde bulunan selüloz $[(C_6H_{10}O_5)_n]$, endüstride pamuk, keten, kenevir ve odundan elde edilir (Alemdaroğlu 1998). Forng vd. (1989) ve Inder vd. (2005) laboratuvar ortamında selülozun mutasyona uğratılmış bazı bakterilerce üretilebildiğini göstermişlerdir. Birbirlerine $\beta(1-4)$ glikozidik bağı ile bağlanmış glikoz ünitelerinden oluşan ve doğal bir polimer olan selülozun monomeri Şekil 1.1’de molekül yapısı gösterilen sellobiyozdur.

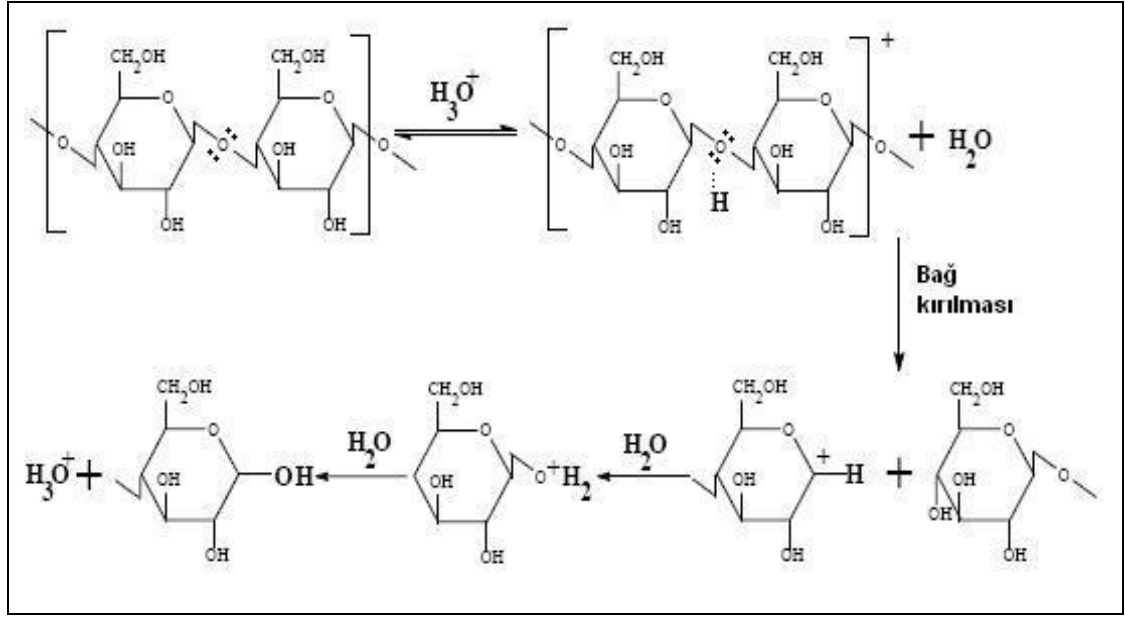


Şekil 1.1 Selülozun molekül yapısı

Selülozun polimerizasyon derecesi bir zincirindeki anhidroglikoz sayısıdır. Çözünürlüğünün düşük olması ve kısmen de olsa parçalanma olmadan ölçüm yapılamaması nedeniyle selülozun polimerizasyon derecesini tam olarak belirlenememektedir. Doğal selülozlarda polimerizasyon derecesi 35000–100000 arasındadır.

Selüloz yarı kristal yapıda olup erime noktası yoktur. Isıtıldığında 180 °C'den sonra bozunmaya başlar. Alevlenme noktası 300°C civarındadır (Madakbaş 1992). Reaktivitesi düşük olsa da UV ışınları, yüksek sıcaklık veya yükseltgen kimyasallar selülozun hidroksil gruplarının yükseltgenmesine neden olur. Oksitlenme reaksiyonlarında 6. karbona bağlı olan primer alkol birinci aşamada aldehite dönüşebilirken yeterli miktarda yükseltgen varlığında karboksil grubuna yükseltgenebilmektedir. Diğer iki hidroksil grubu ise yükseltgenerek keton veya C₂-C₃ bağ kırılması ile aldehit gruplarına dönüşebilmektedirler. Oksitlenme reaksiyonları sonucu aldehit ve keton gibi karbonil gruplarının oluşması selülozu ışık absorbe eder hale getirir. Bunun sonucu olarak renkte sararma gözlemlenir.

Günümüz kütüphanelerinin en önemli problemi olan asidite, kâğıt eserlerde ciddi tahribatlara neden olmaktadır. Asidite, selülozun hidrolizini katalizleyerek bozunma reaksiyonlarını hızlandırmaktadır (Karademir 2001). Böylelikle kâğıt eserlerin rengi giderek koyulaşarak mukavemeti düşmekte ve kırılgan hale gelerek parçalanmaktadır. Gazete kâğıdının kısa sürede sararak kırılganlaşması asidite tahribatının en çarpıcı göstergesidir. Selülozun asit katalizli hidroliz reaksiyonunun mekanizması şekil 1.2'de gösterilmektedir.



Şekil 1.2 Selülozun asit katalizli hidrolizi

Kâğıt eserlerde bozunmanın temel nedeni, kâğıdı oluşturan selülozun hidrolizidir. Bu çalışmayla geliştirilen yeni yöntemle kâğıtlardaki mevcut asidik unsurların giderilmesi ve tekrar oluşmasının engellenmesi amaçlanmaktadır. Ayrıca yöntemle asidite nedeniyle tahrip olmuş kâğıtların başka bir işleme tabi tutulmadan sağlamlaştırılması da amaçlanmaktadır. Yeni yöntem uygun bileşimde metil selüloz (MS), karboksimetil selüloz (KMS) ve nano-mikro kalsiyum hidroksit tanecikleri karışımından oluşmaktadır.

MS, selülozun hidroksil gruplarının metillenmesiyle elde edilir. Selülozdaki gibi hidrojen bağları olmadığından MS, suda çözünmektedir. Ancak MS'nin çözünürlüğü sıcaklıkla ters orantılıdır. Isıtıldığında viskozitesine bağlı olarak 40–70 °C'de çöker. MS tek başına veya nişasta ile beraber tutkal olarak kullanılır. Ayrıca sunta, kalınlaştırıcı, koruyucu ve yapıştırıcı adı altında kozmetik, ilaç, tekstil ve gıda sanayinde kullanılmaktadır.

KMS, alkali ortamda çözünmüş selülozla monokloro asetik asidin kontrollü bir şekilde reaksiyona girmesiyle elde edilmektedir (Bakır 2002). KMS, MS'nin aksine hem sıcak hem de soğuk suda çözünebilir (Günel 1999). KMS deterjan, boya, kâğıt tutkalı, tekstil,

petrol sondaj çamurları, gıda sanayi, kozmetik ve ilaç endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

1.1 Kâğıt Eserlerde Asit Kaynakları

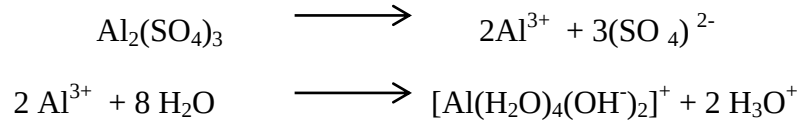
Kâğıt eserlerin bozunması üzerine yapılan ilk çalışmalarla asiditenin, selülozun hidrolizini hızlandırdığının belirlenmesinin ardından kâğıt konservasyonu çalışmaları asiditenin kaynakları üzerinde yoğunlaşmıştır. Yapılan araştırmalarla 18. yüzyıldan 90'lı yılların başına kadar kâğıt üretiminde yaygın olarak kullanılan (Thurn 2003) kâğıt şapı ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)'ın (Karademir ve İmamoğlu 2001) yanı sıra lignin (Gurnagul vd. 1993), asitli mürekkepler (Neevel 1995), atmosferik kirleticiler ve yapıştırıcıların (Havermans vd. 1994) kâğıt eserlerde asit oluşumuna neden olduğu bulunmuştur.

1.2 Kâğıt Üretiminde Kullanılan Hammadde ve Kimyasallar

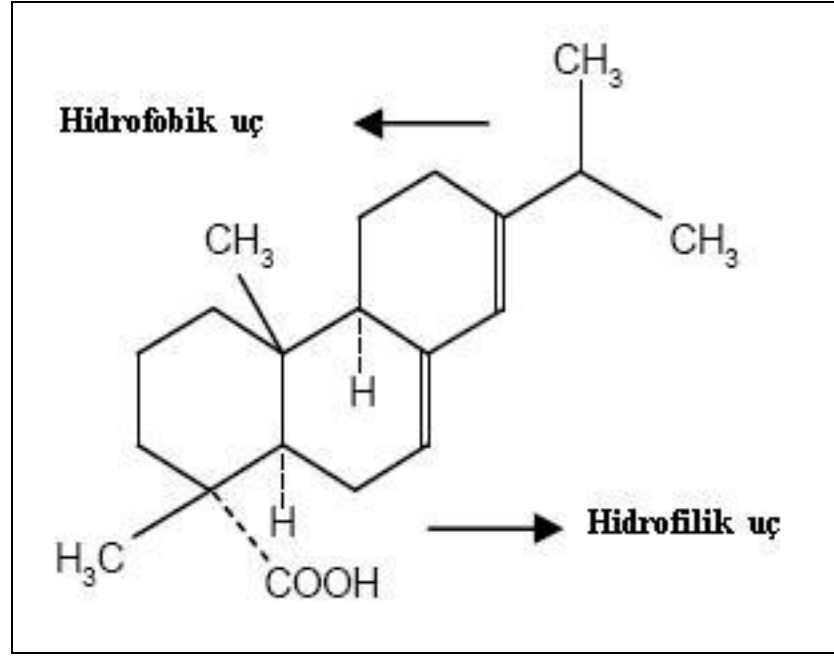
18. yüzyılın sonlarına kadar kâğıt üretiminde ipek parçaları, çeşitli bitki kabukları, paçavralar vb. maddeler kullanılmıştır. Selüloz bazlı bu malzemeler önce suda bekletilerek hamur haline getirilip hiçbir kimyasal işleme tabi tutulmadan açık havada kurutularak ham kâğıtlar elde edilir. Ham kâğıtlar mührelenerek pürüzsüz hale getirilip, aharlanır veya yüzeyine jelâtin sürülürdü. Bu kâğıtların uygun koşullarda muhafaza edilenleri günümüzde dahi sağlamlığını korumaktadır.

Sanayi devrimi ile artan kâğıt ihtiyacının karşılanabilmesi amacıyla kâğıt üretiminde ağaçlar kullanılmaya başlanmıştır. Ağaçların kabuklarının soyularak uzun süre suda bekletildikten sonra yüksek sıcaklıklarda pişirilmesiyle elde edilen odun hamurunun renginin açılması için hipoklorit ve klorin gibi kimyasallar kullanılmıştır. Bu maddeler odun hamurunun rengini açmakla beraber selülozun hidrolizine neden olmaktadır. Ağartılan odun hamurunun içerisine dolgu malzemesi olarak kâğıtçı şapı [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$] kullanılmaya başlanmıştır (Havermans vd. 1994).

Kâğıtçı şapının kâğıt üretiminde en verimli kullanımı için ortam pH değeri 4–5,5 arası tutulması gerekmektedir (Thurn 2003). Bu denli düşük pH değerlerinde selülozun hidrolizi asit kataliziyle oldukça hızlanır ve selüloz hızla parçalanır. Kâğıtçı şapının diğer bir dezavantajı ise zamanla aşağıdaki reaksiyonlarda gösterildiği gibi hidrolize uğrayarak asit oluşturmastır (Karademir ve İmamoğlu 2001).



Kâğıt üretiminin endüstrileştirilmesiyle önceleri kâğıdın daha az su emmesini sağlamak amacıyla kullanılan jelâtin ve aharlamanın yerini kehribar renkli doğal reçineler almıştır. Bitkisel kaynaklardan özütlenen reçinelerin yapılarında diterpen ve abiyetik asit bulunmaktadır. Şekil 1.3'te gösterilen abiyetik asidin alt ucu hidrofilik üst ucu hidrofobik özelliktedir. Hidrofilik ucun kâğıt üzerindeki hidroksil gruplarına bağlanmasıyla, kâğıt yüzeyinin abiyetik asidin hidrofobik ucuyla kaplanması sağlanmaktadır. Böylelikle kâğıdın su emiciliği azaltılarak mürekkebin kâğıt üzerinde dağılması engellenmektedir. Ancak kendisinin asidik özelliği nedeniyle abiyetik asit kâğıda zarar vermektedir.

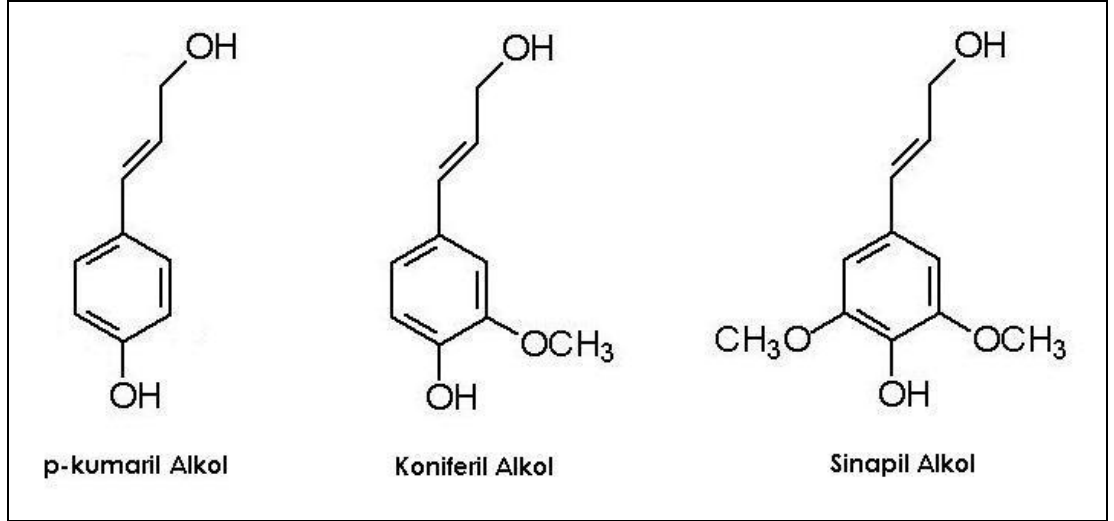


Şekil 1.23 Abiyetik asidin molekül yapısı

18. yüzyıldan 90'lı yıllara kadar geçen süreçte kâğıt üretiminde %98,7 oranında kâğıtçı şapı ve %74 oranında doğal reçine kullanılmıştır (Thurn 2003). Dünyadaki mevcut kâğıt eserlerin çok büyük bir bölümünün bu dönemde üretildiği dikkate alındığında asidite probleminin ne ölçüde büyük olduğu anlaşılabacaktır.

1.3 Lignin

Odun hamurunun yapısında %17–33 oranında bulunan lignin, kimyasal özellikleri selülozdan farklı bir aromatik polimerdir (Roberts 1996). Ligninin yapısı karmaşık olmakla birlikte monomerlerinin kumaril, koniferil ve sinapil alkol olduğu tahmin edilmektedir (şekil 1.4).



Şekil 1.3 Ligninin monomerleri

Aromatik monomerlerden oluşan lignin, esneklik kabiliyeti olmadığından kâğıdı kırılğanlaştırır. Ayrıca zamanla foto oksidasyona uğrayarak gazete kâğıtlarında olduğu gibi sararmaya neden olur. Bu nedenlerle lignin, kâğıt içerisinde istenmeyen bir maddedir. Kâğıt üretiminde odun hamurundaki lignin, hamura uygulanan SO₂ gazıyla sülfolanarak hamurdan uzaklaştırılır. Ancak SO₂ gazının asidik özelliği nedeniyle bu işlem de kâğıt için zararlı bir uygulamadır.

1.4 Mürekkepler

Kâğıdın icadından sanayi devrimine kadar geçen süreçte kâğıt eserlerde is mürekkebi yaygın olarak kullanılmıştır. İs mürekkebi, beziryağı veya gaz yağının yakılmasıyla oluşturulan isin Arap zımkı ve balmumu gibi kıvamlaştırıcılarla karıştırılmasıyla elde edilir. Sanayi devriminden sonra üretimi zor olan is mürekkeplerinin yerini kolayca üretilen demir mazı mürekkepleri almıştır.

Demir mazı mürekkebi üretiminde kullanılan temel maddeler; mazı, demir (II) sülfat (Vitriol), Arap zımkı ve sudur. Demir (II) sülfat, mazının içerisinde bulunan gallik

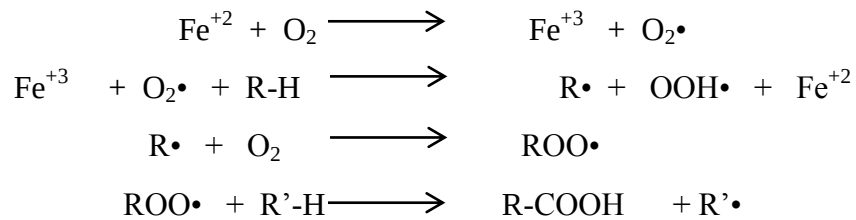
asitle reaksiyona girerek mürekkebe rengini veren ferri-gallat kompleksini oluşturur. Bu reaksiyonun yan ürünü sülfürik asittir. Ayrıca mürekkep içerisinde reaksiyona girmemiş Fe^{+2} iyonları da bulunur.

Demir mazı mürekkebindeki Fe^{+2} iyonları ve yan ürün olarak oluşan sülfürik asit kâğıtta ciddi tahribatlara neden olurlar. Sülfürik asit selülozu doğrudan parçalarken Fe^{+2} iyonları ‘Fenton Reaksiyonları’ olarak adlandırılan bir mekanizma ile selülozun tamamen yok oluncaya kadar tahrip olmasına neden olur (Kolar 2003). Fe^{+2} iyonlarının neden olduğu tahribat sülfürik aside oranla çok daha fazladır.

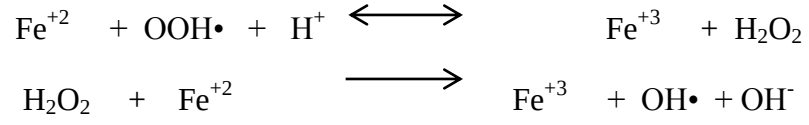
Demir mazı mürekkebi içerisindeki Fe^{+2} iyonlarının zararlı etkisi, havadaki oksijenle etkileşerek oksijen radikali oluşturmasıyla başlar. Oksijen radikali Fe^{+3} iyonları ile birlikte selülozdan hidrojen kopararak selüloz radikali ($\text{R}\cdot$) ve perhidroksi radikali ($\text{OOH}\cdot$) oluşturur. Selüloz radikalinin oluşumuyla kâğıdın zincirleme oksidasyon reaksiyonları başlamış olur. Selüloz radikalleri havadaki oksijenle etkileşerek yeni selüloz radikalleri oluşturur. Ayrıca peroksi radikalleri hidrojen peroksit ara ürünü üzerinden ortamda sürekli radikallerin bulunmasını sağlamaktadır.

Fenton reaksiyonları ortamda bulunan geçiş metalleri ile katalizlenmektedir. Bu nedenle demir mazı mürekkebi tahribatına uğrayan bir eser, asitten arındırılrsa da tahribat, geçiş metalleri ortamdan uzaklaştırılmadıkça kontrol altına alınamamaktadır. Fenton reaksiyonları:

Radikal oluşumu:



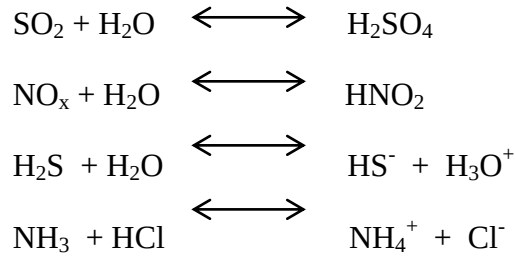
Hidrojen Peroksit oluşumu:



Fenton reaksiyonlarının yavaş ilerlemesi demir mazı mürekkebinin kâğıda verdiği zararı zamana yaymaktadır. Bozunma ilerledikçe mürekkebin rengi siyahtan kahverengiye doğru kayar, mürekkebin bulunduğu yer önce kırılmanlaşır ve daha sonra parçalanır. Günümüzde genel olarak asidite probleminin yanı sıra demir mazı mürekkebinin zararlı etkilerine karşı bilimsel araştırmalar devam etmektedir (Rakotonirainy vd. 2008).

1.5 Atmosferik Kirleticiler ve Yapıştırıcılar

Atmosferik kirleticilerden SO_2 , NO_x , H_2S ile kendisi baz olsa da oluşturduğu tuzlar asidik özellik gösteren NH_3 gazı nemli ortamda aşağıda reaksiyonlarla asit oluştururlar.



Kâğıt eserlerin yapımında kullanılan tutkallardaki veya eserlerin üzerine yapıştırılan etiket veya izole bantların yapısında bulunan tutkallardaki asetat grupları, bozunma reaksiyonları sonucu asetik aside dönüşmektedir. Asetik asit zayıf bir asit olduğundan kâğıt üzerindeki tahribatı belirli bir süreç sonunda ortaya çıkmaktadır. Bu aşamadan sonra tahribatın telafisi imkânsız hale gelmektedir.

Yukarıda bahsedilen yollarla kâğıt eserlerin yapısında oluşan asitler, eserlerin parçalanarak yok olmasına neden olmaktadır. Bu nedenle asiditesi yüksek olan kâğıt eserlerin asitten arındırılması ve oluşan mekanik tahribatın giderilmesi amacıyla sağlamlaştırma işleminin yapılması gerekmektedir.

Kâğıt eserlerin asitten arındırılması için çeşitli metal hidroksitleri kullanılmaktadır. Özellikle Ca(OH)_2 , kâğıt eserlerin asitten arındırılmasında etkindir ve kâğıtta sararmaya neden olmadan mekanik dayanımı arttırmaktadır (Barrow 1955, Bansa 1998, Rychly vd. 2006). Giorgi vd. (2002) alkol içerisinde %1'lik nano-mikro Ca(OH)_2 taneciklerinin kâğıt eserlerin asitten arındırılmasında kullanılabileceğini göstermişlerdir. Sequeira vd. (2006) sulu doygun Ca(OH)_2 çözeltisi ile izopronol içerisinde nano tanecikli Ca(OH)_2 çözeltisini, demir mazi gibi suda çözülebilir mürekkepli kâğıt eserlerin asitten arındırılmasında ayrı ayrı kullanmışlar ve izopronol içerisinde nano tanecikli Ca(OH)_2 çözeltisinin, kâğıt eserlerin korunması açısından daha etkili olduğunu bulmuşlardır.

Asidite tahribatına uğramış kâğıt eserlere asitten arındırma işleminden sonra genellikle ikinci bir aşama olarak sağlamlaştırma işlemi uygulanmaktadır (Konuklar 2008). Sağlamlaştırma işleminde selüloz eteri çözeltilerinin kullanılması genel kabul gören bir uygulamadır (Baker 1982, Feller 1990, Brückle 1996). Avusturya Milli Kütüphanesi, gazetelerin kitlesel olarak asitten arındırılması amacıyla % 0.8 Ca(OH)_2 ve % 1 MS çözeltilerinin ardı ardına kullanıldığı bir yöntem geliştirerek asidik kâğıtların pH değerini 9 civarına çıkartmış ve etkin sağlamlaştırma sonuçları almıştır (Banik and Sobotka 1990a).

Geliştirilen yeni yöntemde uygun oranda Ca(OH)_2 , MS ve KMS karışımı kullanılarak, kâğıt eser koruma uygulamalarında ayrı ayrı aşamalar olarak her biri üzerinde araştırmaların devam ettiği asitten arındırma ve sağlamlaştırma aşamaları birleştirilmiştir. Ayrıca karışım içerisindeki Ca(OH)_2 taneciklerinin boyutu nano ve mikro düzeyde tutularak karışımın daha etkin asitten arındırma yapması sağlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

Asidite, kâğıt eserlerin kimyasal tahribatının kontrolünde karşılaşılan en önemli problemdir. Tahribat durumu da dikkate alınarak pH değeri 6,2'den düşük olan kâğıtların asitten arındırılması gerekmektedir (Kathpalia 1973). Asitten arındırma işleminin amacı kâğıdın yapısındaki asitlerin nötralleştirilerek pH değerinin 8,5 civarına yükseltilmesi, alkali rezerv miktarının %2 CaCO_3 eşdeğerinin üzerine çıkarılması ve kâğıttaki zararlı maddelerin uzaklaştırılarak kâğıdın tekrar asidik hale gelmesinin engellenmesidir.

20. yüzyılın başlarından itibaren kâğıt eserlerin asitten arındırılması üzerine birçok araştırma yapılmış ve halen yapılmaktadır. Araştırmalar sonucunda birçok madde veya madde karışımı, asitten arındırma etkin maddesi olarak önerilerek patenti alınmış ve değişik asitten arındırma yöntemleri geliştirilmiştir (Baglioni 2005). Kâğıt eserlerin asitten arındırılmasında kullanılan kimyasal maddeler; karbonatlar, bikarbonatlar, hidroksitler, metal alkiler, aminler ve boraks şeklinde sıralanabilir.

Kimyasal özelliklerinin yanı sıra ucuz olmaları ve kâğıtta dolgu malzemesi olarak kullanılmaları nedeniyle CaCO_3 ve MgCO_3 kâğıt eserlerin asitten arındırılmasında yaygın kullanıma sahiptir (Giorgi 2002). MgCO_3 , CaCO_3 'tan daha etkin asitten arındırma sağlasa da hızlı yaşlandırma sonrasında kâğıda zararı daha fazladır. Kalsiyum ve magnezyum karbonatın sudaki çözünürlüğünün düşük olması nedeniyle kâğıdın içerisine doğru taşınmaları sınırlıdır.

Kalsiyum ve magnezyum bikarbonat'ın sudaki çözünürlüğü daha yüksek olsa da bikarbonat çözeltileri kâğıt eserlerde asitten arındırma sonrasında yeterli miktarda alkali rezerv oluşturamamakta ya da kâğıtta sararmaya neden olmaktadır (Bansa 1998).

Kâğıt eserler, kitlesel ve kitlesel olmayan asitten arındırma yöntemleri ile asitten arındırılmaktadır. Laboratuvar ortamında solüsyonlarla yapılan asitten arındırma işlemlerinin bazıları standart hale getirilse de uygulamalar genellikle eserin durumuna göre değişiklik göstermektedir. Nadir eserlerin yanı sıra modern kâğıt eserlerin de tahribatına neden olan asidite sorununun giderimi için çözeltiye daldırma veya püskürtme yoluyla sayfa sayfa asitten arındırma çalışmaları zaman alıcı, yorucu ve pahalıdır. Bu nedenle çok sayıda eserin korunmasından sorumlu kurum ve kuruluşlarca kitlesel asitten arındırma yöntemleri geliştirilmiştir. Bunların yaygın kullanıma sahip olanları Dietil çinko (DEÇ), Wei T'o, Bookkeeper, Booksaver, Battelle, Viyana, Polimerizasyon, Food Machinery Corporation(FMC) ve Bückeberg yöntemleridir (Konuklar 2008).

2.1 Kitlesel Olmayan Asitten Arındırma Uygulamaları

Genel olarak belge veya sayfaların asitten arındırılması, kâğıdın bazik çözelti içerine daldırılarak belirli bir süre bekletilmesiyle gerçekleştirilir. Bazik çözelti olarak kalsiyum ve magnezyum bileşikleri kullanılmaktadır (Barrow 1955). Asidik kâğıt birden çok sıralı çözeltilerden geçirilir. Önce % 0,15'lik kalsiyum hidroksit çözeltisine daldırılan asidik kâğıt daha sonra % 0,15'lik kalsiyum bikarbonat çözeltisine daldırılmaktadır. Çözeltileri asitten arındırma amaçlı olarak baryum hidroksit, magnezyum metoksit ve kalsiyum fitat ta kullanılır.

Asitten arındırma işleminin çözeltilere daldırılarak gerçekleştirilmesi kâğıdın mevcut kirlerinin uzaklaştırılmasını sağlasa da sulu asitten arındırma yöntemleri bazı kâğıtlar ile suda çözünabilir mürekkep ve pigment içeren eserlere uygulanamaz. Bu türden eserlerin asitten arındırılması için susuz yöntemler geliştirilmiştir (Baynes-Cope 1969). Susuz asitten arındırma işlemlerinde amonyak gazı, siklo hegzilamin gazı ve alkol içerisinde çözülmüş veya süspansiyon halinde bazik tuzlar kullanılmaktadır. Ayrıca bazı kitlesel asitten arındırma yöntemlerinin manüel uygulamalar için geliştirilmiş türevleri de susuz asitten arındırma yöntemi olarak kullanılmaktadır.

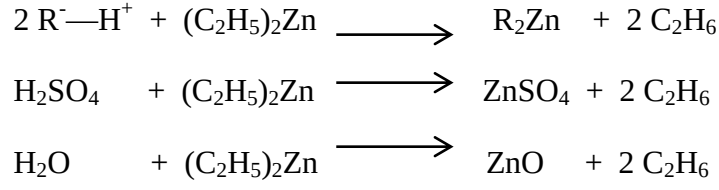
Kitlesel olmayan asitten arındırma uygulamaları eserlerin asitten arındırılması ve tekrar asidik hale gelmesinin engellenmesi açısından tatmin edici sonuçlar verse de bazı dezavantajlara sahiptirler. Zahmetli ve zaman alıcı olan işlemler çok sayıda esere uygulanamadığı gibi asitten arındırma çok yavaş bir şekilde gerçekleştirilir. Bu nedenle oldukça pahalı uygulamalardır. Kitlesel olmayan asitten arındırma işleminin bir diğer dezavantajı, suda çözünebilir mürekkep ve pigment içeren veya aharlanmış eserlere etkin bir şekilde uygulanamamasıdır.

2.2 DEÇ Yöntemi

Amerikan Kongreler Kütüphanesi tarafından 1988 yılında geliştirilen DEÇ yönteminde etkin madde olarak dietil çinko ($(C_2H_5)_2Zn$) gazı kullanılmaktadır. Dietil çinko'nun su ve oksijenle reaksiyon vermesi nedeniyle asitten arındırma işlemi 2 m çap ve 3–6 m uzunluğundaki kapalı üniteye susuz ve oksijensiz ortamda gerçekleştirilir. Ünitenin büyüklüğüne bağlı olarak DEÇ yöntemiyle 5,000–10,000 kitap 48–60 saat içerisinde asitten arındırılabilir (Kelly 1980). Hollanda Devlet Arşivleri bu yöntemi kullanarak yaklaşık 1 milyar kitaba eşdeğer dokümanı asitten arındırmıştır.

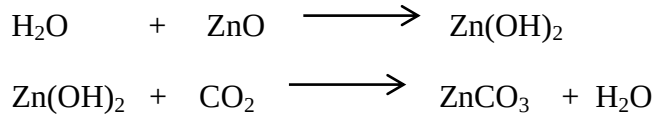
DEÇ yönteminde asitten arındırma üç aşamada gerçekleştirilir. İlk aşamada cihaza yerleştirilen eserlere sıcak ve saf azot gazı pompalanıp geri emilerek, eserlerdeki nem miktarı belirli oranda azaltılır. Ortalama 20 saat süren bu işlem esnasında sıcaklık 35–54°C arasında değişirken eserlerin ortalama % 8 dolaylarındaki nemi, % 0,5'e kadar düşürülür.

İkinci aşamada asitten arındırma ünitesine dietil çinko gazı pompalanır. Dietil çinko ortamdaki tüm asidik gruplar (R^-H^+), sülfürik asit ve kâğıdın yapısındaki %0,5'lik nem ile reaksiyona girer.



Reaksiyonlarla kâğıdın yapısında tüm asidik unsurlar giderilerek pH 7,5 civarına çıkarılmış olunur. Dietil çinko'nun su ile reaksiyonu sonucu oluşan çinko oksit, kâğıdın yapısında alkali rezerv olarak kalır. Bu reaksiyonlar ekzotermik olduğundan bu aşamada sıcaklık 80°C'ye ulaşmaktadır.

Son aşamada ortamın sıcaklığı 54°C'de sabitlenerek, ortama sırayla nem ve Karbondioksit gönderilir. Böylelikle eserlerin nem değerleri dengelenir ve çinko oksit, çinko hidroksit veya çinko karbonata dönüştürülür.



DEÇ yöntemiyle kâğıdın yapısında oluşturulan çinko hidroksit, hem asitlerle hem de bazlarla reaksiyon verebildiği için kâğıdın pH değerinin 7,5 ile 9,5 arasında kalmasını sağlar (Karademir 2001).

2.3 Wei T'o Yöntemi

Kanada Devlet Arşivleri tarafından 1981 yılında uygulamaya konulan Wei T'o yönteminde, etkin madde metoksi metil magnezyum karbonat'tır. Bu etkin maddenin metanol içerisindeki % 5'lik çözeltisi, sıvılaştırılmış gazla karıştırılarak kullanılır.

Asitten arındırılacak yaklaşık 30 kitap tel kafes içerisinde asitten arındırma ünitesine yerleştirilerek 36 saat düşük basınçta kurutulur. Daha sonra eserlere metanol içerisinde çözünmüş etkin madde sıvılaştırılmış gaz aracılığıyla pompalanır. Sıvılaştırılmış gaz tekrar kullanılmak üzere ortamdan uzaklaştırılıp eserlere sıcak hava pompalanarak asitten arındırma 1 saat içerisinde tamamlanır. Bu yöntemi kullanarak iki personel 37,5 saatte 800 kitabın asitten arındırılması işlemini yapabilmektedir (Wächter 1989).

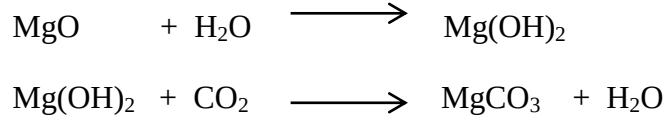
Wei T'o yöntemi ile kâğıt içerisindeki asidik unsurlar giderilerek pH 7–8 civarına çıkarılır. Ayrıca tekrar asitleşmenin engellenmesi amacıyla kâğıdın yapısında Magnezyum oksit ve karbonat oluşturulur. Wei T'o yönteminin avantajı, etkin bir asitten arındırma sağlanarak, kâğıdın asitlere ve oksidasyona karşı korunmasıdır (Grossenbacher 2006). Dezavantajları ise sıvılaştırılmış gazın pahalı ve ozon tabakasına zararlı olması, metil alkolün toksik olması ve bazı maddelere etki etmesi nedeniyle eserlerin ön elemeden geçirilme gerekliliğidir.

1987'de Fransa Milli Kütüphane'si Sable prosesi olarak adlandırılan Wei T'o yöntemine benzer bir yöntem geliştirmiştir. Geliştirilen yöntemin Wei T'o'dan farkı asitten arındırma etkin maddesi olarak, metoksi metil magnezyum karbonat ile birlikte metoksi etil magnezyum karbonatın da kullanılmasıdır. Ayrıca metil alkol kullanımı azaltılarak zararlı etkileri düşürülmüş ve sistem daha verimli çalışacak şekilde otomatikleştirilmiştir.

2.4 Bookkeeper Yöntemi

Ticari bir tarafından geliştirilen ve daha sonraları Amerikan Kongreler Kütüphanesi'ndeki asidik kâğıt eserlerin kullandığı Bookkeeper yönteminin etkin maddesi magnezyum oksit (MgO)'tir. Yöntem, trikloro floro etan içerisinde süspansiyon halindeki magnezyum oksidin 3 saatlik muamele sonucu elektrostatik olarak kâğıda yerleştirilmesi prensibine dayanmaktadır. Magnezyum oksit, kâğıdın

yapısındaki nemle reaksiyona girerek magnezyum hidroksite dönüşür. Son olarak magnezyum hidroksit karbondioksitle etkileşerek magnezyum karbonata dönüşür.



Magnezyum oksidin su ile reaksiyonu ekzotermik olduğu için işlem esnasında sıcaklık 50°C civarına kadar yükselir. Bookkeeper yöntemi, kâğıdın yapısındaki asidik unsurların giderimi ve oluşturulan magnezyum hidroksit ve karbonat bileşikleriyle, kâğıdın yeniden asidik hale gelmemesi açısından başarılı olmasına rağmen CFC içermesinden dolayı ozon tabakasına zararlıdır (Baty vd. 2010).

Almanya'daki Berlin ve Münih Halk Kütüphaneleri Bookkeeper yöntemini geliştirerek Libertec yöntemini oluşturmuşlardır. Libertec yönteminde etkin madde olarak Bookkeeper'da olduğu gibi magnezyum oksit kullanılmaktadır. Ancak MgO, CFC yerine azot gazı aracılığıyla eserlere ulaştırılmaktadır. Böylelikle Libertec yöntemi, Bookkeeper kadar ozon tabakasına zarar vermemektedir.

2.5 Booksaver Yöntemi

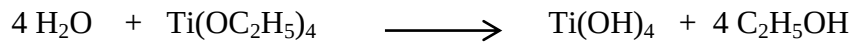
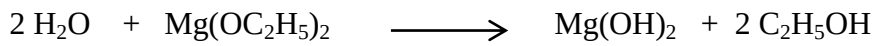
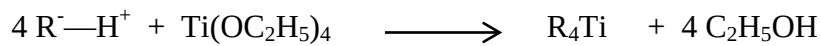
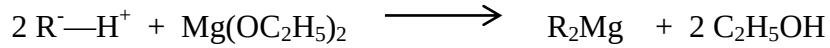
İspanya'daki Conservación de Sustratos Celulósicos (Selülozik Materyallerin Konservasyonu) firmasınca 1990'da geliştirilen Booksaver yönteminin etkin maddesi propoksi propil magnezyum karbonattır. Hepta floro propan (HFC 227) içerisinde %33 oranında etkin madde içeren yöntem, Wei T'o yöntemine benzer yolla kâğıt eserlerin asitten arındırılmasında kullanılmaktadır. Wei T'o yönteminden farklı olarak kullanılan etkin madde, suya daha az reaktiftir (Henniges 2004).

Booksaver yönteminde kullanılan etkin maddenin suya daha az reaktif olması nedeniyle ilk kurutma işlemi eserlere daha az zarar verecek şekilde gerçekleştirilir. Ayrıca propoksi propil magnezyum karbonatın su ile reaksiyonu sonucu oluşan enerji daha azdır. Asitten arındırılmasında kullanılacak aktif madde miktarının kâğıt eserlerin durumuna göre ayarlanabilen bu yöntemin, tekli sayfa uygulamaları için geliştirilen spreyleri de mevcuttur. Yöntemde kullanılan HFC 227 solventi, ozon tabakası için zararlıdır.

2.6 Battelle Yöntemi

Almanya Leipzig Kütüphanesi tarafından geliştirilen yöntem, Wei T'o yöntemine benzemektedir. Battelle yönteminde etkin madde hegzametil disiloksan içerisinde çözülmüş kısaca METE olarak adlandırılan magnezyum ve titanyum etoksit [$\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ve $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$] karışımıdır.

Dört aşamadan oluşan Battelle yönteminde ilk olarak kâğıt eserler 2 gün 60°C 'de ve vakumlu ortamda % 0,5 nem içeriği kalıncaya dek kurutulur. Sonra pompalanan METE çözeltisi ortamdaki asidik unsurlar ve kâğıttaki nemle etkileşerek magnezyum ve titanyum oksit ve hidroksitlerini oluşturur. Reaksiyonlar sonucunda yan ürün olarak etil alkol eserler üzerinde koku oluşmasına neden olur.



Asitten arındırma işleminden sonra sistem, ilk aşamada olduğu gibi mikrodalga ışınlarıyla sağlanan sıcaklıkla vakumlu ortamda kurutulur. Son olarak eserler etil

alkolden gelen kokunun giderilmesi amacıyla, 3 hafta nem kontrollü ortamda havalandırılır. Bu işlem aynı zamanda kâğıt içerisinde oluşturulan magnezyum ve titanyum hidroksitlerinin havadaki karbondioksitle karbonata dönüşmesini de sağlar.

İsviçre Devlet Arşivleri'nce "Paper Save Swiss" adıyla kullanılan bu yöntemle, yılda 400,000 kitabın asitten arındırılması yapılabilmektedir. Battelle yönteminin Wei T'o yöntemine üstünlükleri; kullanılan çözücünün ozon tabakasına zarar vermemesi, sıcaklığın mikrodalga ile sağlanması, Titanyumla daha etkin asitten arındırma sağlanması ve sistem otomasyonu olarak sıralanabilir.

2.7 Viyana Yöntemi

Avusturya Milli Kütüphanesi tarafından geliştirilen Viyana yöntemi, eski gazetelerin asitten arındırılması ve sağlamlaştırılmasında kullanılmaktadır. Yöntem ayrıca kırılgan eserlerin restorasyonunda da kullanılmaktadır. Asitten arındırma etkin maddesi olarak Kalsiyum Hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) çözeltisi, sağlamlaştırma için de seyreltik MS çözeltisi kullanılmaktadır. Eserler çözeltilere daldırıldıktan sonra, düşük basınçta donma kurutma yöntemiyle kurutulmaktadır.

Viyana yöntemi ile matbu eserlerin asitten arındırılması ve sağlamlaştırılması başarılı bir şekilde gerçekleştirilirken uygulanan sulu yöntem, kâğıdın şişmesine neden olmaktadır. Bu nedenle ciltli eserlerin işleme alınmadan önce ciltlerinin sökülmesi gerekmektedir. Bu uygulama ekstra zaman ve masraf teşkil eder. Viyana yöntemiyle yapılacak asitten arındırma işlemi tesis büyüklüğü ile orantılı olarak gerçekleştirilmektedir.

2.8 Polimerizasyon Yöntemi

İngiltere Milli Kütüphanesi tarafından geliştirilen polimerizasyon yöntemi, gaz fazındaki monomerlerin kâğıt eserlerin içerisine kadar nüfuz ettirilip gama ışınlarıyla bulundukları ortamda polimerleştirilmesi esasına dayanmaktadır. Yöntemle, kâğıdın asitten arındırılması ve oluşturulan polimerle sağlamlaştırma da hedeflenmektedir (Wächter 1989).

Polimerizasyon yönteminde ilk işlem, asitten arındırma ünitesindeki eserlere azot gazı gönderilerek ortamdaki oksijen ve nemin azaltılmasıdır. Ardından gaz fazında belirli miktarda monomer pompalanarak belirli dozda gama ışınlarıyla polimerizasyon gerçekleştirilir. Daha sonra tekrar azot gazı ile asitten arındırma tamamlanarak eserler birkaç gün havalandırılır. Geliştirilmekte olan yöntemde, dimetil amino etil ve metil metakrilat gibi monomerlerin kullanılması planlanmaktadır.

2.9 FMC Yöntemi

1988’de geliştirilen FMC yönteminin etkin maddesi freon-13 içerisinde karbonatlanmış magnezyum alkoksit iken, 1993’te heptan içerisinde magnezyum bütül glikolat olarak değiştirilmiştir. FMC yöntemi temel olarak eserlerin kurutularak nem içeriğinin %2’ye düşürülmesi, 10 dakika süren asitten arındırma uygulaması ve çözücünün ortamdan uzaklaştırılarak eserlerin kurutulması aşamalarından oluşmaktadır. İşlem toplam 8 saatte tamamlanırken bu yolla yıllık 300,000 kitabın asitten arındırılması gerçekleştirilebilir.

Heptan içerisindeki magnezyum bütül glikolat su ile reaksiyona girdiğinde, magnezyum hidroksit ve bütoksietilen glikol oluşur. Oluşan magnezyum hidroksit kâğıt içerisinde kalarak, alkali rezervin istenilen düzeye çıkarılması sağlanır.

2.10 Bückebug Yöntemi

Almanya Devlet Arşivleri ve Neschen firması tarafından geliştirilen Bückebug yönteminin etkin maddesi magnezyum bikarbonat ($\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$)'tır. Yöntem aynı zamanda kullanılan MS çözeltisiyle, eserlerin sağlamlaştırılmasını da sağlamaktadır. Kitapların ciltlerinin sökölmesini gerektiren yöntemle, saatte 400 A4 büyüklüğündeki kâğıdın asitten arındırılması yapılabilmektedir (Lojewski 2003).

Bückebug yönteminde sayfalar yerleştirildikleri cihaz tarafından önce $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, MS ve sabitleştiriciden oluşan karışıma daldırılır sonra 50°C'de çalışan fanların bulunduğu bölümden geçirilerek kurutulur. Asitten arındırma ve sağlamlaştırma işlemlerini birlikte gerçekleştiren yöntem, kitapların ciltlerinin sökölmesini gerektirmesi nedeniyle emek ve zaman açısından dezavantajlıdır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Metil selüloz : Yeni yöntemin bir bileşeni olarak kullanıldı. Atlantis France firmasından temin edildi.

Karboksimetil selüloz : Yeni yöntemin bir bileşeni olarak kullanıldı. ACISELSAN A.Ş. firmasından temin edildi.

Kalsiyum hidroksit : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nano ve mikro taneciklerinin sentezlenmesinde kullanıldı. Merck firmasından temin edildi.

Kalsiyum klorür : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nano ve mikro taneciklerinin sentezlenmesinde kullanıldı.

Sodyum hidroksit : Alkali rezerv tayininde kullanıldı. Merck firmasından temin edildi.

Hidroklorik asit : Alkali rezerv tayininde kullanıldı.

Azot gazı : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nano ve mikro taneciklerinin sentezlenmesinde kullanıldı.

Hidrojen peroksit : Kâğıtların kimyasal yaşlandırılmasında kullanıldı.

Metil kırmızısı	: Alkali rezerv tayininde kullanıldı.
Eski gazete	: 1924 tarihli Sebilür Reşat gazetesi yüksek asiditeli kâğıt örneği olarak kullanılmıştır.
WSK	: Whatman No:1 süzgeç kâğıdı, fizikokimyasal özellikleri araştırılacak kâğıt örneği olarak kullanıldı.
Hollytex	: Fırınlanmamış polietilen (PE) film; üçlü karışım uygulanarak ıslanan kâğıtların taşınması, kurutulması ve izolasyonunda kullanıldı.
Kurutma Karton	: Üçlü karışım uygulanan kâğıtların kurutulmasında kullanıldı. Atlantis France firmasından temin edildi.

3.1.1 Deneylerde kullanılan cihazlar ve testler

TGA – FTIR Seri Analizi: Perkin Elmer STA 6000 TGA-FTIR cihazı, (N₂ gaz ortamında, 30°C–500°C sıcaklık aralığında, 10°C/dakika ısıtma hızı) Ortadoğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvar, ANKARA.

FTIR Spektrofotometresi: Perkin Elmer Spectrum 100 IR ve ATR aparatı, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, ANKARA.

Çekme dayanımı: Lloyd Instruments LR5 K cihazı (TS 3121-2 EN ISO 1924-2; 20,000 mm/dak hız, 10,000 cm ölçü boyu ve 500,00 N yüklenme), Türk Standartları Enstitüsü, Ambalaj Laboratuvarları, İZMİR.

Katlama dayanımı: Tinius Olsen Folding Endurance Tester cihazı (TS 5162 ISO 5626; Makine eni doğrultusunda 1kg yük altında), Türk Standartları Enstitüsü, Ambalaj Laboratuvarları, İZMİR.

Taramalı Elektron Mikroskobu: QUANTA 400F Field Emission SEM, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Merkezi Laboratuvarı, ANKARA.

¹³C NMR Spektroskopisi: Bruker Superconducting FT.NMR Spectrometer Avance TM 300 MHz WB, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Merkezi Laboratuvarı, ANKARA.

Beyazlık testi: Konika Minolta Spectrophotometer CCM-3630 cihazı (Cutoff.UV 100% ölçüm modeli ve 17441002 nolu Beyaz Kalibrasyon Levhası), Türk Standartları Enstitüsü, Ambalaj Laboratuvarları, İZMİR.

Hızlı yaşlandırma uygulamaları: Memmert marka etüv kullanılarak TS 4839 ISO 5630-1 standardına uygun olarak yapıldı. Milli Kütüphane Başkanlığı, Restorasyon Labotaruvarı, ANKARA.

Alkali Rezerv tayinleri: Belirli miktarda kâğıt örneğine eklenen aşırı hidroklorik asidin soydum hidroksit ile geri titrasyonu ile belirlendi. APB-410 otomatik titrasyon cihazı kullanılarak TS ISO 10716 standardına uygun olarak yapıldı. Milli Kütüphane Başkanlığı, Restorasyon Labotaruvarı, ANKARA.

pH ölçümleri: Orion 8235BN düz yüzey elektrodu ve NEL Elektronik pH metre kullanıldı. Milli Kütüphane Başkanlığı, Restorasyon Labotaruvarı, ANKARA.

Üçlü karışımların hazırlanması ve alkali rezerv tayinlerinde BIOSAN ısıtıcılı magnetik karıştırıcı cihazı, deney düzenekleri ve cam malzemeler kullanıldı. Üçlü karışımların

kâğıt örneklere uygulanması, kurutma ve düzleştirme işlemleri için kâğıt restorasyonu aletleri kullanıldı. Milli Kütüphane Başkanlığı, Restorasyon Labotaruvarı, ANKARA.

Nano ve mikro $\text{Ca}(\text{OH})_2$ taneciklerinin sentezlenmesinde ultrasonik karıştırıcı, magnetik karıştırıcı, etüv, deney düzeneği ve cam malzeme kullanıldı. Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, ANKARA.

3.2 Yöntem

3.2.1 Nano ve mikro $\text{Ca}(\text{OH})_2$ taneciklerin sentezlenmesi

Nano ve mikro $\text{Ca}(\text{OH})_2$ taneciklerinin hazırlanması amacıyla 0,28 M NaOH ile 0,14 M CaCl_2 ve 0,14 M NaOH ile 0,07 M CaCl_2 çözeltileri 90°C’de kontrollü bir şekilde ayrı ayrı karıştırıldı. Her iki süspansiyondaki $\text{Ca}(\text{OH})_2$ taneciklerinin havadaki CO_2 ile reaksiyona girerek CaCO_3 ’a dönüşmesinin engellenmesi amacıyla süspansiyonlar, azot gazı ortamında oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Daha sonra süspansiyonların içerisindeki Na^+ ve Cl^- iyon derişiminin azaltılması amacıyla süspansiyonlar 4’er defa doygun $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltisiyle yıkandı. Ultrasonik karıştırıcıda 1 saatlik karıştırma sonrasında $\text{Ca}(\text{OH})_2$ süspansiyonları 40°C’de 8 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /10 mL su içeriğine kadar deriştirildi.

3.2.2 Üçlü karışım hazırlama işleminin belirlenmesi

Sağlamlaştırıcı olarak MS ve KMS, baz olarak da nano ve mikro $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tanecikleri içeren üçlü karışım, aşağıda belirtilen iki farklı süreç izlenerek hazırlandı:

80°C’ye kadar ısıtılmış 80 mL su içerisine 2 g MS eklenerek kuvvetlice karıştırıldı. Karışım su ile 100 mL’ye tamamlanarak oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Ayrı bir kaptaki

%2'lik KMS çözeltisi hazırlandı. MS ve KMS çözeltileri karıştırılarak birleştirildikten sonra üzerine 2 g Ca(OH)_2 nano ve mikro taneciği içeren süspansiyon eklendi ve kuvvetlice karıştırıldı. Homojen üçlü karışım elde etmek için karışım oda koşullarında 48 saat bekletildi.

2 g Ca(OH)_2 nano ve mikro taneciği içeren süspansiyon saf su ile 200 mL'ye seyreltildi. Sonra üzerine 2 g MS ve 2 g KMS katı-katı karışımı ilave edildi. Karışımlar homojenliğin sağlanması amacıyla 24 saat oda koşullarında bekletildi.

3.2.3 Üçlü karışım içerisindeki uygun KMS:MS oranının belirlenmesi

Sabit Ca(OH)_2 miktarına karşı 00:100, 25:75, 50:50, 75:25, 100:00 KMS:MS oranlarında üçlü karışımlar hazırlandı. Karışımlarda sabit Ca(OH)_2 miktarını sağlamak amacıyla doymuş Ca(OH)_2 çözeltisi kullanıldı. Hazırlanan Ca(OH)_2 doymuş çözeltisinin dengeye ulaşması için 24 saat bekletildi. Karışımlar, 200 mL doymuş Ca(OH)_2 çözeltisi üzerine yukarıda belirtilen oranlarda 4 g MS-KMS karışımı eklenerek hazırlandı.

00:100 KMS:MS çözeltisinin hazırlanmasında ise topaklanmayı önlemek için az miktarda 80°C 'ye kadar ısıtılan doymuş Ca(OH)_2 çözeltisi üzerine MS kuvvetlice karıştırılarak eklendi. Sonra karışım kuvvetlice karıştırılarak soğuk doymuş Ca(OH)_2 çözeltisiyle 200 mL'ye tamamlandı. Diğer karışımlar oda sıcaklığında doymuş çözelti kullanılarak hazırlandı. Hazırlanan karışımlar 24 saat oda koşullarında bekletilerek homojen getirildi.

Karışımların uygulanacağı kâğıtlar (Whatman No:1 süzgeç kâğıdı) 1A, 1B, 2A, 2B, 3A, 3B, 4A, 4B, 5A, 5B, 6A ve 6B şeklinde kodlandı. Hazırlanan karışımlar 6A ve 6B haricindeki kâğıt örneklerine uygulandı (6A işlemsiz, 6B sadece hızlı yaşlandırılmış karşılaştırma örnekleridir). 200 mL üçlü karışım 4 kâğıdın (46x57cm) her iki yüzüne Japon fırçası ile homojen bir şekilde dağıtarak sürüldü. Islanan kâğıtların ters çevrilmesi ve taşınmasında hollytex kullanıldı. Uygulama sonrası kâğıtlar yarı kuruluğa kadar

(yaklaşık 2 saat) açık havada, daha sonra da 72 saat kurutma kartonu ve hollytex arasında preslenerek kurutuldu.

1B, 2B, 3B, 4B, 5B ve 6B kodlu kâğıtlara hızlı yaşlandırma işlemi uygulandı. Hızlı yaşlandırma TS 4839 ISO 5630–1 standardına uygun olarak 105°C’de 576 saatlik bir sürede uygulandı. Kâğıtların birbirlerine ve etüv iç yüzeyine değmemesi için şekil 3.1’de gösterildiği gibi etüv içerisine asıldı.



Şekil 3.1 Hızlı yaşlandırma işlemi

Yaşlandırma sonrası kâğıtlar prese alınarak düzleştirildi. 1A-6B örnekleri ve bu örneklere uygulanan işlemler çizelge 3.1’de toplu olarak gösterilmektedir.

Çizelge 3.2.3.1 Doygun $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltisi ile farklı oranlarda KMS:MS içeren üçlü karışım uygulanıp hızlı yaşlandırma uygulanan ve uygulanmayan örneklerin listesi

Örnek adı	Üçlü Karışım Bileşimi		Hızlı yaşlandırma
	KMS:MS oranı	Ca(OH) ₂	
1A	00:100	Doygun Çöz.	Uygulanmadı
1B			Uygulandı
2A	25:75	Doygun Çöz.	Uygulanmadı
2B			Uygulandı
3A	50:50	Doygun Çöz.	Uygulanmadı
3B			Uygulandı
4A	75:25	Doygun Çöz.	Uygulanmadı
4B			Uygulandı
5A	100:00	Doygun Çöz.	Uygulanmadı
5B			Uygulandı
6A	İşlemsiz Karşılaştırma Örneği		Uygulanmadı
6B			Uygulandı

3.2.4 Üçlü karışım içerisindeki uygun Ca(OH)_2 oranının belirlenmesi

Üçlü karışımındaki Ca(OH)_2 oranının kâğıdın çekme dayanımına, katlama dayanımına, beyazlığına, alkali rezervine, yüzey ve normal pH değerlerine etkisini incelemek amacıyla %1 MS ve %1 KMS sabit miktarına karşı değişik oranlarda mikro ve nano tanecikler halinde Ca(OH)_2 içeren üçlü karışımlar hazırlandı.

Hazırlanan üçlü karışımlar sabit KMS:MS oranına karşı %2, %1, %0,5 ve %0,25 Ca(OH)_2 içermektedir. Üçlü karışımlar hazırlanırken önce belirli hacimde Ca(OH)_2 süspansiyonu saf su ile 200 mL seyreltildi. Daha sonra üzerine 2 g MS ve 2 g KMS karışımı kuvvetlice karıştırılarak ilave edildi. Homojenliğin sağlanması amacıyla karışımlar 24 saat oda koşullarında dinlendirildi.

Karışımların uygulanacağı kâğıtlar 7A, 7B, 8A, 8B, 9A, 9B, 10A ve 10B şeklinde kodlandı. Hazırlanan karışımların kâğıtlara uygulanması ve hızlı yaşlandırma işlemi yukarıda bahsedildiği şekilde gerçekleştirildi. 7A-10B örneklerinin bileşimleri ve bu örneklerle uygulanan işlemler çizelge 3.2’de toplu olarak gösterilmektedir.

Çizelge 3.2.4 KMS:MS oranının 1 de sabit tutulduğu farklı oranlarda Ca(OH)_2 tanecikleri içeren üçlü karışım uygulanıp hızlı yaşlandırma uygulanan ve uygulanmayan örneklerin listesi

Örnek adı	Üçlü Karışım Bileşimi (g / 100 mL)			Hızlı yaşlandırma
	MS	KMS	Ca(OH)_2	
7A	1	1	0,25	Uygulanmadı
7B				Uygulandı
8A	1	1	0,5	Uygulanmadı
8B				Uygulandı
9A	1	1	1	Uygulanmadı
9B				Uygulandı
10A	1	1	2	Uygulanmadı
10B				Uygulandı

3.2.5 Ön nemlendirme işleminin üçlü karışımın etkinliğine katkısı

Yoğun kıvamda olan üçlü karışımın en etkin sağlamlaştırma ve asit gidermeyi sağlaması amacıyla işlem görece kâğıdın uygulamaya nasıl hazırlanacağı araştırıldı. Bu amaçla 1:1:1 (g / 100 mL) oranında MS: KMS: Ca(OH)_2 üçlü karışımı su, su-etil alkol ve etil alkol ile nemlendirilmiş kâğıt örneklerine uygulandı. Ayrıca ön nemlendirmesiz bir örneğe 1:1 oranında su ile seyreltilmiş üçlü karışım uygulandı. Su, %50:50 su:etil alkol karışımı, etil alkol ile ön nemlendirilmiş örnekler sırasıyla 11A-12A-13A ve bunların yaşlandırılmışları 11B-12B-13B ve 1:1 seyreltilmiş üçlü karışım uygulanan örnek ve yaşlandırılmışı 14A ve 14B olarak adlandırıldı. 11A-14B örneklerinin bileşimleri ve bu örnekler uygulanan işlemler çizelge 3.3'te toplu olarak gösterilmektedir.

Çizelge 3.2.53 Ön nemlendirme ortamına ve uygulanan üçlü karışımın bileşimine göre sınıflandırılmış ve hızlı yaşlandırma uygulanan ve uygulanmayan örneklerin listesi

Örnek adı	Ön nemlendirme	Üçlü Karışım Bileşimi (MS:KMS:Ca(OH) ₂) g/100 mL	Hızlı yaşlandırma
11A	Su	1:1:1	Uygulanmadı
11B			Uygulandı
12A	Su : Etil alkol (1:1)	1:1:1	Uygulanmadı
12B			Uygulandı
13A	Etil alkol	1:1:1	Uygulanmadı
13B			Uygulandı
14A	Uygulanmadı	0,5 : 0,5 : 0,5	Uygulanmadı
14B			Uygulandı

3.2.6 Üçlü karışımın farklı örnekler üzerinde denenmesi

İdeal MS: KMS: Ca(OH)₂ bileşimi belirlenen üçlü karışım yöntemi, termal ve kimyasal olarak yaşlandırılmış WSK ve 1924 tarihli bir gazeteye uygulandı.

Termal yaşlandırma işlemi TS 4839 ISO 5630-1 standardına uygun olarak örneklerin 105°C’de 24 gün bekletilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Kimyasal yaşlandırma için kâğıt örnekler %2’lik H₂O₂ çözeltisinde 30 saniye bekletildikten sonra kurutma kartonları arasında kurutulmuştur. Yaşlandırma sonrası kâğıtlar prese alınarak düzleştirilmiştir.

Termal ve kimyasal yaşlandırılmış kâğıtlar ile eski gazeteye üçlü karışım uygulanarak 15A, 16A ve 17A şeklinde adlandırılan bu örneklerle hızlı yaşlandırma işlemi uygulanmış ve 15B, 16B ve 17B örnekleri elde edilmiştir. Karşılaştırma amacıyla

termal ve kimyasal yaşlandırılmış kâğıtlar ile eski gazeteye sadece 24 gün hızlı yaşlandırma işlemi uygulanarak 15C, 16C ve 17C örnekleri elde edilmiştir (çizelge 3.4).

3.2.7 Üçlü karışımın diğer yöntemlerle karşılaştırılması

Üçlü karışım yönteminin diğer yöntemlerle karşılaştırılması amacıyla termal yaşlandırılmış WSK'larına Booksaver yöntemi, klasik yöntem olarak sulu asitten arındırma sonrası %1'lik MS ile sağlamlaştırma ve 5 kat oranında seyreltilmiş üçlü karışım çözeltisine daldırılma işlemleri uygulanmıştır.

Booksaver yönteminin kitlesel olamayan uygulamalar için geliştirilen spreyi, termal olarak yaşlandırılmış kâğıdın her iki yüzeyine püskürtülmüştür. Bu örnek 18A, Booksaver işleminden sonra yaşlandırma işlemi uygulanan örnek ise 18B olarak adlandırılmıştır.

Üçlü karışım yönteminin klasik olarak ayrı ayrı uygulanan asitten arındırma ve sağlamlaştırma işlemleriyle karşılaştırılması için termal yaşlandırılmış 4 kâğıt önce pH değeri 10 olan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltisinde 20 saniye tutulduktan sonra üzerlerine %1'lik MS uygulanarak kurutulmuştur. Daha sonra 19A ve 19B şeklinde iki gruba ayrılan kâğıtlardan 19B'ye hızlı yaşlandırma işlemi uygulanmıştır.

Üçlü karışım yönteminin kitlesel uygulamalarda kullanılmasına temel oluşturması ve karşılaştırma amaçlarıyla karışımdaki $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nano ve mikro tanecik derişimi %1 oranında tutularak karışım 5 kat seyreltilmiştir. Hazırlanan seyreltik üçlü karışım çözeltisine 4 adet termal yaşlandırılmış kâğıt örneği daldırılmıştır.

Seyreltilmiş üçlü karışıma daldırılmış 4 kâğıt örneğinden ikisi (20A) karşılaştırma amacıyla ağırlık altında beklemeye alınırken, diğer iki kâğıt örneğine (20B) hızlı yaşlandırma işlemi uygulanmıştır. Hızlı yaşlandırma işlemi uygulanan B kodlu örnekler,

yaşlandırma sonrasında preslenerek düzleştirilmiştir. Analiz öncesi tüm kâğıt örnekleri birleştirilerek oda koşullarında şartlandırılmıştır. Üçlü karışım yönteminin farklı örnekler üzerinde denenmesi ve diğer yöntemlerle karşılaştırılması amacıyla yapılan işlemler toplu olarak çizelge 3.4’te gösterilmektedir.

Çizelge 3.2.74 Değişik özelliklerdeki kâğıt örneklerinin farklı yöntemlerle asitten arındırıldıktan sonra hızlı yaşlandırma uygulanan ve uygulanmayan örneklerinin listesi

Örnek adı	Örneğin özelliği	Asitten arındırma İşlemi	Hızlı yaşlandırma İşlemi
15A	Termal yaş. WSK	Üçlü Karışım	Uygulanmadı
15B			Uygulandı
15C		Uygulanmadı	Uygulandı
16A	Kimyasal yaş. WSK	Üçlü Karışım	Uygulanmadı
16B			Uygulandı
16C		Uygulanmadı	Uygulandı
17A	Eski gazete	Üçlü Karışım	Uygulanmadı
17B			Uygulandı
17C		Uygulanmadı	Uygulandı
18A	Termal yaş. WSK	Booksaver	Uygulanmadı
18B			Uygulandı
19A	Termal yaş. WSK	Asitten arındırma + Sağlamlaştırma	Uygulanmadı
19B			Uygulandı
20A	Termal yaş. WSK	Seyreltilmiş üçlü karışım	Uygulanmadı
20B			Uygulandı

3.3 Analizler

Üçlü karışım yönteminin kâğıdın sağlamlaştırılmasındaki etkinliğinin incelenmesi amacıyla kâğıtlara; SEM, FTIR, çekme dayanımı, katlama dayanımı ve beyazlık testleri uygulandı. Üçlü karışımın kâğıdın asitten arındırma etkinliğinin incelenmesi için ise alkali rezerv, sulu ekstrakt pH'sı ve yüzey pH'sı analizleri gerçekleştirildi. Ayrıca üretilen Ca(OH)_2 nano ve mikro taneciklerinin boyutunun belirlenmesi için parçacık boyutu analizi yapıldı.

Tanecik boyut dağılımı, ^{13}C NMR, TGA-FTIR ve SEM analizleri ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda, FTIR Ankara Üniversitesi Kimya Bölümü'nde, çekme dayanımı, katlama dayanımı, beyazlık testi ve sulu ekstrakt pH deneyleri TSE Ambalaj Laboratuvar'ında ve alkali rezerv ile yüzey pH ölçümleri Milli Kütüphane Restorasyon Laboratuvar'ında yapıldı.

Çekme dayanımı testleri makine yönü doğrultusunda TS 3121-2 EN ISO 1924-2 standardına uygun olarak Lloyd Instruments LR5 K cihazı ile yapıldı. Testler 20,000 mm/dak hızla, 500,00 N yüklenme ile gerçekleştirildi. Her test için 10 tekrar ölçümün ortalaması alındı.

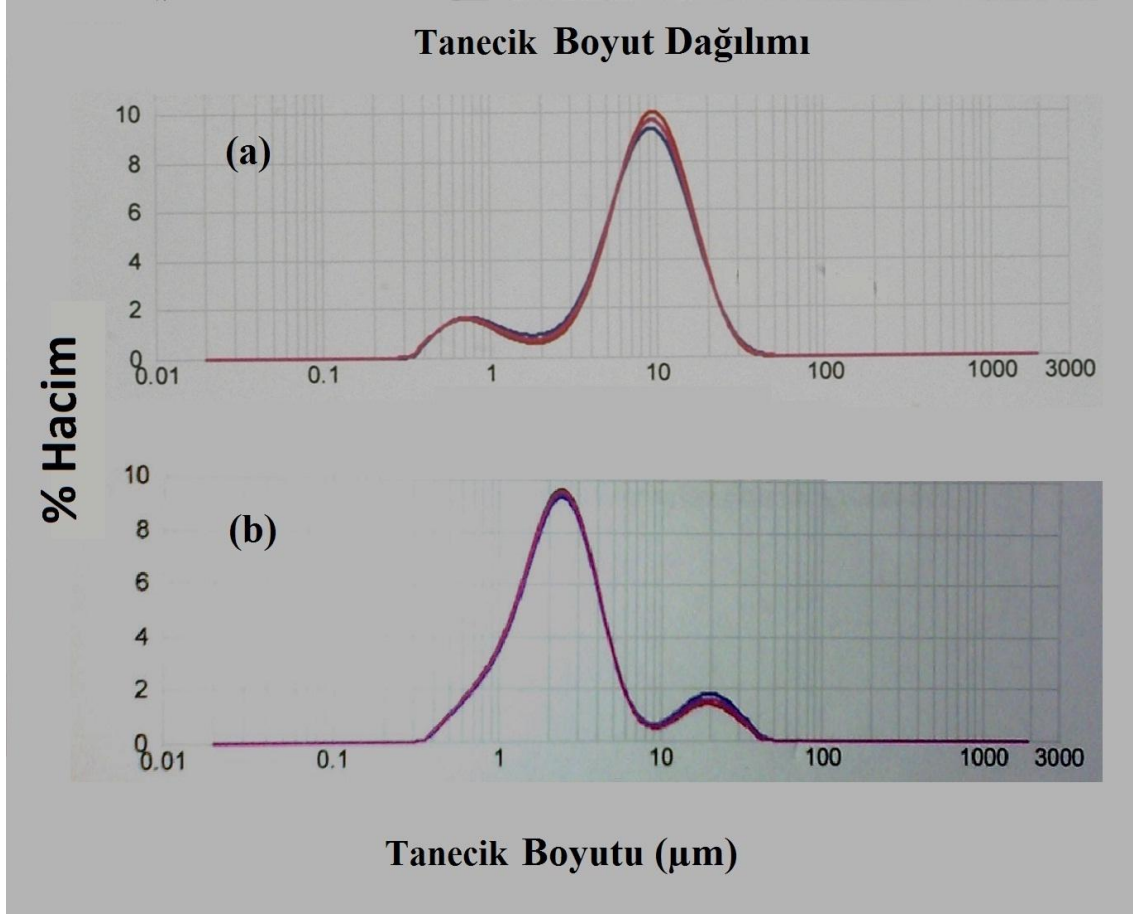
Katlama dayanımı testleri makine eni doğrultusunda TS 5162 ISO 5626 standardına uygun olarak Tinius Olsen Folding Endurance Tester cihazı ile yapıldı. Tüm katlama testleri 1kg yük ağırlığında gerçekleştirilerek her test için 10 tekrar ölçümün ortalaması alındı. Beyazlık testleri Konika Minolta Spectrophotometer CCM-3630 cihazı ile Cutoff. UV 100% ölçüm modeli ve 17441002 nolu Beyaz Kalibrasyon Levhası kullanılarak yapıldı (TS ISO 2470). 40°C'de 48 saat kurutulmuş örneklerin FTIR analizleri PERKIN-ELMER Spectrum 100 IR cihazı ve ATR aparatı ile yapıldı.

Alkali rezerv tayinleri TS ISO 10716 standardına uygun olarak APB-410 otomatik titrasyon cihazı ile gerçekleştirildi. Yüzey pH ölçümleri Orion 8235BN düz yüzey elektrodu ile oda koşullarında yapıldı. Ölçümü yapılacak kâğıt yüzeyine 1-2 damla saf su damlatılarak üzerine elektrot sabitlendi. pH metrede sabitlenen ilk değer kaydedildi. Ölçümler 2 defa tekrarlanarak ortalamaları alındı. Sulu ekstrakt pH tayinleri TS 4842 standardına uygun olarak yapıldı.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

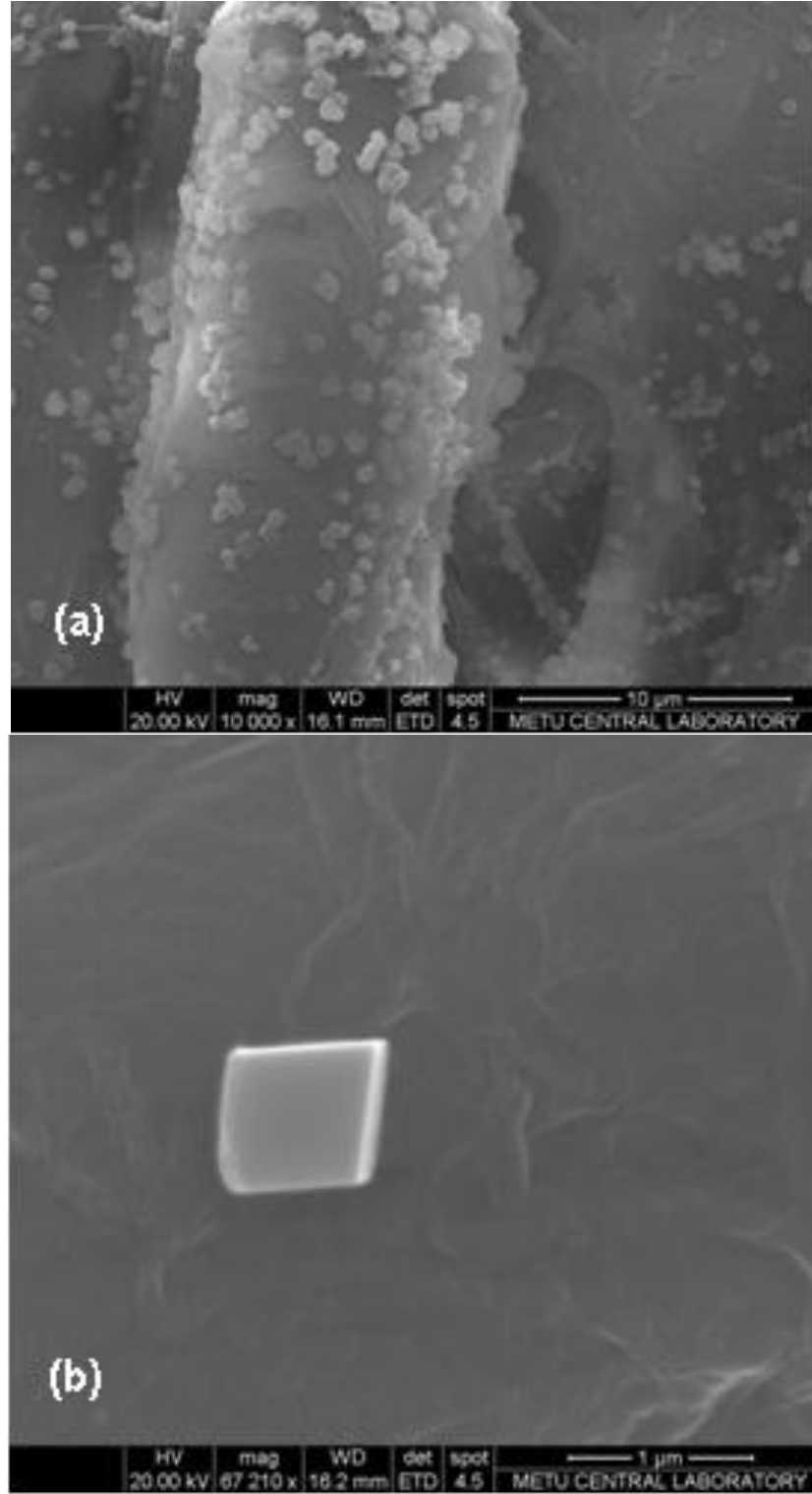
4.1 Nano ve Mikro Ca(OH)₂ Taneciklerinin Sentezlenmesi

Şekil 4.1.a 0,28 M NaOH ile 0,14 M CaCl₂ çözeltilerinin karışımıyla üretilen Ca(OH)₂ taneciklerine ait boyut dağılımını, şekil 4.1.b 0,14 M NaOH ile 0,07 M CaCl₂ karışımıyla üretilen Ca(OH)₂ taneciklerine ait boyut dağılımını göstermektedir. Seyreltik koşullarda üretilen Ca(OH)₂ taneciklerinin daha küçük boyutlu olduğu gözlemlenmiştir (d(0,1)=0,974µm; d(0,5)=2,412µm; d(0,9)=10,045µm). Üçlü karışımların hazırlanmasında seyreltik koşullarda hazırlanan Ca(OH)₂ tanecikleri kullanılmıştır.



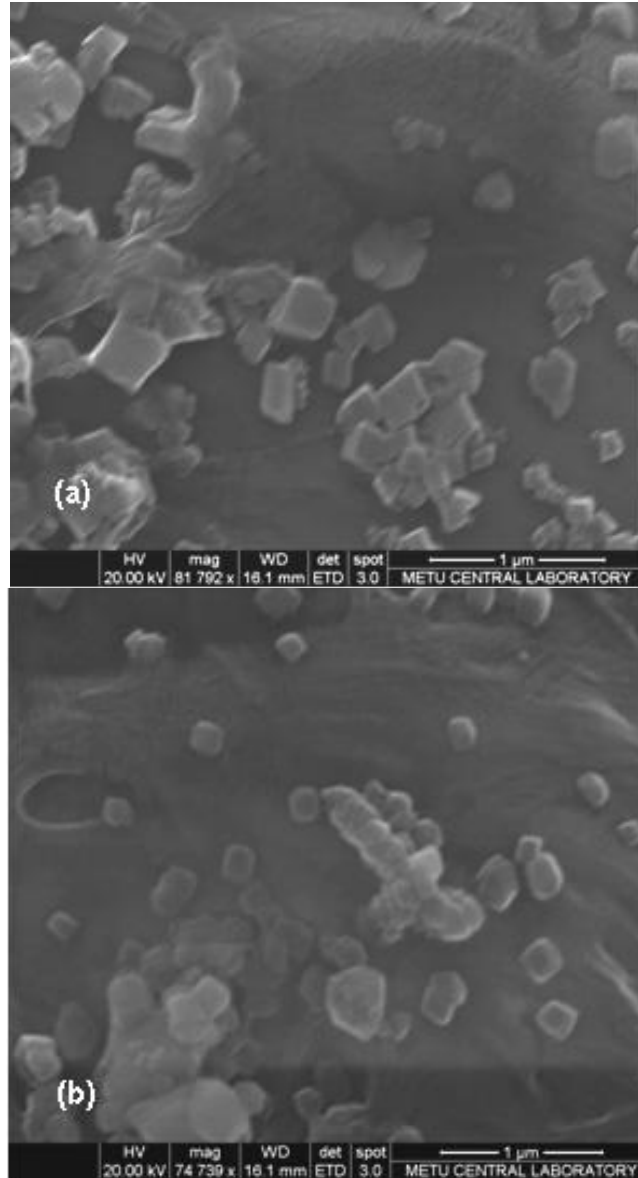
Şekil 4.1 a. Derişik ve b. seyreltik koşullarda üretilen Ca(OH)_2 taneciklerinin boyut dağılımı grafikleri (Derişik: 0,28M NaOH ile 0,14M CaCl_2 ; Seyreltik: 0,14M NaOH ile 0,07M CaCl_2)

Üçlü karışımda kullanılmak üzere hazırlanan Ca(OH)_2 taneciklerinin sulu dispersiyonundan elde edilen boyut dağılımı değerleri $d(0,1)=0,974\mu\text{m}$, $d(0,5)=2,412\mu\text{m}$ ve $d(0,9)=10,045\mu\text{m}$ şeklindedir. Bu verilere göre tanecikler genelde mikron boyutundadırlar. Ancak, üçlü karışım uygulanmış kâğıdın yüzeyindeki Ca(OH)_2 taneciklerinin SEM görüntülerinden (şekil 4.2.a.b), taneciklerin daha çok 1 μm altında ve nano boyutlarda olduğu açıkça görülmektedir. Buradan Ca(OH)_2 taneciklerinin, sulu süspansiyon içerisinde topaklanmış halde bulunduğu sonucuna ulaşılmaktadır. Şekil 4.2.a'da kâğıt yüzeyindeki ve şekil 4.2.b'deki tek Ca(OH)_2 kristali incelendiğinde, Ca(OH)_2 taneciklerinin, oluşturulan sentez koşullarında bozulmuş kübik kristal yapıda kristallendiği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.2 %1:1:1 MS:KMS:Ca(OH)₂ bileşimindeki üçlü karışım uygulanmış kâğıt üzerindeki Ca(OH)₂ taneciklerinin a. 10,000X ve b. 67,210X büyütülmüş SEM fotoğrafları

Şekil 4.3'te en yüksek (%2) Ca(OH)_2 içeren üçlü karışım uygulanmış kâğıt örneğinin, hızlı yaşlandırma öncesi ve sonrası SEM görüntüleri görülmektedir. Yaşlandırma sonrası nispeten iri Ca(OH)_2 taneciklerinin kâğıttan uzaklaştığı ve daha küçük taneciklerin kâğıt yüzeyinde kaldığı görülmektedir. Ayrıca Ca(OH)_2 taneciklerinin düzgün kristal sınırları (şekil 4.3.a), yaşlandırma işlemi sırasındaki fiziksel etkilere bağlı kısmen deforme olmuştur (şekil 4.3.b).



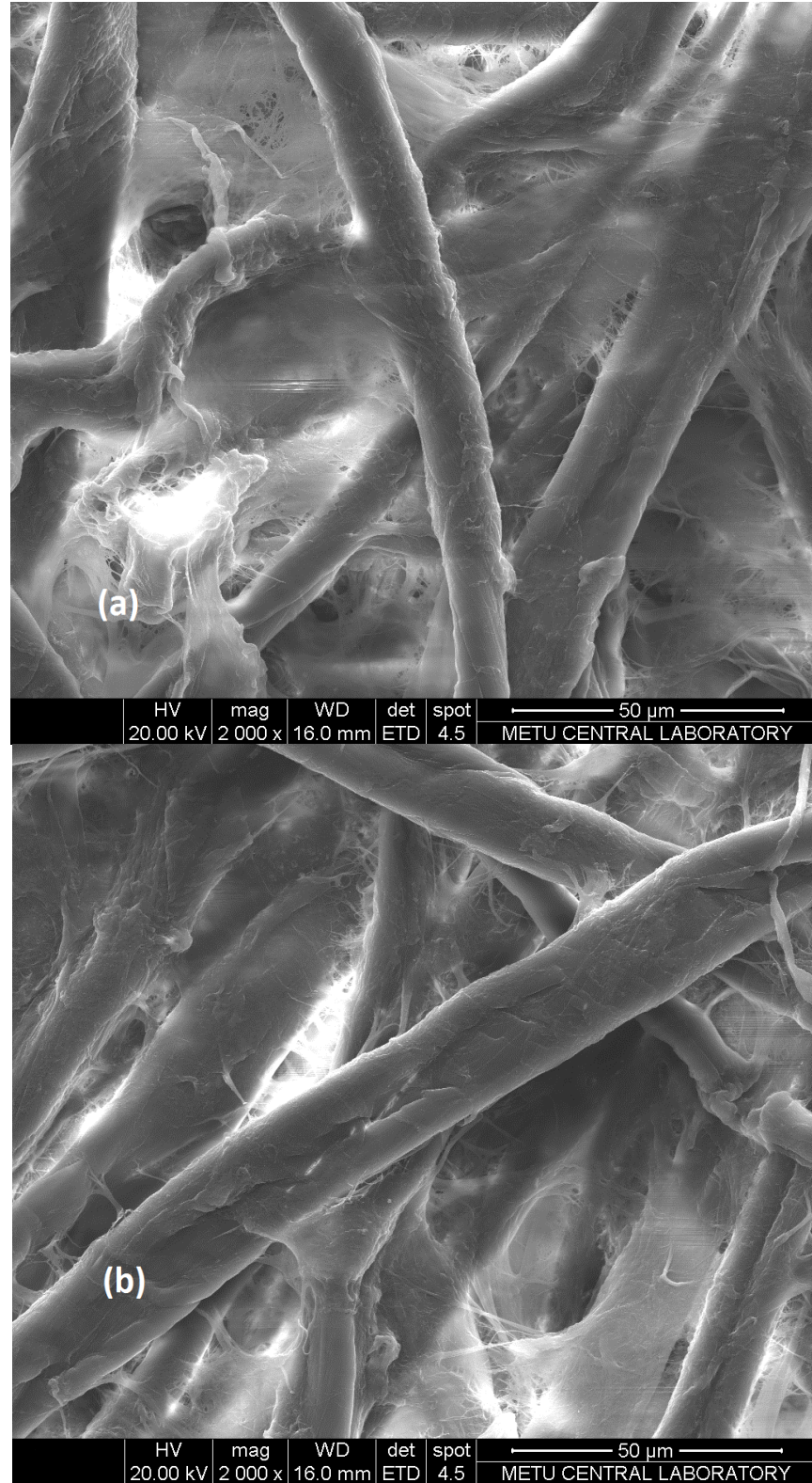
Şekil 4.3 %1:1:2 MS: KMS: Ca(OH)_2 üçlü karışımının a. yaşlandırma öncesi ve b. sonrası SEM görüntüleri

4.2 Üçlü Karışımın Hazırlanması ve Hızlı Yaşlandırma İşlemi

MS ve KMS gibi selüloz eterlerinin bulunduğu ortamlarda Ca(OH)_2 , selüloz eteri molekülleri arasında dipol etkileşimi oluşturarak selüloz eteri moleküllerinin birleşmelerine neden olmaktadır (Turhan 1999). Bu etki sonucu MS ve KMS çözeltilerine katı veya süspansiyon halinde Ca(OH)_2 eklendiğinde, karıştırma ile giderilemeyen jel oluşumu gözlemlenmektedir. Karışım bileşenleri Ca(OH)_2 : MS: KMS sırasına göre eklenip kuvvetlice karıştırıldığında jelleşme gözlenmemektedir.

Uygulanan yaşlandırma işlemi, sadece sıcaklığa dayalı olduğundan gerçek ortamı tam olarak temsil etmemektedir (Rychlý 2006, Havlínová et al 2009). 105°C 'de 12 gün bekletmek suretiyle yapılan yaşlandırma işlemi yaşlandırma öncesi ve sonrası analiz edilen parametrelerde belirgin değişiklikler gözlenmediğinden hızlı yaşlandırma işlemi 24 gün sürdürülmüştür.

Hızlı yaşlandırma işlemi öncesi (şekil 4.4.a) ve sonrası (şekil 4.4.b) WSK'nın SEM görüntüleri, hızlı yaşlandırma işleminin, kâğıt liflerinde genellikle lif boyu doğrultusunda kırılmalara neden olduğunu göstermektedir. Feller (1994) tarafından da belirtildiği üzere bu türden kırılmalar çekme dayanımından ziyade katlama dayanımında azalmaya neden olmaktadır.

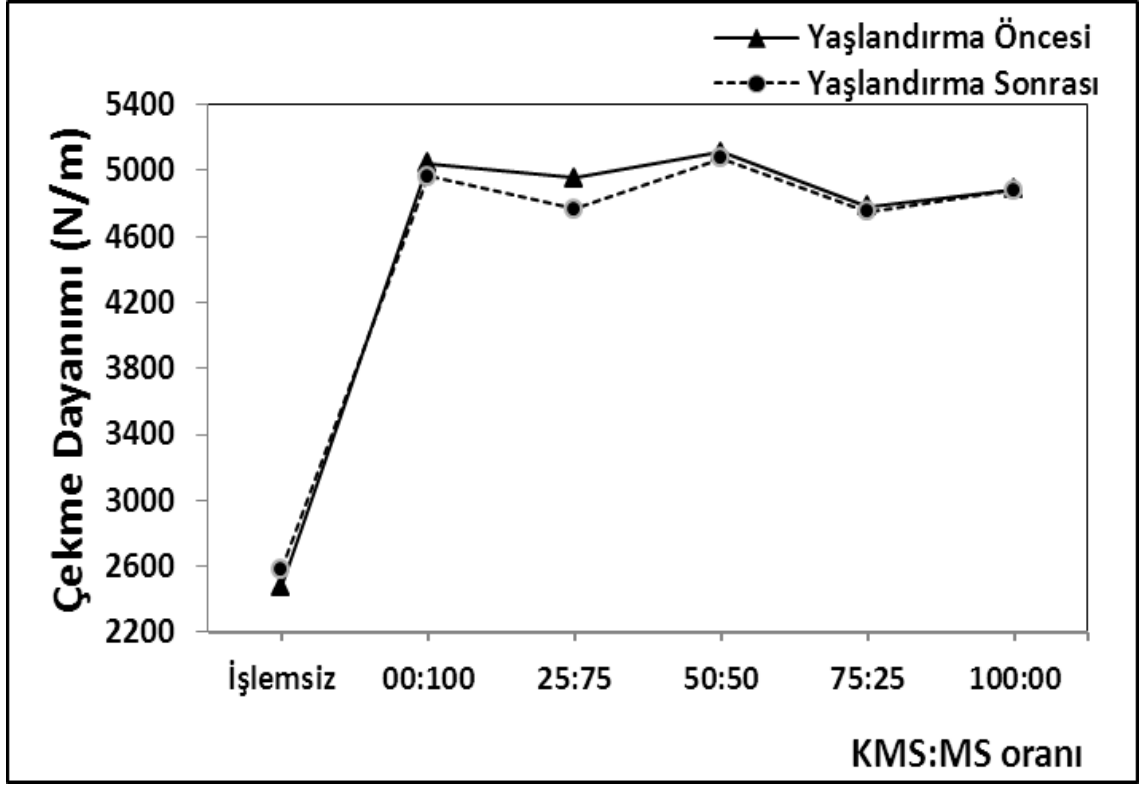


Şekil 4.2.4 WSK'nın 105°C'de 24 gün a. yaşlandırma öncesi ve b. sonrası SEM görüntüleri

4.3 Üçlü Karışım İçerisindeki Uygun KMS:MS Oranının Belirlenmesi

Doygun $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltisi kullanılarak, KMS:MS karışım oranı 00:100, 25:75, 50:50, 75:25 ve 100:00 olan çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltilerde toplam KMS:MS karışım miktarı ise kütlece %2 olacak şekilde ayarlandı. Hazırlanan 5 çözelti kâğıt örneklerle uygulanarak, yaşlandırma öncesi ve sonrası kâğıtların çekme ve katlama dayanımı, beyazlık, alkali rezerv, sulu ekstrakt ve yüzey pH değerleri, üzerine etkileri belirlendi.

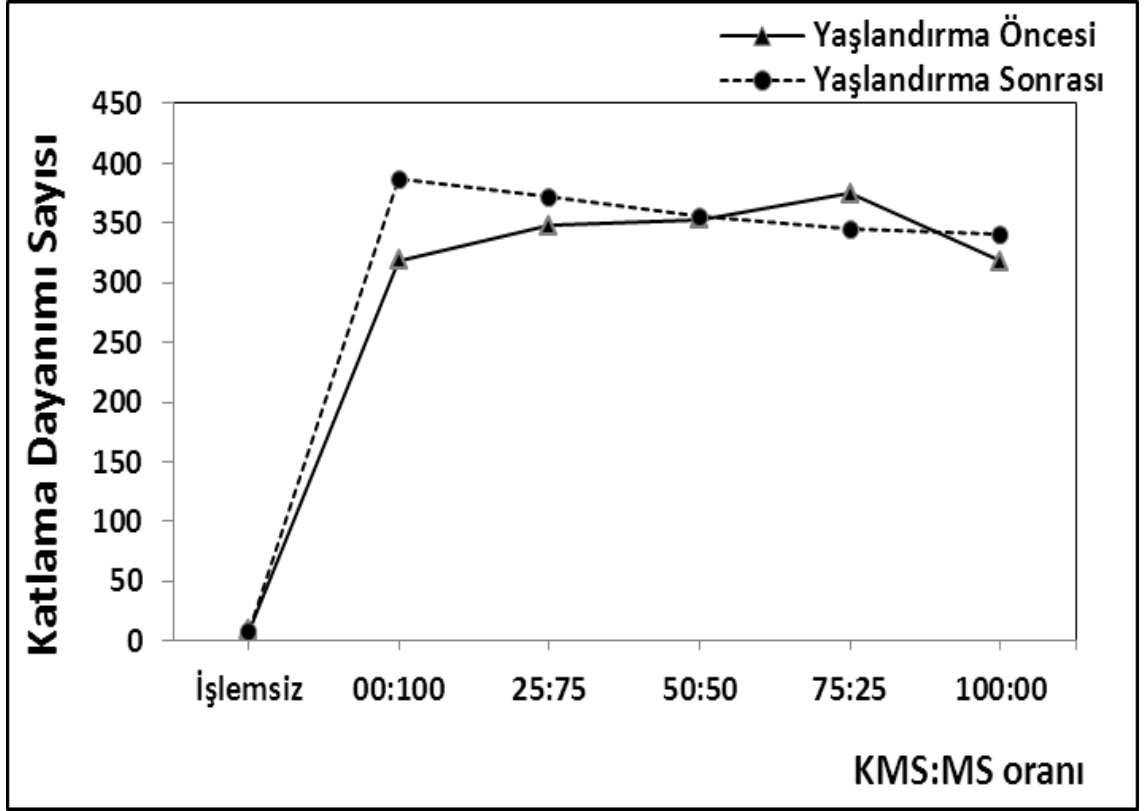
Şekil 4.5'te değişik KMS:MS oranlı çözeltilerin uygulandığı kâğıt örneklerinin yaşlandırma işlemi öncesi ve sonrası çekme dayanım verileri görülmektedir. Denenen her üçlü karışım oranı, kâğıdın çekme dayanımını yaklaşık 2 kat arttırmış ve 2500 N/m değerinden 5000 N/m düzeylerine yükseltmiştir. Sadece %2 MS içeren doygün $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltisi uygulanmış (KMS:MS karışım oranı 00:100) kâğıtların çekme dayanımı, aynı miktar sadece KMS içeren doygün $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltisi uygulanmış (KMS:MS karışım oranı 100:00) kâğıtlara göre daha yüksektir. Bu gözlem, Baker (1982), Feller (1990) ve Havermans vd. (1994) tarafından belirtilen kâğıt eserlerin korunmasında metil selülozun karboksimetil selülozdan daha etkin olduğu görüşünü desteklemektedir.



Şekil 4.5 Üçlü karışım içersindeki KMS:MS oranının kâğıtların çekme dayanımına etkisi

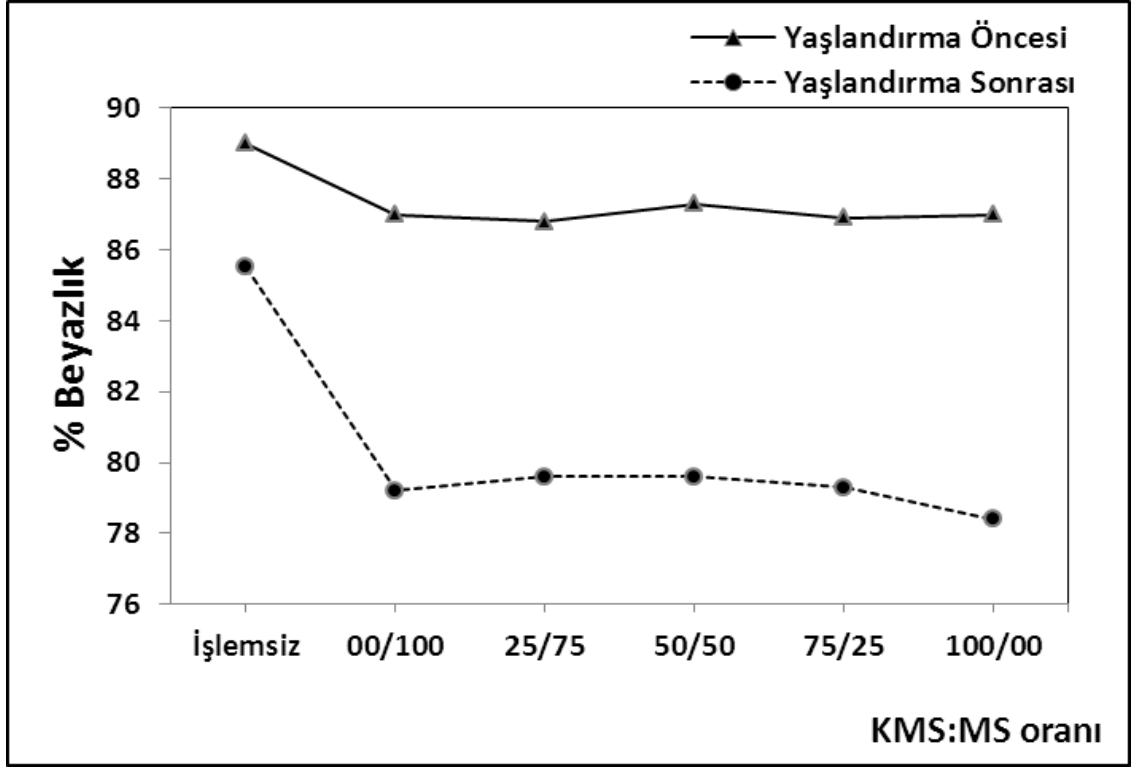
Üçlü karışımındaki KMS:MS oranındaki değişimin, kâğıdın çekme dayanımına etkisi incelendiğinde (şekil 4.5), en yüksek çekme dayanımı 5112 N/m değerle 50:50'lik karışımında elde edilmiştir. Bu sonucun MS ve KMS sinerjisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 25:75 ve 75:25 KMS:MS içerikli karışımlara göre 50:50 KMS:MS oranına sahip üçlü karışımında söz konusu sinerjinin en yüksek olduğu gözlenmiştir.

Kâğıtların katlama dayanımı üzerine KMS:MS karışım oranının etkisi şekil 4.6'da verilmiştir. En yüksek katlama dayanımı sayısı 387 katlama olarak %2 saf MS içeren doygun Ca(OH)_2 de elde edilmekte, KMS:MS karışımında KMS oranı arttıkça katlama dayanımı sayısı azalmakta ve saf KMS de 340 katlamaya kadar düşmektedir.



Şekil 4.6 Üçlü karışım içerisindeki KMS:MS oranının kâğıtların katlama dayanımına etkisi

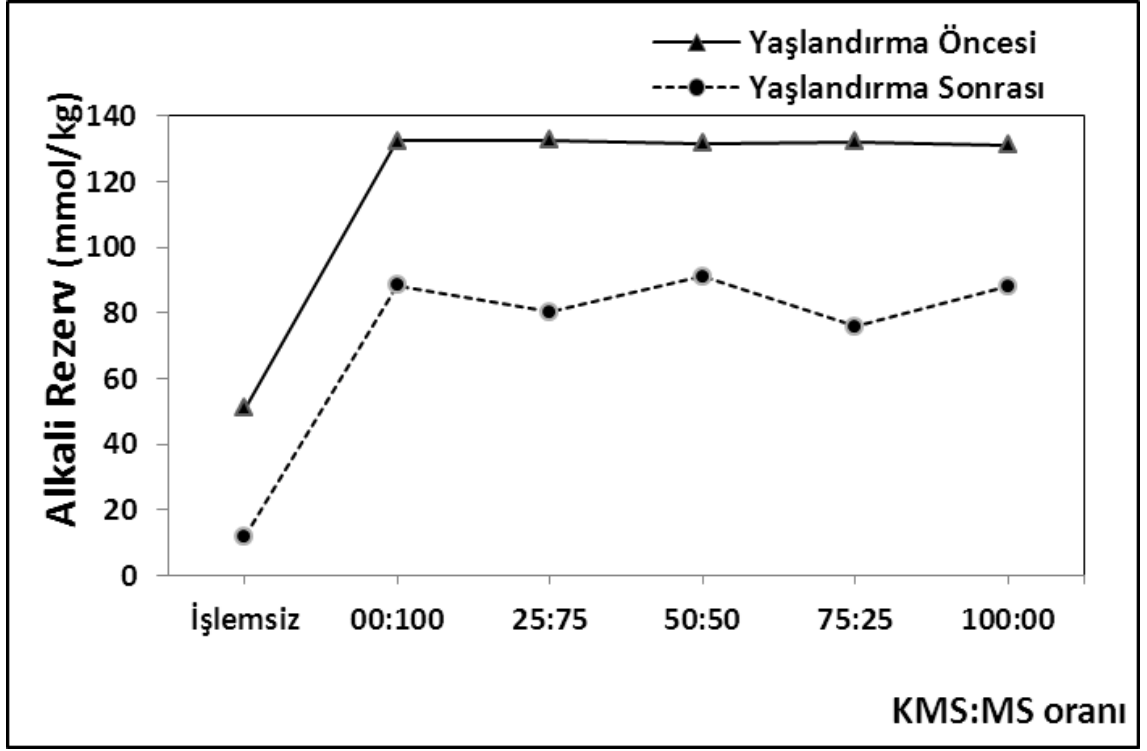
Şekil 4.7'den de görüleceği üzere üçlü karışım, selüloz eterlerinin şeffaf ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in beyaz renkli olması nedeniyle, kâğıdın beyazlığında KMS:MS oranından bağımsız olarak yaklaşık %2'lik bir azalmaya neden olmaktadır. İşlemsiz kâğıdın beyazlığı yaşlandırma ile % 3,5 azalırken, üçlü karışım uygulanan kâğıtların beyazlığı ortalama % 7,5 azalmaktadır. Bunun nedeni Arney and Jacobs (1979) tarafından da belirtildiği gibi, yaşlandırma sonucu oluşan yükseltgenme ürünleridir. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve KMS'den oluşan karışım, yaşlandırma sonucu oluşturduğu karbonil grubu sayısı fazlalığı nedeniyle (Hon 1981) uygulandığı kâğıdın beyazlığını diğer karışımlara göre daha fazla azaltmıştır.



Şekil 4.7 Üçlü karışım içerisindeki KMS:MS oranının kâğıtların beyazlığına etkisi

Değişik miktarlarda selüloz eteri içermesine rağmen aynı miktarda (doygun çöz.) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ içeren üçlü karışımlar, uygulandıkları kâğıt örneklerinin alkali rezerv değerlerini 50'den 130 mmol/kg değerine çıkarmaktadırlar (şekil 4.8). Bu durum üçlü karışım KMS:MS oranındaki değişmelerin kâğıtların alkali rezervine etkisi olmadığını göstermektedir. Yaşlandırma sonrasında alkali rezervin korunmasında ise en iyi sonuç, 50:50 KMS:MS oranına sahip üçlü karışım uygulanmış kâğıt örneklerinde elde edilmiştir.

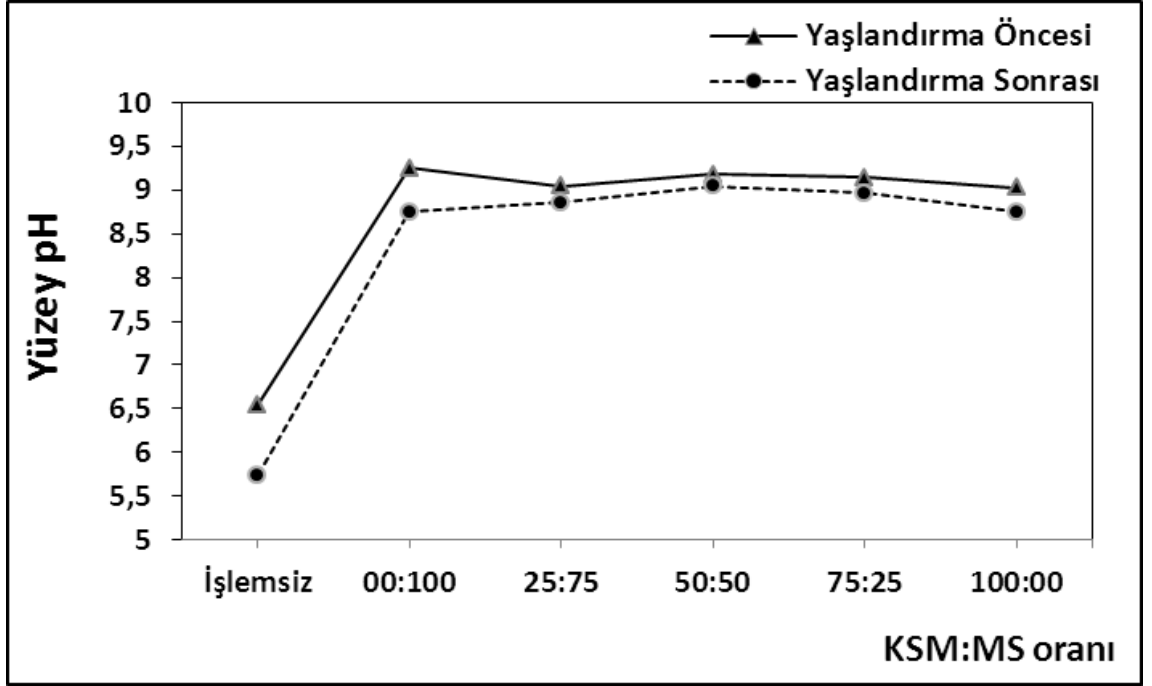
Eşit miktarda KMS ve MS içeren karışım uygulanan kâğıtların hızlı yaşlandırma sonucunda alkali rezervlerinin, 25:75 ve 75:25 KMS:MS içeren üçlü karışımlara göre göreceli korunması, KMS ve MS karışımının sinerjik etkisinden kaynaklandığını düşündürmektedir.



Şekil 4.8 Üçlü karışım içersindeki KMS:MS oranının kâğıtların alkali rezervine etkisi

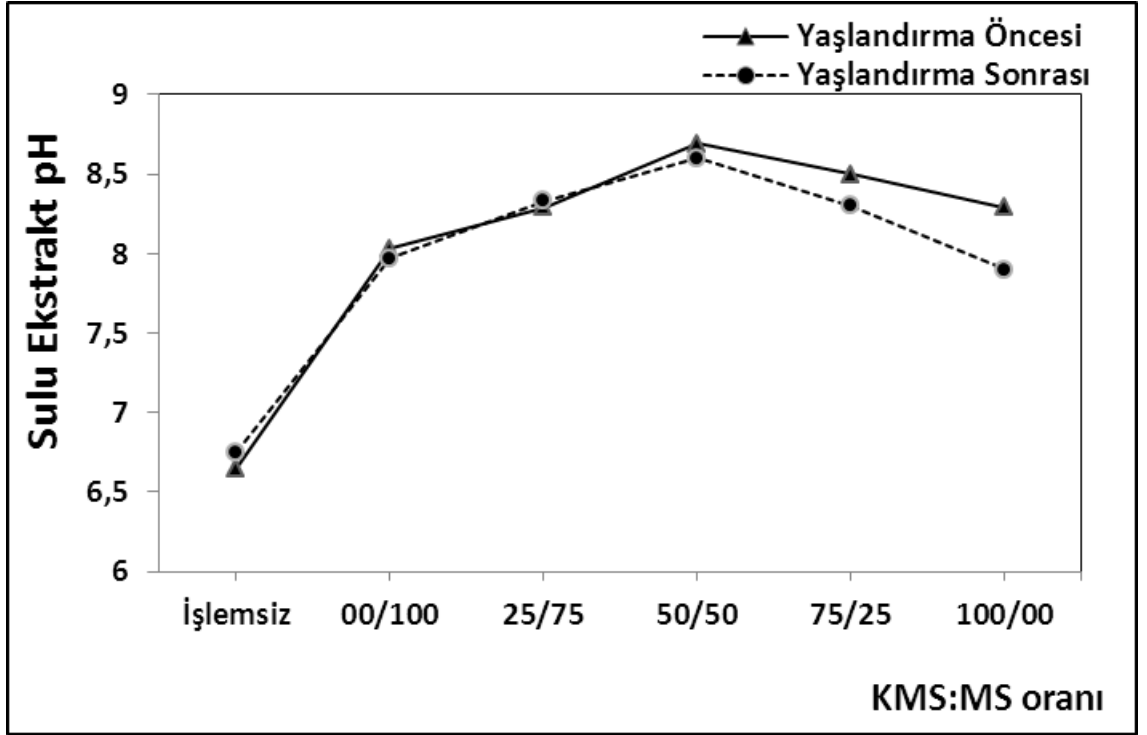
KMS:MS karışım oranının kâğıtların yüzey pH'sı üzerine etkisi ayrı bir deney setinde incelendi ve şekil 4.9'daki veriler elde edildi. Değişik oranlarda KMS ve MS içeren üçlü karışımlar genel olarak kâğıtların yüzey pH değerlerini 6,5'ten 9 dolaylarına çıkardı.

Üçlü karışım uygulanmış örneklerin yüzey pH'larının yaşlanmaya karşı direnci, işlem görmemiş örneğe nazaran daha fazla olmakla birlikte, en iyi yüzey pH direncini 50:50 KMS:MS oranına sahip üçlü karışım uygulanmış kâğıt örneği göstermiştir.



Şekil 4.9 Üçlü karışım içersindeki KMS:MS oranının kâğıtların yüzey pH'sına etkisi

Aynı miktarda $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve farklı oranlarda KMS ve MS içeren üçlü karışımların uygulandığı kâğıtların sulu ekstrakt pH değerlerine etkisini incelenmesiyle elde edilen veriler şekil 4.10'da gösterilmektedir. Aynı miktarda MS ve KMS içeren üçlü karışım uygulanan kâğıt örneğinin sulu ekstrakt pH değeri ideal düzeye çıktığı gözlemlenmiştir. Hızlı yaşlandırma işlemi sonrasında da bu örneğin pH değerinde ciddi bir azalma olmamıştır. Metil selüloz miktarı, karboksimetil selüloz miktarından fazla olan üçlü karışım örneklerinin uygulandığı kâğıt örneklerinin sulu ekstrakt pH değerlerinin yaşlandırma sonucu daha az düşmesi metil selülozun karboksimetil selülozdan daha etkin bir koruma sağladığını göstermektedir.



Şekil 4.10 Üçlü karışım içerisindeki KMS:MS oranının kâğıtların sulu ekstrakt pH'sına etkisi

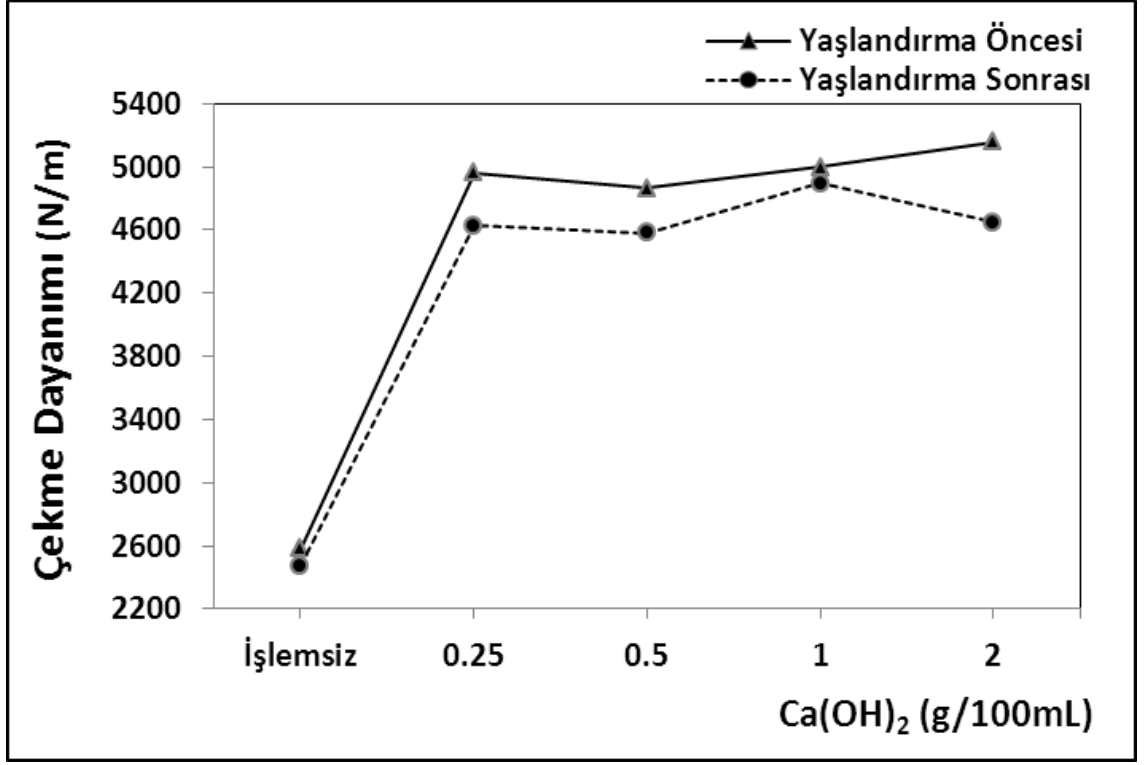
4.4 Üçlü Karışım İçerisindeki Uygun $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Oranının Belirlenmesi

Hazırlanan kâğıt örneklerine içerisinde %1 MS ve %1 KMS sabit miktarlarına karşı % 0,25 – 0,5 – 1 – 2 oranlarında $\text{Ca}(\text{OH})_2$ taneciği içeren üçlü karışımlar uygulanmıştır.

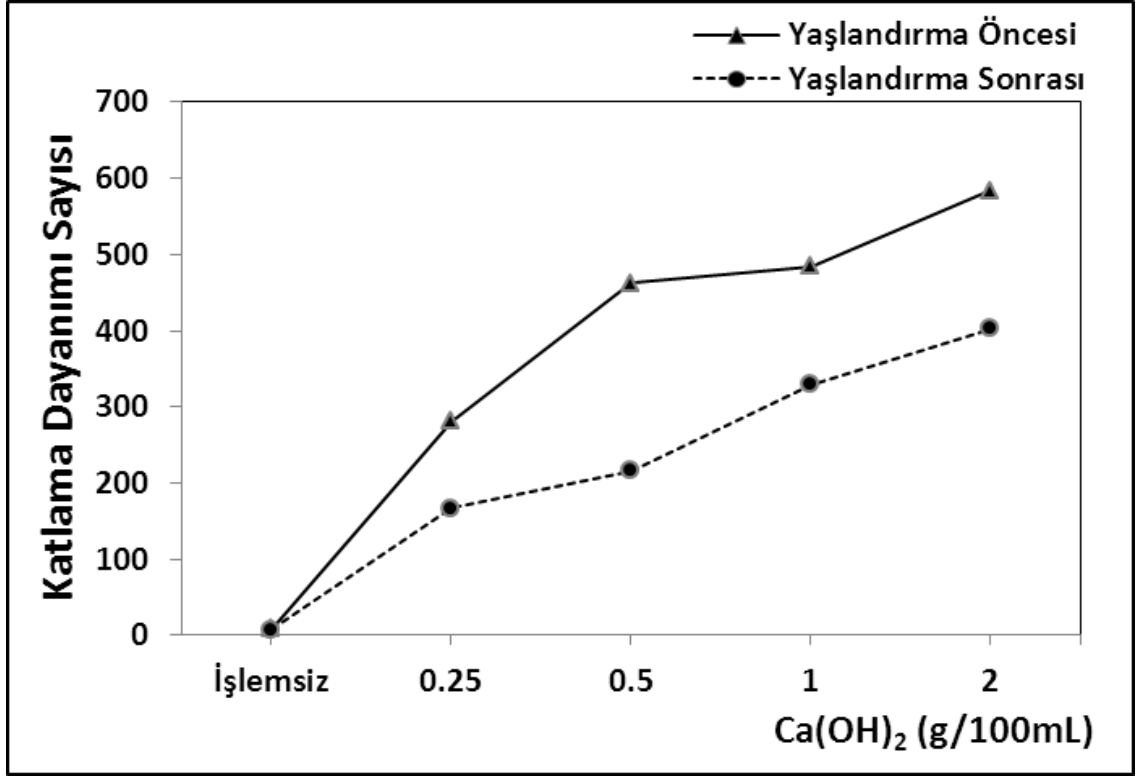
Üçlü karışımında KMS:MS oranı 50:50 de sabit tutularak, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ miktarının % 0,25 - 2 aralığında değiştirilmesi ile kâğıtların çekme dayanımı, karışım içerisindeki $\text{Ca}(\text{OH})_2$ miktarından bağımsız olarak ortalama 2 kat artmıştır (şekil 4.11).

Örneklerin katlama dayanımı sayısı ise üçlü karışım içerisindeki $\text{Ca}(\text{OH})_2$ miktarıyla doğru orantılı olarak artmıştır (şekil 4.12). $\text{Ca}(\text{OH})_2$ miktarı arttıkça, kâğıtların çekme ve katlama dayanımının arttığı Tang (1981) ile Burges ve Boronyak-Szaplonczay

(1992) tarafından da tespit edilmiştir. Bu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in selüloz zincirleri arasındaki etkileşimi arttırdığının bir göstergesidir.

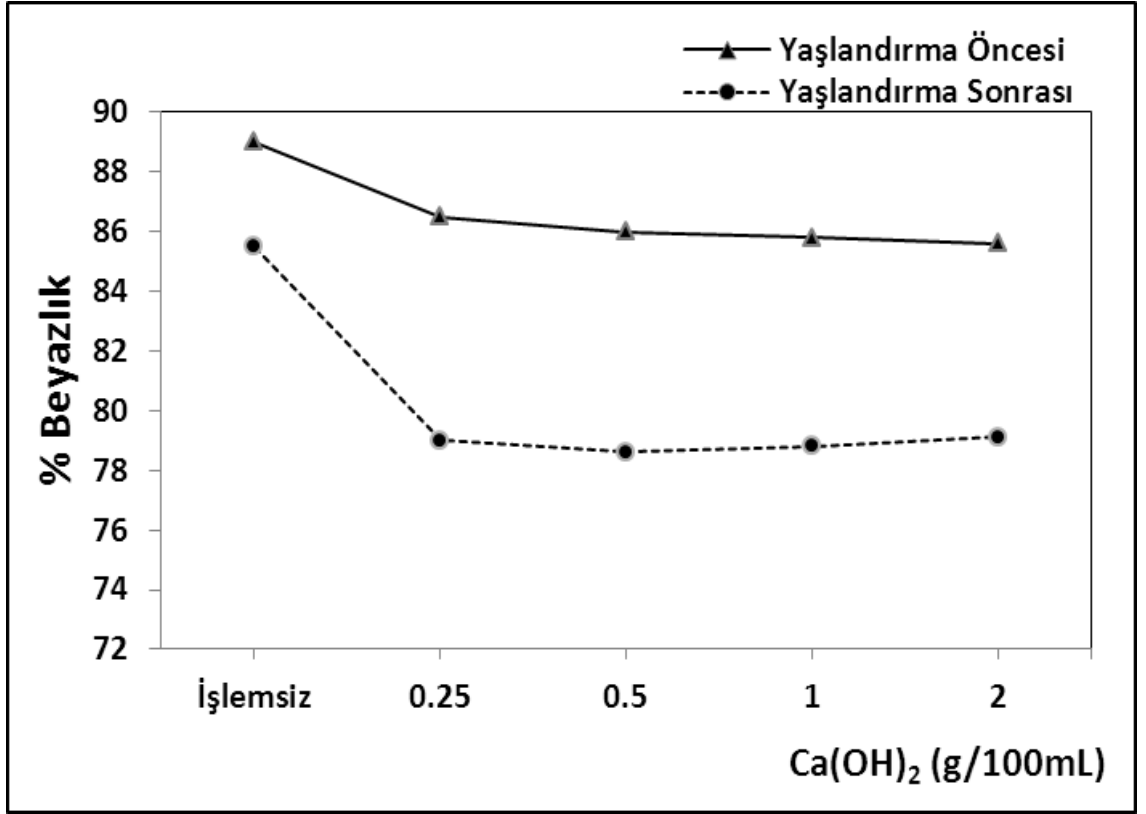


Şekil 4.11 Üçlü karışım içerisindeki $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oranının kâğıtların çekme dayanımına etkisi



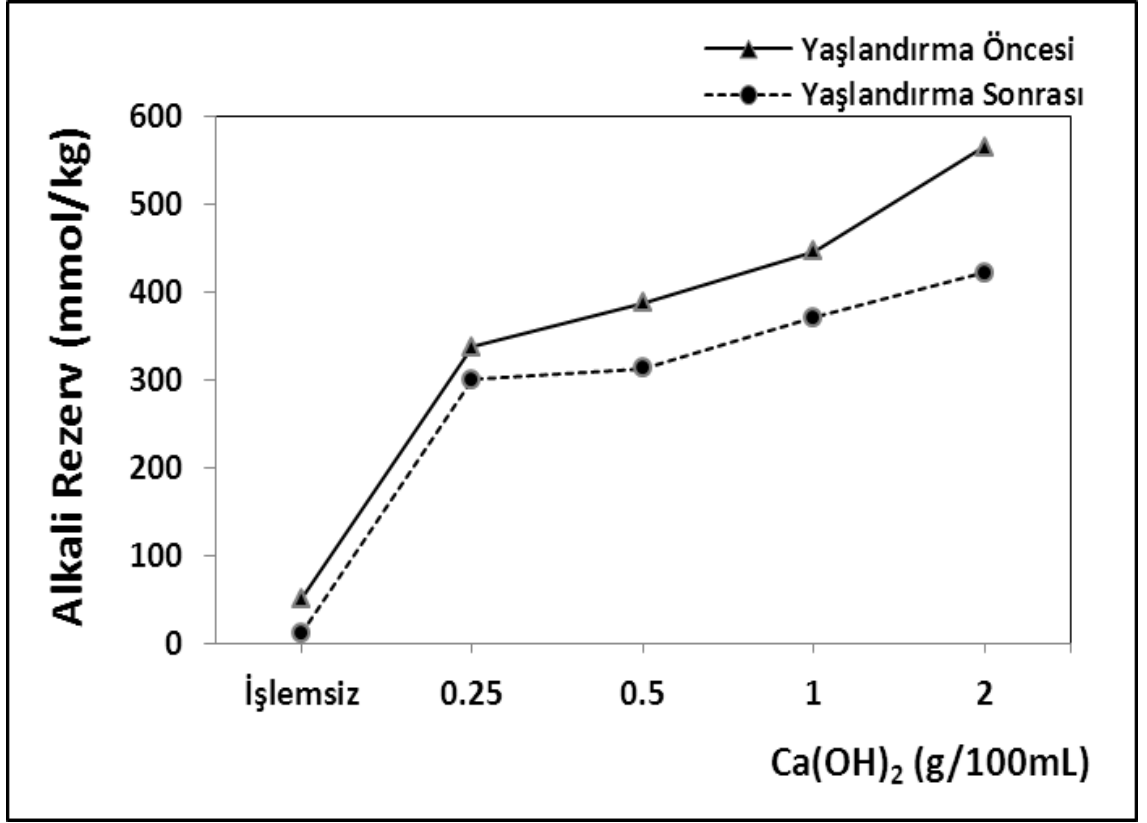
Şekil 4.12 Üçlü karışım içerisindeki Ca(OH)_2 oranının kâğıtların katlama dayanımına etkisi

Değişik miktarda Ca(OH)_2 içeren üçlü karışım uygulanmış örneklerinin yaşlandırma öncesi ve sonrası beyazlığının gösterildiği şekil 4.13'ten, kâğıtların beyazlığının Ca(OH)_2 miktarının değişiminden etkilenmediği görülmektedir. Üçlü karışım içerisindeki Ca(OH)_2 tanecikleri, nano-mikro boyutunda olduğundan, kâğıt yapısı içlerine kadar ilerleyerek yüzeyde beyazlaşmaya neden olmamaktadır. Ayrıca kâğıdın yaşlanmaya karşı korunması, renk değişimine neden olabilecek karbonil, karboksil vb. grupların oluşmasını engellediğinden üçlü karışım uygulanmış örneklerin beyazlık değerinde ciddi bir düşüş gözlemlenmemiştir.



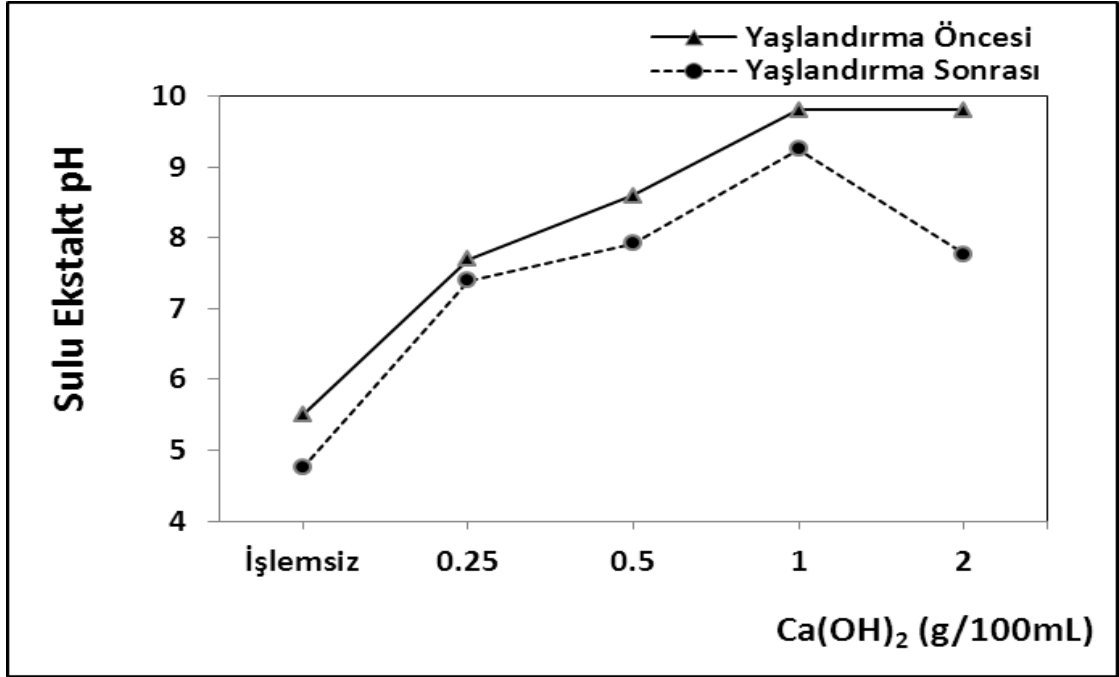
Şekil 4.13 Üçlü karışım içerisindeki $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oranının kâğıtların beyazlığına etkisi

Kâğıtların alkali rezervleri, üçlü karışım bileşimindeki $\text{Ca}(\text{OH})_2$ miktarı arttıkça $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ün bazik özelliği nedeni ile doğal olarak artmaktadır (şekil 4.14). %1 oranında $\text{Ca}(\text{OH})_2$ içeren üçlü karışım uygulanan kâğıdın alkali rezervi kâğıtlarda ideal olarak kabul edilen (Banik and Sobotka 1990b) 400 mmol/kg değerinin biraz üzerine çıkmış ve ayrıca yaşlandırma sonrası alkali rezerv korunmuştur. %2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ içeren üçlü karışım uygulanan kâğıdın alkali rezervi ise 565 mmol/kg değerine kadar yükselmekte, diğer örneklerle nazaran hızlı yaşlandırma sonrası alkali rezervi değeri daha fazla azalmaktadır (şekil 4.14). Bu durum, selülozun alkali hidrolizi sonucu oluşan asidik ürünlerden kaynaklanmaktadır (Sequeira vd. 2006). Benzer şekilde %2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ içeren üçlü karışım uygulanan kâğıdın yaşlandırma sonucu sulu ekstrakt pH değeri oldukça düşmektedir (şekil 4.15).

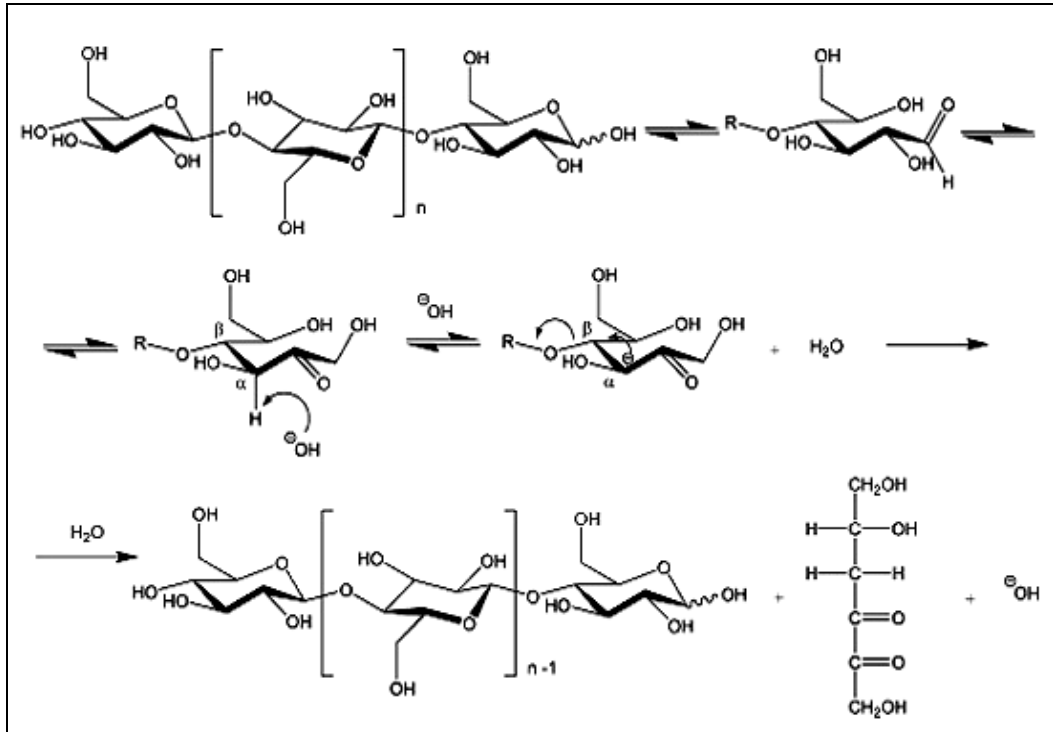


Şekil 4.14 Üçlü karışım içerisindeki Ca(OH)_2 oranının kâğıtların alkali rezervine etkisi

%2 Ca(OH)_2 içeren üçlü karışım uygulanan kâğıdın yaşlandırma sonucu sulu ekstrakt pH değeri oldukça düşüktür (şekil 4.15). Bu durum selülozun baz katalizli hidrolizi ile açıklanmaktadır. Şekil 4.16'da selülozun baz katalizli hidroliz reaksiyonunun mekanizması gösterilmektedir.

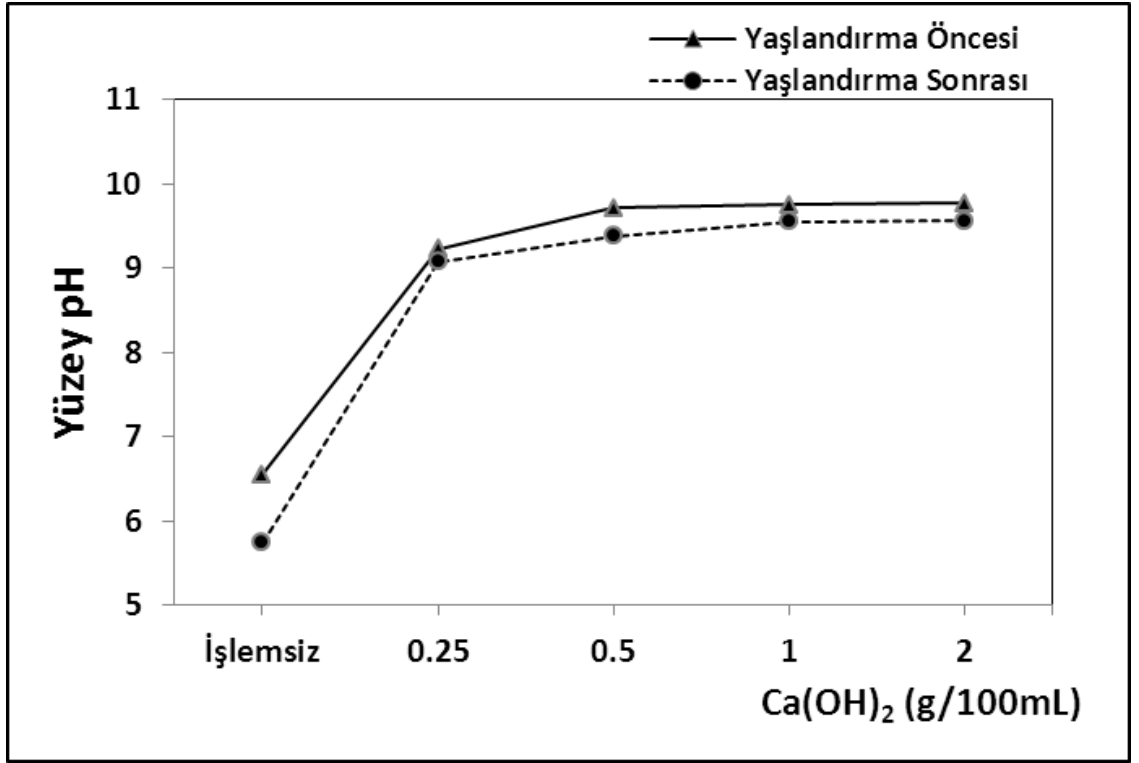


Şekil 4.15 Üçlü karışım içerisindeki $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oranının kâğıtların sulu ekstrakt pH'sına etkisi



Şekil 4.16 Selülozun baz katalizli hidroliz reaksiyonunun mekanizması

İşlem görmemiş WSK'nın yüzey pH değeri 6,5'tir. Farklı miktarda Ca(OH)_2 içermelerine rağmen uygulanan bütün üçlü karışımlar WSK'nın yüzey pH değerini 9,5 civarına çıkartmıştır (şekil 4.17). Üçlü karışım içerisindeki Ca(OH)_2 miktarı arttıkça kâğıtların alkali rezerv ve sulu ekstrakt pH değerlerinin artmasına rağmen yüzey PH değerlerinin 9,5 civarında kalması karışımın sınırlı bir kısmının kâğıt içerisine nüfuz etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yaşlandırma öncesi ve sonrasındaki yüzey pH değerleri karşılaştırıldığında en iyi yüzey pH korunumunu %0,25 Ca(OH)_2 içeren üçlü karışım göstermiştir.



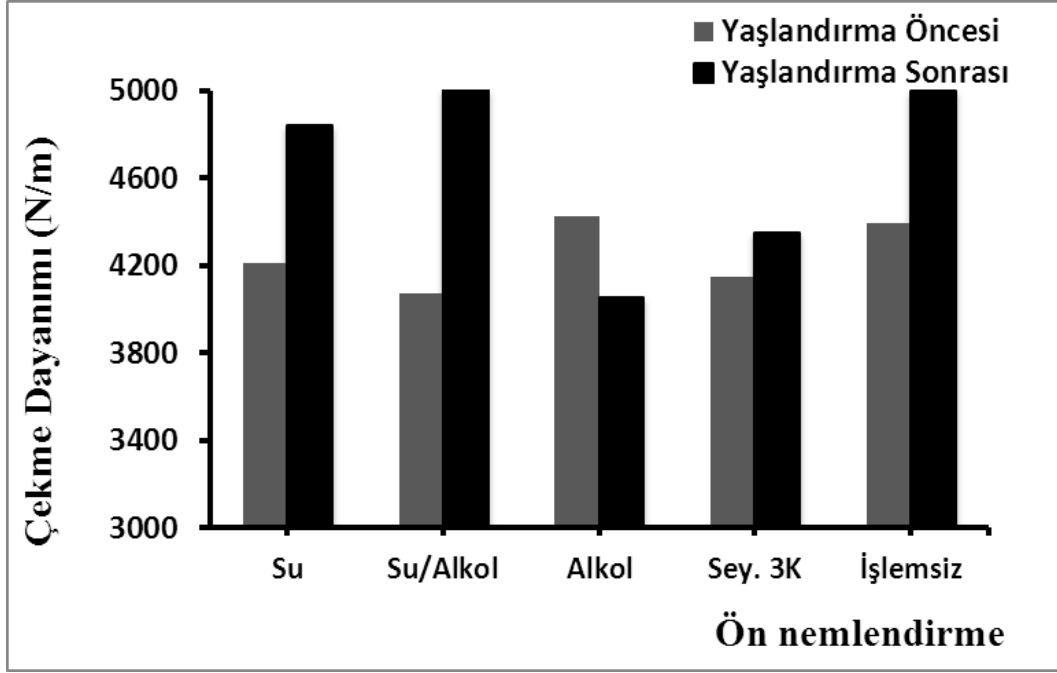
Şekil 4.17 Üçlü karışım içerisindeki Ca(OH)_2 oranının kâğıtların yüzey pH'sına etkisi

4.5 Ön Nemlendirme İşleminin Üçlü Karışımın Etkinliğine Katkısı

Ön nemlendirme işleminin ve işlem şeklinin üçlü karışımın etkinliğine katkısının incelenmesi amacıyla üçlü karışım uygulaması öncesi kâğıt örnekleri %100 su, %50:50 su:etil alkol karışımı, %100 etil alkol ile nemlendirildi. Ayrıca bir örneğe ön nemlendirme işlemi uygulanmadan 1:1 seyreltilmiş üçlü karışım uygulanırken, bir örneğe de karşılaştırma amacıyla sadece üçlü karışım uygulandı. Etil alkolle nemlendirilmiş örneklerin emiciliği azalmaktadır. Bu nedenle bu örneklerle uygulanmasında zorluk yaşanmıştır.

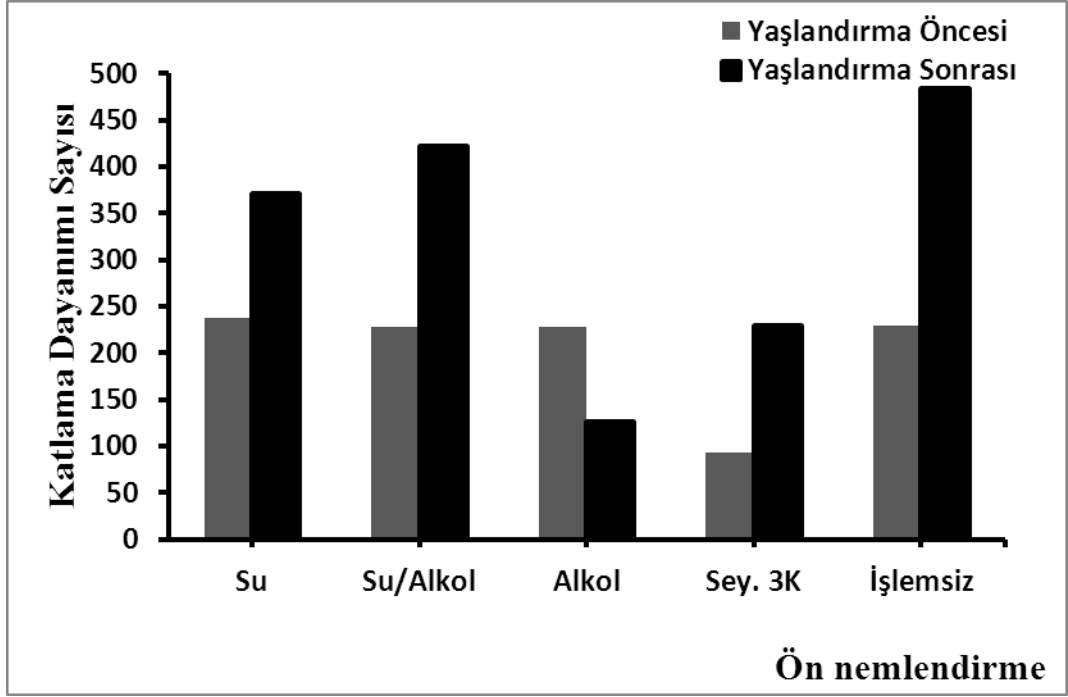
Ön nemlendirme işleminin ve işlem şeklinin örneklerin çekme ve katlama dayanımlarına etkisi paralellik göstermektedir (şekil 4.18 - 4.19). Su : alkol karışımı ile ön nemlendirme işlemi sadece su ile yapılan ön nemlendirme işlemine kıyasla kâğıtların çekme ve katlama dayanımını daha fazla korumaktadır. Ancak hiç ön nemlendirme uygulanmaması da çekme ve katlama dayanımını açısından olumlu sonuçlar vermektedir. Seyreltilmiş üçlü karışımın diğer uygulamalara nazaran kâğıdın sağlamlığına katkısı tatmin edici değildir.

Üretim aşamasında uzun süre yoğurulmak ve preslenmek suretiyle kâğıt lifleri olabildiğince birbirlerine kenetlenmesi sağlanmaktadır. Modern kâğıtlar, mukavemetini yapısındaki selüloz liflerinin birbirlerine kenetlenmesinden almaktadır. Sulu işleme tabi tutulduğunda kâğıt lifleri arasındaki bu kenetlenme bozulmaktadır. Kontrollü kurutma işlemi selüloz lifleri arasındaki bağları kısmen oluşturabilmektedir. Bu nedenle sulu işlemler kâğıdın mukavemetinde düşüşe neden olmaktadır.



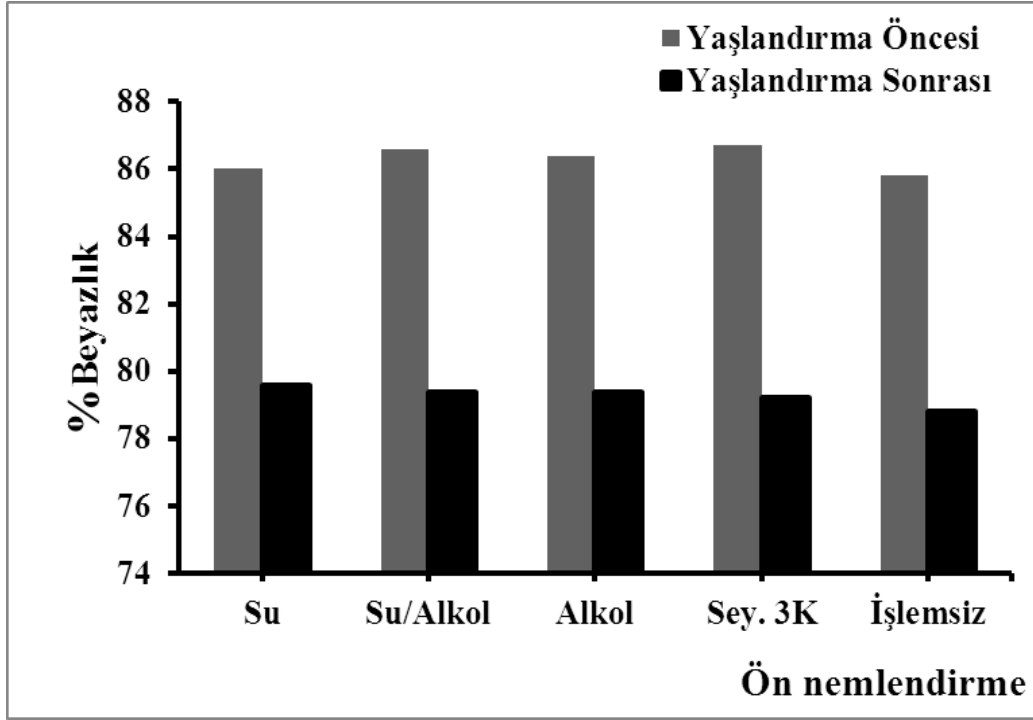
Şekil 4.18 Ön nemlendirme işleminin kâğıtların çekme dayanımına etkisi

Selüloz zincirleri arasında hem zincirler arası hem de zincir içi hidrojen bağları bulunur. Ayrıca selüloz zincirlerinin birbirlerine kenetlenmesi de dikkate alınarak kâğıdın yapısında değişik kuvvetlerde etkileşimler olduğu bilinmektedir. Bu etkileşimlerin kırılarak selüloz liflerinin açılması kâğıt yüzeyine uygulanacak yoğun karışımın kâğıdın içlerine kadar ilerlemesi açısından önemlidir. Şekil 4.18 - 4.19’da verilen çekme dayanımı ve katlama dayanımı verilerine göre ön nemlendirme türleri arasında su ve etil alkol karışımının daha etkin işleve sahip olduğu göstermektedir. Su molekülleri küçük olması nedeniyle selüloz lifleri arasına girebilmekte ve selüloz lifleri arasındaki etkileşimi azaltmaktadır. Çözücülüğü suya göre daha az olmasına karşın molekülleri su moleküllerinden büyük olan etil alkol su ile birlikte kullanıldığında lifler arasına girerek liflerin birbirinde uzaklaşmasını sağlamaktadır. Bu nedenle su ve etil alkol karışımı, tekli kullanımlarına göre daha etkin nemlendirme sağlamaktadır.



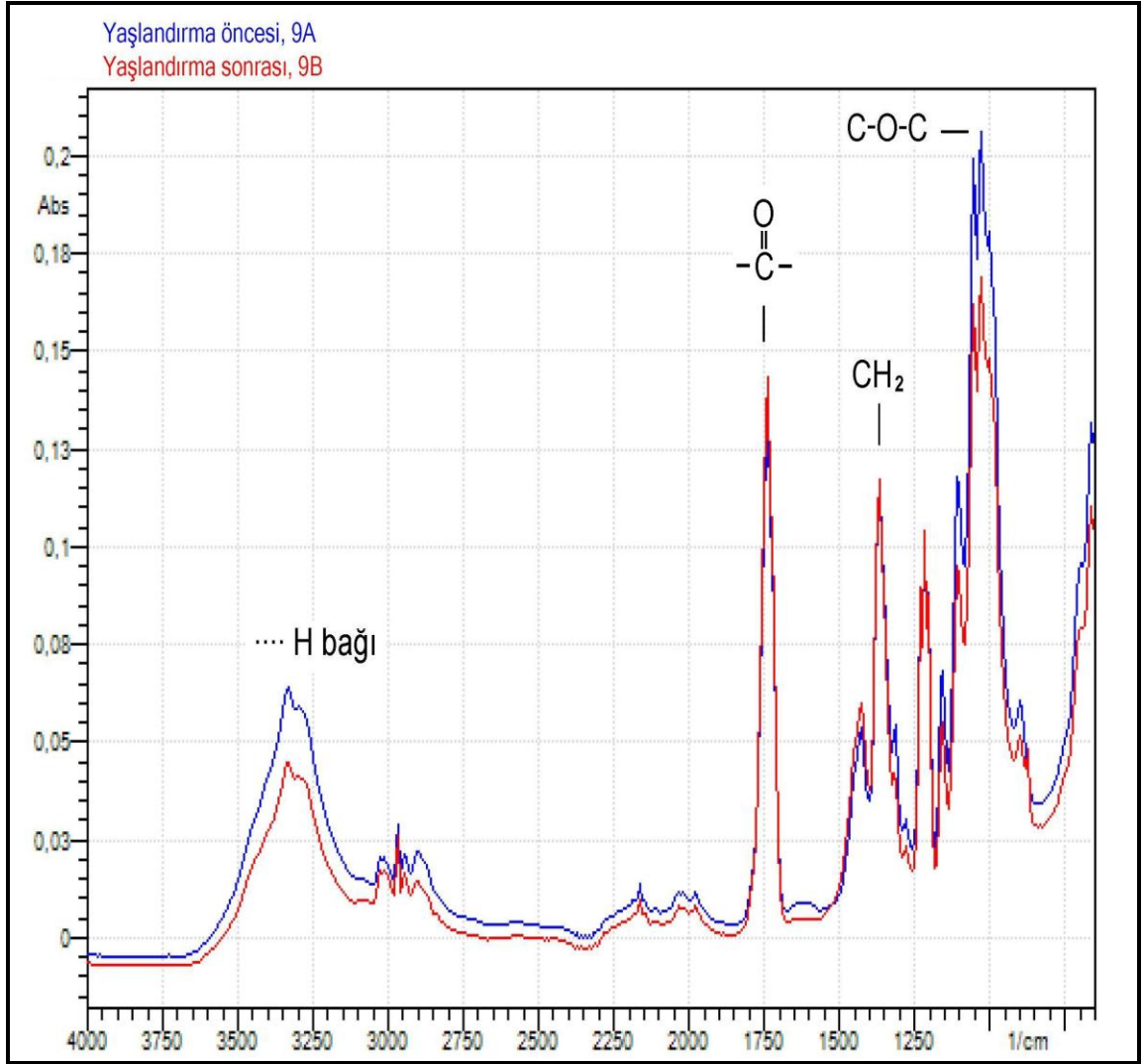
Şekil 4.19 Ön nemlendirme işleminin kâğıtların katlama dayanımına etkisi

Ön nemlendirme işleminde kullanılan su ve etil alkol kâğıdın doğrudan rengini değiştirecek maddeler olmamakla birlikte üçlü karışımdaki maddelerle renk değişimine neden olacak ürünler oluşturacak şekilde reaksiyona da girmemektedir. Bu nedenle ön nemlendirme işleminin veya işlem şeklinin örneklerin beyazlık değişimine önemli bir katkısı tespit edilmemiştir (şekil 4.20).



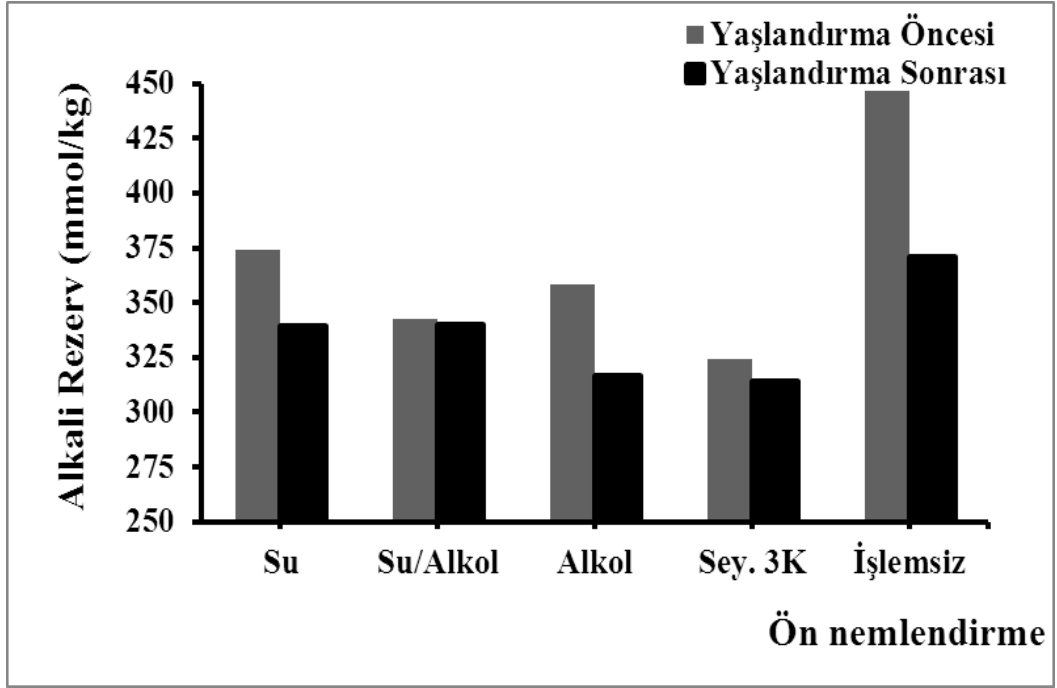
Şekil 4.20 Ön nemlendirme işleminin kâğıtların beyazlığına etkisi

Şekil 4.21’de ön nemlendirmesiz üçlü karışım uygulanmış WSK’nın yaşlandırma öncesi ve sonrası FTIR spektrumları gösterilmektedir. Genel olarak üçlü karışımın kâğıdı hızlı yaşlandırmaya karşı koruduğu gözlemlendi. Yaşlandırma sonrasında oluşan az miktarda karboksil grupları $1720-1740\text{ cm}^{-1}$ pikiinde gözlemlenmektedir. Hızlı yaşlandırma selüloz zincirleri arasındaki hidrojen bağlarını kırdığı için $3250-3400\text{ cm}^{-1}$ bandında absorbans düşmesine neden olmuştur. Ayrıca selüloz zincirlerindeki kırılmalar polimerizasyon derecesini düşürerek $950-1180\text{ cm}^{-1}$ bandında C–O–C asimetrik bağ geriniminin absorbansını azaltmıştır.



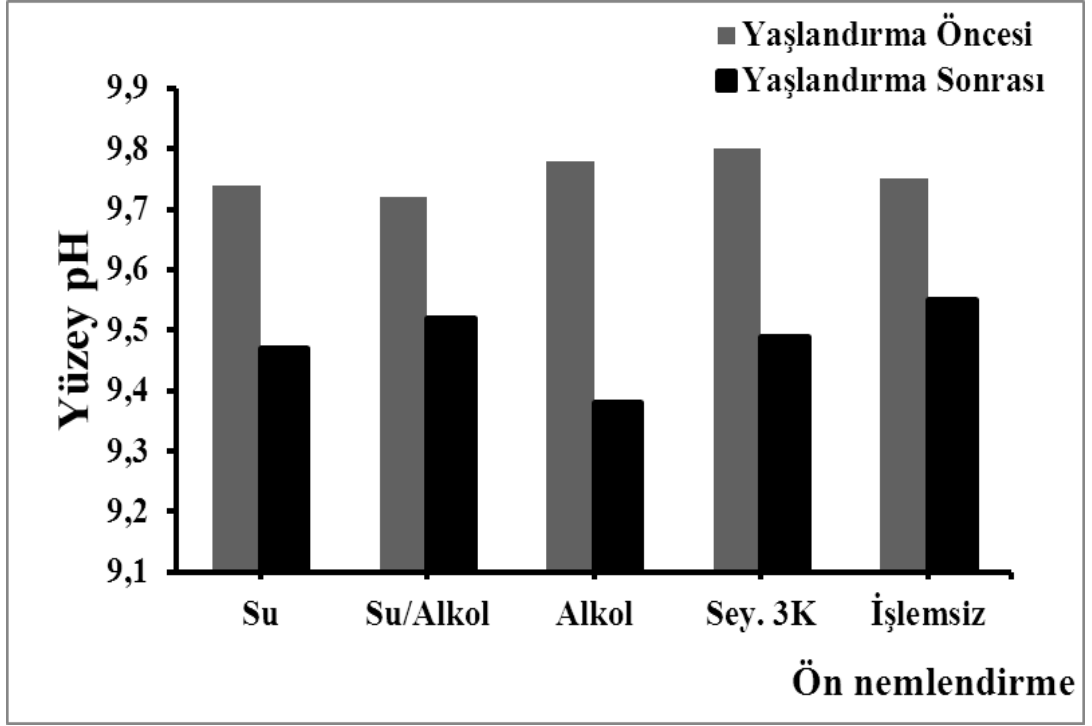
Şekil 4.21 Üçlü karışım uygulanmış kâğıdın yaşlandırma öncesi ve sonrası FTIR spektrumları

Su : alkol karışımıyla nemlendirilmiş örnek ile seyreltilmiş üçlü karışım uygulanmış örneğin zamana karşı alkali rezerv korunumu direnci yüksek olmasına rağmen ön nemlendirmeden üçlü karışım uygulanmış örneğin alkali rezervi 400 mmol/kg üzerine çıkmış ve yaşlandırma sonrasında önemli ölçüde korunmuştur (şekil 4.22). Bu nedenle alkali rezervin korunması açısından ön nemlendirme işleminin gerekli olduğu hallerde su alkol karışımının kullanılmasının uygun olacağı düşünülmektedir.



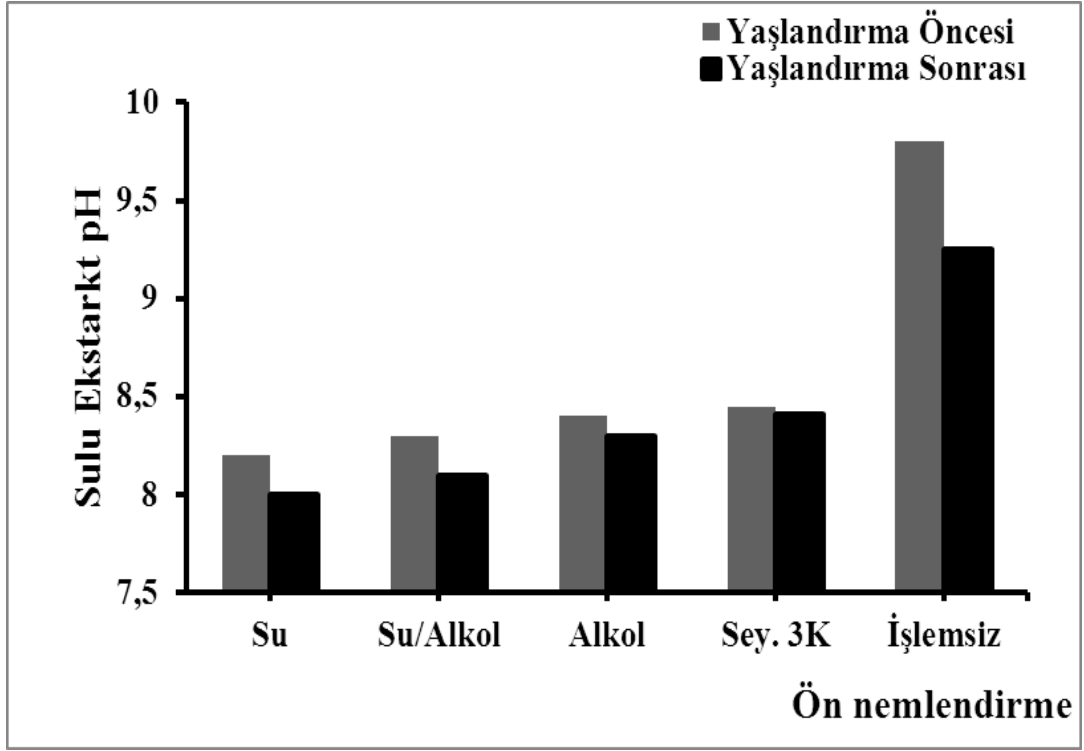
Şekil 4.22 Ön nemlendirme işleminin kâğıtların alkali rezervine etkisi

Üçlü karışım kâğıdın yüzeyine uygulandığından her uygulamada kâğıdın yüzeyine bırakılan baz miktarı sabittir. Ön nemlendirme işlemi kâğıdın yüzeyindeki bazın bir kısmını kâğıdın içlerine doğru taşınmasını sağlayabilse de bu kâğıdın yüzey pH değerini değiştirebilecek ölçüde değildir. Bu nedenle ön nemlendirme işlemi, üçlü karışım uygulaması sonrasında örneklerin yüzey pH'larını fazlaca değiştirmemektedir. Ancak alkolle ön nemlendirilmiş kâğıtların yüzey pH değeri termal yaşlandırma sonrasında daha fazla düşmektedir (şekil 4.23).



Şekil 4.23 Ön nemlendirme işleminin kâğıtların yüzey pH'sına etkisi

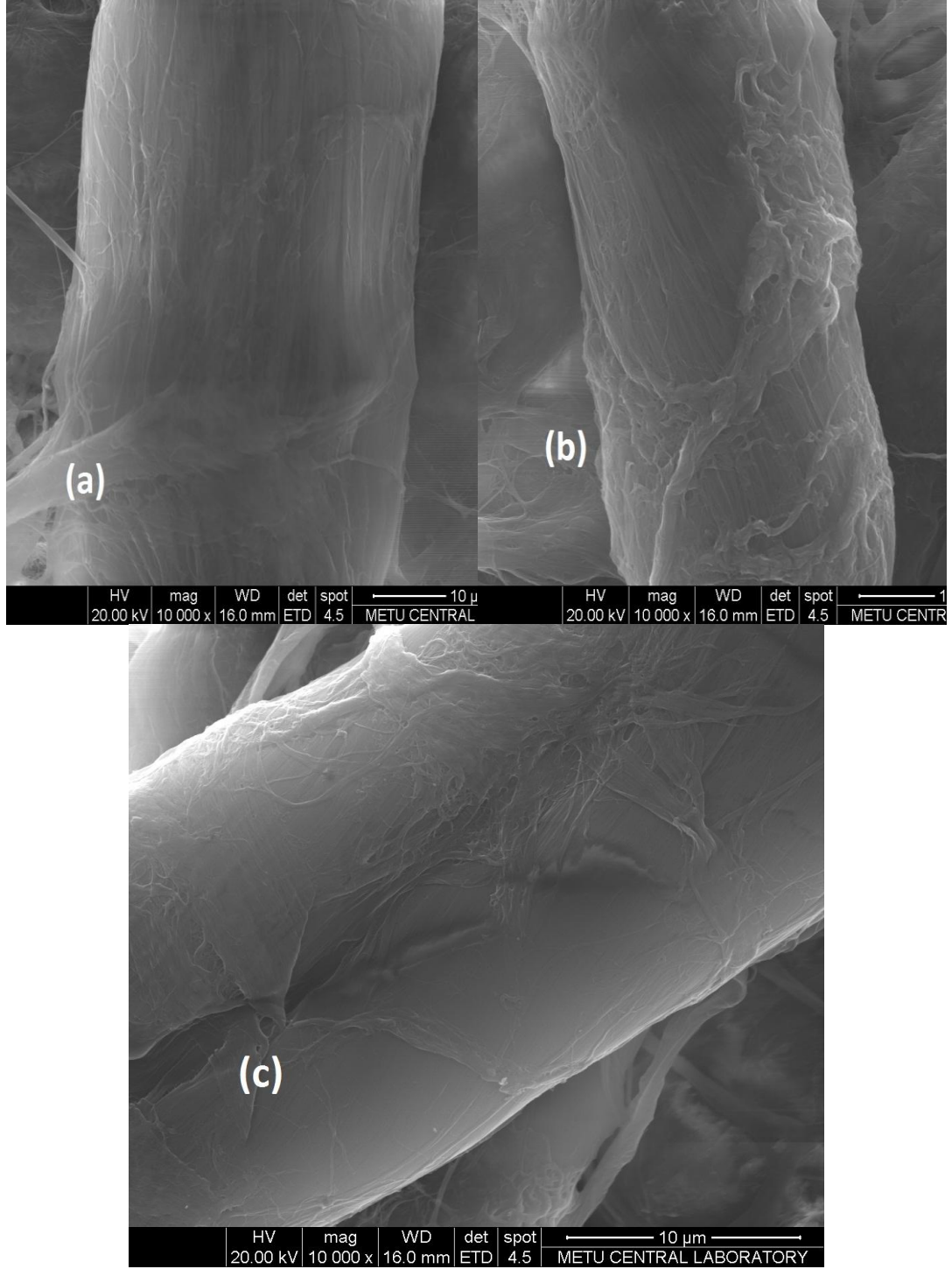
Ön nemlendirme işlemi uygulanmadan üçlü karışım uygulanan kâğıt örneğinin yaşlandırma hem yaşlandırma öncesi hem de yaşlandırma sonrası sulu ekstrakt pH değeri ön nemlendirme işlemi uygulanan örneklere göre oldukça yüksektir (şekil 4.24). Bu nedenle sulu ekstrakt pH değerleri açısından üçlü karışımdan önce nemlendirme işlemi uygulanmasına gerek olmadığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.24 Ön nemlendirme işleminin kâğıtların sulu ekstrakt pH'sına etkisi

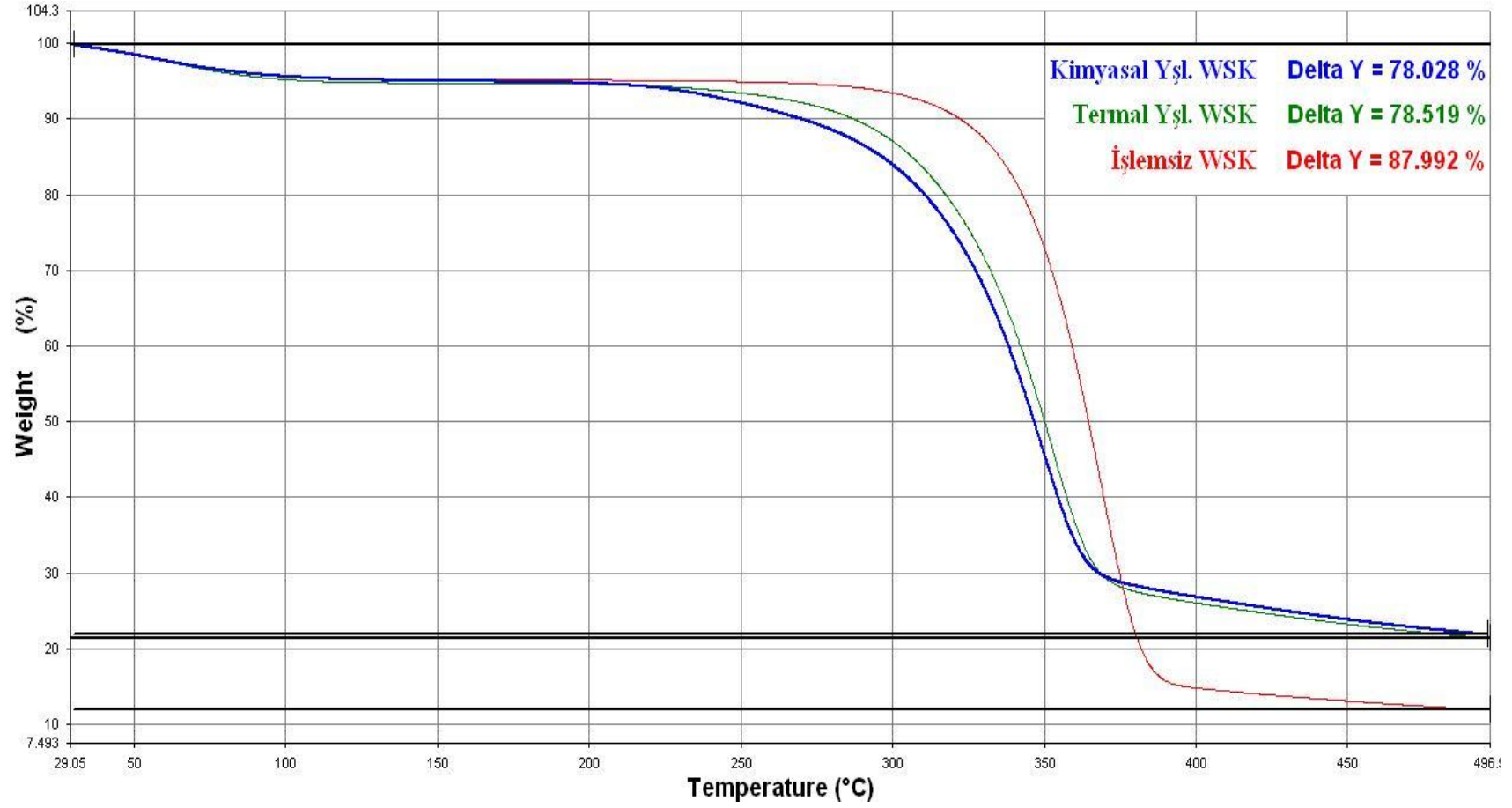
4.6 Üçlü Karışım Yönteminin Farklı Örnekler Üzerinde Denenmesi

Termal ve kimyasal yaşlandırılmış WSK ile 1924 tarihli gazete örneklerine üçlü karışım uygulanmıştır. Termal yaşlandırma ile kimyasal yaşlandırma işlemlerinin kâğıtta oluşturdukları farklı tahribatlar şekil 4.25'teki SEM fotoğraflarında görünmektedir.



Şekil 4.25 WSK'nın a. işlemsiz, b. kimyasal yaşlandırılmış ve c. termal yaşlandırılmış hallerinin 10,000X büyütülmüş SEM görüntüleri

Şekil 4.26’da WSK’nın a. işlemsiz, b. termal yaşlandırılmış ve c. kimyasal yaşlandırılmış örneklerinin TGA eğrileri gösterilmektedir. Termal ve kimyasal yaşlandırma işlemleri, kâğıdının yapısındaki selülozu yükseltgendiği için yaşlandırılmış kâğıt örneklerinin termal bozunması için daha az enerji gerekmektedir. Bu nedenle şekil 4.26’da görüldüğü üzere yaşlandırılmış kâğıt örneklerinin termal kararlılıklarının düşmesi, yapılan yaşlandırma işlemlerinin selülozun yükseltgenmesine neden olduğunu göstermektedir. Ayrıca termal ve kimyasal yaşlandırma işlemlerinin WSK’nın bozunma sıcaklığını 20°C kadar düşürdüğü de gözlemlenmektedir (şekil 4.26).

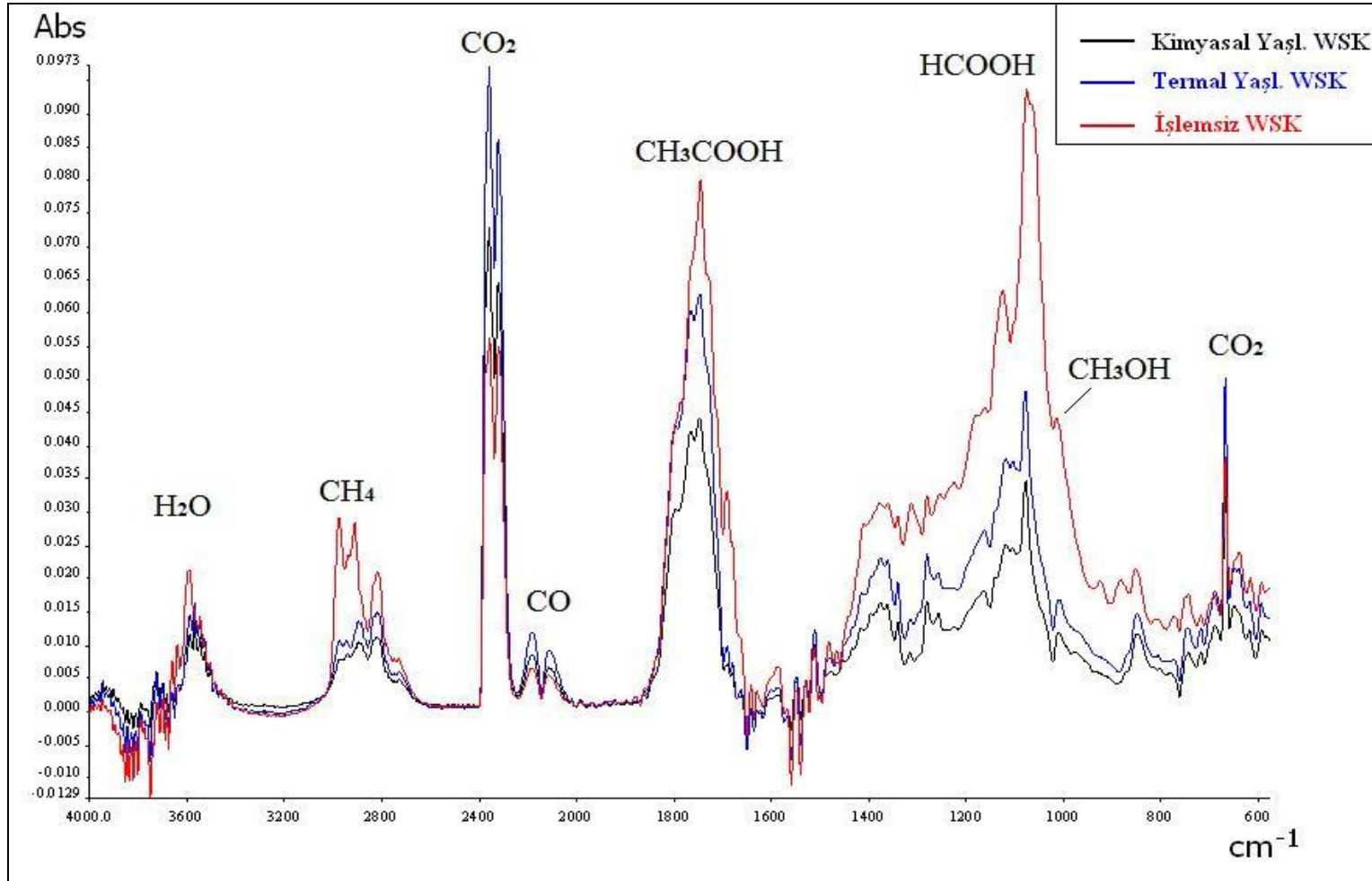


Şekil 4.26 WSK'nın işlemsiz (kırmızı), termal yaşlandırılmış (yeşil) ve kimyasal yaşlandırılmış (mavi) örneklerinin TGA eğrileri

İşlemsiz, termal yaşlandırılmış ve kimyasal yaşlandırılmış WSK örneklerinin termogravimetrik analizi sonucu oluşan gaz ürünlerinin eş zamanlı analizi ile elde edilen FTIR spektrumları şekil 4.27’de gösterilmektedir. Spektrumların 2000-4000 cm^{-1} bandındaki pikler selülozun pirolizi sonucu oluşan su, karbondioksit, karbon monoksit ve metan bileşiklerine aittir. 1700-1800 cm^{-1} bandındaki pik asetik asite, 1000-1100 cm^{-1} piki formik asite ve 1000 cm^{-1} piki ise formaldehitte aittir. Yaşlandırılmış kâğıtların FTIR spektrumlarındaki karbondioksit pikinin işlemsiz kâğıttakine göre daha yüksek olması, yaşlandırma işlemleri sonucu selülozun depolimerizasyona uğramasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Benzer şekilde işlemsiz WSK’nın FTIR spektrumundaki metan ait pikin, termal yaşlandırılmış örneğe göre daha yüksek olması selüloz zincirlerinin termal kararlılığından kaynaklanmaktadır.

Selülozdaki hidroksil grupları, piroliz sonucunda asetik asit ve formik asit oluşmasına kaynaklık etmektedir. Termal ve kimyasal yaşlandırma işlemleri, selülozdaki hidroksil gruplarını yükseltgediği için termal ve kimyasal yollarla yaşlandırılmış WSK’nın FTIR spektrumunda asetik asit ve formik asit pikleri işlemsiz WSK’nın FTIR spektrumundakilerden daha düşüktür (şekil 4.27). Bu durum termal ve kimyasal yaşlandırma işlemlerinin selülozdaki hidroksil gruplarını yükseltgediğini göstermektedir.

Kimyasal yaşlandırılmış WSK’na ait FTIR spektrumundaki pikler termal yaşlandırılmış WSK’ya ait FTIR spektrumundaki piklerden daha düşük şiddette olup her iki örneğin pik şiddetleri ise işlemsiz WSK’dan daha düşüktür (şekil 4.27). Bu durum her iki yaşlandırma işlemi esnasında selülozun bozunarak bir miktar bozunma ürünü oluşturduğunu ve kimyasal yaşlandırma işleminin, termal yaşlandırma işlemine göre kâğıdın kimyasal yapısına daha fazla hasar verdiğini göstermektedir.



Şekil 4.27 İşlemsiz (kırmızı), termal yaşlandırılmış (mavi) ve kimyasal yaşlandırılmış (siyah) WSK örneklerinin TGA sonucu oluşan gaz ürünlerinin FTIR spektrumları

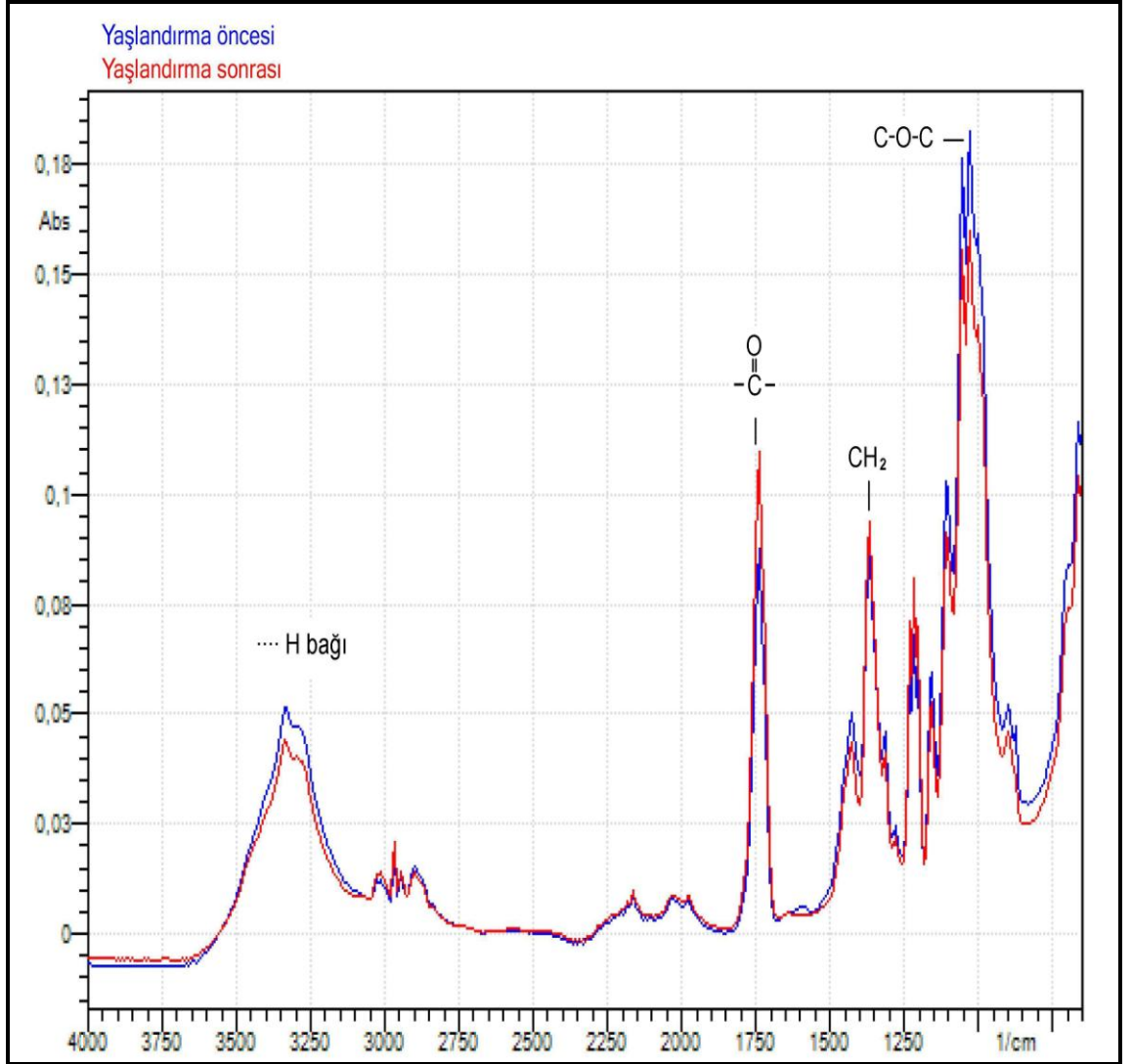
Termal ve kimyasal yaşlandırılmış WSK ve eski gazetenin ilk halleri, üçlü karışım uygulamasından sonraki halleri ve üçlü karışım uygulanıp hızlı yaşlandırılmış hallerine ait mekanik dayanım analiz sonuçları çizelge 4.1’de toplu olarak verilmiştir.

Çizelge 4.6.1 Üçlü karışım yönteminin çeşitli kâğıt örneklerin mekanik dayanımına etkisi

		İşlemsiz WSK	Termal Yaşl.	Kimyasal Yaşl.	Eski Gazete
Çekme Dayanımı (N/m)	İlk hali	2582,6	2476,6	1950	2021
	3K uygulama	4997	4340	3607	3040
	Hızlı Yaşl.	4894	4026,7	3046	2880
	% Değişim	2,1	7,2	15,5	5,3
Katlama Dayanımı Sayısı	İlk hali	9	8	7	0,5
	3K uygulama	484	150	85	1,5
	Hızlı Yaşl.	329	93	12	0,5
	% Değişim	32	38	86	67
%Beyazlık	İlk hali	89	85,5	89,4	28
	3K uygulama	85,8	88	87,3	30
	Hızlı Yaşl.	78,8	75,4	61,6	20,9
	% Değişim	8	14	29	30

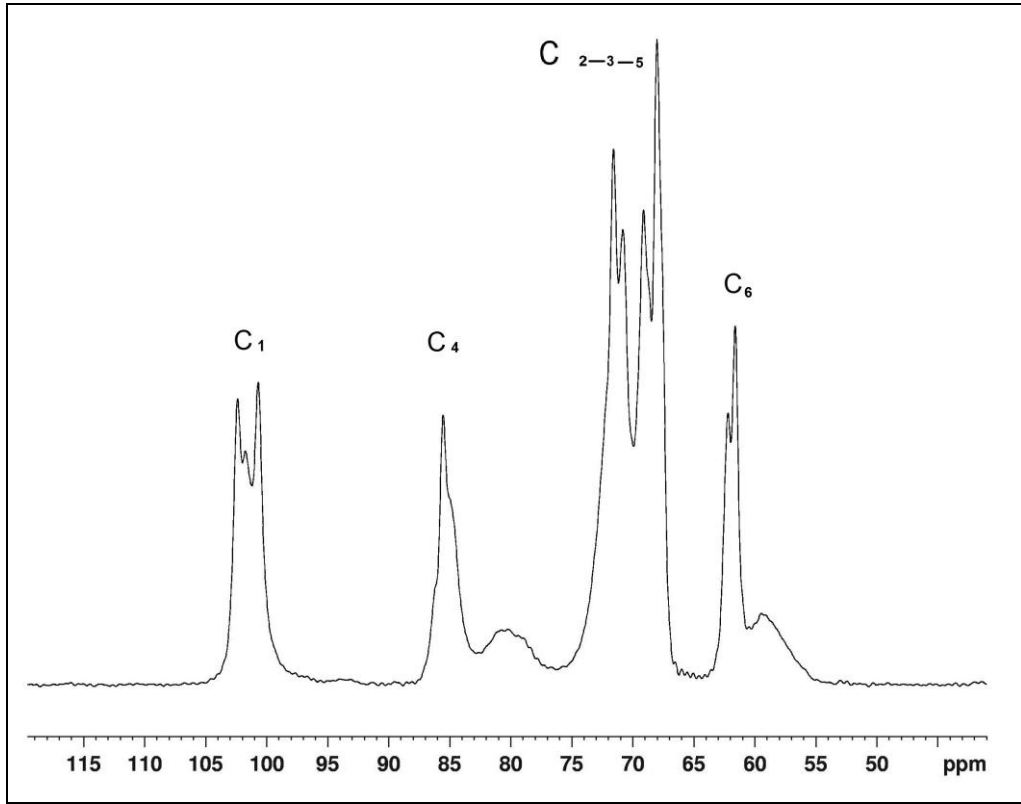
Kimyasal yaşlandırma işlemi selüloz liflerinin kendisinden çok lifler arası bağların kırılmasına ve selülozun yükseltgenerek karbonil gruplarının oluşmasına neden olmaktadır. Oluşan karbonil grupları zincirler arası çapraz bağlar oluşturarak kâğıdın esnekliğini azaltmaktadır. Bu nedenle kimyasal tahribata uğramış kâğıdın katlama dayanımındaki düşüş çekme dayanımından nispeten daha fazla olmuştur (çizelge 4.1).

Kimyasal tahribata uğratılmış, üçlü karışım uygulanmış ve sonrasında hızlı yaşlandırılmış kâğıdın yapısında oluşan karbonil grupları kimyasal yaşlandırılmış kâğıdın 1720-1740 cm^{-1} bandındaki pikin şiddetini arttırmış (şekil 4.28) ve kâğıdın beyazlık yüzdesini oldukça (%61,6) düşürmüştür.



Şekil 4.28 %2'lik H_2O_2 ile kimyasal yaşlandırılmış ve üçlü karışım uygulanmış kâğıdın yaşlandırma öncesi ve sonrası FTIR spektrumları

Şekil 4.29'da %2'lik H_2O_2 çözeltisi kullanılarak kimyasal yaşlandırılmış WSK'nın ^{13}C NMR spektrumu gösterilmektedir. Spektrumda 100-105 ppm bandında selülozdaki 1. karbona ait pik, 70-75 ppm bandında 2. ve 3. karbon pikleri ve 62 ppm'deki 6. karbona ait piklerde pik yarılmaları görülmektedir. Piklerdeki bu yarılmaların nedeninin kimyasal yaşlandırma işleminin kağıdın yapısında neden olduğu yükseltgenmelerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

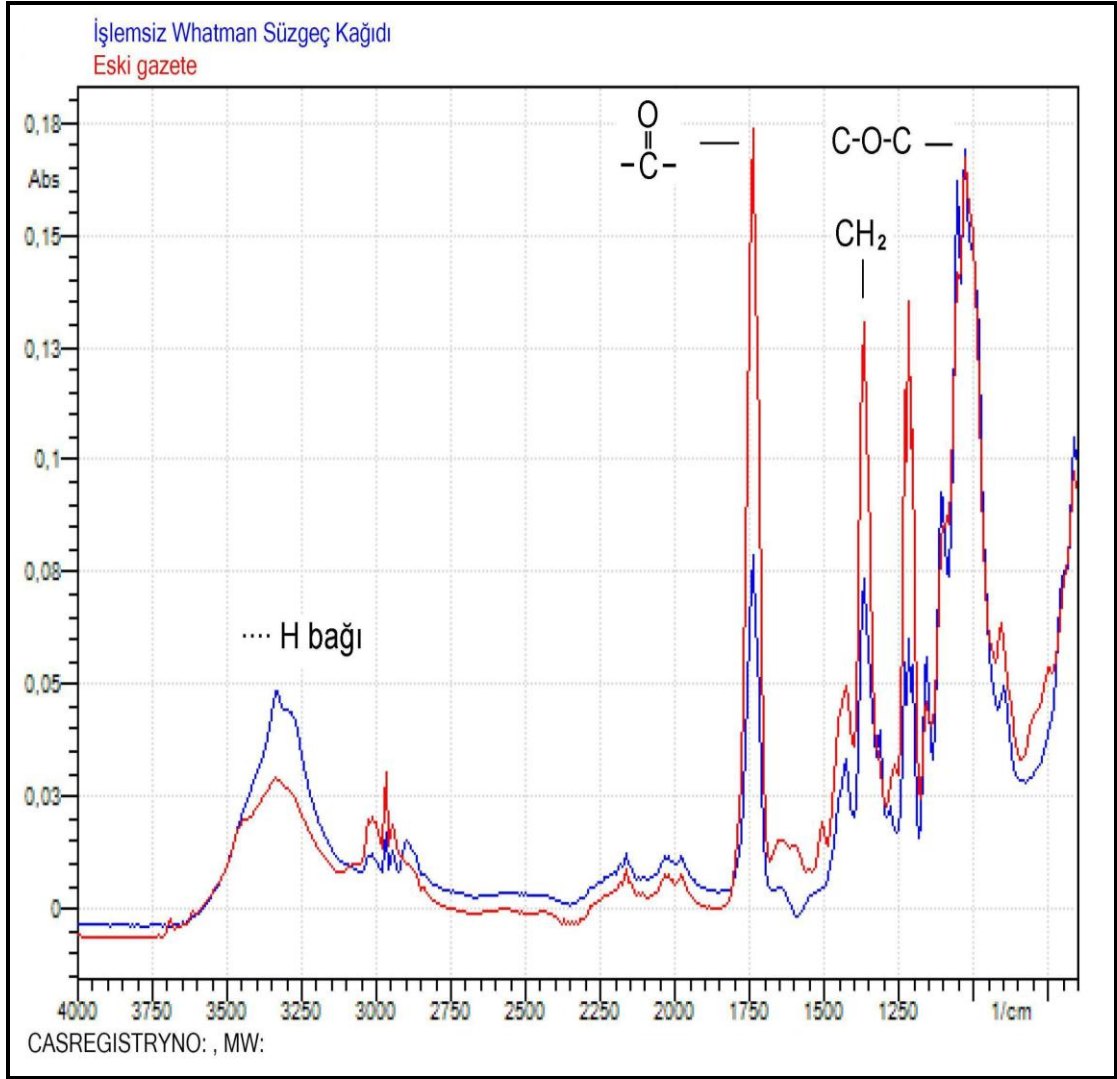


Şekil 4.29 WSK'nın %2'lik H_2O_2 ile kimyasal yaşlandırılmış örneğine ait ^{13}C NMR spektrumu

Eski gazetenin asiditesi yüksek olduğundan yapısında bulunan lignin ve selüloz zincirleri oksitlenerek karbonil grupları oluşturmuştur. Gazetenin FTIR spektrumundaki 1739 cm^{-1} pikinin yüksekliği (şekil 4.30) ve %28'e kadar düşen beyazlık değeri gazete yapısında oluşan karbonil gruplarının fazlalığından kaynaklanmaktadır. Gazeteye ait FTIR spektrumunda $3250\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ bandında absorbands düşük olması (Lojewska vd. 2005) gazetenin selüloz zincirleri içindeki ve zincirler arasındaki hidrojen bağlarının koptuğunu göstermektedir. $1370\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ arasındaki absorbands şiddeti olası parçalanmalar sonucunda oluşan -CH_2 gruplarının fazlalığını göstermektedir.

Üçlü karışım eski gazetenin çekme dayanımında %50 artış sağlamış ve yaşlandırma sonrasında bu artış korunmuştur. Ancak üçlü karışımın gazetenin katlama dayanımına katkısı yeterli düzeyde değildir. Üçlü karışım uygulaması sonrası beyazlık değerinin gazetenin ilk halinden daha düşük değere gerilemesi üçlü karışım içerisindeki metil selüloz ve karboksimetil selülozun oksitlenerek karbonil grup oluşturduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.1'den görüleceği üzere eski gazetenin çekme dayanımı (2021 N/m), her ne kadar işlem görmemiş Whatman kâğıdının çekme dayanımına ($2582,6\text{ N/m}$) yakın olsa da gazetenin katlama dayanımı sayısı oldukça düşüktür. Ayrıca şekil 4.30'da verilen işlemsiz Whatman kâğıdı ile gazeteye ait FTIR spektrumları, gazetenin kimyasal yapısının da tahrip olduğunu göstermektedir. Bu durum gazetenin, mekanik dayanımının tersinmez olarak kaybederek, parçalanma aşamasına geldiğini göstermektedir.



Şekil 4.30 1924 tarihli gazete ile işlemsiz WSK'nın FTIR spektrumları

H₂O₂'in hem indirgen hem yükseltgen özellikte olması kimyasal yaşlandırılmış kâğıdın yüzey pH'nın nötrale yakın olmasına rağmen alkali rezervinin çok düşük olmasına neden olmaktadır (çizelge 4.2). Üçlü karışım kimyasal yaşlandırılmış kâğıt örneğinin asit içeriğini nötralleştirmiştir. Ancak üçlü karışım sonrası yaşlandırma işlemi sonucunda yeterli alkali rezerv olmaması nedeniyle kâğıdın tekrar asidik hale geçme eğilimi gözlemlenmektedir. Asiditesi yüksek ve alkali rezervi düşük olan kâğıtlar için kullanılacak üçlü karışımın içerisindeki Ca(OH)₂ oranının daha yüksek olması gerekmektedir.

Çizelge 4.6.2 Üçlü karışım yönteminin farklı kâğıt örneklerinde asitten arındırma etkisi

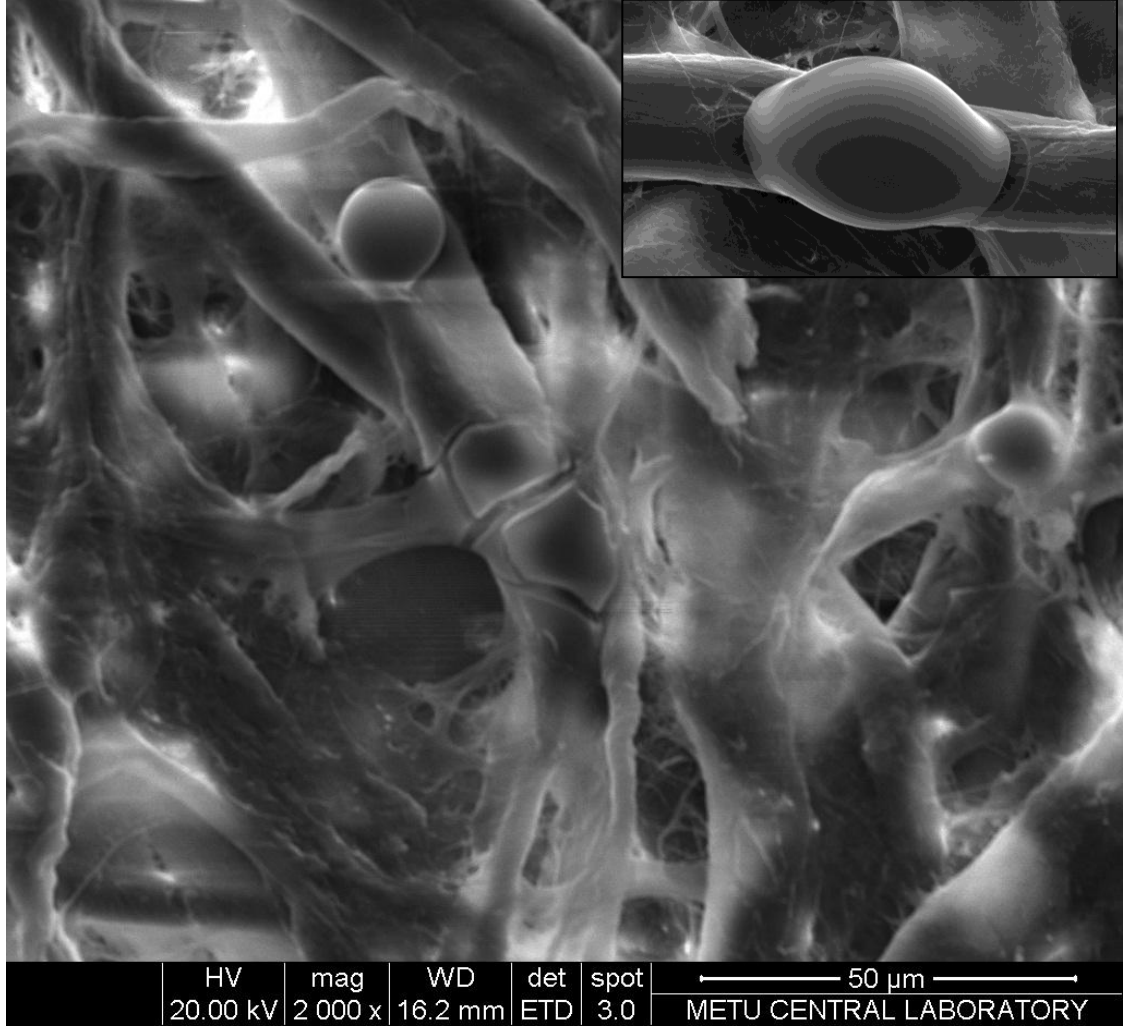
		İşlemsiz WSK	Termal Yaşl.	Kimyasal Yaşl.	Eski Gazete
Yüzey pH	İlk hali	6,6	5,7	7,3	4,2
	3K uygulama	9,8	9,0	8,2	7,2
	Hızlı Yaşl.	9,6	8,8	8,0	6,0
	% Değişim	2,1	3,0	3,3	17,5
Alkali Rezerv (mmol/kg)	İlk hali	51	11,9	-79,4	8,2
	3K uygulama	447	487	183	166
	Hızlı Yaşl.	371	405	15,4	122
	% Değişim	17	17	91	26
Sulu Ekstrakt pH	İlk hali	6,8	6,7	6,1	4,8
	3K uygulama	9,8	9,27	9,3	7,0
	Hızlı Yaşl.	9,3	9,1	8,8	6,0
	% Değişim	5,6	1,0	5,6	14,2

87 yıllık olan gazetenin asiditesinin yüksekliği nedeniyle yüzey pH ve sulu ekstrakt pH değerleri oldukça düşüktür. Bu nedenle üçlü karışım içerisindeki Ca(OH)_2 asitten arındırma açısından yeterli düzeyde değildir.

4.7 Üçlü Karışım Yönteminin Diğer Yöntemlerle Karşılaştırılması

Üçlü karışımı bilinen diğer yöntemlerle karşılaştırmak amacıyla 24 gün termal yaşlandırılmış Whatman No:1 süzgeç kâğıtlarına dört değişik yöntem uygulanmış ve sonrasında bu örnekler 24 gün daha yaşlandırılmıştır. Üçlü karışım yöntemi ile karşılaştırılan yöntemler; Booksaver yöntemi (sprey), seyreltilmiş üçlü karışıma daldırma ve klasik asitten arındırma+sağlamlaştırma yöntemidir.

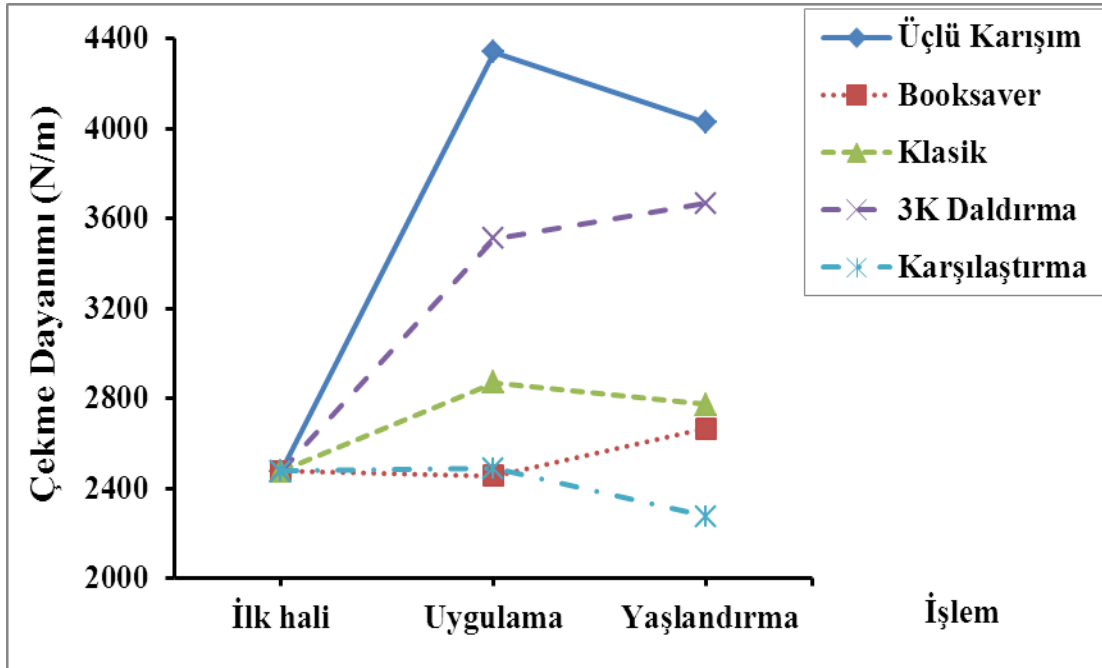
Booksaver yönteminin kitlesel olmayan uygulamalar için hazırlanan spreyi sağlamlaştırıcı kimyasal içermediği için kâğıdın mekanik dayanımına doğrudan katkısı yoktur. Booksaver yönteminin etkin maddesi olan propoksi propil magnezyum karbonat (karbonize magnezyum propilat), HFC 227 (1,1,1,2,3,3,3 hepta floro propan) sıvılaştırılmış gazı aracılığıyla kâğıt yüzeyine püskürtülmektedir. Propoksipropil magnezyum karbonat kâğıt içeriğindeki su ile ekzotermik reaksiyona girerek magnezyum oksit oluşturur. Booksaver spreynin kâğıt yüzeyine etkisi şekil 4.31’de gösterilen SEM fotoğraflarında görünmektedir.



Şekil 4.31 Booksaver spreynin kâğıt yüzeyine etkisi

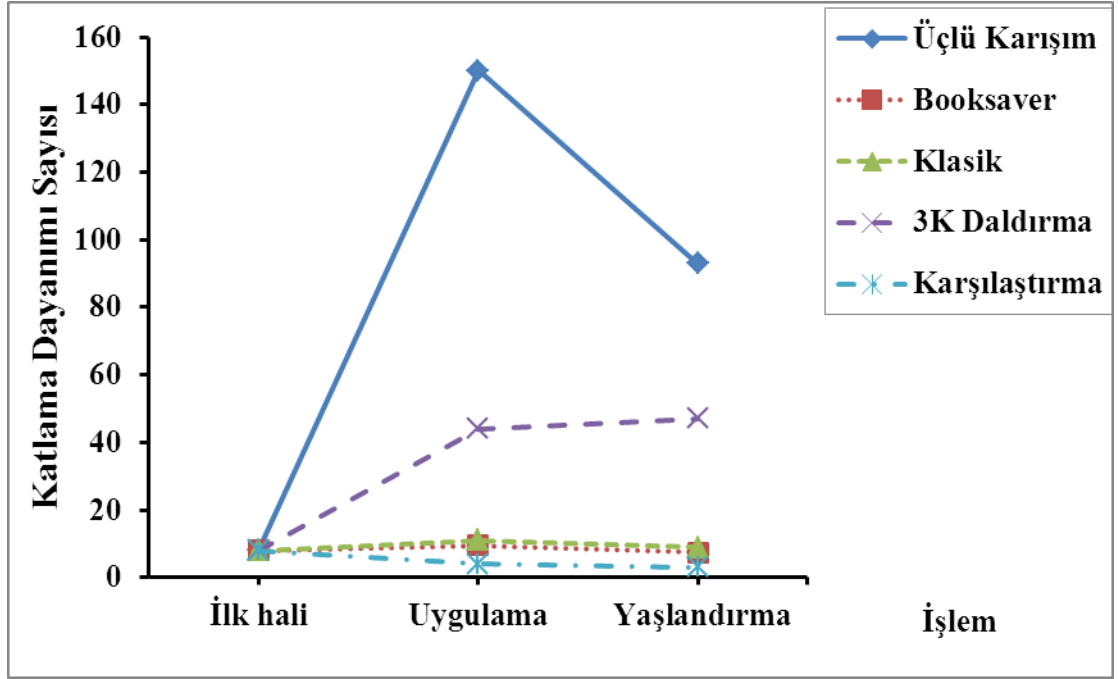
Booksaver yöntemi, kâğıdın mukavemetini doruğrudan arttıracak sağlamlaştırıcı bir madde içermediğinden kâğıdın hem çekme dayanımında hem de katlama dayanımında önemli bir artış sağlayamamaktadır. Yöntemin kâğıdın mukavemetine etkisi, ancak onu asitten arındırarak yapısının korunmasını sağlamak suretiyle olmaktadır. Bu da Booksaver uygulaması sonrasında kâğıt içerisinde oluşturulan magnezyum karbonatın, kâğıt dolgu maddesi özelliği göstermesiyle sağlanmaktadır. Şekil 4.32'deki Booksaver yönteminin kâğıdın çekme dayanımının yaşlandırma sonrasında artması magnezyum karbonatın dolgu malzemesi özelliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 4.32’den görüleceği gibi üçlü karışım, işlem görmemiş WSK’da olduğu gibi termal yaşlandırılmış kâğıdın da çekme dayanımını yaklaşık 2 kat arttırmaktadır. Seyreltilmiş üçlü karışım uygulamasının kâğıdın çekme dayanımına katkısı üçlü karışıma göre daha az, klasik asitten arındırma + sağlamlaştırma uygulamalarının ise çok daha az olduğu gözlemlenmiştir. Bu bol su ile temas etmenin termal yaşlandırılmış kâğıdın yapısına verdiği zararın bir sonucudur. Kâğıt lifleri, aşırı su emdikleri zaman şişerek genişlemekte ve aralarındaki fiziksel bağı en aza indirecek şekilde birbirlerinden uzaklaşmaktadırlar. Asitten arındırma ve sağlamlaştırma işlemleri sonrasında yapılan kurutma işlemi, lifleri tekrar eski kenetlenmiş haline getirememektedir. Bu da kâğıdın mukavemetinin düşmesine neden olmaktadır.



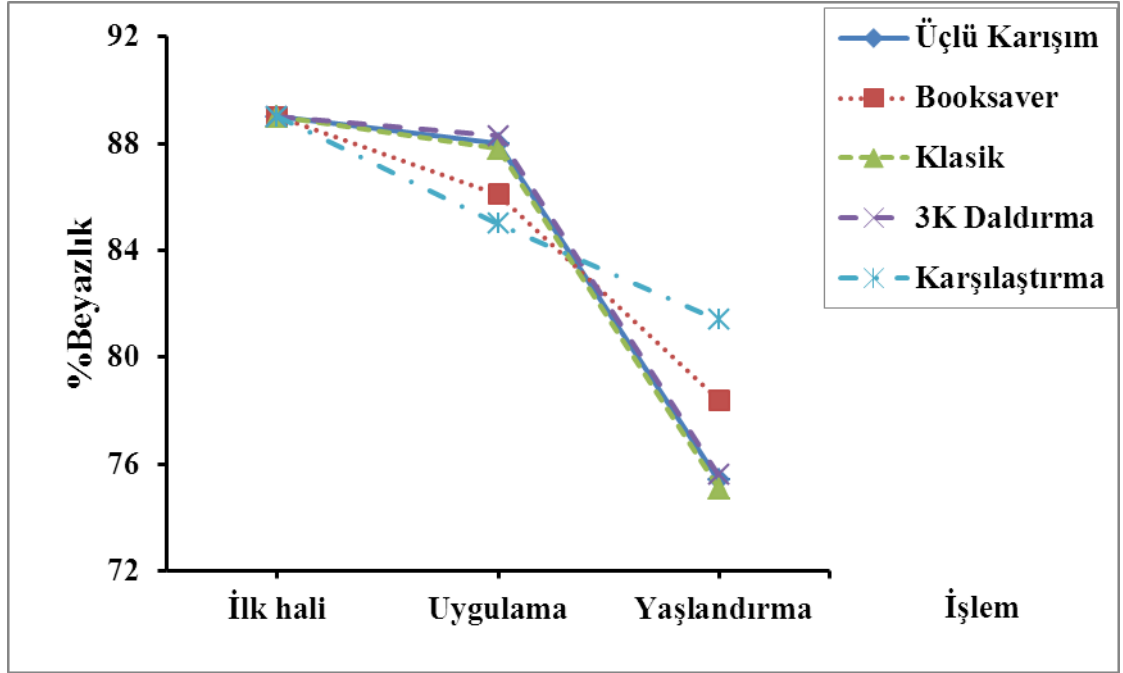
Şekil 4.32 Üçlü karışımın 105°C’de termal yaşlandırılmış kâğıtların çekme dayanımına etkisinin diğer yöntemlerle karşılaştırılması

Üçlü karışım termal yaşlanma sonucu selülozun kırılan hidrojen bağlarının tekrardan oluşumunu sağlayarak kâğıdın katlama dayanımında önemli bir artış sağlamaktadır (şekil 4.33). Klasik yöntemle yapılan sağlamlaştırmanın katlama dayanımına katkısı ise yeterli düzeyde değildir.



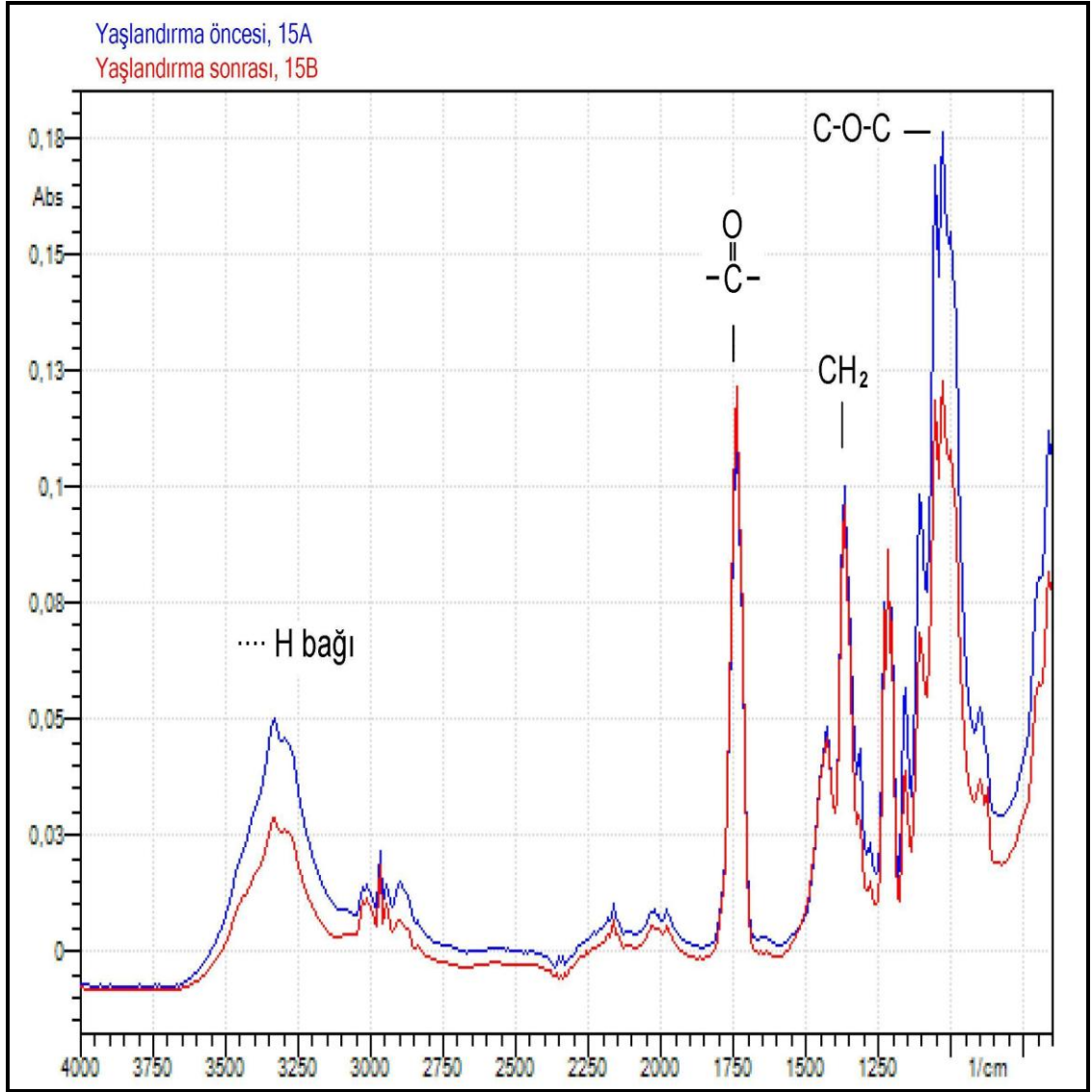
Şekil 4.33 Üçlü karışımın 105°C’de termal yaşlandırılmış kâğıtların katlama dayanımına etkisinin diğer yöntemlerle karşılaştırılması

Uygulama yoğunluğu ve şekli farklı olsa da üçlü karışım, klasik yöntemler ve seyreltik üçlü karışım uygulamaları sonrasında kâğıt yüzeyine aynı maddeler eklendiğinden, bu yöntemlerin kâğıdın beyazlığına etkileri aynıdır (şekil 4.34). Booksaver yönteminin uzun süreçte kâğıdın beyazlığına olumsuz etkisi diğer yöntemlere göre daha azdır.

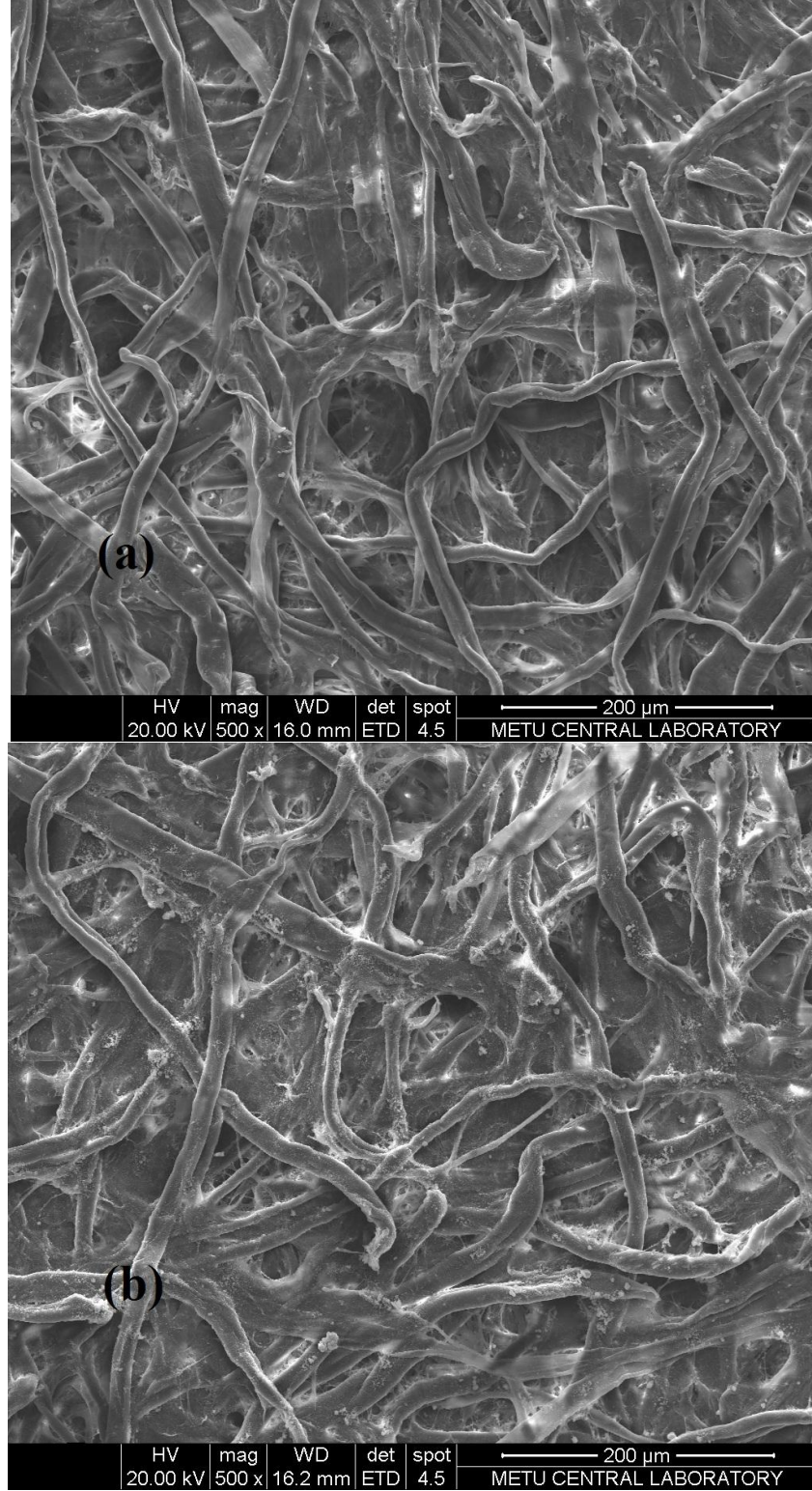


Şekil 4.34 Üçlü karışımın 105°C’de termal yaşlandırılmış kâğıtların beyazlığına etkisinin diğer yöntemlerle karşılaştırılması

Termal yaşlandırılmış kâğıt üzerine uygulanan üçlü karışım selüloz zincir arasında oluşturduğu bağlarla kâğıdın mukavemetini 2 kat yükseltmektedir. Şekil 4.35’te gösterilen termal yaşlandırılmış ve üçlü karışım uygulanmış kâğıdın yaşlandırma sonrası (15B) FTIR spektrumu, hızlı yaşlandırma esnasında öncelikle zincirler arası hidrojen bağlarının tahribata uğradığını göstermektedir. Yaşlandırma öncesi ve sonrasında karbonil gruplarında önemli bir değişiklik olmadığı halde (1739 cm^{-1}), $3250\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ arasında ve $950\text{--}1180\text{ cm}^{-1}$ bandında yaşlandırma sonrası absorbana değeri düşmüştür. Buna rağmen bu örneklerin şekil 4.36’teki SEM fotoğraflarında belirgin bir değişiklik gözlemlenmemiştir.



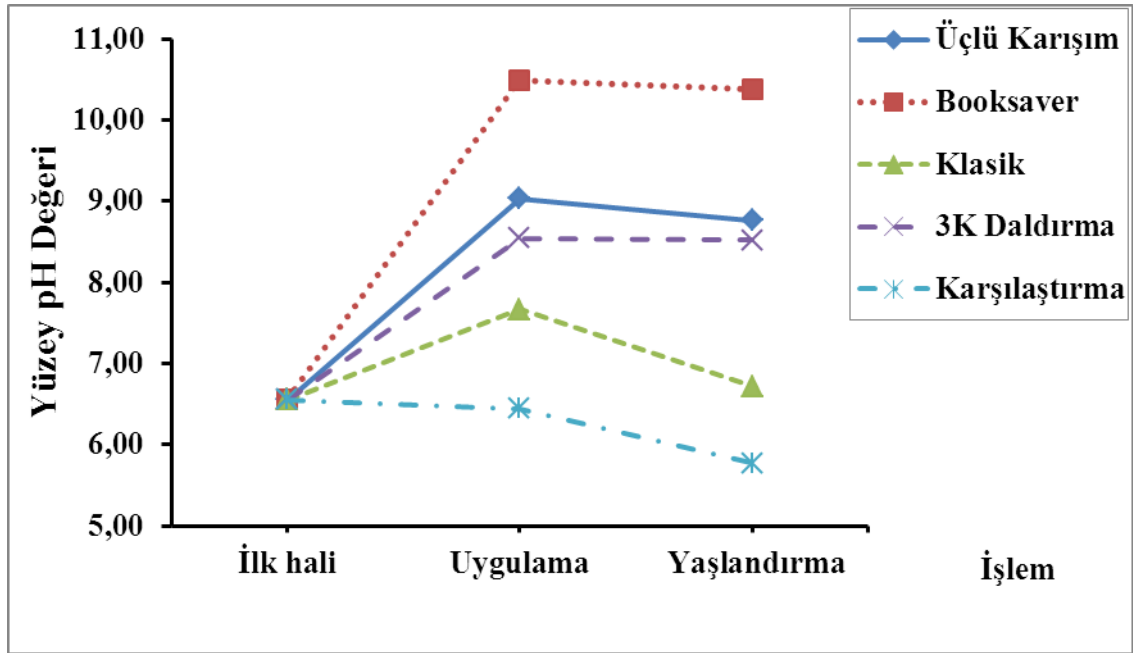
Şekil 4.35 Termal yaşlandırılmış ve üçlü karışım uygulanmış 15A örneği ile 15A'nın yaşlandırılmış haline ait FTIR spektrumları



Şekil 4.36 Termal yaşlandırıldıktan sonra üçlü karışım uygulanmış a. 15A ve b. 15B örneklerinin 500X büyütülmüş SEM görüntüleri

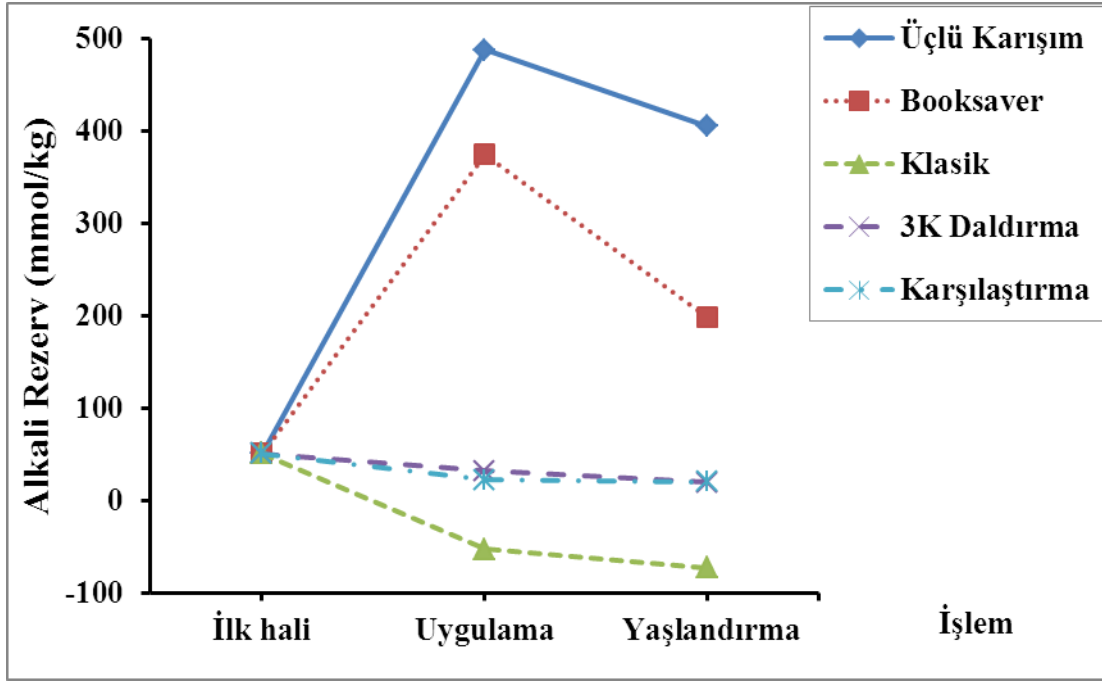
Booksaver yönteminde asitten arındırma etkin maddesi kâğıt yüzeyine tutunduğu için Booksaver spreyleneş kâğıdın yüzey pH değeri oldukça yüksektir (şekil 4.37). 10'un üzerindeki pH değeri selülozda alkali hidrolizine neden olmaktadır. Bazik ortamda selüloz zincirinin baş kısımları yeniden düzenlenir. Ortamdaki OH⁻ iyonları C₃'ten hidrojen kopararak ilk monomerin zincirden kopmasına neden olmaktadır. Booksaver spreyleneş kâğıdın yüzey pH'sının yüksek olmasının nedeni alkali rezervin yeterli düzeye çıkartılması için kullanılan fazla baz miktarıdır.

Üçlü karışım, termal yaşlandırılmış kâğıdın yüzey pH'sını ideal değerlere çıkarmıştır. Ancak klasik asitten arındırma+sağlamlaştırma işlemleri hem yüzey pH'sı hem de alkali rezerv oluşturma açısından uygun değildir.



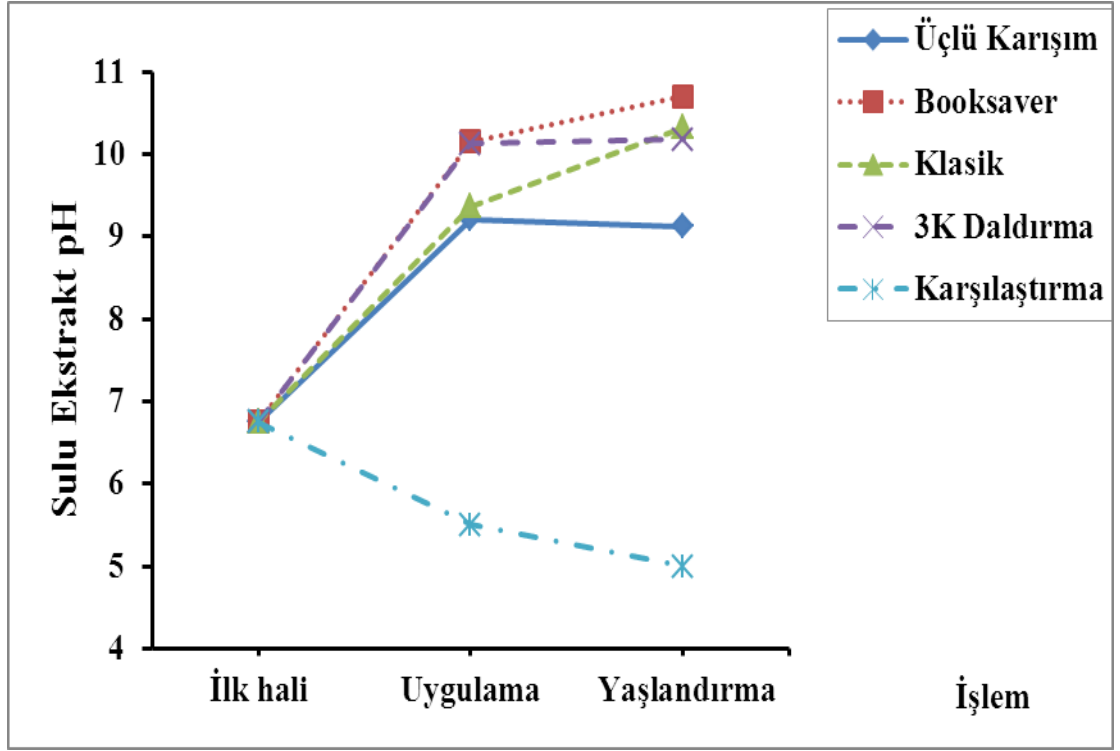
Şekil 4.37 Üçlü karışımın 105°C'de termal yaşlandırılmış kâğıtların yüzey pH'sına etkisinin diğer yöntemlerle karşılaştırılması

Üçlü karışım ve Booksaver yöntemleri asitten arındırma sonrası kâğıt içerisinde alkali rezerv oluşturma açısından yeterli olsa da Booksaver yöntemi selülozun alkali hidrolizine neden olduğu için kâğıtta oluşturduğu alkali rezerv üçlü karışıma göre daha hızlı azalmaktadır (şekil 4.38). Seyreltik üçlü karışıma daldırma ve klasik yöntemlerin alkali rezerve katkıları kâğıdın sıvı içerisindeki bazı emme kuvveti ile sınırlı olduğu için bu yöntemler kâğıtta yeterli miktarda alkali rezerv oluşturmamaktadırlar.



Şekil 4.38 Üçlü karışımın 105°C’de termal yaşlandırılmış kâğıtların alkali rezervinin etkisinin diğer yöntemlerle karşılaştırılması

Kâğıdın asit içeriğinin nötrleştirilmesinin bir göstergesi olarak şekil 4.39’dan görüleceği üzere, uygulanan tüm yöntemler termal yaşlandırılmış kâğıtların sulu ekstrakt pH değerlerini bazik bölgeye taşımıştır. Yalnız yüzey pH değerinde olduğu gibi Booksaver yönteminin alkali hidrolize neden olan yüksek pH değerleri sulu ekstrakt pH’ta da gözlemlenmiştir.



Şekil 4.39 Üçlü karışımın 105°C’de termal yaşlandırılmış kâğıtların sulu ekstraktının pH değerine etkisinin diğer yöntemlerle karşılaştırılması

5. SONUÇ

5.1 Karışım ve İşlem Prosedürlerinin Belirlenmesi

Metil selülozun sudaki çözünürlüğü sıcaklıkla ters orantılıdır. MS ve KMS çözeltilerine katı veya süspansiyon halinde Ca(OH)_2 eklendiğinde karıştırma ile giderilemeyen jel oluşumu gözlemlenmektedir. Bu nedenle üçlü karışım bileşenleri Ca(OH)_2 : MS: KMS sırasıyla karıştırılmalıdır. En kısa sürede homojen hale gelebilmesi için üçlü karışım, nano ve mikro Ca(OH)_2 tanecik çözeltisi üzerine MS: KMS toz karışımı eklenerek hazırlanmalıdır.

Termal yaşlandırma doğal yaşlanmayı tam olarak temsil etmemesi, WSK'nın mukavemetliliği ve üçlü karışımın yaşlanmaya dirençli olması nedeniyle hızlı yaşlandırma işlemi 105°C 'de 12 yerine 24 gün süreyle uygulandı. Kâğıt yüzeyindeki Ca(OH)_2 taneciklerin boyutu termal yaşlandırma sonucu küçülmekte veya tanecikler tamamen kaybolmaktadır.

5.2 Üçlü Karışımın Bileşiminin Belirlenmesi

25:75, 75:25 KMS:MS oranlarına sahip üçlü karışımlar diğer karışımlara göre kâğıtların sağlamlık ve asitten arınıklılığına katkısı daha az olmuştur. En uygun KMS:MS bileşimi 50:50 olarak belirlenmiştir.

Karışım içerisindeki Ca(OH)_2 miktarı arttıkça kâğıdın mekanik dayanımını da artmaktadır. Ancak alkali rezervi 400 mmol/kg'ın üzerinde olan kâğıtların alkali rezervi zamanla daha hızlı azalmaktadır. Üçlü karışım içerisinde en uygun nano ve mikro Ca(OH)_2 oranı 1 g / 100 mL olarak belirlenmiştir.

5.3 Ön Nemlendirme İşleminin Üçlü Karışımın Etkinliğine Katkısı

Alkolle nemlendirilmiş kâğıtların sıvı emme özelliği zayıfladığı için üçlü karışımın kâğıda uygulanması zorlaşmaktadır. Ayrıca alkolle nemlendirilerek üçlü karışım uygulanan kâğıtların mekanik dayanımı ve asitten arınlığı diğer ön nemlendirme uygulamalarına göre daha düşük çıkmıştır.

Üçlü karışımdan önce nemlendirme işlemi uygulanması kâğıtların mekanik dayanımını ön nemlendirmesiz örnekle eşdeğer düzeyde arttırırsa da ön nemlendirme uygulamadan yapılan üçlü karışım uygulaması kâğıtta daha yüksek alkali rezerv oluşturmaktadır. Bu nedenle üçlü karışım öncesinde ön nemlendirme işlemine gerek olmadığı sonucuna varılmıştır.

Üçlü karışım uygulanmış kâğıt termal yolla yaşlandırılırken öncelikle zincirler arası hidrojen bağlarının koptuğu tespit edilmiştir. Bu durum selüloz liflerinde boydan çatlaklar şeklinde tezahür etmektedir. Bu çatlaklar kâğıdın çekme dayanımından çok katlama dayanımını düşürmektedir.

5.4 Üçlü Karışım Yönteminin Farklı Örnekler Üzerinde Denenmesi

Yapılan incelemeler sonucunda ideal üçlü karışım bileşiminin “1 g / 100 mL metil selüloz - 1 g / 100 mL karboksimetil selüloz - 1 g / 100 mL nano-Ca(OH)₂” olduğu ve kâğıtlara üçlü karışım öncesi nemlendirme işlemi uygulamasının gerekmediği tespit edilmiştir.

Kimyasal yaşlandırma işlemi selüloz lifleri arasındaki bağların kırılmasına ve selülozun oksitlenerek karbonil gruplarının oluşmasına neden olmaktadır. Oluşan karbonil grupları zincirler arası çapraz bağlar oluşturarak kâğıdın esnekliğini azaltmaktadır.

Yapılan analizler 1924 tarihli gazetenin asiditesinin çok yüksek olduğunu ve mekanik dayanımının sıfıra yaklaştığını göstermektedir. Gazetede zamanla oluşan tahribat gazeteyi tamamen yok olma aşamasına getirmiştir. Bu türden materyallerin asitten arındırılmasında üçlü karışım kâğıdın pH'sı ve tahribat derecesi dikkate alınarak hazırlanmalıdır.

5.5 Üçlü Karışım Yönteminin Diğer Yöntemlerle Karşılaştırılması

Geliştirilen üçlü karışım yönteminin bilinen diğer yöntemlerle karşılaştırılmasıyla üçlü karışım yönteminin diğer yöntemlerden daha etkin sağlamlaştırma sağladığı ve kâğıt yapısında daha yüksek alkali rezerv oluşturduğu tespit edilmiştir. Yöntem laboratuvar ortamında kâğıtlara uygulanabilir özelliktedir. Ancak suda çözünebilen mürekkep veya pigment içeren eserlerde uygulanması renklerin dağılmasına neden olabileceği dikkate alınmalıdır.

Üçlü karışım yöntemi tekli asitten arındırma uygulamaları için geliştirilmiştir. Ancak Türkiye’de asidite tahribatına uğrayan kâğıt eserlerin çokluğu dikkate alınarak yöntemin geliştirilerek kitlesel asitten arındırma uygulamalarında da kullanılabilir hale getirilmesi gerekmektedir. Üçlü karışımın kitlesel asitten arındırma uygulamalarında da kullanılabilmesine temel oluşturması amacıyla incelenen seyreltilmiş üçlü karışıma daldırma uygulaması, tatmin edici sağlamlaştırma sağlasa da kâğıt içerisinde yeterli alkali rezerv oluşturamamıştır.

KAYNAKLAR

- Alemdaroğlu, T. 1998. Ağaç Kimyası, Gazi Kitapevi, Ankara.
- Anonymous. 1986. TS 4842 ICS 85.060 Paper, Board and Pulps- Determination of pH of Aqueous Extracts. Ankara.
- Anonymous. 1996. TS 4839 ISO 5630-1 ICS 85.060 Paper and Board-Accelerated Ageing Part 1: Dry Heat Treatment at 105 °C. Ankara.
- Anonymous. 1997. TS 5162 ISO 5626 ICS 85.060 Paper – Determination of Folding Endurance. Ankara.
- Anonymous. 2008. TS 3123-2 ISO 1924-2 ICS 85.060 Paper and Board - Determination of tensile properties- Part 2: Constant rate of elongation method. Ankara.
- Arney, J. and Jacobs, A. 1979. Accelerated Aging of Paper: The relative importance of atmospheric oxydation. TAPPI Press.
- Baglioni, P., Dei, L., Giorgi, R. and Schettino, C.V. 2005. Basic suspension its preperation and process for paper deacidification, United States Patent Application Publication.
- Baker, C. 1982. Methylcellulose & Sodium Carboxymethyl cellulose: Uses in Paper Conservation, The American Institute for Conservation, 1, pp. 1-4.
- Bakır, T. 2002. Karboksimetilselülozun Asit ve Tek Değerlikli Tuzlarının Sulu Çözeltilerde Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi. Y.L. Tezi, İstanbul.
- Banik, G. and Sobotka, W. K. 1990b. Deacidification and Strengthening of Bound Newspaper through Aqueous Immersion. In: Paper Preservation: Current Issues and Recent Developments, Philip Luner (ed.), TAPPI PRESS, pp. 137-143, Atlanta.
- Banik, G. and Sobotka, W.K. 1990a. Standard Specification for Permanent Paper in Austria. Paper Preservation: Current Issues and Recent Developments, Philip Luner (ed.), TAPPI PRESS, pp. 94-95, Atlanta.
- Bansa, H. 1998. Aqueus Deacidification- with Calcium or with Magnesium?. Restaurator, pp. 1-40.
- Barrow, W.J. 1955. Deacidification of Documents In Manuscripts and Documents: Their Deterioration and Restoration. University of Virginia Press, Charlottesville, pp. 45-53, Virginia.

- Baty, J.W., Maitland, C.L., Minter, W., Hubbe, M.A. and Jordan-Mowery, S.K. 2010. Deacidification for the Conservation and Preservation of Paper-Based Works: A Review. *Bioresources* 5(3), pp. 1955-2023.
- Bloom, J.M. 2003. Kâğıda İşlenen Uygarlık: Kâğıdın Tarihi ve İslam Dünyasına Etkisi. Çev. Zühal Kılıç, İstanbul.
- Burgess, H. and Boronyak-Szaplonczay, A. 1992. Uptake of Calcium or Magnesium into Seven Papers During Aquaous Immersion in Calcium or Magnesium Solution, Institute of Paper Conservation.
- Feller, R. L. 1990. Evaluation of Cellulose Ethers for Conservation, The Getty Conservation Institute.
- Feller, R. L. 1994. Accelerated Aging: Photochemical and Thermal Aspects, The Getty Conservation Institute.
- Fornig, E. R., Anderson, M. and Cannon, R. E. 1989. Synthetic Medium For *Acetobacter Xylinum* That Can Be Used for Isolation of Auxotrophic Mutants and Study of Cellulose Biosynthesis, *Applied and Environmental Microbiology*. pp. 1317-1319.
- Giorgi, R., Dei, L., Ceccato, M., Schettino, C. and Baglioni, P. 2002. Nanotechnologies for Conservation of Cultural Heritage: Paper and Canvas Deacidification, pp. 8198-8203, *Langmuir*.
- Grossenbacher, G. 2006. Paper Deacidification as a Measure for Preserving Originals. In *Save paper! Mass deacidification*. Swiss National Library, Switzerland, pp. 7-21.
- Gurnagul, N., Howard R. C., Zou X., Uesaka T. and Page D. H. 1993. The Mechanical Permanence of Paper: A Literature Review, *Pulp and Paper Research Institute of Canada, Quebec*, 13 p.
- Günel, B. 1999. Karboksimetilselülozun Çözünürlüğünün Arttırılması, Y.L. Tezi, İstanbul.
- Havermans, J., Van Deventer, J. P., Van Dongen, R., Flieder, F., Daniel, F., Kolseth, P., Iversen, T., Lennholm, H., Lindqvist, O. and Johansson, A. S. 1994. The Effects of Air Pollutants on The Accelerated Ageing of Cellulose Containing Materials – Paper, The Ec Step Project, Ct 90-0100, TNO Centre For Paper and Board Research, Delft.
- Havlíková B., Katuscák, S., Petrovicová, M., Maková A. and Brezová. V. 2009. A study of mechanical properties of papers exposed to various methods of accelerated ageing. Part I. The effect of heat and humidity on original wood-pulp papers. *Journal of Cultural Heritage* 10, pp. 222–231.
- Hon, D. 1981. Yellowing of Modern Papers, *Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value*. American Chemical Society.

- Inder, M., Saxena, A., Malcolm R. and Brown, J. 2005. Cellulose Biosynthesis: Current Views and Evolving Concepts, *Annals of Botany* 96, pp. 9–21.
- Karademir, A. 2001. Mass Conservation of Archival and Library Materials, *KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi*, Cilt 4(2), pp. 1-10.
- Karademir, A. ve İmamoğlu, S. 2001. Kâğıtların Doğal Yaşlanmasına Bağlı Önemli Degradasyon Reaksiyonları, *KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi* Cilt 4(2), pp. 98-108.
- Kathpalia, Y.P. 1990. Arşiv Malzemesinin Korunması ve Konservasyonu (çeviri: N. Somer), Başbakanlık Devlet Arşivleri Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Konuklar, M. 2008. Kâğıt Eserlerin Tahribat Nedenleri ve Kontrolü: Milli Kütüphane Yazma Eser Koleksiyonu Uygulaması. Uzmanlık Tezi, Kültür ve Turizm Bakanlığı, Ankara.
- Lojewska, J., Miskowicz, P., Lojewski, T. and Proniewicz, L.M. 2005. Cellulose oxidative and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach, *Polymer Degradation and Stability* 88, pp. 512-520.
- Madakbaş S. 1992. Selülozun Metil Metakrilat ile Graft Kopolimerizasyonu. Y.L. Tezi, İstanbul.
- Neevel J.G. 1995. Phytate: A Potential Conservation Agent for the Treatment of Ink Corrosion Caused by Iron Gall Inks, *Restaurator*, 16, pp. 143-160.
- Rakotonirainy M.S., Dupont A.L, Lavedrine B., Ipert S. and Cheradame H. 2008. Mass deacidification of papers and books: V. Fungistatic properties of papers treated with aminoalkylalkoxysilanes, *Journal of Cultural Heritage* 9, pp. 54-59.
- Roos J.O. and Hjelmster, A.F. 1912. Untersuchungen über, die Haltbarkeit des Feinpapiers mit Besonderer Berücksichtigung des Normalpapiers des Schwedischen Staates, *der Papierfabrikant*, 12, pp. 686-688.
- Rychlý, J. 2006. Thermal oxidation of cellulose investigated by chemiluminescence. The effect of magnesium and calcium carbonates and of different pHs, *C. R. Chimie* 9.
- Sequeira, S., Casanova, C. and Cabrita, E.J. 2006. Deacidification of Paper Using Dispersions of Ca(OH)_2 Nanoparticles in Isopropanol; Study of Efficiency, *Journal of Cultural Heritage* 7, pp. 264–272.
- Tang, L. 1981. Washing and Deacidifying Paper in The Same Operation, *Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value II*. Ed. J. Williams, American Chemical Society.
- Thurn, J. 2003. History, Chemistry, and Long-Term Effects of Alum-Rosin Size in Paper, *Technology & Structure*, pp. 1-9.

- Turhan, K. N. 1999. Degrade Olabilen Metil Selüloz Esaslı Filmlerin Üretimi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Wächter, W. 1989. Study on Mass Conservation Techniques for Treatment of Library and Archives Material. Unesco RAMP Studies, Regional Centre of the IFLA Core Programme FAC, Paris.
- Zappal'a A., Bajt, S., Gigante, G.E. and Hanson, A.L. 1996. Applications of EDXRF in the Conservation of Acid Papers Using a Synchrotron Light Microbeam, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B 117, pp. 145-150.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mehmet KONUKLAR

Doğum Yeri : Hatay

Doğum Tarihi : 05.04.1982

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Kırıkkhan İmam Hatip Lisesi (1995-1999)

Lisans : Karadeniz Teknik Üniversitesi, Rize Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü (1999-2000)

Çukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü (2000-2003)

Yüksek Lisans : Çukurova Üniversitesi, FBE, Kimya ABD (2003-2004)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

2005-2008 Kültür ve Turizm Bakanlığı, Kütüphaneler ve Yayımlar G.M. / Kültür ve Turizm Uzman Yardımcısı

2008-.... Kültür ve Turizm Bakanlığı, Milli Kütüphane Başkanlığı / Kültür ve Turizm Uzmanı

Yayınları (SCI ve diğer)

Konuklar, M. “Using Triple Mixture of Methylcellulose, Carboxymetyl Cellulose and Nano-Micro Calcium Hydroxide Particles for Paper Conservation” New approaches to Book and Paper Conservation – Restoration, May 2011, Horn, pp. 665-674.