

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**FARKLI BİTKİSEL LİF YÜZEYLERİNE YAPILAN İŞLEMLERİN
TEMİZLİK KÂĞIDI EMİCİLİĞİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN
İNCELENMESİ**

MERAL ÇOBAN UĞURDAN

KOCAELİ 2025

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

FARKLI BİTKİSEL LİF YÜZEYLERİNE YAPILAN
İŞLEMLERİN TEMİZLİK KÂĞIDI EMİCİLİĞİ ÜZERİNE
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

MERAL ÇOBAN UĞURDAN

Prof. Dr. Ayşe AYTAÇ	
Danışman,	Kocaeli Üniversitesi
Prof. Dr. Celil ATİK	
Jüri Üyesi,	İstanbul Üniversitesi
Doç. Dr. Merve DANDAN DOĞANCI	
Jüri Üyesi,	Kocaeli Üniversitesi
Doç. Dr. Meltem YILDIZ	
Jüri Üyesi,	Kocaeli Üniversitesi
Doç. Dr. Derya ÜNLÜ	
Jüri Üyesi,	Bursa Teknik Üniversitesi

Tezin Savunulduğu Tarih: 20.01.2025

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ

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

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

beyan ederim.

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

☒ Bu tez/proje çalışması kapsamında üretilen veri ve bilgiler TUBİTAK ve Hayat Kimya A.Ş. tarafından 118C137 no'lu 2244-Sanayi Doktora Programı projesi kapsamında maddi/alt yapı desteği alınarak gerçekleştirilmiştir.

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

Meral ÇOBAN UĞURDAN

YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI

Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/projemin tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda belirtilen koşullarla kullanıma açma izninin Kocaeli Üniversitesi'ne verdiğimi beyan ederim. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin/projemin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanımı bana ait olacaktır.

Tezin/projenin kendi özgün çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin/projenin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim kurulu tarafından yayınlanan **“Lisanüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge”** kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi/ Kocaeli Üniversitesi Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

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

Meral ÇOBAN UĞURDAN

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

“Farklı Bitkisel Lif Yüzeylerine Yapılan İşlemlerin Temizlik Kâğıdı Emiciliği Üzerine Etkilerinin İncelenmesi” isimli bu çalışma, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Doktora Tezi olarak hazırlanmıştır. Bu tez çalışması farklı yüzey işleme yöntemlerinin ve bu yöntemlerin art arda uygulamalarının kâğıt emiciliği üzerindeki etkilerini ortaya koymak amacıyla yapılmıştır. Çalışma kapsamında okaliptüs, çam ve bambu selüloz türleri kullanılmıştır. Plazma, alkali işlem, asit ile muamele ve polimer modifikasyonu ve bunların ardıl uygulamaları üç selüloz türünde de çalışılmıştır. Tüm örneklerin özellikleri saf selülozdan yapılmış el numunesi kâğıt örneklerinin özellikleri ile kıyaslanmıştır. Plazma işlemi selüloz tabakalarına uygulanmış ve bu selüloz tabakaları örnek hazırlamada kullanılmıştır. Alkali işlem için NaOH ve asit ile işleme için sitrik asit kâğıt hamuru hazırlanırken son aşmada eklenmiştir. Polimer uygulamaları kâğıt örnekleri üretildikten sonra elde edilen numunelerinin yüzeyinin kaplanması yolu ile yapılmıştır. Selüloz türleri doğaları gereği farklı avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Selülozlara uygulanan yüzey işleme yöntemlerinin de aynı şekilde avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Emiciliğin tüm bu parametrelerden etkilenmesi ise çalışmanın tamamının birlikte değerlendirilme gereğini ortaya çıkarmaktadır. Yapılan uygulama türüne bağlı olarak hammadde oranı ve/veya enerji kullanımı artırılmadan emicilik ile ilgili faydalar sağlanmıştır Literatürde tekli ya da ardıl yüzey işleme yöntemlerinin selülozun emiciliği üzerine etkisinin belirlenmesi için yapılan çalışmalara halen ihtiyaç vardır.

Yüksek lisans ve doktora öğrenimim süresince bana her daim destek olan, rehberliğiyle yolumu aydınlatan, kişiliği ve akademik çalışmalarıyla her zaman örnek aldığım değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ayşe AYTAÇ’a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

118C137 nolu TÜBİTAK 2244 Sanayi Doktora Programı kapsamında doktora tez çalışmalarımın sürdürülmesi için gerekli olan, laboratuvar çalışma altyapısı, malzeme temini, gerekli analizler ile kongre ve konferans katılımları için destek ve maddi imkân oluşturan Hayat Kimya A.Ş. Ar&Ge Tüketici Grubu Başkan Yardımcılığı’na ve Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu’na teşekkür ederim.

Doktora tez izleme komitesi üyelerimden saygı değer hocalarım Prof. Dr. Celil ATİK ve Doç. Dr. Merve DANDAN DOĞANCI’ya tezime kattıkları tüm değerli katkı, öneri ve yönlendirmeleri için teşekkür ederim.

Doktora sürecimin sürprizi ve minik destekçisi DEFNE’m, canım kızım, bu süreçte en çok senden ayrı kalarak çalışmak zorunda olduğum zamanlarda gösterdiğin sabır ve devam etmem konusundaki motivasyonum olduğun için teşekkür ederim. Her zaman ve her koşulda yanımda olan sevgili eşim İSMAİL UĞURDAN, desteğin, güvenin, anlayışın, sabrın ve kâğıt alanındaki bilgi ve tecrübelerini paylaştığın için teşekkür ederim.

Bana inanan, her zaman arkamda olduklarını bildiğim ve böylece güçlendiğim canım annem ve babam her koşulda yanımda ve destek olduğunuz için teşekkür ederim.

Ocak – 2025

Meral ÇOBAN UĞURDAN

İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ.....	i
YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Dünya’da Kâğıt Sanayi	4
2.2. Türkiye’de Kâğıt Sanayi	6
2.3. Temizlik Kâğıdı	7
2.4. Temizlik Kâğıdı Üretimi Süreci.....	7
3. KAVRAMSAL ÇERÇEVE.....	14
3.1. Selüloz	14
3.2. Hemiselüloz	16
3.3. Lignin.....	18
3.4. Selüloz Yüzeyine Yapılan İşlemler	19
3.4.1. Plazma	19
3.4.2. Alkali İşlem	20
3.4.3. Asitle Muamele	22
3.4.4. Polimer Modifikasyonu.....	22
3.5. Fiziksel Testler.....	23
3.5.1. Drenaj Özelliği	23
3.5.2. Liflerin morfolojik analizi	24
3.5.3. Su Emme Kapasitesi	24
3.5.4. Cobb ₃₀	25
3.5.5. Temas Açısı.....	26
3.5.6. Yırtılma İndisi	27
3.6. Karakterizasyon Testleri	27
3.6.1. Çekme İndisi	27
3.6.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)	27
3.6.3. X-Işınları Kırınımı Spektrometresi (XRD)	28
3.6.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	30
3.7. Literatür Özeti.....	31
4. MALZEME VE YÖNTEM	47
4.1. Kullanılan Malzemeler	47
4.2. Selüloz Yüzeyine Plazma Uygulaması ile Yüzey Modifikasyonu	47
4.3. Sitrik Asit (SA) ve NaOH (SH) Uygulaması ile Kimyasal Modifikasyon	48
4.4. PVA ve PVP ile Yüzey Modifikasyonu	48
4.5. Laboratuvarda Hamur ve Kâğıt Hazırlama.....	48
4.6. Fiziksel Testler.....	53
4.6.1. Liflerin morfolojik analiz sonuçları	53
4.6.2. Su Emme Kapasitesi	54

4.6.3.	Cobb ₃₀	54
4.6.4.	Temas Açısı.....	55
4.6.5.	Drenaj Özellikleri	57
4.6.6.	Yırtılma İndisi	58
4.7.	Karakterizasyon Testleri	59
4.7.1.	Çekme İndisi	59
4.7.2.	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)	59
4.7.3.	X-Işınları Kırınımı Spektrometresi (XRD)	60
4.7.4.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	61
5.	BULGULAR VE TARTIŞMA	63
5.1.	Fiziksel Testler.....	63
5.1.1.	Ham Selülozun Karakterizasyonu	63
5.1.2.	Su Emme Kapasitesi Testi Sonuçları ve Drenaj Özellikleri	65
5.1.3.	Cobb ₃₀ Su Emme Kapasitesi Testi Sonuçları.....	70
5.1.4.	Temas Açısı Testi Sonuçları	73
5.1.5.	Yırtılma İndisi Testi Sonuçları	74
5.2.	Karakterizasyon Testleri	77
5.2.1.	Çekme İndisi Testi Sonuçları	77
5.2.2.	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Sonuçları	83
5.2.3.	X-Işınları Kırınımı Spektrometresi (XRD) Sonuçları.....	98
5.2.4.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları	108
6.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	115
	KAYNAKLAR.....	119
	KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER.....	127
	ÖZGEÇMİŞ.....	129

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Dünya’da kâğıt üretimi bölgesel dağılımı	6
Şekil 2.2.	Dünya’da kâğıt tüketiminin bölgesel dağılımı.....	6
Şekil 2.3.	Türkiye’de 2015-2023 yılları arasında hijyenik kâğıt üretim miktarları.....	7
Şekil 2.4.	Ticari selüloz balya örnekleri	8
Şekil 2.5.	Yüksek yoğunluklu hidrosiklon temizleyici çalışma prensibi	9
Şekil 2.6.	Disk rafinör genel görünümü	9
Şekil 2.7.	Hamur temizleme eleği iç kısım gösterimi	10
Şekil 2.8.	Hamur temizleme eleği genel görünümü	11
Şekil 2.9.	Hamur kasasından elek-keçe arasına harmanın aktarılması	11
Şekil 2.10.	Hamur kasası – elek partisi – keçe partisi – emici pres – yankee yerleşim planı.....	12
Şekil 2.11.	Valmet DCT 200 temizlik kâğıdı üretim makinesi.....	13
Şekil 3.1.	Selülozun zincir yapısı.....	15
Şekil 3.2.	Selüloz zincirleri arasındaki ve tek bir selüloz zinciri içindeki hidrojen bağının bir kısmını gösteren iki selüloz zincirinin düzlemsel izdüşümü.....	16
Şekil 3.3.	Hemiselülozun yapısı.....	17
Şekil 3.4.	Lignin zincir yapısı	18
Şekil 3.5.	Sodyum bikarbonat sulu çözeltisi	21
Şekil 3.6.	Yüzeyler arası temas açısı kuvvetleri	26
Şekil 3.7.	FTIR spektrumunun bölümleri	28
Şekil 3.8.	Kristal tarafından kırılan X-ışınları.....	29
Şekil 3.9.	SEM cihazının şematik gösterimi	30
Şekil 4.1.	Soğuk Plazma cihazı	48
Şekil 4.2.	Laboratuvar tipi el kâğıdı yapım adımları	49
Şekil 4.3.	Fiber analiz cihazı	54
Şekil 4.4.	Cobb test ekipmanı	55
Şekil 4.5.	Katı yüzey ile sıvı arasındaki temas açısı değerleri	55
Şekil 4.6.	Temas açısının (θ) bulunması	56
Şekil 4.7.	Temas açısı ölçüm cihazı (Attension Teta Lite) genel görüntüsü	57
Şekil 4.8.	Drenaj ölçümleri için kullanılan Schopper-Reigler (SR°) cihazı	58
Şekil 4.9.	Yırtılma direnci ölçümleri için kullanılan TEXTTEST FX 3750 cihazı	58
Şekil 4.10.	Çekme Cihazı.....	59
Şekil 4.11.	FTIR cihazı	60
Şekil 4.12.	XRD Cihazı.....	61
Şekil 4.13.	SEM cihazı.....	62
Şekil 5.1.	Okalıptüs selülozu ile elde edilmiş kâğıt numuneleri drenaj özellikleri	69
Şekil 5.2.	Çam selülozu ile elde edilmiş kâğıt numuneleri drenaj özellikleri.....	69
Şekil 5.3.	Bambu selülozu ile elde edilmiş kâğıt numuneleri drenaj özellikleri	70
Şekil 5.4.	Kâğıt Örneklerinin Temas Açısı Test Sonuçları.....	74
Şekil 5.5.	Okalıptüs esaslı numunelerin yırtılma indisi sonuçları.....	75
Şekil 5.6.	Çam esaslı numunelerin yırtılma indisi sonuçları.....	76

Şekil 5.7.	Bambu esaslı numunelerin yırtılma indisi sonuçları.....	76
Şekil 5.8.	Saf okaliptüs ve farklı güç ve sürede plazma uygulanmış kısa lifli kâğıtların çekme indisi sonuçları	77
Şekil 5.9.	Saf çam ve farklı güç ve sürede plazma uygulanmış uzun lifli kâğıtların çekme indisi sonuçları	78
Şekil 5.10.	Plazma, SH ve plazma/SH uygulanmış kısa lifli okaliptüs kâğıtların çekme indisi sonuçları	79
Şekil 5.11.	Plazma, SA ve plazma/SA uygulanmış kısa lifli okaliptüs, kâğıtların çekme indisi sonuçları	79
Şekil 5.12.	Plazma, SH ve plazma/SH uygulanmış uzun lifli çam selülozu kâğıtlarının çekme indisi sonuçları	80
Şekil 5.13.	Plazma, SA ve plazma/SA uygulanmış uzun lifli çam selülozu kâğıtların çekme indisi sonuçları	80
Şekil 5.14.	Plazma, SH ve plazma/SH uygulanmış bambu esaslı selülozdan yapılmış kâğıtların çekme indisi sonuçları	81
Şekil 5.15.	SA, SH, plazma/SA, plazma/SH uygulanmış ve polimer ile kaplanmış bambu esaslı selülozdan yapılmış kâğıtların çekme indisi sonuçları	82
Şekil 5.16.	Plazma, SA, plazma/SA, plazma/SH uygulanmış ve polimer ile kaplanmış kısa lifli kâğıtların çekme indisi sonuçları	82
Şekil 5.17.	Plazma, SA, plazma/SA, plazma/SH uygulanmış ve polimer ile kaplanmış uzun lifli çam selülozu içeren kâğıtların çekme indisi sonuçları.....	83
Şekil 5.18.	Saf okaliptüs ve plazma uygulanmış okaliptüs kâğıt örneklerinin FTIR spektrometre sonuçları	85
Şekil 5.19.	Saf okaliptüs, SH, plazma/SH uygulanmış okaliptüs kâğıt örneklerinin FTIR spektrometre sonuçları.....	86
Şekil 5.20.	Saf okaliptüs, SA, plazma/SA işlemi uygulanmış okaliptüs kâğıt örneklerinin FTIR spektrometre sonuçları.....	87
Şekil 5.21.	Saf okaliptüs, plazma/polimer, plazma/SA/PVP ve plazma/SH/PVP kaplama uygulanmış okaliptüs kâğıt örneklerinin FTIR spektrometre sonuçları	89
Şekil 5.22.	Saf çam, plazma uygulanmış çam kâğıt örneklerinin FTIR spektrometre sonuçları	89
Şekil 5.23.	Saf çam, SH, plazma/SH uygulanmış okaliptüs kâğıt örneklerinin FTIR spektrometre sonuçları	91
Şekil 5.24.	Saf çam, SA, plazma/SA uygulanmış çam kâğıt örneklerinin FTIR spektrometre sonuçları	92
Şekil 5.25.	Saf çam, plazma/SH/PVP ve plazma/SA/PVP işlemi uygulanmış çam kâğıt örneklerinin FTIR spektrometre sonuçları	93
Şekil 5.26.	Saf bambu ve plazma işlem uygulanmış kâğıt örneklerinin FTIR spektrometre sonuçları	94
Şekil 5.27.	Saf bambu, SH, plazma/SH uygulanmış okaliptüs kâğıt örneklerinin FTIR spektrometre sonuçları.....	96
Şekil 5.28.	Plazma/SA ve SA işlemi uygulanmış bambu kâğıt örneklerinin FTIR spektrometre sonuçları	97
Şekil 5.29.	Plazma/polimer ve Plazma/SH/polimer işlemi uygulanmış bambu kâğıt örneklerinin FTIR spektrometre sonuçları.....	98

Şekil 5.30.	Plazma uygulanmış okaliptüslü kâğıt numunelerinin XRD grafiği.....	99
Şekil 5.31.	SH ve plazma/SH uygulanmış okaliptüslü kâğıt numunelerinin XRD grafiği	99
Şekil 5.32.	SA ve plazma/SA uygulanmış okaliptüslü kâğıt numunelerinin XRD grafiği	100
Şekil 5.33.	plazma/SA/PVP ve plazma/SH/PVP uygulanmış okaliptüs kâğıt numunelerinin XRD grafiği	101
Şekil 5.34.	Plazma uygulanmış Çam selülozundan yapılma kâğıt numunelerinin XRD grafiği	101
Şekil 5.35.	SH ve plazma/SH uygulanmış Çam selülozundan yapılma kâğıt numunelerinin XRD grafiği	102
Şekil 5.36.	SA ve plazma/SA uygulanmış Çam selülozundan yapılma kâğıt numunelerinin XRD grafiği	103
Şekil 5.37.	plazma/SH/PVP ve plazma/SA/PVP uygulanmış Çam selülozundan yapılma kâğıt numunelerinin XRD grafiği	104
Şekil 5.38.	SH ve plazma/SH/PVP uygulanmış bambu selülozundan yapılma kâğıt numunelerinin XRD grafiği	104
Şekil 5.39.	SA ve plazma/SA uygulanmış bambu selülozundan yapılma kâğıt numunelerinin XRD grafiği	105
Şekil 5.40.	plazma/SA/PVP ve plazma/SH/PVP uygulanmış bambu selülozundan yapılma kâğıt numunelerinin XRD grafiği	106
Şekil 5.41.	XRD sonuçlarında Kısa lifli okaliptüs örneklerin yüzde kristalinite değerleri	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
Şekil 5.42.	XRD sonuçlarında uzun lifli çam örneklerin yüzde kristalinite değerleri	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
Şekil 5.43.	XRD sonuçlarında bambu lifli örneklerin yüzde kristalinite değerleri	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
Şekil 5.44.	a) çam b) çam200w2dk.....	109
Şekil 5.45.	a) çam%1SH b) çam%3SH.....	109
Şekil 5.46.	a) çam200w2dk%1SH b) çam200w2dk%3SH	109
Şekil 5.47.	a) çam%1SA b) çam%3SA.....	110
Şekil 5.48.	a) çam200w2dk%1SA b) çam200w2dk%3SA	110
Şekil 5.49.	a) çam200w2dk%5PVA b) çam200w2dk%5PVP	110
Şekil 5.50.	a) okaliptus b) oka200w2dk.....	111
Şekil 5.51.	a)oka%1SH b)oka%3SH.....	111
Şekil 5.52.	a)oka200w2dk%1SH b)oka200w2dk%3SH.....	111
Şekil 5.53.	a)oka%1SA b)oka%3SA.....	112
Şekil 5.54.	a) oka200w2dk%1SA b)oka200w2dk%3SA.....	112
Şekil 5.55.	a) oka200w2dk%5PVA b)oka200w2dk%5PVP.....	112
Şekil 5.56.	a) bambu b) bambu200w2dk	113
Şekil 5.57.	a) bambu%1SH b) bambu%3SH	113
Şekil 5.58.	a) bambu200W2dk%1SH b) bambu200W2dk%3SH.....	113
Şekil 5.59.	a) Bambu %1SA b) Bambu%3SA	113
Şekil 5.60.	a) Bambu200w2dk%5PVA b) Bambu200w2dk%5PVP	114

TABLolar DİZİNİ

Tablo 4.1.	Deneysel çalışmada kullanılan malzemeler ve genel özellikleri	47
Tablo 4.2.	Okaliptus Selülozu Plazma Uygulaması Bileşen oranları ve kompozisyonları.....	50
Tablo 4.3	Çam Selülozu Plazma Uygulaması Bileşen oranları ve kompozisyonları.....	50
Tablo 4.4.	Okaliptus Selülozu Alkali ve Plazma Uygulaması Bileşen oranları ve kompozisyonları.....	51
Tablo 4.5	Çam Selülozu Alkali ve Plazma Uygulaması Bileşen oranları ve kompozisyonları.....	51
Tablo 4.6	Bambu Selülozu Alkali ve Plazma Uygulaması Bileşen oranları ve kompozisyonları.....	51
Tablo 4.7.	Sitrik Asit ve Plazma Uygulaması Bileşen oranları ve kompozisyonları.....	52
Tablo 4.8.	Polimer Kaplanan Kâğıtların Bileşenleri	53
Tablo 5.1.	Okaliptüs, Çam ve Bambu Saf ve Plazma Uygulamalı Liflerinin morfolojik analiz sonuçları	63
Tablo 5.2	Okaliptüs, Çam ve Bambu NaOH ve Plazma Uygulamalı Liflerinin morfolojik analiz sonuçları	64
Tablo 5.3	Okaliptüs, Çam ve Bambu NaOH ve Plazma Uygulamalı Liflerinin morfolojik analiz sonuçları	65
Tablo 5.4.	Okaliptüs Esaslı Kâğıt numunelerinin su emme kapasitesi test sonuçları.....	66
Tablo 5.5.	Çam Esaslı Kâğıt numunelerinin su emme kapasitesi test sonuçları.....	67
Tablo 5.6.	Bambu Esaslı Kâğıt numunelerinin su emme kapasitesi test sonuçları.....	68
Tablo 5.7.	Okaliptus Esaslı Kâğıt Numunelerinin Cobb ₃₀ Testi sonuçları	71
Tablo 5.8.	Çam Esaslı Kâğıt Numunelerinin Cobb ₃₀ Testi sonuçları	72
Tablo 5.9.	Bambu Esaslı Kâğıt Numunelerinin Cobb ₃₀ Testi sonuçları	73
Tablo 5.10.	Selüloz ile elde edilmiş kâğıt örnekleri içinde bulunma potansiyeli olan bağ türlerine ait hidrofilik olma potansiyeli.....	84

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

C	: Karbon
C ₆ H ₁₀ O ₆	: Glikoz
CaCO ₃	: Kalsiyum Karbonat
H	: Hidrojen
H ₂ CO ₃	: Karbonik Asit
H ₂ SO ₄	: Sülfürik Asit
HCl	: Hidroklorik Asit
NaHCO ₃	: Sodyum Bikarbonat
NaOH	: Sodyum Hidroksit
O	: Oksijen
OH	: Hidroksil

Kısaltmalar

ATR	: Attenuated Total Reflectance (Azaltılmış Toplam Yansıma)
BİTAM	: Bilim ve Teknoloji Araştırma Merkezi
CEPI	: Confederation of European Paper Industries (Avrupa Kâğıt Konfederasyonu)
CIXD	: Crystallinity Index X-ray Diffractometer (Kristalinite İndisi X-ışını Difraktometresi)
Crl	: Crystallinity Index (Kristalinite İndisi)
CSF	: Canadian Standard Freeness (Kanada Standardı Freeness)
DP	: Degree of Polymerization (Polimerizasyon Derecesi)
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
HW	: Hard Wood (Kısa Lif Selülozu)
I _a	: Selüloz I İçin 2θ Açısında 18-19° Aralığındaki Minimum Pik Yoğunluğudur
I _c	: Selüloz I İçin 2θ Açısında 22-23° Aralığındaki Maksimumdaki Pik Yoğunluğudur.
LV	: Liquid-Vapor (Sıvı-Buhar)
Mn	: miliNewton
M.Ö.	: Milattan Önce
M.S.	: Milattan Sonra
Oka	: Okaliptüs
PVA	: Polivinil Alkol
PVP	: Polivinilprolidon
SA	: Sitrik Asit
SEKA	: Türkiye Selüloz ve Kâğıt Fabrikaları A.Ş
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopisi
SH	: Sodyum Hidroksit
SL	: Solid-Liquid (Katı-Sıvı)
SR	: Schopper-Riegler
SV	: Solid-Vapor (Katı-Buhar)
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
W	: Watt
XRD	: X-Ray Diffraction (X-Işınları Difraksiyonu)

FARKLI BİTKİSEL LİF YÜZEYLERİNE YAPILAN İŞLEMLERİN TEMİZLİK KÂĞIDI EMİCİLİĞİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Selüloz ve kâğıt malzemelerinde emicilik, yüzey ve lif yapısının yanı sıra kimyasal işlemlerle yakından ilişkilidir. Selülozun hidrofilik yapısı, suyu hızlı bir şekilde emmesini sağlar, ancak yüzeye uygulanan kimyasal kaplamalar veya modifikasyonlar bu özelliği değiştirebilir. Kâğıt malzemelerde emicilik, özellikle temizlik, hijyen ve baskı uygulamaları için kritik bir parametredir ve genellikle plazma işlemleri, tutkallama veya polimer kaplamalarıyla kontrol edilir. Bu tür işlemler, kâğıdın emicilik hızını ve kapasitesini optimize ederek malzemenin fonksiyonelliğini artırabilir. Doktora tez çalışması farklı yüzey işleme yöntemlerinin ve bu yöntemlerin arka arkaya uygulamalarının kâğıt emiciliği üzerindeki etkilerini ortaya koymak amacıyla yapılmıştır. Çalışma kapsamında okaliptüs, çam ve bambu selüloz türleri kullanılmıştır. Soğuk plazma, alkali işlem, asit ile muamele etme, polimer modifikasyonu ve bunların arka arkaya uygulamaları üç selüloz türünde de çalışılmıştır. Tüm örneklerin özellikleri saf selülozdan yapılmış el numunesi kâğıt örnekleri ile kıyaslanmıştır. Plazma işlemi selüloz tabakalarına uygulanmış ve bu selüloz tabakaları kâğıt örneği hazırlamada kullanılmıştır. Alkali işlem için NaOH ve asit ile muamele için sitrik asit kâğıt hamuru hazırlama sürecinin son aşamasında eklenmiştir. Polimer uygulamaları kâğıt hamurundan el numunesi kâğıt örnekleri üretildikten sonra elde edilen kâğıt örneklerinin yüzeyinin kaplanması yolu ile yapılmıştır. Bu çalışmada kullanılan selüloz türleri doğaları gereği farklı avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Selülozlara uygulanan farklı yüzey işleme yöntemlerinin de aynı şekilde avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Emiciliğin tüm bu parametrelerden etkilenmesi ise çalışmanın tamamının birlikte değerlendirilme gereğini ortaya çıkarmaktadır. Çalışma kapsamında üç farklı selüloz türünün plazma uygulamalarında örneklere düşük ve yüksek güçlerdeki plazma uygulanmış, yüksek güçteki uygulamaların örneklerin yanmasına, düşük uygulamanın da belirgin bir fark yaratmaması nedeniyle 200W2dk en uygun değer seçilerek çalışmalara devam edilmiştir. Üç farklı selüloza alkali ve asit uygulaması kâğıt hamuru yapımının son aşamasında toplam kuru maddenin ağırlığınca %1 ve %3 olacak şekilde uygulanmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Ayrıca plazma uygulanmış selülozlardan yapılan hamurlara da aynı şekilde uygulama yapıp ikili modifikasyonun ortaya çıkardığı durum değerlendirilmiştir. Polimer modifikasyonları ardıl olarak uygulanmıştır. Plazma uygulaması sonrasında ve alkali ve asit işlemleri sonrasında olacak şekilde iki farklı durumda değerlendirilmiştir. Suyu seven ve suda çözünen iki polimer, Polivinilprolidon (PVP) ve Polivinil alkol (PVA) polimer uygulamaları için tercih edilmiştir. Hazırlanan kâğıt numunelerine kuru ağırlıkça belirli oranda (%5) kaplama yapılmış ve etüvde kurutularak işlem tamamlanmıştır. Üretilen tüm örneklerin drenaj özellikleri, lif yapılarının morfolojik analizi, su emme kapasitesi gibi fiziksel testlerinin yanında yırtılma, çekme indisi, X-Işını Kırınımı (XRD), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) gibi karakterizasyon testleri de yapıp sonuçlar değerlendirilmiştir. Uygulanan modifikasyonlar, hammadde tüketimini veya enerji kullanımını artırmadan emicilikte iyileştirmeler sağlanabileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Alkali İşlem, Asit Muamelesi, Emicilik, Plazma, Selüloz.

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF TREATMENTS APPLIED TO DIFFERENT PLANT FIBER SURFACES ON THE ABSORBENCY OF TISSUE PAPER

ABSTRACT

The absorbency of cellulose and paper materials is closely related to the surface and fiber structure as well as chemical treatments. The hydrophilic nature of cellulose allows it to absorb water quickly, but chemical coatings or modifications applied to the surface can alter this property. In paper materials, absorbency is a critical parameter, especially for cleaning, hygiene, and printing applications, and it is often controlled through plasma treatments, sizing, or polymer coatings. Such processes optimize the rate and capacity of absorbency, thereby enhancing the functionality of the material. Doctorate thesis aims to examine the effects of various modifications and their subsequent treatments on the absorbency of paper. The study utilizes three types of cellulose: eucalyptus, pine, and bamboo. Cold plasma, alkaline treatment, acid treatment, polymer modification, and their subsequent applications were conducted on all three types of cellulose. The properties of the all samples were compared with handmade paper samples properties produced from pure cellulose. Plasma treatment was applied to cellulose sheets, which were then used for sample preparation. Sodium hydroxide (NaOH) was used for alkaline treatment, while citric acid was added at the final stage of pulp preparation for acid treatment. Polymer applications were conducted by coating the surface of the paper samples produced from the pulp. The types of cellulose used in this study have inherent advantages and disadvantages. Similarly, the modifications applied to cellulose also have their own benefits and drawbacks. The influence of these parameters on absorbency necessitates the holistic evaluation of the entire study. During the study, plasma treatments at both low and high power were tested on the three types of cellulose. Since high power caused burning of the samples and low power did not result in a significant difference, an optimum value of 200W for 2 minutes was selected for further experiments. Alkaline and acid treatments were applied at the final stage of pulp preparation at 1% and 3% of the total dry weight of the material, and the results were evaluated. Additionally, the same treatments were applied to pulps made from plasma-treated cellulose to assess the effects of dual modifications. Polymer modifications were applied as subsequent treatments, both after plasma treatment and after alkaline or acid treatment. Two water-soluble and hydrophilic polymers, Polyvinylpyrrolidone (PVP) and polyvinyl alcohol (PVA), were chosen for these applications. The prepared paper samples were coated with these polymers at 5% of the dry weight, and the process was completed by drying them in an oven. The produced samples were subjected to physical tests, including drainage properties, morphological analysis of the fibers, and water absorption capacity, along with characterization techniques such as tensile and tear indices, X-Ray diffraction analysis (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), and Scanning Electron Microscopy (SEM) analyses. The applied modifications have shown that improvements in absorbency can be achieved without increasing raw material consumption or energy use.

Keywords: Alkali Process, Acid Treatment, Absorbency, Plasma, Cellulose.

1. GİRİŞ

Kâğıdın tarihi, M.Ö. 8000'lere kadar uzanmaktadır. M.Ö. 3500 civarında Sümerler, ilk yazılı materyalleri geliştirmiştir. Kâğıt malzemesinin gerçek anlamda üretimi, M.S. 105'te Çinli Cai Lun tarafından başlatılmıştır. Araplar, 751 Talas Savaşı sonrasında Çin'den kâğıt üretim tekniklerini öğrenerek Orta Doğu'ya yaymış, ilk kâğıt fabrikası Bağdat'ta kurulmuştur. 12. yüzyılda Endülüs Emevîleri aracılığıyla Avrupa'ya ulaşan kâğıt, 18. yüzyılda sanayi devrimiyle modern üretime geçmiştir. 19. yüzyılda odun hamurundan yapılan kâğıtla üretim artmış, 20. yüzyılda ise kimyasal işleme ile kâğıt üretiminde verimlilik artmıştır. Kâğıt, günümüzde hala önemli bir malzeme olarak ambalaj ve hijyenik ürünlerde çok fazla kullanılmakta ve geri dönüşüm sayesinde çevre dostu bir alternatif sunmaktadır.

Temizlik kâğıtları, düşük gramajlı, yumuşak ve emici özelliklere sahip hijyenik ürünlerdir. Bu kategori içinde tuvalet kâğıdı, kâğıt havlu, peçete ve mendil gibi ürünler bulunur. Temizlik kâğıtları, odun ya da yıllık bitkilerden elde edilen lifler veya atık kâğıtlardan üretilebilir ve genellikle gramajları 10-50 g/m² aralığında olur (ISO 12625-1).

Günümüzde geniş bir kullanım alanına sahip olan temizlik kâğıdı ürünleri, ülkemizde de benzer şekilde tercih edilmektedir. Kullanım alanları gereği genellikle ıslak yüzeylerde kullanılan temizlik kâğıtları için emicilik parametresi önde gelen performans parametrelerinden bir tanesidir. Temizlik kâğıdının emiciliği, birkaç önemli parametreye bağlıdır. Bu parametreler lif türü, kâğıdın yoğunluğu, yüzey işlemleri ve kâğıdın yüzey morfolojisi özellikleri şeklinde sıralanabilir. Lif türü, özellikle bitkisel lifler, kâğıdın suya karşı tutunma kapasitesini etkileyen ilk faktördür. Selüloz tabanlı lifler, suyu emme yeteneği ile bilinir ve bu liflerin yapısal özellikleri, kâğıdın sıvı ile temasını yönlendirir. Ayrıca, lif yüzeyine uygulanan kimyasal işlemler, emiciliği artırabilir. Örneğin, asidik veya bazik işlemlerle yapılan yüzey modifikasyonları, liflerin hidrofilik özelliklerini güçlendirir, bu da suyun daha hızlı emilmesini sağlar. Kâğıdın yoğunluğu ve kalınlığı da emicilik için önemli bir rol oynar; daha düşük yoğunluklu kâğıtlar, daha fazla boşluk içererek suyun daha hızlı yayılmasına olanak tanırırlar. Ayrıca, kâğıdın morfolojik yapısı, lifler arasındaki bağlar ve boşluklar, suyun kâğıt içinde nasıl hareket edeceğini belirler.

Bu nedenle, kâğıdın üretiminde kullanılan işlem parametrelerinin kontrol edilmesi, emicilik performansını optimize etmek için kritik bir önem taşır (Biermann, 1996).

Tez çalışması kapsamında okaliptüs, çam ve bambu selüloz türleri kullanılmıştır. Soğuk plazma, alkali işlem, asit ile muamele ve polimer modifikasyonu ve bunların ardıl uygulamaları üç selüloz türünde de çalışılmıştır. Saf selülozdan yapılmış el numunesi kâğıt örnekleri kontrol numunesi olarak alınmış ve tüm elde edilen numunelerin özellikleri kontrol numunesinin özellikleri ile kıyaslanmıştır. Plazma işlemi selüloz tabakalarına uygulanmış ve bu selüloz tabakaları örnek hazırlamada kullanılmıştır. Alkali işlem için NaOH (SH) ve asit ile muamele için sitrik asit (SA) kâğıt hamuru hazırlanırken son aşamada kullanılmıştır. Polimer uygulamaları kâğıt hamurundan el numunesi kâğıt örnekleri üretildikten sonra, elde edilen kâğıt numunelerinin yüzeyinin kaplanması yolu ile yapılmıştır.

“Farklı Bitkisel Lif Yüzeylerine Yapılan İşlemlerin Temizlik Kâğıdı Emiciliği Üzerine Etkilerinin İncelenmesi” isimli bu tez çalışması farklı modifikasyonların ve bu modifikasyonların ardıl uygulamalarının kâğıt emiciliği üzerindeki etkilerini ortaya koymak amacıyla yapılmıştır.

Bu tez çalışması 3 ayrı bölümden oluşmaktadır.

1. Bölüm: saf selüloz tabakalarına plazma uygulaması yapılarak uygun plazma uygulama süre ve miktarının belirlenmesi amacıyla selülozlara düşük güçte-düşük/yüksek sürede, yüksek güçte düşük/yüksek sürede uygulamalar yapıp optimum yöntemin seçilmesi ile başlamıştır. Daha sonra da ayrı ayrı kimyasal işleme adımlarının uygulaması ile tamamlanmıştır. Yapılan karakterizasyon testlerinin sonucunda 200W2dk plazma uygulama yöntemi ile devam edilmesine karar verilmiştir.
2. Bölüm: plazma uygulanmış ve uygulanmamış selüloz tabakalarından kâğıt yapımı aşamasında kimyasal uygulaması adımdır. Sitrik asit (SA) ve sodyum hidroksit (SH) kâğıt yapımının son aşamasında ağırlıkça %1 ve %3 olacak şekilde eklenip 5000 devir/dk da açılıp hamur kâğıt yapımına hazır hale getirilmiştir.
3. Bölümde plazma uygulanmış, kimyasal işleme tabi tutulmuş hamurdan yapılan kâğıtlara polimerlerin kaplanması yolu ile modifikasyon yapılmıştır. Polivinil

prolidon (PVP) ve polivini alkol (PVA) ardıl polimer uygulaması için seçilmiştir. Üretilen tüm kâğıt örneklerinin karakterizasyonu için çekme indisi, yırtılma indisi, Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FTIR), X-Işınları Kırınımı Spektrometresi (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve temas açısı testi yapılmıştır. Örneklerin emicilik değerleri ise iki farklı yöntem, sepet daldırma ve Cobb₃₀ testi uygulanarak değerlendirilmiştir.



2. GENEL BİLGİLER

2.1. Dünya’da Kâğıt Sanayi

Bilinen tarihte, ilkyazı benzeri olgulara M.Ö. 8000 yıllarına kadarki zaman sürecinde rastlanmaktadır. M.Ö. 3500 yıllarına kadar geriye gidildiğinde ise Mezopotamya bölgesinde yaşamış olan Sümerliler tarafından bulunmuş olan ilkyazı örnekleri görülmektedir.

İnsanlık tarihi boyunca bilgi ve bilginin aktarımı her daim büyük önem arz etmiştir. İnsanlık bilgiyi en doğru şekli ile en maliyetsiz, zahmetsiz biçimde aktarmak için sürekli bir arayış içinde olmuştur. Bu amaçla eldeki her imkânı her zaman kullanmaya özen göstermiş olan insan ırkı bilgi aktarımı için kendi tarihi boyunca çok çeşitli yöntem ve araçlar kullanmıştır. Mağara duvarlarına resim çizmek, balmumundan yapılan levhalar, balmumu yaprakları, bronz, ipek ve kil tabletler üzerine yazı yazmak, hayvan derileri üzerine yazı yazmak vb. gibi yolları kullanmışlardır (Erdönmez, 2010).

İlk kâğıt örneği olarak adlandırılabilen malzeme olan, kâğıda ismini de vermiş olan, papirüs malzemesinin tarihi M.Ö. 4000 yıllara dayanmaktadır. Günümüzdeki formu ile kâğıdın hangi uygarlık ya da kimin tarafından bulunduğu kesin olarak bilinmemektedir. Günümüzde kullanıldığı hali ile kâğıt ilk kez M.S. Çin’de 105 yılında üretilmiştir (Hatıl, 2019).

M.S. 105 yılında Çin’de Cai Lun tarafından icat edilen kâğıt malzemesi, ağaç kabuğu, eski kumaş parçaları ve balık ağları gibi malzemelerin hamur haline getirilerek üretimi ile elde edilmiştir (Hunter, 1978).

Kâğıdın Orta Doğu’ya yolculuğu ise 751 yılında gerçekleşen Talas Savaşı sonrasında gerçekleşmiştir. Araplar kâğıt yapımı tekniklerini Çin’lilerden öğrenmişlerdir. Doğuda ilk kâğıt fabrikası Bağdat’ta kurulmuştur. Bu gelişme kâğıdın İslam dünyasında hızla yaygınlaşma sürecini başlatmıştır (Bloom, 2007).

Kâğıdın kıtalar arası yolculuğunda Avrupa durağına gelişi 12. Yüzyılda gerçekleşmiştir. Endülüs Emevileri, kâğıdı İspanya’ya ulaştırmışlardır. Avrupa kıtasına yayılım bu

noktada başlamıştır. Avrupa’da kurulan ilk kâğıt fabrikası 1150 yılında İspanya'nın Játiva şehrinde kurulmuştur.

18. yüzyılda sanayi devrimi ile kâğıt üretiminde modernleşme süreci başlamıştır. Nicholas-Louis Robert, modern kâğıt üretim makinesini icat etmesinden sonra 19. yüzyılda odun hamurundan kâğıt üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu gelişme kâğıdın geniş kitlelere ulaşmasının önünü açmıştır.

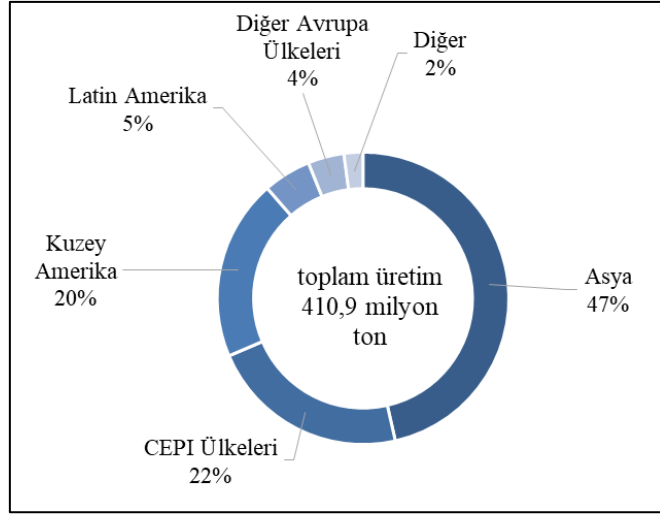
20. yüzyıl itibari ile selülozun kimyasal yollarla işlenerek üretilmeye başlanması ile kâğıt üretim verimi artmıştır. Gazete, ambalaj ve temizlik kâğıdı gibi farklı türlerin yaygınlaşması, kâğıt tüketimini büyük ölçüde artırmıştır (Hunter, 1978).

Sektör büyüklüğü ve önemi açısından kâğıt sektörü dünyada çok önemli bir yere sahiptir. Kâğıt pazarının pay dağılımına bakıldığında Çin çok önemli bir pazara sahiptir. Kuzey Amerika, Kuzey Avrupa ve Japonya da pay dağılımında önde bulunan üreticiler arasında yer almaktadır (Uğurdan, 2022).

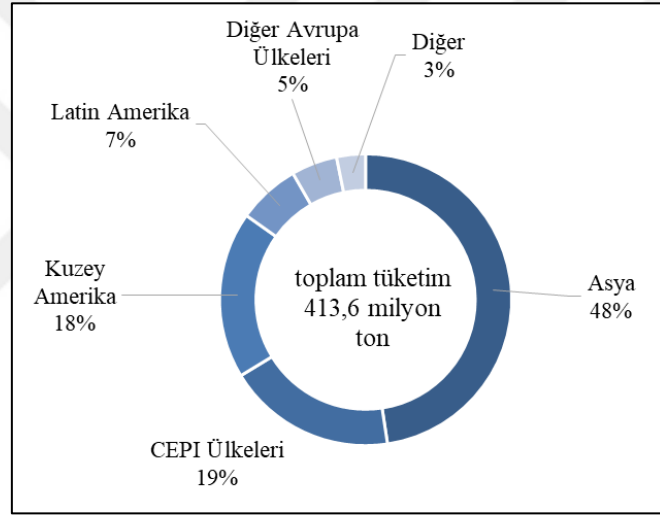
Dijitalleşmeye rağmen, kâğıt hala günlük yaşamın vazgeçilmez bir parçasıdır. Özellikle ambalaj sektörü ve hijyenik ürünlerde kullanımı giderek artmaktadır. Eğitim ve ofis ortamlarında da kâğıdın önemi devam etmektedir. Geri dönüşüm teknolojilerinin gelişmesiyle kâğıt, çevre dostu bir malzeme olarak ön plana çıkmaktadır. Sürdürülebilir orman yönetimi uygulamaları, kâğıt üretiminin ekolojik dengesini korumada önemli bir rol oynamaktadır. Ayrıca biyobozunur yapısı sayesinde plastik alternatiflerine kıyasla doğada daha hızlı çözünebilmektedir.

Dünyada selüloz üretimi kâğıt hamuru için odun, mekanik ve yarı mekanik, kimyasal, sodalı/sülfatlı, sülfütlü, çözünür kimyasallı veya geri dönüştürülmüş liflerden elde edilmektedir. Selüloz üretimi 2023 yılında $38.786 \cdot 10^3$ ton olarak gerçekleşmiştir (FAO, 2023).

Dünya’da yapılan kâğıt üretimi bölgesel dağılımı Şekil 2.1’de kâğıt tüketiminin bölgesel dağılımı da Şekil 2.2’de verilmiştir. 2023 yılı verilerine göre Dünya’da üretilen kâğıdın yaklaşık %45’i Asya Kıtası’nda üretilmektedir. Asya kıtasından sonra Avrupa Kâğıt Endüstrileri Konfederasyonu (CEPI) ülkeleri ve Kuzey Amerika en fazla kâğıt üretiminde ve tüketimde yer almaktadır.



Şekil 2.1. Dünya’da kâğıt üretimi bölgesel dağılımı (Hezer, 2019)

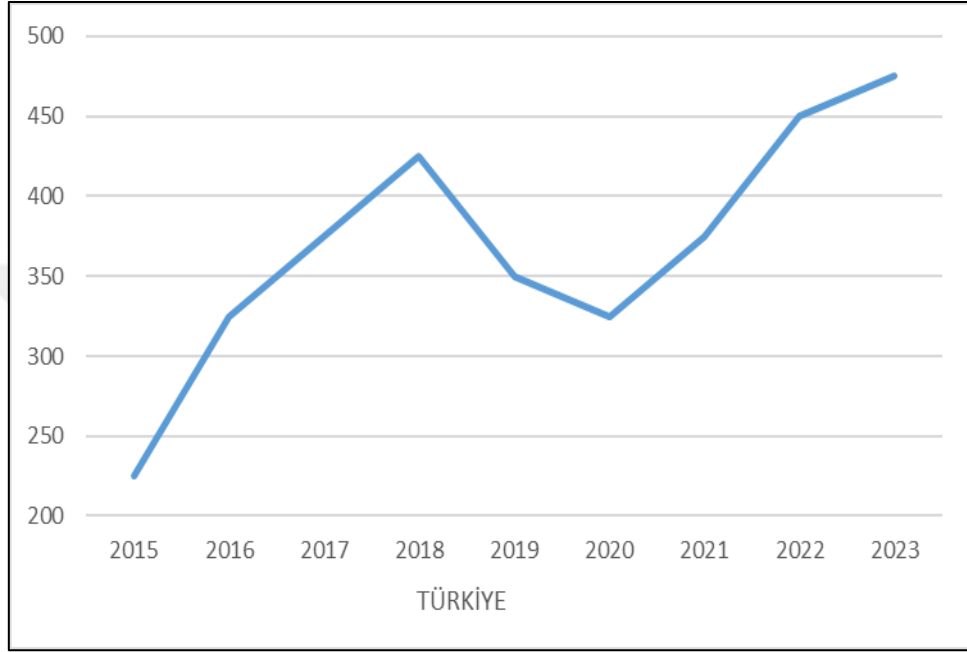


Şekil 2.2. Dünya’da kâğıt tüketiminin bölgesel dağılımı (Hezer, 2019)

2.2. Türkiye’de Kâğıt Sanayi

Türkiye’de kâğıt sanayisinin gelişimi, Osmanlı İmparatorluğu döneminde başlayan ancak modern anlamda Cumhuriyet’in ilanı ile ivme kazanan bir süreçtir. İlk girişimler Osmanlı’nın Yalova ve Beykoz gibi bölgelerinde atılmış olsa da asıl ilerleme Cumhuriyet döneminde İzmit Kâğıt Fabrikası’nın kurulmasıyla başlamıştır. SEKA’nın öncülüğünde şekillenen sektör, özellikle 20. yüzyılın ikinci yarısında yeni fabrikalarla büyümüş ve ülke ekonomisine önemli katkılar sağlamıştır. Günümüzde özel sektör liderliğinde sürdürülen kâğıt üretimi hem iç pazara hizmet etmekte hem de ihracata yönelmektedir. Türkiye’nin, Avrupa’nın önemli üretici ülkeleri arasında yer alması, bu alandaki tarihsel birikim ve modernleşme sürecinin bir sonucudur. Türkiye’de kâğıt üretimi; kâğıt hamuru, kâğıt

ürünleri ve geri dönüşümlü kâğıt şeklinde üç ana kategoride sınıflandırılmaktadır. Üretimde kullanılan hammaddeler ise selüloz ve geri dönüştürülmüş kâğıtlardan elde edilmektedir. Şekil 2.3.'te Türkiye'de ev ve hijyenik kullanıma yönelik 2015-2023 yılları arasında yıllara göre değişen toplam üretim miktarı verilmiştir .2020 yılında 316 bin ton olan üretim 2023 yılında 470 bin tona ulaşmıştır (FAO, 2023).



Şekil 2.3. Türkiye’de 2015-2023 yılları arasında hijyenik kâğıt üretim miktarları

2.3. Temizlik Kâğıdı

Temizlik kâğıtları, genellikle düşük gramajlı, yumuşak ve emici özelliklere sahip kâğıt ürünleridir. Bu kategori; tuvalet kâğıdı, kâğıt havlu, peçete ve mendil gibi hijyen amaçlı kullanılan ürünleri içerir. Temizlik kâğıtları, odun veya yıllık bitkilerden elde edilen liflerden ya da atık kâğıtlardan ve genellikle 10-50 g/m² gramaj aralığında üretilmektedir (ISO 12625-1).

2.4. Temizlik Kâğıdı Üretimi Süreci

Temizlik kâğıdı üretiminde temel hammadde olarak tamamen kimyasal yöntemlerle beyazlatılmış saf selüloz tercih edilmektedir. Bunun yanı sıra, üretimden kaynaklanan farklı türdeki atıklar da sürece entegre edilmektedir. Örneğin, bitmiş ürün ve bobin üretimi sırasında ortaya çıkan kenar kırpıntıları, mürekkebi temizlenmiş atık kâğıtlarla birlikte işlenerek, saf selülozla belirli oranlarda karıştırılır. Bu harmanlama işlemi geri

dönüşümü destekleyerek üretim sürecine ekonomik ve çevresel katkılar sağlamaktadır (Uğurda, 2022). Temizlik kâğıdı üretim sürecinin ilk basamağı hamur hazırlamadır. Üretim sürecinin ana hammaddesi olan ticari selüloz balyaları Şekil 2.4’te gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Ticari selüloz balya örnekleri (Keşmer, 2013)

Hamur hazırlama aşamasında selülozlar, uzun lif ve kısa lif olarak iki gruba ayrılır ve bu sınıflamaya göre "Liflendirici" adı verilen cihazlara gönderilir. Her selüloz tipi için ayrı liflendiriciler tasarlanmış olup, bu cihazlar selülozları suyla karıştırarak çözündürür ve hamur haline getirir. Hazırlanan hamur, daha sonra depolama için Hamur Stok Siloları’na aktarılır. Bu işlem için, uzun lif ve kısa lif harmanları ayrı ayrı birer stok silosunda depolanır ve süreçteki devamlılık sağlanır. Hamur stok silolarında depolanan hamur, pompalar aracılığıyla yüksek yoğunluklu temizleyicilere yönlendirilir. Bu temizleyiciler (Şekil 2.5), hamurun içerisinde yer alabilecek metal parçaları, tahta kıymıkları gibi büyük ve istenmeyen safsızlıkları ayırmak için kullanılır. Bu tür yabancı maddelerin dövme işleminden önce ayrıştırılması, öğütücülerin zarar görmesini önler ve ekipmanların ömrünü uzatarak verimli bir çalışma sağlar (Uğurda, 2022).



Şekil 2.5. Yüksek yoğunluklu hidrosiklon temizleyici çalışma prensibi



Şekil 2.6. Disk rafinör genel görünümü (Keşmer, 2013)

Dövme aşamasına ulaşan selüloz harmanı, daha fazla polimerik lif elde edebilmek için dövme işlemine tabi tutulur. Bu işlem sırasında selüloz, biri sabit, diğeri hareketli olan iki metal bıçak arasında ezilerek istenen form kazandırılır. Şekil 2.6’te bir diskli dövme cihazının genel yapısı görölmektedir. Kâğıdın dayanıklılığı, lif uzunluğu ve selülozun polimerleşme derecesi gibi özellikler, bu aşamada belirlenebilir ve gerektiğinde modifiye edilerek hedeflenen fiziksel nitelikler elde edilebilir. Ürün çeşidine göre, örneğin mendil, havlu kâğıdı, peçete ya da tuvalet kâğıdı, işlemde geçen harman, karıştırma ve besleme tanklarına transfer edilir. Bu süreçte, her iki selüloz türü için ayrı tanklar kullanılmaktadır.

Ayrıca, bu noktada, hattın işleyişine katkıda bulunacak yaş dayanıklılığı güçlendiren, kuru dayanımı artıran ve yumuşaklık sağlayan kimyasal maddeler eklenir.

Üretilmesi planlanan kâğıt çeşidine göre hazırlanmış harman, stok tankları ve makine besleme noktalarına aktarılır. Bu süreçte, uzun ve kısa lifler için ayrı tanklar kullanılmaktadır. Ayrıca, yaş dayanıklılığını güçlendiren, kuru dayanımı artıran ve yumuşaklık sağlayan özel kimyasal maddelerde bu aşamada sisteme dâhil edilir. Ürün özelliklerinin istenen seviyelere ulaşmasında bu adım kritik bir rol oynamaktadır.

Bu işlem sonrasında, harman "Hamur Kasası"na gönderilmek üzere "Fan Pompası" sistemine iletilir. Uzun lif ve kısa lif için bağımsız hatlara sahip iki farklı fan pompası bulunmaktadır. Hamur hazırlık süreci boyunca harmanın yoğunluğu aşamalı olarak azaltılır; liflendirici pulperde yaklaşık %6-6,5, dövme sırasında %4-4,5, makine besleme tanklarında ise %3-3,5 arasında değişen konsantrasyon, hamur kasasına ulaştığında %0,2-0,3 seviyelerine kadar seyreltilir. Düşük yoğunluğa indirilen harman, uzun ve kısa lif hatları için ayrı ayrı tasarlanmış "Hamur temizleme eleği" adı verilen filtreleme sistemine (Şekil 2.7- Şekil 2.8) yönlendirilir. Bu aşamada, harman içerisindeki kum, küçük boyutlu metal parçaları ve kâğıt düğümcükleri gibi istenmeyen yabancı maddeler ayrıştırılarak saflaştırılır (Keşmer, 2013).

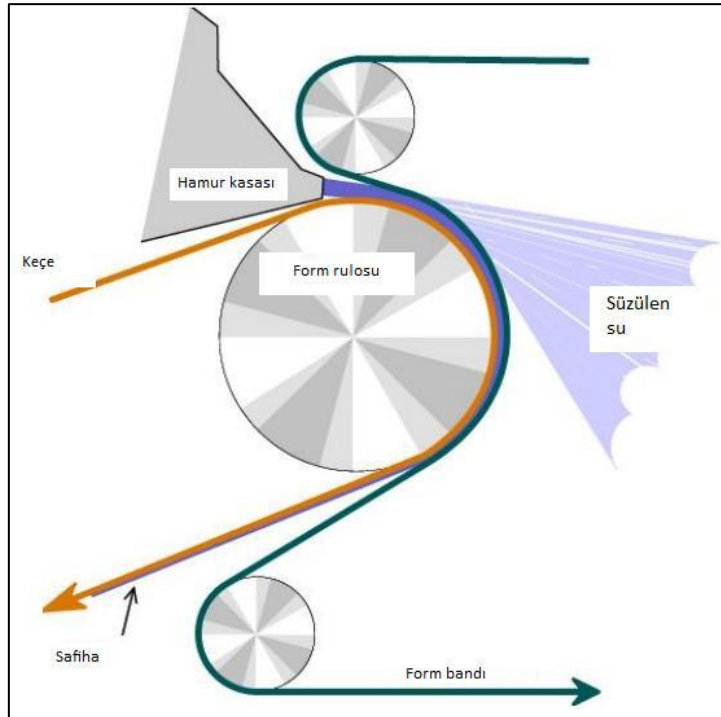


Şekil 2.7. Hamur temizleme eleği iç kısım gösterimi (Keşmer, 2013)



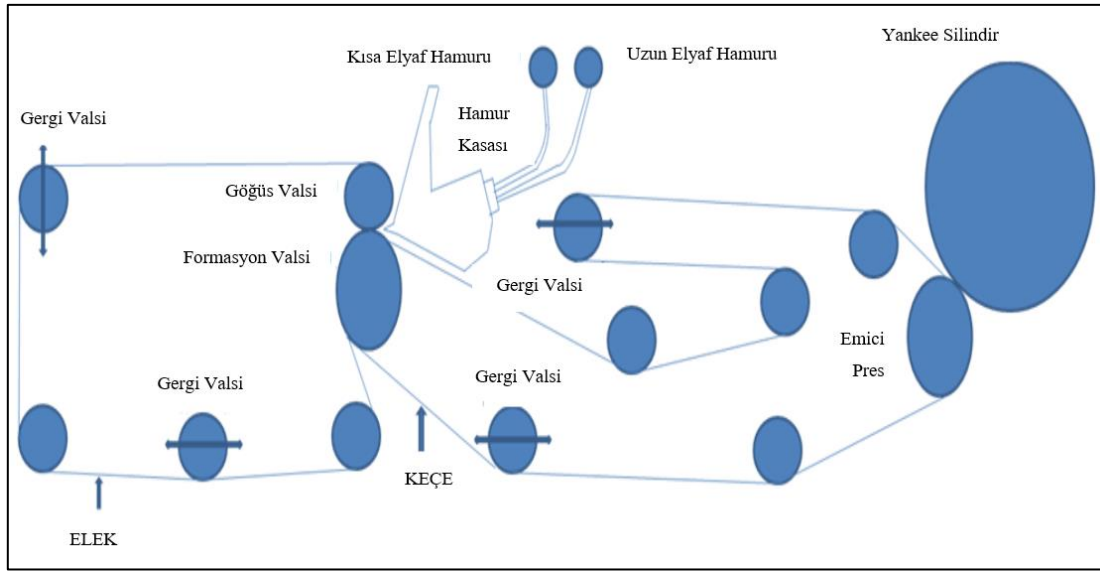
Şekil 2.8. Hamur temizleme eleği genel görünümü (URL-1)

Son temizleme aşamasını tamamlayan harman, makinenin "Hamur Kasası" bölümüne ulaşır. Bu noktaya kadar ayrı hatlar üzerinden ilerleyen uzun lif ve kısa lif harmanları, burada birleştirilir. Harman, kısa lif ve uzun lif katmanları şeklinde düzenlenerek, hamur kasası aracılığıyla elek ve keçe arasına püskürtülür. Bu işlem, nihai ürünün katman yapısını ve fiziksel özelliklerini belirlemek için kritik bir adımdır (Uğurda, 2022). Şekil 2.9'de Hamur kasasından elek-keçe arasına harmanın aktarılması verilmiştir.



Şekil 2.9. Hamur kasasından elek-keçe arasına harmanın aktarılması (Keşmer, 2013)

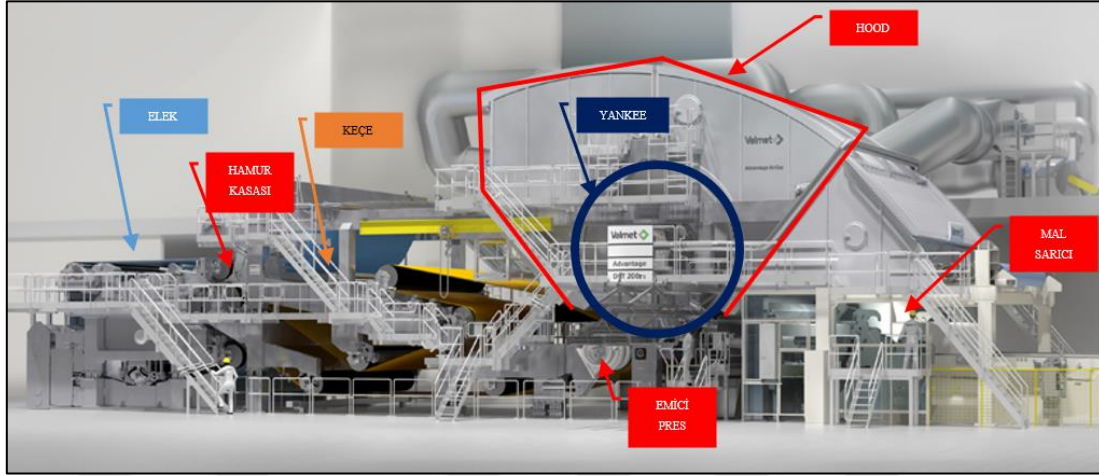
Hamur kasasından hızla çıkan harman, elek ve keçe arasına yönlendirilir. Bu süreçte, harmanın içerdiği suyun bir bölümü elek yardımıyla geri kazanılarak sistemden ayrıştırılır. Suyunu kısmen bırakan hamur, keçe üzerinden ilerleyerek üretim hattındaki sonraki aşamaya doğru yol alır. Şekil 2.10'da kâğıt üretim sürecindeki elek, keçe ve Yankee silindir bölümlerinin düzeni detaylı bir şekilde gösterilmektedir. Keçe üzerinde ilerleyen hamur, "Emici Pres" adı verilen bölgeye ulaşır ve burada emici pres yardımıyla işlem görerek "Kurutma Silindiri" (Yankee Silindir) kısmına aktarılır. Bu aşama, hamurun nem seviyesinin azaltılması ve bir sonraki kurutma işlemine hazırlanması için önemli bir adımdır (Uğurdan, 2022).



Şekil 2.10. Hamur kasası – elek partisi – keçe partisi – emici pres – yankee yerleşim planı (Keşmer, 2013)

Temizlik kâğıdı üretim sürecindeki en belirgin farklılık, kurutma silindiri aşamasında ortaya çıkar. Örneğin, test liner (bir kâğıt türü) kâğıt üretim hatlarında 30'a kadar kurutma silindiri bulunurken, temizlik kâğıdı üretiminde yalnızca bir adet kurutma silindiri yer alır. Bu silindiri çevreleyen "Sıcak Hava Davlumbazlarında oluşan kurutma" sistemi, iki bölümden oluşur ve içinden geçen sıcak hava kâğıdın kurutulması amacıyla kullanılır. Bu sistemde hava sıcaklığı yaklaşık 120 -180°C'kadar ulaşabilmektedir. Kurutma işleminin diğer önemli parçası, silindirin içindeki yüksek basınçlı buhar yardımıyla gerçekleşir. Silindirin yüzeyinde tamamen kuruyan kâğıt, "Krep Raspası" adı verilen özel bir bileşen ile sıyrılır ve "Mal Sarıcı" ünitesine aktarılır. Krep raspası, temizlik kâğıdı üretim sürecinin en kritik unsurlarından biri olarak kabul edilir. Şekil 2.11'de Valmet DCT200

marka bir temizlik kâğıdı üretim makinesinin düzeni ve yerleşimi detaylı olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.11. Valmet DCT 200 temizlik kâğıdı üretim makinesi (URL-2)

Raspa yardımıyla kurutma silindirinden sıyrılan kâğıt, "Mal Sarıcı" bölümüne gelerek üretim süreci tamamlanmış olur. Ardından, bu kâğıt bobin kesme bölümüne yönlendirilir. Burada, tek katlı olarak üretilen kâğıt, hedeflenen kat sayısına ulaşacak şekilde işlem görür ve istenilen genişlik ile çap ölçülerinde kesilir. Bu aşama, üretim sürecinin son adımı olan "Bobin Dilme" bölümüdür. Kesim işlemi tamamlanan bobinler, üzerinde ağırlık, kat sayısı, ürün özellikleri ve genişlik gibi bilgilerin bulunduğu etiketlerle işaretlenir. Son olarak, sevkiyata hazır hale gelen bobinler, depoya aktarılır (Uğurdan, 2022).

3. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

3.1. Selüloz

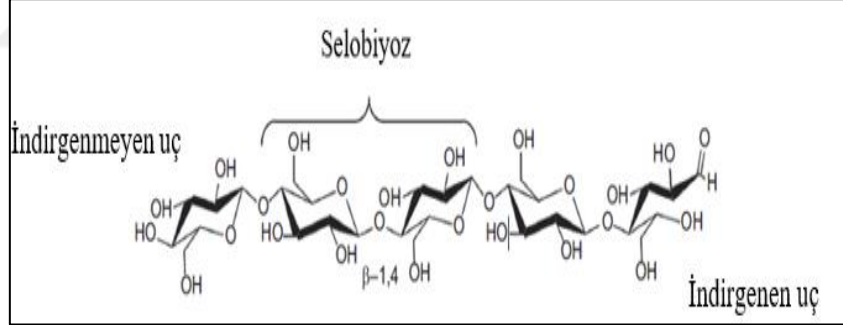
Selüloz, biyosferdeki en bol bulunan doğal polimerdir ve yıllık yaklaşık 32,659 milyon tonluk küresel üretimi mevcuttur (CEPI, 2023). Selüloza yönelik uzun süredir devam eden bilimsel ilginin yanı sıra, selülozun çeşitli uygulamalarda yenilenebilir ve biyobozunur bir hammadde olarak kullanılır, çevresel ve geri dönüşüm problemlerini başarıyla çözmeye yönelik önerilen bir çözüm olarak görülmektedir. Selülozun hem fiziksel hem de kimyasal yöntemlerle yapılan çeşitli modifikasyon yöntemleri sayesinde çok yönlü bir şekilde yapılandırılması, onun dolgu malzemeleri, yapı ve kaplama malzemeleri, laminatlar, kâğıtlar, tekstil ürünleri, optik filmler, adsorpsiyon medyası, viskozite düzenleyiciler ve hatta ileri işlevsel malzemeler gibi geniş bir yelpazede kullanılmasını sağlamıştır (Rojas, 2018).

Selüloz, doğada bitkiler, hayvanlar, algler, mantarlar ve mineraller arasında geniş bir dağılıma sahiptir. Ancak, selülozik liflerin ana kaynağı bitki lif hücreleridir. Bitkilerde yer alan selülozun yaklaşık %40 bölümünü karbon oluşturur. Selüloz bitkilerde nispeten saf formda bulunabilse de genellikle hemiselülozlar, ligninler ve az miktarlarda ekstraktiflerle bir arada bulunur. Odunun yapısında ağırlıkça yaklaşık %40-50 oranında selüloz bulunur. Benzer oranlar şeker kamışı posasında (bagas) (%35-45), bambuda (%40-55), samanlarda (%40-50) görülürken; keten (%70-80), kenevir (%75-80), jüt (%60-65), kapok (%70-75) ve rami (%70-75) gibi bitkilerde daha yüksek oranlara ulaşır. Pamuk, %90'ın üzerinde selüloz içeriğiyle oldukça saf bir selüloz kaynağıdır (Rojas, 2018).

Selülozun kimyasal formülü $C_6H_{10}O_5$ olarak ifade edilmektedir. Saf selülozun hidroliz edilmesiyle, yaklaşık %95 oranında D-glikoz verimi elde edilmektedir. Bu tür çalışmalar, selülozun temel yapı taşının, bir D-glikoz molekülünden bir su molekülünün çıkarılmasıyla oluşan anhidroglikoz birimi olduğunu ortaya koymaktadır. Anhidroglikoz birimleri, tekrarlı bir düzen içinde birleşerek polimerik zincirler meydana getirir. (Fan vd., 1987). Bu zincirlerde, her üç anhidroglikoz birimine bir adet hidroksil (OH) grubu düşmektedir. Bu hidroksil grupları sayesinde selüloz nitrat, selüloz asetat ve etil selüloz gibi ticari öneme sahip ürünlerin sentezi mümkün hale gelir (Büyüküstün, 2019).

Polimer, anhidroglikoz birimlerinin uç uca eklenmesiyle oluşan $(C_6H_{10}O_5)_n$ formülüne sahip selüloz zinciridir. Buradaki "n" değeri polimerizasyon derecesi olarak adlandırılır, selülozun kaynağına bağlı olarak değişmekte ve bitkiden bitkiye farklılık göstermektedir (Jawaid ve ark., 2019). Polimerin yapısını oluşturan anhidroglikoz birimleri, 1,4-β-glukozidik bağlarla birbirine bağlanmış durumdadır. Polimerizasyon derecesi, bu birimlerin sayısına göre belirlenmektedir. Her birim, 180°'lik bir dönüş açısıyla bağlandığından, oluşan yapı tamamen gerilimden arınmış, doğrusal bir düzen sunmaktadır (David ve diğ., 1991; Büyüküstün, 2019).

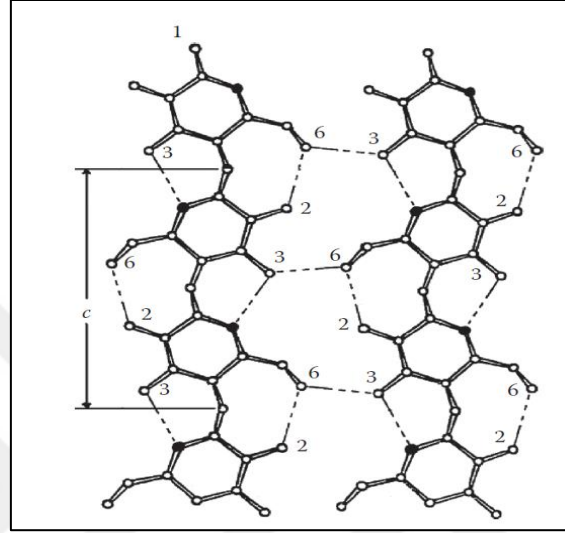
Selüloz, Şekil 3.1'de görüldüğü üzere, selobiyoz adı verilen tekrar eden dimer birimlerinden ve temel bir monomer olarak değerlendirilen birkaç glikoz molekülünden ($C_6H_{10}O_6$) oluşan doğrusal bir polimerdir. Polimerik zinciri, çok yönlü bir yapıya sahiptir ve iki farklı ucla sonlanır. Bu uçlardan biri indirgenen uç olarak adlandırılır; serbest bir hidroksil grubuna sahiptir. Diğer uç ise indirgenmeyen uç olarak bilinir ve burada hidroksil grubu serbest değildir, o-glikozidik bir bağ yapmıştır. Şekil 3.1, selülozun yapısındaki bu özellikleri detaylı bir şekilde göstermektedir (Jawaid ve diğ., 2018).



Şekil 3.1. Selülozun zincir yapısı (Jawaid ve diğ., 2018)

Selüloz molekülleri, rastgele bir yönelim sergilerken hem kendi içinde hem de diğer moleküllerle hidrojen bağları oluşturma eğilimi gösterir. Çoğu odun kaynaklı selüloz, oldukça kristal bir yapıya sahiptir ve yaklaşık %65 oranında kristal bölgeler barındırabilir. Geriye kalan kısımlar ise amorf selüloz olarak adlandırılır. Moleküler zincirler, zayıf Van der Waals kuvvetleri sayesinde katmanlı bir düzen içinde bir arada tutulur. Bu katmanlar, paralel zincirlerden oluşur ve zincirler arasındaki bağlar moleküller arası hidrojen bağlarıyla sağlanır (Şekil 3.2). Ayrıca, glikoz birimlerinin atomları arasında molekül içi hidrojen bağları da bulunmaktadır. Bu düzen, doğal selüloz ya da selüloz I olarak adlandırılan yapıyı oluşturur (Rowell ve diğ., 2012).

Selüloz I, güçlü alkali çözücüler de dâhil olmak üzere birçok çözücünde çözünmez. Bununla birlikte, %72'lik sülfürik asit, %41'lik hidroklorik asit veya %85'lik fosforik asit gibi güçlü asit çözücülerde çözünmesi mümkündür. Ancak, bu tür çözücülerde selüloz hızlı bir şekilde bozunma eğilimi gösterir ve kararlılığını yitirir (Rowell ve diğ., 2012).



Şekil 3.2. Selüloz zincirleri arasındaki ve tek bir selüloz zinciri içindeki hidrojen bağının bir kısmını gösteren iki selüloz zincirinin düzlemsel izdüşümü (Rowell ve diğ., 2012).

3.2. Hemiselüloz

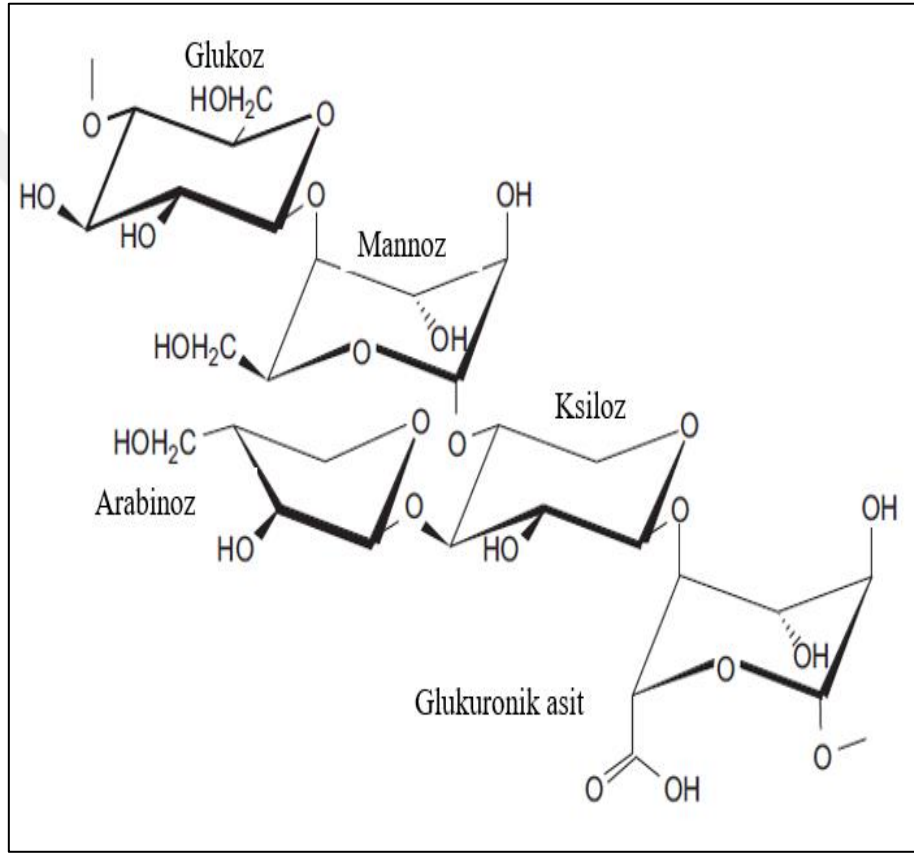
Hemisellüloz, biyosferdeki bolluğu açısından selülozdan sonra ikinci sırada yer alır, ancak yapısal ve kimyasal özellikleri bakımından selülozdan oldukça farklıdır. Hemisellüloz molekülleri daha kısa olup, polimerizasyon derecesi (DP) 150 ile 200 arasında değişir ve elde edildiği kaynağa bağlı olarak (sert ağaç, yumuşak ağaç veya tarım lifleri gibi) farklı heteroglikan şeker birimlerinden oluşur (Jones ve diğ., 2016).

Hemisellülozlar, genellikle polisakkaritler olarak adlandırılan ve yıllık ve çok yıllık bitkilerin biyokütlesinin ortalama %50'sine kadarını oluşturan maddelerdir; bu, büyük bir yenilenebilir kaynak anlamına gelir. hemisellülozlar dört genel yapısal hücre duvarı polisakkarit sınıfına ayrılabilir:

- Ksilakar,
- Mannanlar,
- Peçete Karışık bağlantılı β -glukanlar,

- Mendil Ksiloglukozlar.

Hemiselüloz'un kimyasal yapısı Şekil 3.3'te verilmiştir. Hemiselüloz, yapısı ve kimyasal formülü açısından selülozla benzerlik taşımasına rağmen, bazı belirgin farklılıklar gösterir. Hemiselülozun polimerizasyon derecesi selüloza kıyasla oldukça düşüktür. Ayrıca, hemiselüloz, alkali ortamlarda çözünebilirken, selüloz molekülleri bu koşullarda çözünmez. Bu farklılık, hemiselülozun selüloza göre daha reaktif ve çözünür bir yapıda olmasını sağlar (Jawaid ve diğ.,2018; Heinze, 2012; Heinze, 2015).



Şekil 3.3. Hemiselülozun yapısı (Jawaid ve diğ., 2018)

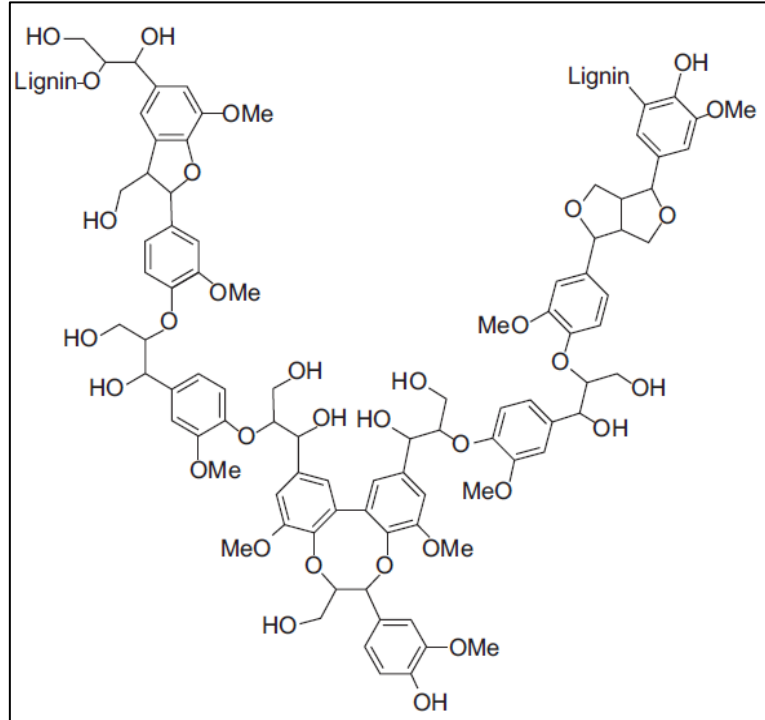
Hemiselüloz, selülozdan farklı olarak, yapısında çok sayıda zincir dalı bulundurur. Amorf bir yapıya sahip olduğundan, kristal bir düzen göstermez ve yapısı bitkiden bitkiye farklılık gösterebilir. Oldukça hidrofilik olan hemiselüloz, alkali çözeltilerde kolayca çözünürken, asit ortamda hızlı bir şekilde hidrolize uğrayabilir. Bu özellikleri, hemiselülozun kimyasal tepkimelere olan duyarlılığını artırır ve selülozdan belirgin bir şekilde ayırır (Jawaid ve diğ., 2018).

3.3. Lignin

Lignin, oldukça karmaşık bir yapıya sahip, amorf ve fenil-propan birimlerinden oluşan bir moleküldür. Selülozun aksine, lignin üç boyutlu bir polimerdir ve hidrolize karşı dirençlidir (Jones ve diğ., 2016).

Teknik açıdan, lignin içeriğinin analiz edilmesi, saf selülozik hamurun ayrıştırılması için uygulanan ön işlem yöntemlerinin optimize edilmesinde önemli bir parametredir. Genel olarak, lignin, lignoselülozik materyallerden uzaklaştırılması en zorlu bileşendir. Ancak, selülozun bitkilerden kimyasal, fiziksel, biyolojik veya bu yöntemlerin kombinasyonları kullanılarak elde edilmesini sağlayan çeşitli teknikler mevcuttur. Alkali işleme ekstraksiyon, bitki biyokütlesinden selülozun ayrıştırılması sırasında hemiselüloz ve ligninin büyük bir kısmını uzaklaştırarak, selüloz liflerinin kristallliğini ve saflığını artırır. (Tolga Çevik, 2024).

Lignin, fenolik bir yapıya sahip olan üç boyutlu bir biyopolimerdir. Karmaşık yapısı, fenilpropan birimlerinin farklı bağlarla bir araya gelmesiyle oluşur. Ligninin zincir yapısı, fenolik yapı taşlarının nasıl bağlandığını ve üç boyutlu düzenini açıklamak için Şekil 3.4'te zincir yapısı gösterilmektedir (Jawaid ve diğ., 2018).



Şekil 3.4. Lignin zincir yapısı (Jawaid ve diğ., 2018)

Lignin, bitkileri patojenik organizmaların saldırılarına karşı koruyan ve hücre duvarlarının yapısal sertliğine önemli ölçüde katkıda bulunan bir bileşendir. Hidrofobik bir doğaya sahiptir ve tamamen amorf bir yapı sergiler. Doğal liflere kabalık ve sertlik kazandıran lignin, mekanik özellikler açısından selüloza göre daha zayıftır. Asitlerle hidrolize edilmezken, alkali ortamlarda çözünür ve fenol ile kolayca derişik çözeltiler oluşturabilir. Bu özellikler, ligninin kimyasal ve fiziksel dayanıklılığını artırırken, işlenebilirliğini de sınırlar (Jawaid ve diğ., 2018).

3.4. Selüloz Yüzeyine Yapılan İşlemler

3.4.1. Plazma

Plazma tekniğı yüzey özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla kullanılan bir yüzey işleme yöntemidir. Tercih edilen bir teknik olmasının sebeplerinden biri, diğler geleneksel tekniklerle elde edilemeyen bazı yüzey özelliklerinin bu teknikle mümkün olmasıdır. Bir diğler tercih sebebi, tepkimelerin gerçekleşmesi için sulu bir ortama ihtiyaç duyulmamasıdır. Ayrıca plazma uygulaması malzemenin sadece yüzeyinde bir etkiye sahipken hacimsel özellikler etkilenmeden kalabilmektedir. Tüm tekniklerin kendine özgü avantajları ve dezavantajları olsa da düşük-basınç plazma uygulaması ile yüzey işleme tekniğinin diğler birçok yönetime göre önemli üstünlükleri vardır. Bunlar;

- Çevre açısından güvenli olması,
- Birbirine benzerlik (tekdüzelik) ve tekrarlanabilirlik sağlanabilmesi,
- Kullanılan gazların çeşitliliğı,
- Yığın özelliklerindeki değışimin minimize edilmesiyle seçici bir yüzey işleminin sağlanmasıdır.

Plazma ortamına konan bir malzemenin yüzeyinde aşındırma (etching) veya birikme (deposition) oluşur. Plazma koşullarının ayarlanmasıyla bu iki süreçten birinin etkin olması söz konusudur. Yüzeyde oluşturulan birikme yani plazma polimerizasyonu etkisiyle yüzeyde oluşturulan ince film tabakaları ile su/yağ/kir iticilik, güç tutuşurluk, antimikrobiyal özellik gibi etkilerde elde edilebilmektedir. Aşındırmayla ise yüzeydeki zayıf kovalent bağlar koparılmakta, plazma ile katı yüzey arasındaki etkileşim sonucu gazlı ürünler oluşmaktadır. Malzemede meydana gelen aşınma sonucu maddenin

buharlaşması meydana gelmektedir. Aşınma etkisi ile toplam yüzey alanı artmaktadır. Böylece, malzemenin özellikle yapışma (adhesion) özelliği artırılmaktadır. Plazma aşındırma ve plazma polimerizasyonu arasındaki denge boşalım parametreleriyle kontrol edilebilmektedir (Güler N., 2008).

3.4.2. Alkali İşlem

Alkali işlem, bitkisel liflerin yoğun bir bazın derişik sulu çözeltisiyle işlenmesi olarak tanımlanır. Bu süreç, liflerin güçlü bir şekilde şişmesine neden olur ve bunun sonucunda mekanik özelliklerinde, boyutlarında ve yapısal morfolojilerinde belirgin iyileşmeler gözlenir. En yaygın kullanılan alkali kimyasal, SH olup, bu madde bitkisel liflerin yüzeyini temizlemek ve ağartmak amacıyla tercih edilir. Aynı zamanda depolimerizasyon işlemini başlatarak, doğal selüloz I yapısının ince kristal düzenini selüloz III formuna dönüştürür. Alkali işlem sırasında, uygun işlem koşullarının seçilmesi, liflerin kopma anındaki uzama ve dayanım gibi temel mekanik özelliklerini değıştirme olanağı sunar. İşlemin en önemli etkilerinden biri, ağ yapıdaki hidrojen bağlarının kırılmasıyla lif yüzeyinin daha pürüzlü hale gelmesidir. Bu işlem sırasında ayrıca, lif yüzeyinde bulunan lignin, balmumu ve yağ gibi bileşenler uzaklaştırılırken, selüloz depolimerize edilerek daha kısa zincir yapılarının ortaya çıkması sağlanır.

Sulu SH ilavesi, doğal liflerdeki hidroksil gruplarının alkoksit iyonlarına dönüşümünü (Denklem 3.1) teşvik ederek kimyasal yapı üzerinde önemli bir değışim yaratır. Bu değışim, liflerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini daha ileri işlemler için optimize etmeye yardımcı olur.

Alkali işlem sırasında lif ve alkali kimyasal arasında gerçekleşen kimyasal süreç denklemi denklem 3.1’ de verilmiştir (Fiore ve diğ., 2016).



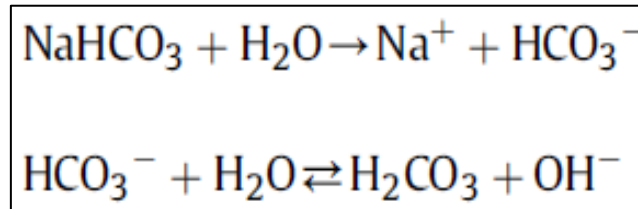
Alkali işlem, doğrudan selülozik liflenmeyi, polimerleşme derecesini ve lignin ile hemiselülozik bileşenlerin ekstraksiyonunu etkiler. Bu işlem, yalnızca lif yüzeyinin pürüzlülüğünü artırarak mekanik kilitlenmeyi güçlendirmekle kalmaz, aynı zamanda lif yüzeyinde daha fazla selülozun açığa çıkmasını sağlar. Bu durum, yüzeydeki olası tepkime bölgelerinin sayısını artırır ve yüzeyin reaktivitesini yükseltir. Sonuç olarak,

alkali işlem doğal liflerin mekanik özelliklerini, özellikle dayanımını ve sertliğini önemli ölçüde iyileştirir (Chand ve Fahim, 2008).

Alkali işlem sırasında, lifler birbirlerinden ayrılır ve reçine ile ıslatılabilecek etkili yüzey alanı artar. Bu işlem ayrıca liflerin birim hücre yapısını, yönlenme düzenini ve kristalinite seviyesini değiştirerek liflerin fiziksel özelliklerinde dönüşümlere yol açar. Bu sayede, doğal liflerin daha yüksek performanslı bir yapı malzemesi olarak kullanılma potansiyeli artırılmış olur (Jawaid ve diğ., 2018).

Pek çok araştırmacı, doğal liflere farklı konsantrasyon ve sürelerde uygulanan alkali işlemin, bu liflerin mekanik özelliklerini iyileştirdiğini bildirmiştir. Ancak, bu işlemler sonrasında ortaya çıkan kimyasal atıkların yanlış bertaraf edilmesi çevre için önemli derecede tehditler oluşturabilir. Bu sorunun önüne geçmek için, basit, ekonomik ve çevre dostu bir alternatif olarak sodyum bikarbonat (NaHCO_3) kullanılabilir. NaHCO_3 ile gerçekleştirilen alkali işlem, işlenmiş liflerin ve bunlardan elde edilen kompozit malzemelerin gerilme, eğilme gibi mekanik özelliklerinde önemli iyileştirmeler sağlamaktadır. Sulu NaHCO_3 çözeltisi, karbonik asit ve hidroksit iyonlarının oluşumuyla hafif bir alkali özellik kazanır. Bu nedenle, selüloz liflerindeki hidroksil grupları ile Na^+ iyonları arasındaki etkileşim, geleneksel alkali işlemler sırasında meydana gelen kimyasal tepkimelere oldukça benzerlik gösterir. Bu özellik, NaHCO_3 'ü çevreye duyarlı bir alkali işlem seçeneği haline getirirken, liflerin performansında da belirgin iyileşmeler sağlamaktadır (Santos ve diğ., 2018).

Sodyum bikarbonatın (NaHCO_3) sulu çözeltisi, karbonik asit (H_2CO_3) ve hidroksit (OH^-) iyonlarının oluşumuyla hafif alkali bir özellik sunar (Şekil 3.5) (Fiore ve diğ., 2016).



Şekil 3.5. Sodyum bikarbonat sulu çözeltisi (Fiore ve diğ., 2016)

Selüloz liflerinde bulunan hidroksil (OH) gruplarının büyük çoğunluğunun alkollü hidroksillere (zayıf asitler) karşılık geldiği dikkate alındığında, bu grupların sodyum

iyonları ile etkileşiminin, Şekil 3.5'te gösterilen geleneksel bir meriserizasyon işlemi sırasında meydana gelen etkileşimlere benzer olduğu söylenebilir (Fiore ve diğ., 2016).

3.4.3. Asitle Muamele

Atık biyokütleden yüksek verimle şeker üretimi, asitle hidroliz yöntemi kullanılarak hedeflenmektedir. Bu süreçte sülfürik asit (H_2SO_4) (Parajo ve diğ., 1998), hidroklorik asit (HCl), perasetik asit, nitrik asit ve fosforik asit gibi çeşitli asitler ön işlem aşamasında tercih edilmektedir. Genellikle H_2SO_4 ve HCl öne çıkan asitlerdir. Bu kimyasallar, selülozun hidrolizinde etkili olmalarına rağmen, toksik, koroziv ve tehlikeli özellikleri nedeniyle, korozyona dayanıklı reaktörlerin kullanılmasını zorunlu kılarak yöntemi dezavantajlı hale getirmektedir.

Bu yöntemde iki farklı uygulama seçeneği bulunmaktadır. Yüksek sıcaklıkta seyreltik asit uygulandığında, hemiselüloz suda çözünerek şekerlere hidrolize olur. Ancak selüloz ve lignin büyük oranda değişmeden kalır (Saha, 2003; Usal, 2014). Yüksek sıcaklık ve kısa tepkime süreleri, glikoz verimini maksimum düzeye çıkarır; ancak, teorik glikoz veriminin %50 ila %60'ı arasında kalmaktadır. Şeker bozunmasını en aza indirmek için iki aşamalı bir hidroliz süreci geliştirilmiştir.

Selülozun kristal bölgelerindeki yoğun hidrojen bağları, asitlerle tepkimeyi amorf bölgeler ve hemiselüloza kıyasla daha zor hale getirmektedir. Selülozun asitle parçalanması (hidrolizi), genellikle iki aşamalı bir süreçte gerçekleşir. İlk aşamada, asitler kolayca ulaşabildikleri amorf bölgeleri hidrolize ederek ortamdan uzaklaştırır. Bu aşamada oluşan selüloz, hidroselüloz olarak adlandırılır ve ortamda kalan selülozun kristallik derecesi artar. İkinci aşamada, derişik asitlerin kullanımı ve tepkime süresinin uzatılmasıyla birlikte selüloz, monomerik yapı taşı olan glikoza dönüşür (Ceylan Z., 2019).

3.4.4. Polimer Modifikasyonu

Son yıllarda, selüloz ve türevlerini temel alan polimer modifikasyonunda önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Bu süreçlerde genellikle, selülozun reaktif bölgeleri kullanılarak sentetik polimerler ile çeşitli özellikler kazandırılmaktadır. Öne çıkan modifikasyon teknikleri şu şekilde sıralanabilir:

Aşı Polimerizasyon Teknikleri: Sentetik polimerlerin selüloza aşılama (graft) yöntemiyle bağlanması hem geleneksel hem de modern tekniklerle gerçekleştirilebilmektedir. Gelişmiş polimer sentez yöntemleri, aşılama süreci üzerinde daha fazla kontrol sağlamak ve fonksiyonel, fiziksel ve kimyasal özellikleri geliştirilmiş selüloz ürünleri üretmektedir.

Oksidatif Reaksiyonlarla Modifikasyon: Oksidatif modifikasyon, polimerlerin kimyasal yapısını değiştirmek veya işlevsellik kazandırmak için kullanılan bir yöntemdir. Bu süreçte oksitleyici maddeler (örneğin, sodyum metaperiyodat veya diğer güçlü oksitleyiciler) kullanılarak polimer zincirindeki belirli gruplar oksitlenir. Bu işlem, polimere yeni reaktif bölgeler (örneğin, aldehit veya karboksil grupları) kazandırır.

Nanokompozit Kaplamalar: Selüloz nanolifler (CNFs) ve polivinil alkol (PVA) gibi polimerler ile yapılan kaplamalar, kâğıt gibi selüloz bazlı malzemelerin lipofobik, hidrofobik, hidrofilik ve mekanik dayanıklılık gibi özelliklerini iyileştirebilir. Nanoliflerin içeriğinin artırılmasıyla, kaplama özellikleri optimize edilerek yağ direnci, su temas açısı ve çekme dayanımı gibi parametrelerde önemli gelişmeler sağlanabilir (Samny ve diğ. 2010; Huang ve diğ. 2022; Margutti ve diğ. 2002; Roy ve diğ., 2009; Nada ve diğ., 2006).

3.5. Fiziksel Testler

3.5.1. Drenaj Özelliği

Kâğıt hamuru hazırlama prosesinde oldukça önemli bir parametre olan drenaj özelliği kâğıt hamurunun suyu ne kadar hızlı ve etkili bir şekilde bıraktığını ifade eder. Bu özellik ile kâğıt üretiminde hamurun sıvı fazdan katı faza geçişinin ne kadar verimli olduğu tespit edilir. Drenajın iyi olması, kâğıt üretim sürecinin hızını ve enerji verimliliğini doğrudan etkiler. Drenaj özelliğini etkileyen faktörler aşağıdaki şekilde sıralanabilir;

Hamur Tipi ve Lif Yapısı: Uzun ve kalın lifler (örneğin, yumuşak ağaç selülozları) lifler arasındaki boşlukların daha büyük olması sebebiyle daha yüksek drenaj hızı sağlar. Kısa ve ince lifler (örneğin, sert ağaç selülozları), daha sıkı bir ağ yapısı oluşturduğundan drenajı yavaşlatır.

Liflerin İşlenme Derecesi: Dövme işlemi liflerin yüzey alanını artırarak suyun tutulma kapasitesini artırarak drenajı yavaşlatır. Çok dövülmüş lifler, daha sıkı bir ağ yapısı oluşturur ve suyun serbest bırakılmasını zorlaştırır.

Kimyasal Maddeler: Katyonik Polielektrolitler: Liflerin yüzey yükünü nötralize ederek suyun daha hızlı akmasını sağlar böylece drenajı hızlandırabilir. Dolgu Maddeleri ve İnce Fraksiyonlar: Bu maddeler lifler arasındaki boşlukları doldurarak suyun akışını engeller dolayısıyla drenajı yavaşlatır

Hamurun kesafeti: Daha düşük yoğunluklu hamurlar, drenaj için daha uygundur. Yoğunluk arttıkça, lifler arasındaki boşluklar azalır ve suyun hareketi zorlaşır.

Yüzey Kimyası ve Sürtünme: Liflerin yüzeyi daha hidrofobik hale getirilirse (örneğin, kimyasal modifikasyonlarla), drenaj hızı artar.

Drenaj özelliği genellikle laboratuvar ortamında aşağıdaki yöntemlerle ölçülür:

Schopper-Riegler Testi (SR °): Kâğıt hamurunun drenaj kapasitesini ölçmek için kullanılan standart bir testtir. Yüksek SR° değeri, düşük drenaj hızını ifade eder.

Standart Kanada Serbestlik derecesi (CSF): Hamurun drenaj kapasitesini ölçen bir başka yöntemdir. Düşük CSF (ml) değeri düşük drenaj hızını ifade eder.

3.5.2. Liflerin morfolojik analizi

Ağaç gövdesini oluşturan liflerin boyutları homojen değildir. Mikroskop yardımıyla yapılan ölçümlerle lif boyu, lif genişliği, kâğıt hamuru içinde bağ yapamayacak kadar kısa uzunluğa sahip selüloz lifleri (kırıntı lif) bileşeni, fibrillenme alanı ve lif başına düşen fibrillenme çevre değerleri tespit edilmiştir. Bu değerler, hammaddenin selüloz olarak değerlendirilme potansiyeli hakkında önemli bilgiler sunmaktadır. Bu nedenle, belirli bir yöntemle örnekler alınarak ölçümler gerçekleştirilmiştir.

3.5.3. Su Emme Kapasitesi

Kâğıdın suyu emme yeteneği, birim alan başına düşen su miktarı (g/m²) cinsinden ifade edilir. Kâğıdın sıvılara karşı direncini değerlendirmek, su bazlı mürekkeplerle yazdırma

veya baskı gibi uygulamalar için uygunluğunun tespiti amacıyla kullanılır. Su emme kapasitesi lif yapısı, liflerin boyutlandırılması, kaplamalar, kimyasal işlemler, gözeneklilik, pürüzlülük ve kâğıdın gramajı gibi çeşitli faktörlerden etkilenir. Lif yoğunluğu ve gözenekliliği suyun kâğıda emilmesini etkiler. Daha serbest haldeki lifler daha yüksek emme kapasitesine sahiptirler. Kâğıtların hidrofilik ya da hidrofobik olarak boyutlandırılması ile emme kapasitesi değiştirilebilir. Daha fazla gözeneğe sahip kâğıtların su emme hızı artarken kâğıdın gramajı da içerdiği lif miktarının değişmesi sebebiyle su emme kapasitesini değiştiren önemli bir parametredir (Macedo ve diğ., 2020)

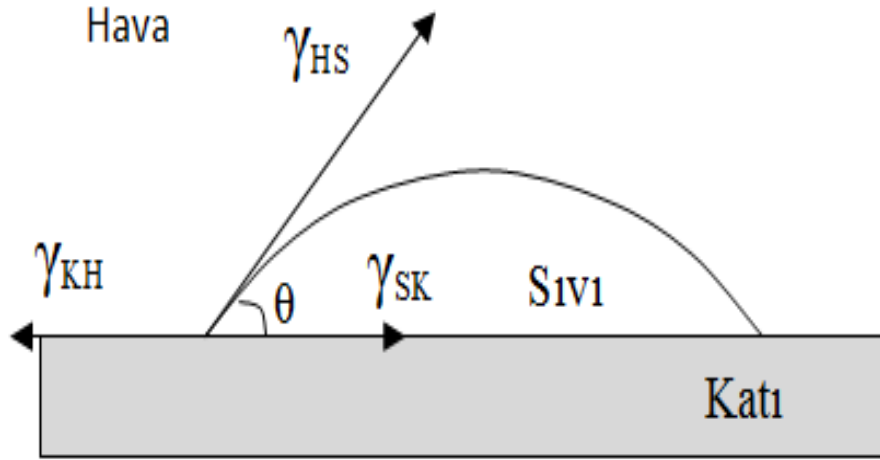
3.5.4. Cobb₃₀

Kâğıt ve karton malzemelerin su emme kapasitesini ölçmek için kullanılan yaygın bir test yöntemidir. Özellikle baskı ve ambalaj su emiciliğini değerlendirmek için tercih edilir. Test sonucunda elde edilen değerler, mürekkep tutunması ve yapışma özellikleri açısından da önemli bilgiler sağlar. Farklı kaplama ve yüzey işlemlerinin malzemenin suya karşı direncini nasıl etkilediği bu yöntemle analiz edilebilir. Cobb testi, kâğıt veya karton gibi emici malzemelerin birim alanı (1 m²) belirtilen bir sürede (30 saniye) gram olarak ne kadar su absorbe edebileceğini ölçer. Sonuç, gram/metrekare (g/m²) biriminde ifade edilir ve yüzeyin birim alanının ne kadar su emebildiğini gösterir. Cobb Testi, kâğıt yüzeyinin yüzey emiciliği, hidrofobiklik gibi özellikleri ölçer. Test edilecek kâğıt 100 cm² test alanına sahip daire oluşturacak şekilde kesilir. Numune kuru bir ortamda (standart şartlarda, genellikle %50 bağıl nem ve 23 °C sıcaklıkta) kararlı hale getirilir. Paslanmaz çelik veya alüminyum bir platformdan oluşan test düzeneğinin üzerinde silindirik bir su haznesi bulunur. Silindirin çerçevesi, test sırasında suyun numunenin kenarlarından sızmasını önlemek için sıkıca sabitlenir. Örnek, Cobb cihazının platformuna yerleştirilir. Silindirin içine yerleştirilen kâğıdın üzerine belirli bir miktar su (genellikle 100 ml) dökülür ve kâğıt yüzeyine temas etmesi sağlanır. Su ile temas süresi, standartlarda belirtilen süreye (30 s) göre ayarlanır. Süre dolduktan sonra, numune cihazdan çıkarılıp fazla suyun absorban kâğıt veya silindir kullanılarak dikkatlice alınması sağlanır. Testten önce ve sonra numunenin ağırlığı hassas bir terazi ile ölçülerek ağırlık farkından numunenin ne kadar su emdiği hesaplanır. Sonuç, kâğıdın su emme

kapasitesini g/m² cinsinden ifade eder (EN ISO 535 Kağıt ve karton - Su emiciliğinin tayini - COBB yöntemi).

3.5.5. Temas Açısı

Temas açısı (contact angle), bir sıvı damlasının bir katı yüzeyle temas ettiği noktada sıvı, katı ve buhar fazlarının buluşma noktasında oluşan açı olarak tanımlanır. Bu açı, sıvının yüzeydeki yayılma eğilimini ve katı yüzeyin ıslanabilirlik (wetting) özelliklerini değerlendirmek için kullanılır. Bu açı, sıvının yüzey üzerinde yayılma eğilimini ve katı-sıvı arasındaki etkileşimin kuvvetini gösterir. Şekil 3.6’da katı yüzey üzerinde bir sıvının oluşturduğu temas açısı örneklenmiştir. Sıvı damlasının yayılma durumu, temas açısının büyüklüğüne bağlıdır. Küçük temas açısı, yüzeyin hidrofilik olduğunu (sıvıyı sevdiğini) gösterirken, büyük temas açısı yüzeyin hidrofobik özellik taşıdığını (sıvıyı ittiğini) ifade eder (Yılmaz, 2022; Özdemir, 2016).



Şekil 3.6. Yüzeyler arası temas açısı kuvvetleri

γ_{SK} : Yüzey gerilimi Sıvı-Katı

γ_{HS} : Yüzey gerilimi Hava-Sıvı

γ_{KH} : Yüzey gerilimi Katı-Hava

Buradan Denklem (3.1) kullanılarak θ , temas açısı bulunur (Özdemir, 2016)

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{KH} - \gamma_{SK}}{\gamma_{HS}} \quad (3.1)$$

3.5.6. Yırtılma İndisi

Yırtılma direnci, kâğıdın fiziksel dayanıklılık özelliklerinden biri olup, çekme ve patlama direnci gibi önemli mekanik parametreleri arasında yer alır. Bu özellik, kâğıt numunesinin belirli bir boyutta kesilerek test cihazına yerleştirilmesi, kısa kenarına başlangıç kesisi atılması ve belirli bir yük altında yırtığın ilerlemesi sırasında gereken kuvvetin ölçülmesiyle belirlenir. Yırtılma direnci, genellikle miliNewton (mN) birimiyle ifade edilir.

Ayrıca, kâğıdın yırtılma direnci değerinin gramajına bölünmesiyle yırtılma indisi hesaplanır. Bu değer, kâğıdın gramajdan bağımsız olarak yırtılma dayanıklılığını ifade eder ve birimi $\text{mN} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ şeklindedir.

Yırtılma direncinin ölçümünde en yaygın kullanılan cihazlar, Elmendorf tipi yırtılma test cihazlarıdır. Bu cihazlar, kâğıdın yırtılma sırasında gösterdiği direnci hassas bir şekilde ölçmek için tasarlanmıştır. Kâğıt endüstrisinde, yırtılma direnci testi, ürünün dayanıklılık ve kalite kontrol süreçlerinde kritik bir rol oynar.

3.6. Karakterizasyon Testleri

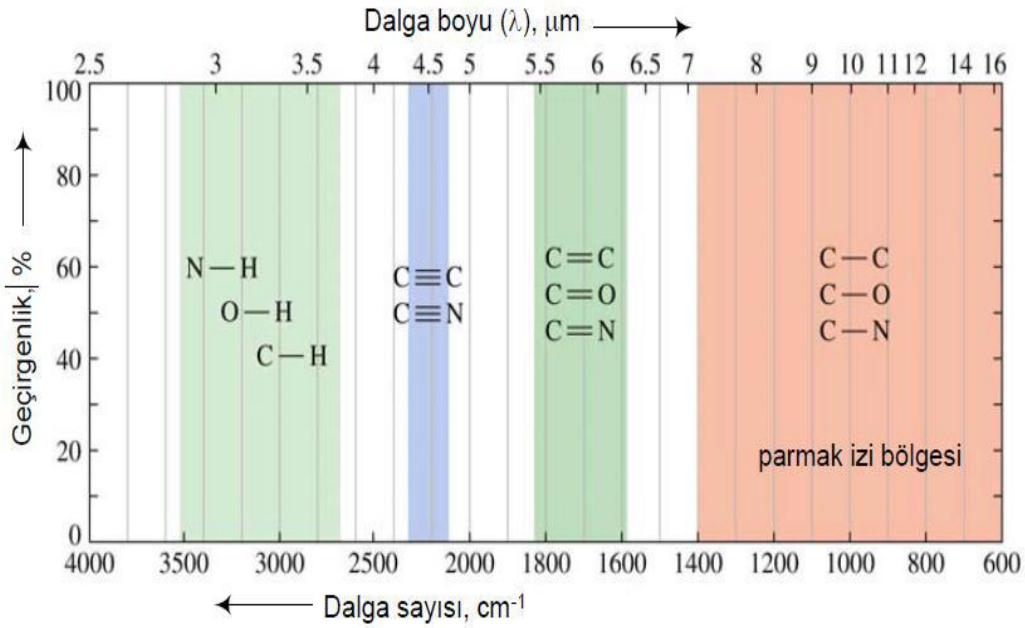
3.6.1. Çekme İndisi

Çekme direnci, bir kâğıt numunesinin kopmadan önce dayanabileceği maksimum çekme kuvvetidir. Bu özellik, kâğıdın mekanik dayanımını ölçmede kullanılan kritik bir parametredir ve genellikle kâğıdın üretim sürecinde kullanılan liflerin cinsi, kalitesi, düzeni ve yüzey işlemleri gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Kâğıt numunesi, standartlara uygun şekilde belirli bir genişlikte ve uzunlukta kesilir. Numune, çekme test cihazının çeneleri arasına sıkıca yerleştirilir. Cihaz, numuneyi sabit bir hızda çekerek kopma noktasına kadar gererken kaydedilen maksimum kuvvet, kâğıdın çekme direncini ifade eder. Çekme dayanım değerinin gramajla normalize edilmiş hali ise Nm/g biriminde ifade edilir ve çekme indisi olarak adlandırılır.

3.6.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)

Malzemenin yapısında bulunan fonksiyonel grupları belirlemek için en etkili spektroskopi yöntemlerinden biri, Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FTIR)

analiz tekniğidir. Bu yöntem, moleküllerdeki titreşim enerjilerinden faydalanarak, atomlar veya atom gruplarının varlığından kaynaklanan salınım hareketlerini analiz eder. Malzemenin FTIR spektrumu, saf malzemenin FTIR spektrumu ile karşılaştırılarak, bileşenlerin kimyasal yapısının tanımlanması sağlanır. Bir molekülün infrared ışınlarını soğurabilmesi için dipol momentinde bir değişiklik meydana gelmesi şarttır. Eğer infrared ışınının frekansı, molekülün titreşim frekansıyla eşleşirse, bu ışın moleküldeki fonksiyonel grup tarafından soğurulur. Şekil 3.7’de gösterildiği gibi FTIR spektrumunda, 3600-1500 cm^{-1} aralığı genellikle fonksiyonel grup bölgesi olarak adlandırılır ve moleküldeki belirli fonksiyonel grupları tanımlamak için kullanılır. 1500-600 cm^{-1} aralığı ise moleküle özgü yapısal detayları yansıtan ve parmak izi bölgesi olarak bilinen bant aralığıdır. Bu bölge, molekülün benzersiz özelliklerini ortaya koyar (Özdemir, 2016).



Şekil 3.7. FTIR spektrumunun bölümleri (Özdemir, 2016)

3.6.3. X-Işınları Kırınımı Spektrometresi (XRD)

XRD, kristal yapıya sahip bir malzemenin atomik düzlemlerinden gelen X-ışını kırınımını analiz ederek malzemenin yapısal özelliklerini belirlemek için kullanılan bir tekniktir. Bu yöntem, malzeme içerisindeki atomların düzenli diziliminden kaynaklanan konstrüktif girişim (constructive interference) olayını temel alır. Elde edilen kırınım desenleri, kristal yapının belirlenmesi ve faz analizi için önemli bilgiler sağlar. Özellikle malzemenin kristal sistemini, kafes parametrelerini ve tane boyutunu belirlemede yaygın

olarak kullanılır. XRD, polikristalin ve amorf yapıların ayırt edilmesine de olanak tanır. XRD'nin çalışma prensibi, Bragg Kanunu üzerine kuruludur (Denklem 3.2). Bu kanun, X-ışınlarının kristal düzlemlerden yansıyarak kırınım oluşturması için gereken koşulu açıklar:

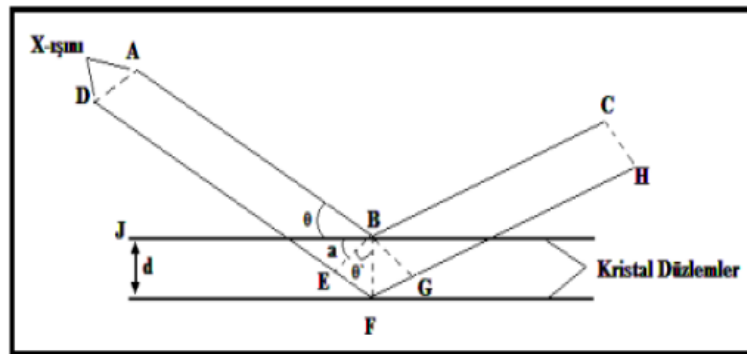
$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.2)$$

Burada:

- n : Kırınım derecesi (genellikle 1),
- λ : X-ışınının dalga boyu,
- d : Kristal düzlemler arasındaki mesafe (interplanar spacing),
- θ : Kırınım açısıdır.

Bragg Kanunu, kristal yapının atomik düzlemleri arasındaki mesafenin X-ışını kırınım açısı ile nasıl ilişkili olduğunu gösterir. Konstrüktif girişim yalnızca bu koşul sağlandığında gerçekleşir ve kırınım piki olarak XRD deseninde görünür.

Şekil 3.8'de kristal düzlemleri arasındaki mesafelerin, aynı dalga boyuna sahip X-ışınlarıyla nasıl açıklanabileceği gösterilmiştir. X-ışınları, kristal düzlemlerine θ açısıyla çarpılmaktadır. Bu ışınların bir kısmı yüzeydeki en üst düzlemden, bir kısmı ise daha alt düzlemlerden yansımaktadır. Yansıyan ışınlar birbirleriyle aynı fazdaysa, güçlü bir yansıma olan konstrüktif girişim meydana gelir. Alt düzlemden yansıyan ışının, üst düzlemden yansıyan ışına göre $EF + FG = n\lambda$ kadar daha uzun bir yol kat ettiği görülmektedir. B ve G noktalarına gelen ışınların yol farkı, dalga boyunun tam katlarına eşit olduğunda ($EF + FG = 2d \sin \theta$), bu ışınlar aynı fazda olur ve girişim gerçekleşir.

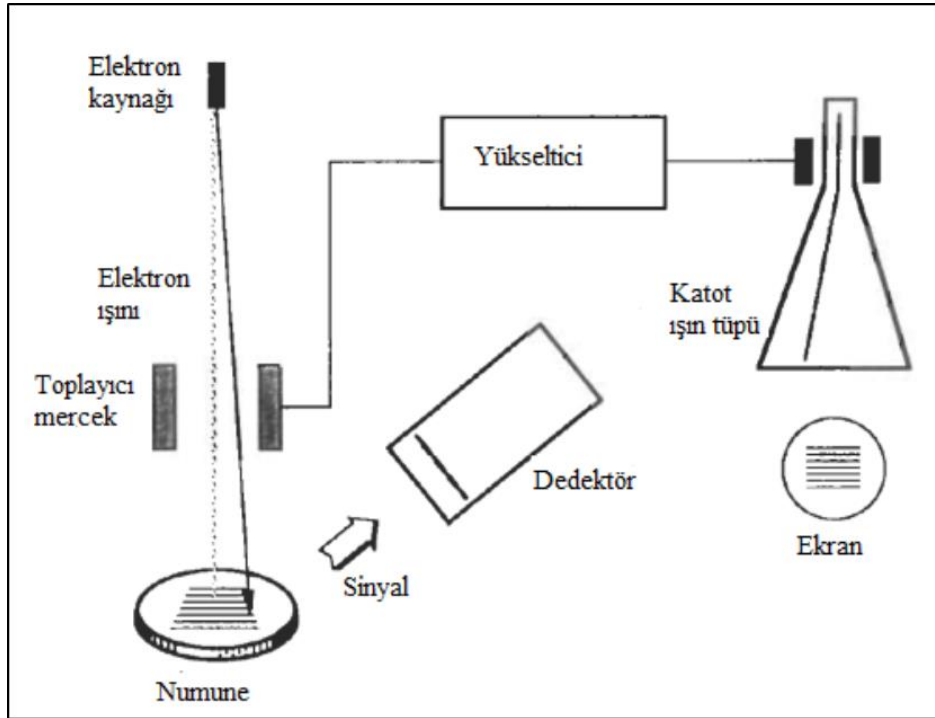


Şekil 3.8. Kristal tarafından kırılan X-ışınları (Yılmaz, 2022)

Selüloz makromoleküllerinin molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları sayesinde, tüm selüloz malzemeleri kristalin yapıda kararlı ve oldukça dayanıklıdır. Ayrıca, birincil hidrojen bağları selüloz-I'de O_2-H-O_6 , selüloz-II'de ise O_2-H-O_6 , O_2-H-O_2 ve O_6-H-O_6 olarak tanımlanır. Paralel yerleşen iki selüloz makromolekül zinciri, hidrojen bağlarıyla bağlanarak üç boyutlu bir ağ yapısı oluşturur. Bu nedenle, selülozik malzemeler ve türevleri, düz zincirli polimerlere kıyasla daha yüksek kristalinite indeksine sahiptir. Selülozun kristallik yapısı, fiziksel, mekanik ve kimyasal özellikleri üzerinde önemli bir rol oynar. Örneğin, kristallik arttıkça çekme dayanımı, boyutsal kararlılık ve yoğunluk artarken, kimyasal reaktivite ve şişme gibi özellikler azalmaktadır. Selülozun kristallik derecesi ve kristalitlerin boyutları, uzun yıllardır araştırma konusu olmuştur. Selüloz kristallliği, kristal bölgelerin toplam selüloz içeriğine oranı olarak tanımlanır ve bu değer, farklı yapısal özellikleri temel alan çeşitli yöntemlerle ölçülebilir (Terinte ve ark., 2011; (Bian ve ark., 2021; Teke, 2022).

3.6.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), elektron ışınlarının numune yüzeyini tarayarak yüksek çözünürlükte yüzey görüntüleri elde eden bir elektron mikroskobu türüdür.



Şekil 3.9. SEM cihazının şematik gösterimi (Çoban, 2017; Uğurdan, 2022)

SEM, numune yüzeyindeki mikro düzeydeki girintiler, çıkıntılar ve gözeneklerin detaylı bir şekilde taranıp görüntülenmesine olanak tanır. Yüksek hızda hareket eden elektronların, numune yüzeyi üzerine odaklanması ve yüzeyde tarama yapması sırasında, elektron demeti ile numunenin atomları arasında çeşitli etkileşimler gerçekleşir. Bu etkileşimlerden kaynaklanan sinyaller, cihazın dedektörleri tarafından algılanır, sinyal güçlendiricisinden geçirilir ve sonuç olarak ekrana aktarılır. Analiz sonucunda elde edilen görüntülerin kalitesinin yüksek olması için numunenin elektrik iletkenliğine sahip olması gereklidir. Eğer numune elektriği iletmiyorsa, analiz öncesinde yüzeyine iletken bir malzeme (örneğin, altın veya paladyum) kaplanmalıdır. Daha sonra kaplanmış yüzey üzerinde test gerçekleştirilir. Şekil 3.9'da SEM cihazının şematik bir gösterimi bulunmaktadır (Özdemir, 2016; Çoban, 2017, Gökçek, 2023)

3.7. Literatür Özeti

Bu doktora tez çalışmasında bitkisel selüloz türlerine plazma uygulaması ve farklı kimyasal işlemler önce tek tek sonrasında da arka arkaya uygulanarak kâğıt örnekleri üretilmiştir. Daha sonra üretilen el kâğıtlarına karakterizasyon ve performans testleri uygulanmıştır. Örneklerle yapılan yüzey işleme çalışmalarının temizlik kâğıdının önemli bir performans özelliği olan emicilik özelliğine etkileri incelenmiştir. Bu nedenle literatürde selüloz yüzeyine yapılan işlemlerin incelendiği çalışmalar bu bölümde incelenmiş ve aşağıda özet olarak sunulmuştur.

Wielen ve ark. yaptığı bir çalışmada atmosferik bir soğuk plazmanın dielektrik bariyer deşarjı ile işlenmiş selülozik liflerin yüzey kimyası ile yakın zamanda keşfedilen ıslak dayanıklılık ve ıslak sertlik iyileştirmeleri arasındaki ilişkiyi değerlendirmişlerdir. Selülozik liflerin Elektron Spektroskopisi ile Kimyasal Analiz (ESCA) karakterizasyonu ile işlenen lif yüzeylerinin seçici oksidasyona, bozunmaya uğradığı ve ekstraktifler ile diğer kirleticilerin uzaklaştırılmasının sağlandığını görmüşlerdir. Liflerin su içindeki ıslanabilirliği düşük dielektrik bariyer deşarjı uygulaması (1.0 kW mK² dk) ile artarken, artan işlem şiddetiyle (5.0 kW mK² dk) azalmıştır. Bu durum, dinamik temas açısı analizi ile belirlenen yüzey enerjisinin polar ve dağılım bileşenlerindeki değişimlerle ilişkilendirilmiştir. ESCA, ıslanabilirlik ve ıslak dayanıklılık özelliklerinin analiziyle birleştirildiğinde, artan işlem seviyelerinde yüzey enerjisindeki azalmaların oksidatif tepkimeler nedeniyle meydana geldiğini raporlanmıştır. Yüzey enerjisindeki azalma ile

artan dielektrik bariyer deşarjı işlem seviyelerinde ıslak çekme dayanıklılığı ve ıslak sertleşmedeki artışlar, kovalent çapraz bağlanma mekanizmasıyla tutarlıdır. Islak sertleşmedeki artışlar, düşük işlem şiddetlerinde gözlenmemektedir. Bu muhtemelen oksidasyon etkileri ve kirleticiler ile ekstraktiflerin uzaklaştırılması için yüzeyin temizlenmesiyle ilişkilidir; bu durumun düşük basınçlı plazmaların kullanıldığı önceki çalışmalarla uyumlu olduğu bildirilmiştir. Beyazlatılmış kraft hamurlarının soğuk plazma ile işlenmesinin yüzey kimyasında yalnızca küçük değişimlere yol açtığını, ancak bu değişimlerin fiziksel özelliklerde önemli ve faydalı değişimler sağladığını belirtmişlerdir (Vander Wielen ve diğ. 2006).

Tan ve ark. yaptıkları çalışmada, tarım ve bahçecilikte su tutma materyali olarak potansiyel kullanıma uygun bir yeşil su emici malzeme tasarlanmıştır. Bu eko-dostu su emici jel, mısır sapı özünden (CSP) elde edilen parankima selülozunun, tartarik asit (TA) ile N, N-dimetilasetamid (DMAc)/ Lityum klorür (LiCl) sistemi içinde modifikasyonu yöntemi ile elde edilmiştir. DMAc/LiCl Sistemi selülozun çözünmesinde çok etkilidir çünkü Li^+ iyonları güçlü bir şekilde karbonil gruplarıyla bağlanırken, Cl^- iyonları hidroksil gruplarıyla etkileşim kurarak selüloz zincirleri arasındaki bağları kırar. Böylece selüloz çözülür ve çeşitli türevlerin hazırlanmasına olanak tanır. Jelin suya olan eğilimi, TA'nın hem aşılavıcı ajan hem de çapraz bağlayıcı olarak esterifikasyon yoluyla etkili olmasıyla sağlanmıştır. Şişme derecesinin, TA miktarı, tepkime sıcaklığı ve süresinden güçlü bir şekilde etkilendiği, TA-esterifikasyon ürününün yaklaşık 417 g H_2O /g kuru jel emme kapasitesine ulaştığı belirlenmiştir. Biyobazlı emici maddenin üç boyutlu makro-gözenekli yapılarının, suyun jel içine hızlı bir şekilde nüfuz etmesine ve yayılmasına olanak sağladığı tespit edilmiştir. Saf su içinde emilim davranışı üzerine yapılan çalışmalar, başlangıçtaki su alımının Fick-dışı bir mekanizmayı takip ettiğini, şişme kinetiğinin Schott ikinci dereceden denklemle belirlendiğini ve şişmenin sonraki kısmının polimer zincirlerinin gevşemesine bağlı olduğunu göstermiştir. FTIR ve X-ışını kırınım analizleriyle, TA moleküllerinin ester bağları oluşturarak selüloz zincirlerine başarılı bir şekilde modifiye edildiği ve kristal yapının selüloz I'den selüloz II'ye dönüştüğü doğrulanmıştır. SEM analizleri, süper su emicilerin (super water absorbent - SWA), su moleküllerinin biyopolimerik matrise nüfuz etmesini ve taşınmasını kolaylaştıran, daha kaba yüzeyli yüksek derecede gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir.

SWA'ların kristalliliğindeki azalma ve gevşek yapısının, ısı kararlılıkta bir düşüşe neden olduğu belirlenmiştir (Tan ve diğ. 2021).

Alila ve diğ.'nin yaptığı çalışmada farklı amino türevlerinin yüzey aşılama işlemi, yumuşak koşullar altında 1,1'-karbonilimidazol (CDI) bir aktivatör ajan olarak kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Heterojen koşullarda CDI ile selüloz liflerinin yüzey aktivasyonu, karbamat bağı aracılığıyla alifatik aminlerin aşılmasını kolaylaştıran bir imidazol ester türevi oluşturmuştur. Yoğunlaşma tepkimesinin gerçekleştiği FTIR, Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi ve X-Ray fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ile doğrulanmıştır. Çift fonksiyonlu veya üçlü fonksiyonlu aminler kullanılarak farklı modifikasyon dizilerinin başarıyla gerçekleştirilebildiği gösterilmiştir. CDI ile aktive edilmiş selüloz alt tabakasında tepkimenin, tek bir amin grubunun yoğunlaşması yoluyla ilerlediği ve ikinci uç amin fonksiyonunun sonraki tepkimeler için uygun durumda kaldığı belirlenmiştir. Bu ikinci amin grubu, tekrar CDI ile aktive edilerek karboksamit imidazol oluşturabilir ve alifatik amin veya diamin ile yoğunlaşma tepkimesine girebilir. Bu strateji, hedef yüzey fonksiyonelleştirmesi için geniş bir esneklik sağlamış ve selüloz alt tabakasında moleküler mimarinin elde edilmesi için yeni bir yol açmıştır (Alila ve diğ., 2009).

Abdelmouleh ve ark. selülozik liflerin yüzey modifikasyonu, etanol/su ortamında organofonksiyonel silan bağlayıcı ajanları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Önceden hidrolize edilmiş silanların selülozik alt tabakaya adsorpsiyonunun dengeye ulaşmasının ardından bir ısı işlemi (pişirme) uygulanmıştır. Modifiye edilmiş lifler, difüzyon yansımali kızılötesi spektroskopisi ve temas açısı ölçümleriyle karakterize edilmiştir. Selüloz yüzeyinde Si–O–Selüloz ve Si–O–Si bağlarının varlığı, selülozik liflerin yüzey modifikasyonu için organofonksiyonel silan bağlayıcı ajanlarının kullanılmasını ve ardından 120°C'de ısı işlemi uygulanarak kimyasal bağların varlığını doğrulamıştır. Çalışmada kullanılan hidroliz öncesi (prehidrolize) silanların adsorpsiyonunun, selüloz hidroksil gruplarıyla hidrojen bağları ve silanol gruplarının kendi kendine yoğunlaşmasıyla gerçekleştiği bulunmuştur. Modifikasyondan sonra yüzey özelliklerindeki değişim, temas açısı ölçümleri ve ters gaz kromatografisi analiziyle tespit edilmiştir. Silan fonksiyonel gruplarının, uygun monomerlerin zincir büyümesine

katılarak lifler ile sonrasında oluşan polimer matrisi arasında kovalent bağ ile bir süreklilik sağlayabileceği gösterilmiştir (Abdelmouleh ve diğ. 2004).

Hassan ve Khan Akrilamid (AM) ile selüloz üzerine foto-aşılama performansını ve aşılansın selülozun mekanik davranışını incelemek amacıyla, Whatman 41 filtre kâğıdı, yerinde teknik kullanılarak metanolde %30 AM ile UV ışını altında aşılansın. Aşılama miktarı (Gf) ve çekme özellikleri, örneğin çekme dayanımı (TS) ve kopma uzaması (Eb), incelenmiştir. Çekme özelliklerini iyileştirmek için selüloz, farklı ışınlama yoğunluklarında UV ve gama ışınları altında ön işlem görmüş ve %30 AM ile yerinde UV ışını altında aşılansın. Selüloz ayrıca, UV ve gama ışınlarıyla farklı yoğunluklarda birlikte %5 NaOH alkali çözeltisi ile ön işleminden geçirilmiş ve UV ışını altında AM ile aşılansın. Uygulamalar arasında, alkali + UV ışını ile işlem gören ve %30 AM aşılansın örneğin en iyi mekanik performansı gösterdiği belirlenmiştir (TS = %200, Eb = %250). Tüm örnekler, ilk 30 dakika içinde maksimum su alımına ulaşmış ve sonrasında işlem görmüş örneklerde emilim hızı azalmıştır. Buna karşın, işlem görmemiş örnekler suda çok yavaş bir şekilde su emmeye devam etmiştir. Beklendiği üzere, işlem görmemiş örnek, aşılansın örneklere kıyasla en yüksek su miktarını (%56) emmiştir. Aşılansın örneklerdeki su alımının daha düşük (%32–42) olmasının sebebi, polimerin aşılansın ile selülozdaki boşlukların doldurulması olarak yorumlanmıştır (Hassan ve Khan, 2009).

Takács ve diğ. yaptıkları çalışmada modifiye yüzey özelliklerine sahip pamuk-selüloz örnekleri, N-vinilpirolidon (NVP) monomeri kullanılarak eşzamanlı ve ön ışınlama aşılansın yöntemleriyle hazırlanmıştır. Eşzamanlı aşılama deneylerinde homopolimer oluşumunu önlemek için Mohr tuzu kullanılmıştır. Optimum koşullar altında, ön ışınlama yöntemiyle birkaç yüzde oranında aşılama elde edilirken, eşzamanlı aşılama durumunda verimler daha yüksek olmuştur. Eşzamanlı yöntemle daha yüksek dozlarda çalışıldığında, örneklerin kalın bir tabakayla kaplandığı, ön ışınlama yönteminde ise örneklerin parçalandığı gözlemlenmiştir. Aşılansın pamuğun şişmesi ile karşılaştırıldığında, şişmede yaklaşık %200'lük bir artış gözlemlenmiştir (aşılansın örnek için %130 şişme ölçülürken, %30 NVP ile aşılansın örnek için bu değer %330'a ulaştığı gözlenmiştir) (Takács ve diğ. 2007).

Chiulan ve diğ. tarafından yapılan bir çalışmada, yüksek basınçlı mikrofluidizasyon yoluyla elde edilen selüloz nanolifler (CNF), etilen glikol metil eter akrilat (EGA)

aşılmasını kolaylaştırmak amacıyla 2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil (TEMPO) ile oksitlenmiştir (TOCNF). FTIR ve XPS analizleri, TOCNF uygulanmış yüzeye EGA oligomerlerinin, orijinal CNF'ye kıyasla daha verimli bir şekilde aşılandığını ortaya koymuştur. Sonuç olarak, TOCNF liflerinin EGA oligomerleri ile tutarlı bir şekilde kaplandığı, hidrofobikliğin arttığı ve gözenekliliğin azaldığı gözlemlenmiştir. Ancak, TOCNF-EGA'nın şişme oranı, EGA ile aşılanmış orijinal CNF'nin şişme oranına benzer ve TOCNF'den daha yüksek bulunmuştur. Bunun nedeni, oksitlenmiş selüloza daha fazla miktarda EGA aşılama ve daha gevşek yapı nedeniyle lifler arasındaki temasın azalması ve su emiliminin artmasıdır. Tüm bu sonuçlardan, iyi bir sitouyumluluğun sıkıştırma dayanımı ile birleşerek TOCNF-EGA'nın rejeneratif tıpta uygulamalar için uygun olduğu yorumu yapılmıştır (Chiulan ve diğ., 2021).

Benke ve diğ.'lerinin yaptığı bir çalışmada Akrilamid (AAm), hidroksipropil akrilat, hidroksipropil metakrilat ve 2-etilheksil metakrilat vinil monomerleri, selüloz ve erişilebilirliği artırılmış selüloz (hafif karboksimetillendirilmiş selüloz (CMC)) üzerine ön ışınlama aşılama tekniği ile aşılanmıştır. Doz, monomer yapısı, çapraz bağlayıcı ajan ve CMC'nin aşılama verimi üzerindeki etkisi incelenmiş ve aşılama için enuygun koşullar belirlenmiştir. Uygulanan ön ışınlama ve aşılama yöntemiyle, 20 kGy'ye kadar olan dozlarda hem selüloz hem de CMC üzerinde, örneklerde önemli bir bozulma olmadan %50 ile %180 arasında aşılama verimleri elde edilmiştir. Aynı koşullar altında en yüksek aşılama verimi hidroksi propil metakrilat (HPMA) ile elde edilirken, en düşük verim 2-etilheksil metakrilat (EHMA) ile gözlemlenmiştir. Çözeltiye çapraz bağlayıcı ajan eklenmesi aşılama verimini artırmıştır; örneğin, AAm durumunda aşılama verimi %70'ten %200'e yükselmiştir. İncelenen monomerler arasında, AAm hariç, yaklaşık %70 aşılama oranına kadar örneklerin şişme oranı düzenli olarak azalmış, bu değerin üzerinde ise sabitlenmiştir. AAm'nin kumaşa aşılama, örneklerin şişme özelliklerini değiştirmemiştir. Ancak, çapraz bağlayıcı moleküllerin eklenmesi, şişmede önemli bir azalmaya yol açmıştır. Hafif karboksimetillendirilmiş selülozun yüksek erişilebilirliği ve segment hareketi, düşük aşılama derecelerinde sulu çözeltilerde ışınlama ile aşılanmış kopolimerlerin üretilmesi için avantaj sağlamıştır. Ancak, bu etkinin alkollü çözeltilerde, apolar monomerlerde veya çapraz bağlayıcı ajanların varlığında gözlemlenmediği belirtilmiştir (Benke ve diğ., 2007).

Vosmanska ve diğ. tarafından yapılan çalışmada oksitlenmiş selüloz hemostatik malzemesinin soğuk plazma ile işlenmesine odaklanılmıştır. Oksitlenmiş selüloz, inert argon plazmasında modifiye edilmiştir. Yüzey bileşimindeki değişiklikler XPS ve FTIR ile incelenmiştir. Liflerin yüzey morfolojisi SEM ile araştırılmıştır. Gravimetrik yöntemler ablasyon ve su emilimini incelemek için kullanılmıştır. İşlem görmemiş ve plazma ile işlem görmüş örneklerin antibakteriyel etkisi, *Escherichia coli* ve *Staphylococcus epidermidis* büyümesi ile değerlendirilmiştir. İşlem görmemiş ve plazma ile işlem görmüş örneklerin su, fizyolojik tuz çözeltisi ve fosfat tamponlu tuz çözeltisindeki davranışı, çözeltilerinin pH değişiklikleri ile gözlemlenmiştir. İnert argon plazması ile oksitlenmiş selülozun modifikasyonu, yüzey tabakalarının kimyasal bileşiminde ve morfolojisinde önemli değişikliklere neden olmuştur, aynı zamanda antibakteriyel özelliklerini korumuş veya iyileştirmiştir. Oksitlenmiş selülozun hemostatik işlevi için gerekli özelliklerin, inert argon plazması ile modifikasyonla iyileştirildiği sonucuna varılmıştır. Oksitlenmiş selüloz (OS) bandajlarının klinik uygulamalardaki kullanımı için kritik öneme sahiptir. İşlem görmemiş OS 16, kendi ağırlığının %500'ü kadar su emebilmiştir, buna karşın 300 saniye plazma ile işlem görmüş OS 16 yalnızca yaklaşık yarısı kadar su emmiştir. Ancak, plazma ile işlem süresi arttıkça su emme yeteneği artmıştır. OS'nin artan ıslanabilirliği, yoğun oksidasyonuna ve polar grupların artan varlığına bağlanmıştır (Vosmanska ve diğ., 2014).

Flynn ve diğ.'nin yaptığı çalışmada atmosferik basınçta hem hava hem de amonyak/azot gaz karışımında çalışan dielektrik bariyer deşarj (DBD) plazması ile selülozun yüzey özelliklerindeki değişiklikler, su temas açısı, XPS ve AFM kullanılarak analiz edilmiştir. Havada DBD ile işlenen selülozun su temas açısı, işleme maruz kaldıktan sonra önemli ölçüde azalmıştır. İşlem görmemiş selülozun temas açısı 35° ile 40° arasında değişmektedir. Havada çalışan DBD plazma ile işleme maruz bırakıldığında, bu değer önemli ölçüde azalmış, örneğin maruz kaldığı plazma dozu ile doğru orantılı bir değişim sergilemiştir. 500W gücünde ve 10 döngüyle DBD işlemine maruz kalan selülozun su temas açısı yaklaşık 33°'ye düşmüştür. Döngü sayısının 30'a ve ardından 50'ye çıkarılması, temas açısının her iki durumda da yaklaşık 22°'ye inmesine neden olmuştur. 1000W'da da benzer bir eğilim gözlenmiş, artan döngü sayısı su temas açısını daha da azaltmıştır. XPS analizi, ıslanabilirlikteki bu azalmanın temel nedeninin yüzey kimyasındaki değişiklikler olmadığını göstermiştir. AFM çalışmaları, plazma işlemi

sonucunda yüzey pürüzlülüğünde belirgin bir artış olduğunu ve daha yüksek uygulanan güç ve işlem döngüsü sayıları için artan yüzeyin ortalama pürüzlülük değerinin (R_a) yüzey profilinin kök-ortalama-kare (RMS) pürüzlülük değeri (R_q)'ye oranı (R_a/R_q) değerleri ile su temas açılarındaki değişiklikler arasında bir korelasyon olduğunu açıkça ortaya koymuştur.

Selüloz, hacimce %10 NH_3 /%90 N_2 gaz karışımında plazma ile işlendiğinde, XPS analiziyle gösterildiği üzere yüzeyde azot grupları ile işlevselleştirme meydana gelmiştir. Özellikle, hem amin ($-NH_2$) hem de daha az ölçüde amid ($-CONH_2$) gruplarının oluşumu gözlemlenmiştir. Bu örneklerde temas açısı sonuçları, işleme sonrası yüzeyin bir derece gevşemesiyle tutarlı olarak, ilk ıslanabilirlikte bir azalma ardından hafif artışla sonuçlanmıştır. İlgili AFM verileri, hafif yüzey pürüzlülüğündeki artışın hidrofilitikteki değişikliğe katkıda bulunduğunu, ancak havada işleme durumunun aksine bu değişikliğin tek etken olmadığını göstermiştir. Bu durumda, yüzey kimyasındaki modifikasyon, bu koşullar altında işlenmiş selüloz üzerinde en büyük etkiye sahiptir (Flynn ve diğ. 2013).

Razic ve diğ.'nin yayınladıkları bir makalede, kimyasal-fiziksel olarak aktive edilmiş selüloz kumaş yüzeylerinde birikim sürecini iyileştirmek için düşük basınçlı plazma işleminin etkinliğini açıklanmaktadır. Selüloz alt tabakalarının yüzeyi, sürekli işlem sürecinde pamuk kumaş yüzeyine akrilik asit (AAc) uygulanarak plazma polimerizasyon sürecinde O_2 plazma ile ön işlem görmüştür (O_2/AAc). AAc monomer olarak Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme (PE-CVD) işlemiyle kumaş yüzeyine uygulanmıştır. Selüloz liflerinin modifikasyonları, yüzey etkileri açısından SEM ile incelenirken, plazma işleminin kimyasal etkileri XPS kullanılarak araştırılmıştır. Sonuçlar, AAc ile işlemde sonra pamuk liflerinin yüzeyinin daha temiz ve düzgün olduğunu, lif ekseninde boyunda mikro-liflerin görüldüğünü göstermiştir; bu, O_2/AAc ile işlenmiş örneklerin hidrofilitik özellikleri ile uyumlu sonuçlar sunmaktadır. Hidrofilitik göstergesi olarak, işlenmemiş (ham) ve NaOH ile işlenmiş pamuk örneği, O_2 plazması ile ön işlem görmüş örnekler ve 10 ile 30 dakikalık işlem süreleri boyunca O_2/AAc işlemiyle işlenmiş örneklerde su damlası emilim süresi ölçülmüştür. Sonuçlar, vakum plazma ortamında akrilik asit monomeriyle işlem görmüş ham pamuk liflerinin yüzeyinin daha hidrofobik hale geldiğini, özellikle 30 dakikalık uzun işlem süresi sonrasında, göstermektedir. İşlenmiş pamuk örnekleri için sonuçlar da benzer bir eğilim göstermektedir, ancak elde edilen

sonuçların güvenilirliği biraz daha düşüktür. Bununla birlikte, hidrofilik özelliklerin sonuçlarının, test edilen pamuk liflerinin yüzeyinin daha temiz ve düzgün olduğunu gösteren SEM analizi ile ve pamuk kumaş yüzeyinde uygulanan akrilik asit polimer nano-tabakasının oluşumunu doğrulayan XPS sonuçlarıyla uyumlu olduğu sonucuna varılabilir. XPS spektrum sonuçlarına göre, oksijen plazması, test edilen pamuk kumaşların kimyasal yüzey yapısını belirgin şekilde değiştirmiş ve lif yüzeyine AAc nano-tabakasının birikimini mümkün kılmıştır (Razic ve diğ. 2017).

Morais ve diğ.'nin Yumuşaklık ve emicilik gibi temel tüketici taleplerinin ön planda olduğu premium temizlik kâğıdı ürünlerine yönelik kayda değer bir büyüme ve talep, lif özellikleri ile temizlik kâğıdı özellikleri arasındaki ilişkilerin kurulması gerekliliğini ortaya koymuştur. Bu amaçla, temsili bir lif grubu kullanılarak deneysel bir plan tasarlanmıştır. Bu grup, düşük gramajlı kâğıt yapıları (20 g/m²) üretimi ve karakterizasyonu için altı sert ağaç ve altı yumuşak ağaç lifi içermektedir. Liflerin morfolojisi ve kimyasal içeriği değerlendirilmiş ve sert ağaçların daha kısa lif uzunluğuna (0,70–0,84 mm'ye karşı 1,57–1,96 mm), daha düşük lif kaba yapısına (6,71–9,56 mg/100 m'ye karşı 16,77–19,66 mg/100 m) ve daha yüksek pentozan içeriğine (%6,3–21,1'e karşı %7,6–10,3) sahip olduğu gözlemlenmiştir. Kâğıt yapıları aynı gramajda üretilmiş olmasına rağmen, yoğunluk (3,46–8,04 cm³/g), çekme indeksi (2,00–11,45 N.m/g), yumuşaklık (65,7–86,9) ve emme kapasitesi (8,08–9,48 g/g) açısından geniş bir aralık sergilemiştir. Sonuçlar, yumuşaklığın doğrudan yapısal özelliklerden etkilendiğini ve yoğunluk arttıkça yumuşaklığın arttığını, ancak çekme dayanımı ile ters orantılı olduğunu göstermiştir. Bu nedenle, elde edilen korelasyonlar, her tür temizlik kâğıdı için en uygun lif özelliklerini tanımlamak amacıyla kullanılmıştır (Morais ve diğ. 2019).

Balaji ve diğ.'nin yaptığı bir çalışmada Sahra aloe vera kaktüs bitkisinin yapraklarından çıkarılan yeni doğal liflerin, polimer kompozitlerde takviye malzemesi olarak kullanımının incelenmesi amaçlanmıştır. Sahra Aloe Vera Kaktüs Yaprakları (SACL) liflerinin fizikokimyasal, mekanik ve ısı özellikleri, alkali işlemin etkisiyle araştırılmıştır. SACL liflerindeki α -selüloz, hemiselüloz, mum ve nem içerikleri standart test yöntemleriyle karakterize edilmiştir. SACL liflerinin mekanik özellikleri, tek lif çekme testiyle ölçülmüştür. Lif ve matris arasındaki ara yüzey dayanımı, lif çekip çıkarma testiyle belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, alkali işlem sonrası liflerin kimyasal ve

mekanik özelliklerinin iyileştiğini göstermektedir. FT-IR spektroskopi analizi, alkali işlemin liflerden belirli bir miktarda amorf malzemenin uzaklaştırıldığını doğrulamaktadır. XRD analizi sonuçları, alkali işlemin liflerin kristallik indeksini ve kristal boyutunu artırdığını göstermektedir. Liflerin ısı davranışı, TGA kullanılarak analiz edilmiştir. Alkali işlem sonrasında liflerin ısı kararlılığı ve ısı bozunma sıcaklığı artmıştır. Liflerin morfolojisi SEM ile analiz edilmiş ve alkali işlem sonrası lif yüzeylerinin daha pürüzlü hale geldiği kanıtlanmıştır (Balaji ve Nagarajan 2017).

Park ve diğ.'nin yaptığı bir çalışmada Fenil silan kullanılarak yüzey hidrofonik işlemi ve lif tarama/eritme presleme yöntemiyle, artan lyocell (ahşap hamurunun çözülmesiyle elde edilen selüloz lifinden oluşan bir rayon türü) içeriğine sahip yeni bir kompozit malzeme üretilmiştir. Kompozitin çevre dostu özelliklerini artırmak için polilaktik asit (PLA) bir matris olarak kullanılmış ve liflerin kompozit içinde yönlendirilmesi için bir tarama işlemi uygulanmıştır. Lyocell içeriği %10'dan %90'a kadar kontrol edilmiştir. Kompozitin mekanik özellikleri üzerindeki lif yönlülüğünün etkisini doğrulamak için çapraz yön (CD) ve makine yönü (MD) numuneleri hazırlanmıştır. MD numunelerinin, CD numunelerine göre daha iyi performans gösterdiği bulunmuştur. Yüzey işleminden sonra kompozitin çekme, eğilme ve darbe dayanımları sırasıyla yaklaşık %85, %155 ve %55 oranında artmıştır. Piroliz ile doğrulanan ısı direnci değerlendirmesinde, yüzey işlemiyle ortalama 10°C'den fazla bir iyileşme sağlandığı tespit edilmiştir. Su emme özelliklerinde önemli bir gelişme gözlemlenmiş; yüzey ıslanabilirliği artırılmış ve daldırma testinde mükemmel başlangıç nem emme özellikleri gösterilmiştir. Kapsamlı sonuçlara dayanarak, lyocell içeriği %50 veya daha fazla olduğunda bile kompozitin performansının tatmin edici olduğu sonucuna varılmıştır (Park ve diğ. 2019).

Macedo ve diğ.'nin yayınladıkları bir makalede soğuk plazma işleminin kapok lifleri (*Ceiba pentandra* L.) üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. FTIR spektrumları, lifin kimyasal bileşiminde değişiklik olduğunu gösteren karakteristik absorpsiyon bantlarında değişiklikler ortaya koymuştur. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FEG-SEM) ile yüzey pürüzlülüğünün arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca, su emme kapasitesinin önemli ölçüde etkilendiği, yağ emme yeteneğinin arttığı ve bir tepkime mekanizması önerildiği belirlenmiştir. Termogravimetrik analiz (TGA) ile ısı davranışta hafif değişiklikler gözlenmiş ve lif yüzeyinin plazma işlemiyle aktive edildiği gösterilmiştir.

Sonuç olarak, soğuk plazma işleminin, biyobozunur polimer kompozitlerin üretimi için lif-matris yapışmasını iyileştiren uygulanabilir bir yöntem olduğu ortaya konulmuştur (Macedo ve diğ. 2020).

Praskalo ve diğ.'nin yayınladıkları çalışmada Pamuk ve lyocell lifleri, çeşitli koşullar altında, sodyum hipoklorit, katalitik miktarda sodyum bromür ve 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksa radikali (TEMPO) ile oksitlenmiştir. TEMPO aracılı oksidasyon sonrası toplanan suya çözünmeyen fraksiyonlar, ağırlık kaybı, aldehit ve karboksil içerikleri ile emilim özellikleri açısından analiz edilmiş ve karakterize edilmiştir. Oksitlenmiş pamukta 0,321 mmol/g ve 0,795 mmol/g, oksitlenmiş lyocell'de ise 0,634 mmol/g ve 0,7 mmol/g'e kadar aldehit ve karboksil gruplarının eklendiği bulunmuştur. Ağırlık kaybının, pamuk için genellikle %12'den, lyocell için ise %27'den düşük olduğu gözlenmiştir. Oksitlenmiş pamuk ve lyocell'in, sırasıyla, orijinal liflere göre 1,55 ve 2,28 kat daha yüksek nem emme özelliği sergilediği ve su tutma değerlerinin pamuk için yaklaşık %85'e, lyocell için ise %335'e kadar çıktığı belirlenmiştir. Bununla birlikte, oksitlenmiş liflerin iyot emme değerlerinin, orijinal liflere kıyasla pamukta %35'e, lyocell'de ise %18'e kadar daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak, TEMPO oksidasyonu ile liflerin nem emme ve su tutma özelliklerinin önemli ölçüde iyileştirildiği, ancak lyocell liflerinin pamuktan daha az yapısal kararlılık sergilediği bulunmuştur. Bu durum, lyocell'in yüksek gözenekliliği ve amorf bölgelerinin genişlemesiyle ilişkilendirilmiştir (Praskalo ve diğ. 2009).

De Oliveira ve diğ.'nin yaptığı çalışmada, plazma işleminin işlem görmemiş ve işlem görmüş hindistancevizi liflerinin (UCF) emilim kapasitesi üzerindeki etkileri karşılaştırılmıştır. UCF'den oluşan dokunmamış matlar elle şekillendirilmiş, ardından kaynar su ile yıkanmış, kurutulmuş ve son olarak argon plazma jeti ile işlenmiştir. İşlem görmüş ve işlem görmemiş UCF matları üzerinde emilim kapasitesi ve temas açısı ölçümleri yapılmış, ayrıca SEM analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analizler sonucunda, plazma işleminin UCF'nin hidrofilikliğini ve yüzey pürüzlülüğünü artırdığı görülmüştür. Bu iyileştirmeler sayesinde liflerin emilim özelliklerinin geliştiği tespit edilmiştir. Çalışmada işlem görmemiş UCF'nin temas açısının 100.8°, plazma ile işlem görmüş liflerin (TCF) ise 68.5° olduğu bulunmuştur. Plazma işlemi sonrasında temas açısında belirgin bir azalma gözlenmiş ve bu durum, plazma işleminin lif yüzeyinde indüklediği

hidrofilik özelliklerle açıklanmıştır. Temas Açısı değeri 90°'nin üzerindeyken yüzeyin hidrofobik, 90°'nin altındayken hidrofilik, 0° olduğunda ise mükemmel ıslanabilirlik sunduğu rapor edilmiştir. Bu sonuçlar, plazma işleminin lif yüzeyinin hidrofilikliğini artırdığını doğrulamaktadır. Özellikle düşük yüzey enerjisi ve yüksek gözenekliliğe sahip, düzensiz yapılı liflerde temas açısını ölçmek zor olabilmektedir. UCF bu özellikleri sergilemiş ve lif yüzeyine sıvı damlacıklarının yapışmaması nedeniyle temas açısının ölçülmesi güçleşmiştir. Plazma işlemi, temas açısını 32° azaltarak sıvı ile lif arasındaki etkileşimi artırmıştır (De Oliveira ve diğ., 2017).

Duran ve diğ.'nin yaptığı bir çalışmada selüloz lifleri yalnızca periodat oksidasyonu ile veya bunu takiben borohidrit indirgeme, indirgemeli aminasyon veya klorit oksidasyonu işlemleriyle modifiye edilmiştir. Ayrıca, TEMPO oksidasyonu ve TEMPO oksidasyonu ile periodat oksidasyonu ve ardından sodyum borohidrit ile indirgeme de incelenmiştir. Bu çalışmayı modifiye edilmiş liflerden yapılan el yapımı kâğıtlarda farklı fonksiyonel grupların mekanik ve yapısal özellikler üzerindeki etkisini anlamak için yapmışlardır. Yapılan modifikasyonların liflerin çekme dayanımını farklı derecelerde artırdığı bulunmuştur; ancak yalnızca periodat oksidasyonunu takiben borohidrit indirgemesi, daha sünek lif malzemeleri sağlamıştır. Yoğunluk, su tutma kapasitesi ve mekanik performanstaki değişimler de nicel olarak değerlendirilmiş ve bunların tümünün eklenen fonksiyonel gruba bağlı olduğu gösterilmiştir. Çalışmada, modifiye edilmiş selüloz liflerinin su içinde şişme eğilimi, pH 2 ve 8,5'te su tutma değerleri (WRV) ölçülerek değerlendirilmiştir. Düşük yüklü liflerde, WRV değerlerinin referans örnekle karşılaştırıldığında önemli bir fark göstermediği bulunmuştur. Ancak, dialkol selüloz ve aminlenmiş selüloz için gözlenen hafif WRV artışın, kristalliğin azalması ve su emmeye daha yatkın olan hidroksil gruplarının varlığıyla açıklanmıştır. TEMPO ile oksitlenmiş lifler ve dikarboksilik asit selülozu, özellikle yüksek pH değerlerinde (karboksilik asit gruplarının deprotonize olduğu durumlarda) çok daha yüksek WRV göstermiştir. Karboksilik asit gruplarının varlığı, lif duvarı içindeki mobil iyonlar ve dış çözültideki iyonlar arasındaki konsantrasyon farkı nedeniyle ozmotik basıncı artırmış ve karboksilat içeriği arttıkça WRV değerlerinin de arttığı daha önce bildirilmiştir. TEMPO ve periodat oksidasyonunun birleştirildiği (Örnek 7) ve bu işlemlere borohidrit indirgemesinin eklendiği (Örnek 8) durumlarda WRV'nin arttığı gözlenmiştir. Bu artış, iki ana faktöre bağlanmıştır:

1. Artan yük miktarı, ozmotik basıncı artırarak şişmeyi desteklemiştir.
2. Kristallikteki azalma, su emilimini daha da artırmıştır.

Sonuç olarak, Örnek 7 ve 8'de, yük yoğunluğu bir miktar düşük olmasına rağmen, kristallik azalması ve ozmotik basıncın artışı, yüksek su tutma kapasitesine yol açmıştır şeklinde yorumlanmıştır (Duran ve diğ., 2018).

Santos ve diğ.'nin yaptığı çalışmada, hindistancevizi lifleri için çevre dostu bir yüzey işlem yöntemi olarak sodyum bikarbonat (NaHCO_3) kullanımı değerlendirilmiştir. Lifler, %10 NaHCO_3 çözeltisiyle farklı sürelerde (24, 96 ve 168 saat) işlenmiştir. XRD analizi, selüloz-I'in tamamen selüloz-II'ye dönüşmediğini, ancak hemiselüloz ve pektinin bozulduğunu göstermiştir. Kimyasal işlem, lif yoğunluğunu artırırken ısı kararlılığı azaltmıştır. Çekme testlerinde, işlem süresi arttıkça liflerin elastik modülünde kademeli bir artış gözlenmiştir (Santos ve diğ., 2018).

Putra ve diğ.'nin yaptığı çalışmada, sıvı içinde mikrodalga plazma temelli sıvı-plazma işlemi, hindistancevizi liflerinin mekanik özelliklerini ve epoksi matrisle uyumluluğunu iyileştirmek amacıyla uygulanmıştır. İşlem sırasında su ve sodyum bikarbonat (NaHCO_3) çözeltisi ortam olarak kullanılmıştır. Tek lif çekme ve çekip çıkarma testleri ile liflerin çekme özellikleri ve lif-epoksi matrisi arası kayma dayanımı (IFSS) ölçülmüştür. Liflerdeki değişiklikler, FTIR, SEM ve XRD kullanılarak karakterize edilmiştir. Sonuçlar, sıvı-plazma işlemi sonrasında su ve sodyum bikarbonat ortamlarında hindistancevizi liflerinin çekme dayanımının hafifçe azaldığını, ancak %12 sodyum bikarbonat çözeltisiyle 5 dakikalık işlemde bu azalma gözlenmediğini göstermiştir. Öte yandan, lif yüzeyindeki mikro gözeneklerin oluştuğu mekanik kilitleme etkisi sayesinde, epoksi matrisi ile lif arasındaki arayüzey kayma dayanımının arttığı belirlenmiştir (Putra ve diğ., 2019).

Khalili ve diğ.'nin yayınlamış oldukları bir makalede, doğal liflerin (NF) lif takviyeli polimer kompozitlerde (FRPC) sentetik liflere alternatif olarak kullanım potansiyeli araştırılmıştır. Düşük maliyet, düşük yoğunluk, esneklik, yenilenebilirlik ve çevre dostu özellikleri sayesinde, yağ palmyesi boş meyve demeti (EFB) lifleri uygun bir aday olarak değerlendirilmiştir. Çalışmada, EFB liflerinin morfolojik, ısı ve yapısal özellikleri üzerine kimyasal işlemin etkisi incelenmiştir. Liflerin yüzey modifikasyonu alkali işlem

(1, 13 ve 24 saatlik bekleme süreleri), sodyum bikarbonat işlemi ve alkali-silan işlemi ile gerçekleştirilmiştir. Lifler, ardından pH 7'ye ulaşana kadar saf su ile durulanarak nötrale edilmiş ve 70 °C'de 24 saat kurutulmuştur. Alkali işlem görmüş liflerde, daha uzun bekleme süresi (örneğin 24 saat) ile selüloz dışı malzemelerin daha etkili bir şekilde uzaklaştırıldığı tespit edilmiştir. EDX analizi, işlem görmüş EFB liflerinde daha yüksek karbon ve daha düşük oksijen miktarını göstermiştir. FTIR spektroskopisi, NaOH ile işlem görmüş liflerin aralıklı bölgelerinden lignin ve hemiselülozun uzaklaştırıldığını doğrulamıştır. TGA analizi, alkali ve alkali-silan işlem görmüş liflerin, işlem görmemiş ve sodyum bikarbonat ile işlem görmüş liflere kıyasla daha yüksek ısı kararlılık ve daha düşük nem içeriği sergilediğini ortaya koymuştur. Bu sonuçlar, alkali ve alkali-silan işlem görmüş liflerde hemiselülozun tamamen ve ligninin kısmen uzaklaştırıldığını göstermektedir (Khalili ve diğ., 2016).

Kathirselvam ve diğ., yaptıkları bir çalışmada, *Thespesia populnea* kabuk liflerinin NaOH ile farklı konsantrasyon ve bekleme sürelerinde işlenmesiyle yüzey ve yapısal özelliklerdeki iyileştirmeler incelenmiştir. %5 NaOH ile 60 dakika işlem gören lifler, nispeten yüksek selüloz oranı (%76.42) sayesinde dikkate değer mekanik dayanım (678.41 ± 48.91 MPa) göstermiştir. FTIR analizi, selüloz dışı bileşiklerin uzaklaştırıldığını doğrulamış, XRD çalışmaları ise optimal işlem gören liflerde selüloz kristal boyutunda %13.6'lık bir artış olduğunu ortaya koymuştur. Weibull dağılım modeli ile çekme testi sonuçlarının güvenilirliğini istatistiksel olarak yorumlanmıştır. Mikroskobik incelemeler (SEM ve AFM) ise alkali işlem sonrası lif yüzeyinin pürüzlü bir hale geldiğini göstermişlerdir (Kathirselvam ve diğ., 2019).

Senthamarai kanna ve Kathiresan, *Coccinia Grandis* bitkisinden elde edilen ham ve alkali işlem görmüş liflerin özelliklerini detaylı bir şekilde incelemiştir. Bu çalışma, ham ve alkali işlem uygulanmış liflerin fiziksel, kimyasal, mekanik, kristal, ısı ve yüzey morfolojisi özelliklerinin ilk kez kapsamlı bir şekilde karakterize edilmesini sağlamıştır. Alkali işlem sonucunda liflerin hemiselüloz, lignin ve balmumu oranları azalırken, selüloz içeriği artış göstermiştir. Alkali işlem, liflerin çekme dayanımı, kristalinite indeksi, ısı kararlılık ve yüzey pürüzlülüğü üzerinde doğrudan etkili olmuş ve bu özelliklerde belirgin bir artış meydana gelmiştir. Isı kararlılık ve aktivasyon enerjisi,

sırasıyla 213,4 °C'den 220,6 °C'ye ve 67,02 kJ/mol'den 73,43 kJ/mol'e yükselmiştir (Sentharamaiah ve Kathiresan, 2018).

Sannigrahi ve diğ.'nin yaptığı bir çalışmada, Loblolly çamına, odunsu biyokütlenin monomerik şekerlere enzimatik parçalanma verimliliğini artırmak amacıyla standart iki aşamalı seyreltilmiş sülfürik asit ön işlemi uygulanmıştır. İşlem görmemiş ve asit işlemine tabi tutulmuş biyokütleden elde edilen dövülmüş odun lignini ve selülozun yapısı detaylı bir şekilde incelenmiştir. Katı hâl ¹³C NMR spektroskopisi ve hat profili analizleri ile selüloz kristallliği ve ultrastrüktürü analiz edilmiştir. Sonuçlar, asit ön işlemi sonrası kristallik derecesinde bir artış ve daha az düzenli selüloz alotroplarında nispi oranında bir azalma olduğunu göstermiştir. Bu artış, yüksek sıcaklık ön işlemi sırasında amorf selülozun ve daha az düzenli kristal yapılarının tercihli bozunmasına bağlanmıştır. ¹³C ve ³¹P NMR ile yapılan lignin yapı analizleri, ön işlem nedeniyle ligninin yoğunlaşma derecesinin arttığını ortaya koymuştur. Bu yoğunlaşma artışı, β-O-4 bağlarının parçalanması ve yüksek sıcaklıkta asit katalizli tepkimeler sırasında yeniden yoğunlaşması ile eşlik etmiştir (Sannigrahi ve diğ., 2008).

Loelovich (2017) tarafından yapılan bir çalışmada mikrokristalin ve nanokristalin selüloz üretiminde yaygın olarak kullanılan bir yöntem olan asit hidrolizi incelenmiştir. Başlangıç selüloz hammaddesi seyreltik mineral asit (2-3 M) ile işleme tabi tutulduğunda, polimerizasyon derecesinde (DP) keskin bir düşüş gözlenmiş ve bu düşüş, elementer nanokristallerin DP'sine karşılık gelen sabit bir minimum değer olan DP_m seviyesine ulaşmıştır. Ancak bu kimyasal işlem sonrasında DP_m seviyesine rağmen, selüloz nanokristalleri (CNC) yerine mikrokristalin selüloz (MCC) partikülleri oluşmuştur. Seyreltik asidin, amorf bölgelerde seçici bozunmaya neden olduğu ve bunun uzun liflerin enine bölünmesine yol açarak daha kısa, düşük moleküler parçalar ve mikron boyutlu MCC partiküllerinin oluşumuna neden olduğu bulunmuştur. Öte yandan, konsantre asidin sadece amorf bölgeleri değil, aynı zamanda güçlü interkristalin bağlarla birbirine bağlı nanokristallerin sıkı paketlenmiş yan yüzeylerini de bozduğu ve serbest CNC'lerin salınmasını kolaylaştırdığı tespit edilmiştir (Loelovich, 2017).

Arsyad ve diğ.'nin yaptığı bir çalışmada, kimyasal işlemlerin hindistancevizi liflerinin yüzey morfolojisi üzerindeki etkisi incelenmiştir.

NaOH İşlemi: Hindistancevizi lifleri, %5, %10, %15 ve %20 konsantrasyonlarında NaOH çözeltisinde 3 saat bekletilmiş ve ardından 90°C'de 5 saat kurutulmuştur. Bu işlem, liflerin yüzeyinde kristalleşme meydana getirmiş, ancak artan NaOH konsantrasyonları ile kristallik indeksi azalmıştır. Bu işlemde en yüksek çekme dayanımı elde edilmiştir.

KMnO₄ İşlemi: Lifler, %0,25, %0,5, %0,75 ve %1 konsantrasyonlarında KMnO₄ çözeltisinde 3 saat bekletilmiş ve kurutulmuştur. Bu işlem, lif yüzeyinde oluklar oluşturarak lif-matris bağlanmasını iyileştirmiştir.

H₂O₂ İşlemi: Lifler, %5, %10, %15 ve %20 konsantrasyonlarında H₂O₂ çözeltisinde 3 saat bekletilmiş ve kurutulmuştur.

Sonuçlar; genel olarak liflerin mekanik dayanımında hafif bir düşüş olduğunu, ancak yüzey morfolojisinin pürüzlendiğini göstermiştir. NaOH işlemi, yüzeyde kristalleşmeyi artırırken, KMnO₄ işlemi, lif-matris bağlanmasını iyileştiren oluklar oluşturmuştur (Arsyad ve diğ., 2015).

Oliveira ve diğ.'nin yaptığı çalışmada, çevre dostu ve kolayca erişilebilen bir hammadde olan muz lifleri, atmosferik dielektrik bariyer deşarjlı (DBD) plazma işlemi ile farklı dozlarda fiziksel olarak modifiye edilmiştir. Plazma işleminin muz lifleri üzerindeki etkileri; mekanik özellikler, ıslanabilirlik, kimyasal bileşim ve yüzey morfolojisi dikkate alınarak değerlendirilmiştir. Yüzey ıslanabilirliği, doğrudan yüzey enerjisi ile ilişkilidir; enerjisel olarak daha kararlı yüzeyler, daha az ıslanabilir özellik göstermektedir. Ham doğal liflerde, özellikle pamuk ve yün gibi bazı örneklerde, yüzeydeki balmumu gibi safsızlıklar nedeniyle zayıf hidrofiliklik gözlemlenmiştir. DBD plazma işlemi, birçok yüzeyin ıslanabilirliğini artırmak için etkili bir kuru teknoloji olarak bilinmektedir. Bu iyileşme, polar grupların artışı, yüzey pürüzlülüğü ve yüzey oksidasyonu ile ilişkilendirilmiştir. Bu çalışmada, DBD plazma işleminin muz liflerinin ıslanabilirliği üzerindeki etkisi incelenmiştir. Kontrol numunesinde su temas açısı ortalama 94,4° olarak ölçülmüş ve plazma işlemi sonrası önemli bir azalma gözlenmiştir. Ancak, 1,5 ve 3,0 kW dozlarında, temas açısı arasında anlamlı bir fark bulunmamıştır ($p > 0,05$). Dinamik temas açısı analizi, işlem görmemiş muz liflerinde su damlasının tamamen emilme süresinin 5 saniyeden fazla olduğunu, ancak plazma işlemi ile bu sürenin önemli ölçüde azaldığını göstermiştir. 1.5 ve 3.0 kW dk/m² dozlarında işlem görmüş numunelerde, su

damlasının tamamen emilmesi 1 saniyeden daha az sürmüştür. Bu sonuçlar, yüzeydeki erişilebilir polar grupların artışı ve mikro gözenekliliğin oluşmasıyla ilişkili olarak hidrofiliklikte belirgin bir iyileşme olduğunu göstermektedir (Oliviera ve diğ., 2012)

Zhang ve diğ.'nin yaptığı bir çalışmada yeniden yapılandırılmış tütün kâğıdı tabanındaki selülozun yüzey hidrofilikliğini ve mekanik özelliklerini iyileştirmek için bir plazma işlemi (PT) yöntemi sunulmuştur. Plazma işlemine tabi tutulan tütün kâğıdı tabanında (15 saniyelik işlem) su damlalarının emilim ve nüfuz etme hızlarının önemli ölçüde arttığı bulunmuştur. Özellikle, metilen ve alkil gruplarının artan içeriği, tütün kâğıdı tabanının plazma işleminden sonra tütün özütündeki yararlı maddeleri daha fazla emmesini sağlamıştır. Ayrıca, plazma işlemi sonrasında tütün kâğıdı tabanının çekme dayanımı belirgin şekilde artmış, bu da kâğıt tabanının organik madde emme kapasitesinin yükseldiğini göstermiştir. Tütün özütünün plazma işlemine tabi tutulmuş kâğıt taban yüzeyine nüfuz etme açısı 30 saniyede 37,7° olarak ölçülürken, işlem görmemiş kâğıt tabanında bu değer 79,9° olarak kaydedilmiştir (Zhang ve diğ., 2021)

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde selüloza plazma işlemi uygulanıp daha sonra da alkali, asit işlemine tabi tutulmuş selülozdan kâğıt üretimi yapılan ve üretilen kâğıtlara polimer uygulanmış herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Tüm bu işlemlerin etkisi Doktora tez çalışmasında incelenmiştir ve bu yönüyle yapılan çalışma literatürden farklı özgün bir çalışma sunmaktadır.

4. MALZEME VE YÖNTEM

4.1. Kullanılan Malzemeler

Doktora tezi deneysel çalışmalarında kullanılmak üzere seçilen malzemeler ve genel özellikleri Tablo 4.1’de listelenmiştir.

Tablo 4.1. Deneysel çalışmada kullanılan malzemeler ve genel özellikleri

MALZEME	TİCARİ ADI VE FİRMA	ÖZELLİKLERİ
Okalıptüs	Hayat Kimya A.Ş. tarafından temin edilmiştir	Kısa lif
Çam	Hayat Kimya A.Ş. tarafından temin edilmiştir	Uzun lif
Bambu	Hayat Kimya A.Ş. tarafından temin edilmiştir	Kısa –uzun lif aralığında
PVA	Sigma Aldrich	M _w 9,000-10,000
PVP	Sigma Aldrich	M _w 40,000
ETANOL	Merck	C ₂ H ₅ OH; 46.07 g/mol
NaOH (SH)	Merck	40 g/mol
Sitrik Asit (SA)	Merck	C ₆ H ₈ O ₇ , 192.12 g/mol

4.2. Selüloz Yüzeyine Plazma Uygulaması ile Yüzey Modifikasyonu

Matris yapıya uygulanan plazma işlemi Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi’nde (BİTAM) yapılmıştır. Uygulama Optosense, OPT-PCO-02, UK 100 kHz radyo frekans enerjisi ve 0,6 L/dakika hava akışı ile 89,2 kPa vakum altında gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.1). Numuneler, 1 dakika 200 W (Plazmanın en düşük çalışma frekansı olduğu için daha aşağıda çalışmamaktadır.), 2 dakika 200W, 1 dakika 400W, 2 dakika 400W, 1 dakika 800W ve 2 dakika 800W radyo frekans güçleri ile plazma modifikasyonu ile muamele edilmiştir.



Şekil 4.1. Soğuk Plazma cihazı

4.3. Sitrik Asit (SA) ve NaOH (SH) Uygulaması ile Kimyasal Modifikasyon

Alkali işlem son aşamada 5000 devirde hamurun tekrar açılması sırasında kuru ağırlıkça %1 ve %3 SH olacak şekilde hamura ilave edilmiştir.

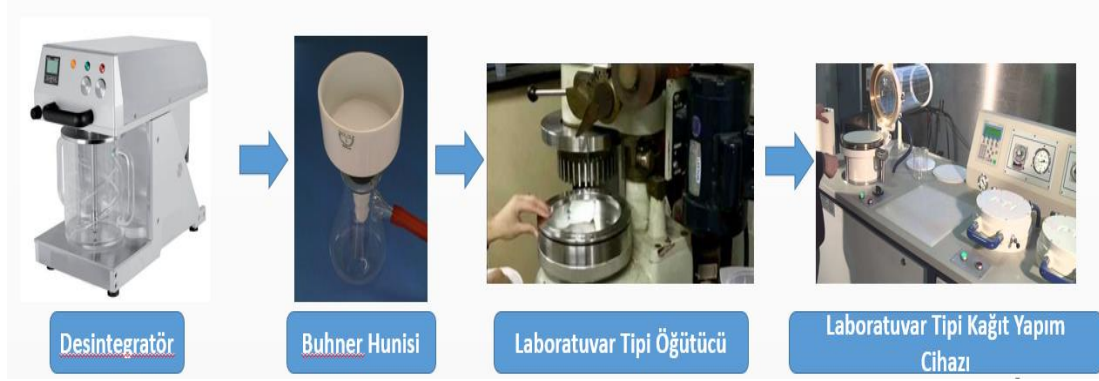
Asit işlemi hamur karışımına son aşamada 5000 devirde hamurun tekrar açılması sırasında kuru ağırlıkça %1 ve %3 SA olacak şekilde hamura ilave edilerek yapılmıştır.

4.4. PVA ve PVP ile Yüzey Modifikasyonu

Polimer modifikasyonu Nada ve diğ.'nin 2006 yılında yayınladıkları “Paper Sheet Treatment with Polyvinyl Alcoho” isimli çalışmada anlatılan yöntemle yapılmıştır. Bunun için öncelikle 1:1 oranda etanol:su karışımına ağırlıkça %5 PVA ve %5 PVP eklenip oda sıcaklığında karışım elde edilmiştir. Polimer modifikasyonu için kâğıtlar 105°C yarım saat kurutup, kurutulan kâğıtları tartıp polimer karışımına daldırıp 1 dk bekletip fazla solüsyondan filtre kâğıtları arasında arındırılıp, tekrar tartıldıktan sonra 100°C’de 2 saat kurumaya bırakılmıştır (Nada ve diğ., 2006).

4.5. Laboratuvarda Hamur ve Kâğıt Hazırlama

Laboratuvar tipi el kâğıdı örnekleri, ISO 5269-2:2004 Hamurlar – Fiziksel Testler İçin Laboratuvar Kâğıtlarının Hazırlanması – Bölüm 2: Rapid-Köthen standardında belirtilen şartlar ve ekipmanlara göre Hayat Kimya A.Ş. Ar&Ge merkezi Kâğıt laboratuvarındaki PTA Group marka Rapid Köthen kâğıt üretim makinesi kullanılarak, 60 g/m² kâğıt gramajında örnek üretimi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.2’de laboratuvar tipi el kâğıdı üretim aşamaları gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Laboratuvar tipi el kâğıdı yapım adımları

Kâğıt hamuru hazırlamak için seçilen üç farklı selülozdan $32 \pm 0,5$ g hassasiyette selüloz tartımları yapılmıştır. Tartılan selüloz örneği, ISO 5263-1:2004 Kâğıt Hamurları – Laboratuvarda Yaş Lif Açma standardına göre, 4 saat boyunca, 500 ml saf suda bekletilip hacimleri 2000 ± 25 ml'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan kâğıt hamuru ISO 5263-1:2004 Kâğıt Hamuru – Laboratuvar Islak Parçalanması standardına göre, 30000 devirde açılıp, Büchner hunisine alınarak süzölmüştür.

Dövme işlemi için suyu uzaklaştırılmış selüloz örneği, ISO 5264-2:2011 Kâğıt Hamurları – Laboratuvarda Dövme Bölüm:2 PFI Dövme standardına göre, 300 ml %10 kesafette olacak şekilde saf su ile tamamlandıktan sonra PFI dövücünün iç haznesine yerleştirilir. 2500 sabit dövme derecesinde dövülen selüloz örneği, dereceli bir kap içerisine alınarak hacmi 2000 ± 25 ml'ye saf su ile tamamlanıp, ISO 5263-1:2004 Kâğıt Hamurları – Laboratuvarda Yaş Lif Açma standardına göre, 5000 devir tamamlanıncaya kadar karıştırılmıştır. Hamura SH ve SA bu aşamada eklenerek hamur homojen hale getirilmiştir.

Doktora tez çalışmasında üretilen el kâğıtlarına uygulanan modifikasyonlara ait örnek kodları ve uygulama yöntemi Tablo 4.2-Tablo 4.8 arasında gösterilmiştir. Tablo 4.2 ve Tablo 4.3 de saf okalıptüs ve çam selülozuna farklı güç ve sürelerde plazma uygulanan örnekler verilmiştir. Örnekler “selüloz türü / uygulanan güç / uygulanan süre” kodlamasıyla adlandırılmıştır. Örneğin, oka400W1dk kodlaması selüloz türünün okalıptüs olduğunu ve bu selülozon 400 watt ve 1 dakika plazma ile muamele edildiğini göstermektedir. Burada yapılan yüzey işleme yöntemi ile en uygun plazma uygulama süreci belirlenmeye çalışılmıştır.

Tablo 4.2. Okaliptus Selülozu Plazma Uygulaması Bileşen oranları ve kompozisyonları

Örnek	Plazma miktarı	Plazma uygulama süresi
Okaliptüs	-	-
Oka200W1dk	200W	1 dk
Oka200W2dk	200W	2 dk
Oka400W1dk	400W	1 dk
Oka400W2dk	400W	2 dk
Oka800W1dk	800W	1 dk
Oka800W2dk	800W	2 dk

Tablo 4.3 Çam Selülozu Plazma Uygulaması Bileşen oranları ve kompozisyonları

Örnek	Plazma miktarı	Plazma uygulama süresi
Çam	-	-
Çam200W1dk	200W	1 dk
Çam200W2dk	200W	2 dk
Çam400W1dk	400W	1 dk
Çam400W2dk	400W	2 dk
Çam800W1dk	800W	1 dk
Çam800W2dk	800W	2 dk

Tablo 4.4, 4.5 ve 4.6’te sırasıyla Okaliptus, Çam ve Bambu selülozlarına önce sadece iki farklı oranda alkali işlemi uygulanmıştır. Daha sonra plazma ve alkali işlemin arka arkaya uygulaması yapılmıştır. Böylece, iki farklı yüzey işleme uygulamasının etkileri performans testleri ile belirlenmeye çalışılmıştır. Örneğin, “Oka200W1dk%3SH” kodlu örnek, okaliptüs selülozuna önce 200 watt ve 1 dakika plazma uygulandığını sonra da %3’lük Sodyum hidroksit (SH) ile alkali uygulamasının yapıldığını göstermektedir.

Tablo 4.4. Okaliptus Selülozu Alkali ve Plazma Uygulaması Bileşen oranları ve kompozisyonları

Örnek	Plazma miktarı	Plazma uygulama süresi	NaOH %
Oka %1SH	-	-	1
Oka %3SH	-	-	3
Oka200W2dk%1SH	200W	2 dk	1
Oka800W1dk%1SH	800W	1 dk	1
Oka200W1dk%3SH	200W	1 dk	3
Oka800W1dk %3SH	800W	1 dk	3

Tablo 4.5 Çam Selülozu Alkali ve Plazma Uygulaması Bileşen oranları ve kompozisyonları

Örnek	Plazma miktarı	Plazma uygulama süresi	NaOH %
Çam %1SH	-	-	1
Çam %1SH	-	-	1
Çam%3SH	-	-	3
Çam200W2dk %1SH	200W	2 dk	1
Çam800W1dk%3SH	800W	1 dk	1
Çam200W2dk%1SH	200W	2 k	3
Çam800W1dk%3SH	800W	1 dk	3

Tablo 4.6 Bambu Selülozu Alkali ve Plazma Uygulaması Bileşen oranları ve kompozisyonları

Örnek	Plazma miktarı	Plazma uygulama süresi	NaOH %
Bambu	-	-	-
Bambu%1SH	-	-	1
Bambu%3SH	-	-	3
Bambu200W2dk%1SH	200W	2 dk	1
Bambu800W1dk%3SH	800W	1 dk	3
Bambu200W2dk%1SH	200W	2 dk	1
Bambu800W1dk%3SH	800W	1 dk	3

Tablo 4.7’de ise sırasıyla Okaliptus, Çam ve Bambu selülozlarına önce sadece iki farklı oranda asit ile yüzey işleme uygulanmıştır. Daha sonra plazma ve asit işlemin arka arkaya uygulaması yapılmıştır. Böylece, iki farklı yüzey işleme uygulamasının yani tekil ve ardıl işlemlerin etkileri belirlenmeye çalışılmıştır. Örneğin, “Bambu200W2dk%3SA” kodlu örnek, bambu selülozuna önce 200 watt ve 2 dakika plazma uygulandığını sonra da %3’lük Sitrik asit (SA) ile asit işleme uygulamasının yapıldığını göstermektedir.

Tablo 4.7. Sitrik Asit ve Plazma Uygulaması Bileşen oranları ve kompozisyonları

Örnek	Plazma miktarı	Plazma uygulama süresi	Sitrik Asit %
Oka%1SA	-	-	1
Oka%3SA	-	-	3
Oka200W2dk%1SA	200W	2 dk	1
Oka200W2dk%3SA	200W	2 dk	3
Çam%1SA	-	-	1
Çam%3SA	-	-	3
Çam200W2dk%1SA	200W	2 dk	1
Çam200W2dk%3SA	200W	2 dk	3
Bambu%1SA	-	-	1
Bambu%3SA	-	-	3
Bambu200W2dk%1SA	200W	2 dk	1
Bambu200W2dk%3SA	200W	2 dk	3

Tablo 4.8’de plazma uygulanmış selülozlardan, plazma/SH ve plazma/SA uygulanmış örneklerden elde edilen numunelere hamurdaki kuru madde ağırlığınca %5 olacak şekilde PVA ve PVP uygulaması yapılan numuneler listelenmiştir. Böylece polimerik kaplamanın, yapılan işlemlerin ardından uygulanmasının etkileri incelenmeye çalışılmıştır. Örneğin, Bambu200W2dk%3SH%5PVP kodlu örnek, bambu selülozuna 200 watt ve 2 dakika plazma uygulandıktan sonra hamur aşamasında %3’lük sodyum hidroksit kullanıldığı ve kâğıt üretiminden sonra da %5 lik PVP uygulamasının yapıldığını göstermektedir.

Tablo 4.8. Polimer Kaplanan Kâğıtların Bileşenleri

Örnek	Örnek	Plazma miktarı& süresi	SA/SH oranı %	PVA %	PVP %
1	Oka200W2dk%5PVA	200W2dk	3	5	-
2	Oka200W2dk%5PVP	200W2dk	3	-	5
3	Çam200W2dk%5PVA	200W2dk	3	5	-
4	Çam200W2dk%5PVP	200W2dk	3	-	5
5	Bambu200W2dk%5PVA	200W2dk	3	5	-
6	Bambu200W2dk%5PVP	200W2dk	3	-	5
7	Oka200W2dk%3SH%5PVP	200W2dk	3	-	5
8	Oka200W2dk%3SA%5PVP	200W2dk	3	-	5
9	Çam200W2dk%3SH%5PVP	200W2dk	3	-	5
10	Çam200W2dk%3SA%5PVP	200W2dk	3	-	5
11	Bambu200W2dk%3SH%5PVP	200W2dk	3	-	5
12	Bambu200W2dk%3SA%5PVP	200W2dk	3	-	5

4.6. Fiziksel Testler

4.6.1. Liflerin morfolojik analiz sonuçları

Çalışmada matris yapı olarak kullanılan selülozun lif analizleri ISO 16065-1:2014(en) L&W (Lorentzen & Wettre) Fiber Tester Plus marka lif analiz cihazı ile yapılmıştır (Şekil 4.3). İşlem görmemiş selüloz, plazma uygulanmış ve NaOH kimyasalı uygulanmış lif içeren kâğıt örneklerinin analizleri yapılarak lif boyu, lif genişliği, kâğıt hamuru içinde bağ yapamayacak kadar kısa uzunluğa sahip selüloz lifleri (kıvrıntı lif) bileşeni, fibrillenme alanı ve lif başına düşen fibrillenme çevre değerleri tespit edilmiştir.



Şekil 4.3. Fiber analiz cihazı

4.6.2. Su Emme Kapasitesi

Kâğıt numunelerinin su emme kapasitesi tayini ISO 12625-8 standardına göre sepet daldırma yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Kâğıt numunesi 7,5 cm genişlik ve boyda olacak şekilde kesilerek sepet içerisine yerleştirilmiştir. Sepet ile kâğıt deiyonize su içerisine 30 saniye süre daldırılıp ve çıkartılarak 60 saniye süre ile bekletilmiştir. Numunenin su emme kapasitesi hesaplanmıştır.

4.6.3. Cobb₃₀

Su emiciliği (Cobb değeri); kâğıt ve kartonun belirli bir sürede emebileceği su miktarının belirlenmesidir (g/m^2). Bu testle ilgili bir başka tanımlama ise yapılan testi; “su absorblama yeteneği testi” olarak ifade eder. Yaygın olarak kullanılan Cobb₆₀ testi karton ve oluklu mukavva kâğıt örnekleri için sıklıkla kullanılsa da bu çalışmada 60 saniye uygulama süresi fazla gelmiş ve 30 saniye uygulama süresi seçilmiştir. ISO535 Boyutlu Kâğıt, Karton ve Oluklu Levhaların Su Emiciliği Testi metoduna göre yapılmaktadır. Hazırlanan örnek 0,01 g hassasiyette tartıldıktan sonra Cobb test cihazına yerleştirilir. Cihazın görseli Şekil 4.4’te verilmiştir. 100 ml distile su Cobb cihazına konur. Absorbsiyon süresince Cobb cihazında duran kâğıt, sürenin (20 s) dolumu ile çıkarılır, kurutma için kullanılan kâğıtlarına arasında 10 s tutulup, tartılır. Cobb değeri aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$c = 100 \times (b - a)$$

a => Test parçasının ıslatılmadan önceki ağırlığı (g)

b => Test parçasının ıslatıldıktan sonraki ağırlığı (g)

c => Absorblanan su miktarı, Cobb değeri (g)

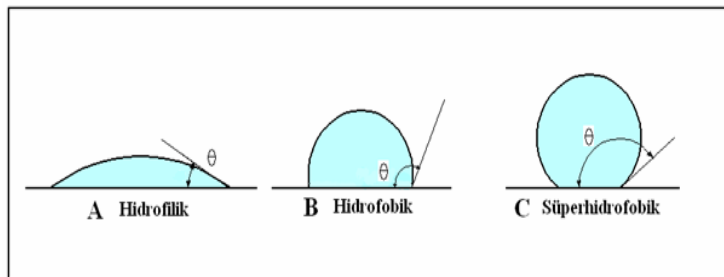


Şekil 4.4. Cobb test ekipmanı

4.6.4. Temas Açısı

Temas açısı ölçümü, kâğıdın çeşitli uygulamalarda sıvılarla etkileşimini belirlemede dolayısıyla hidrofilik/hidrofobik yapı hakkında bilgi edinmek için kullanılan bir yöntemdir. Katı yüzey ile sıvının etkileşiminde sıvı yüzeyde damlacık şeklinde kalabilir ya da yüzeye yayılabilir. Bu durumların nicel ölçüsü olarak temas açısı ölçümü yapılır ve bu etkileşim hidrofiliklik/hidrofobiklik davranış açısından değerlendirilir. Temas açısı ölçümünde kullanılan sıvı, fazla uçucu olmayan, düşük viskoziteye sahip yapıdaki sıvılardan seçilir.

Katı bir yüzey ile ona temas eden sıvı arasındaki açı, temas açısı olarak adlandırılır ve bu açının büyüklüğü, adhezyon ve kohezyon kuvvetleri arasındaki ilişkiyle açıklanır. Sıvı molekülleri arasındaki çekim kuvveti (kohezyon kuvveti), sıvı ile katı yüzey arasındaki çekim kuvvetinden (adhezyon kuvveti) daha büyük olduğunda, yüzeyler arasındaki temas açısı da artar.



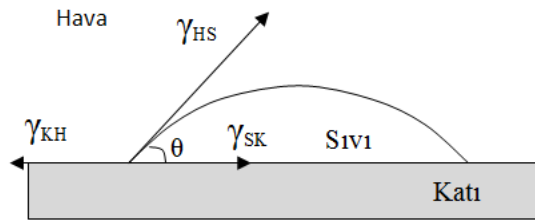
Şekil 4.5. Katı yüzey ile sıvı arasındaki temas açısı değerleri (Bağçeci İnam, 2010; Yılmaz, 2022)

Temas açısının $0 \leq \theta \leq 90^\circ$ aralığında olması, sıvı moleküllerinin katı yüzeyi ıslattığını ve bu durumun yüzeyin hidrofilik özellik taşıdığını gösterir. Eğer temas açısı $90^\circ \leq \theta \leq 150^\circ$ arasında ise, yüzey hidrofobik olarak sınıflandırılır. Temas açısının $150^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$ arasında olduğu durumlarda ise sıvı, katı yüzey üzerinde neredeyse küre biçimini alır ve yüzeyi ıslatmaz; bu tür yüzeyler süperhidrofobik olarak tanımlanır (Şekil 4.5). Bazı kaynaklara göre, bir malzemenin yüzeyinin temas açısı 65° 'ten büyükse hidrofobik özellik gösterdiği belirtilir. Ayrıca, temas açısının 160° 'nin üzerine çıkması durumunda yüzey ultrahidrofobik olarak, 5° 'nin altına düşmesi durumunda ise süperhidrofilik yüzey olarak adlandırılmaktadır (Bağçeci İnam, 2010; Yılmaz, 2022; Erbil 2009).

Katı yüzey üzerinde bulunan bir sıvı damlası, üç farklı kuvvetin etkisi altında dengede kalır. Bu kuvvetler, katı-sıvı (SL), katı-buhar (SV) ve sıvı-buhar (LV) arasındaki yüzey gerilimlerinden kaynaklanır. Temas açısı (θ), bu üç durumun birleşim noktasında oluşur (Zhu ve ark., 2006).

1805 yılında T. Young, yüzey gerilimi ile temas açısı arasındaki dengeyi ilk kez açıklamıştır. Üç kuvvetin vektörel toplamını ifade eden Young Denklemi, Denklem 4.1 ile temsil edilmektedir.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (\text{Young eşitliği}) \quad (4.1)$$



Şekil 4.6. Temas açısının (θ) bulunması

γ_{SK} : yüzey gerilimi, Sıvı-Katı

γ_{HS} : yüzey gerilimi, Hava-Sıvı

γ_{KH} : yüzey gerilimi, Katı-Hava

Buradan Denklem (4.2) kullanılarak θ , temas açısı bulunur (Özdemir, 2016)

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{KH}-\gamma_{SK}}{\gamma_{HS}} \quad (4.2)$$

Tüm kâğıt örneklerinin ıslatılabilirlik özelliklerini incelemek amacıyla, saf su temas açısı ölçümleri oda sıcaklığında ($24^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$) asılı damlacık yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, Attension Teta Lite cihazı kullanılarak yapılmış olup, cihazın genel görünümü Şekil 4.7'de verilmiştir. Her bir kâğıt yüzeyi için yüzey üzerine 10 µl saf su damlatılmış ve 5 farklı noktadan ölçüm alınarak ortalama değerler raporlanmıştır.



Şekil 4.7. Temas açısı ölçüm cihazı (Attension Teta Lite) genel görüntüsü

4.6.5. Drenaj Özellikleri

Hazırlanan kâğıt hamurlarının drenaj özelliği ISO 5267-1:2011 Kâğıt Hamurları – Süzülebilirlik Tayini – Bölüm 1: Schopper-Riegler ($^{\circ}\text{SR}$) Metodu standardına uygun olarak Hayat Kimya Ar&Ge merkezinde bulunan PTA Group'a ait Schopper-Riegler cihazda belirlenmiştir. Bu yöntem ile kâğıt liflerinin inceltme/inceleme derecesi ve boşalma hızı belirlenmektedir. Schopper-Riegler (SR°) testi, hızlı bir şekilde, seyreltilmiş kâğıt hamuru süspansiyonunun drenajının hızı ile ilgili rafinaj derecesi hakkında bir fikir sağlar. Drenaj hızı, yüzey koşulları ve liflerin genleşmesi ile ilgilidir ve selüloz süspansiyonunun mekanik işlem (rafine) miktarının bir göstergesi olarak kullanılmaktadır. Yönteme göre %0,2 kesafette lif süspansiyonu Schopper-Riegler cihazına boşaltılarak süzülen su değeri özel olarak derecelendirilmiş kaplar aracılığı ile okunur. Cihaz eleği üzerinde toplanan hamur kayıp olmayacak şekilde alınır ve fırın kurusu haldeki ağırlığı tartılır. Lif tutunumu belirlenir ve SR° değerinde tablodan düzeltmeler gerekli ise yapılır.

Schopper-Riegler ($^{\circ}\text{SR}$) metodu için kullanılan laboratuvar cihazı şekilde Şekil 4.8'te gösterilmiştir.



Şekil 4.8. Drenaj ölçümleri için kullanılan Schopper-Reigler (SR°) cihazı

4.6.6. Yırtılma İndisi

Kâğıdın yırtılma direnci, kâğıda bir başlangıç kesiği atıldıktan sonra yırtılmanın devam etmesi için gereken kuvvetin ölçüsüdür. Kâğıt örneklerinin çekme direnci değerleri ISO 1974:2012 Kâğıt – Yırtılma Direncinin Belirlenmesi – Elmondorf Metodu’na uygun olarak Hayat Kimya A.Ş. Ar&Ge merkezinde bulunan TEXTEST FX 3750 marka (Şekil 4.9) masa üstü test cihazında gerçekleştirilmiştir. Metoda uygun olarak kesilen kâğıt örneği, cihaz çenesine yerleştirilmiş, bir kesik atıldıktan sonra 2000 mN yük altında yırtılma direnci mN, yırtılma indisi değeri de mNm^2/g biriminde hesaplanmıştır.

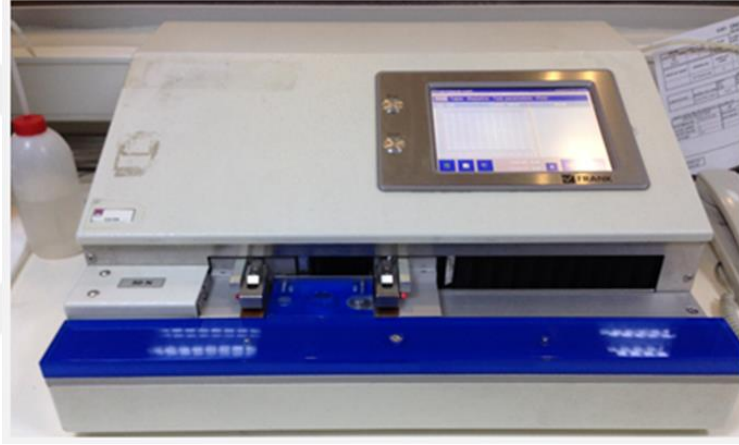


Şekil 4.9. Yırtılma direnci ölçümleri için kullanılan TEXTTEST FX 3750 cihazı

4.7. Karakterizasyon Testleri

4.7.1. Çekme İndisi

Numunelerin çekme özellikleri Frank PTI marka çekme testi cihazı kullanılarak ISO 1924-2 Kâğıt ve Karton – Çekme Özelliklerinin Tayini – Bölüm 2: Sabit Hızda Uzama Yöntemi'ne göre test edilmiştir. Her bir örnek için 10 adet numune test edilmiştir ve ortalama değer hesaplanmıştır. Örneklerin test edildiği çeneler arası mesafe 100 mm ve sabittir. Örnekler test cihazında 10 mm/dk hız ile uzayacak şekilde kuvvet uygulanmıştır. Örneklerin kuru çekme testi ile kuru çekme dayanımları ve kopma uzamaları belirlenmiştir.



Şekil 4.10. Çekme Cihazı

4.7.2. Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)

Numunelerin organik ve inorganik bileşenlerini tespit etmek için analitik bir metot olan FT-IR kullanılmaktadır. Absorbans bantları, parmak izi frekansları ve grup frekansları olmak üzere 2 farklı gruptan oluşur. Grup frekansları, spektrumda 1800 cm^{-1} dalga boyunun üzerinde, atomların ya da fonksiyonel grupların küçük gruplarının karakteristiğini göstermektedir. Parmak izi frekansları ise 1800 cm^{-1} dalga boyunun altında ve kimyasal bileşenleri tespit etmeye yarayan frekanslardır (Engin ve diğ., 2021).

FT-IR Analizi ile kâğıdın yapısındaki kimyasal bileşenler belirlenirken Kocaeli Üniversitesi-Kimya Mühendisliği bölümünde bulunan FT-IR cihazı kullanılmıştır (Şekil 4.11). Analizler ATR metodu uygulanarak $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu arasında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.11. FTIR cihazı

4.7.3. X-Işınları Kırınımı Spektrometresi (XRD)

Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları sebebiyle selüloz makro moleküllerini içeren selüloz malzemelerinin kristal yapıları kararlı ve dayanıklıdır. Bunun yanında, birincil hidrojen bağları selüloz-I'de O2-H-O6 ve selüloz-II'de O2-H-O6, O2-H-O2, O6-H-O6'dır. Birbirine paralel iki selüloz makromolekül zinciri hidrojen bağlarıyla birbirine bağlanarak üç boyutlu bir ağ yapı oluşturmaları sebebiyle selülozik malzemelerin ve selüloz türevlerinin kristalinite indisi düz zincirli polimerlerden daha yüksektir (Bian ve diğ., 2021; Teke, 2022).

Kristallik, selülozun fiziksel, mekanik ve kimyasal özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Selülozun artan kristallliği ile çekme mukavemeti, boyutsal kararlılık ve yoğunluk artarken kimyasal reaktivlik ve şişme gibi özellikler azalır. Selülozun kristallik derecesi ve kristalitlerin boyutları uzun yıllar araştırmaların konusu olmuştur. Selüloz kristallliği, selülozda kristal bölge miktarının toplam selüloz miktarına oranı olarak tanımlanır ve farklı yapısal özelliklere dayanan çeşitli yöntemlerle ölçülebilir (Terinte ve diğ., 2011; Teke, 2022)

Selülozun kristalinite indisi (CrI) hesaplamak için kullanılan, genellikle XRD ve FTIR spektrumlarını içeren çeşitli yollar vardır. X-ışını kırınımına (CI(XD)) dayalı CI elde etme yöntemleri arasında Segal ve arkadaşlarının (1959), ve Jayme ve Knolle (1964)'nin ampirik yöntemi XRD eğrisindeki kristalin ve amorf faz arasındaki alan oranı (Zavadskii 2004) ve Lorentzian fonksiyonuna göre yarıлма kırınım zirvesi yöntemi yer alır (Wang ve diğ. 2010; Bian ve diğ. 2021)

Kristalinite indisi hesabında denklem (4.3) kullanılmaktadır (Roncero ve diğ., 2003; Teke, 2022).

$$CrI = 100 \times (1 - \frac{I_a}{I_c}) \quad (4.3)$$

Burada;

CrI: Kristalinite indisi (%)

I_a: Selüloz I için 2θ açısında 18-19° aralığındaki minimum pik yoğunluğudur

I_c: Selüloz I için 2θ açısında 22-23° aralığındaki maksimumdaki pik yoğunluğudur.

XRD analizi Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi BİTAM'da Malvern Panalytical marka Empyrean model XRD cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.12).



Şekil 4.12. XRD Cihazı

4.7.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), test örneklerinin yüzeyini elektron ışınlarıyla tarayarak yüksek çözünürlükte yüzey görüntüleri elde etmeye olanak tanıyan bir elektron mikroskobu türüdür. Bu cihaz, yüzeydeki ince detaylar, küçük girinti ve çıkıntılar ile gözeneklerin detaylı bir şekilde görüntülenmesini sağlar. SEM ile görüntü oluşturma süreci, yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanmasıyla başlar. Elektron demeti, numune yüzeyinde hareket ederken, elektronlar ile yüzey

atomları arasında oluşan çeşitli etkileşimler uygun dedektörler tarafından algılanır. Bu sinyaller, bir güçlendiriciden geçirilerek ekrana aktarılır ve görüntü oluşturulur.

Yüksek kaliteli görüntüler elde edebilmek için test örneklerinin elektriği iletebilmesi gereklidir. Elektriksel iletkenliği olmayan numuneler, analiz öncesinde iletken malzemeler (örneğin altın veya paladyum) ile kaplanır ve bu işlem den sonra test gerçekleştirilir. Şekil 4.13'te SEM cihazının şematik gösterimi yer almaktadır (Karlı Yılmaz, 2011; Tuna, 2013; Çoban, 2017).

SEM analizi Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi BİTAM'da HITACHI SU 1510 markalı cihaz kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 4.13. SEM cihazı

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Fiziksel Testler

5.1.1. Ham Selülozun Karakterizasyonu

Bu çalışmada okalıptus, çam ve bambu lifleri matris yapısı olarak kullanılmış ve el kâğıdı örnekleri üretilmiştir. Saf selüloz, plazma uygulanmış ve kimyasal uygulama yapılmış selüloz lifleri kullanılan kâğıt liflerinin morfolojik analiz sonuçları Tablo 5.1., Tablo 5.2., Tablo 5.3.'te verilmiştir. Tablo 5.1'de verilen örneklerin plazma işlemi sonucunda lif boyunun ve lif genişliğinin her üç selüloz türünde de etkilenmediği görülmüştür.

Plazma işlemi ile okalıptus ve çam örneklerinde saf örneklerine oranla fibrillenme alanlarında ve çevrelerinde azalmalar gözlenmiştir. Geniş yapraklı ağaçtan elde edilmiş bir selüloz türü olan okalıptus ile iğne yapraklı ağaçtan elde edilmiş bir selüloz türü olan çam selülozu ortalama %20 – 35 arasında hemiselüloz ve lignin içerir (Heinze, 2012).

Tablo 5.1. Okalıptus, Çam ve Bambu Saf ve Plazma Uygulamalı Liflerinin morfolojik analiz sonuçları

Örnek	Lif Boyu, mm	Lif genişliği, µm	Ort. Fibrillenme alanı, %	Ort. Fibrillenme çevresi, %
okalıptus	0,79	18,5	2,1	5,1
oka200W1dk	0,78	18,8	0,8	2,3
oka200W2dk	0,75	17,9	0,9	2,0
oka400W1dk	0,75	17,9	0,9	1,9
oka400W2dk	0,76	17,9	0,9	1,9
oka800W1dk	0,76	17,9	0,8	1,8
oka800W2dk	0,75	17,9	0,9	1,9
çam	2,02	30,4	1,8	5,2
çam200W1dk	2,17	30,0	1,4	4,5
çam200W2dk	1,9	29,5	1,5	4,4
çam400W1dk	1,9	29,9	1,5	4,4
çam800W1dk	1,9	29,9	1,6	4,6
çam800W2dk	1,9	29,9	1,6	4,7
bambu	1,6	18,8	3,1	6,6
bambu800W1dk	1,57	18,6	3,1	7,6

Selüloz, hemiselüloz ve lignin molekülleri arasında yakın temas bölgelerinde Van der Waals kuvvetleri etkili olur (Wågberg ve Andreasson, 2009). Plazma işlemi ile selüloz tabakalarında bulunan hemiselüloz, lignin gibi safsızlıkların moleküller arası bağları kırılarak uzaklaştırıldığı tahmin edilmektedir.

Fibrillenme alanı ve çevresi parametrelerinde bambu selülozunda azalma gözlenmemiştir. Bambu selülozu ot türünden gelen yapısıyla daha fazla selüloz içerebilir. İçerdiği hemiselüloz ve lignin oranı %20-30 aralığında değişkenlik gösterebilir (Ermeýdan ve Aykanat, 2019). Yapısında daha az safsızlık olması nedeniyle aşınmanın daha az olduğu ve buna bağlı olarak fibrillenme alanı ve çevresinin daha az değişim gösterdiği düşünülmektedir.

Tablo 5.2. Okalıptüs, Çam ve Bambu NaOH ve Plazma Uygulamalı Liflerinin morfolojik analiz sonuçları

Örnek	Lif Boyu, mm	Lif genişliği, μm	Ort. Fibrillenme alanı, %	Ort. Fibrillenme çevresi, %
oka%1SH	0,75	18,1	1,1	2,7
oka%3SH	0,75	18,0	1,0	2,4
oka200W2dk%SH	0,75	17,9	1,0	2,3
oka800W1dk%1SH	0,75	17,9	0,9	2,1
oka200W2dk%3SH	0,75	18,0	1,0	2,4
oka800W1dk%3SH	0,75	18,0	1,0	2,4
çam%1SH	2,00	30,0	1,7	4,6
çam%3SH	1,97	30,1	1,5	4,5
çam200W2dk%1SH	1,94	29,9	1,6	4,9
çam800W1dk%1SH	1,96	30,0	1,5	4,6
çam200W2dk%3SH	1,98	30,1	1,6	5,0
çam800W1dk%3SH	1,95	28,7	1,4	4,5
bambu%1SH	1,55	18,7	3,3	6,5
bambu%3SH	1,56	18,8	3,3	6,5
bambu200W2dk%1SH	1,57	18,6	3,1	7,6
bambu800W1dk%1SH	1,58	18,9	3,2	7,5
bambu200W2dk%3SH	1,55	18,8	3,3	7,7
bambu800W1dk%3SH	1,58	18,8	3,1	7,6

Tablo 5.3. Okalıptüs, Çam ve Bambu NaOH ve Plazma Uygulamalı Liflerinin morfolojik analiz sonuçları

Örnek	Lif Boyu, mm	Lif genişliği, μm	Ort. Fibrillenme alanı, %	Ort. Fibrillenme çevresi, %
oka%1SA	0,76	18,0	0,90	1,90
oka%3SA	0,75	17,9	0,90	2,00
oka200W2dk%1SA	0,75	17,9	1,00	2,20
oka200W1dk%3SA	0,75	17,9	0,80	2,30
çam%1SA	1,92	29,9	1,40	4,20
çam%3SA	1,94	29,8	1,40	4,50
çam200W2dk%1SA	2,05	30,2	1,50	4,80
çam200W2dk%3SA	1,91	29,9	1,50	4,70
bambu%1SA	1,57	18,7	3,30	7,00
bambu%3SA	1,56	18,6	3,10	7,40
bambu200W2dk%1SA	1,58	18,7	3,03	7,23
bambu200W2dk%3SA	1,50	18,7	3,10	7,40

5.1.2. Su Emme Kapasitesi Testi Sonuçları ve Drenaj Özellikleri

Tablo 5.4., Tablo 5.5. ve Tablo 5.6.'te sırasıyla okalıptüs, çam ve bambu esaslı kâğıt numunelerinin su emme kapasitesi test sonuçları verilmiştir.

Saf okalıptüs selülozu ile yapılan numunenin su emme kapasitesi %253 olarak ölçülmüştür. Saf okalıptüs selülozuna ağırlıkça %1 NaOH eklenerek elde edilen kâğıt hamurundan yapılan numunede emicilik değeri %281 olarak ölçülmüştür. Saf okalıptüs selülozuna ağırlıkça %3 NaOH eklenerek elde edilen kâğıt hamurundan yapılan numunede emicilik değeri %340'a yükselmiştir. Numune ağırlığına oranla en yüksek su emme kapasitesi 200 W 2dk plazma ve %3 sitrik asit uygulanmış okalıptüs selülozdan yapılan numunede ölçülmüştür ve %395 değerindedir. NaOH uygulamaları içinde numune ağırlığına oranla en yüksek emicilik değeri 200 W 2dk plazma ve %1 NaOH uygulaması ile elde edilmiştir ve %356 değerindedir. Kullanılan polimerik kaplamaların emicilik değerini azaltıcı yönde etki ettiği belirlenmiştir.

Tablo 5.4. Okaliptüs Esaslı Kâğıt numunelerinin su emme kapasitesi test sonuçları

Örnek	Su Emme Kapasitesi, %
okaliptus	253
oka200W1dk	236
oka200W2dk	351
oka400W1dk	262
oka400W2dk	295
oka800W1dk	323
oka800W2dk	289
oka%1SH	281
oka%3SH	340
oka200W2dk%1SH	356
oka800W1dk%1SH	303
oka200W2dk%3SH	292
oka800W1dk%3SH	337
oka%1SA	272
oka%3SA	253
oka200W2dk%1SA	287
oka200W2dk%3SA	395
oka200W2dk%5PVA	250
oka200W2dk%5PVP	203
oka200W2dk%3SH%5PVP	236
oka200W2dk%3SA%5PVP	229

Saf çam selülozu ile yapılan numunenin su emme kapasitesi %215 olarak ölçülmüştür ve 800 W 2 dk plazma uygulanmış çam selülozundan yapılan numunede bu oran %314'e yükselmiştir. Macedo ve diğ.'nin yaptığı bir çalışmada plazma uygulaması ile su emiciliğinde artış görülmüş ve plazma işlemi ile liflerin daha polar bir yapıya dönüşmesi ıslanabilirliğin dolayısıyla emiciliğin artışına sebep olarak gösterilmiştir (Macedo ve diğ., 2020). Saf çam selülozuna yapılan uygulamalar ile elde edilen en yüksek emicilik oranı %333 değeri ile 800 W 1 dk ağırlıkça %1 NaOH uygulaması ile elde edilmiştir. PVP ve PVA kaplanan örneklerin emicilik değerlerinin saf çam selülozu kullanılan kâğıtlara göre yaklaşık %5 ile %13 arasında azaldığı tespit edilmiştir.

Tablo 5.5. Çam Esaslı Kâğıt numunelerinin su emme kapasitesi test sonuçları

Örnek	Su emme kapasitesi, %
çam	215
çam200W1dk	207
çam200W2dk	291
çam400W1dk	277
çam400W2dk	261
çam800W1dk	265
çam800W2dk	314
çam%1SH	238
çam%3SH	239
çam200W2dk%1SH	242
çam800W1dk%1SH	333
çam200W2dk%3SH	222
çam800W1dk%3SH	228
çam%1SA	214
çam%3SA	232
çam200W2dk%1SA	255
çam200W2dk%3SA	228
çam200W2dk%5PVA	205
çam200W2dk%5PVP	186
çam200W2dk%3SH%5PVP	194
çam200W2dk%3SA%5PVP	200

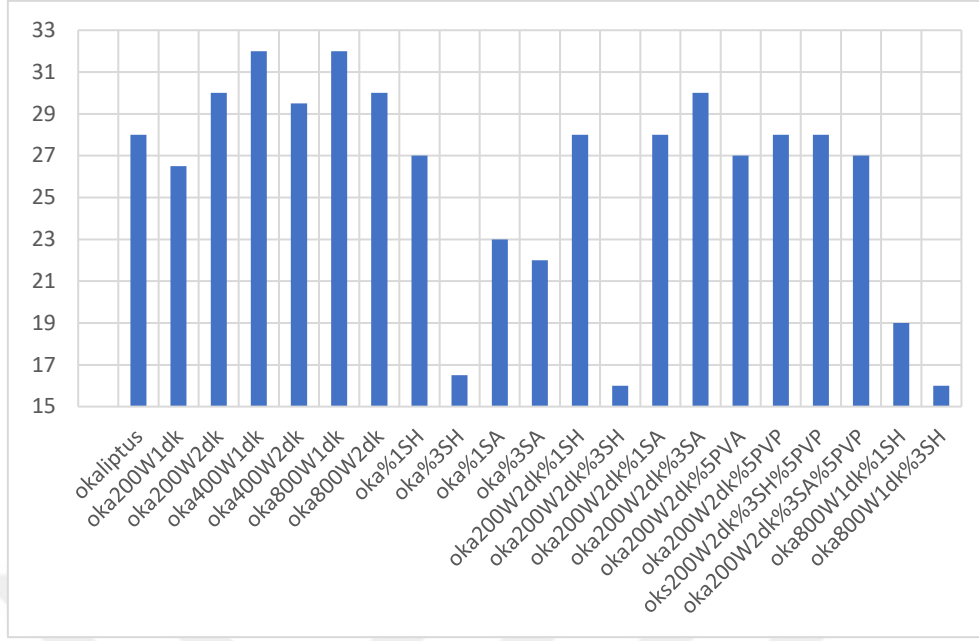
Saf bambu selülozundan elde edilen kâğıt numunesinin emicilik oranı %306 olarak ölçülmüştür. Bambu selülozuna sadece SA uygulandığında emicilik değeri %1 SA da %322 olarak belirlenmiştir. Plazmadan sonra SA uygulanan selülozlarda emicilik değeri azaldığı görülmüştür. Bambu selülozundan yapılmış kâğıtların su emme kapasiteleri kıyaslandığında en yüksek değeri %3 NaOH eklenen plazmasız bambu ile ve 200W2dk plazma uygulaması yapılmış %3 lük NaOH'li numunede elde edildiği görülmüştür ve bu değerler sırasıyla 460 ve 546'dır. PVP ve PVA kaplanan örneklerin emicilik değerlerinin saf Bambu selülozu kullanılan kâğıtlara göre azaldığı tespit edilmiştir.

Tablo 5.6. Bambu Esaslı Kâğıt numunelerinin su emme kapasitesi test sonuçları

Örnek	Su emme kapasitesi, %
bambu	306
bambu800W1dk	283
bambu%1SH	264
bambu%3SH	460
bambu200W2dk	321
bambu200W2dk%1SH	273
bambu200W2dk%3SH	546
bambu800W1dk%1SH	273
bambu800W1dk%3SH	286
bambu%1SA	322
bambu%3SA	320
bambu200W2dk%1SA	269
bambu200W2dk%3SA	266
bambu200W2dk%5PVA	266
bambu200W2dk%5PVP	264
bambu200W2dk%3SH%5PVP	284
bambu200W2dk%5SA%5PVP	260

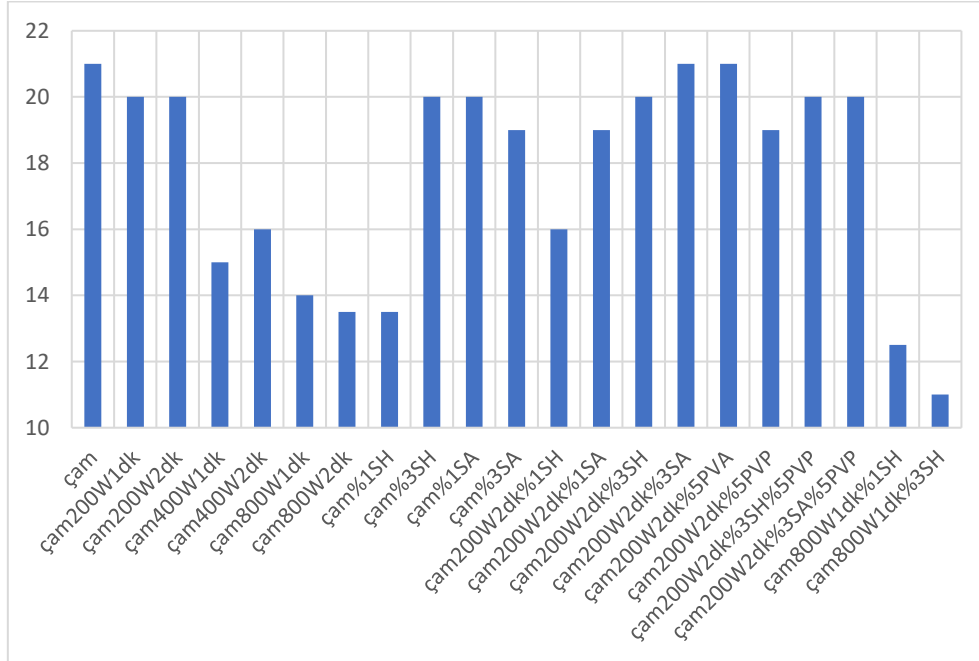
Şekil 5.1., 5.2. ve 5.3’te okalıptüs, çam ve bambu selülozundan elde edilmiş örneklere ait drenaj özellikleri gösterilmiştir.

Şekil 5.1’de okalıptüs selülozu bazlı numunelerin drenaj özellikleri görünmektedir. Saf okalıptüs selülozu ile üretilmiş hamur örneğinden ölçülen SR° değerine kıyasla uygulanan plazma işleminden bağımsız olarak %3 SH ile muamele edilmiş olan kâğıt örnekleri vermiştir. Saf okalıptüs selülozu örneği ile elde edilmiş olan SR° 28 iken oka%3SH, oka200W2dk%3SH ve oka800W1dk%3SH örneklerine ait SR° değerleri sırasıyla 16,5, 16 ve 16 şeklindedir. Gözlenmiş olan bu düşüşte selüloza uygulanan SH kimyasal uygulamasın etkili olduğu düşünülmektedir. Alkali işlem ile yüzeyden uzaklaştırılmış olan amorf yapılar sonucunda, liflerin daha kırılğan hale geldiği öngörülmektedir.



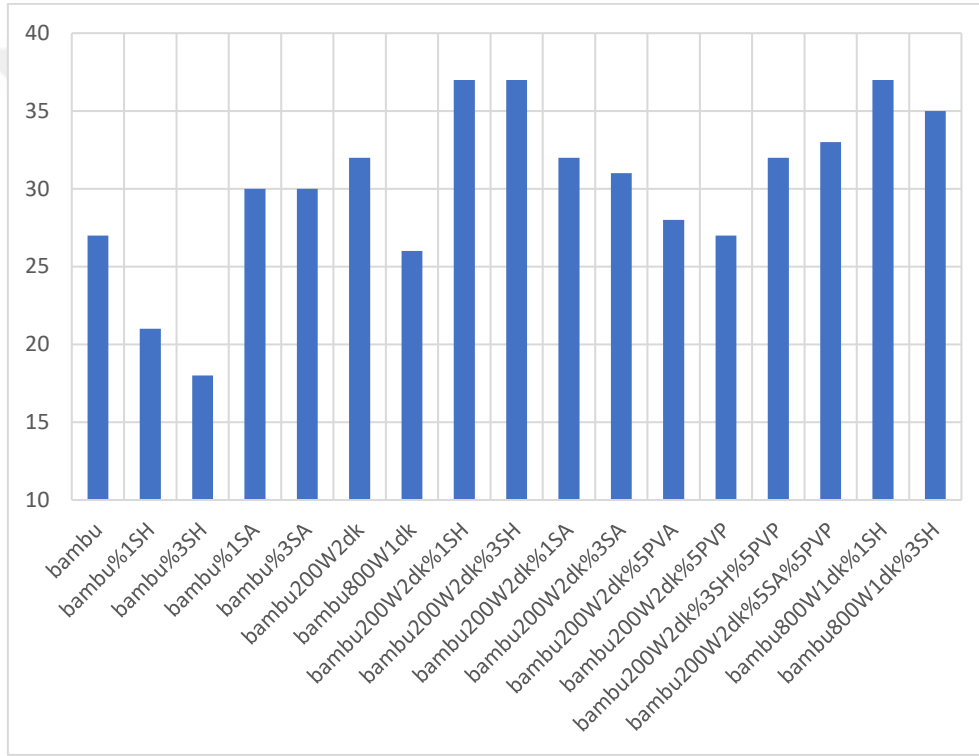
Şekil 5.1. Okaliptüs selülozu ile elde edilmiş kâğıt numuneleri drenaj özellikleri

Saf çam selülozundan elde edilmiş olan SR° 21’dir. Saf çam selülozuna kıyasla en yüksek düşüşü çam800W1dk%3SH numunesi göstermiştir ve SR° 11’dir. Gözlenmiş olan bu düşüşte selüloza uygulanan SH kimyasal uygulamasın etkili olduğu düşünülmektedir. Alkali işlem ile yüzeyden uzaklaştırılmış olan ama amorf yapılar sonucunda, liflerin daha kırılğan hale geldiği öngörülmektedir.



Şekil 5.2. Çam selülozu ile elde edilmiş kâğıt numuneleri drenaj özellikleri

Saf bambu selülozuna ait SR° değeri 27’dir. Saf bambu selülozuna kıyasla en düşük SR° değerini bambu%3SH numunesi vermiştir ve 18 değerindedir. Okalıptüs ve çam selülozu örneklerindeki düşüşe benzer bir düşüş olan bu durumda, selüloza uygulanan SH kimyasal uygulamasının etkili olduğu düşünülmektedir. Alkali işlem ile yüzeyden uzaklaştırılmış olan amorf yapılar sonucunda, liflerin daha kırılğan hale geldiği öngörülmektedir. Saf bambu selülozuna kıyasla en yüksek değeri ise bambu800W1dk%1SH numunesi göstermiştir ve SR° değeri 37’dir. Bambu selülozunun yapısına bağlı olarak 800 W 1 dk plazma uygulaması ve kütlece %1 SH uygulaması sonucu, bambu liflerinin su drenaj etme özelliği azalmıştır.



Şekil 5.3. Bambu selülozu ile elde edilmiş kâğıt numuneleri drenaj özellikleri

5.1.3. Cobb₃₀ Su Emme Kapasitesi Testi Sonuçları

Tablo 5.7., Tablo 5.8 ve Tablo 5.9’de sırasıyla okalıptus, çam ve bambu esaslı kâğıt numunelerinin Cobb₃₀ testi sonuçları verilmiştir. Cobb₃₀ su emme kapasitesi tayini ile elde edilen sonuçlar, sepet daldırma yöntemi ile elde edilmiş sonuçlar ile paralellik göstermektedir. Saf okalıptüs selülozu ile yapılan numunenin su emme kapasitesi %140,4 olarak ölçülmüştür. Okalıptüs selülozu ile üretilmiş olan ve test edilen numuneler arasında, sadece plazma uygulanan örnek %194.8 su emme değeri veririrken, okalıptüse

plazma ve SH ardıl uygulaması ile %197.6 emicilik değeri elde edilmiştir. Numune ağırlığına oranla en yüksek su emme kapasitesi 200 W 2dk plazma ve %3 sitrik asit uygulanmış numunede ölçülmüştür ve %219.2 değerindedir. Polimerik kaplama uygulaması kullanılan polimerden bağımsız olarak emicilik değeri azaltmıştır.

Tablo 5.7. Okaliptus Esaslı Kâğıt Numunelerinin Cobb₃₀ Testi sonuçları

Örnek	Su emme kapasitesi, g/m
okaliptus	140,4
oka200W1dk	131,0
oka200W2dk	194,8
oka400W1dk	145,4
oka400W2dk	163,7
oka800W1dk	179,2
oka800W2dk	160,4
oka%1SH	155,9
oka200W2dk%1SH	197,6
oka800W1dk%1SH	168,1
oka%3SH	188,7
oka200W2dk%3SH	162,0
oka800W1dk%3SH	187,0
oka%1SA	150,9
oka%3SA	140,4
oka200W2dk%1SA	159,3
oka200W2dk%3SA	219,2
oka200W2dk%5PVA	138,7
oka200W2dk%5PVP	112,7
oks200W2dk%3SH%5PVP	131,0
oka200W2dk%3SA%5PVP	127,1

Saf çam selülozu ile yapılan numunenin su emme kapasitesi %144,6 olarak ölçülmüştür. Saf çam selülozuna yapılan uygulamalar ile elde edilen en yüksek emicilik oranı %224 değeri ile 800 W 1 dk ağırlıkça %1 SH uygulaması ile elde edilmiştir. Huang ve diğ.'nin yaptığı çalışmada selüloz nanoliflerin ve PVA'nın kâğıt yüzeyinde kaplama olarak kullanılarak elde ettikleri sonuçlarda cobb değerinde bir azalma görülmüştür (Huang ve diğ., 2022). Benzer şekilde Özdemir'in yaptığı çalışmada da polimerik yüzey tutkallama malzemelerinin, kâğıt yüzeyine uygulanması ile cobb değerlerinde azalma olduğu

bildirilmiştir (Özdemir, 2016). PVP ve PVA kaplamalarda emicilik değerin saf selüloz kullanılarak üretilen örneğe göre azaldığı bildirilmiştir.

Tablo 5.8. Çam Esaslı Kâğıt Numunelerinin Cobb₃₀ Testi sonuçları

Örnek	Su emme kapasitesi, g/m
çam	144,6
çam200W1dk	139,2
çam200W2dk	195,7
çam400W1dk	186,3
çam400W2dk	175,5
çam800W1dk	178,2
çam800W2dk	211,2
çam%1SH	160,1
çam200W2dk%1SH	162,8
çam800W1dk%1SH	224,0
çam%3SH	160,7
çam200W2dk%3SH	149,3
çam800W1dk%3SH	153,3
çam%1SA	143,9
çam%3SA	156,0
çam200W2dk%1SA	171,5
çam200W2dk%3SA	153,3
çam200W2dk%5PVA	137,9
çam200W2dk%5PVP	125,1
çam200W2dk%3SH%5PVP	130,5
çam200W2dk%3SA%5PVP	134,5

Saf bambu selülozundan elde edilen kâğıt numunesinin emicilik oranı %218,8 olarak ölçülmüştür. Bambu selülozundan yapılmış kâğıtların su emme kapasiteleri kıyaslandığında en yüksek değerin 200W 2dk plazma uygulaması yapılmış %3 lük NaOH'li numunede elde edildiği görülmüştür ve bu değer 390,4 değerindedir.

Cobb₃₀ test sonuçları değerlendirildiğinde plazma etkisi ile emicilikte bir miktar artış olduğu gözlenmiştir. Kimyasal ile modifikasyon uygulaması yapılmış olanlar ile işlem görmemiş liflerden elde edilen kâğıtlar kıyaslandığında kimyasal işlemin emiciliği artırdığı görülmüştür. Ardıl modifikasyonlar değerlendirildiğinde ise hem plazma hem

kimyasal modifikasyonlar emicilikte artış göstermiştir fakat ardıl olarak yapılan 3. modifikasyon olan polimer kaplama ek bir iyileştirme getirmemiştir.

Tablo 5.9. Bambu Esaslı Kâğıt Numunelerinin Cobb₃₀ Testi sonuçları

Örnek	Su emme kapasitesi, g/m
bambu	218,8
bambu800W1dk	202,4
bambu%1SH	188,8
bambu%3SH	328,9
bambu200W2dk	229,5
bambu200W2dk%1SH	195,2
bambu200W2dk%3SH	390,4
bambu800W1dk%1SH	195,2
bambu800W1dk%3SH	204,5
bambu%1SA	230,2
bambu%3SA	228,8
bambu200W2dk%1SA	192,3
bambu200W2dk%3SA	190,2
bambu200W2dk%5PVA	190,2
bambu200W2dk%5PVP	188,8
bambu200W2dk%3SH%5PVP	203,1
bambu200W2dk%5SA%5PVP	185,9

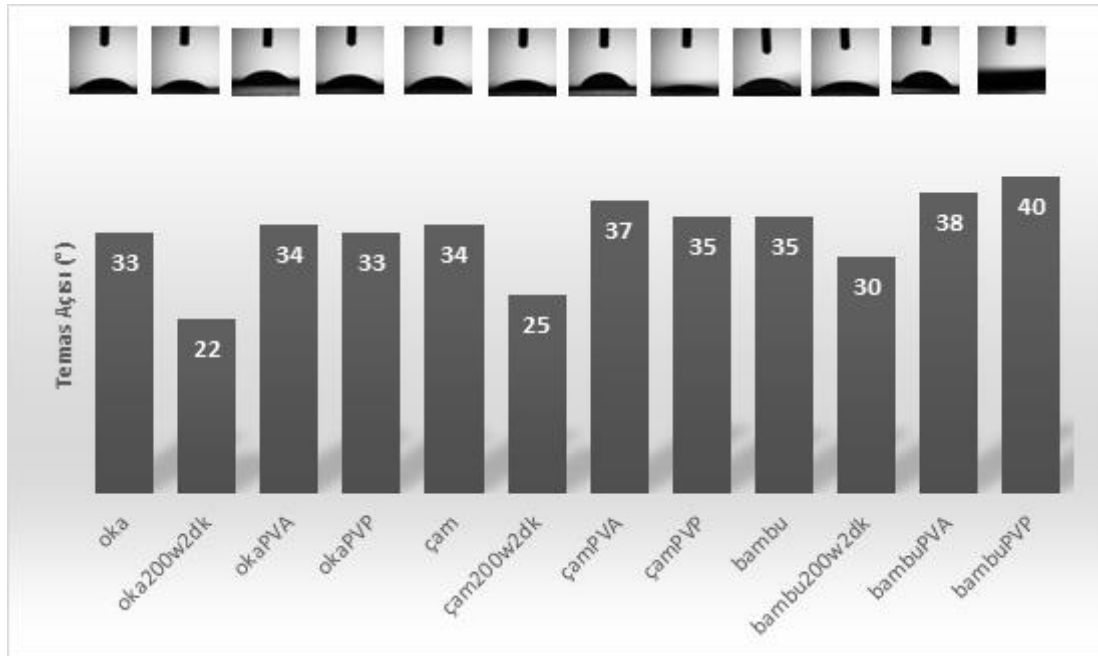
5.1.4. Temas Açısı Testi Sonuçları

Temas açısı ölçümü yapılan numunelerin sonuçları ve damlacık görüntüleri şekil 5.4'te verilmiştir. Saf okalıptüs, çam ve bambu selülozları için temas açısı değerleri sırasıyla 33°, 34° ve 35° olarak belirlenmiştir. Flynn vd tarafından yapılan çalışmada da işlem görmemiş selülozun temas açısı 35° ile 40° arasında değiştiği belirlenmiştir (Flynn ve diğ. 2013). Temas açısı ölçüm değerleri genel olarak literatürle uyumludur.

Plazma uygulaması yapılmış selülozdan yapılmış kâğıt örneklerinin temas açılarındaki düşüş eğilimi gözlenmiştir. Zhang ve diğ.'nin yaptığı bir çalışmada plazma işlemi sonrasında temas açısı değerlerinin düştüğü ve bütün kâğıdı bazındaki selülozun hidrofilikliğin büyük ölçüde arttığı raporlanmıştır (Zhang ve diğ., 2021). Plazma uygulanmış okalıptüs, çam ve bambu selülozları için temas açısı değerleri 22°, 25° ve 30°

olarak ölçülmüştür. Çalışılan tüm selüloz türlerinde temas açısı azalma ile benzer eğilim göstermektedir (Oliveira ve diğ., 2012).

Diğer taraftan polimer uygulaması yapılması ile selüloz yüzeyinde bulunan serbest hidroksil gruplarının su molekülleri ile bağ yapma kapasitesi uygulanan polimer kaplaması ile azalmış ve temas açısı artmıştır. Ayrıca kâğıda suyun teması anındaki fotoğraflardan görüldüğü gibi bazı örneklerin su emmesi oldukça hızlı gerçekleşmiş, polimer kaplamalı örneklerde polimer dağılımı kusursuz olmadığı için damlacık açıları değişkenlik göstermiş ve değişkenliğin fazla olması nedeniyle net olarak belirlenememiştir.

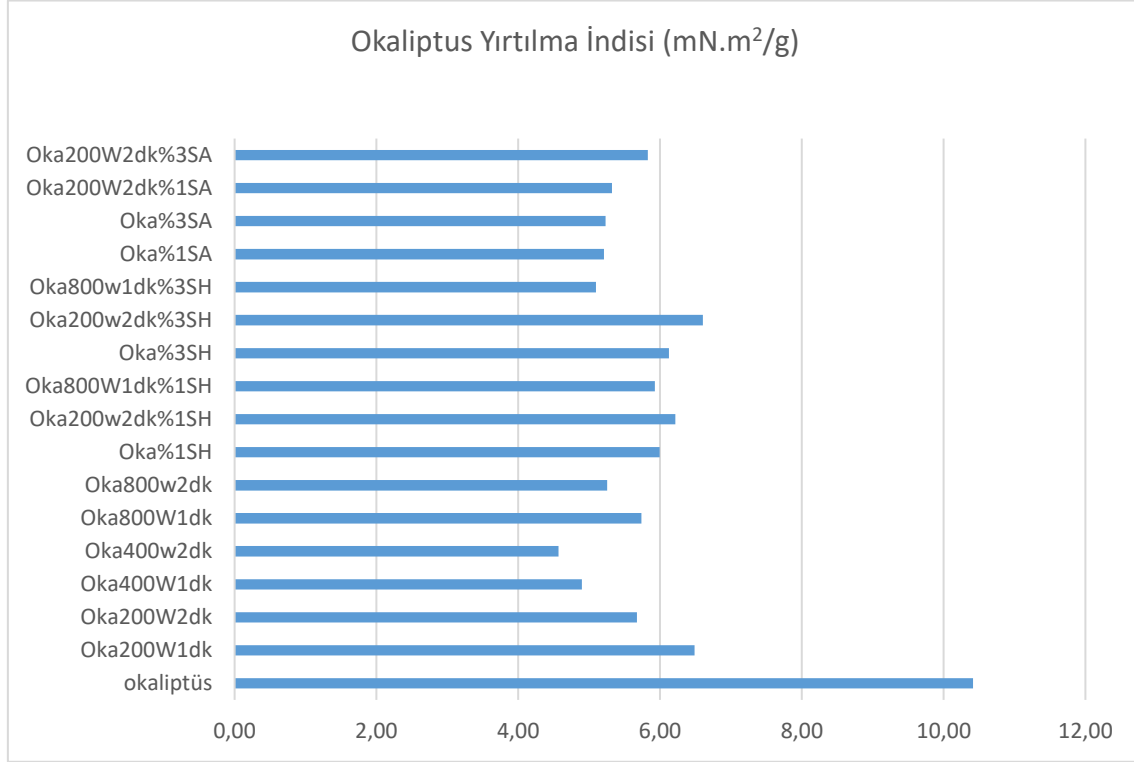


Şekil 5.4. Kâğıt Örneklerinin Temas Açısı Test Sonuçları

5.1.5. Yırtılma İndisi Testi Sonuçları

Numunelerin yırtılmaya karşı gösterdikleri dirençleri ile ilgili sonuçlar Şekil 5.5., 5.6., ve 5.7.'de verilmiştir. Şekil 5.5.'de açıkça görüldüğü üzere okaliptüs selülozu esaslı kâğıt numunelerinin tamamında yapılan işlemler sonucunda yırtılma direnci azalmıştır. Saf okaliptüs ile üretilmiş kâğıt örneğine oranla 400W 2 dk plazma uygulamalı okaliptüs selülozu kâğıt örneğinin yırtılma indisi %56 düşüş göstermiştir ve okaliptüs esaslı kâğıt örnekleri arasında en düşük yırtılma indisi sonucunu vermiştir. 200W 2 dk plazma uygulamalı kâğıt örneği, saf okaliptüs kâğıt örneğine oranla %46 düşüş göstermiştir.

200W 2 dk %1 sodyum hidroksit uygulamalı kâğıt örneği ve 200W 2 dk %3 sitrik asit uygulamalı kâğıt örneği, saf okalıptüs kâğıt örneğine oranla sırasıyla %40 ve %44 oranlarında düşüşler göstermiştir.

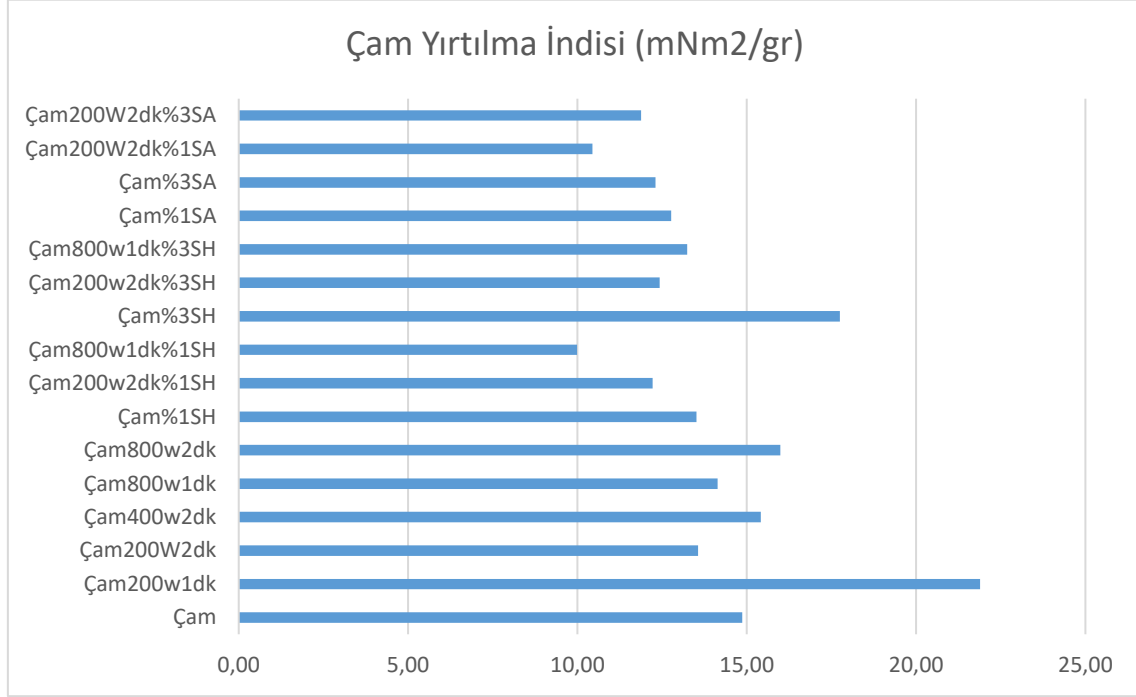


Şekil 5.5. Okalıptüs esaslı numunelerin yırtılma indisi sonuçları

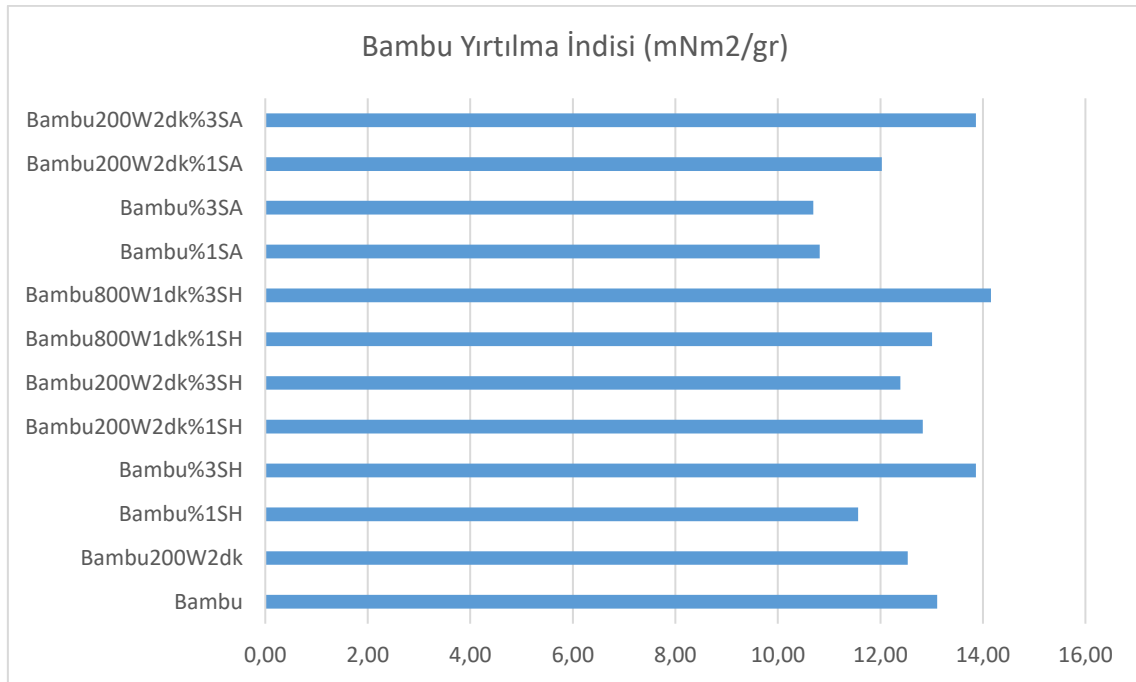
Şekil 5.6.'da çam selülozundan elde edilmiş olan kâğıt numunelerinin yırtılma indisi sonuçları gösterilmiştir. Saf çam selülozu ile elde edilmiş kâğıt numunesinin yırtılma indisine oranla plazma uygulamalı örnekler karşılaştırıldığında genel eğilimin artış olduğu söylenebilir. Saç çam selülozu kâğıt numunesine oranla en yüksek yırtılma indisi sonucunu veren örnek 200W 1 dk plazma uygulamalı kâğıt örneğidir ve %47 artış göstermiştir. %1 SH uygulamalı kâğıt örneği ise saf çam ile elde edilmiş kâğıt örneğine oranla %19 artış göstermiştir. 200W 2 dk %1 SH uygulamalı kâğıt örneği, saf çam kâğıt örneğine oranla %18 azalış göstermiştir. 800W 1 dk 1 SH kâğıt örneği, saç çam ile yapılmış kâğıt örneğine oranla en düşük yırtılma indisi sonucunu vererek %33 azalış göstermiştir.

Şekil 5.7.'de bambu selülozundan elde edilmiş kâğıt örneklerine ait yırtılma indisi sonuçları gösterilmiştir. 800 W 1 dk %3 sodyum hidroksit uygulamalı kâğıt örneği, saf bambu ile yapılmış kâğıt örneğine oranla %8 daha yüksek yırtılma indisi sonucu

vermiştir. %3 sülfürik asit uygulamalı kâğıt örneği, saf bambu ile yapılmış olan kâğıt örneğine oranla %18 daha düşük sonuç vererek en düşük yırtılma indisi değeri elde edilmiştir. 200 W 2 dk %3 sodyum hidroksit uygulamalı kâğıt örneği, saf kâğıt örneğine oranla %5 daha düşük yırtılma indisi sonucu vermiştir.



Şekil 5.6. Çam esaslı numunelerin yırtılma indisi sonuçları

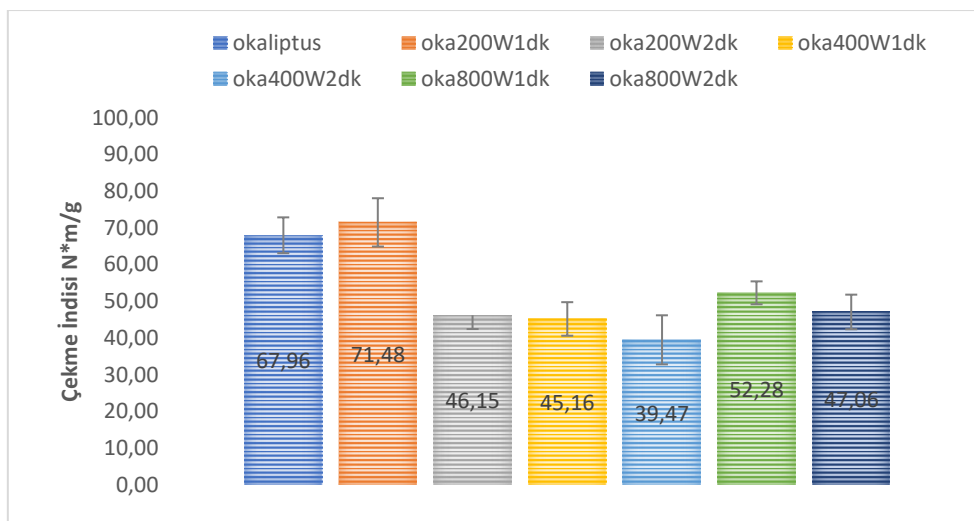


Şekil 5.7. Bambu esaslı numunelerin yırtılma indisi sonuçları

5.2. Karakterizasyon Testleri

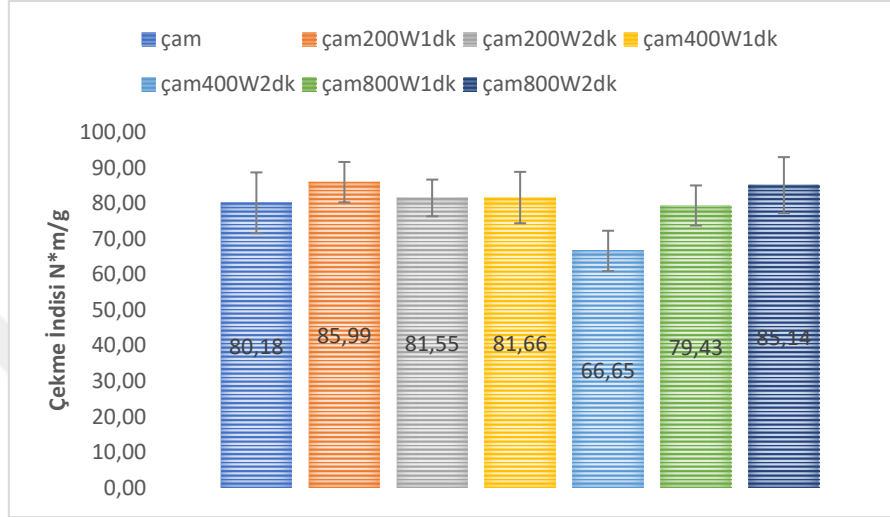
5.2.1. Çekme İndisi Testi Sonuçları

Saf selüloz, plazma uygulaması, alkali işlem, asit muamelesi, plazma/SH, plazma/SA ve polimer uygulaması sonucunda elde edilen kâğıt numunelerinin tamamına kuru kopma dayanımı testleri yapılmıştır. Elde edilen okalıptüs, çam ve bambu esaslı selülozlardan yapılmış kâğıtların kuru kopma dayanımı sonuçları, çekme indisi değerleri olarak Şekil 5.8 ile Şekil 5.17 arasında verilmiştir. Şekil 5.8’de görüldüğü üzere saf okalıptüs selülozu ile elde edilen kâğıt numunesinin yatay dayanım ölçüm sonucuna göre 200W 1 dk plazma işlemi uygulanmış selülozdan yapılmış kâğıt örneğinin dayanım sonuçları karşılaştırıldığında aralarında anlamlı bir fark gözlenmemiştir. 200W 1 dk plazma işlemi uygulanmış selülozdan yapılmış kâğıt örneğinin dayanım sonucu 71.48 N.m/g’dir. Diğer bütün plazma uygulanmış kâğıt örneklerinde ise dayanım değerlerinde düşüşler gözlenmiştir. En yüksek dayanım düşüşü 39.7 N.m/g değeri ile oka400W2dk numunesinde gözlenmiştir. Bu durumun plazma işlemi sonrası selüloz liflerinin yüzeylerinde meydana gelen deformasyonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Hockenberg ve diğ., tarafından yapılan çalışmada da selüloz lifi olarak viskoz rayon kullanılmış ve plazma işleminde süre ile güç etkisi incelenmiştir. Çalışmada artan süre ve güce bağlı olarak liflerin dayanım değerlerinde azalma gözlenmiştir (Hockenberg ve diğ., 2008).



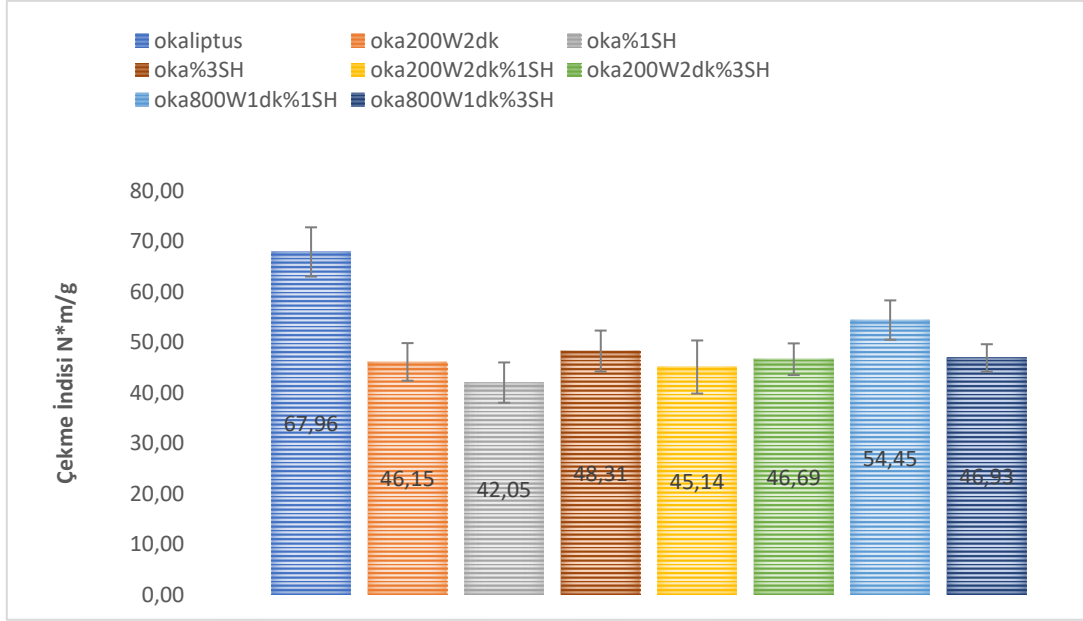
Şekil 5.8. Saf okalıptüs ve farklı güç ve sürede plazma uygulanmış kısa lifli kâğıtların çekme indisi sonuçları

Plazma uygulaması yapılan çam selülozu kullanılarak üretilen kâğıt örneklerinin dayanım değerleri Şekil 5.9’da kontrol numunesi ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Ancak plazma uygulamasının çekme indisi değerlerinde anlamlı bir değişime neden olmadığı gözlenmiştir.

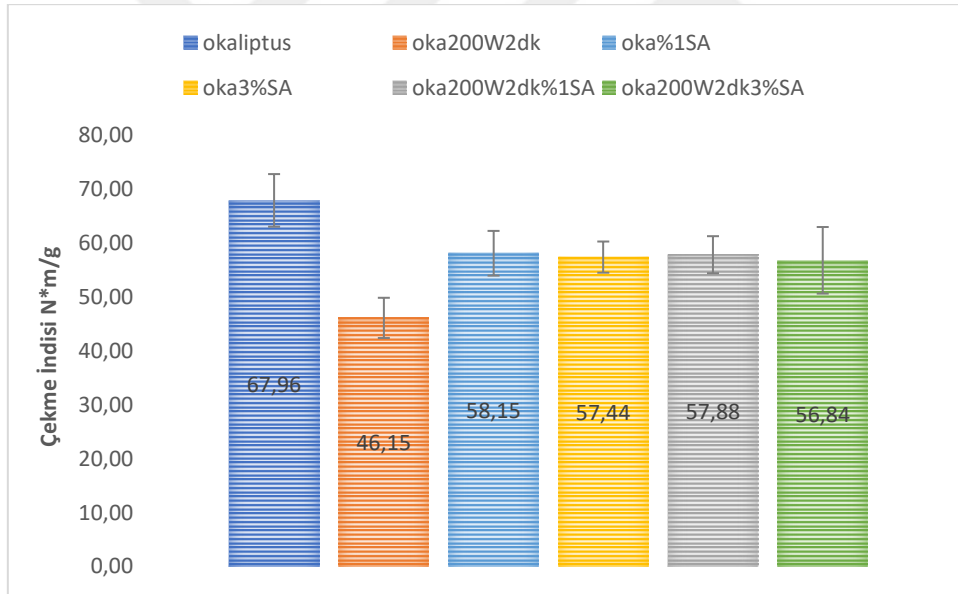


Şekil 5.9. Saf çam ve farklı güç ve sürede plazma uygulanmış uzun lifli kâğıtların çekme indisi sonuçları

Şekil 5.10. ve 5.11’de saf okaliptüs selülozundan üretilmiş kâğıt örneği ile plazma, SH, SA, plazma/SH ve plazma/SA uygulanmış kâğıtların çekme indisi sonuçları kıyaslanmıştır. SH uygulaması ile liflerde gerçekleşen dayanım değerindeki azalmanın selüloz yapısından alkali işlem ile uzaklaştırılması beklenen hemiselüloz, lignin vb. yapıların uzaklaşmasının yanı sıra alkali uygulama ile selüloz liflerinin de deforme olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çalışmada kullanılmış olan ticari okaliptüs selülozu, üretimi sırasında kimyasal ağartma sonucunda hemiselüloz ve lignin vb. safsızlıklarından büyük oranda arındırılarak üretilmektedir. Bu durumdan kaynaklı yapılan alkali işlem yapıda kalan hemiselüloz ve lignin maddelerine etki ederken, selüloza da etki ettiği düşünülmektedir. Saf okaliptüsten elde edilen kâğıt örneğine oranla işlem uygulanmış kâğıt örnekleri ortalama %31 oranında dayanım kaybına uğramışlardır. Benzer biçimde SA uygulaması da aynı şekilde dayanım sonucuna olumsuz etki göstermiştir. Plazma uygulamasının yanı sıra kimyasal uygulamaların sonucunda da selülozların lif yüzeylerin deformasyonlar meydana geldiği ve dayanım değerlerinin bu nedenle düştüğü düşünülmektedir.



Şekil 5.10. Plazma, SH ve plazma/SH uygulanmış kısa lifli okalıptüs kâğıtların çekme indisi sonuçları

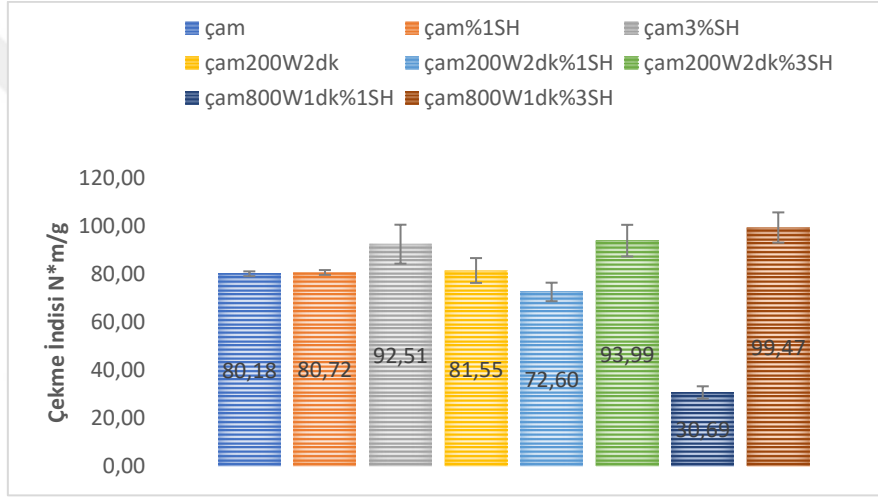


Şekil 5.11. Plazma, SA ve plazma/SA uygulanmış kısa lifli okalıptüs, kâğıtların çekme indisi sonuçları

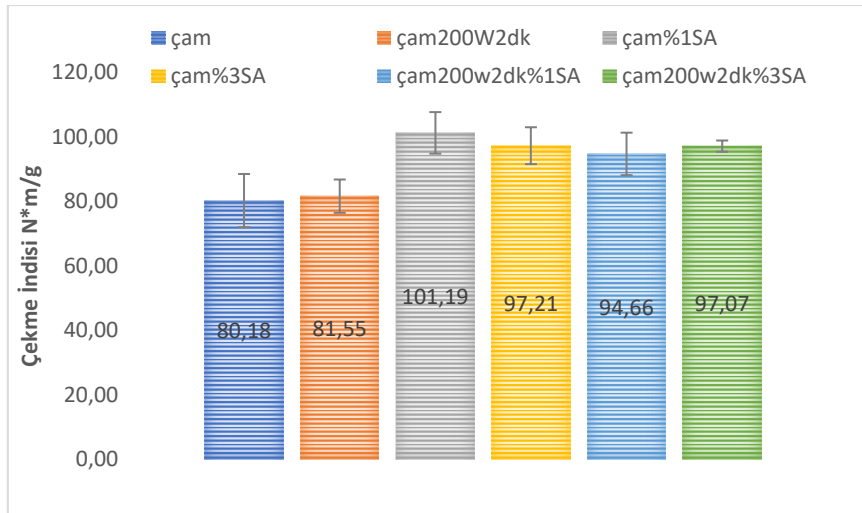
Şekil 5.12.'de saf çam selülozundan elde edilen kâğıt numunesine ait dayanım sonuçları ile plazma, SH ve plazma/SH uygulamalı kâğıt örneklerinin dayanım sonuçlarının karşılaştırması verilmiştir. Arsyad ve diğ.'nin yaptığı çalışmada hiç işlem görmemiş Hindistan cevizi liflerine %5, %10, %15 ve %20 oranlarında alkali işlem uygulanmış ve işlemlerden sadece %20 oranındaki uygulamada çekme mukavemeti değeri işlem görmemiş lifin değerine kıyasla artış göstermiştir (Arsyad ve diğ., 2015). SH uygulaması

genel olarak dayanım değerlerinde artış eğilimi göstermiştir. Saf çam selülozu ile elde edilen el kâğıt örneği dayanım sonucuna oranla en yüksek dayanım değeri 99,47 Nm/g değeri ile çam800W1dk%3SH numunesinde elde edilmiştir. Bu değer çam kâğıt numunesi dayanım sonucundan %24 daha yüksektir.

Şekil 5.13.'de SA uygulamalı kâğıt numunelerinin sonuçları verilmiştir. SH uygulamalı kâğıt örneklerine benzer şekilde SA uygulamalı kâğıt örnekleri de dayanım sonuçları artış eğilimi göstermiştir. Saf çam selülozu ile elde edilen el kâğıt örneği dayanım sonucuna oranla en yüksek dayanım sonucu (101,7 Nm/g) çam%1SA numunesi ile elde edilmiştir. Saf çam selülozundan yapılan kâğıt numunesi dayanım sonucundan %26 daha yüksektir.

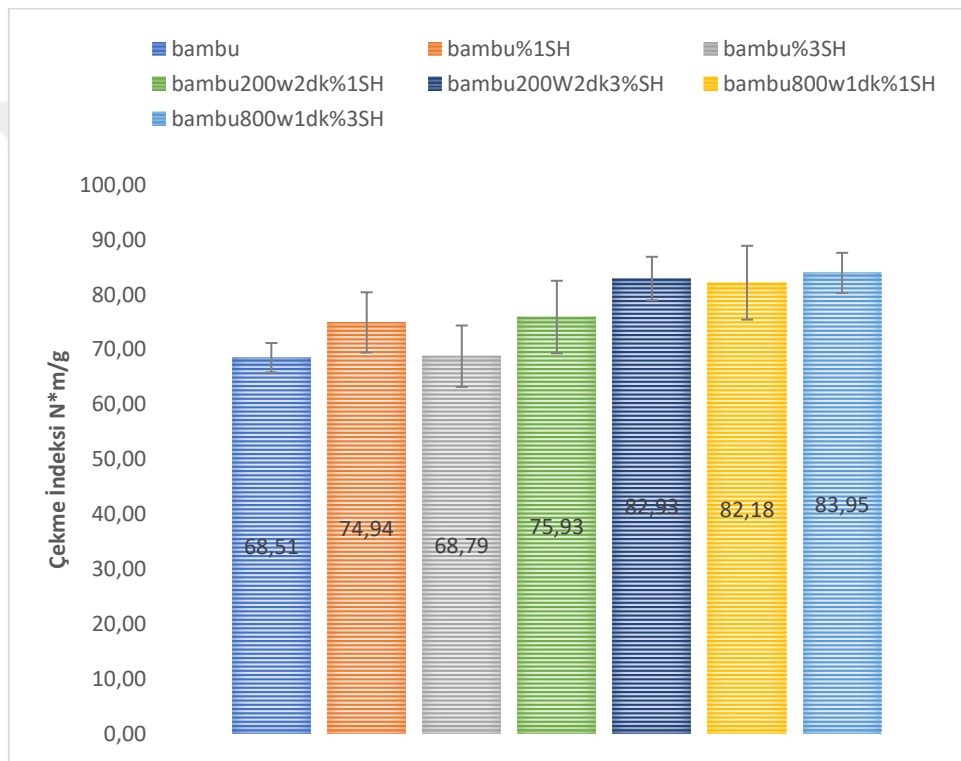


Şekil 5.12. Plazma, SH ve plazma/SH uygulanmış uzun lifli çam selülozu kâğıtlarının çekme indisi sonuçları



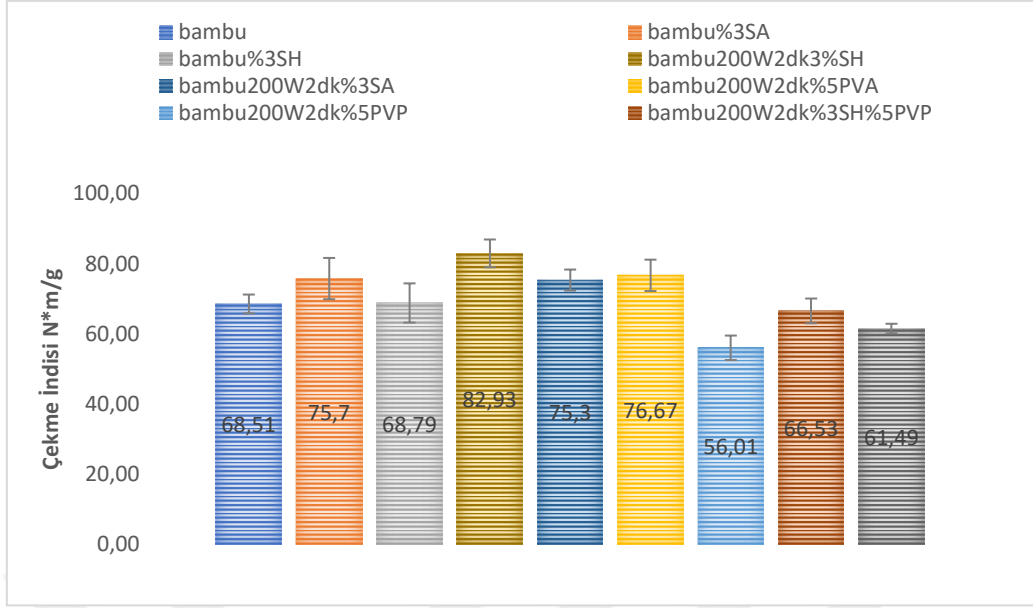
Şekil 5.13. Plazma, SA ve plazma/SA uygulanmış uzun lifli çam selülozu kâğıtlarının çekme indisi sonuçları

Şekil 5.14.'te verilen bambu esaslı kâğıt numunelerinin çekme indisleri plazma/SH yüzey işlemleri ile artış göstermiştir. Balaji ve Nagarajan'ın yaptığı çalışmaya görede NaOH uygulaması ile liflerin mekanik özelliklerinin arttığı bildirilmiştir (Balaji ve Nagarajan, 2017). Saf bambu selülozu ile elde edilen el kâğıt örneği dayanım değeri 68,51 N·m/g iken ardıl uygulama ile yaklaşık 85 N·m/g değerine ulaşılmıştır. Bambu selülozu ile üretilen kâğıt örneklerinde en yüksek dayanım değeri bambu200W2dk%3SH örneği ile elde edilmiştir. Saf bambu kâğıt numunesi dayanım değerine göre %21 daha fazla dayanım elde edilmiştir.



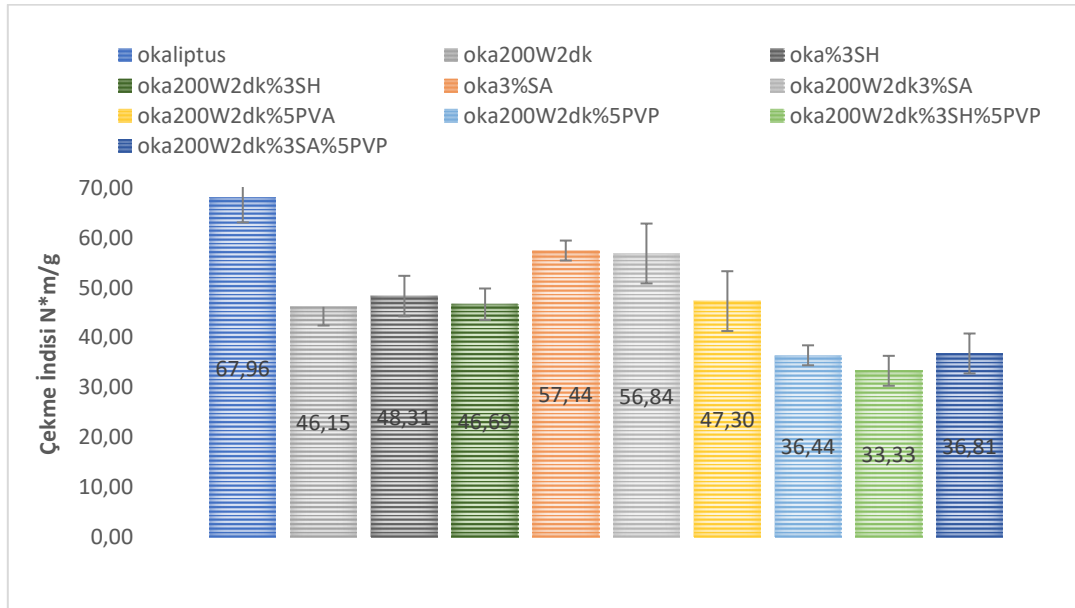
Şekil 5.14. Plazma, SH ve plazma/SH uygulanmış bambu esaslı selülozdan yapılmış kâğıtların çekme indisi sonuçları

Şekil 5.15.'de verilen bambu esaslı kâğıt numunelerinin çekme indislerinin SA uygulaması ile bir miktar arttığı, plazma/SA işleminde %1 SA kullanıldığında yaklaşık %16'lık bir artış gösterdiği görülmüştür. Bambu selülozuna uygulanan polimer kaplama işleminin dayanım sonuçları da karşılaştırmalı olarak Şekil 5.15.'de görünmektedir. Saf bambu selülozundan elde edilen kâğıt numunesinin dayanım sonucuna oranla 200W 2dk plazma işlemi uygulanmış ve PVA kaplanmış kâğıt numunesi yaklaşık aynı dayanım değerini vermiştir. Bu numune haricinde diğer bütün polimer kaplı numuneler, düşük dayanım değerleri sonuçlarını vermiştir.

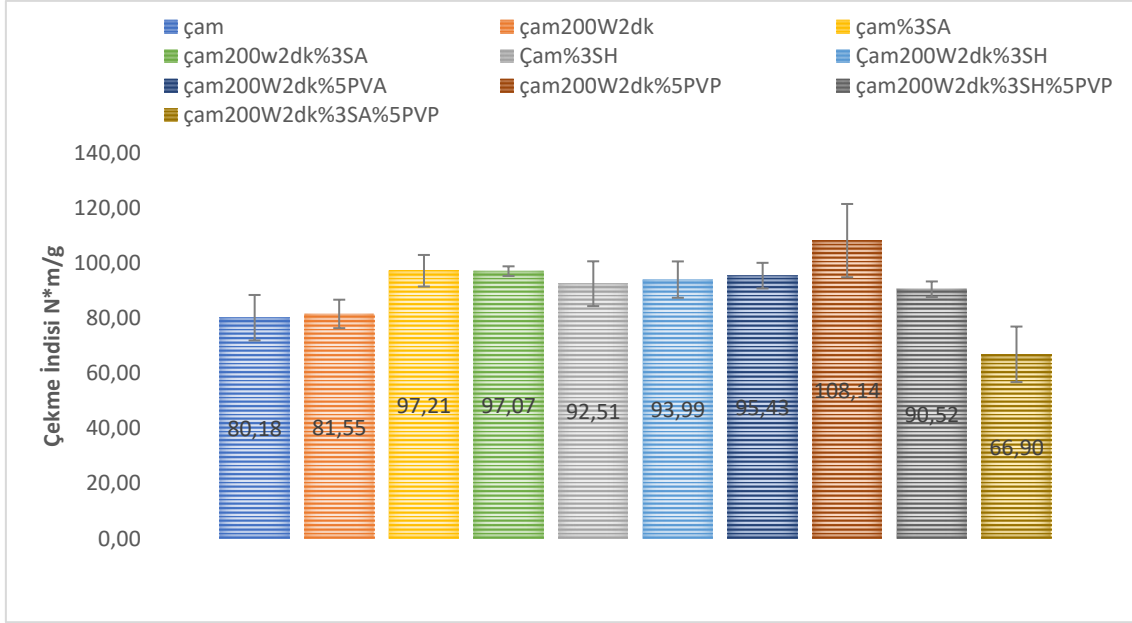


Şekil 5.15. SA, SH, plazma/SA, plazma/SH uygulanmış ve polimer ile kaplanmış bambu esaslı selülozdan yapılmış kâğıtların çekme indisi sonuçları

Şekil 5.16’de saf okaliptüs selülozundan ve bu selüloza uygulanmış plazma, SA, SH, plazma/SA, plazma/SH ve polimer uygulamalarına ait dayanım sonuçları verilmiştir. 200W 2 dk %5 PVA polimer kaplanmış kâğıt numunesinin dayanım sonucu (47,30 N·m/g) diğer polimer uygulamalarından yüksek değer vermiştir. Ancak saf okaliptüs kâğıdının sonucundan oldukça düşüktür.



Şekil 5.16. Plazma, SA, plazma/SA, plazma/SH uygulanmış ve polimer ile kaplanmış kısa lifli kâğıtların çekme indisi sonuçları



Şekil 5.17. Plazma, SA, plazma/SA, plazma/SH uygulanmış ve polimer ile kaplanmış uzun lifli çam selülozu içeren kâğıtların çekme indisi sonuçları

Saf çam selülozuna uygulanmış polimer kaplama örneklerinden elde edilen kâğıt numunelerinde 108,14 Nm/g değeri ile en yüksek dayanım değerini 200W 2 dk %5 PVP uygulamalı kâğıt numunesi vermiştir (Şekil 5.17). 200 W 2 dk, %3 sitrik asit uygulamalı ve %5 PVP polimer ile kaplanmış olan kâğıt örneği ise en düşük dayanım değerine sahiptir. Ancak verinin standart sapma değeri göz önüne alındığında saf çam selülozu ile elde edilmiş kâğıt numunesinden net bir şekilde ayrılmadığı görülmektedir.

5.2.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Sonuçları

Çalışma kapsamında okaliptüs, çam ve bambu selülozlarının işlem görmemiş, plazma ile işlem görmüş, alkali işlem uygulanmış, asit ile muamele edilmiş ve bunların ardıl uygulamaları ile polimer kaplaması yapılmış tüm el numunesi kâğıt örneklerinin FTIR spektrometresi test sonuçları Şekil 5.18’de verilmiştir. Saf selülozun spektrumunda göstermiş olduğu pikler değerlendirmelerde referans olarak kullanılmıştır.

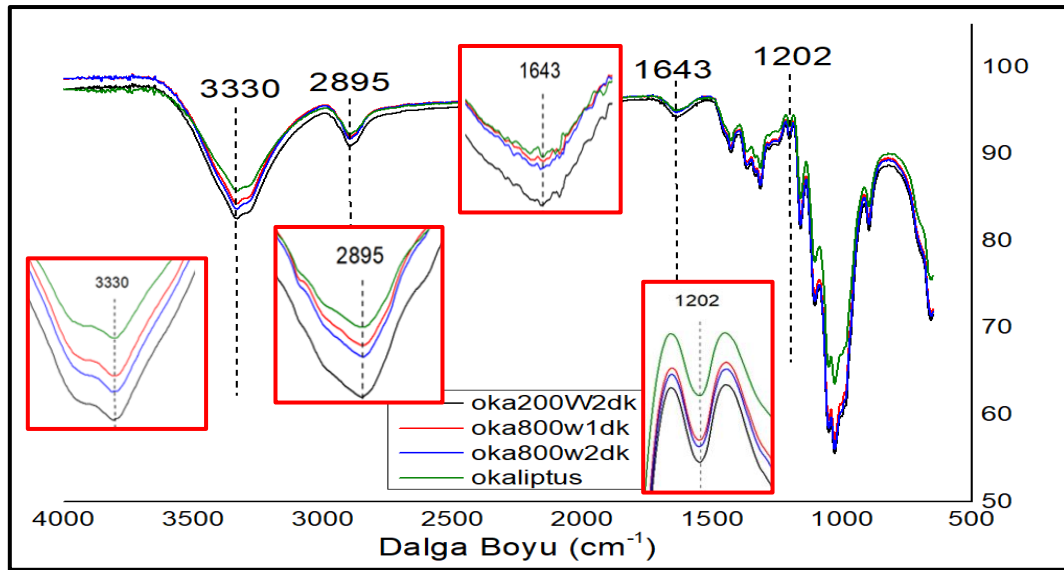
Saf selülozun 3331 cm^{-1} dalga boyunda gösterdiği tepe noktası, hidroksil gruplarının O-H germe titreşimi ve hidrojen bağından kaynaklanmaktadır (Seki ve diğ., 2012). 2895 cm^{-1} dalga boyunda görülen tepe noktası selüloz ve hemiselüloz bileşenlerinin içinde bulunan -CH ve -CH₂ yapılarından kaynaklanan C-H germe titreşiminden kaynaklanmaktadır (Paiva ve diğ., 2006).

Tablo 5.10. Selüloz ile elde edilmiş kâğıt örnekleri içinde bulunma potansiyeli olan bağ türlerine ait hidrofilik olma potansiyeli

Fonksiyonel Grup	Pik Aralığı (cm ⁻¹)	Açıklama	Emiciliğe Etkisi	Yapılar	Kaynak
OH (Hidroksil) Grupları	3200–3600	Geniş ve güçlü bir pik; hidrojen bağlarını yansıtır.	Hidrojen bağları sayesinde emiciliği artırır. Ancak yoğun hidrojen bağları kristallliği artırabilir, bu da suyun erişimini sınırlayabilir.	Selüloz, Hemiselüloz	(Hon ve Shiraishi, 2001)
CH (C-H) Gerilme Titreşimleri	2800–3000	Orta ila zayıf yoğunlukta, keskin pikler; hidrofobik C-H bağlarına işaret eder.	CH gruplarının fazla olması, hidrofilik grupların azalmasına ve emiciliğin düşmesine neden olur.	Selüloz, Hemiselüloz, Lignin	(Poletto ve diğ. 2013)
C=O (Karbonil) Grupları	1600–1730	Zayıf veya orta yoğunlukta keskin pikler; karbonil gruplarından kaynaklanır.	Karbonil grupları su molekülleriyle dipol-dipol etkileşimleri oluşturur ve emiciliği artırabilir.	Hemiselüloz, Lignin	(Siro ve Plackett 2010)
Asetil Gruplarının C–O Germe	1210–1260	Asetil gruplarının ester bağlarına ait titreşimleri temsil eder.	Esterleşmiş asetil grupları, lignin yapısında hidrofobik özellik sağlayarak su emiciliğini düşürebilir.	Lignin	(Faix, 1991)
C=C (Aromatik) Grupları	1500–1600	Orta ila güçlü yoğunlukta pikler; lignin kalıntıları varsa görünür.	Aromatik gruplar, su ile zayıf etkileşimlere sahiptir ve suyun selüloza erişimini engelleyerek emiciliği düşürür.	Lignin	(Gosselink ve diğ., 2004)
C-O-C (Glikozid Bağı)	1000–1200	Keskin ve güçlü pikler; selülozun kimyasal yapısını karakterize eder.	Kristal bölgelerde glikozid bağları suyun erişimini sınırlarken, amorf bölgelerde su bağlanmasını kolaylaştırır.	Selüloz, Hemiselüloz	(Zhao ve diğ., 2007)
C-H Eğilme Titreşimleri	1370–1470	Orta yoğunlukta pikler; CH ₂ gruplarını temsil eder.	CH ₂ gruplarının yoğunluğu arttıkça emicilik azalır. Daha az CH ₂ grubu, daha fazla hidrofilik özellik sağlar.	Selüloz, Lignin	(Agarwal ve diğ., 2010)
C-O (Alkol ve Eter Bağları)	1000–1100	Güçlü ve keskin pikler; alkol ve eter bağlarını yansıtır.	C-O bağlarının varlığı, selülozun su emme kapasitesini artırır. Özellikle amorf bölgelerde daha etkili olur.	Selüloz, Hemiselüloz	(Klemm ve diğ., 2005)
Kristallik Yapı	895	Keskin ve belirgin bir pik; β-glikozid bağlarına ve kristalin yapıya özgüdür.	Kristal bölgeler su moleküllerinin erişimini zorlaştırır. Daha düşük kristallik, daha yüksek emicilikle ilişkilidir.	Selüloz	(French, 2014)

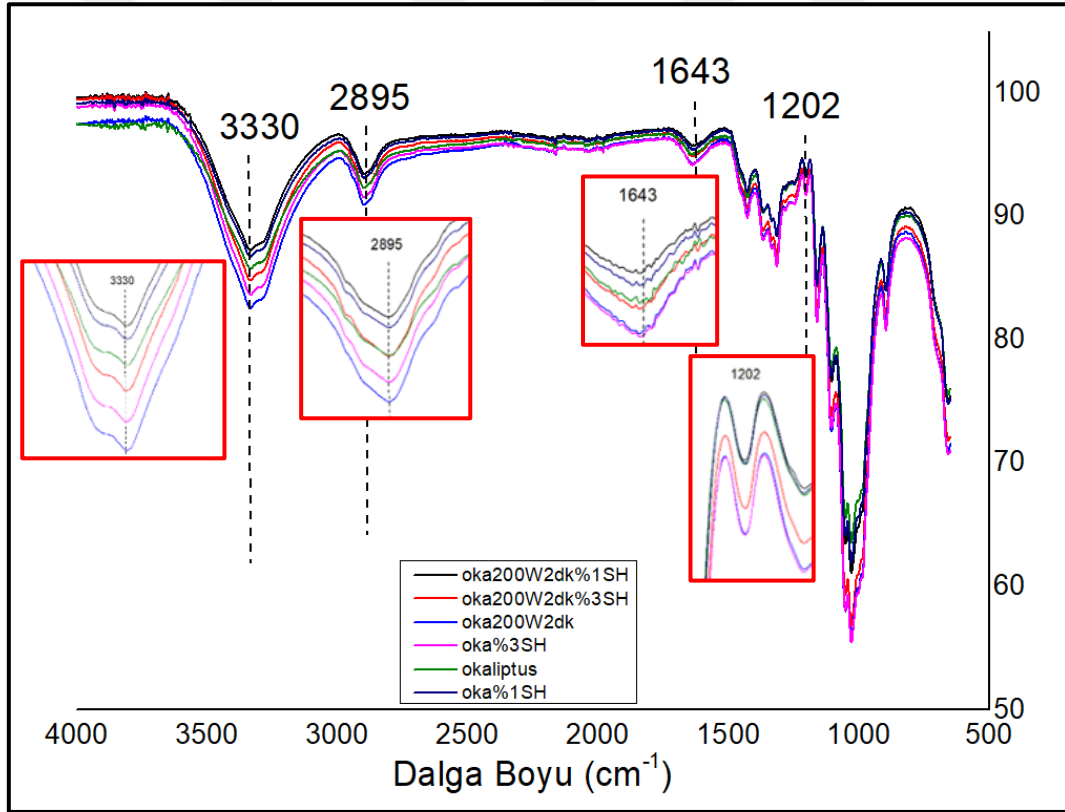
1643 cm^{-1} dalga boyunda görülen tepe noktası hemiselüloz içindeki ester grupları ve/veya lignin içindeki karboksilik asit bağlarının karbonil grupların C = O germe titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Alawar ve diğ., 2009). 1643 cm^{-1} elde edilmiş olan tepe noktası kâğıt numunesindeki hemiselüloz varlığına işaret eder. Bu tepe noktası liflerin hidrofilik doğasını doğrulayan ve emilen suyun varlığına atfedilebilir (Balaji ve Nagarajan, 2017). Ayrıca bu tepe noktası (1635 – 1643 aralığı) adsorbe edilmiş suyun O-H bükülmesi olarak atfedilebilir (Teke, 2022). 1202 cm^{-1} değerinde elde edilen tepe noktası ise lignindeki asetil gruplarının C – O germe titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Fiore ve diğ., 2016).

Literatürdeki önceki çalışmalar değerlendirildiğinde, alkali modifikasyonu lif yüzeylerinden ekstraktif maddeleri, mumları, yağı vb. uzaklaştırır ve alkalin işlemine bağlı olarak aynı zamanda lignin, hemiselüloz ve pektini de çıkarabilir (Le Troedec ve diğerleri, 2008; Cordeiro ve ark., 2012). Plazma, alkali ve asit işlemleri ile modifiye edilen kâğıt örneklerinde 1600-1700 cm^{-1} civarında pik yoğunluğunun azalması bunu göstermektedir. Ayrıca plazma, alkali ve asit işlemleri ile modifiye edilen kâğıt örneklerinde 1200 cm^{-1} civarında pik yoğunluğunun azalması, lignin yerine hemiselüloz materyallerin tercihli olarak uzaklaştırıldığını göstermektedir (Le Troedec ve diğerleri, 2008; Cordeiro ve diğerleri, 2012). Tablo 5.10'da selüloz ile elde edilmiş kâğıt örnekleri içinde bulunma potansiyeli olan bağ türlerine ait pik aralığı ve bu bağların emicilik üzerine etkisi özet olarak sunulmuştur.



Şekil 5.18. Saf okaliptüs ve plazma uygulanmış okaliptüs kâğıt örneklerinin FTIR spektrometre sonuçları

Şekil 5.18’da görüldüğü gibi matris yapı olarak kullanılan okaliptüs selülozundan üretilen kâğıt numunesinin 1202 cm^{-1} dalga boyunda vermiş olduğu tepe noktasına oranla en yüksek tepe noktasını 200W 2 dk plazma uygulanmış kâğıt numunesi vermiştir. Bu durum en yüksek lignin içeriğinin bu örnekte olduğunu göstermektedir. Uygulanan plazma işlemi sonrasında, numunede lignin birikimi olduğu düşünülmektedir. 1643 cm^{-1} elde edilmiş olan tepe noktası kâğıt numunesindeki hemiselüloz varlığına işaret eder. Ayrıca bu tepe noktası ($1635 - 1643$ aralığı) adsorbe edilmiş suyun O-H bükülmesi olarak atfedilebilir (Teke, 2022; Balaji ve Nagarajan, 2017). 1643 cm^{-1} dalga boyunda 200W 2 dk plazma işlemi uygulanmış olan numune en yüksek tepe noktasına sahiptir. 2895 cm^{-1} tepe noktası ortamda hemiselüloz varlığına atfedilebilir. 200W 2 dk plazma uygulanmış numune 2895 cm^{-1} dalga boyunda en yüksek tepe noktasına sahip olan numunedir.

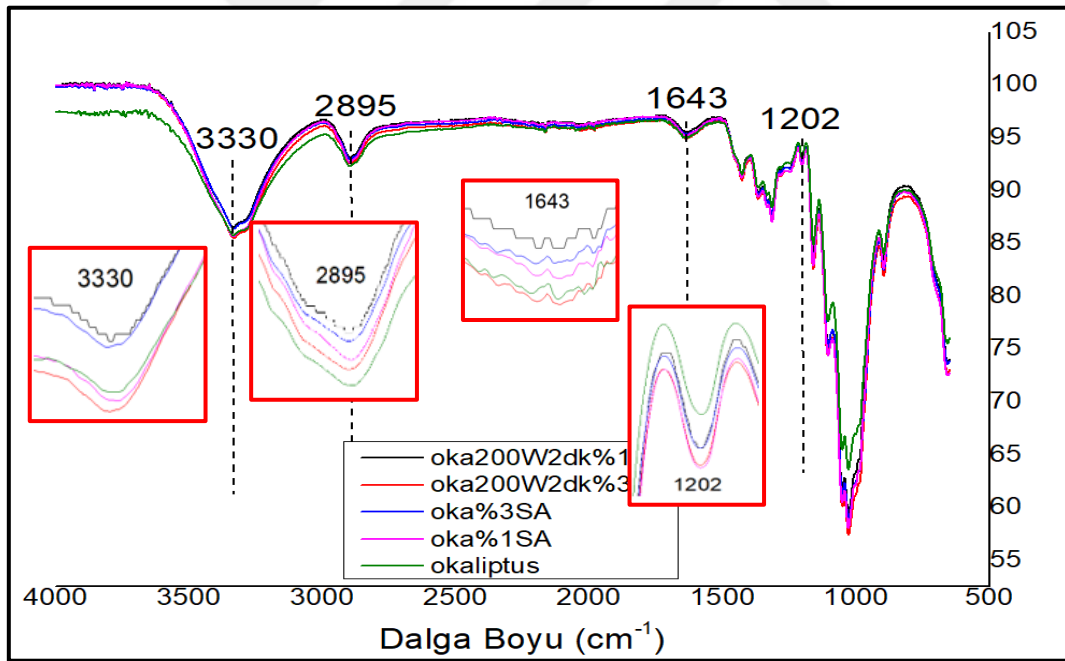


Şekil 5.19. Saf okaliptüs, SH, plazma/SH uygulanmış okaliptüs kâğıt örneklerinin FTIR spektrometre sonuçları

Şekil 5.19’da saf okaliptüs, SH, plazma/SH uygulanmış okaliptüs kâğıt örneklerinin FTIR spektrometre sonuçları verilmiştir. Saf okaliptüs selülozundan elde edilmiş kâğıt numunesine oranla 1202 cm^{-1} tepe noktasında en yüksek değeri oka200W2dk ve oka%3SH ile muamele edilmiş numuneler vermiştir. Oka200W2dk kâğıt örneği ve

oka%3SH kâğıt örneğinde okalıptüs kâğıt örneğine kıyasla görece daha fazla lignin içeriği bulunmaktadır. Söz konusu iki kâğıt örneği 1643 cm^{-1} tepe noktasında da en yüksek değerleri göstermişlerdir. Bu durum her iki numunede hemiselüloz varlığının diğer numunelere oranla daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bu iki kâğıt örneğinin diğer kâğıt örneklerine kıyasla daha hidrofilik bir yapısı olduğu düşünülmektedir.

2895 cm^{-1} tepe noktasında oka200W2dk ve oka%3SH numuneleri yüksek değer vermişlerdir. Bu tepe noktası numunelerde bulunan selüloz ve hemiselüloz bileşenlerinin içinde bulunan $-CH$ ve $-CH_2$ yapılarından kaynaklanan C-H germe titreşiminden kaynaklanmaktadır. Oka200W2dk ve oka%3SH kâğıt örnekleri 3331 cm^{-1} dalga boyunda en yüksek tepe noktası değerlerini vermiştir. 3331 cm^{-1} dalga sayısında gösterdiği tepe noktası, hidroksil gruplarının O-H germe titreşimi ve hidrojen bağından kaynaklandığı düşünülmektedir. Selüloz O-H grupları su ile kısmi bağlar kurarak hidrofilikliğini destekleyebilir.



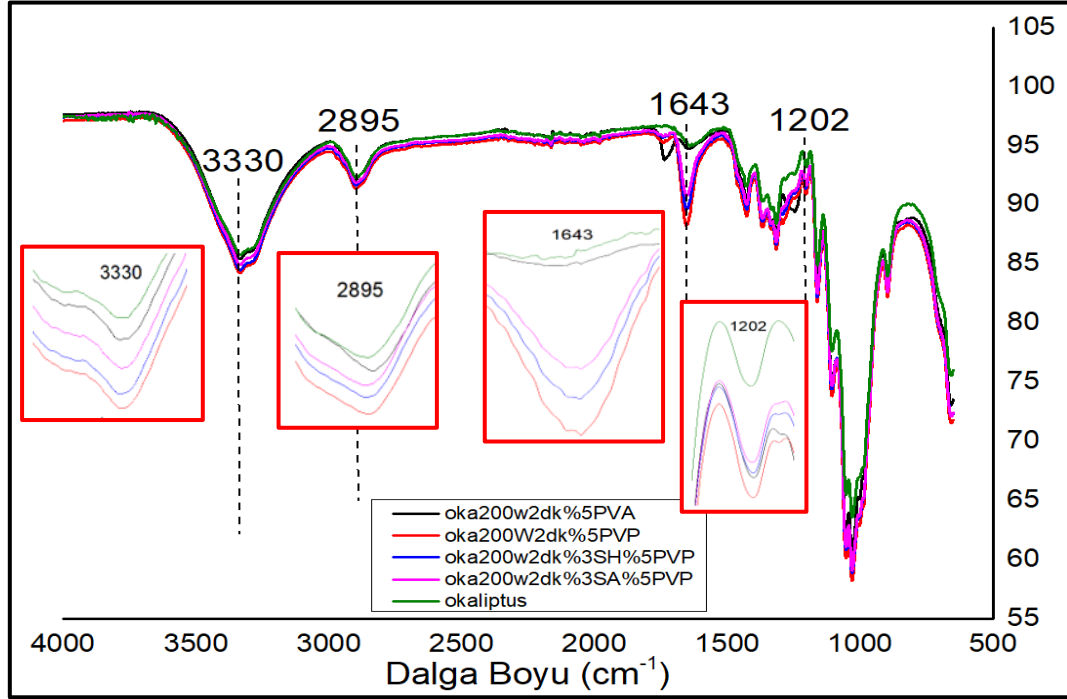
Şekil 5.20. Saf okalıptüs, SA, plazma/SA işlemi uygulanmış okalıptüs kâğıt örneklerinin FTIR spektrometre sonuçları

Şekil 5.20’de saf okalıptüs, SA, plazma/SA işlemi uygulanmış okalıptüs kâğıt örneklerinin FTIR spektrometre sonuçları verilmiştir. Saf okalıptüs selülozundan elde edilen kâğıt örneğine kıyasla 200 W 2 dk plazma işlemine tabi tutulmuş ve %3 SA muamelesi yapılmış olan oka200W2dk%3SA kâğıt örneği ile %1 sitrik asit ile muamele

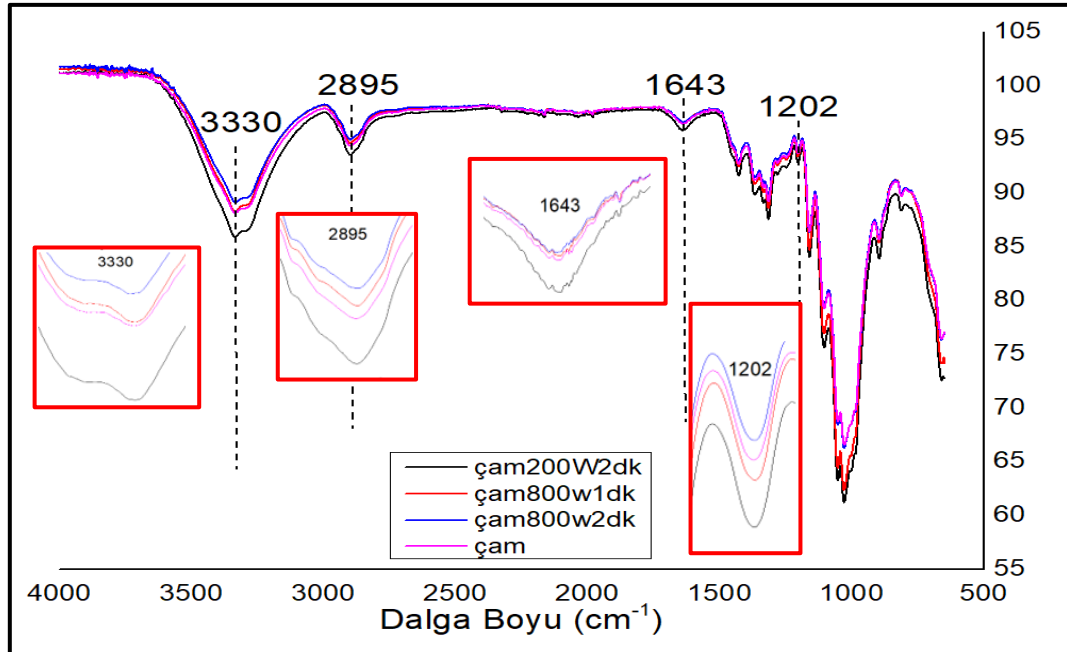
edilmiş oka%1SA kâğıt örneği 1202 cm^{-1} dalga boyunda en yüksek tepe değerini göstermiştir. Bu durum söz konusu iki kâğıt numunesinde görece daha fazla lignin içeriği olduğunu göstermektedir. 1643 cm^{-1} dalga boyunda ise saf okaliptüs selülozundan yapılmış kâğıt örneği olan okaliptüs numunesi ile oka200W2dk%3SA kâğıt örneği en yüksek tepe noktası değerini göstermiştir. İki kâğıt numunesinde diğer numunelere kıyasla hemiselüloz varlığı daha yüksektir. İki kâğıt örneği diğer numunelere kıyasla daha hidrofilik yapıdadır. Oka200W2dk%3SA kâğıt örneği 3330 cm^{-1} tepe noktasında en yüksek değeri sergilemiştir. 3331 cm^{-1} dalga sayısında gösterdiği tepe noktası, hidroksil gruplarının O-H germe titreşimi ve hidrojen bağından kaynaklandığı düşünülmektedir. Selüloz O-H grupları su ile kısmı bağlar kurarak hidrofilikliğini destekleyebilir.

Şekil 5.21. saf okaliptüs, polimer, plazma/SH/polimer kaplama uygulanmış okaliptüs kâğıt örneklerinin FTIR spektrometre sonuçları sunulmuştur. 3330 cm^{-1} dalga boyunda saf okaliptüs selülozu ile elde edilen kâğıt örneğine oranla en yüksek tepe noktasını, oka200W2dk%5PVP numune kodlu kâğıt örneği vermiştir. 3330 cm^{-1} dalga numarasındaki tepe noktası, hidroksil gruplarının O-H gerilme titreşimi ve hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır (Seki ve diğ., 2012). Saf selüloz ile elde edilen kâğıt numunesine oranla bütün kâğıt örneklerinde O-H ve hidrojen bağ sayısının artmış olduğu söylenebilir. 2895 cm^{-1} dalga boyunda elde edilen tepe noktası formu 3330 cm^{-1} dalga boyundakine benzer bir desen çizmiştir. 2895 cm^{-1} dalga sayısında görülen tepe noktası selüloz ve hemiselüloz bileşenlerinin içinde bulunan -CH ve -CH₂ yapılarından kaynaklanan C-H germe titreşiminden kaynaklanmaktadır (Paiva ve diğ., 2006). Plazma uygulamaları ile polimer uygulamaları yapıdaki C-H germe bağlarını artırıcı yönde etki etmiştir. 1643 cm^{-1} dalga boyunda saf okaliptüs ile elde edilen kâğıt örneğine oranla bütün kâğıt örnekleri yüksek tepe noktası göstermiştir. En belirgin ayrışma oka200W2dk%5PVP, oka200w2dk%3SH%5PVP ve oka200w2dk%3SA%5PVP kâğıt örnekleri ile elde edilmiştir. 1643 cm^{-1} dalga sayısındaki tepe noktası hemiselülozların asetil ve üronik ester gruplarına ya da karboksilik grup lignin ve/veya hemiselülozların ester bağlantısına atfedilir (Cordeiro ve diğ., 2012). Oluşan bu etkinin yapıda artan ester gruplarından olduğu düşünülmektedir. 1202 cm^{-1} dalga sayısında saf okaliptüs selülozuna oranla karşılaştırılan bütün kâğıt örnekleri yüksek tepe noktası değeri sergilemiştir. 1202 cm^{-1} dalga sayısındaki tepe noktası lignin içindeki asetil gruplarının C – O germe titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Fiore ve diğ., 2015). Plazma ile polimer uygulaması

yapılarda asetil gruplarını belirgin bir biçimde artırdığı düşünülmektedir. Asetil bağ gruplarının hidrofobik bir yapıda olması nedeniyle polimer uygulamasının saf okaliptüs selülozunun emicilik performansına olumsuz etki ettiği düşünülmektedir.



Şekil 5.21. Saf okaliptüs, plazma/polimer, plazma/SA/PVP ve plazma/SH/PVP kaplama uygulanmış okaliptüs kâğıt örneklerinin FTIR spektrometre sonuçları

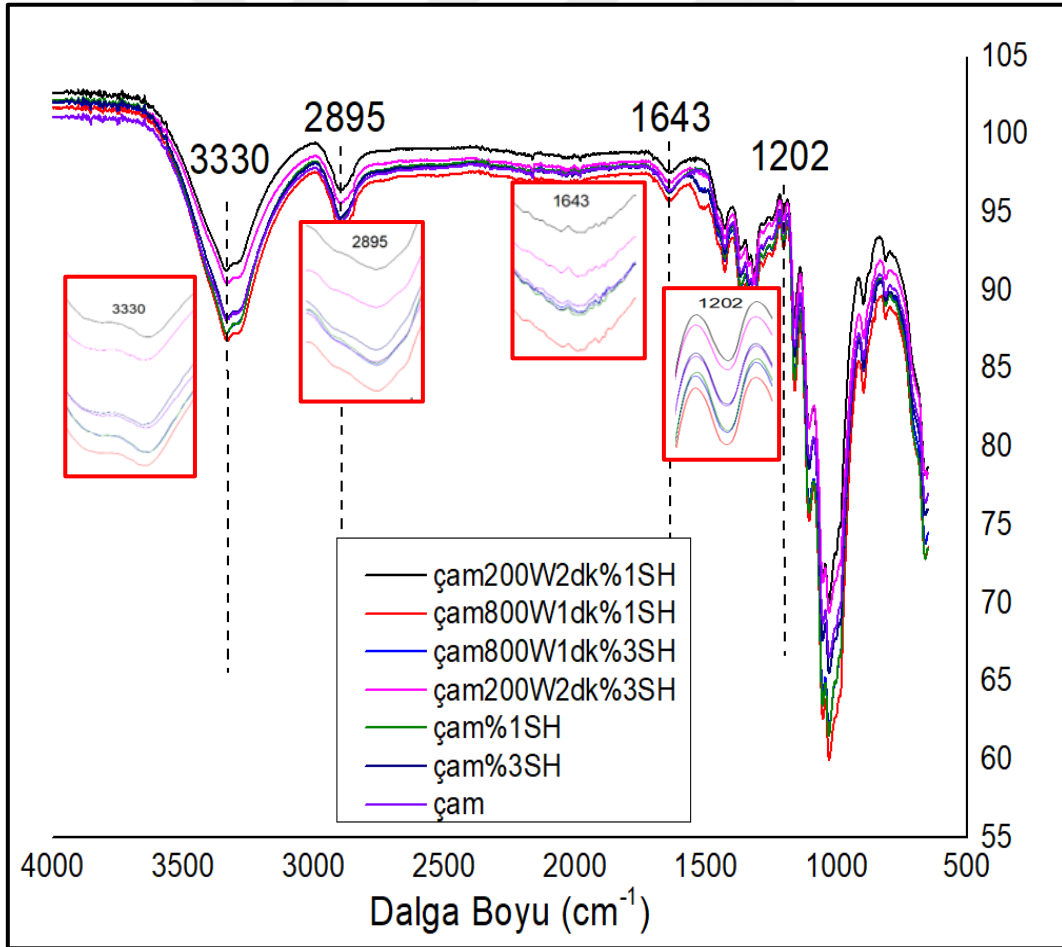


Şekil 5.22. Saf çam, plazma uygulanmış çam kâğıt örneklerinin FTIR spektrometre sonuçları

Şekil 5.22’de saf çam, plazma uygulanmış çam kâğıt örneklerinin FTIR spektrometre sonuçları sunulmuştur. Saf çam selülozu ile elde edilen kâğıt örneğine oranla 1202 cm^{-1} dalga sayısında en yüksek tepe noktasını 200W 2 dk plazma uygulamalı kâğıt örneği vermiştir. En düşük tepe noktasını ise 800W 2 dk plazma uygulamalı kâğıt örneği vermiştir. 1202 cm^{-1} değerinde elde edilen tepe noktası lignin içindeki asetil gruplarının C – O germe titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Fiore ve diğ., 2016). 200W 2 dk plazma uygulamalı kâğıt örneğinde uygulama sonucu yapıda lignin birikimi olduğu düşünülmektedir. Asetil gruplarındaki gözlenmiş olan artış buna bağlanmaktadır. 800W 2 dk plazma uygulamasında ise asetil gruplarının artan yüzey deformasyonu ile azaldığı düşünülmektedir. Asetil gruplarının azalışı kâğıdın emicilik performansını olumlu etkilediği düşünülmektedir. Saf çam selülozuna oranla 1643 cm^{-1} dalga boyunda en yüksek tepe noktası değeri 200 W 2 dk plazma uygulamalı kâğıt örneğinde elde edilmiştir. 1643 cm^{-1} dalga sayısındaki tepe noktası hemiselüloz içindeki ester grupları ya da lignin içindeki karboksilik asit bağlarının karbonil grupların C = O germe titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca bu tepe noktası ($1635\text{ cm}^{-1} - 1643\text{ cm}^{-1}$ aralığı) O-H bükülmesi olarak atfedilebilir (Teke, 2022). 200 W 2 dk plazma uygulaması sonucunda kâğıt örneğinde C = O ve O-H bağ sayılarının arttığı düşünülmektedir. Bu durum emicilik performansını olumlu etkilemiştir. 800 W 2 dk plazma uygulamalı kâğıt örneği ise en düşük tepe noktasını sergilemiştir. Bu kâğıt örneğinde plazma uygulaması sonucunda yapıdan lignin uzaklaşmasına bağlı tepe noktasında azalama olduğu düşünülmektedir. 2895 cm^{-1} dalga boyunda en yüksek tepe noktası 200W 2 dk plazma uygulamalı kâğıt örneğinden elde edilmiştir. 2887 cm^{-1} bölgesindeki pikler lignin veya polisakkarit bileşiğindeki alifatik doymuş C-H gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır (Cordeiro ve diğerleri, 2012). C-H bağları polar yapıda olmayan hidrofobik formda olan bağlardır. Yapıda artan C-H bağları kâğıdın su emme kapasitesini düşürmüştür. 800 W 2 dk plazma uygulama kâğıt örneğinde ise tam tersi bir durum vardır. Yapıda azalan C-H bağları kâğıt örneğinin su emme kapasitesi artırıcı yönde etki göstermiştir.

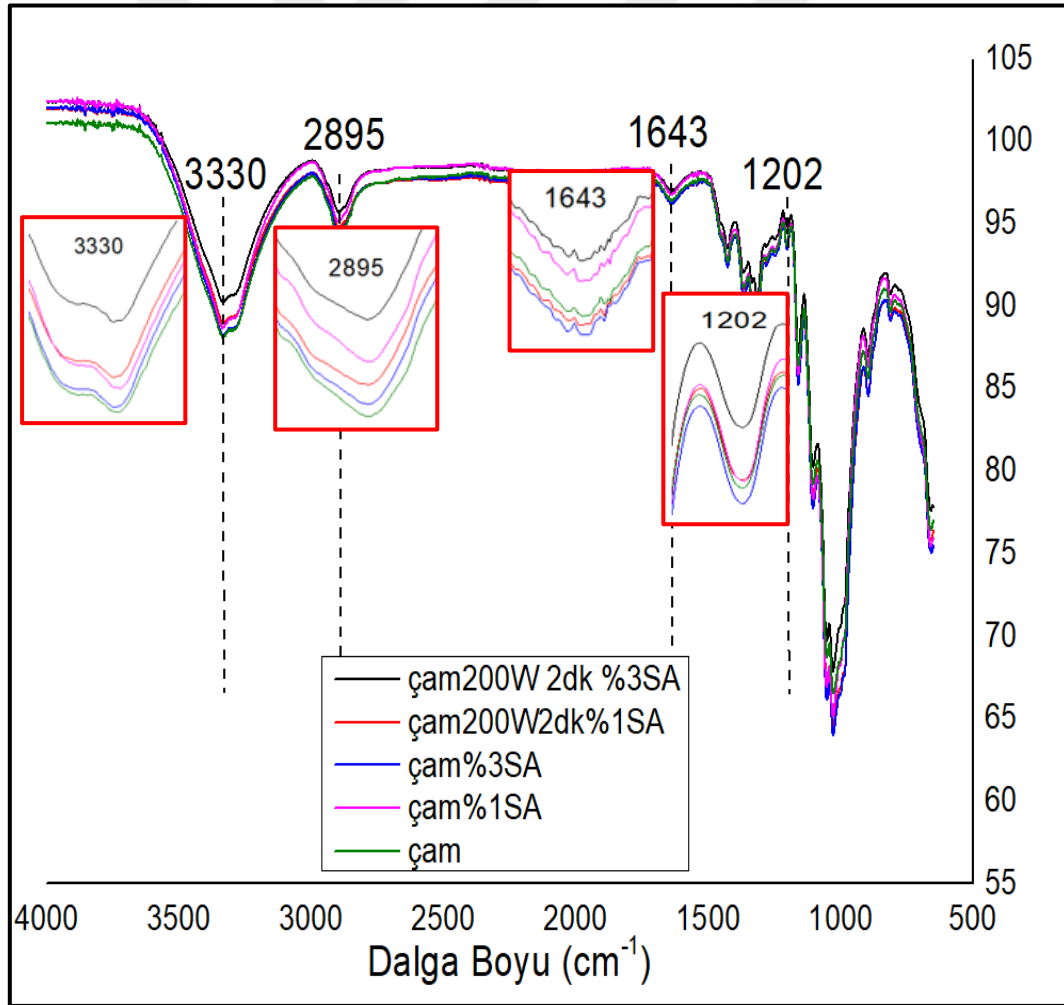
Şekil 5.23’te saf çam, SH, plazma/SH uygulanmış okaliptüs kâğıt örneklerinin FTIR spektrometre sonuçları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Saf çam selülozu ile elde edilen kâğıt numunesine oranla 1202 cm^{-1} dalga sayısında en yüksek tepe noktasını 800 W 1 dk %1 SH uygulamalı kâğıt örneği sergilemiştir. En düşük tepe noktasını ise 200 W 2 dk %1 SH uygulamalı kâğıt örneği sergilemiştir. 1202 cm^{-1} değerinde elde edilen tepe noktası

ise lignin içindeki asetil gruplarının C – O germe titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Fiore ve diğ., 2016). C-O grupları su ile çok sınırlı seviyede etkileşim göstermektedir. Bu nedenle bu yapının varlığı emicilik performansını olumsuz etkilemektedir. 1643 cm^{-1} dalga sayısındaki tepe noktası (1635 cm^{-1} – 1643 cm^{-1} aralığı) O-H bükülmesi olarak atfedilebilir (Teke, 2022). 1643 cm^{-1} dalga sayısında en yüksek tepe noktasını 800 W 1 dk %1 sodyum hidroksit uygulamalı kâğıt örneği sergilemiştir. Kâğıt örneğinin emicilik performansı bu yapıların sayısının artmasıyla arttığı düşünülmektedir. Uygulanan SH kimyasalı ve plazma işlemi lif yüzeylerini temizleyerek daha fazla serbest O-H yapısını meydana çıkarmıştır. 3330 cm^{-1} dalga sayısındaki tepe noktası, hidroksil gruplarının O-H germe titreşimi ve hidrojen bağından kaynaklanmaktadır (Seki ve diğ., 2012). Saf çam ile elde edilmiş kâğıt örneğine oranla en yüksek tepe noktası 800 W 1 dk %1 SH uygulamalı kâğıt örneği ile elde edilmiştir. Selüloza uygulanan plazma işlemi ve SH kimyasalı lif yüzeylerinde daha fazla serbest hidroksil grubu açığa çıkarmıştır.



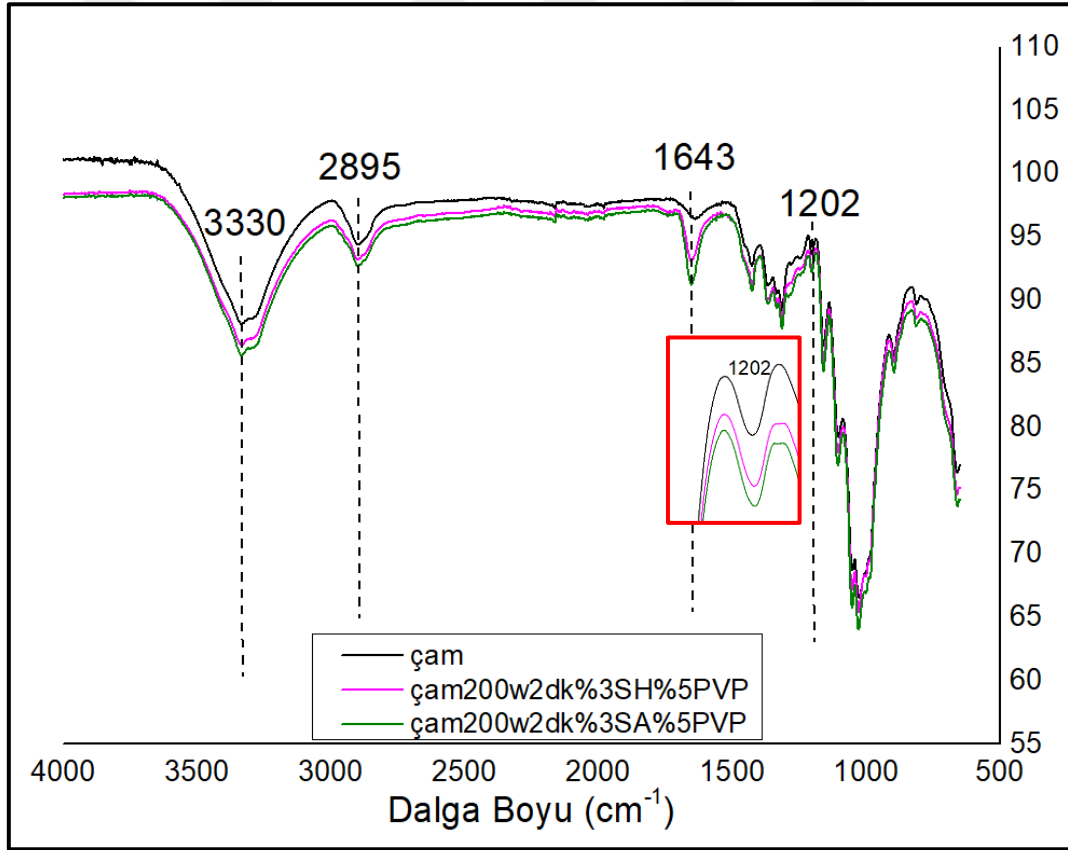
Şekil 5.23. Saf çam, SH, plazma/SH uygulanmış okalıptüs kâğıt örneklerinin FTIR spektrometre sonuçları

Şekil 5.24. saf çam, SA, plazma/SA uygulanmış çam kâğıt örneklerinin FTIR spektrometre sonuçları gösterilmektedir. 1202 cm^{-1} dalga sayısında saf çam selülozu ile elde edilen kâğıt örneğine oranla %3 ve %1 SA uygulamalı kâğıt örnekleri birbirlerine çok yakın tepe noktaları sergilemiştir. 1202 cm^{-1} değerinde elde edilen tepe noktası ise lignin içindeki asetil gruplarının C – O germe titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Fiore ve diğ., 2016). Çalışmada kullanılan SA uygulaması çam selülozu yapısında bulunan lignin üzerinde belirgin bir etki yaratmamıştır. 1643 cm^{-1} dalga sayısında görülen tepe noktası hemiselüloz içindeki ester grupları ya da lignin içindeki karboksilik asit bağlarının karbonil grupların C = O germe titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Alawar ve diğ., 2009). Saf çam ile elde edilen kâğıt örneği, 200 W 2 dk %1 sitrik asit uygulamalı ve %3 SA uygulamalı kâğıt örnekleri birbirlerine çok yakın tepe noktası göstermiştir. Belirgin bir ayrışma tespit edilememiştir.



Şekil 5.24. Saf çam, SA, plazma/SA uygulanmış çam kâğıt örneklerinin FTIR spektrometre sonuçları

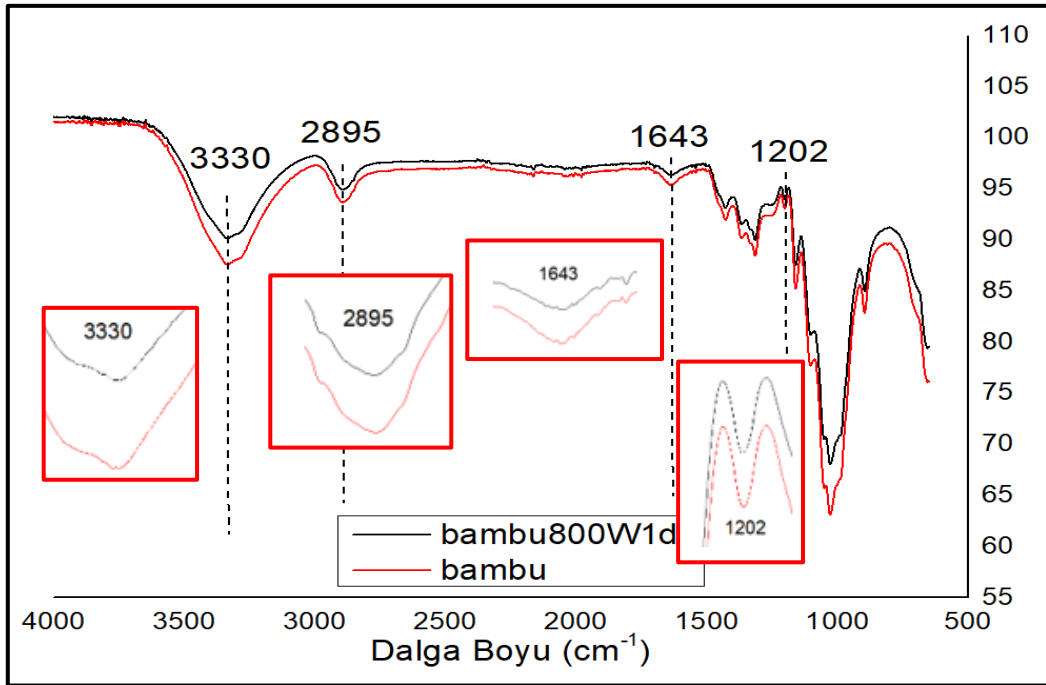
Şekil 5.25. saf çam, plazma/SH/polimer işlemi uygulanmış çam kâğıt örneklerinin FTIR spektrometre sonuçları verilmiştir. Saf çam ile elde edilen kâğıt örneğine oranla polimer uygulamalı kâğıt örnekleri 1202 cm^{-1} dalga sayısı noktasında yüksek tepe noktaları sergilemişlerdir. 1202 cm^{-1} değerinde elde edilen tepe noktası C – O germe titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Fiore ve diğ., 2016). 200 W 2 dk plazma ile polimer uygulamasının birlikte olduğu kâğıt örneklerinde uygulama sonucu yapıda lignin birikimi olduğu düşünülmektedir. Asetil gruplarındaki gözlenmiş olan artış buna bağlanmaktadır. Asetil gruplarının artması kâğıt örneğinin emiciliğini olumsuz etkilediği düşünülmektedir. Polimer uygulaması yapılan örneklerin FTIR spektrometrelerinde piklerde anlamlı bir farklılık görülmemiştir, bu durum polimer uygulaması için hazırlanan solüsyonda az miktarda polimer olması ile ilişkilendirilmiştir.



Şekil 5.25. Saf çam, plazma/SH/PVP ve plazma/SA/PVP işlemi uygulanmış çam kâğıt örneklerinin FTIR spektrometre sonuçları

Saf bambu ve plazma işlem uygulanmış kâğıt örneklerinin FTIR spektrometre sonuçları Şekil 5.26’da verilmiştir. Saf bambu selülozu ile elde edilen kâğıt örneğine oranla 1202 cm^{-1} dalga sayısında en düşük tepe noktasını ise 800 W 1 dk plazma uygulamalı kâğıt

örneği vermiştir. 1202 cm^{-1} değerinde elde edilen tepe noktası lignin içindeki asetil gruplarının C – O germe titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Fiore ve diğ., 2016). 800W 1 dk plazma uygulamasında asetil gruplarının artan yüzey deformasyonu ile azaldığı düşünülmektedir. Asetil gruplarının azalışı kâğıdın emicilik performansını olumlu etkilediği düşünülmektedir. 1643 cm^{-1} dalga boyunda en yüksek tepe noktası değeri saf bambu selülozu ile üretilen kâğıt örneğinde elde edilmiştir. 1643 cm^{-1} dalga sayısındaki tepe noktası hemiselüloz içindeki ester grupları ya da lignin içindeki karboksilik asit bağlarının karbonil grupların C = O germe titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Alawar ve diğ., 2009).



Şekil 5.26. Saf bambu ve plazma işlem uygulanmış kâğıt örneklerinin FTIR spektrometre sonuçları

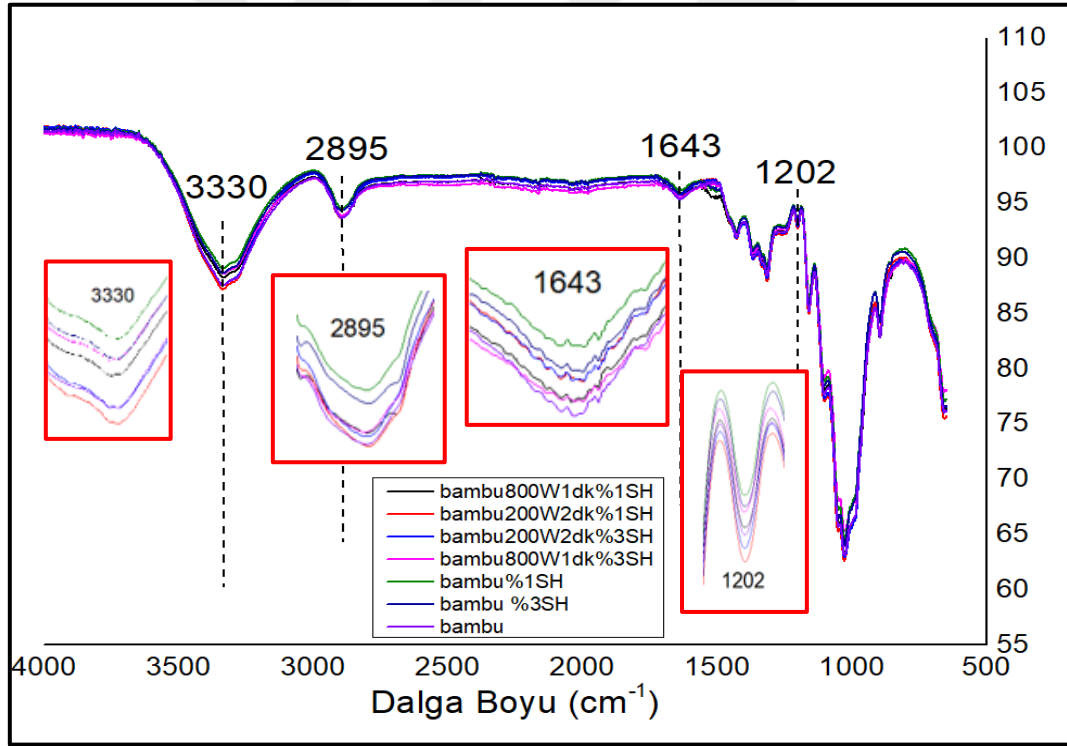
Bambu selülozuna uygulanan plazma sonucunda yüzeyden hemiselüloz uzaklaşması birlikte emicilik performansının olumsuz etkilendiği düşünülmektedir. Hemiselüloz yapısı itibari ile hidrofilik özelliktedir. 2895 cm^{-1} dalga sayısında görülen tepe noktası selüloz ve hemiselüloz bileşenlerinin içinde bulunan -CH ve -CH₂ yapılarından kaynaklanan C-H germe titreşiminden kaynaklanmaktadır (Paiva ve diğ., 2006). Saf bambu selülozundan elde edilen kâğıtta bu tepe noktasının görülmesini nedeninin yapıda bulunan hemiselüloz olduğu düşünülmektedir. 3330 cm^{-1} dalga sayısında gösterdiği tepe noktası, hidroksil gruplarının O-H germe titreşimi ve hidrojen bağından

kaynaklanmaktadır (Seki ve diğ., 2012). Saf bambu selülozu ile yapılan kâğıt 800 W 1 dk plazma uygulamalı kâğıt örneğine oranla daha yüksek tepe noktası sergilemiştir. Saf bambu selülozundan elde edilen kâğıt numunesinin bünyesinde daha fazla serbest hidroksil grubu olduğu düşünülmektedir. İki örnek farklı tepe noktalarında farklı durumlar sergilemiştir. Emiciliğe olumlu ve olumsuz etki edebilen durumların toplamında saf bambu selülozu ile üretilen kâğıt örneği emicilik performansı açısından daha iyi bir sonuç vermiştir.

Şekil 5.27. saf bambu, SH, plazma/SH uygulanmış okaliptüs kâğıt örneklerinin FTIR spektrometre sonuçları sunulmuştur. 1202 cm^{-1} değerinde elde edilen tepe noktası lignin içindeki asetil gruplarının C – O germe titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Fiore ve diğ., 2016). Saf bambu selülozu ile elde edilen kâğıt numunesine oranla en yüksek tepe noktası değerini 200W 2 dk %1 SH uygulamalı kâğıt örneği sergilemiştir. 200 W 2 dk %3 SH uygulamalı kâğıt örneği de aynı şekilde saf bambu selülozu ile üretilene oranla yüksek tepe noktası göstermiştir. Diğer örnekler ise saf olana oranla daha düşük tepe noktası göstermiştir. 200 W'lık plazma uygulaması ile yüzeyde lignin birikimi olduğu düşünülmektedir. 1643 cm^{-1} dalga sayısında görülen tepe noktası hemiselüloz içindeki ester gruplarını temsil etmektedir (Alawar ve diğ., 2009). 1643 cm^{-1} dalga sayısında saf bambu ile üretilen kâğıt numunesi en yüksek tepe noktası değerini sergilemiştir. Plazma uygulamalı, SH uygulamalı ve plazma/SH uygulamalı örneklerin tamamı saf bambu selüloz örneğinden daha düşük değer vermiştir. Plazma/SH uygulaması ile yüzeyden hemiselüloz uzaklaştırıldığı düşünülmektedir. Saf bambulu örnek üzerinde kalmış olan ester grupları numuneyi görece daha düşük emici performansa sahip hale getirmiştir. 3330 cm^{-1} dalga sayısında gösterdiği tepe noktası, hidroksil gruplarının O-H germe titreşimi ve hidrojen bağından kaynaklanmaktadır (Seki ve diğ., 2012). 200 W 2 dk %1 SH uygulamalı numune en yüksek tepe noktası değerine sahiptir. İşlemler sonucunda lif yüzeyleri temizlenmesi sonucunda serbest kalan bağ yapabilir alanların birbirine bağlanarak hidrojen bağı yaptığı düşünülmektedir.

Saf bambu selülozu ile elde edilen kâğıt numunesine oranla 1202 cm^{-1} değerinde elde edilen en yüksek tepe noktası değerini 200 W 2 dk %1 sitrik asit uygulamalı kâğıt örneği sergilemiştir (Şekil 5.28). 200 W 2 dk %3 SA uygulamalı kâğıt örneği de aynı şekilde saf bambu selülozu ile üretilene oranla yüksek tepe noktası göstermiştir. Diğer örnekler ise

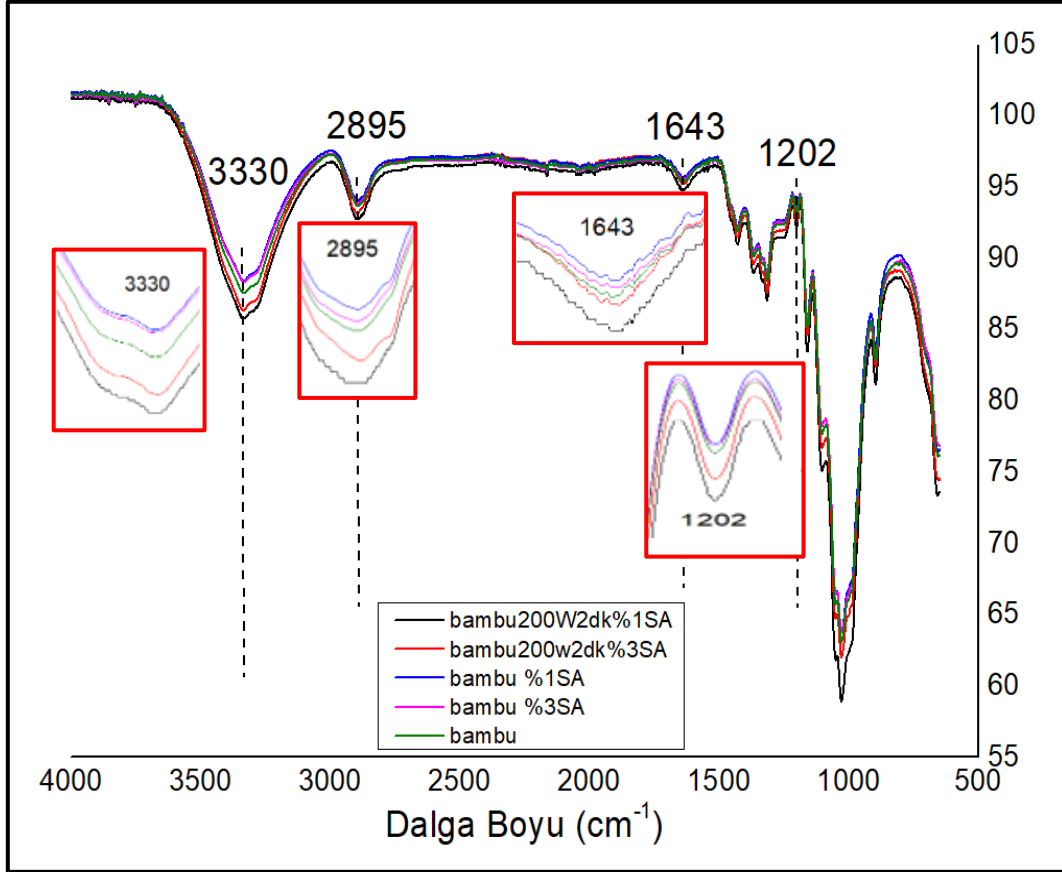
saf olana oranla daha düşük tepe noktası göstermiştir. 200 W 2 dk'lık plazma uygulaması ile yüzeyde lignin birikimi olduğu düşünülmektedir. Lignin yapısında bulunan C-O bağları hidrofobik özelliktedir. Bu nedenle yüksek tepe noktası sergileyen numunelerin emicilik özellikleri olumsuz etkilenecek düşük emicilik performansı göstermiştir. 1643 cm^{-1} dalga sayısındaki tepe noktası hemiselüloz içindeki ester grupları ya da lignin içindeki karboksilik asit bağlarının karbonil grupların C = O germe titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Alawar ve diğ., 2009). Plazma/SA ardıl uygulama ile yapıdan yüzey işlemede hemiselüloz uzaklaştırıldığı düşünülmektedir. Bu durum emicilik performansına olumlu katkı sunmuştur. 2895 cm^{-1} dalga sayısında alınan tepe noktası selüloz ve hemiselüloz bileşenlerinin içinde bulunan -CH ve -CH₂ yapılarından kaynaklanan C-H germe titreşiminden kaynaklanmaktadır (Paiva ve diğ., 2006). 200 W 2 dk %3 SA uygulamalı kâğıt örneğinde ve 200 W 2 dk %1 SA uygulamalı kâğıt örneğinde bu bağlar daha baskındır.



Şekil 5.27. Saf bambu, SH, plazma/SH uygulanmış okaliptüs kâğıt örneklerinin FTIR spektrometre sonuçları

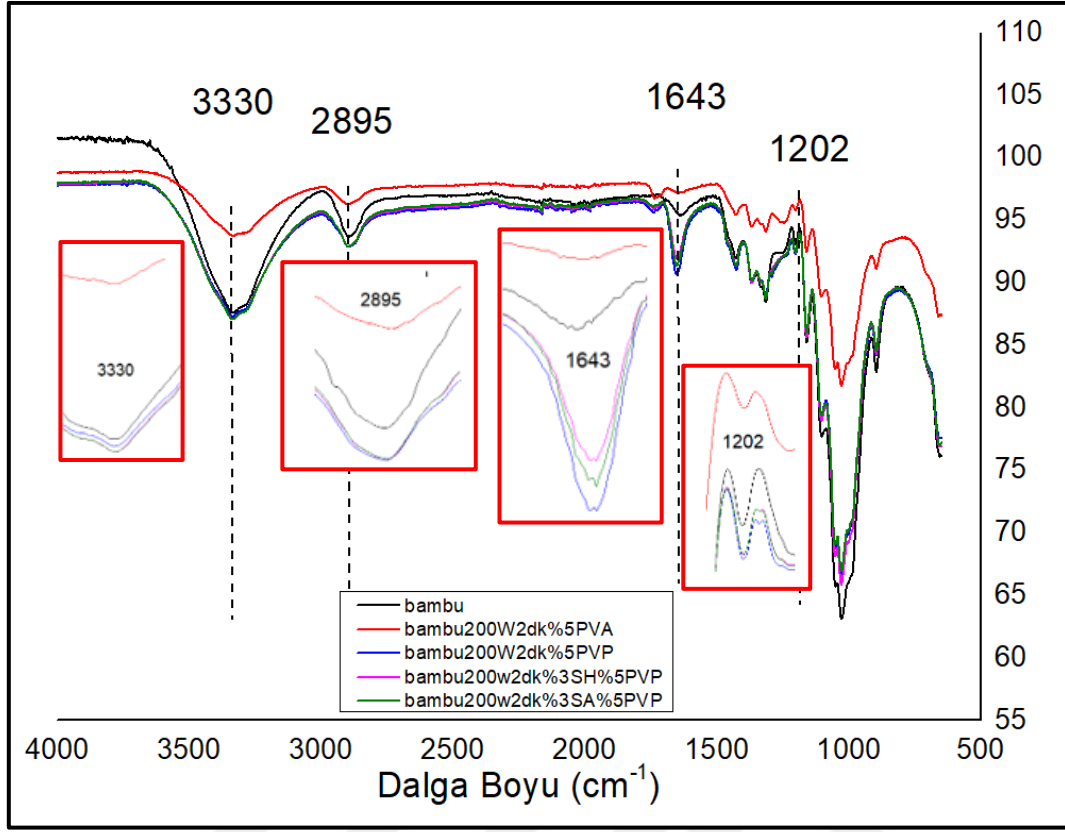
C-H bağı hidrofobik yapıdadır. Kâğıt numunelerinin emicilik performansını bu durum olumsuz etkilemiştir. 3330 cm^{-1} dalga boyunda alınan tepe noktası hidroksil gruplarının O-H germe titreşimi ve hidrojen bağından kaynaklanmaktadır (Seki ve diğ., 2012).

Plazma/SA işlemleri sonucunda yüzey deformasyonu ile ortaya bağ yapabilir yapılar çıkmıştır. Bunu sonucunda lifler arası hidrojen bağı sayısı artmıştır. Emiciliğin olumsuz etkilenmesinin sebebi, serbest hidroksil gruplarının birbirleri ile iç bağlanma yapması olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.28. Plazma/SA ve SA işlemleri uygulanmış bambu kâğıt örneklerinin FTIR spektrometre sonuçları

Şekil 5.29. plazma/polimer ve plazma/SH/polimer işlemleri uygulanmış bambu kâğıt örneklerinin FTIR spektrometre sonuçları verilmiştir. Saf bambu selülozuna uygulanan plazma işlemleri sonucunda oluşan yüzey modifikasyonu ile selüloz ve PVP arasında C-O bağları meydana gelmiştir. Bağların hidrofobik yapısı nedeniyle kâğıt örneklerini emicilik değeri azalmıştır. 2895 cm^{-1} dalga sayısında alınan tepe noktası selüloz ve hemiselüloz bileşenlerinin içinde bulunan -CH ve -CH₂ yapılarından kaynaklanan C-H germe titreşiminden kaynaklanmaktadır (Paiva ve diğ., 2006). 200 W 2 dk %3 sodyum hidroksit PVP uygulamalı kâğıt örneğinde ve 200 W 2 dk %3 sitrik asit PVP uygulamalı kâğıt örneğinde bu bağlar daha baskındır. C-H bağı hidrofobik yapıdadır. Kâğıt numunelerinin emicilik performansını bu durum olumsuz etkilemiştir.

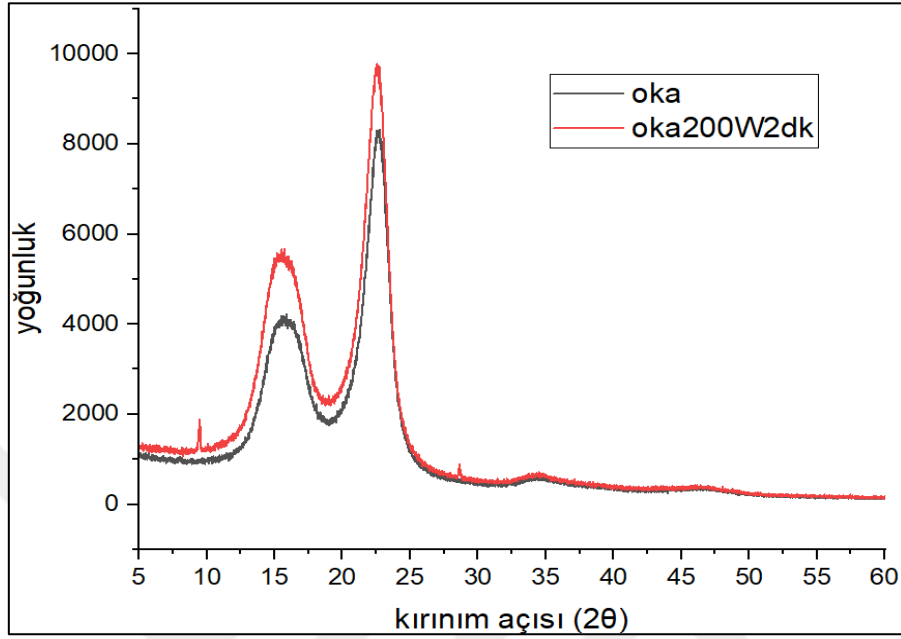


Şekil 5.29. Plazma/polimer ve Plazma/SH/polimer işlemi uygulanmış bambu kâğıt örneklerinin FTIR spektrometre sonuçları

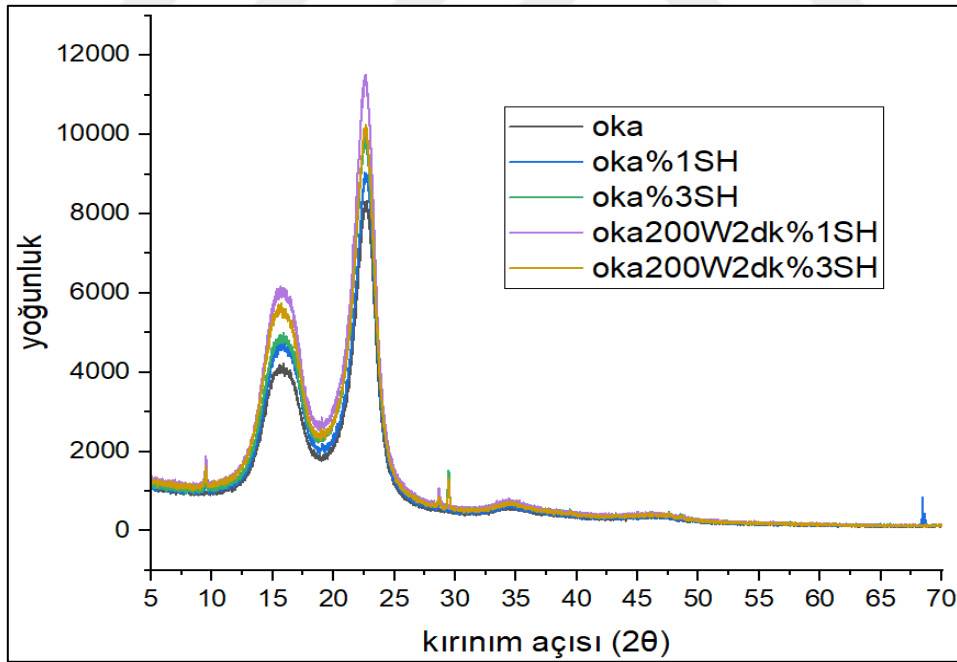
5.2.3. X-Işınları Kırınımı Spektrometresi (XRD) Sonuçları

Üç farklı selüloz türünden elde edilen kâğıt numunelerine ilişkin XRD analizi sonuçları Şekil 5.30 ve 5.39 arasında verilmiştir. Şekil 5.30'de işlem görmemiş okalıptüs ve plazma uygulaması yapılmış okalıptüsten yapılan kâğıt örneklerinin kıyaslaması görülmektedir. 2θ değerleri sırasıyla $15,54^\circ$, $15,77^\circ$ ve $22,49^\circ$ ve $22,56^\circ$ şeklinde gözlenmiştir. Saf okalıptüs selülozu ile elde edilmiş kâğıt örneğinin sonucunu 200 W 2 dk plazma uygulanmış selülozdan elde edilen kâğıt örneğine ait sonuç ile karşılaştırdığımızda, plazma uygulanmış olan örneğin $2\theta=15,75^\circ$ değerinde görülen tepe noktası yoğunluğu saf olanına göre daha yüksektir. Bu açı değerindeki tepe tipik kristalin selüloz modelini göstermektedir. Plazma ile artan yoğunluk, bu kristalin bölgelerin değişimi veya yüzeyin değişmesine atfedilebilir. Bu durumu plazma uygulanan örneğin % kristalinite değerindeki artış da desteklemektedir. $2\theta=9^\circ$ değerlerinde görülen pikin selüloz yapısından uzaklaştırılamayan lignin hemiselüloz gibi amorf yapılar ve 29° pikinin ise

yapıdaki CaCO_3 gibi safsızlıklardan kaynaklı olabileceği düşünülmektedir (Roncero 2003; Bian ve diğ., 2021; Teke, 2022; Terinte ve diğ., 2011).



Şekil 5.30. Plazma uygulanmış okalıptüslü kâğıt numunelerinin XRD grafiği

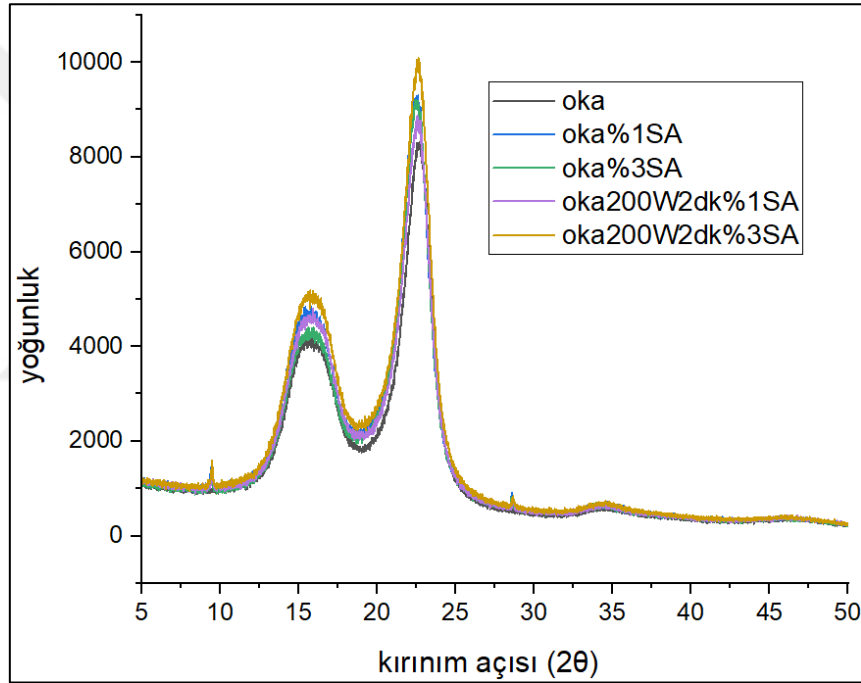


Şekil 5.31. SH ve plazma/SH uygulanmış okalıptüslü kâğıt numunelerinin XRD grafiği

Şekil 5.31’de SH uygulaması yapılmış okalıptüs selülozundan elde edilen kâğıt örneklerinin kıyaslamaları verilmiştir. Grafikteki adlandırıldığı sıraya göre sırasıyla kristal bölge pikleri $15,54^\circ$, $15,81^\circ$, $15,81^\circ$, $15,62^\circ$, $15,46^\circ$ ve $22,60^\circ$, $22,61^\circ$, $22,53^\circ$,

22,65°, 22,69° şeklindedir. $2\theta = 9^\circ$ değerlerinde görülen pikin selüloz yapısından uzaklaştırılamayan lignin hemiselüloz gibi amorf yapılar ve 29° pikinin ise yapıdaki CaCO_3 gibi safsızlıklardan kaynaklı olabileceği düşünülmektedir (Roncero 2003; Bian ve diğ., 2021; Teke, 2022; Terinte ve diğ., 2011).

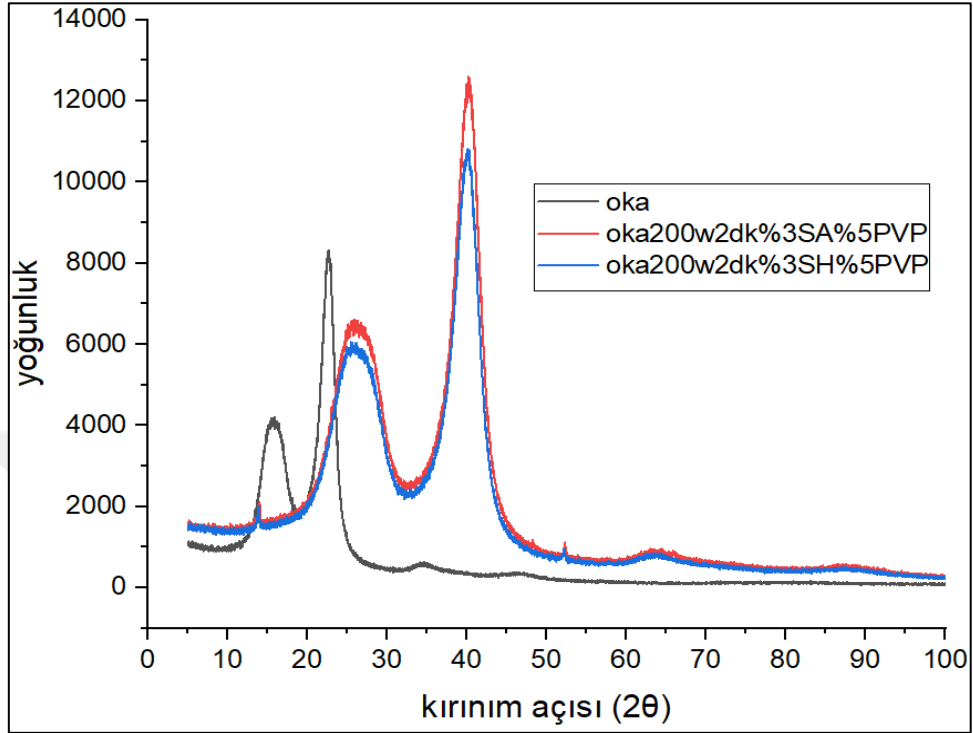
Şekil 5.32.'de SA uygulaması yapılmış okalıptüs selülozundan elde edilen kâğıt örneklerinin kıyaslamaları verilmiştir. Grafikteki adlandırıldığı sıraya göre sırasıyla kristal bölge pikleri 15,54°, 15,72°, 15,74°, 15,90°, 15,91° ve 22,60°, 22,61°, 22,57°, 22,58°, 22,60° şeklindedir. $2\theta = 9,5^\circ$ ve 29° civarındaki pikler SA uygulamasında da görülmüştür.



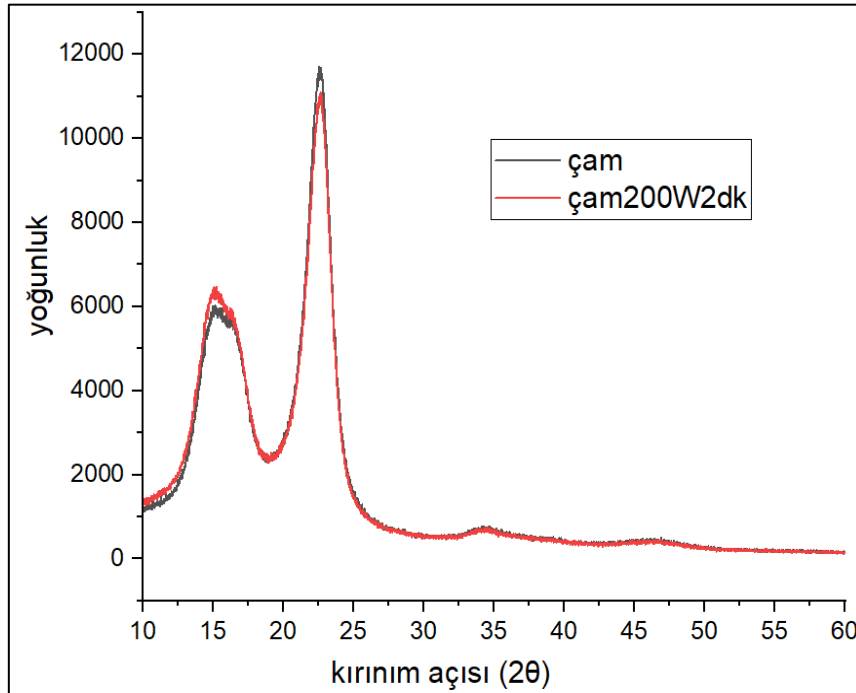
Şekil 5.32. SA ve plazma/SA uygulanmış okalıptüslü kâğıt numunelerinin XRD grafiği

Şekil 5.33'te işlem görmemiş okalıptüs selülozundan elde edilen ve ardıl modifikasyona uğramış polimer içerikli kâğıt örneklerinin kıyaslamaları verilmiştir. Grafiğe bakıldığında kristal bölge piklerinin okalıptüs selülozuna göre polimer uygulanan örneklerdeki pik değerlerinde kayma görülmüştür. PVA'nın ve PVP'nin saf hallerinin XRD grafikleri göz önüne alındığında bu piklerin kâğıt yüzeyine kaplanan polimer yapısının doğal sonucu olarak değerlendirilmiştir. Bu durum kristalinite indisi sonuçlarına bakıldığında polimerli örneklerin kristalinite indisi artışı ile Selüloz II yapısının oluşumuna atfedilebilir.

Polimerli örneklerin verdiği bu pikler temel selüloz kristal yapısının korunduğuna da işaret etmektedir (Roncero 2003; Bian ve diğ., 2021; Teke, 2022; Terinte ve diğ., 2011).



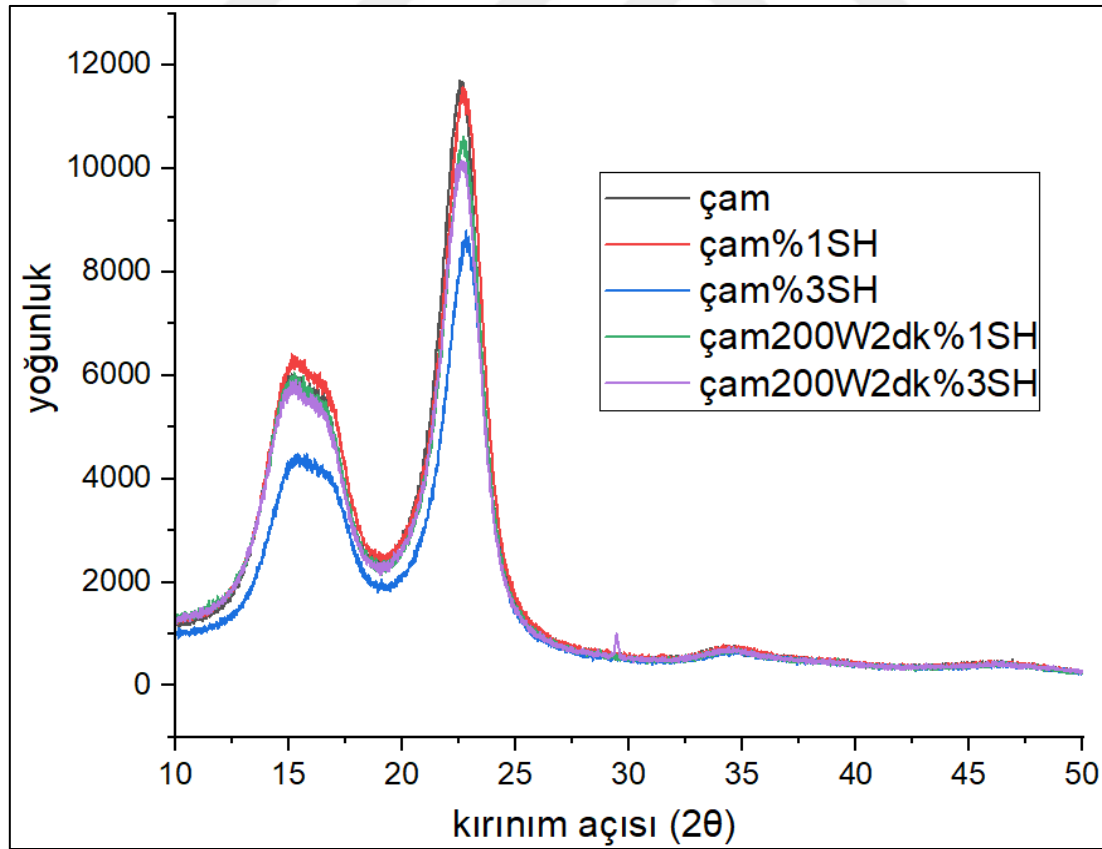
Şekil 5.33. plazma/SA/PVP ve plazma/SH/PVP uygulanmış okalıptüs kâğıt numunelerinin XRD grafiği



Şekil 5.34. Plazma uygulanmış Çam selülozundan yapılmış kâğıt numunelerinin XRD grafiği

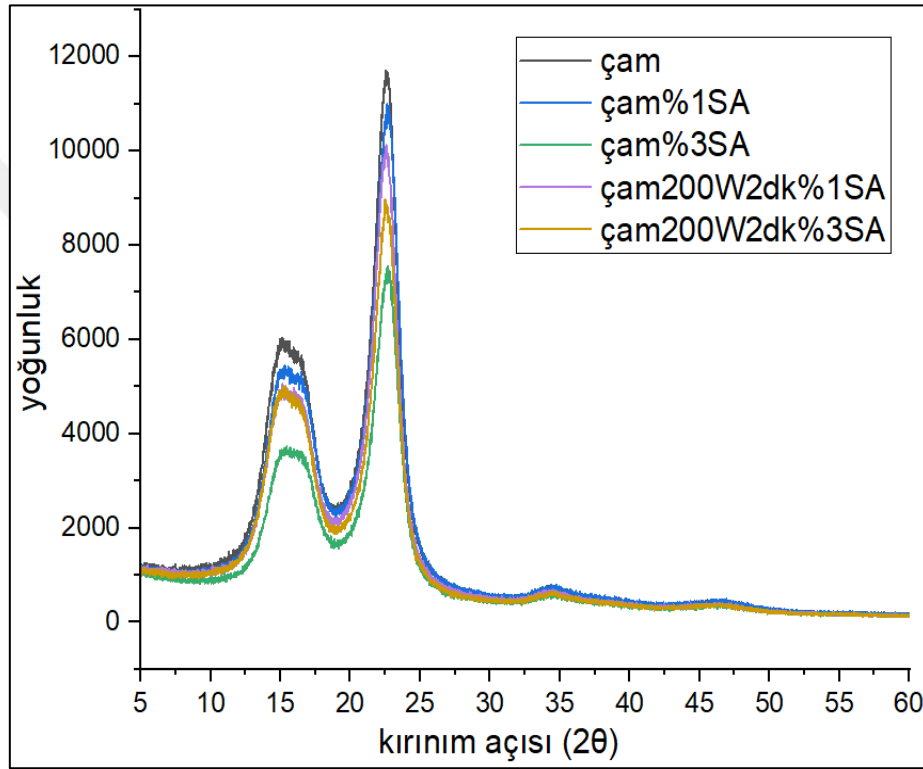
Şekil 5.34'te işlem görmemiş çam ve plazma uygulaması yapılmış çam selülozundan yapılan kâğıt örneklerinin kıyaslaması görülmektedir. 2θ değerleri sırasıyla $15,27^\circ$, $15,34^\circ$ ve $22,64^\circ$ ve $22,84^\circ$ şeklindedir. Saf çam selülozu ile elde edilmiş kâğıt örneğinin sonucunu 200W 2 dk plazma uygulanmış selülozdan elde edilen kâğıt örneğine ait sonuç ile karşılaştırdığımızda, plazma uygulanmış olan örneğin $2\theta=15,34^\circ$ değerinde görülen tepe noktası yoğunluğu saf olanına göre daha yüksektir. Bu açı değerindeki tepe her iki örnekte de tipik kristalin selüloz modelini göstermektedir.

Şekil 5.35'te SH uygulaması yapılmış çam selülozundan elde edilen kâğıt örneklerinin kıyaslamaları verilmiştir. Grafikteki adlandırıldığı sıraya göre sırasıyla kristal bölge pikleri $15,54^\circ$, $15,22^\circ$, $15,49^\circ$, $15,27^\circ$, $15,25^\circ$ ve $22,60^\circ$, $22,66^\circ$, $22,76^\circ$, $22,71^\circ$, $22,71^\circ$ şeklindedir. Çam selülozundan yapılmış bu örneklerin selülozun kristal yapısını değiştirmedeğini göstermektedir. Diğer yandan çam%3SH uygulaması yapılmış numunenin pik yoğunluğunun azalması kristalinitenin azalması ile amorf yapı oluşumuna atfedilebilir.



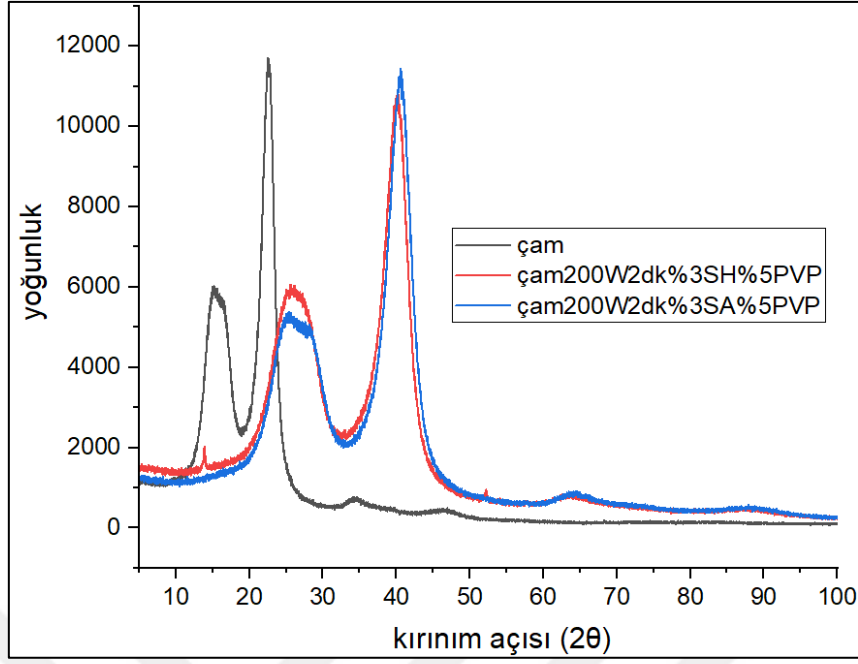
Şekil 5.35. SH ve plazma/SH uygulanmış Çam selülozundan yapılmış kâğıt numunelerinin XRD grafiği

Şekil 5.36’de SA uygulaması yapılmış çam selülozundan elde edilen kâğıt örneklerinin kıyaslamaları verilmiştir. Grafikteki adlandırıldığı sıraya göre sırasıyla kristal bölge pikleri 15,54°, 15,39°, 15,59°, 15,23°, 15,23° ve 22,60°, 22,70° , 22,63°, 22,64° , 22,48° şeklindedir. Çam selülozundan yapılma bu örneklerin selülozun kristal yapısını değiştirmediklerini göstermektedir. Diğer yandan çam%3SA uygulaması yapılmış numunenin pik yoğunluğunun azalması kristalinitenin azalması ile amorf yapı oluşumuna atfedilebilir.

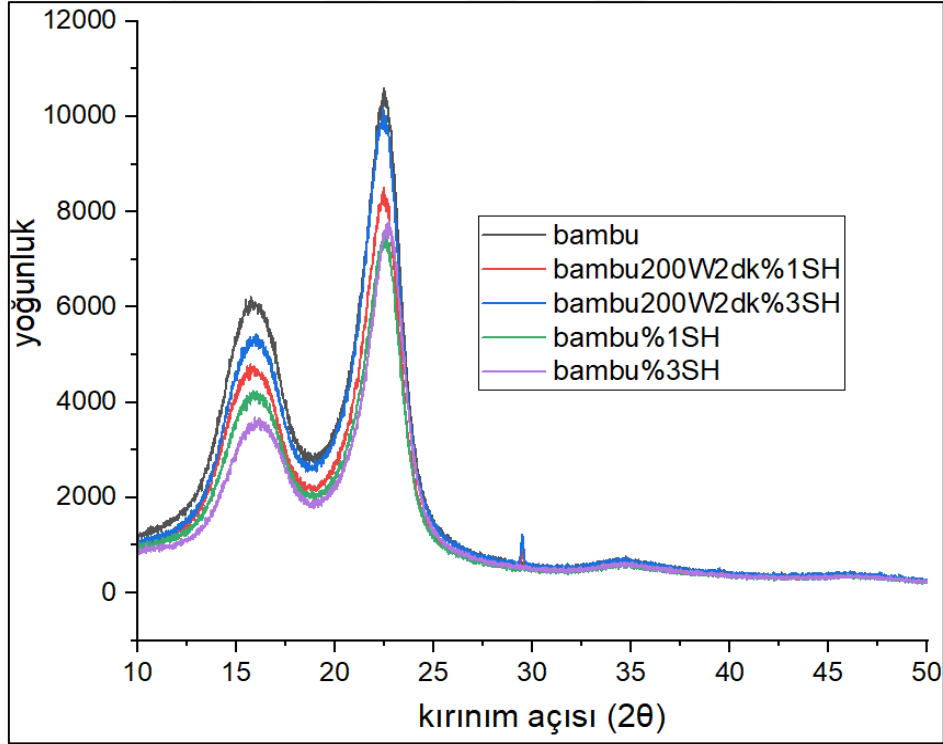


Şekil 5.36. SA ve plazma/SA uygulanmış Çam selülozundan yapılma kâğıt numunelerinin XRD grafiği

Şekil 5.37’de işlem görmemiş çam selülozundan elde edilen ve ardıl modifikasyona uğramış polimer içerikli kâğıt örneklerinin kıyaslamaları verilmiştir. Grafiğe bakıldığında kristal bölge piklerinin çam selülozuna göre polimer uygulanan örneklerdeki pik değerlerinde kayma görülmüştür. PVA’nın ve PVP’nin saf hallerinin XRD grafikleri göz önüne alındığında bu piklerin kâğıt yüzeyine kaplanan polimer yapısının doğal sonucu olarak değerlendirilmiştir. Bu durum kristalinite indisi sonuçlarına bakıldığında polimerli örneklerin kristalinite indisi artışı ile Selüloz II yapısının oluşumuna atfedilebilir. Polimerli örneklerin verdiği bu pikler temel selüloz kristal yapısının korunduğuna da işaret etmektedir (Roncero 2003; Bian ve diğ., 2021; Teke, 2022; Terinte ve diğ., 2011).



Şekil 5.37. plazma/SH/PVP ve plazma/SA/PVP uygulanmış Çam selülozundan yapılmış kâğıt numunelerinin XRD grafiği

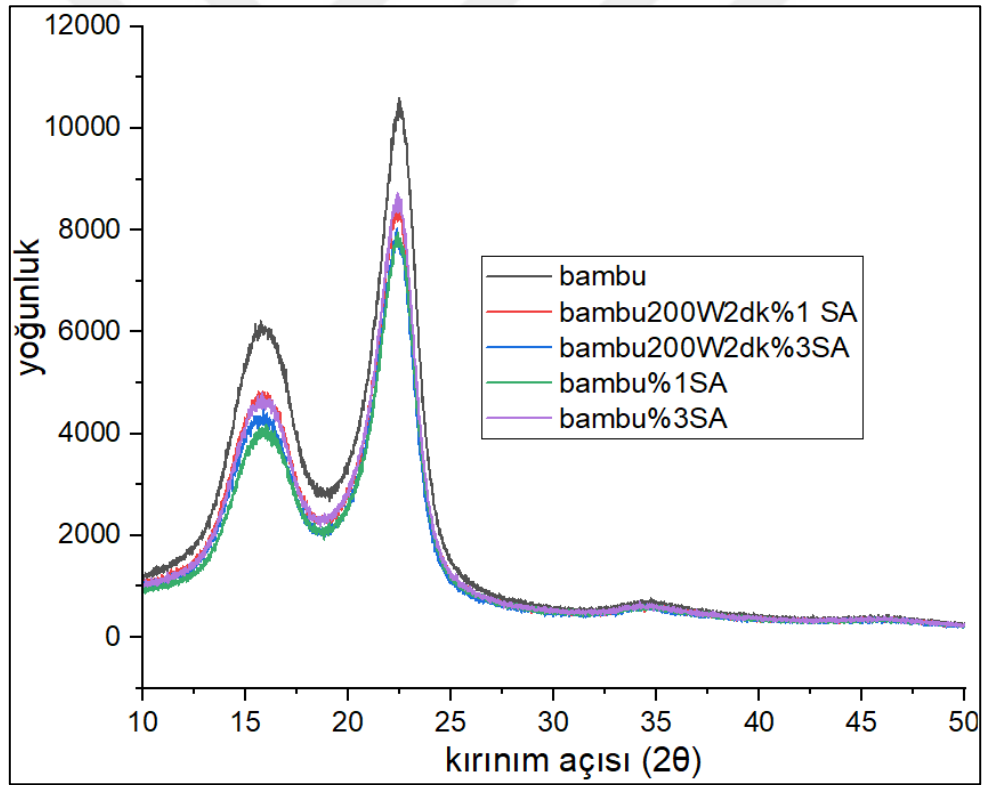


Şekil 5.38. SH ve plazma/SH/PVP uygulanmış bambu selülozundan yapılmış kâğıt numunelerinin XRD grafiği

Şekil 5.38’da bambu selülozundan elde edilen kâğıt örneklerinin kıyaslamaları verilmiştir. Grafikteki adlandırıldığı sıraya göre sırasıyla kristal bölge pikleri 15,83°,

15,78°, 16,05°, 15,89°, 16,11° ve 22,50°, 22,50°, 22,43° , 22,55° , 22,71° şeklindedir. Bambu selülozundan yapılmış örneklerin selülozun kristal yapısının değişmediği görülmektedir. Diğer yandan bambu selülozunun hem plazma hem alkali işleme maruz kalması ile 29,5° civarında bir pik daha görülmüştür, bu pik yüzeyde CaCO₃ oluşumuna atfedilebilir (Roncero, 2002).

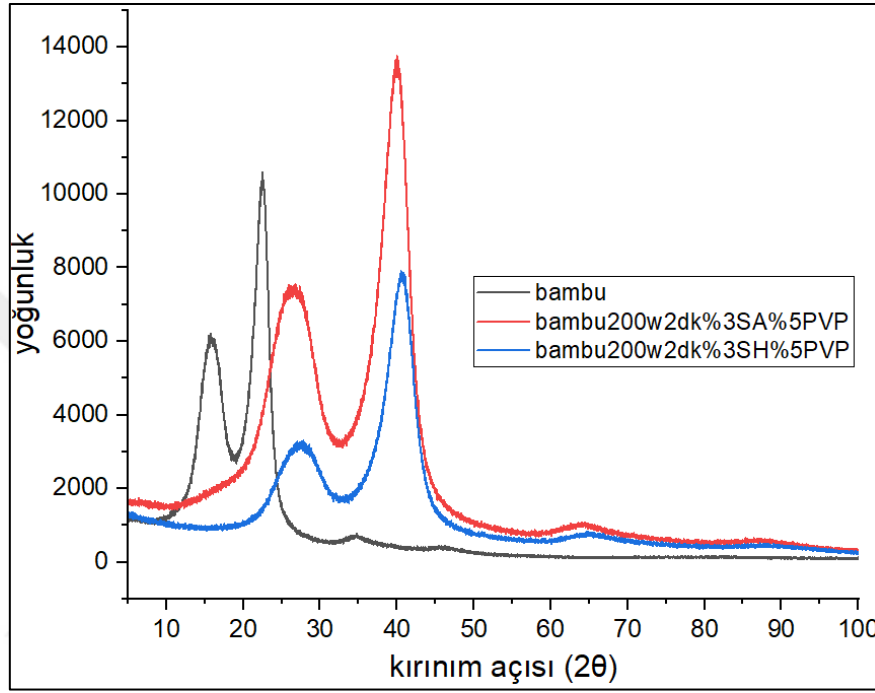
Şekil 5.39’da SA ve plazma/SA uygulanmış bambu selülozundan elde edilen kâğıt örneklerinin kıyaslamaları verilmiştir. Grafikteki adlandırıldığı sıraya göre sırasıyla kristal bölge pikleri 15,83°, 15,72°, 15,73°, 15,84°, 15,72° ve 22,50°, 22,38°, 22,38°, 22,38°, 22,38° şeklindedir. Bambu selülozundan yapılmış örneklerin selülozun kristal yapısının değişmediği SA uygulaması ile pik yoğunluğun azaldığı dolayısıyla kristal yapının azaldığı görülmektedir.



Şekil 5.39. SA ve plazma/SA uygulanmış bambu selülozundan yapılmış kâğıt numunelerinin XRD grafiği

Şekil 5.40’ta işlem görmemiş bambu selülozundan elde edilen ve ardıl modifikasyona uğramış polimer içerikli kâğıt örneklerinin kıyaslamaları verilmiştir. Grafikten kristal bölge piklerinde bambu selülozuna göre polimer uygulanan örneklerde kayma görülmüştür. PVA’nın ve PVP’nin saf hallerinin XRD grafikleri göz önüne alındığında

bu piklerin kâğıt yüzeyine kaplanan polimer yapısının doğal sonucu olarak değerlendirilmiştir. Bu durum kristalinite indisi sonuçlarına bakıldığında polimerli örneklerin kristalinite indisi artışı ile Selüloz II yapısının oluşumuna atfedilebilir. Polimerli örneklerin verdiği bu pikler temel selüloz kristal yapısının korunduğuna da işaret etmektedir (Roncero 2003; Bian ve diğ., 2021; Teke, 2022; Terinte ve diğ., 2011).



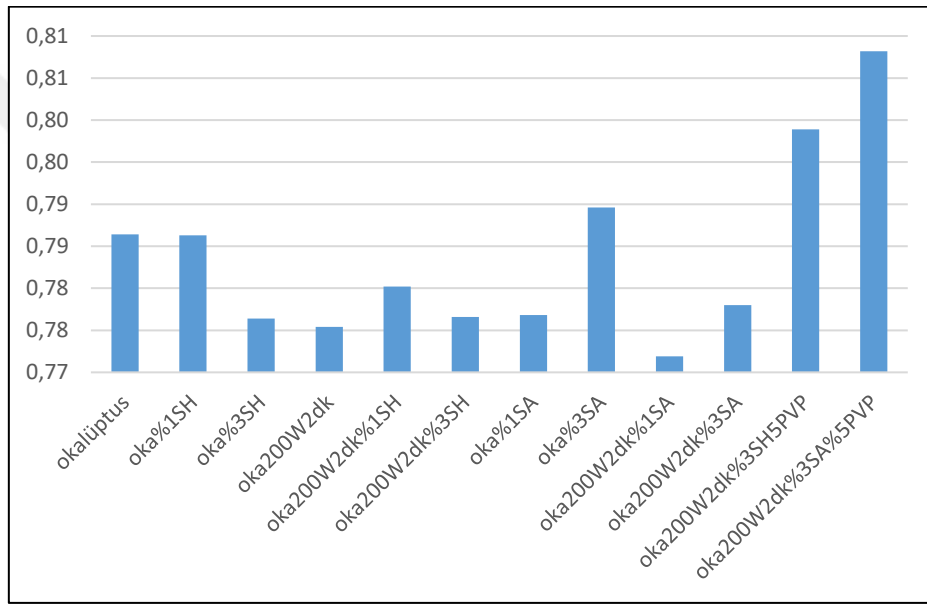
Şekil 5.40. plazma/SA/PVP ve plazma/SH/PVP uygulanmış bambu selülozundan yapılmış kâğıt numunelerinin XRD grafiği

Şekil 5.41. XRD sonuçlarında kısa lifli okaliptüs örneklerin kristalinite oranları verilmiştir. Kristalinite indisi sonuçları değerlendirildiğinde okaliptüs türündeki numunelerde SH ve plazma uygulaması ile kristalinite indisini azalmıştır. Arsyad ve diğ.'nin yaptığı bir çalışmada, kimyasal işlemlerin hindistancevizi liflerinin kristallik indeksi üzerine etkisi incelenmiş ve artan NaOH konsantrasyonları ile kristallik indeksinin azaldığı belirlenmiştir (Arsyad ve diğ., 2015). Plazma/SH ardıl uygulamasında da çok farklı bir durum oluşmamış fakat SA uygulamasının %3 oranında olduğu örnekte kristalinite indisinin arttığı, polimer modifikasyonlarında ise PVP uygulamasının kristalinite indisini artırdığı gözlenmiştir.

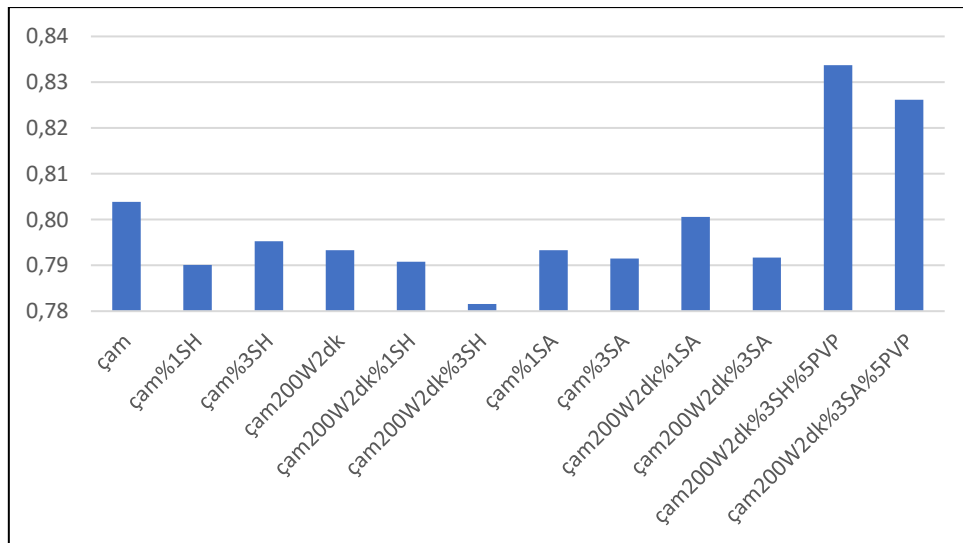
Şekil 5.42. XRD sonuçlarında uzun lifli çam örneklerin yüzde kristalinite değerleri sunulmuştur. Çam türünde numunelerde; benzer şekilde SH, SA, plazma, plazma/SA ve

plazma/SH modifikasyonları kristalinite indisinde düzenli bir artışa neden olmamıştır. Polimer kaplama ve ardıl modifikasyon işlemi olan numunelerin kristalinite indisleri artmıştır.

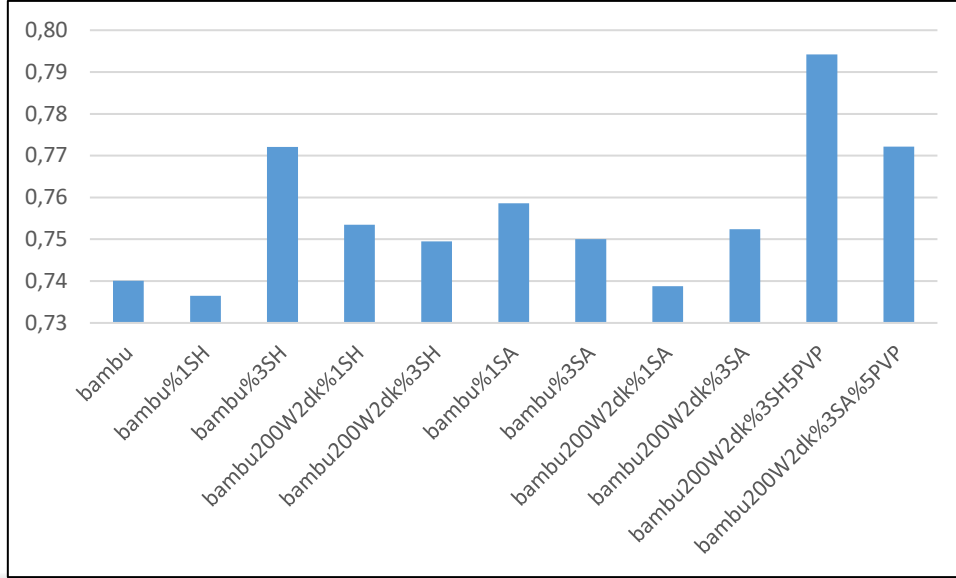
Şekil 5.43. XRD sonuçlarında bambu lifli örneklerin yüzde kristalinite değerleri grafiksel olarak gösterilmiştir. Bambu türünde ise SH uygulaması ve plazma/SH ardıl işlemi kristalinite indis değeri artırırken, SA uygulamasının daha az artırdığı görülmüştür. Ardıl modifikasyon ile polimer uygulaması durumunda ise indis belirgin şekilde artmış ve en yüksek indis değeri elde edilmiştir.



Şekil 5.41. XRD sonuçlarında Kısa lifli okalıptüs örneklerin yüzde kristalinite değerleri



Şekil 5.42. XRD sonuçlarında uzun lifli çam örneklerin yüzde kristalinite değerleri

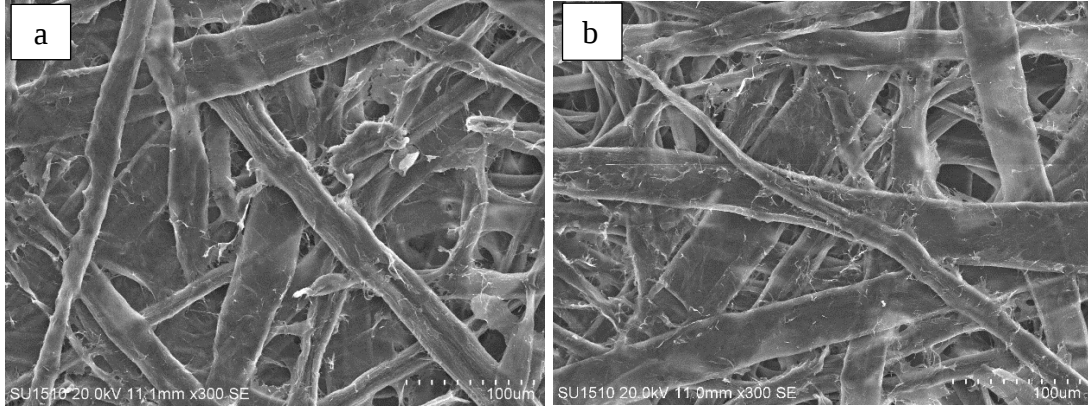


Şekil 5.43. XRD sonuçlarında bambu lifli örneklerin yüzde kristalinite değerleri

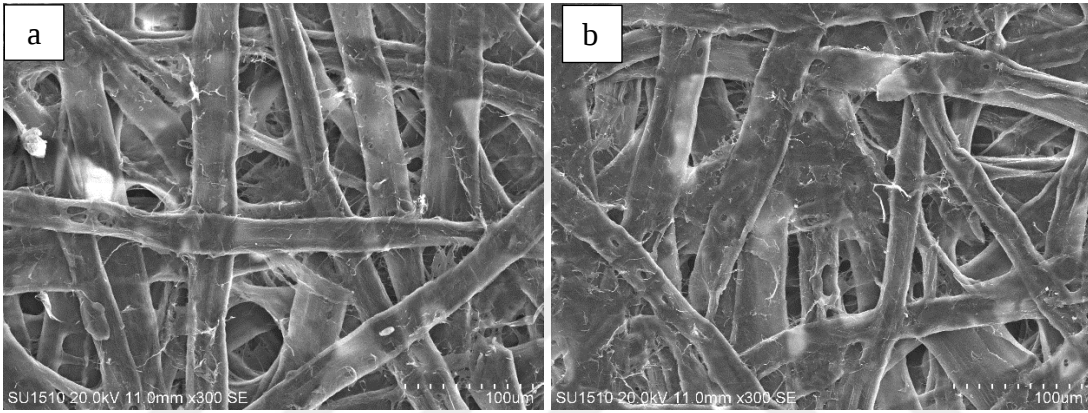
5.2.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları

Yüzey özelliklerindeki değişimleri incelemek adına SEM görüntüleri incelenmiştir. Uzun selüloz türündeki numunelerin SEM görüntüleri 5.44-5.60 arasında verilmiştir. Görüntüler değerlendirildiğinde Pravaen ve diğ.'nin 2016 yılında yayınlamış oldukları makalede hindistan cevizi liflerine uygulanan soğuk plazma işlemi sonrası gözlemlenen yüzey deformasyonuna benzer oluşumlar lifler üzerinde gözlenmiştir. Balaji ve Nagarajan'ın 2017 yılındaki makalesinde yapılan çalışmada alkali işlem sonucunda lif yüzeylerinde pürüzlülük artışı meydana gelmiştir (Balaji ve Nagarajan, 2017).

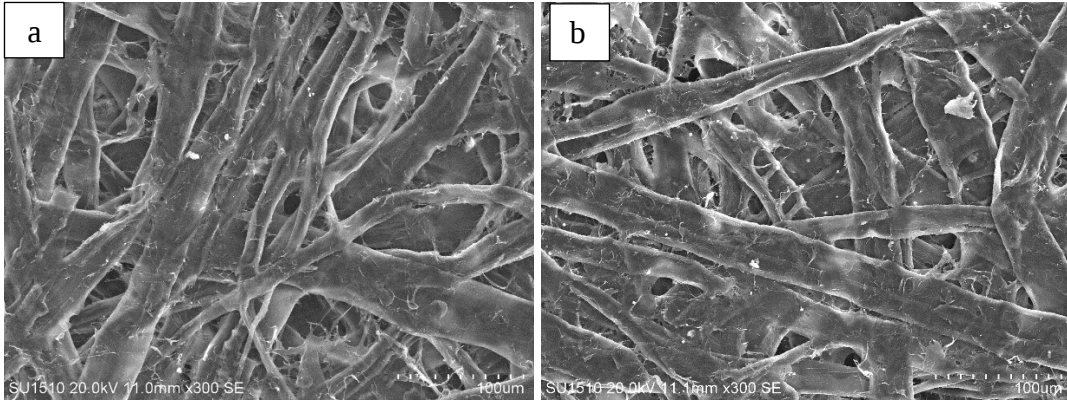
Awada ve diğ.'nin yaptığı çalışmada NaOH uygulaması ile Propargilasyon uygulamasının benzer şekilde lif yüzeyinde pürüzlülük meydana getirdiği görülmüş, NaOH uygulamasının bu duruma atfen ıslanabilirlikle bağdaştırıldığı belirtilmiştir (Awada ve diğ., 2015). NaOH uygulaması, özellikle %3'lük uygulamada, lif yüzeyinde belirgin pürüzlülük artışına yol açmıştır. Bu duruma ek olarak delikli gözenekli yapı meydana getirmiştir. Ardıl plazma/SH uygulaması yapıda daha belirgin bir beyazlaşma/bozulma meydana getirmiştir. Polimer uygulamasında lif yüzeyinde küçük çıkıntılar/pürüzlükler kaybolmuştur.



Şekil 5.44. a) çam b) çam200w2dk

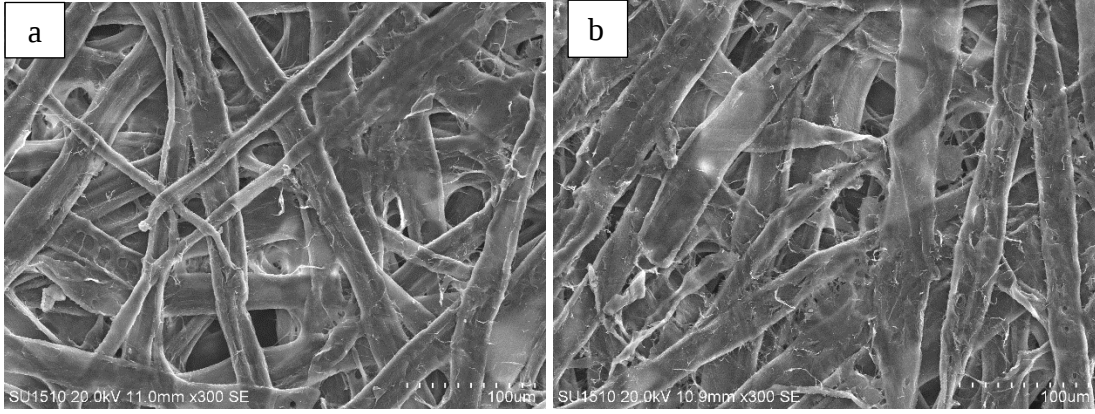


Şekil 5.45. a) çam%1SH b) çam%3SH

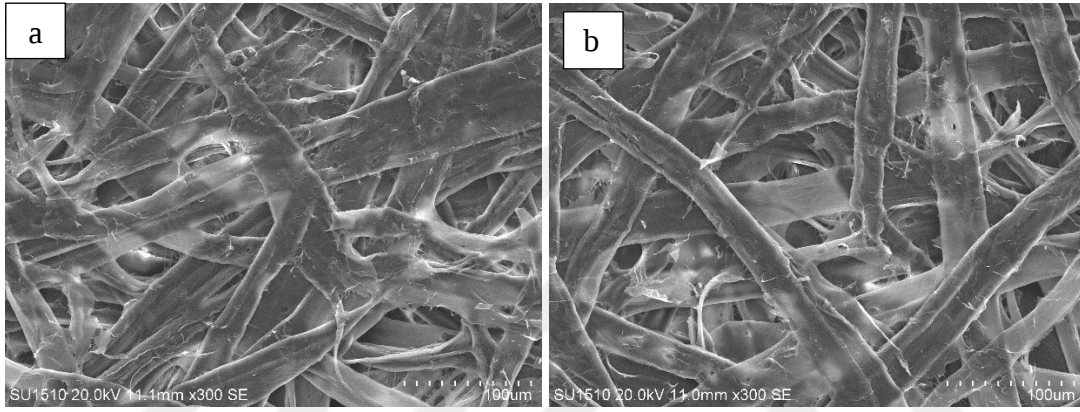


Şekil 5.46. a) çam200w2dk%1SH b) çam200w2dk%3SH

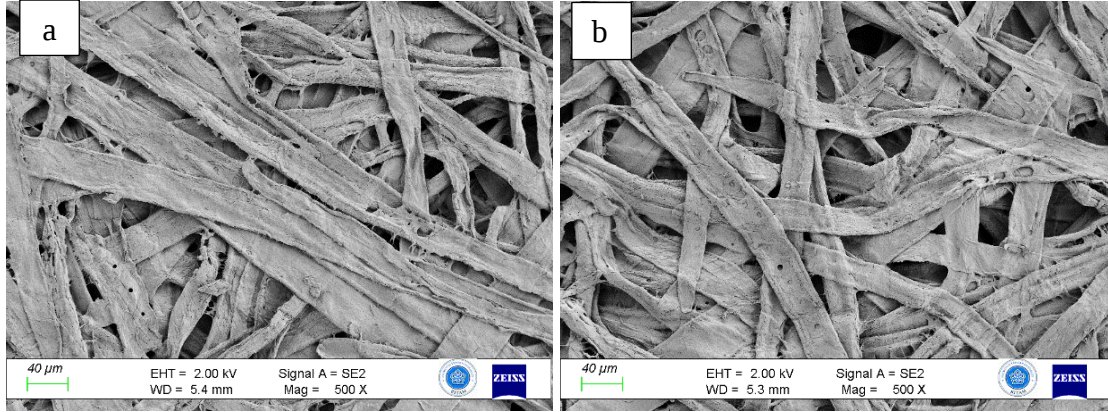
Kısa selüloz türündeki numunelerin SEM görüntüleri Şekil 5.50-5.55 arasında verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde; Praveen ve diğ.'nin 2016 yılında yayınladıkları makalede hindistan cevizi liflerine uygulanan soğuk plazma işlemi sonrası gözlemlenen yüzey deformasyonuna benzer oluşumlar lifler üzerinde gözlenmiştir. Saf selüloza SH uygulaması sonrası, Le Troedec ve diğ.'nin 2008 yılında yayınladıkları makalede gözlemlendiği selüloz liflerinin yüzeylerinde deformasyonlar gözlenmiştir.



Şekil 5.47. a) çam%1SA b) çam%3SA

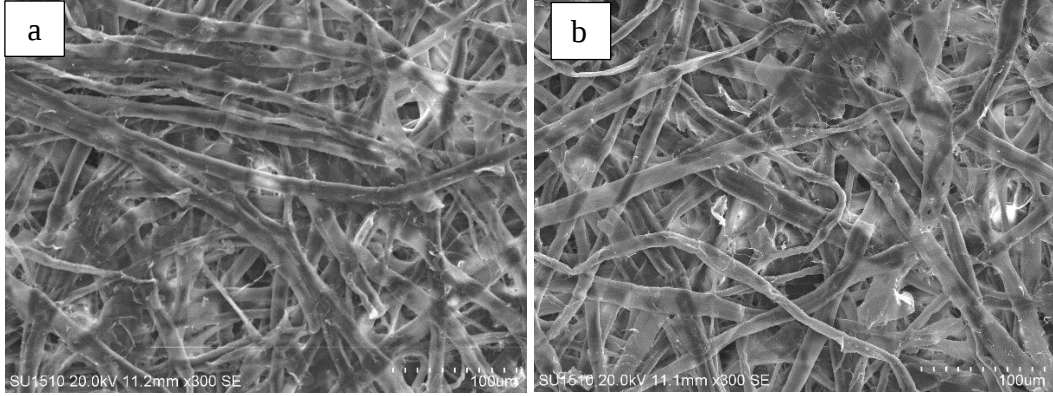


Şekil 5.48. a) çam200w2dk%1SA b) çam200w2dk%3SA

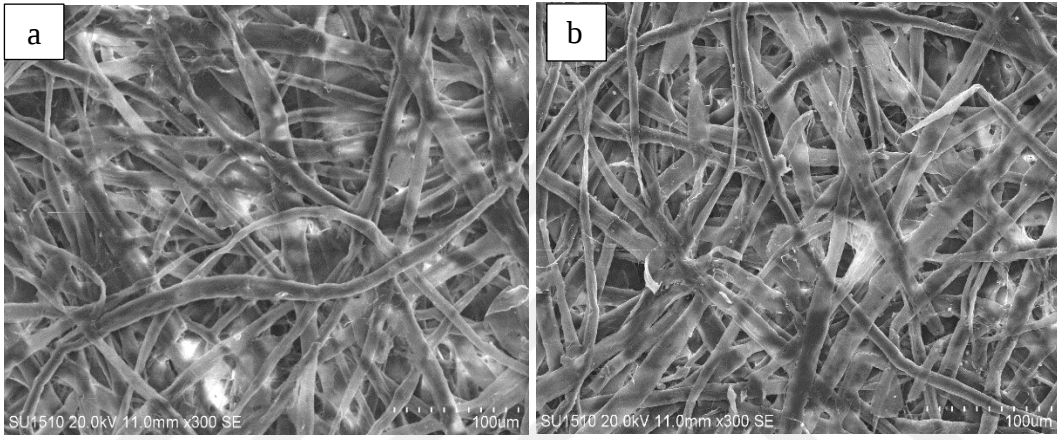


Şekil 5.49. a) çam200w2dk%5PVA b) çam200w2dk%5PVP

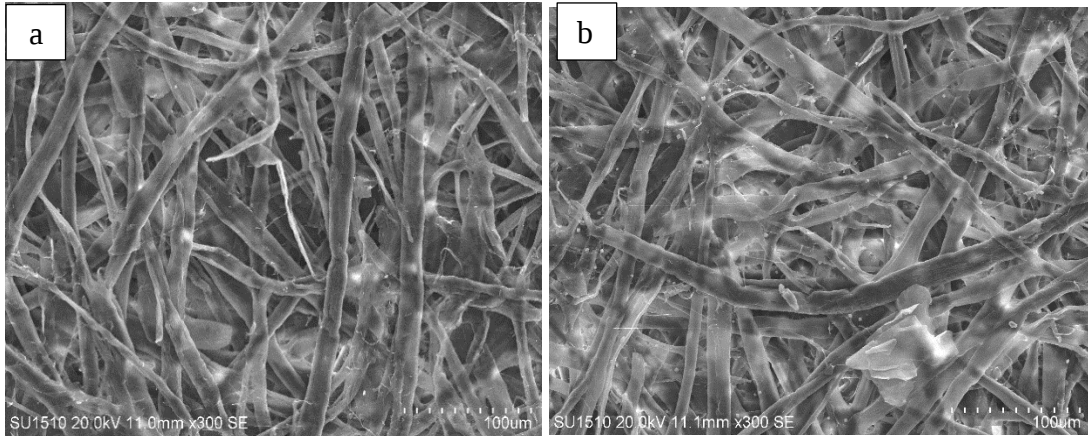
Plazma sonrası NaOH uygulaması ile lif yüzeylerinde pürüzlülük ve lif çeperlerinde keskinleşme gözlemlenmiştir. SA'nın tekli uygulaması ile plazma sonrası uygulaması arasında belirgin bir fark görülememiştir. Polimer uygulaması ile yüzeyde olduğu düşünülen boşluk ya da çıkıntıların azaldığı görülmektedir. Polimer uygulamasının lif yüzeylerini kapladığı düşünülmektedir.



Şekil 5.50. a) okalipthus b) oka200w2dk

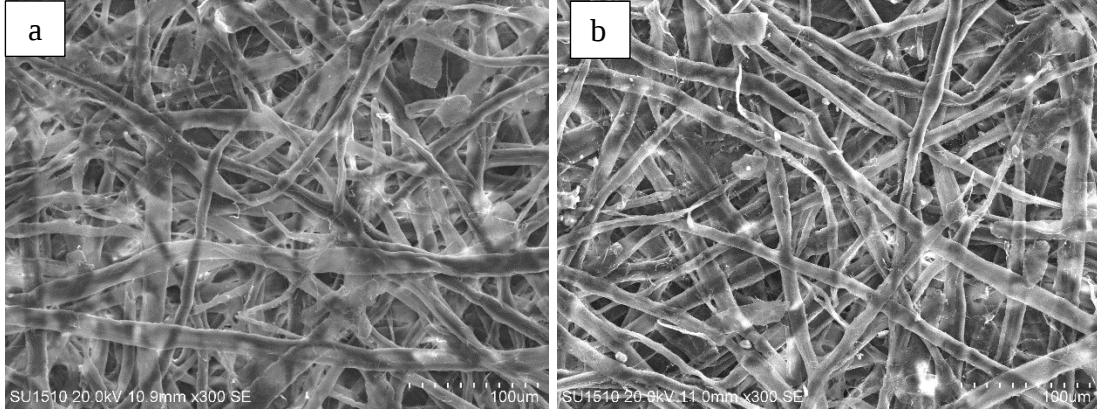


Şekil 5.51. a)oka%1SH b)oka%3SH

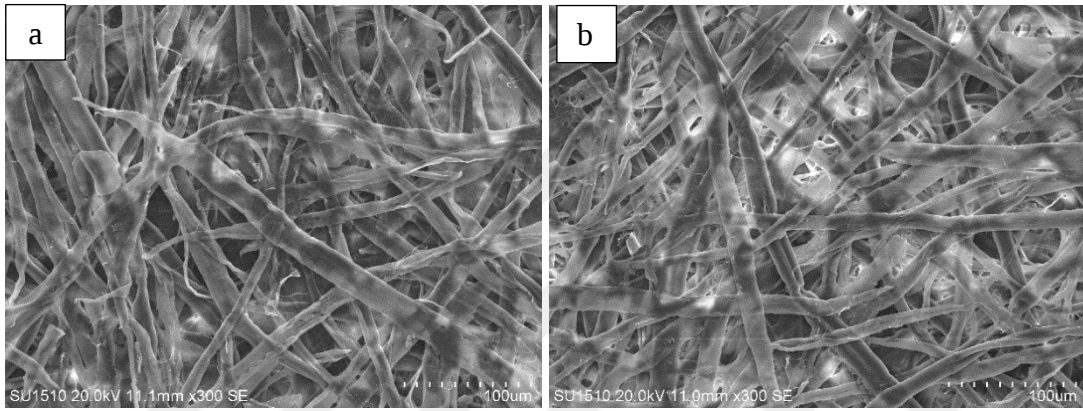


Şekil 5.52. a)oka200w2dk%1SH b)oka200w2dk%3SH

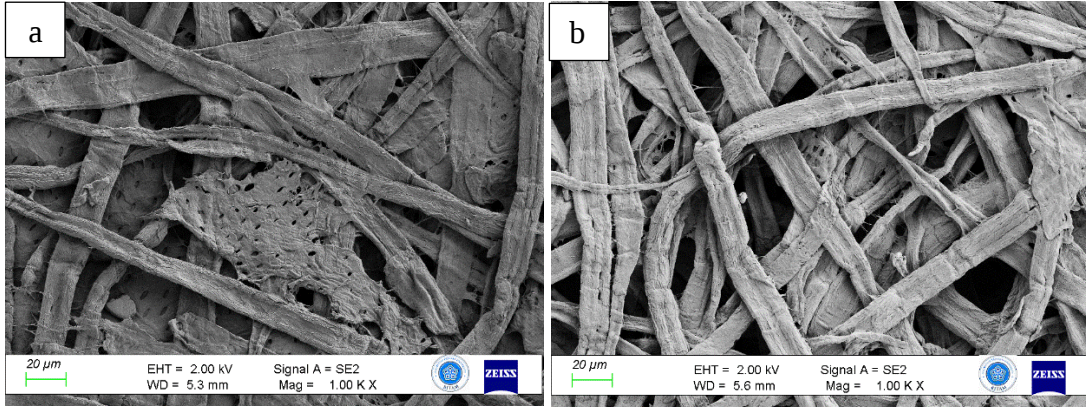
Bambu türündeki numunelerin SEM görüntüleri (Şekil 5.56 – 5.60) incelendiğinde; Praveen ve diğ.’nin 2016 yılında yayınladıkları makalede hindistan cevizi liflerine uygulanan soğuk plazma işlemi sonrası gözlemlenen yüzey deformasyonuna benzer oluşumlar lifler üzerinde gözlenmiştir.



Şekil 5.53. a)oka%1SA b)oka%3SA

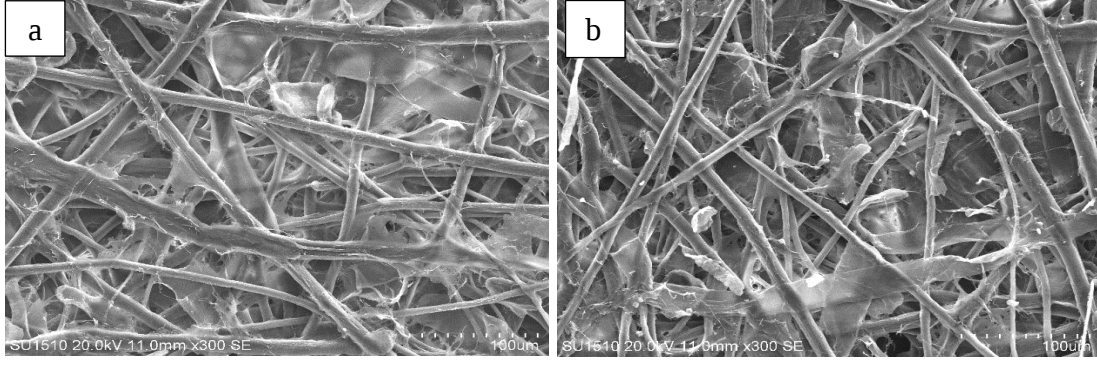


Şekil 5.54. a) oka200w2dk%1SA b)oka200w2dk%3SA

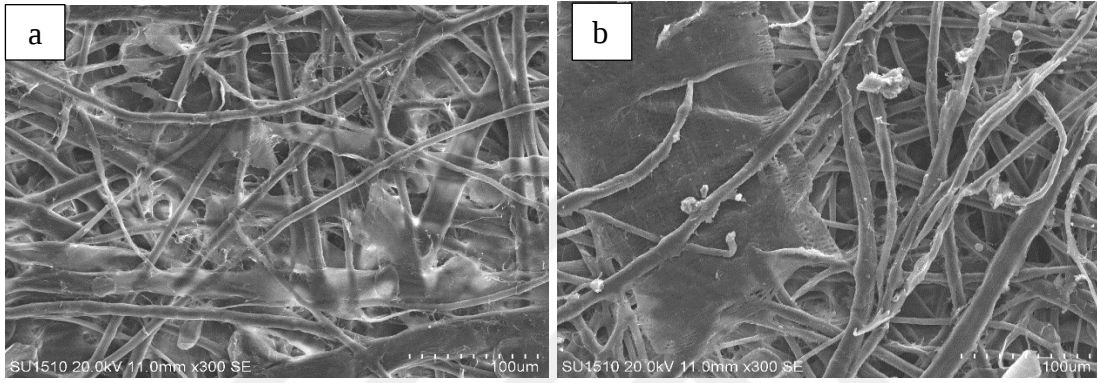


Şekil 5.55. a) oka200w2dk%5PVA b)oka200w2dk%5PVP

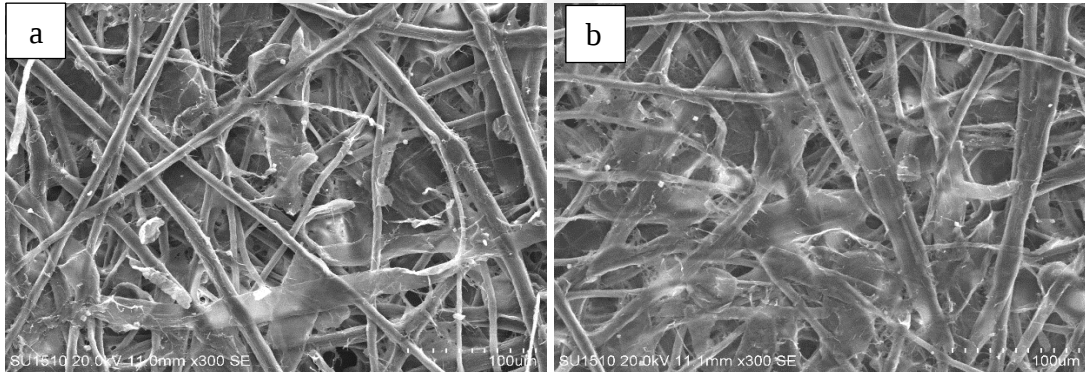
Bambu lifleri arasında bulunan boşlukların arttığı gözlemlenmiştir. Plazma işlemi sonrası uygulanan SH ve SA uygulamaları ile lif yüzey deformasyonlarının arttığı gözlenmiştir. Ardıl modifikasyonlardan PVA ya da PVP uygulamasında liflerin yüzeyleri kaplanmıştır. Bu duruma bağlı olarak elde edilmiş olan saçaklanma/yüzey pürüzlülükleri kaybedilmiştir.



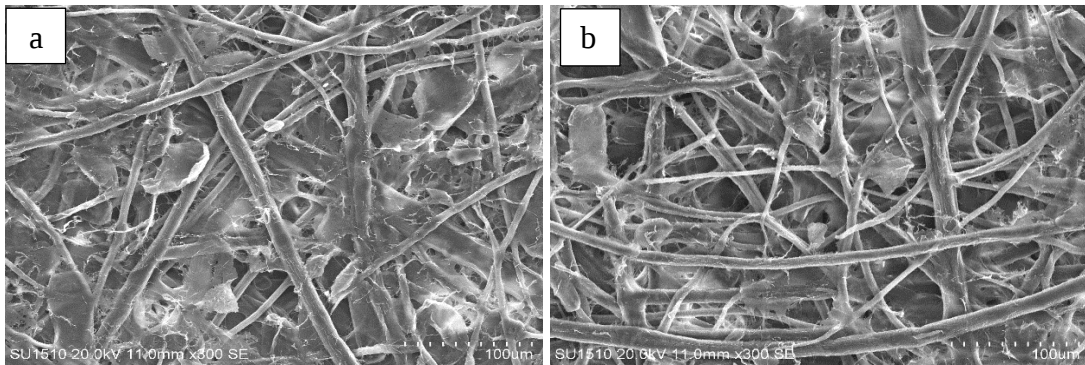
Şekil 5.56. a) bambu b) bambu200w2dk



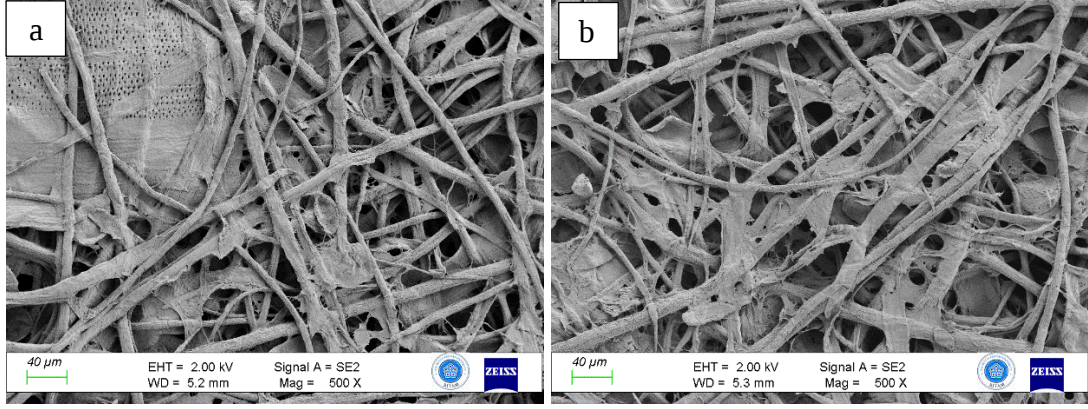
Şekil 5.57. a) bambu%1SH b) bambu%3SH



Şekil 5.58. a) bambu200W2dk%1SH b) bambu200W2dk%3SH



Şekil 5.59. a) Bambu %1SA b) Bambu%3SA



Şekil 5.60. a) Bambu200w2dk%5PVA b) Bambu200w2dk%5PVP

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

“Farklı Bitkisel Lif Yüzeylerine Yapılan İşlemlerin Temizlik Kâğıdı Emiciliği Üzerine Etkilerinin İncelenmesi” isimli bu tez çalışması farklı modifikasyonların ve bu modifikasyonların ardıl uygulamalarının kâğıt emiciliği üzerindeki etkilerini ortaya koymak amacıyla yapılmıştır.

Çalışma kapsamında okaliptüs, çam ve bambu selüloz türleri kullanılmıştır. Soğuk plazma, alkali işlem, asit ile muamele, polimer modifikasyonu ve bunların ardıl uygulamaları üç selüloz türünde de çalışılmıştır. Tüm örnekler saf selülozdan yapılmış el numunesi kâğıt örnekleri ile kıyaslanmıştır. Plazma işlemi selüloz tabakalarına uygulanmış ve bu selüloz tabakaları örnek hazırlamada kullanılmıştır. Alkali işlem için SH ve asit ile muamele için SA kâğıt hamuru hazırlanırken son aşmada eklenmiştir. Polimer uygulamaları kâğıt hamurundan el numunesi kâğıt örnekleri üretildikten sonra elde edilen kâğıt numunelerinin yüzeyinin kaplanması yolu ile yapılmıştır.

Bu çalışmada kullanılan selüloz türleri doğaları gereği farklı avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Selülozlara uygulanan modifikasyonların da aynı şekilde avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Emiciliğin tüm bu parametrelerden etkilenmesi ise çalışmanın tamamının birlikte değerlendirilme gereğini ortaya çıkarmaktadır. Yapılan uygulamalar ile hammadde oranı ve/veya enerji kullanımı artırılmadan emicilik ile ilgili faydalar sağlanabilecektir.

Çalışma kapsamında üç farklı selüloz türünün plazma uygulamalarında örneklerle düşük ve yüksek güçlerde uygulamalar denenmiş, yüksek uygulamaların örneklerin yanmasına, düşük uygulamanın da belirgin bir farka sebep olmaması sebebiyle optimum bir değer (200W2dk) seçilerek çalışmalara devam edilmiştir.

Üç farklı selüloza alkali ve asit uygulaması kâğıt hamuru yapımının son aşamasında toplam kuru maddenin ağırlığınca %1 ve %3 olacak şekilde uygulanmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Ayrıca plazma uygulanmış selülozlardan yapılan hamurlara da aynı şekilde uygulama yapıp ikili modifikasyonun ortaya çıkardığı durum değerlendirilmiştir.

Polimer modifikasyonları ardıl olarak uygulanmıştır. Plazma uygulaması sonrasında ve alkali ve asit işlemi sonrasında olacak şekilde iki farklı durumda değerlendirilmiştir. Suyu seven ve suda çözünen iki polimer olan PVP ve PVA polimer uygulamaları için tercih edilmiştir. Hazırlanan kâğıt numunelerine kuru ağırlıkça %5 oranında kaplama yapılmış ve etüvde kurutularak işlem tamamlanmıştır.

Hazırlanan örneklerin fiziksel ve karakterizasyon testleri yapılmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Bu çalışmada yapılan modifikasyonların emicilik üzerinde bir etki yaratması hedeflenmiştir. Bu kapsamda yapılan modifikasyonların emicilik ilgili değerlendirilmesi emme kapasitesi ve Cobb₃₀ testleri ile gerçekleştirilmiştir. İki test birbiri ile paralel sonuçlar vermiş ve emicilik üzerinde en çok etki elde edilen okalıptüs temelli numune 200W2dk%1SH numunesi olmuştur. Diğer taraftan çam türü selülozdan yapılmış kâğıt numunelerinin emicilik değerlendirmesi yapıldığında en iyi sonuç 800W plazma uygulaması ile %1SH ardıl uygulaması yapılmış çam800W1dk%1SH numunesinde gözlenmiştir. Bambu türündeki sonuçlara bakıldığında bambu200W2dk%3SH numunesi diğerlerine göre en yüksek emme kapasitesi göstermiştir.

Tüm modifikasyonları değerlendirdiğimizde plazma uygulaması ile üç selüloz türünde de emicilikte artış sağlamıştır. Üç selüloz türü için; plazma uygulaması yapılmış selüloz örneklerinden elde edilen kâğıtların yüzeylerinde serbest halde kalan hidroksil bağlarının olduğu ve bunun emicilik artışına sebep olduğu görülmüştür. SH uygulaması yapıdan safsızlıkları uzaklaştırması sebebiyle emicilikte bir artışa katkı sağlamıştır. SA uygulaması SH uygulaması kadar etkili olamasa da emicilik düşüşe sebep olmamıştır. Diğer yandan ardıl uygulamaların emicilik üzerine etkileri değerlendirildiğinde plazma ve SH uygulamalı örneklerin safa göre üç selüloz türünde de emiciliklerinde bir artış gözlenmiştir. Bu durum plazma ile yüzeye yapılan işlemin serbest hidroksil bağlarının oluşumuna ve SH uygulamasının yapıdaki lignin vb. yapıları uzaklaştırmasına atfedilmiştir. Plazma ve SA ardıl uygulamasının okalıptüs ve çam selüloz türünde emiciliğe bir katkısının olduğu fakat bambu türünde bu etkinin yakalanmadığı görülmüştür. Polimer ile ardıl modifikasyonlar üç selüloz türünde de emicilik artışına katkı sağlamamıştır ve polimer uygulamalarının, selülozun su ile bağ yapmasını engellediği görülmüştür.

Okalıptüs, çam ve bambu türlerinin XRD sonuçları değerlendirildiğinde kristal yapının varlığı emicilikle ilişkilendirilmiş ve daha fazla amorf yapılı selüloz örneklerinin su emiciliğın daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Kristalinite indisi, özellikle polimer ile ardıl uygulamalarda artmış ve emicilik sonuçlarının da gösterdiği gibi selüloz yapısında su ile bağlanma alanını azaltmıştır.

Çekme indisi sonuçları kâğıt örneklerinin selülozun modifikasyona maruz bırakılmasıyla ne derece değiştiğini gözlemlemek için yapılmıştır ve sonuçlar değerlendirildiğinde okalıptüs türünde tüm modifikasyonlar çekme indisinde azalmaya sebep olmuştur ve ardıl modifikasyonlar ile polimer ardıl modifikasyonu da yine çekme indisinde azalmaya sebep olmuştur. Çam türü selülozdan yapılma kâğıt örnekleri değerlendirildiğinde ise plazma, SH, SA uygulamalarının rutin bir azalma ya da artmaya sebep olmadığı gözlenmiştir. Bambu selüloz türünde plazma, SA ve SH uygulamaları çekme indisinde artışa sebep olurken polimer uygulaması ile çekme indisinde azalma meydana gelmiştir. Üç selüloz türü için genel değerlendirme yapıldığında ardıl modifikasyon ile polimer uygulanmış örneklerin kâğıt kaplamasında kusursuz bir dağılımı olmamasından kaynaklı çekme indisinde azalma meydana gelmiştir.

SEM görüntüleri değerlendirildiğinde uzun selüloz türünde yüzeyine uygulanan soğuk plazma işlemi sonrası gözlemlenen yüzey deformasyonuna benzer oluşumlar lifler üzerinde gözlenmiştir. Alkali işlem sonucunda lif yüzeylerinde pürüzlülük artışı gözlenmiştir. SH uygulaması, özellikle %3'lük uygulamada, lif yüzeyinde belirgin pürüzlülük artışına yol açmıştır. Bu duruma ek olarak delikli gözenekli yapı meydana getirmiştir. Ardıl plazma ve SH uygulaması yapıda daha belirgin bir beyazlaşma/bozulma meydana getirmiştir. Polimer uygulamasında lif yüzeyinde küçük çıkıntılar kaybolmuştur.

Kısa selüloz türünde plazma işlemi sonrası gözlemlenen yüzey deformasyonuna benzer oluşumlar lifler üzerinde gözlenmiştir. Saf selüloza SH uygulaması sonrası, selüloz liflerinin yüzeylerinde deformasyonlar gözlenmiştir. Plazma sonrası SH uygulaması ile lif yüzeylerinde pürüzlülük ve lif çeperlerinde keskinleşme gözlemlenmiştir. SA'nın tekli uygulaması ile plazma sonrası uygulaması arasında belirgin bir fark görülememiştir. Polimer uygulaması ile yüzeyde oluştuğu düşünülen boşluk ya da çıkıntıların azaldığı görülmektedir. Polimer uygulamasının lif yüzeylerini kapladığı düşünülmektedir.

Bambu türündeki numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde; uygulanan soğuk plazma işlemi sonrası yüzey deformasyonuna benzer oluşumlar lifler üzerinde gözlenmiştir. Bambu lifleri arasında bulunan boşlukların arttığı gözlemlenmiştir. Plazma işlemi sonrası uygulanan SH ve SA uygulamaları ile lif yüzey deformasyonlarının arttığı gözlenmiştir. Ardıl modifikasyonlardan PVA ya da PVP uygulamasında liflerin yüzeyleri kaplanmıştır. Bu duruma bağlı olarak elde edilmiş olan saçaklanma/yüzey pürüzlülükleri kaybedilmiştir.

Bu tez çalışmasında, lif yüzeyine uygulanan plazma işlemlerinin, kimyasal modifikasyonların ve ardıl olarak gerçekleştirilen polimer uygulamalarının kâğıdın emicilik özellikleri üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Basit ve uygulaması kolay olan plazma işleminin emicilik üzerindeki etkileri ile SH ve SA içeren ardıl uygulamaların emicilik üzerindeki etkileri, literatüre yeni bir bakış açısı kazandırmıştır. Elde edilen tüm veriler ışığında, plazma uygulamasının ve kimyasal uygulamaların emicilik üzerindeki etkisi ilgi çekicidir, bundan sonraki çalışmalarda plazma uygulanmış selüloz kullanılarak kâğıt üretiminde uygulanan kimyasal işlemlerin ve polimer uygulamasının oranlarının artırılarak çalışılması önerilir.

KAYNAKLAR

- Abdelmouleh, M., Boufi, S., Belgacem, M. N., Duarte, A. P., Salah, A. B., & Gandini, A. (2004). Modification of cellulosic fibres with functionalised silanes: development of surface properties. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 24(1), 43-54.
- Agarwal, U. P. (2010). Raman spectroscopy of cellulose: A review. *Cellulose Chemistry and Technology*, 44(1-3), 5-11.
- Alawar A., Hamed A.M., Al-Kaabi K. (2009). Characterization of Treated Date Palm Tree Fiber as Composite Reinforcement. *Composites: Part B*, 40, 601–606.
- Alila, S., Ferraria, A. M., do Rego, A. M. B., & Boufi, S. (2009). Controlled surface modification of cellulose fibers by amino derivatives using N, N'-carbonyldiimidazole as activator. *Carbohydrate polymers*, 77(3), 553-562.
- Arsyad M., Wardana I. N. G., Pratikto, Irawan Y. S. (2015). The morphology of coconut fiber surface under chemical treatment. *Revista Matéria*, 20(1).
- Bağçeci İnam, B. (2010). Nano Partikül Yüzey Kaplama. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 269938.
- Balaji A.N., Nagarajan K.J.(2017). Characterization of alkali treated and untreated new cellulosic fiber from Saharan aloe vera cactus leaves. *Carbohydrate Polymers*, 174, 200-208.
- Benke, N., Takács, E., Wojnárovits, L., & Borsa, J. (2007). Pre-irradiation grafting of cellulose and slightly carboxymethylated cellulose (CMC) fibres. *Radiation Physics and Chemistry*, 76(8-9), 1355-1359.
- Bitrak, O. O. (2023). Türkiye Kâğıt Sanayisinde Selüloz İthalatı: Eşbütünleşme için Artırılmış Otoregresif Dağıtılmış Gecikmeli (ARDL) Model ile Sınır Testi Yaklaşımı. *Alanya Academic Review Journal*, 7(3), 1043-1061.
- Bian, H., Yang, Y., Tu, P. (2021). Crystalline Structure Analysis of All-cellulose Nanocomposite Films Based on Corn and Wheat Straws. *BioResources*, 16, 8353-8365.
- Biermann, C. J. (1996). *Handbook of Pulp And Papermaking* (2. baskı). CRC Press, Amerika Birleşik Devletleri, San Diego : Academic Press
- Bloom, J.M. (2007). *Kâğıda İşlenen Uygarlık: Kâğıdın Tarihi ve İslam Dünyasına Etkisi*. Bilgi Dünyası, 8 (2), 329-331. İstanbul: Kitap Yayınevi.
- Büyüküstün A. D. (2019). Selülozik Süperabsorbent Üretiminde Mekanik ve Kimyasal Ön İşlemlerin Etkileri. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 547685.

- CEPI.2024. KEY STATISTICS 2023 European pulp & paper industry. Brussels, Belgium.
- Ceylan Z.(2019). Farklı Biyokütle Kaynaklarından Hemiselüloz, Selüloz Ve Ligninin Ayırıştırılması Ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 553408.
- Chand N., Fahim M. (2008). *Natural Fibers and Their Composites. Tribology of Natural Fiber Polymer Composites* (1. Baskı) (1 – 55). Londra: CRC Press.
- Chiulan, I., Panaitescu, D. M., Radu, E. R., Vizireanu, S., Sătulu, V., Biță, B., ... & Rădițoiu, V. (2021). Influence of TEMPO oxidation on the properties of ethylene glycol methyl ether acrylate grafted cellulose sponges. *Carbohydrate Polymers*, 272, 118458.
- Cordeiro N., Ornelas M., Ashori A., Sheshmani S., Norouzi H.(2012). Investigation on the surface properties of chemically modified natural fibers using inverse gas chromatography. *Carbohydrate Polymers*, 87(4), 2367-2375.
- Çoban M. (2017). Farklı Nano Katkıların ve Kabaran Alev Geciktiricili Sistemin Plastikleştirilmiş Poli(laktik asit)'in Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 494759.
- De Oliveira, D. M., Cioffi, M. O. H., de Carvalho Benini, K. C. C., & Voorwald, H. J. C. (2017). Effects of plasma treatment on the sorption properties of coconut fibers. *Procedia Engineering*, 200, 357-364.
- Durán, V. L., Larsson, P. A., & Wågberg, L. (2018). Chemical modification of cellulose-rich fibres to clarify the influence of the chemical structure on the physical and mechanical properties of cellulose fibres and thereof made sheets. *Carbohydrate polymers*, 182, 1-7.
- Engin, M., Yılğör, N., Atik, C. (2021). Ageing mechanisms of the papers with zeolite and PCC fillers. *Nordic Pulp, Paper Research Journal*, 36(2), 284-296.
- Erbil, H. Y. (2009). *Surface Chemistry: Of Solid and Liquid Interfaces* (1st ed.). New Jersey: Wiley-Blackwell Publishing.
- Erdönmez İ. (2010). Kanola (Brassica Napus L.) Saplarından Modifiye Kraft Yöntemi İle Kâğıt Hamuru ve Kâğıt Üretimi Üzerine Bir Araştırma. Yüksek Lisans Tezi, Düzce Üniversitesi, Bilimleri Enstitüsü, Düzce, 309218.
- Ermeydan A.M., Aykanat O. (2019). Bambudan nanofibril selüloz eldesi. *Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 20(1), 118-124.
- Faix, O. (1991). Classification of lignins from different botanical origins by FTIR spectroscopy. *Holzforschung*, 45(1), 21-27.

- Fan, L.T., Ghaipuray, M.M. ve Lee, Y.H., 1987. *Cellulose Hydrolysis*, Springer-Verlag, Berlin.
- FAO. 2024. Global forest products facts and figures 2023. Rome.
- Fiore V., Scalici T., Nicoletti F., Vitale G., Prestipino M., Valenza A. (2016). A New Eco-friendly Chemical Treatment of Natural Fibres: Effect of Sodium Bicarbonate On Properties Of Sisal Fibre And Its Epoxy Composites. *Composites Part B: Engineering*, 85, 150-160.
- Flynn, C. N., Byrne, C. P., & Meenan, B. J. (2013). Surface modification of cellulose via atmospheric pressure plasma processing in air and ammonia–nitrogen gas. *Surface and Coatings Technology*, 233, 108-118.
- French, A. D. (2014). Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. *Cellulose*, 21(2), 885-896.
- Gökçek S. (2023). Cam Lif ve Karbon Lif Takviyeli PA11/PBS Karışımlarının Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli.
- Güler N. (2008). Rejenere selüloz liflerinin yüzey özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 246483.
- Hassan, M. M., & Khan, M. A. (2009). Effect of radiation pretreatment on photo-grafting of acrylamide on cellulose. *Journal of adhesion science and technology*, 23(2), 247-257.
- Hatıl, C. (2019). Sorgum Otunun Kraft Yöntemiyle Kâğıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bartın, 561899.
- Heinze, T., Liebert, T. (2012). Celluloses and Polyoses/Hemicelluloses. *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, 83–152.
- Heinze, T. (2015). Cellulose: Structure and Properties. *Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials*, 1–52.
- Hezer, E. (2019). Temizlik Kâğıdı Üretiminde Toz Oluşumunun Azaltılması. Yüksek Lisans Tezi, Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Üniversitesi, Bursa, 582476.
- Hockenberger, A. Güler N., Mutlu M. (2008). Plazma işleminin rejenere selüloz esaslı liflerin mekanik ve yüzey özelliklerine etkisinin incelenmesi. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 13(2), 139-150.
- Hon, D. N.S., Shiraishi, N. (2000). *Wood and Cellulose Chemistry* (1. Baskı). CRC Press.

- Huang S., Wang X., Zhang Y., Hua F., Xia X.(2022). Cellulose nanofibers/ polyvinyl alcohol blends as an efficient coating to improve the hydrophobic and oleophobic properties of paper. *Nature, Scientific Reports*, 12, 16148.
- Hunter, D. (1978). *The History And Technique of an Ancient Craft*. Amerika Birleşik Devletleri, NY: Dover Publications Inc.
- Ioelovich M. (2017). Study on Acidic Degradation of Cellulose. *Innovations in Corrosion and Materials Science*, 7, 000-000.
- Jawaid, M., Sultan, M.T.H., Saba, N. (2018). *Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites* (1. baskı). Birleşik Krallık: Woodhead Publishing, Elsevier Ltd.
- Jones, D., Ormondroyd, G.O., Curling S.F., Popescu, C.M., Popescu M.C., (2016). Chemical Compositions of Natural Fibres. Fan, M., Fu, F. (Ed.), *Advanced High Strength Natural Fibre Composites in Construction* (1. Baskı) (23 – 58). Hollanda, Amsterdam: Elsevier Ltd.
- Karslı Yılmaz N. G. (2011). Karbon Lif Takviyeli Termoplastik Karmaların Üretimi ve Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 283046.
- Kathirselvam M., Kumaravel A., Arthanarieswaran V. P., Saravanakumar S. S. (2019). Characterization of Cellulose Fibers in Thespesia Populnea Barks: Influence of Alkali Treatment. *Carbohydrate polymers*, 217, 178-189.
- Keşmer C. (2013). İthal Temizlik Kağıdı Hamurlarının Fiziksel ve Mekanik Özellikleri. Yüksek Lisans Tezi. Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bartın, 357080.
- Khalili P., Tshai K. Y., Kong I. (2018). Comparative Thermal and Physical Investigation of Chemically Treated and Untreated Oil Palm EFB Fiber. *Materials Today: Proceedings*, 5(1), 3185-3192.
- Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.P., Bohn, A. (2005). Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(22), 3358-3393.
- Le Troedec M., Sedan D., Peyratout C., Bonnet J. P., Smith A., Guinebretiere R., Gloaguen V., Krausz P. (2008). Influence of various chemical treatments on the composition and structure of hemp fibres. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39(3), 514-522.
- Macedo, M. J., Silva, G. S., Feitor, M. C., Costa, T. H., Ito, E. N., & Melo, J. D. (2020). Surface modification of kapok fibers by cold plasma surface treatment. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(2), 2467-2476.

- Margutti S., Vicini S., Proietti N., Capitani D., Conio G., Pedemonte E., Segre A. L. (2002). Physical–chemical characterisation of acrylic polymers grafted on cellulose. *Polymer*, 43(23), 6183-6194.
- Morais, F. P., Bértolo, R. A., Curto, J. M., Amaral, M. E., Carta, A. M., & Evtyugin, D. V. (2019). Comparative characterization of eucalyptus fibers and softwood fibers for tissue papers applications. *Materials Letters: X*, 4, 100028.
- Nada A.M. A., Abo Shosha M.H., Ibrahim N.A. (2006). Paper Sheet Treatment with Polyvinyl Alcohol. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 35(3), 365–375.
- Oliveira F. R., Erkens L., Fangueiro R., Souto A. P. (2012). Surface Modification of Banana Fibers by DBD Plasma Treatment. *Plasma Chem Plasma Process*, 32, 259–273.
- Özdemir M. (2016). Stiren-akrilat-katyonik monomer temelli terpolimerlerin sentezi ve kâğıt yüzey tutkallama malzemesi olarak kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 436217.
- Paiva M.C., Ammar I., Campos A.R. Cheikh R.B., Cunha A.M. (2007). Alfa Fibres: Mechanical, Morphological and Interfacial Characterization. *Composites Science and Technology*, 67(6), 1132-1138.
- Parajo J. D., Deminguez H., Deminguez J., (1998). Biotechnological production of xylitol. Part 3: Operation in culture media made from lignocellulose hydrolysates. *Bioresource Technology*, 66(1), 25-40.
- Park, J. W., Lee, T. H., Back, J. H., Jang, S. W., Kim, H. J., & Skrifvars, M. (2019). Phenyl silane treatment and carding process to improve the mechanical, thermal, and water-absorption properties of regenerated cellulose lyocell/polylactic acid bio-composites. *Composites Part B: Engineering*, 167, 387-395.
- Poletto, M., Pistor, V., Zattera, A. J. (2013). Structural characteristics and thermal properties of native cellulose. *Cellulose*, 20(1), 263-271.
- Poyraz B. (2020). Türkiye Kâğıt Sektörünün Dışa Bağımlılığı ve Hammadde Tedarikinin Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, İstanbul, 611088.
- Praskalo, J., Kostic, M., Potthast, A., Popov, G., Pejic, B., & Skundric, P. (2009). Sorption properties of TEMPO-oxidized natural and man-made cellulose fibers. *Carbohydrate Polymers*, 77(4), 791-798.
- Praveen K.M., Thomas S., Grohens Y., Mozetič M., Junkar I., Primc G., Gorjanc M. (2016). Investigations of plasma induced effects on the surface properties of lignocellulosic natural coir fibres. *Applied Surface Science*, 368, 146-156.

- Putra A. E. E., Renreng I., Arsyad H., Bakri B. (2020). Investigating the effects of liquid-plasma treatment on tensile strength of coir fibers and interfacial fiber-matrix adhesion of composites. *Composites Part B: Engineering*, 183, 107722.
- Ražić, S. E., Čunko, R., Bautista, L., & Bukošek, V. (2017). Plasma effect on the chemical structure of cellulose fabric for modification of some functional properties. *Procedia engineering*, 200, 333-340.
- Rojas, O.J. (2018). *Cellulose Chemistry And Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials* (1. Baskı). E-book: Springer.
- Roncero, M., Torres, A., Colom, J., Vidal, T. (2003). TCF bleaching of wheat straw pulp using ozone and xylanase. *Part A: paper quality assessment, Bioresource technology*, 87, 305-314.
- Rowell, R., Pettersen, R., Tshabalala. A. (2012). *Cell Wall Chemistry. Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites* (2. Baskı) (77 – 97). Birleşik Krallık , Londra: CRC Press.
- Roy D., Semsarilar M., Guthrie J. T., Perrier S. (2009). Cellulose modification by polymer grafting: a review. *Chemical Society Reviews*, 38, 2046-2064.
- Saha, B. C., (2003). Hemicellulose bioconversion. *J Ind Microbiol Biotechnol*, 30, 279 - 291.
- Samny P., Deconinck M., Schoukens G., Stanssens D., Vonck L. Abbeele H. (2010). Modifications of paper and paperboard surfaces with a nanostructured polymer coating. *Progress in Organic Coatings*, 69, 442-454.
- Sannigrahi P., Ragauskas A.J., Miller S. J.(2008). Effects of Two-Stage Dilute Acid Pretreatment on the Structure and Composition of Lignin and Cellulose in Loblolly Pine. *Bioenerg. Res.*, 1, 205–214.
- Santos J., Oliveira L., Vieira L., Mano V., Freire R., Panzera T. (2018). Eco-friendly Sodium Bicarbonate Treatment and Its Effect On Epoxy and Polyester Coir Fibre Composites. *Construction and Building Materials*, 211, 427-436.
- Seki Y., Sarikanat M., Sever K., Durmuşkahya C. (2013). Extraction and Properties of *Ferula Communis* (chakshir) Fibers as Novel Reinforcement For Composites Materials. *Composites Part B: Engineering*, 44(1), 517-523.
- Senthamaraikannan P., Kathiresan M. (2018). Characterization of Raw and Alkali Treated New Natural Cellulosic Fiber From *Coccinia Grandis*.L. *Carbohydrate Polymers*, 186, 332-343.
- Siro, I., Plackett, D. (2010). Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose*, 17(3), 459-494.

- Takács, E., Mirzadeh, H., Wojnárovits, L., Borsa, J., Mirzataheri, M., & Benke, N. (2007). Comparison of simultaneous and pre-irradiation grafting of N-vinylpyrrolidone to cotton-cellulose. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 265(1), 217-220.
- Tan, T., Zhou, J., Gao, X., Tang, X., & Zhang, H. (2021). Synthesis, characterization and water-absorption behavior of tartaric acid-modified cellulose gel from corn stalk pith. *Industrial Crops and Products*, 169, 113641.
- Teke A. G. (2022). Kısa Ve Uzun Liflerin Tümü Selüloz Olan Kompozit Malzemenin Termo-Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisi. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi – Cerrahpaşa, Orman Endüstri Mühendisliği, İstanbul, 739495.
- Terinte, N., Ibbett, R., Schuster, K. C. (2011). Overview on native cellulose and microcrystalline cellulose I structure studied by X-ray diffraction (WAXD): Comparison between measurement techniques. *Lenzinger Berichte*, 89, 118-131.
- Tuna B. (2013). Geri Dönüştürülmüş Pla'nın Özelliklerinin Reaktif Harmanlama İle Zincir Uzaticılar Kullanılarak Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 335448.
- Tuncer T. (2010). Karton Ambalaj ve Oluklu Mukavva Üretiminde Kullanılan Kraft Liner ve Saman Fluting Malzemelerinin Seçim Kriterlerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 256754.
- Tutuş A., Çiçekler M., Kılı U. (2015). Atık Ofis Kâğıtlarından Temizlik Kâğıdı Üretimi. 7. Ulusal Katı Atık Yönetimi Kongresi -UKAY'2015, Gaziantep, Türkiye, 14-16 Ekim 2015.
- Uğurda, İ. (2022). Farklı Alkali İşlemlerin Temizlik Kâğıdı Özellikleri Üzerine Etkilerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 743383.
- URL-1:<https://www.valmet.com/pulp/mechanical-pulping/screening-and-cleaning/optiscreen-profs/>, (Ziyaret Tarihi: 30 Kasım 2024).
- URL-2:<https://www.valmet.com/media/image-gallery/businesses/tissue-machines/>, (Ziyaret Tarihi: 30 Kasım 2024).
- Usal G., (2014), Buğday tarlası atıklarından alkali hidroliz ile fenolik bileşiklerin üretimi ve üretim koşullarının optimizasyonu. Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat, 343528.
- Vander Wielen, L. C., Östenson, M., Gatenholm, P., & Ragauskas, A. J. (2006). Surface modification of cellulosic fibers using dielectric-barrier discharge. *Carbohydrate polymers*, 65(2), 179-184.

- Vosmanska, V., Kolarova, K., Rimpelova, S., & Svorcik, V. (2014). Surface modification of oxidized cellulose haemostat by argon plasma treatment. *Cellulose*, 21(4), 2445-2456.
- Wågberg L., Andreasson B. (2009). *On the Mechanisms Behind the Action of Wet Strength and Wet Strength Agents*. Ek M., Gellerstedt G., Henriksson G., *Pulp and Paper Chemistry and Technology* (4. Baskı) (185 – 209). Almanya: Hubert & Co. GmbH & Co. KG.
- Wang Y. P., Wang G., Cheng H. T., Tian G. L., Liu Z., Xiao Q. F., Zhou X. Q., Han X. J., and Gao X. S. (2010). Structures of bamboo fiber for textiles. *Textile Research Journal* 80(4), 334-343.
- Yılmaz S. S. (2022). Elektroçekim Yöntemiyle Gözenekli Lif Üretimi, Karakterizasyonu ve Uygulama Alanlarının İncelenmesi. Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 743491.
- Zavadskii, A.E. (2004). X-ray diffraction method of determining the degree of crystallinity of cellulose materials of different anisotropy. *Fibre Chem*, 36, 425–430.
- Zhang Z., Shu Q., Ge S., Xuan S. (2021). Plasma Treatment for Cellulose in Tobacco Paper-Base: The Improvement of Surface Hydrophilicity and Mechanical Property. *Materials*, 15, 418.
- Zhu, L., Feng, Y., Ye, X., Zhou, Z. (2006). Tuning Wettability and Getting Superhydrophobic Surface by Controlling Surface Roughness with Well-Designed Microstructures. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 130–131, 595-600.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- Coban M.,** Aytac A., Alev Geciktiricilik Özelliği Geliştirilmiş Poli(Laktik Asit)'in Özelliklerine Farklı Nano Katkıların Etkisinin İncelenmesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 32(4), 1109-1120.
- Coban M.,** Hazer S., Aytac A., Investigation of The Effects of Carbonic Agent and Nanoclay on The Properties Of The Polylactic Acid Based Nanocomposites. *Scientia Iranica C*, 24(6), 3074-3080.
- Coban M.,** Hazer S., Aytac A., Investigation Of The Effects Of Different Fiber Type Reinforcement on the properties of Poly(lactic acid)/Polycarbonate Composites. *Materials Focus*, 7(5), 673-676.
- Coban M.,** Aytac A., Alev Geciktiricilik Özelliği Geliştirilmiş Poli(laktik asit) 'in Özelliklerine Farklı Nano Katkıların Etkisinin İncelenmesi, VI. *Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, Ankara, 4-7 Eylül 2016.
- Coban M.,** Hazer S., Aytac A., Investigation Of The Effects Of Carbonic Agent And Nanoclay On The Properties Of The Polylactic Acid Based Nanocomposites, *3rd International Conference On Computational And Experimental Science And Engineering (ICCESEN)*, Antalya, 19-24 October 2016.
- Coban M.,** Aytac A., Combustion And Thermal Behavior Of Plasticized And Flame Retardant Poly(Lactic Acid) With Increasing Nanoclay Content, *International Conference On Advances In Science And Arts, (ICASA)*, İstanbul, 29-31 March 2017.
- Coban M.,** Sinbil L., Yetim Y., Aytac A., Evaluation Of The Non Isothermal Crystallization Behavior Of PLA/PC Blends, *4th International Conference On Computational And Experimental Science And Engineering (ICCESEN)*, Antalya, 4-8 October 2017.
- Coban M.,** Hazer S., Aytac A., Effects of Different Types Fiber Reinforcement on the Properties of PLA/PC Composites, *4th International Conference On Computational And Experimental Science and Engineering (ICCESEN)*, Antalya, 4-8 October 2017.
- Coban Ugur dan M.,** Aytac A., Investigation of Plasma Effect on The Properties of Paper Containing Different Cellulose Types, *10th International Conference On Computational And Experimental Science and Engineering (ICCESEN)*, Antalya, 27-30 October 2023.
- Coban Ugur dan M.,** Aytac A., The Comparison Of The Effects Of Different Modification Methods On The Properties Of Various Types Of Cellulose, *11. International European Congress on Advanced Studies in Basic Science*, Italy, 11-13 November 2024.

- Hazer S., **Coban M.**, Aytac A., Effects of The Nanoclay and Intumescent System on The Properties of The Plasticized Polylactic Acid. *Acta Physica Polonica A*, 132(3), 634-637.
- Hazer S., **Coban M.**, Aytac A., A Study on Carbon Fiber Reinforced Poly(Lactic Acid)/Polycarbonate Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(48), 4688.
- Hazer S., **Coban M.**, Aytac A., Effects of Ammonium Polyphosphate and Triphenyl Phosphate on the Flame Retardancy, Thermal, and Mechanical Properties of Glass Fiber Reinforced PLA/PC Composites. *Fire and Materials*, 43(3), 277-282.
- Hazer S., **Coban M.**, Aytac A., Effects of The Nanoclay And Intumescent System On The Properties Of The Plasticized Polylactic Acid, *3rd International Conference On Computational And Experimental Science And Engineering (ICCESEN)*, Antalya, 19-24 October 2016.
- Hazer S., **Coban M.**, Aytac A., Thermal And Thermomechanical Properties Of Poly(Lactic Acid)/Polycarbonate Blends, *International Conference On Advances In Science And Arts (ICASA)*, İstanbul, 29-31 March 2017.
- Hazer S., **Coban M.**, Aytac A., A Study On Thermal, Flame And Mechanical Behaviors Of Carbon Fiber Reinforced Poly(Lactic Acid)/Polycarbonate Composites, *4th International Conference On Computational And Experimental Science And Engineering (ICCESEN)*, Antalya, 4-8 October 2017.
- Hazer S., **Coban M.**, Aytac A., The Investigation of Thermal Properties of Glass Fiber Reinforced PLA/PC Composites, *4th International 4. Engineering Architecture And Design Congress*, Kocaeli, 04-05 May 2018.
- Irkilata M., **Coban M.**, Aytac A., Increasing The Compatibility Of Polylactic Acid/Polyethylene (PLA/PE) Blends by Using Different Thermoplastic Elastomers (TPE), *4th International Türk-Pak Conference Chemical Sciences (ITPCCS)*, Konya, 26-28 October 2017.
- Tınmaz B., Uysal G., **Coban M.**, Aytac A., Investigation of the Thermal and Mechanical Properties of Rice Husk Ash Reinforced PLA Based Composites, *4th International 4. Engineering Architecture and Design Congress*, Kocaeli, 04-05 May 2018.

ÖZGEÇMİŞ

Orta öğrenimini Halit Ziya Uşaklıgil İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimini Orhan Deniz Anadolu Lisesi'nde tamamladıktan sonra 2009 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünden, Kimya mühendisi olarak mezun oldu. 2015 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda başladığı Yüksek Lisans eğitimini 2017 yılında “Farklı Nano Katkıların Ve Kabaran Alev Geciktiricili Sistemin Plastikleştirilmiş Poli(Laktik Asit)’İN Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi” isimli tezi ile tamamladı. 2018 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda başladığı Doktora eğitimine devam etmektedir. 2018 yılında başlamış olduğu HAYAT KİMYA A.Ş. Ar&Ge bünyesindeki Patent departmanındaki görevine devam etmektedir.

