

Suyun kağıt yapısının oluşumuna etkisi üzerine bir inceleme

Halil Turgut Şahin

Süleyman Demirel Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Isparta

İletişim yazarı/Corresponding author: halilsahin@sdu.edu.tr, Geliş tarihi/Received: 16.10.2012, Kabul tarihi/Accepted: 28.01.2013

Özet: Selülozun yapıtaşımı oluşturan her bir anhidroglikoz ünitesi üç adet serbest hidroksil (OH) grubuna sahip olmasından dolayı, su selülozun yapısına bu serbest hidroksil grupları vasıtasıyla bağlanır. Selülozun su ile etkileşimi ve bünyesine su olarak şişme (boyut değiştirme) ve su kaybederek büzülme (daralma) özelliği göstermesi kağıt sayfa yapısının oluşturulmasının temelini oluşturmaktadır. Islak selüloz liflerinin bir araya gelerek bağlar oluşturması, su moleküllerinin birbirleri arasında ve selüloz zincirleri üzerinde bulunan hidroksil guruplarıyla polar etkileşim (çekim) meydana gelmesi sonucu olmaktadır. Kuruma ile selüloz fibrilleri arasında temas sağlanmakta ve lif-lif bağları oluşmaktadır. Safiha yapısının oluşmasında önemli işlevi olan suyun selüloz ile ilişkisi üzerine birçok teori geliştirilmiştir. Bu çalışmada, selüloz-su ilişkisi üzerine en fazla kabul görmüş yaklaşımlar araştırılmıştır.

Anahtar kelimeler: Su, Selüloz, Sayfa yapısı, Hidrojen bağlanma

A study on water effects on paper sheet structure formation

Abstract: Each anhydroglucopyranose units that formed structure of cellulose has three free hydroxyl groups and these effects penetration and bonding of free water to cellulose. Cellulose-water interaction and absorption or desorption of water in cellulose resulting swelling and shrinkage properties are the main elements during forming of sheet structure. Interaction between water molecules and polar effects with hydroxyl groups on cellulose chains resulting wet cellulose fibers can be come together to form bonds. Drying effects cellulose fibers to come together and fiber-fiber bonds formed. There are many theory on cellulose-water interaccation that effects on sheet structure. In this study, some important and gain acceptance of approaches have been evaluated.

Keywords: Water, Cellulose, Sheet structure, Hydrogen bonds

1. Giriş

Kağıt sayfa yapısının ana iskelet elemanı olan selüloz, yeryüzündeki canlı organizmalar tarafından üretilen en önemli doğal polimerlerin başında gelmektedir. Zira ilkel bitkilerden (algler) yüksek organizasyonlu ağaçlara kadar, ayrıca bazı hayvansal kaynaklarda selüloz bulunmaktadır. Bu farklı kaynaklardaki selülozun kimyasal yapı özellikleri, yapıtaşımı, bağlanma özellikleri benzer olmakla beraber, fiziksel olarak (polimerleşme derecesi, kristalin yapı, vb.) aralarında önemli farklılıklar bulunmaktadır (Fengel ve Wegener, 1984).

Günümüzde en genel olarak kabul görmüş yaklaşıma göre, selüloz yapısında, mikrofibrillerin bir düzen içersinde ve yoğun hidrojen bağlarıyla demetler şeklinde bulunduğu *kristalin bölge* ile daha gevşek düzenin bozulduğu *amorfl bölge* olmak üzere iki farklı kısımdan oluşmaktadır. Kristal ve amorf bölgelerin oranı kaynağına göre değişmekle birlikte genel olarak selüloz; %60-70 kristal, %40-30 amorf bölgelerden oluşur (Fengel ve Wegener, 1984; Sjöstrom, 1993; Young, 2008).

Selüloz çeşitli kimyasal maddeler ile reaksiyona girdiğinde mikrokapılar ve makrokapılar olarak yapısında bazı değişiklikler meydana gelir. Makrokapılar yapıdaki değişiklikler esas olarak selüloz yapıtaşlarındaki serbest OH grupları ile oluşur. Bu reaksiyonlara örnek olarak selülozun türevlenmesi, yumuşaması, şişmesi veya daralması verilebilir. Mikrokapılar yapıdaki değişiklikler ise daha

güçlü kimyasal çözeltilerle oluşur ve selülozun polimerik yapısı ile yapıtaşları arasındaki glikozidik (kovalent) bağlar kopar.

Selüloz, uzun zincir şeklinde ve birçok anhidroglikopiranoz ünitesinden oluştuğundan, zincirler parçalanmadığı sürece, ünitelerdeki alkolik OH grupları baskındır. Bu nedenle selüloz, polimer olarak katı halde, *polialkolik* bir madde olarak düşünülebilir ve polimer içindeki her bir β -D-glikopiranoz ünitesi 3 adet serbest hidroksil grubu içerir. Bunların ikisi, ikincil hidroksil grubu (OH-2 ve OH-3), biriside birincil hidroksil grubu özelliğindedir (OH-6). Bu hidroksil grupları, alkoller gibi çeşitli kimyasallarla reaksiyona girerek türevlere dönüşebilirler. Ayrıca yoğun molekül içi ve arasında hidrojen bağlarını oluşturarak selülozun sıkı bir polimerik düz zincir halinde olmasını sağlarlar (Fengel ve Wegener, 1984; Sjöstrom, 1993; Walsh, 2006.).

2. Selüloz-su ilişkisi üzerine bazı önemli teoriler

Genel ve kabul görmüş kaniya göre, su selülozun yapısına serbest hidroksil grupları vasıtasıyla bağlanır. Genel olarak adsorpsiyon (su alımı) ekzotermik, desorpsiyon (su kaybetme) ise endotermik reaksiyon olarak tanımlanır (Li vd., 1994; Walsh 2006.).

Selülozun kimyasal yapısını bozucu çok kuvvetli kimyasallar kullanılmadığı sürece örneğin mineral asitler (HCl, HNO₃), su selülozun bünyesine amorf bölgelerden

nüfuz ederek bu bölgede ulaşabildiği hemen tüm hidroksil gruplarıyla, kristal bölgelerde ise sadece selüloz zincirlerinin yüzeylerindeki OH grupları ile bağlar oluşturabilir.

Amorf bölgedeki OH grupları su ile hidrojen bağ yaparak bünyelerine büyük oranda su alabilirler fakat suda çözünmezler. Bu durum, selülozun su içinde şişmesinin başlıca nedenidir. Kristal bölgelerdeki OH grupları birbirleriyle bir hidrojen bağı oluşturmasalar dahi dışarıdan gelen bir yabancı (örneğin su) molekülüne kapalı olacak şekilde çok yakın düzenlenmişlerdir. Bu nedenle, kristal bölgelerdeki anhidroglukopiranoz ünitelerindeki OH grupları, suya ve birçok kimyasal maddeye dayanıklıdır ve selülozun polimerik yapısı tamamen parçalanmadan çoğunlukla reaksiyonlara girmezler.

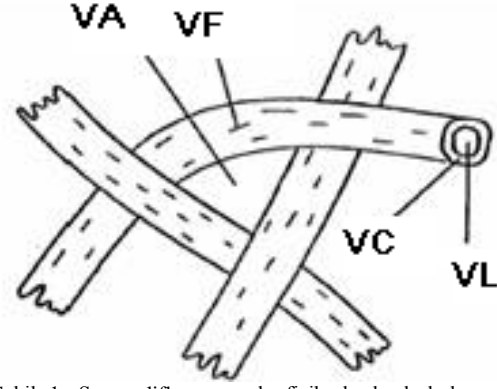
Selüloz-su etkileşimi üzerine birçok literatür bilgisi bulunmaktadır. Fakat bu kadar yoğun çalışma yapılmış olmasına rağmen hala açıklanamamış bazı durumlar söz konusudur. Aşağıda en fazla kabul görmüş literatür bilgileri özet olarak açıklanmıştır.

Stone ve Scallan (1967) Şekil 1’de, şematik olarak gösterdikleri durumu kullanarak, lif-su arasındaki fiziksel etkileşimi açıklamıştır. Burada; VC: lif doygunluğu noktasında hücre çeperinde tutulan su, VL: lümenlerdeki su, VF: fibril yüzeyinde tutulan su, VA: lifler arasındaki suyu ifade etmektedir. Stone ve Scallan’a göre, VC deki su miktarı lifler arasındaki şişmeyi etkilemekte ve şişme derecesiyle doğru orantılı olarak değişmektedir.

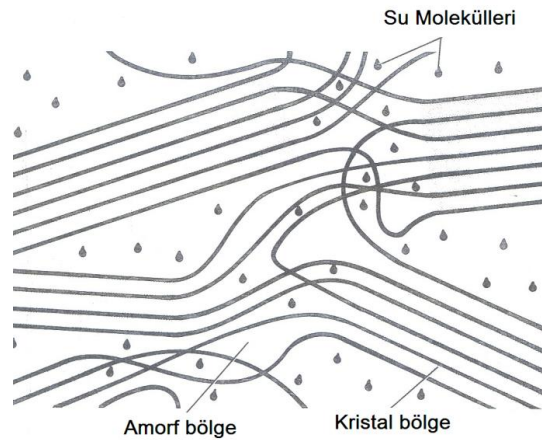
Şekil 2’de ise selülozun parçalı kristal yapısı ve suyun selüloz yapısındaki bulunuşu gösterilmiştir. Child (1972)’a göre, selülozun bünyesine giren su, başlangıçta fibriller arasında zayıf bağlanmış hidrojen bağları ile yer değiştirmektedir. Daha fazla suyun girmesine bağlı olarak köprülerini oluşturmaktadır. Bu köprülerinin boyutu ve büyümesi, zincir sisteminde oluşan bağların yıkılmasına kadar devam etmektedir.

Goring (1977)’e göre ise selülozun yüzeyi su molekülleriyle hidrojen bağ yapma potansiyelini desteklemektedir. Zira selülozun etrafında bulunan su molekülleri suyun hidrojen bağ yapısını Şekil 3’te görüldüğü üzere rahatsız etmektedir. Bu etkileşimin oluşması, serbest suda bulunan hidrojen bağ yapısının bozulmasından anlaşılmaktadır. Bu tür etkileşime girmiş selüloz tabakasında (selüloz yüzeyinde), su ile etkileşime girmemiş ve katı haldeki selüloz yüzeyine göre daha fazla sıvı-akışkan tarzda su bulunur. Selülozda iki farklı tabakanın bulunması (sıvı-akışkan ve katı), boyutsal değişimin meydana gelmesini sağlar ve selülozun bünyesinde sıvı-akışkan tarzda su miktarı artar. Bu durumda, su ile etkileşime giren selülozdaki su miktarının hesaplanmasında, sıvı-akışkan tarzda su ve katı-benzeri su için, yaklaşık 1 g selüloz için 0.17 g su hesaplanır (0.17 g su/ g selüloz). Goring (1977)’in hesaplamasına göre her bir serbest hidroksil grubuna 1,9 su molekülü bağlanmaktadır.

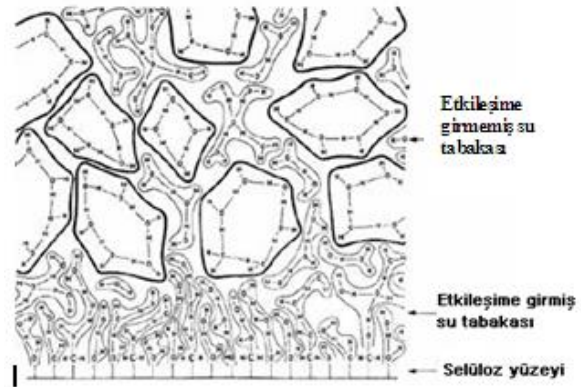
Caulfield (1977) selüloz-su ilişkisi ile ilgili olarak Şekil 4’ de özet olarak açıkladığı bir teori geliştirmiştir. Caulfield’e göre, selüloz ile etkileşime giren suyun yapısı bozunmaz aksine selüloz gerçekte su ile şekillenir. Bu durumda sadece suyun ilk tabakası güçlü olarak selüloz yüzeyi ile etkileşim gösterirken diğer su tabakaları selüloz ile herhangi bir etkileşim göstermez fakat suyun tabakalı yapısını destekler. Bu teoriye göre, her su tabakasının bağ yapma potansiyeli, dış doğru gidildikçe sürekli zayıflar.



Şekil 1. Suyun lifler arasında fiziksel olarak bulunuşu (Stone ve Scallan, 1967)



Şekil 2. Selülozun yapısı ve suyun bulunuşu (Child, 1972)



Şekil 3. Selüloz-su etkileşimi (Goring, 1977)

Neumann (1993) selülozun yüzeyindeki suyu “dangling tail” yani ‘kuyruk-sarkma’ modeli olarak açıklamış ve Şekil 5’ de ki gibi göstermiştir. Neumann’a göre mikrofibriller, sulu çözeltide “dangling tail” şeklinde uzama/esneme göstermektedir.

3. Kağıt sayfa yapısının oluşması

Selüloz esaslı liflerin su ile etkileşimi ve bünyesine su alarak şişme (boyut değiştirme) ve su kaybederek büzülme

(daralma) özelliği göstermesi safiha yapısının oluşturulması, yani kağıt yapımının temelini oluşturmaktadır.

Yukarıda kısaca açıklandığı şekilde, selülozun yapıtaşını oluşturan her bir anhidroglikoz ünitesi üç adet serbest hidroksil (OH) grubuna sahiptir. Ayrıca fibriller arasında yoğun hidrojen köprü bağları bulunmaktadır. Bu özelliğinden dolayı selüloz su molekülleriyle kolay etkileşime girerek hidrojen bağları oluşturabilmektedir. Bu bakımdan selüloz higroskopik doğal bir polimerdir.

Kağıt sayfa yapısının oluşması esnasında suyun çok önemli bir rolü vardır. Zira ıslak selüloz liflerinin yakınlaşması/bir araya gelmesi esnasında su moleküllerinin birbirleri arasında ve selüloz zincirleri üzerinde bulunan hidroksil guruplarıyla polar etkileşim (çekim) meydana gelir ve aralarında bağlar oluşur. Ayrıca, bu polar etkileşimlere ek olarak, dışarıdan mekanik kuvvetler uygulanarak da lifler bir araya gelir.

Kağıt sayfa yapısının oluşturulmasında, adsorpsiyonun veya desorpsiyonun sürekli oluşmasından dolayı lif-rutubet ilişkisi önem arz eder. Su liflere farklı yollarla bağlanabilir (Hermans, 1946; Li vd., 1994; Thomson vd., 1953);

1. Liflere kovalent bağlanmış su sadece selülozun pirolizinde uzaklaşabilir.

2. Liflere %4-5 oranında bağlı olan su, selülozun kristal bölgenin yüzeyinde tek molekül tabakası olarak ve amorf bölgede hidrojen bağları tarafından bağlıdır. Bu su, sıcaklığın yükselmesi ve basınç değişmesine bağlı olarak uzaklaşabilir.

3. %4-5 den sonra odunda veya liflerde bulunan su, çoklu molekül tabakası halinde bağlı olarak selülozun yapısında sürekli bir katman olarak bulunur. Bu su tipik olarak daha az sıkı bağlanmış ve tek moleküllü bağlanan sudan önce kaybolur. Çok moleküllü su bağlarının bulunuşu %30'a kadar doymuş atmosferde selüloz tarafından suyun tutulmasını açıklamakta kullanılmıştır.

Campbell (Clark, 1985) selülozun su ile bağ yapmasında 3 faktörün etkili olduğunu belirtmiştir. Bunlar;

1. Temas şekli,
2. Bağlanma için kullanılabilen alan,
3. Hidrojen bağ yapma potansiyeli,

Campbell'e göre, kuruma ile selüloz fibrilleri arasında temas sağlanmaktadır. Sayfa yapısından suyun uzaklaşmasına bağlı olarak, serbest su ilk olarak buharlaşma ile uzaklaşmaktadır. Bu serbest suyun selüloz liflerinin bağlanma potansiyeli üzerine önemli bir etkisi yoktur. Fakat bu suyun uzaklaşması sayesinde kalan su, lif-lif yüzeylerinin temas etmesini sağlamaktadır. Kalan su evaporasyona bağlı olarak uzaklaşırken lif-fibril arasında yüzey gerilimleri ve daralmalar oluşur. Bu kuvvetler fibriller arasında ve yüzeylerinde kapılar yapının oluşmasına sebep olur. Campbell'in önerisine göre, suyun uzaklaşmasına bağlı olarak fibriller arasındaki gerilim kuvvetleri artar. %90 denge rutubetinde 142 atm olan fibrillerdeki basınç etkisi, %10 denge rutubetinde 3110 atm'e çıkar. Bu artış, fibrillerin yakınlaşmasına ve daha yakın temas sonunda komşu fibriller arasında bağlanmanın oluşmasını sağlar. Şekil 6' da kuruma esnasında kapılar güçlerin oluşumunu görülmektedir (Clark 1985).

Stone vd. (1968) ve Scallan ve Carles (1972) su-lif süspansiyonundan, suyun uzaklaşmasına bağlı olarak liflerin bir araya gelmesinde yüzey gerilimlerinin etkili olduğunu açıklamışlardır. Kağıt sayfa yapısındaki fazla suyun uzaklaşması veya kağıdın kuruması sonucu diğer tip bağların oluşmasıyla, liflerin matris yapısı içinde (safiha)

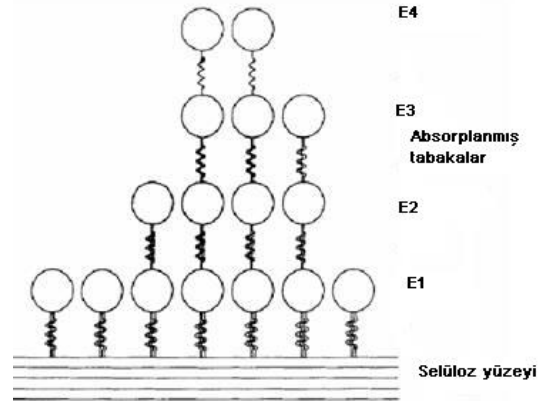
bir arada tutulması sağlanır. Bu diğer tip bağlar ise dört ana bağ/güçten oluşmaktadır;

- Primer kimyasal bağlar,
- Polar bağ etkileşimleri,
- Hidrojen bağlar,
- Yüzeylerin mekanik kenetlenmesi

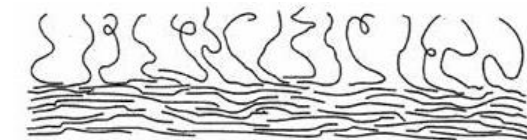
Bu dört bağ türü içinde özellikle hidrojen bağlar, kuru sayfa yapısında lifleri bir arada tutulmasında en etkili bağ şeklidir. Ayrıca, bir selüloz zincirindeki birincil hidroksil gurupları ile diğer selüloz zincirindeki birincil ve/veya ikincil hidroksil gurupları arasındaki bağlar en kuvvetli ve suya en fazla dayanım gösteren bağlar olarak açıklanmıştır.

Robertson (1970)'da farklı solüsyonlarda selüloz liflerinin bağlanma potansiyelini araştırmıştır. Sonuçta, yüksek yüzey gerilimi oluşumuyla plastikleşen lifler arasında bağlanmanın desteklendiğini belirtmiştir.

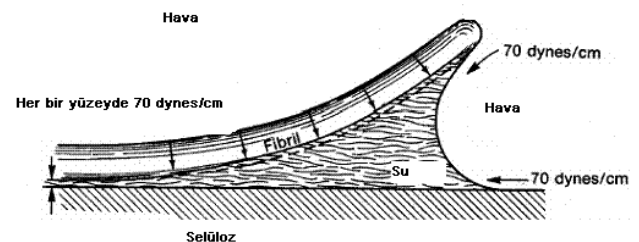
McKenzie (1984)'ye göre, selüloz liflerinin su ile etkileşimi sonucu fibriller arasındaki temas ve yüzey gerilimi Campbell in tanımladığı gibi lifler arasında moleküler düzenlenme ve bağlanmanın oluşumu için yeterli değildir. McKenzie, yaş ortamda kağıt yapımı esnasında fibrillerin plastikleştiğini ve kağıt sayfa yapısının oluşumunda karışım (difüzyon) teorisinin meydana geldiğini öne sürmüştür. McKenzie nin geliştirdiği karışım-karışım (difüzyon) teorisine göre, selüloz-su ortamında oluşan değişime göre örneğin kuruma veya soğuma sonucunda karışmış bölgelerde bağlanma oluşarak iki yüzey (lif) bir arada tutulur.



Şekil 4. Selüloz -su etkileşimi (Caulfield, 1977)



Şekil 5. Neumann'ın "dangling tail" modeline göre selüloz fibrillerinin suda düzenlenişi (Neumann, 1993)



Şekil 6. Kuruma esnasında kapılar güçlerin oluşumu (Clark, 1985)

Pelton vd. (2000) McKenzie'nin geliştirdiği karışım (difüzyon) teorisini destekler sonuçlar bulmuşlardır. Pelton vd.'ne göre su selüloz üzerine plastikleşme özelliği göstermekte ve ortamda serbest suyun bulunması durumunda selüloz lifleri arasında karışım oluşmaktadır. Daha sonra, suyun uzaklaşmasına bağlı olarak lifler arasında bağlanma meydana gelmektedir.

Niskanen (1998) ise yaş ortamda, dış liflenme etkisiyle selüloz lifleri birbirleriyle daha yakın düzenlendiğini, bu durumda su uzaklaşınca lif yüzeyleri arasında kimyasal bağlanma oluştuğunu Şekil 7' deki gibi açıklamıştır.

Sulu ortamda kağıt sayfa yapısının oluşumu ve selüloz liflerinin birbiriyle bağlanmasının açıklanması üzerine daha birçok literatür çalışması bulunmakla birlikte, günümüzde en fazla kullanılan yaklaşıma göre Casey (1960) sayfa oluşumu birbirinden ayrılmış üç farklı aşamada açıklamıştır. Bunlar;

1. aşama: düşük konsantrasyonda elek üzerine serilen lif-su karışımında yüzey gerilimi sayfa oluşumunda esas etkindir. Bu etkinlik lif yoğunluğunu %20 oluncaya kadar devam eder.

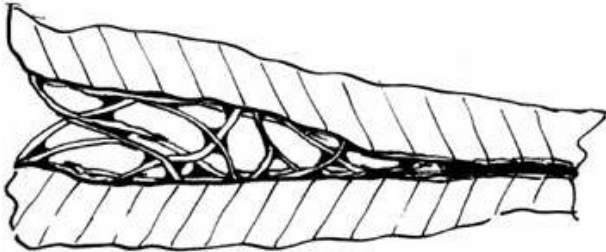
2. aşama: suyun uzaklaşmasına bağlı olarak %20 lif yoğunluğunun üzerinde başlar. Zira bu aşamada, yüzey gerilimi azalır ve sayfa yapısı kapılar su ile yer değiştirerek, su liflerin etrafında bir film tabası oluşturur.

3. aşama: lifler arasındaki serbest su uzaklaşmaya başlar ve artık bu aşamada lifler arası bağlanma başlar. Bu durumda kurumanın etkisiyle kağıtların direnç özellikleri hızla yükselmeye başlar.

4. Sonuç ve öneriler

Dünyada en fazla bulunan doğal polimer olan ve kâğıt sayfa yapısının iskelet elemanı olan selülozun özelliklerinin özellikle selüloz-su ilişkisinin yakından incelenmesi, selülozu hammadde olarak kullanılan sanayi dalları için önem arz etmektedir.

Selülozun yapısındaki suyun kuruma etkisiyle uzaklaşması veya kurumuş selülozun bünyesine su olarak şişmesi, selülozun yapısında fizikokimyasal bazı önemli değişiklikler meydana getirmektedir. Bu durum selülozun hidrojen bağ yapma potansiyelini değiştirmektedir. Zira, selüloz liflerinin hidrojen bağlanma yapması, diğer polimerlerde olmayan özelliklere sahip olması ve safiha yapısı oluşturması için temel etkindir.



Şekil 7. Fibrillenmiş iki yüzeyin bağ yapması (Niskanen, 1998)

Kaynaklar

- Casey, J.P., 1960. Pulp and Paper. Chemistry and Chemical Technology. 2nd Ed. Vol. II. Interscience Publisher, Inc. New York.
- Caulfield, D.F., 1977. The effect of cellulose on the structure of water: view 2. in Fiber-Water Interactions in Paper-Making, VIth Fun. Res. Symp., Oxford: FRC.
- Child, T.F. 1972. Pulsed n.m.r. study of molecular motion and environment of sorbed water on cellulose. Polymer, 13: 259-264.
- Clark, J.D.A., 1985. Pulp Technology and Treatment for Paper. San Francisco, California: Miller Freeman Publications, Inc.
- Fengel, D., Wegener, G., 1984. Wood; Chemistry, Ultrastructure, Reaction. Walter de Gruyter. Berlin.
- Goring, D.A.I., 1977. The effect of cellulose on the structure of water: view 1. in Fiber-Water Interactions in Paper-Making, VIth Fun. Res. Symp. Oxford: FRC.
- Hermans, P.H., 1946. Contribution to the Physics of Cellulose Fibers; A Study in Sorption, Density, Refractive Power and Orientation, Elsevier Pub. Co., New York.
- Li, Y., Nanri, Y., Douglas, W.J.M., Vera, J.H., 1994. Equilibrium moisture content of cellulosic materials at high temperature. Drying Tech. 12(4):823-847.
- McKenzie, A.W., 1984. The structure and properties of paper Part XXI: The diffusion theory of adhesion applied to interfibre bonding. Appita, 37 (7): 580 - 583.
- Neuman, R.D., 1993. Surface force measurement in paper making systems. Products of Papermaking, ed. C.F. Baker. Vol. 2. Leatherhead: Pira International.
- Niskanen, K., 1998. Paper Physics. Papermaking Science and Technology, ed. J. Gullichsen and H. Paulapuro. Vol. 16. Helsinki, Finland: Fapet Oy. 324.
- Pelton, R., Zhang, J., Rundorf, L.W. 2000. The role of surface polymer compability in the formation offiber/fiber bonds in paper. Nordic Pulp and Paper Journal, 15(5): p. 400-406.
- Robertson, A.A., 1970. Interactions of liquids with cellulose. Tappi J. 1970. 53 (7): 1331-1339.
- Scallan, A.M., Carles, J.E., 1972. Correlation of the water retention value with the fiber saturation point. Svensk Papperstidning, 75 (17): 699-703.
- Stone, J.E., Scallan, A.M., 1967. The effect of component removal upon the porous structure of the cell wall of wood. II. Swelling in water and the fiber saturation point. Tappi J., 50(10): 496-501.
- Stone, J.E., Scallan, A.M., Abrahamson, B., 1968. Influence of beating on cell Wall swelling and internal fibrillation. Svensk Papperstidning, 71 (19).
- Sjostrom, E., 1993. Wood Chemistry. Fundamentals and Applications. 2nd. Academic Press, Inc. San Diego.
- Thompson, J.O., Swanson, J.W., Wise, L.E., 1953. Hemicelluloses and arabinogalactans as beater additives. Tappi J. 36(12):534-541.
- Walsh, F., 2006. An itopropic study of fiber-water interactions. Ph.D theses, Georgia Institute of Technology, USA.
- Young, R.A., 2008. Historical developments in wood chemistry. SDÜ Orman Fakültesi Dergisi, 1 (A): 1-15.