

SERİ
SERIES
SERIE
SÉRIE

A

CİLT
VOLUME
BAND
TOME

27

SAYI
NUMBER
HEFT
FASCICULE

1

1977

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ

ORMAN FAKÜLTESİ

DERGİSİ

REVIEW OF THE FACULTY OF FORESTRY,
UNIVERSITY OF ISTANBUL

ZEITSCHRIFT DER FORSTLICHEN FAKULTÄT
DER UNIVERSITÄT ISTANBUL

REVUE DE LA FACULTÉ FORESTIÈRE
DE L'UNIVERSITÉ D'ISTANBUL



KAĞIDIN YAPIŞTIRILMASINDA ALÜMİNYUM TUZLARININ ROLÜ VE ÖNEMİ

Dr. Hüdaverdi EROĞLU¹⁾

Birçok kağıt ve karton çeşidinin en önemli özelliklerinden birisi de su, mürekkep, meyva suyu, zeytinyağı ve katı yağlar gibi maddelerin nüfuzuna karşı dayanıklı olmalarıdır. Yazı, baskı, ambalaj, izolasyon kağıtları ve harita, para, kayıt gibi değerli kağıtların sıvılara karşı dayanıklı olabilmeleri için fabrikasyon sırasında iç yapıştırma işlemine uğramaları gereklidir.

İki tip yapıştırma söz konusu olabilir :

- a) İç yapıştırma.
- b) Yüzeysel yapıştırma.

Konumuz olan iç yapıştırma işleminin uygulanışı, kısaca, şu şekildedir: Lif süspansiyonu içerisine yapıştırma maddesi olan sabunlaştırılmış kolofan katıldıktan sonra homojen bir şekilde dağılımı sağlanır. Daha sonra bir alüminyum tuzu yardımıyla, (genellikle şap, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$), tutkal maddesi lifler üzerine çökeltilir. Böylece kağıt veya karton kuruduktan sonra sıvıların nüfuzuna karşı dayanıklı bir hal alır, yazı kağıtları da mürekkebi dağıtmaz.

Uygulamada kullanılan belli başlı yapıştırma maddeleri şunlardır :

- a) Waxlar : Parafin, izoparafin ve naften gibi petrol ürünleri,
- b) Stearatlar : Özellikle en fazla fotoğraf kağıtlarının yapıştırılmasında kullanılan sodyum ve potasyum stearatlar,
- c) Asfalt Emülsiyonlar : Ham petrolden elde edilen yüksek moleküllü aromatik ve naftenik maddeler;

¹⁾ Karadeniz Teknik Üniversite Orman Fakültesi Endüstri Mühendisliği Bölümü Asistanı, Trabzon.

d) Ve nihayet yeni geliştirilen «alkil keten dimer» gibi bazı sentetik maddelerdir.

Yüzey yapıştırma ise nişasta, tutkal, bazı bitkisel ekstraktlar ve polimerler gibi maddeler kullanılmaktadır. Bu işlem, kağıt yapıldıktan sonra, özel makine ve kaplarda, bu maddeler kağıt yüzeyine sürülerek film şeklinde bir tabaka oluşturmak suretiyle uygulanır. Sonra kağıt ikinci bir kurutmaya tabi tutulur. Böylece yüzeyde oluşan bu tabaka sayesinde kağıt, sıvıların nüfuzuna karşı dayanıklı hale gelmiş olur.

Yapıştırılmamış kağıt, mürekkebi ve sıvıları kolaylıkla dağıtır ve nüfuzuna engel olmaz. Diğer taraftan bazı kullanım yerleri için kağıtların hidrofil, diğer bir deyişle emici olmaları istenir. Bu tip kağıtların çoğu zaman özel bir kimyasal işlemle hidrofil hale getirilmeleri gereklidir. Emici kağıtların, kağıt mendil, tuvalet kağıdı, bebe bezleri, hijyenik kağıtlarda olduğu gibi özel kullanım yerleri vardır.

Kolofan kullanılmadan önce yazı kağıtlarının yüzey yapıştırılmasında nişasta, tutkal ve bazı bitkisel ekstraktlardan yararlanılmaktaydı. 1867 yılında «MORITZ ILLIG» lif süspansiyonu içerisine önce sabunlaştırılmış kolofanı sonra da şap'ı katmak suretiyle, suya dayanıklı ve mürekkebi dağıtmayan kağıt yapılabileceğini bulmuştur. O günden bugüne aynı yöntem fazla bir değişiklik yapılmadan kullanıldığı gibi reaksiyonun kimyasal mekanizmasının da yeterince aydınlatılmadığı görülmektedir.

İç yapıştırmanın etkililiği ve düzenliliğini sağlamak dikkatli yapılmayı ve tecrübeyi gerektiren bir iştir. Bu nedenle kolofanın yapısının ve özelliklerinin yanında, alüminyum kimyasının da iyi bilinmesi başarı için çok önemli bir husustur. Buna rağmen, genellikle sıcak yaz aylarında görülebilen, «gevşek yapışma» gibi sorunlarla karşılaşmak mümkündür. Kısaca iç yapıştırma, kolofanın özellikleri, şap'ın miktarı ve kalitesi, pH., konsantrasyon, kullanma suyunun özellikleri gibi bir çok faktöre bağlı olan ve yapılması oldukça güç bir işlemdir.

Burada, önemli iki faktör olan kolofan ve alüminyum kimyası, bugüne kadar bilinenlerin ışığında, açık bir şekilde anlatılmaya çalışılacaktır.

Alüminyumun doğru olarak kullanılması suretiyle, kağıt yapımında, şu avantajlar sağlanır :

- 1 — Yapıştırmanın optimum düzeyde olmasını sağlar,
- 2 — Artık suları içindeki katı madde miktarını azaltır,

3 — Keçeler üzerine alüminyum - reçine ikilisinin çökmesini önleyerek keçelerin ömrünü uzatır,

4 — Makinelerin korozyonu sakıncasını azaltır ve böylece süzgeçlerin ömrü uzar,

5 — Dolgu maddelerinin kağıt içinde tutunmalarını artırarak ekonomik bir dolgu maddesi kullanımını sağlar,

6 — Kağıdın kalitesi artırılmış olur.

1 — KOLOFAN

Kolofan aşağıdaki şekillerde elde edilir :

1 — Ağaç gövdelerinde açılan yaralardan,

2 — Ağacın dip kütük kısımlarından ve yaşlı çam gövdelerinden,

3 — Sülfat yönteminin yan ürünü olarak elde edilen «tall oil» un fraksiyonlu destilasyonu ile (tall oil resin).

Bu üç tip reçine özellikleri yönünden farklı iseler de uygun bir işlemden sonra her üçü de kağıdın iç yapıştırılmasında kullanılabilirler.

Reçine doğal olarak çam ağaçlarından elde edilen bir maddedir. Çam ağacı reçinesi yaklaşık olarak % 80 kolofan, % 20 terebantın yağı içerir. Kolofan, kağıdın iç yapıştırılmasında, matbaa mürekkebi yapımında, cila, sabun üretimi, bira fiçilerinde ve sinek kağıdı yapımı gibi yerlerde kullanılır.

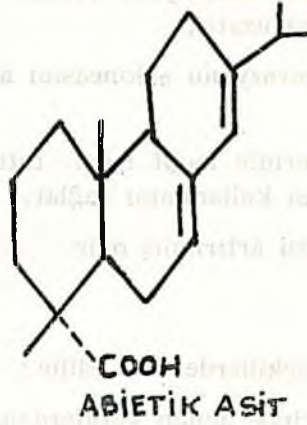
1.1. Kolofanın yapısı

Ağaçtan yaralama, kütüklerden de ekstraksiyon yoluyla elde edilen kolofan, yaklaşık olarak % 90 reçine asitleri ve % 10 nötral maddeleri içerir. Tall oil de ise genellikle % 5 in altında nötral maddeler, ayrıca, yağ asitleri bulunur. Reçine asitleri alkilenmiş hidrogenantrenlerin monokarboksilik türevleri olan diterpenoitlerdir.

Reçine asitler iki tipe ayrılırlar :

Abietik tipler : Abietik asit, levopimarik asit, palustrik asit, neo abietik asit, dehidro abietik asit ve dihidro abietik asitlerdir.

Pimarik tipler : Pimarik asit ve izopimarik asitlerdir.



Bu asitlerin miktarı üç tip reçinede de birbirine yakındır. Yalnız ağaçlardan elde edilen kolofan en fazla abietik asit ihtiva eder. Reçine asidi molekülünün üç halkalı hidrokarbon kısmı hidrofobik özellikte olup, yapıştırıcı sızılara karşı dayanıklılık özelliğini verir. Formülde görüldüğü gibi abietik asidin karboksil grubu bitişik metil grubu nedeniyle, tipik esterleşme reaksiyonuna uğramaz, dolayısıyla çok zayıf bir asittir. Kolofan alkali metallerle suda çözünen sabunlar oluşturur. Buna karşılık toprak alkalileriyle yapılan tuzları suda çözünmez.

Abietik asidin karboksil grubu, kağıdın iç yapıştırılmasında önemli bir niteliğe sahip olup iki görevi vardır:

1 — Alkali metallerle tuz oluşturması ve kolofanı suda çözünür hale getirmesi nedeniyle kolofanın sulu lif süspansiyonuna doğrudan katılması olanağını sağlamış olur.

2 — Alüminyum sülfat veya şap ile reaksiyona girerek bir alüminyum tuzu oluşturur. Bu şekilde reçine asidi (abietik asit) çökeler ve alüminyum katyonunun mevcudiyeti nedeniyle, pozitif yük taşıdığından, negatif yüklü olan lif yüzeylerine yapışır.

Yapıştırma reçinesi, 150 C° de erimiş kolofan üzerine gerekli miktarda sulu sodyum hidroksit veya sodyum karbonat ilâve edilerek hazırlanır.

Yapıştırma reçineleri fiziksel özellikleri yönünden üç kısma ayrılırlar :

1 — Yarı sıvı yapıştırma reçinesi : % 20 - 30 oranında su içerir, kolay taşınması nedeniyle ençok kullanılan bir tiptir.

2 — Kuru yapıştırma reçinesi : % 10 rutubet içerir, genellikle tamamı sabunlaştırıldığından suda kolaylıkla çözünür.

3 — Serbest yapıştırma reçinesi : Kolloid halde olup % 40 katı madde içerir. % 75 - 90 oranında sabunlaşmamış serbest abietik asit ihtiva eder. Bu tip reçineler koruyucu stabilizatörler yardımıyla hazırlanabilirler. Sert su kullanımı, yapıştırılması güç kağıtlar ve Yankee makineleri kullanılması gibi bazı özel durumlarda serbest reçineler daha etkilidirler.

Kolofanın asit sayısı önemli bir özelliği olup, reçine asidi miktarının bir ölçüsüdür. Reçine asitlerinin asit sayısı 183 ile 187 arasında değişir.

Asit sayısı, bir gram klofanı nötröle etmek için gerekli olan miligram potasyum hidroksit miktarıdır. Abietik asidin moleküler ağırlığı 302, asit sayısı ise 185 tir.

$$\frac{1}{302} \times 56 \times 1000 = 185$$

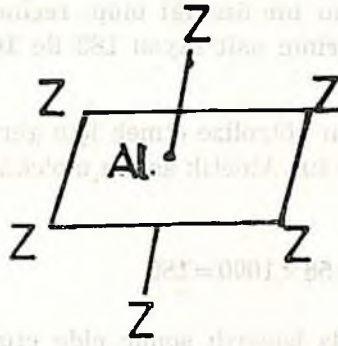
Kağıdın iç yapıştırılmasında başarılı sonuç elde etmek için iyi bilinmesi gerekli olan alüminyum kimyası aşağıda incelenmiştir.

2 — ALÜMİNYUM KİMYASI

Alüminyumun kağıtçılıktaki önemi, yük sayısının iyon yarıçapına oranı olan yük yoğunluğunun yüksek olmasından ileri gelmektedir. Aşağıdaki tablo incelendiğinde + 3 değerlik ve 0,52 Å lük iyon yarıçapı ile alüminyum, diğer katyonlara oranla en yüksek yük yoğunluğuna sahiptir. Bu özellik alüminyuma kimyasal kişiliğini ve aktifliğini verir.

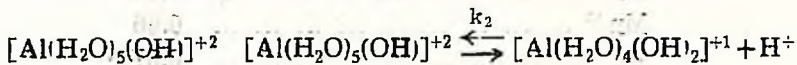
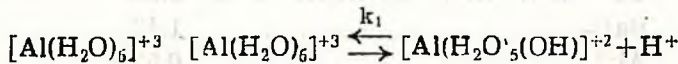
Metal Katyonu	İyon yarıçapı, Å
Na ⁺	0,95
K ⁺	1,33
Mg ⁺²	0,78
Ca ⁺²	0,99
Ba ⁺²	1,43
Al ⁺³	0,52
Mn ⁺³	0,66
Fe ⁺³	0,67

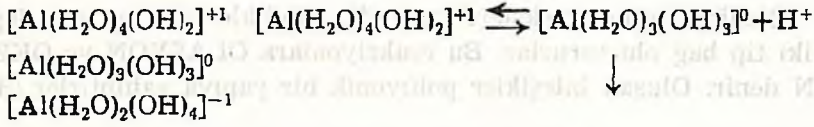
Al kasyonu şekil (1) de görüldüğü gibi daima altı adet grupla birleşmeye meyillidir. Bu gruplar bir veya bir kaç çeşit olabilirler, örneğin yalnız altı adet H_2O veya H_2O ile OH^- birlikte olabilir. Böylece alüminyum bu gruplarla oktahedral bir bileşik oluşturur. Her bileşen «ligand» adını alır. Kağıtçılık amaçları için ligand'ların eksi yüklü veya nötr ve fakat polarize olabilmeleri gereklidir. Ligand - kasyon bağının sağlamlığı ve dayanıklılığı ligand'ların elektron verebilme yeteneklerine bağlıdır. Genellikle ligand'ların birleşmesi tersinir bir reaksiyondur. Bu reaksiyon, reaktiflerin stabilite ve konsantrasyonuna bağlı bir denge hali oluşturur.



Şekil. 1: $Z = H_2O, OH^-, SO_4^{2-}, R-COO^-, R-SO_3^- \dots$

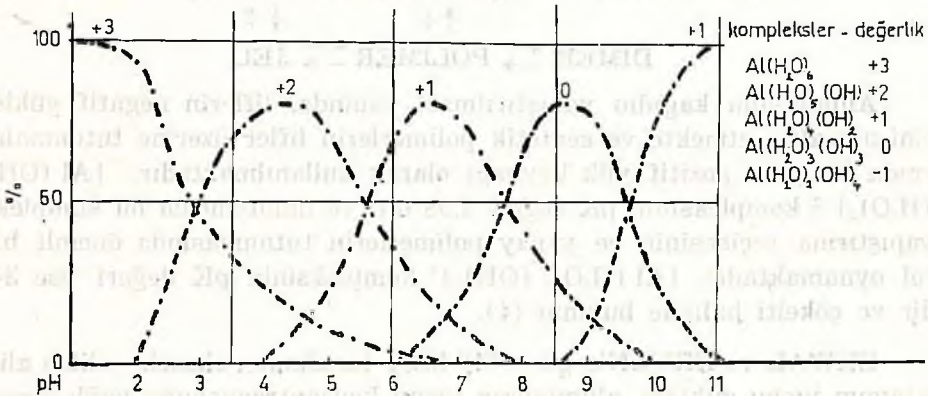
Al^{+3} kasyonunun suyun altı adet nötr ligand'ı ile birleşmesi halinde, bileşik $+3$ yüklüdür. Fakat hacimce büyük olduğundan yük yoğunluğu yönünden zayıflamıştır. Alüminyum sülfat suda çözeltildiği zaman, $+3$ şekli, heksahidrat kompleksi halinde bulunur ve suda tamamen çözünür. pH değerlerine göre alüminyum komplekslerinin yapısı da değişir. Bu nedenle pH faktörü diğerlerinden daha önemlidir. Aşağıdaki formüllerde alüminyum komplekslerinin pH ya göre değerlik ve fiziksel değişime uğramaları görülmektedir.





Şekil (2) de değişik alüminyum komplekslerinin pH ya göre dağılımı görülmektedir (1). Herhangi bir pH değerinde birkaç kompleksin karışımı bulunmaktadır. Dolayısıyla alüminyum komplekslerinin değerliklerini belirleyen en önemli etken pH dir. + 2 kompleksi bir diğer alüminyum kompleksi ile dimer oluşturmak içine elverişli bir elektron çiftine sahiptir. +2 kompleksi daima bir dimer oluşturur, fakat hiçbir zaman monomer halinde bulunmaz. Uygun pH koşullarında alüminyumun +1 değerlikli kompleksi polimerizasyona uğrayabilir ve böylece düşük moleküler ağırlıklı, katyonik bir polimer oluşturur. Bu katyonik polimer kırıntı liflerin, dolgu maddeleri v.b. nin tutunmasını, diğer bir deyişle bu maddelerin kağıt safihası içinde kalmasını sağlar, aynı zamanda bu polimer yumaklanma (floculation) meydana getirdiğinden süzülme kolaylaşır.

Şekil (2) de düşük pH larda + 3 ve + 2 değerlikli kompleksler, yüksek pH larda ise + 1 ve 0 değerlikli kompleksler görülmektedir. + 1 ve 0 değerlikli kompleksler sulu ortamda bir çökelti halinde kendilerini gösterirler. pH 10'un üzerine çıkarsa bu çökelti tekrar çözünür, bu durum $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{-1}$ kompleksinin oluştuğunu gösterir. Bu kompleks iyonik bir alüminat olup suda çözünür.

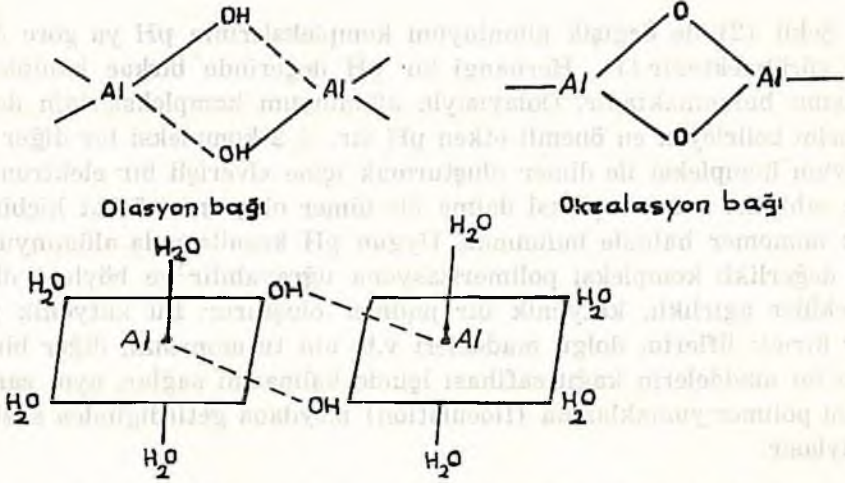


ŞEKİL - 2 0.1 pH arasında muhtemel beş alüminyum kompleksinin dağılımı.

(E.T. Sörtwell)

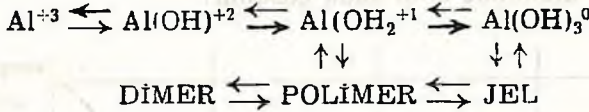
FIGURE - 2 La distribution de cinq formes Possibles des complexes de l'Aluminium entre les pH 0.11

Alüminyum kompleksleri arasında, özellikle +1 ve +2 değerlikli ler iki tip bağ oluştururlar. Bu reaksiyonlara OLASYON ve OKZALASYON denir. Oluşan bileşikler poliyonik bir yapıya sahiptirler (3).



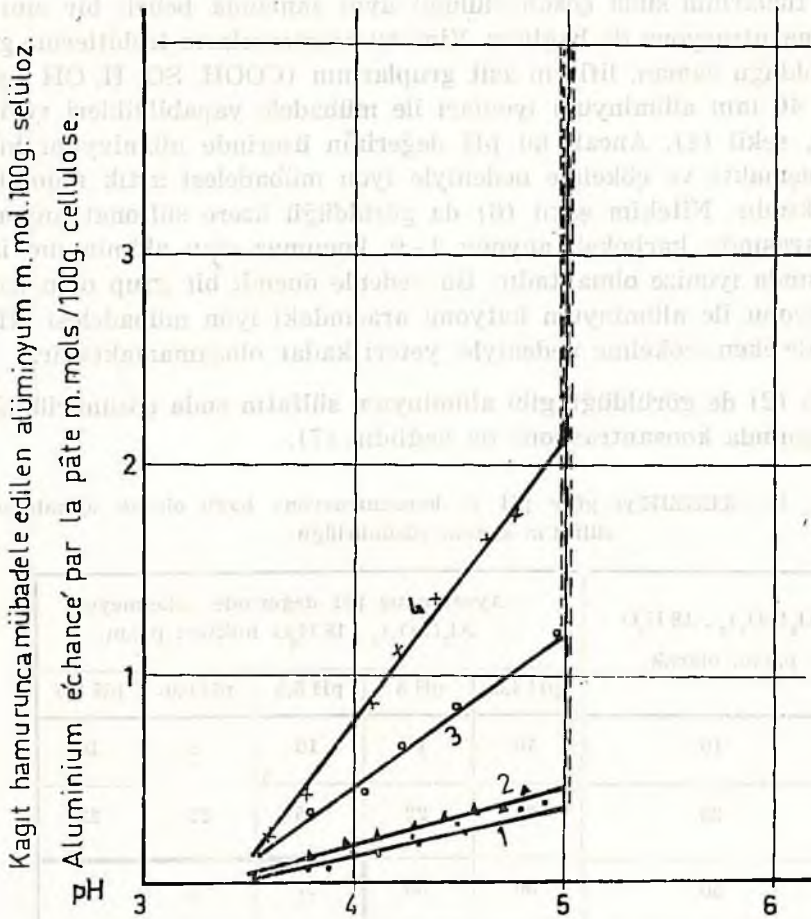
Şekil.3: Olasyona uğramış bir dimerin muhtemel yapısı

Alüminyum iyonları pH değerine göre dimer, polimer ve jel halinde bulunabilirler.



Alüminyum kağıdın yapıştırılması yanında, liflerin negatif yüklerini nötralize etmekte ve sentetik polimerlerin lifler üzerine tutunmalarında da yine pozitif yük kaynağı olarak kullanılmaktadır. $[\text{Al(OH)(H}_2\text{O)}_3]^{+2}$ kompleksinin pK değeri 4,98 dir, ve muhtemelen bu kompleks yapıştırma reçinesinin ve yapay polimerlerin tutunmasında önemli bir rol oynamaktadır. $[\text{Al(H}_2\text{O)}_3(\text{OH})_3]^0$ kompleksinin pK değeri ise 3-7 dir ve gökelti halinde bulunur (4).

EKWAL ve BRUUN'a göre (5) lifler tarafından absorbe edilen alüminyum iyonu miktarı, alüminyum iyonu konsantrasyonuna bağlı olmayıp, pH ya göre değişir. Bu araştırmacılar, absorbe edilen alüminyum iyonu miktarını belirlemede «surface balance technic» yöntemini uygulamışlardır. Lifler tarafından absorbe edilen alüminyum iyonu miktarı pH



ŞEKİL -4 1. Filtre kağıdı 0.8 m.e.v. asit gurubu /100 g. selüloz.

2. Ağartılmış sülfite 0.9 " " " "

3. Ağartılmış sülfite 2.6 " " " "

4. Ağartılmış sülfite 5.5 " " " "

FIGURE -4 1. Papier filtre contenant 0.8 m.e.v. groupes d'acides /100g.

2. Sulfite blanchie " 0.9 " " " cellulose

3. Sulfite blanchie " 2.6 " " " "

4. Sulfite blanchie " 5.5 " " " "

artıkça doğrusal olarak artmakta, fakat bu artış alüminyum hidroksidin olduğu pH 5 e kadar devam etmektedir, şekil (4). Ancak bu araştırmacılar kullandıkları konsantrasyonu belirtmemektedirler. Oysa alü-

minyum tuzlarının suda çözünürlüğü aynı zamanda belirli bir sınıra kadar konsantrasyona da bağlıdır. Yine bu araştırmacıların tesbitlerine göre pH 5 olduğu zaman, liflerin asit gruplarının (COOH, SO₃ H, OH v.s.) ancak % 40'ın alüminyum iyonları ile mübadele yapabildikleri görülmektedir, şekil (4). Ancak bu pH değerinin üzerinde alüminyum hidroksit oluşmakta ve çökme nedeniyle iyon mübadelesi artık mümkün olamamaktadır. Nitekim şekil (6) da görüldüğü üzere sülfonat anyonu pH 1 - 9 arasında, karboksil anyonu 4 - 9, konumuz olan alüminyum ise 1 - 5 arasında iyonize olmaktadır. Bu nedenle önemli bir grup olan karboksil anyonu ile alüminyum katyonu arasındaki iyon mübadelesi pH 5'in üzerinde iken, çökme nedeniyle, yeteri kadar oluşmamaktadır.

Tablo (2) de görüldüğü gibi alüminyum sülfatın suda çözünürlüğü pH'nın yanında konsantrasyona da bağlıdır. (7).

Tablo (2) : Mc KENZIE'ye göre pH ve konsantrasyona bağlı olarak alüminyum sülfat'ın sudaki çözünürlüğü

Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18 H ₂ O p.p.m. olarak.	Ayarlanmış pH değerinde çökelmeyen Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18 H ₂ O miktarı p.p.m.				
	pH 4,5	pH 5	pH 5,5	pH 6,0	pH 6,5
10	10	10	10	9	10
25	25	22	25	22	22
50	50	50	27	4	4
75	75	19	3	3	3
100	100	14	3	2	4
250	247	18	3	2	4
500	336	16	3	0	0
750	328	20	1	1	0
1000	138	15	3	3	6

Tabloda görüldüğü üzere çift çizginin üzerinde çökme olmamakta,

altında çökeltme pH'nın ve konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak değişmektedir.,

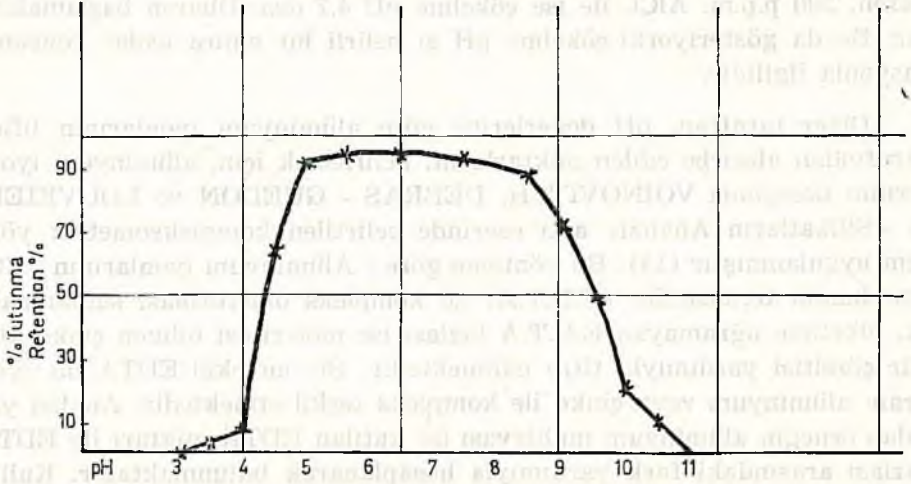
Yaptığımız denemelerde 60 p.p.m. $AlCl_3$ ile çökeltme pH 5,5 den itibaren, 200 p.p.m. $AlCl_3$ ile ise çökeltme pH 4,7 den itibaren başlamaktadır. Bu da gösteriyor ki çökeltme pH'sı belirli bir sınıra kadar konsantrasyonla ilgilidir.

Diğer taraftan, pH değerlerine göre alüminyum iyonlarının lifler tarafından absorbe edilen miktarlarını belirlemek için, alüminyum iyonlarının dozajında VOINOVITCH, DEBRAS - GUEDON ve LOUVRIER'in «Silikatların Analizi» adlı eserinde belirtilen kompleksometrik yöntem uygulanmıştır (18). Bu yöntemle göre : Alüminyum iyonlarının «Etilen diamin teraasetik» (E.D.T.A) ile kompleks oluşturması sağlanmaktadır, tüketime uğramayan E.D.T.A fazlası ise molaritesi bilinen çinko klorür çözeltisi yardımıyla titre edilmektedir. Bir molekül EDTA bir iyon gram alüminyum veya çinko ile kompleks teşkil etmektedir. Analizi yapılan örneğin alüminyum muhtevası ise katılan EDTA miktarı ile EDTA fazlası arasındaki fark yardımıyla hesaplanarak bulunmaktadır. Kullanılan EDTA ve çinko klorür çözeltisinin konsantrasyonu 0,05 M, endikatör heliyantin, tampon çözelti pH'sı ise 4,5 dir.

Yukarıda bahsedilen yöntemle ağırlanmış kraft hamuru liflerince absorbe edilen alüminyum iyonu miktarları belirlenmiştir (6). Deney koşulları aşağıda belirtildiği gibidir : Dövme derecesi 35 SR° olan ağırlanmış kraft hamuru, hamur konsantrasyonu kuru lif ağırlığına oranla 5 g/l, konsantrasyonu yine kuru lif ağırlığına oranla %1 alüminyum iyonu veya % 6,3 $Al_2(SO_4)_3$ olan endüstriyel şap. Lifler 45 dakika süre ile karıştırılarak şap ile temasa getirilmiş, pH değeri ise başlangıçta N NaOH veya N. H_2SO_4 ile ayarlanmıştır. Alınan her pH değeri için üç dozaj yapılarak ortalamaları alınmıştır.

Tablo (3) ve şekil (5) te görüldüğü gibi, alüminyum iyonlarının lifler üzerine absorpsiyonu pH 3,5 ile 5 arasında hızla artmaktadır. Bu değerler arasında alüminyum kompleksleri tamamen çözülmüş durumda olduğundan gerçek bir iyon mübadelesi söz konusudur. pH 5 den sonra alüminyum iyonlarının lifler üzerinde tutunmalarının çoğunluğu, çökeltme nedeniyle, gerçek bir mübadele şeklinde değil, fakat çökeltilerin mekanik olarak liflerle birlikte 2 numaralı krozenin üstünde kalmasından ileri gelmektedir. Ancak bu arada, tam bir çökeltme olmadığından, az da olsa gerçek bir iyon mübadelesi söz konusudur. Çökeltme zonu pH 9 a kadar devam etmekte, bundan sonra — 1 kompleksi oluşmakta, bu

kompleks eksi yüklü liflerle mübadele yapamadığından, alüminyum iyonlarının absorpsiyonu tekrar azalmaktadır. pH 11 den sonra ise bu yöntemle alüminyum iyonlarının tayini mümkün olamamaktadır.



ŞEKİL-5 pH değerlerine göre Alüminyum iyonlarının liflere tutunma yüzdesi.

FIGURE-5 La rétention des ions Aluminiums par les fibres, suivant le pH Pâte

kraft blanchie, concentration 5g/l, 5,3% $A_2(SO_4)_3$ industriel par raport au poid sec des fibres.

Alüminyum iyonlarının kağıtçılıkta ilk görevi, absorbe olduğu yüzeyin elektriksel potansiyelini değiştirmesi ve kolloidal alüminyum temin etmesidir. pH değerinin yükselmesiyle polimerik iyonlar gittikçe artan bir karmaşıklıkta oluşmakta, ve alüminyum hidroksit agregatlarının yüzdesi artmaktadır. Bu çökelti jelatinimsi bir strüktüre sahip olduğundan mekanik olarak ince lif kırıntılarının ve dolgu maddelerinin tutunmasına yardımcı olabilmektedir.

Alüminyum tuzları kağıtçılıkta, çeşitli maddelerin tutunmaları, pH'nın kontrolü, artı yük kaynağı olarak alüminyum iyonlarının sağlanması amaçları için kullanılmaktadır. Ne varki bu görevler sık sık birbirleriyle karıştırılmaktadır. Örneğin bir dolgu maddesinin etkililiğinin artması, uygun bir pH veya bir alüminyum tuzunun oluşmasına bağlıdır. Buna karşılık, alüminyumun mevcudiyetinin bu maddelerin tutunma miktarının artmasında herhangi bir etkisi olmayabilir.

FROMOND'a göre (4), alüminyum iyonları liflerin asit grupları üzerine daha önce sert sudan absorbe edilen kalsiyum iyonlarının yerine ge

Tablo (3): pH değerlerinin bir fonksiyonu olarak alüminyum iyonlarının lifler üzerine tutunma yüzdeleri.

pH	Süzlü içindeki alüminyum iyonu mg/1	Lifler üzerine tutunan alüminyum iyonu % si
3,0	50	0
3,5	49,2	2
4,0	46,8	6,4
4,5	18,6	63
5,0	4,2	91
5,7	3,3	92
6,5	2,4	93
7,5	2,9	92
8,5	6,5	87
9,0	14,6	71
9,4	31,4	37,5
10,0	40,2	19,5
10,5	44,7	10,5

çerler. Bunun sonucu olarak daha pozitif olan alüminyum iyonları kal-siyum iyonlarının yerini alırlar.

GRUNTFEST (8), alüminyum iyonlarının lifler üzerine absorpsiyonu sırasında karşılaşılan sorunu daha açık bir şekilde ifade etmiştir. Şekil (6) da görüldüğü üzere alüminyum katyonu ancak pH 4,5 - 5 civarına kadar iyonlaşabilmekte, pH 5 ten sonra ise alüminyum hidroksit oluşması nedeniyle çökelme olmaktadır. Oysa kağıt hamuru lifleri üzerinde bulunan, iyon mübadelesi yönünden en önemli grup olan, karboksil anyonu ise pH 4 ten sonra iyonlaşmakta ve bu anyonun optimum iyonlaşma pH sı da 7 dolayındadır. Bu durumda alüminyum katyonu ile karboksil (COOH) anyonu arasındaki elektrostatik ilişki oldukça dar bir pH zonunda ve yetersiz iyonlaşma koşullarında olmak zorunda kalmaktadır. Böylece alüminyum iyonlarının % 100 lük bir absorpsiyonu mümkün olamamaktadır. Bisülfite kağıt hamuru lifleri üzerindeki ligno-sülfonat grupları zayıf bir baz olduklarından 1 - 9 gibi geniş bir pH zonunda iyonizasyona uğrarlar, dolayısıyla bu liflerin alüminyum iyonu absorpsiyonu daha yüksek olabilmektedir. Katyonik üre formaldehit ise pH 1 - 9 arasında iyonlaşmaktadır.

Sonuç olarak alüminyum tuzlarının görevleri şu şekilde özetlenebilir :

Alüminyum iyonları liflerin eksi yüklerini azaltırlar veya bazan tamamen nötralize ederler, hatta pozitif bir yük de kazandırabilirler. Alüminyum tuzları yapıştırma reçinesini çökeltirler, bu çökelti alüminyum katyonu nedeniyle artı yüklü, lifler ise eksi yüklü olduğundan artı ve eksi yükler birbirini çeker ve böylece çökelti lifler üzerine yapışır. Ancak bazı yazarlara göre alüminyum - lif - diğer maddeler arasındaki bağlar yeteri kadar sağlam değildir, bazan bir karıştırma işlemi bu bağları koparabilir.

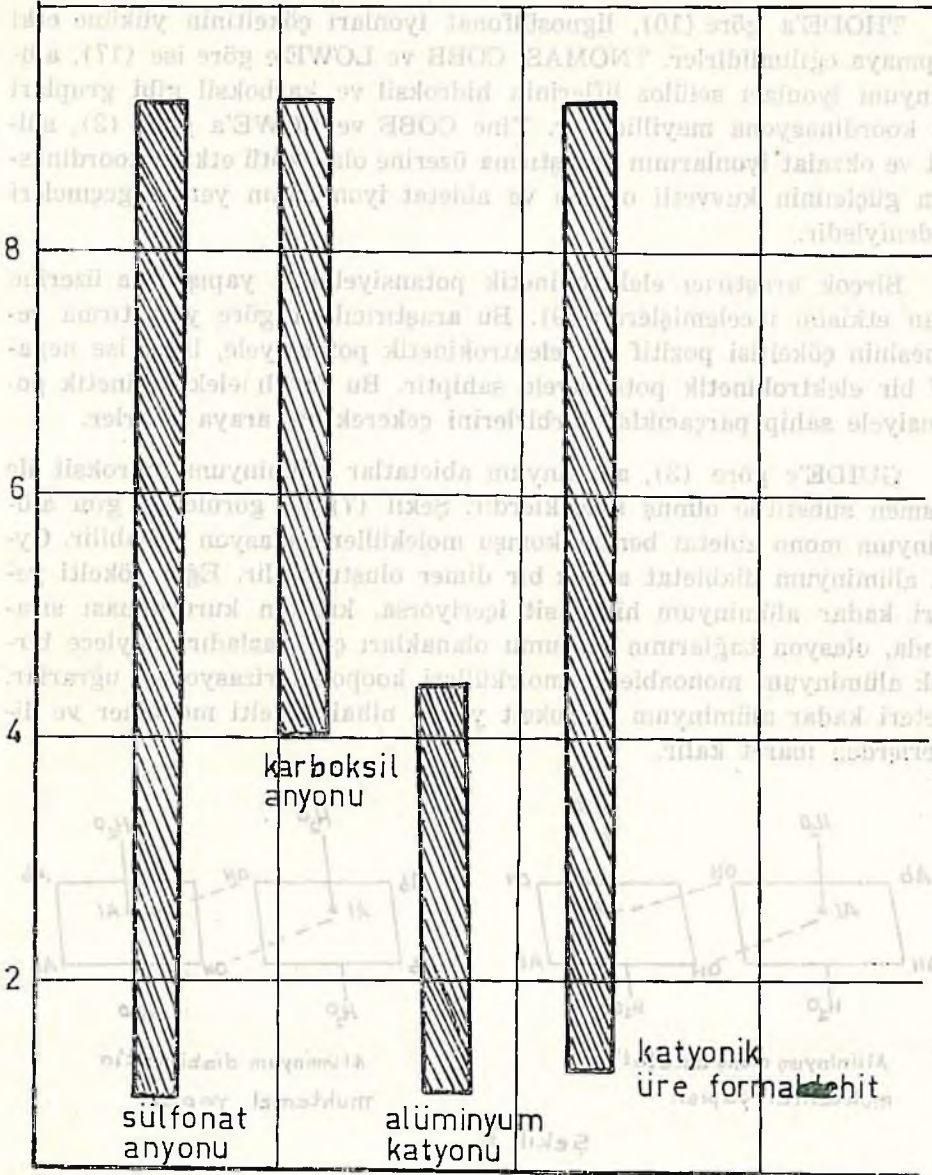
3 — Yapıştırma Reçinesi Çökeltisinin Lifler Üzerine Tutunması :

Yukarıda selüloz liflerinin eksi yük taşıdığı belirtilmişti, eksi yükler:

- a) Anyonların lifler üzerine absorpsiyonu ile,
- b) Karboksil ve hidrosil gruplarının doğrudan iyonize olması ile,
- c) Lifler üzerindeki su dipollerinin kuvvetli oriyantasyonu ile kazanılmış olabilirler.

Bu eksi yükler oluştuktan sonra, süspansiyon halinde bulunan bir elektronegatif parçacığın çevresinde katı bir tabaka bulunur. Bu katı tabakayı çevreleyen ve zıt yüklü iyonları taşıyan bir «difüz» (dağınık) tabaka bulunmaktadır. Bu iki ayrı nitelikteki çift tabaka liflerin ortama bağlı olarak hareket etmelerini sağlar. Difüz tabakanın süspansiyon ile ayırım yüzeyi ve süspansiyonun iç kısımları arasındaki elektrokinetik potansiyel farkı demek olan «potansiyel zeta», kolloidal olaylarda çok önemli bir rol oynamaktadır. Lifler tek başlarına çok negatif bir potansiyel zeta'ya sahip oldukları halde, süspansiyona tek değerlikli katyonların katılması liflerin yükünü sıfıra doğru yaklaştırır. Çok değerlikli katyonlar ise liflerin yükünü artı yapabilirler. Netikemi THODE ve çalışma arkadaşlarına göre (10), potansiyel zetanın sıfır olduğu izoelektrik noktada kağıdın iç yapıştırma kalitesi en iyi olmuştur. Çünkü bu nokta yumaklanmanın (floculation), dolayısıyla tutunmanın, en fazla olduğu noktadır.

Diğer taraftan STRAZDINS'e göre (11), şap yerine $AlCl_3$ tuzu kullanıldığı zaman selüloz lifleri aşırı derecede artı yük kazanmakta ve pozitif yüklü tutkal çökeltisini çekmemektedir, dolayısıyla yapıştırma kötü olmaktadır. Çökeltinin artı yükünün miktarı pH değerine bağlı olup, pH değeri azaldıkça çökeltinin artı yükü artmakta, pH değeri yükseldikçe ise azalmaktadır (9). Bununla birlikte artıdan eksiye geçiş noktası çeşitli etkenlere bağlı olarak değişmektedir. Örneğin pozitif yükü azaltıcı sülfat iyonlarının bulunması gibi...



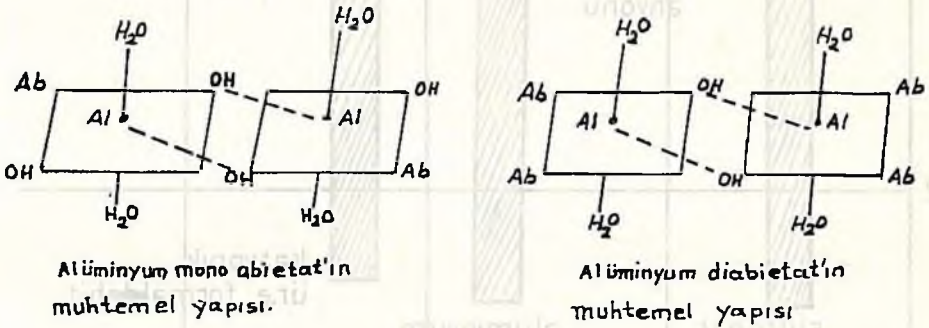
ŞEKİL-6 Çeşitli grupların sulu ortamda iyonizasyonu için yaklaşık pH değerleri

FIGURE-6 La gamme approximative pour l'ionisation de différents groupes en solution aqueuse

THODE'a göre (10), lignosülfonat iyonları çökeltinin yüküne etki yapmaya eğilimlidirler. TNOMAS, COBB ve LOWE'e göre ise (17), alüminyum iyonları selüloz liflerinin hidroksil ve karboksil gibi grupları ile koordinasyona meyillidirler. Yine COBB ve LOWE'a göre (2), sülfat ve okzalat' iyonlarının yapıştırma üzerine olan kötü etkisi, koordinasyon güçlerinin kuvvetli olması ve abietat iyonlarının yerine geçmeleri nedeniyledir.

Birçok araştırmacı elektrokinetik potansiyelin iç yapıştırma üzerine olan etkisini incelemişlerdir (9). Bu araştırmacılara göre yapıştırma reçinesinin çökeltisi pozitif bir elektrokinetik potansiyele, lifler ise negatif bir elektrokinetik potansiyele sahiptir. Bu farklı elektrokinetik potansiyele sahip parçacıklar birbirlerini çekerek bir araya gelirler.

GUIDE'e göre (3), alüminyum abietatlar alüminyum hidroksit ile kısmen süstitüe olmuş bileşiklerdir. Şekil (7) de görüldüğü gibi alüminyum mono abietat benzer komşu moleküllerle olasyon yapabilir. Oysa alüminyum diabetat ancak bir dimer oluşturabilir. Eğer çökelti yeteri kadar alüminyum hidroksit içeriyorsa, kağıdın kurutulması sırasında, olasyon bağlarının oluşumu olanakları çok fazladır. Böylece birçok alüminyum monoabietat molekülleri koopolimerizasyona uğrarlar. Yeteri kadar alüminyum hidroksit yoksa nihai çökelti monomer ve dimerlerden ibaret kalır.



Şekil: 7.

İç yapıştırma şu şekilde uygulanmaktadır :

- Lif süspansiyonuna % 2 - 4 oranında, önceden sabunlaştırılmış kolofan katılarak yeterince karıştırılır.
- Kuru lif ağırlığına oranla % 2 - 4 şap ilave edilerek kolofon lifler üzerine çökeltilir.

— 4,5 den yukarı pH larda alüminyum yeteri kadar artı yük taşımadığından, daha düşük pH larda ise liflerin dayanıklılığının azalması nedeniyle pH 4,5 e ayarlanır.

Diğer taraftan, yapıştırma etkililiği çökeltinin tane çapına da bağlıdır. Optimum bir yapıştırma için taneciklerin ince, üniform ve düzenli bir dağılıma sahip olmaları gereklidir. Netice olarak, kağıt hamuru tipi, yapıştırma reçinesinin fiziksel ve kimyasal özellikleri, kolofan ve alüminyum tuzu miktarı, alüminyum tuzu ilavesinden önceki ve sonraki pH değerleri, süspansiyondaki anyon ve katyonların miktarı ve tipi yapıştırmaya etki eden faktörlerdir.

Özet olarak denebilir ki : Alüminyumun kullanıldığı durumlarda pH faktörü diğer bütün etkenlerden daha önemlidir. Bir sistem içinde alüminyum, katyonik bir madde olarak absorpsiyon yoluyla, mekanik olarak ise kolloidal alüminyum teşekkülü nedeniyle yapıştırma şeklinde etki yapmaktadır. Bütün bu işlemlerin etkililik derecesi alüminyum kimyasının kurallarına bağlıdır. Kullanılacak alüminyum tuzu miktarı, değişik amaçlar nedeniyle sistemin karmaşıklığına (dolgu maddelerinin tutunması, anyonik polimerlerin tutunması, iç yapıştırma gibi birden fazla amacın aynı anda gerçekleştirilmesi) ,kağıt hamurunun cinsine, dolgu maddelerinin miktarına, ve nihayet istenen yapıştırma derecesine bağlıdır. Ancak alüminyumun mekanik olarak mı, elektrostatik olarak mı etki ettiği, yoksa özel bağlar oluşturarak bizzat reaksiyonamı girdiği kesinlikle ortaya konamamıştır. Bu tereddütlerin nedeni, büyük ölçüde, bu yazıda da belirtildiği gibi, alüminyumun pH değerine göre form değiştirmesinden ileri gelmektedir. Kanımızca, duruma ve kullanım yerine göre alüminyumun mekanik, elektrostatik ve bizzat reaksiyona girerek etki ettiği söylenebilir.

RESUME

LE RÔLE ET L'IMPORTANCE DES SELS D'ALUMINIUM DANS LE COLLAGE DU PAPIER

Le collage du papier se fait en ajoutant d'abord la résine puis après le sulfate d'aluminium. De cette façon, on précipite la résine sur les fibres, dans le but d'améliorer l'aptitude à l'écriture du papier et d'empêcher la pénétration des liquides.

L'importance des sels d'aluminium en papeterie, vient de la forte densité de charge de l'ion Al^{+3} . Le cation Al^{+3} montre une grande tendance à coordiner pour la formation des complexes octaédriques. Les principales espèces susceptibles de coordiner avec l'aluminium sont les molécules d'eau et les ions OH^- , SO_4^{2-} , $R-COO^-$, $R-SO_3$ etc. Figure (1) montre la distribution de cinq formes possibles des complexes de l'aluminium suivant le pH. Les charges de ces espèces peuvent être $+3$, $+2$, $+1$, 0 et -1 . L'espèce chargée 1 peut éventuellement former des agrégats polymériques. On peut envisager un premier type de liaison dite olation pour expliquer ces structures polyioniques. On peut même aller jusqu'à de véritable pont $Al-O-Al$ comme dans les liaisons d'oxalation.

L'absorption de l'aluminium par la cellulose varie linéairement avec le pH jusqu'à pH 5 pour lequel l'hydroxyde d'aluminium peut commencer à se former (figure 3). Seule une partie des groupes carboxyliques sert à la fixation de l'aluminium dans la zone de pH habituelle de la chimie papetière. Au dessus de pH 5 les phénomènes sont compliqués par le fait que l'hydroxide d'aluminium peut précipiter. Le tableau (1) nous montre que la solubilité du sulfate d'aluminium dépend du pH et de la concentration initiale.

GRUNTFEST (8) a expliqué clairement le problème rencontré en papeterie avec l'aluminium, en montrant que l'anion carboxylate n'est disponible, pour une interaction électrostatique avec un cation dérivé de l'aluminium, qu'à partir de pH 4 environ (figure 6). Tandis que les formes plusieurs fois chargées des ions aluminium ne sont disponibles que jusqu'aux alentours de pH 4,5-5. Sur la figure (6) on voit que le pH utile de fixation de l'aluminium est très étroit.

Nous avons fait un essai pour déterminer la fixation de l'aluminium sur les fibres en fonction de pH (figure 6 tableau 3). On a utilisé une pâte kraft blanchie raffinée à 32 SR°, à une concentration 5 g/l. Le sulfate d'aluminium industriel (alun industriel) qui a pour formule théorique: $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$. Sa teneur en aluminium a été vérifiée par dosage complexométrique de l'aluminium. Nous avons utilisé des concentrations de 6,3 % sulfate d'aluminium, ce qui correspond à une concentration de 1% en ions aluminium par rapport à la pâte. Il s'ensuit que la concentration initiale de l'aluminium est de 310 p.p.m. par rapport à l'eau. Nous avons laissé un temps de contact de 45 minutes à la suite duquel la pâte est filtrée et l'aluminium dosé dans le filtrat. Le pH initial était réglé par introduction de soude N. et acide sulfurique N.

L'évolution de la rétention montre qu'elle augmente rapidement lorsque le pH varie de 3,5 à 5. La courbe de rétention montre qu'au delà de pH 7 la rétention diminue. Ce phénomène peut être attribué à la redissolution des sels d'aluminium due à l'apparition de l'espèce $Al(H_2O)(OH)_4^-$. Les fibres chargées négativement ne peuvent plus fixer l'aluminium lorsqu'il est sous cette forme.

La rétention du précipité de la résine de collage dans le but d'améliorer l'aptitude à l'écriture du papier, est un domaine dans lequel l'influence du potentiel zeta a été très étudiée. À la suite de certaines travaux il semble que le précipité de résine soit attiré par les fibres. Parce que le précipité a un potentiel électrocinétique positif, alors que pour les fibres ce même potentiel est négatif. Cette différence de potentiel serait la cause d'une coalescence mutuelle du précipité et des fibres. Le collage serait meilleur lorsqu'on arrive au point isoélectrique c'est à dire pour un potentiel zeta nul. Si le pH optimum est de 4,5 il semblerait que ce soit parce qu'il faut avoir un complexe de l'aluminium le plus positif possible. Dans ce cas, avec les sels d'aluminium, le pH est un facteur déterminant, cependant les paramètres à contrôler sont nombreux.

KAYNAKLAR

- 1 — SORTWEL, E. T. 1972, Paper Technology, February, p. 41.
- 2 — HUŞ, S. 1969, Orman Mahsulleri Kimyası, s. 50 - 55.
- 3 — SWANSON, J. W. 1961, TAPPI, January, V. 44, p. 142 A.
- 4 — FROMOND, J. 1966, Contributions à L'Etude du Collage du Papier. Thèse de Docteur Ingénieur E.F.P., Grenoble.
- 5 — EKVAL, P - BRUUN, H. H. 1954, TAPPI, July, V. 37, p. 303.
- 6 — EROĞLU, H. 1976, Synthèse de Polymères Sulfonés et Etude de Certaines de Leurs Possibilités D'Utilisations Dans la Fabrication du Papier. Thèse de Docteur Ingénieur, E.F.P. Grenoble.
- 7 — Mc KENZIE, A. W. 1968, APPITA, January, p. 104.
- 8 — GRUNTFEST, S. J. 1950, TAPPI, V. 33, No 11.
- 9 — Tappi Monograph Series. 1971, Internal Sizing of Paper and Paperboard. No 33.

- 10 — THODE, E, F - GORHAM, J, F - KUMLER, R, W - WOODBERY, N, T. 1956, TAPPI, V. 38, No 12, p 710.
- 11 — STRAZDINS, E. 1965, TAPPI, V. 48, No 3, p. 176 A.
- 12 — Tappi Monograph Series. 1965, Wet Strength in Paper and Paperboard. No 29
- 13 — LINKE, W, L. 1962, TAPPI, V. 51, No 11, p. 59 A.
- 14 — SWANSON, J, W. 1956, TAPPI, No 5, p. 257.
- 15 — LINKE, W, L. 1968, TAPPI, V. 51, No 11, p. 59 A.
- 16 — SWANSON, J, W. 1956, TAPPI, No 5, p. 257,
- 17 — REYNOLDS, W, F - WILSON, L, M - THOMAS, W, M - WOODBEY, W, T BARTHEL, J, L — LANDER, C, G. 1957, TAPPI, V. 40, No 10, p.839.
- 18 — VOIVONOVITCH - DEBRAS, G - LOUVRIER. 1962, Analyses des Silicates Herman.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 — SORWELL, E. T. 1971, Paper Technology, February, p. 11.
- 2 — HUR, S. 1966, Gökten Makbulatı Dergisi, p. 30-32.
- 3 — SWANSON, J. W. 1956, TAPPI, January, V. 41, p. 111 A.
- 4 — FROSTON, I. 1966, Compendium à l'Étude du Collage du Papier, Thèse de Doctorat Ingénieur, E.T.M. Génie.
- 5 — ERVAL, P. - BRUVE, H. 1962, TAPPI, July, V. 57, p. 209.
- 6 — EROĞLU, H. 1976, Synthèse de polymères sulfonés et étude de leur rôle dans l'augmentation de la résistance du papier, Thèse de Doctorat Ingénieur, E.T.M. Génie.
- 7 — MARMERIE, A. W. 1968, APITA, January, p. 104.
- 8 — GILBERTSON, S. L. 1966, TAPPI, V. 51, No 11.
- 9 — Tappi Monograph Series, 1965, Wet Strength in Paper and Paperboard, No 29.