

## Firetex ilave edilerek hazırlanmış atık kağıtların termal, fiziksel, optik ve mekanik özelliklerinin belirlenmesi

Determination of thermal, physical, optical and mechanical properties of waste papers prepared by adding Firetex

Emrah PEŞMAN<sup>1</sup>   
Ezgi CİVİL<sup>1</sup> 

<sup>1</sup> Artvin Çoruh Üniversitesi, Orman Fakültesi, Artvin

**Sorumlu yazar (Corresponding author)**

Emrah PEŞMAN  
emrahpesman@artvin.edu.tr

**Geliş tarihi (Received)**

28.03.2022

**Kabul Tarihi (Accepted)**

06.07.2022

**Sorumlu editör (Corresponding editor)**

Samet DEMİREL  
sdemirel@ktu.edu.tr

**Atıf (To cite this article):** Peşman, E. & Civi, E. (2022). Firetex ilave edilerek hazırlanmış atık kağıtların termal, fiziksel, optik ve mekanik özelliklerinin belirlenmesi . Ormanlık Araştırma Dergisi , Karok 2021 , 318-328 . DOI: 10.17568/ogmoad.1094501



Creative Commons Atıf -  
Türetilmez 4.0 Uluslararası  
Lisansı ile lisanslanmıştır.

### Öz

Çalışmada hammadde olarak mekanik hamur bazlı teksir (gazete) kağıtları, yangın geciktirici olarak su bazlı Firetex (taş suyu) ticari ürünü kullanılmıştır. Teksir kağıtları çalışma öncesi hamurlaştırıcıda açılmış ve rapid-köthen makinesi ile tekrar kağıt haline dönüştürülmüştür. Firetex, kağıtlara daldırma yöntemi ile %25, %50, %75 ve %100 konsantrasyonlarda uygulanmıştır. Çalışma kapsamında üretilen test kağıtlarının termal, sağlamlık ve optik özellikleri ölçülmüş ve optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Çalışmada test örneklerinin termogravimetrik (TGA) analizleri sonucunda artırılan Firetex oranı ile kömürleşmenin ve kalıntı miktarının önemli ölçüde artış gösterdiği tespit edilmiştir. Örneklerin limit oksijen indeksi (LOI) değerlerinin de artırılan Firetex oranı ile arttığı, %50'lik konsantrasyon ile standart kabul edilen 26 LOI değerinin aşıldığı, %100 yangın geciktirici ile işlem gören örneklerde cihaz limitlerinin aşıldığı tespit edilmiştir. Artırılan Firetex oranı yanmaya karşı direnci geliştirirken kopma ve yırtılma direncini düşürdüğü tespit edilmiştir. Çalışma sonucunda LOI ve sağlamlık değerleri birlikte düşünüldüğünde atık gazete kağıtları için en uygun Firetex konsantrasyonu %50 olarak belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Atık kağıt, Firetex, termogravimetrik analiz, limit oksijen indeksi

### Abstract

In the study, mechanical pulp-based (newspaper) papers were used as raw material and water-based Firetex (stone water) commercial product was used as fire retardant. Waste papers were refibrilled in the pulper and recycled with the rapid-köthen machine. Firetex was applied to the papers at 25%, 50%, 75% and 100% concentrations by immersing method. The thermal, mechanical and optical properties of the test papers produced within the scope of the study were measured and optimized. In the study, as a result of the thermogravimetric (TGA) analyzes of the test samples, it was determined that the carbonization and residue amount increased significantly with the increased Firetex ratio. It was determined that the limit oxygen index (LOI) values of the samples also increased with the increasing Firetex ratio, the LOI value of 26 accepted as the standard with 50% concentration was exceeded, and the device limits were exceeded in the samples treated with 100% fire retardant. It has been determined that the increased Firetex ratio improves the resistance against burning, while reducing the tensile and tearing resistance. As a result of the study, when the LOI and strength values are considered together, the most suitable Firetex concentration for waste newspaper is determined as 50%.

**Keywords:** Waste paper, Firetex, thermogravimetric analysis, limited oxygen index

## 1. Giriş

Günümüzde kağıtlar çok farklı kullanım alanları bulabilmektedir. Bu nedenle kağıtların kullanım alanına göre direnç ve dayanım özelliklerinin farklılaştırılması oldukça önem taşımaktadır. Örneğin ambalaj endüstrisi açısından bakıldığında oluklu mukavvaların öncelikle yük taşıyabilecek sağlamlıkta olması önemli iken, et ve benzeri ürünlerin ambalajlanmasında kullanılacak kağıtların sızdırmazlık ve sıvılara karşı direnç göstermesi istenilen birincil özelliklerdir. Bu yüzden hammadde-leri benzer olsa da kağıtların üretim yöntemleri ve içerdikleri kimyasallar kullanım alanına bağlı olarak çok büyük farklılıklar göstermektedir. Bu özel kağıtlardan birisi de dekoratif amaçlı kullanılan duvar kağıtları ve izolasyon amaçlı kullanılan atık kağıt dolgularıdır. Beklenildiği gibi bu tür kağıtların öncelikle yangına karşı direnç göstermesi istenilmektedir.

Kağıt ve kağıttan üretilen ürünler, içerdiği selüloz ve hemiselülozlerden dolayı hızlıca tutuşur. Bu nedenle yangına karşı direnç gereken yerlerde yanma geciktirici kimyasallar kullanılmaktadır. Yangın geciktiricileri pasif ve aktif yangın geciktiriciler olarak ikiye ayırmak mümkündür. Pasif yangın geciktiriciler alevin yayılmasını önlemekte ve ısıyı soğurarak kömürleşmeye yardımcı olmaktadır. Tutuşma sıcaklığı üzerine etkileri yoktur. Kalsiyum karbonat, talk, kil, silika ve cam yünü bunlara örnek olarak verilebilir (Mouritz ve Gibson, 2006; Kylosov, 2007). Aktif yangın geciktiriciler ise kimyasal reaksiyonlar ile alev geciktirici özellik gösteren kimyasallardır. Yaygın kullanılanları klorlu ve bromlu bileşik içeren yani halojenli reaktiflerdir (Bocchini ve Camino, 2010).

Çevresel etkiler açısından önemli olan halojen içermeyen aktif yangın geciktiriciler ise metal hidroksitler, fosfor ve bor bileşikleri içeren karışımlardır (Kylosov, 2007; Rakotomalala ve ark., 2010). Amonyum fosfatlar, borik asit, çinko klorür, sodyum borat, boraks, amonyum sülfat, antimon oksit ve fosforik asit önemli yangın geciktiriciler arasında yer alır (Kozłowski ve ark., 1995; Özdemir ve Tutuş, 2013).

Firetex ticari ürünü kireçtaşı mineral formülü içeren, su bazlı ateşe dayanıklı bir maddedir. İçeriği oldukça zengin minerallerden oluştuğu için etkisinin hem inert hem de aktif yangın geciktiriciler gibi olduğu düşünülmektedir. Ahşap malzemenin korunması üzerine önemli çalışmalar yapılmış ve oldukça etkili sonuçlar elde edilmiştir (Tomak ve Donmez Cavdar, 2013; Kesik ve ark., 2015; Özcan ve ark., 2016).

Bu çalışmada Firetex ticari ürünününün kağıt için uygunluğu araştırılmıştır.

## 2. Materyal ve Yöntem

### 2.1. Materyal

Bu çalışmada hammadde olarak baskı içermeyen mekanik hamur bazlı teksir (gazete) kağıtları kullanılmıştır. Kimyasal işlem uygulaması bu teksir kağıtlarından geri dönüştürülmüş test kağıtları kullanılarak yapılmıştır. Çalışmada yangın geciktirici olarak su bazlı Firetex ticari ürünü kullanılmıştır. Kale Natural Ltd. Şti. tarafından üretilen ürün renksiz, kokusuz sıvı halde bulunmaktadır.

Balıkesir Üniversitesi Temel Bilimler Uygulama ve Araştırma Merkezinin ICP-AES sonuçlarına göre magnezyum, baryum ve nikel açısından zengin olduğu, ayrıca çinko, demir, kurşun gibi diğer elementleri de içerdiği tespit edilmiştir. Toplam çözünmüş katı miktarı 739 ppm, pH değeri 3,7 ve yoğunluğu 1,035 g/cm<sup>3</sup>tür (Anon., 2004).

### 2.2. Yöntem

#### 2.2.1. Hamurlaştırma ve kağıt üretimi

Atık teksir kağıtları, laboratuvar tipi hamurlaştırıcıda homojen bir liflendirme sağlamak amacıyla yaklaşık 2x3 cm boyutlarında elle parçalanarak hamurlaştırma işlemine uygun hale getirilmiştir. Hamurlaştırma işlemi 45°C sıcaklık, %8 konsantrasyon, 950 rpm karıştırma hızı ve 10'ar dakikalık süre şartlarında 100 gr atık kağıt üzerinden gerçekleştirilmiştir. Hamurlaştırma işlemi sırasında liflerin açılması amacıyla ortama %1 NaOH ilavesi gerçekleştirilmiştir. Hamurlaştırma kademesi sonrası elde edilen ikincil lifler ile laboratuvar tipi Rapid-Köthen test kağıdı makinesi kullanılarak elek üzerinde kağıt formasyonu oluşturulmuş ve ardından ıslak presleme sonrası yine aynı makine üzerindeki kurutma kısmı yardımı ile çalışmada kullanılacak test kağıtları üretilmiştir.

#### 2.2.2. Firetex uygulaması

Yangın geciktirici uygulaması, geri dönüştürülen bu kağıtların Tablo 1'de belirtilen oranlarda Firetex içeren çözelti içerisine daldırılması ve Rapid-Köthen test kağıdı makinesinin kurutma kısmında kurutulması ile gerçekleştirilmiştir.

#### 2.2.3. Test örneklerinin FTIR-ATR ile karakterizasyonu

Test kağıtlarının FTIR-ATR (Fourier Transform infrared-Attenuated Total Reflectance) spektrumları, Shimadzu IR Prestige-21 FTIR cihazına eklen-

miş Pike Miracle ATR ataşmanıyla ölçülmüştür. Ölçüm aralığı 600-4000 cm<sup>-1</sup>, çözünürlük 16 cm<sup>-1</sup> ve tekrar sayısı 24 olacak şekilde absorban değerleri kaydedilmiştir.

Tablo 1. Firetex'in (taş suyu) seyreltme oranları  
Table 1. Dilution ratio of Firetex

Deney Kodu	Firetex (%)	Su (%)
M0	0	100
M1	25	75
M2	50	50
M3	75	25
M4	100	0

#### 2.2.4. Test örneklerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji saçınım spektroskopisi (EDS) ile karakterizasyonu

Firetex uygulanmış kâğıtlar ve kontrol örneğinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (SEM) Carls Zeiss Evo LS-10 taramalı elektron mikroskobu ile ölçülmüştür. Örnekler SEM incelemesinden önce 2 dk. sürede altın ile kaplanmıştır. Örneklerin 1000, 2500, 4000 ve 8000 büyütmedeki görüntüleri incelenmiştir. Örnekler üzerinde ayrıca Bruker enerji saçınım spektroskopisi ile (EDS) element analizi de yapılmıştır.

#### 2.2.5. Termogravimetrik Analizler (TGA)

Termogravimetrik analiz, örnek ağırlığının sıcaklık veya zamana bağlı olarak ölçülmesidir. Test örnekleri analiz öncesi öğütülmüş ve 3-5 mg olacak şekilde önceden cihazda darası alınan porselen krozelere yerleştirilmiştir. Her bir analiz 20 mL/dk. azot gazı akışında, 10 °C/dakika artış ile oda sıcaklığından 900 °C ye kadar yakılmıştır. Cihaz üzerinden ağırlık kaybı basamakları, ağırlık kaybının türevi ve DSC sinyalleri kaydedilmiştir. TGA analizleri Perkin Elmer TGA-STA 6000 cihazı ile yapılmıştır.

#### 2.2.6. Limitli Oksijen İndeksi (LOI) değerlerinin belirlenmesi

Yanma kaybının belirlendiği LOI testi ASTM-D2863-17a (2017) standardına göre oda sıcaklığında Dynisco limitli oksijen indeksi cihazında gerçekleştirilmiştir. Örnek boyutları 15mm x 140mm x 0,18mm olan numunelerin cihaz üzerinden ayarlanan oksijen oranlarında yakılması sağlanmıştır.

#### 2.2.7. Fiziksel, mekanik ve optik analizler için test kâğıtlarının şartlandırılması

Elde edilen test kâğıtları, Tappi 402-om-93 (1993) standardına göre 23 °C sıcaklıkta ve % 50 bağıl

nem içerecek şekilde ayarlanmış şartlandırma odasında 1 hafta bekletildikten sonra fiziksel ve optik testlere tabi tutulmuştur.

#### 2.2.8. Fiziksel özellikler

Test kâğıtlarının rutubet tayinleri Tappi T412 om16 (2016) standardına göre, gramajları ISO 536 (1995) standardına göre yapılmış ve sonuçlar 1 m<sup>2</sup>deki tam kuru madde miktarı olarak verilmiştir. Test kâğıtların kalınlıkları Tappi T411 om-21 (2021) metoduna uygun olarak belirlenmiştir.

#### 2.2.9. Mekanik özellikler

Kâğıtların kopma direnci Tappi T404 om-87 (1987) standardına uygun olarak Testometric M250-2.5 CT tipi kopma cihazı ile ölçülmüştür. 15 mm genişliğinde kesilen kâğıt şeritler, 100 mm uzunluğunda aralığa sahip koparma çeneleri arasına yerleştirilerek ve çekme hızı 120 mm/dk. olarak ayarlanmış ve kopmanın 20 ± 5 saniyede gerçekleşmesi sağlanmıştır. Kaydedilen N cinsinden kopma direnci cihazın yazılımı vasıtasıyla kopma indisine çevrilmiştir.

Yırtılma testi, Tappi T414 om-88 (1988) standardına göre TMI Elmendorf tipi yırtılma cihazında yapılmıştır. Kâğıt örnekleri 62x100 mm boyutlarında kesildikten sonra 4 kat olacak şekilde yırtılma işlemi gerçekleştirilmiştir.

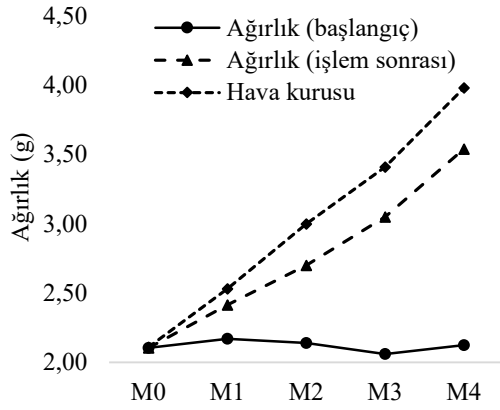
#### 2.2.10. Optik özellikler

Deneme kâğıtlarının parlaklık değerleri ISO 2470-1(E) (2016) standardı esas alınarak Minolta CM-2600d Spectrofotometresinde belirlenmiştir. Sarılık indeksi ölçümü Minolta CM-2600d Spektrofotometresi ile ASTM E313 (2005) standardına göre yapılmıştır. Renk ölçümleri Tappi T 527 om-13 (2013) standardına göre difüz reflektans metodu ile yapılmıştır. CIE 15 (2004) standardına göre kâğıt endüstrisi için önerilen trisitumulus (X, Y, Z) değerlerinden program aracılığı ile L\*a\*b\* renk koordinatlarının hesaplanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Buna göre L\* aydınlık seviyeyi, a\* pozitif eksende kırmızı, negatif eksende yeşil rengi, b\* ise pozitif eksende sarı ve negatif eksende mavi rengi temsil etmektedir.

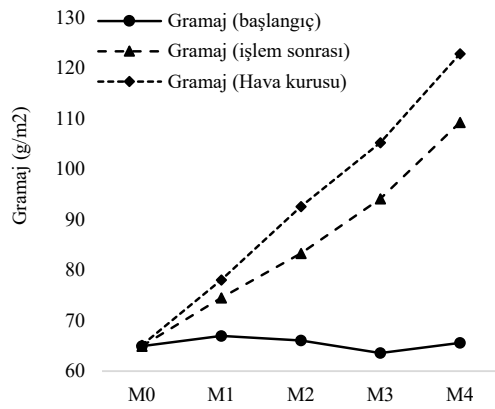
#### 3. Bulgular

Şekil 1 ve Şekil 2'de sırasıyla Firetex uygulamasının kâğıtların ağırlığı ve gramajı üzerine etkileri görülmektedir. Grafikleri incelediğimizde Firetex oranının artırılması ile birlikte kâğıtların gramajlarının da arttığı görülmektedir. Grafiklerde işlem öncesi, işlem sonrası ve hava kurusu şartlarda yapılan ölçümlere ait sonuçlar yer almaktadır.

Şekil 3'ten görüldüğü gibi %25'lik Firetex içeren çözelti ile üretilen kâğıtların ağırlığı 2,17 gramdan 2,41 grama yaklaşık 0,24 g artmıştır. Firetex oranı %50'ye çıkartıldığında aradaki fark 0,56 g, %75'te 0,99 g ve %100 Firetex içeren örneklerde yaklaşık 1,41 grama kadar çıkmıştır. Gramajlarda yaklaşık 65 g/m<sup>2</sup>'den %25, %50, %75 ve %100 Firetex içeren kâğıtlarda sırasıyla 74,51 g/m<sup>2</sup>, 83,33 g/m<sup>2</sup>, 91,14 g/m<sup>2</sup> ve 109,26 g/m<sup>2</sup>'ye kadar çıkmıştır. Bu sonuçlara göre Firetexin kâğıtlara başarılı şekilde uygulandığı anlaşılmaktadır. Grafikler daha ayrıntılı incelendiğinde kâğıtların oda koşullarında bir süre bekletilmesi sonrası ortamdaki rutubeti çektiği ve ağırlığının ve gramajının absorbladığı nem ile daha da arttığı tespit edilmiştir. %100 Firetex içeren çözeltinin uygulandığı kâğıtlarda rutubetli ağırlık 3,98 grama kadar çıkmıştır.



Şekil 1. Firetex uygulamasının test kâğıtlarının ağırlıkları üzerine etkisi  
Figure 1. The effect of Firetex application on the weights of test papers

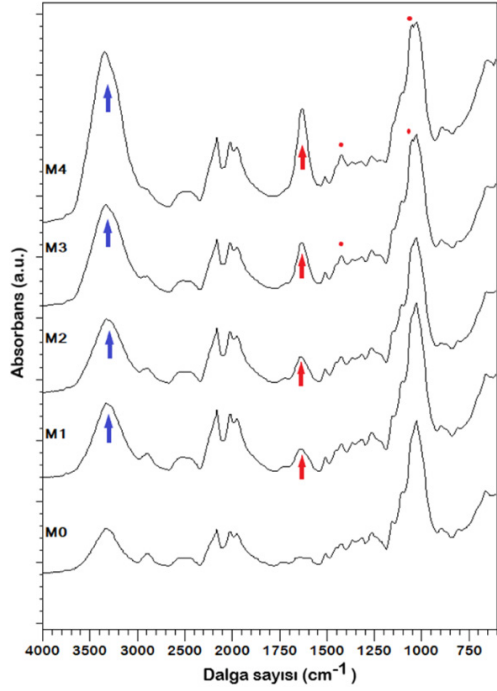


Şekil 2. Firetex uygulamasının test kâğıtlarının gramajları üzerine etkisi  
Figure 2. The effect of Firetex application on the weight of test papers

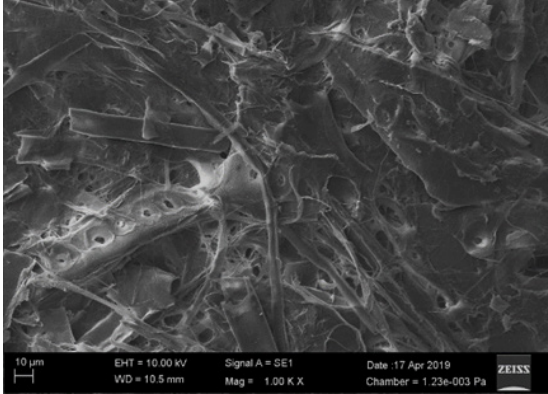
Bu sonuca göre uygulanan %100'lük Firetex'in yaklaşık 0,54 g nem bağladığı hesaplanmıştır. Bu özelliği ile Firetex'in silika jeller gibi etkili bir nem absorblayıcı olduğu anlaşılmaktadır. Kabaca yapılan bir hesap ile Firetexin içerdiği kimyasallar ağırlıklarının yaklaşık %40'ı kadar suyu bağlamaktadır.

Şekil 3'te Firetex uygulanmamış kontrol kâğıdı (M0) ve %25'ten %100'e kadar Firetex içeren çözelti ile işlem gören kâğıtların (M1,M2,M3 ve M4) FTIR-ATR spektrumları görülmektedir. Hammadde olarak tercih edilen kâğıdın mekanik hamur olması nedeniyle oduna benzer bandlarda pikler verdiği kontrol örneğinin spektrumundan anlaşılmaktadır.

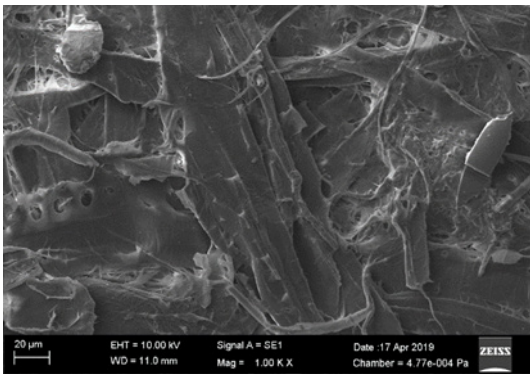
Bu piklerin dışında Firetex ile işlem gören kâğıtların spektrumlarında özellikle 3342 cm<sup>-1</sup> ve 1633 cm<sup>-1</sup> dalga sayısındaki pik yoğunluğunun Firetex'in artırılan oranıyla birlikte artış gösterdiği net bir şekilde görülmektedir. Bu karakteristik pikler Firetex'in içeriği hakkında da bize önemli bilgiler sunmaktadır. 3342 cm<sup>-1</sup> bandındaki pikin artışı örneğin su absorblama kabiliyeti ile ilişkilendirilebilir. Cai ve ark. (2016) yangın geciktirici ile işlem gören ultra düşük yoğunluklu lif levhalar ile yaptıkları çalışmada 3500-3400 cm<sup>-1</sup> bandındaki pikin N-H geriliminden oluştuğunu belirtmişlerdir. Bununla birlikte bu pikin Firetex oranı ile arttığı görülmektedir. Bu bölgede Firetex içeriğinden kaynaklı örneklerin su absorblaması söz konusudur. Benzer sonuçlar Ömeroğulları Başyigit ve Kut'un (2018) yaptığı çalışmada da tespit edilmiştir. Bu çalışmaya göre aynı band aralığında hidroksil gruplarından kaynaklı pik yoğunluğu artışı gözlenmiştir. Bu çalışmada bu bölgedeki su absorblama kaynaklı pik yoğunluğundaki artışın Firetex'in kalsiyum karbonat içermesiyle açıklanmıştır. Yine Cai ve ark. (2016) yaptığı çalışmada 1650-1580 cm<sup>-1</sup> bandı N-H dirseği olarak belirtilmiştir. Benzer sonuçlar Firetex ile çalışma yapan Ömeroğulları Başyigit ve Kut (2018) tarafından da tespit edilmiştir. 1616-1630 cm<sup>-1</sup> civarındaki pikin C=N gerilmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir (Karabudak ve ark., 2012). Yine fosfor ile ilişkili ürünlerin 1088 cm<sup>-1</sup> civarında -P=O- gerilme titreşimi verdiği de belirtilmiştir (Zagozdzon ve ark., 2021). Bu çalışmada da Firetex'in en yoğun kullanıldığı M3 ve M4 örneklerine ait spektrumlarda 1050 cm<sup>-1</sup> civarında pik oluşumu gözlenmiştir. Bu bilgiler ışığında Firetex'in magnezyum ve baryumun yanı sıra fosfor da içerme olasılığından bahsedilebilir. Yine FTIR-ATR sonuçlarına göre Firetex'in hiçbir katkı maddesi kullanılmamış olmasına rağmen kâğıtlara çok iyi bir şekilde sabitlendiği görülmektedir.



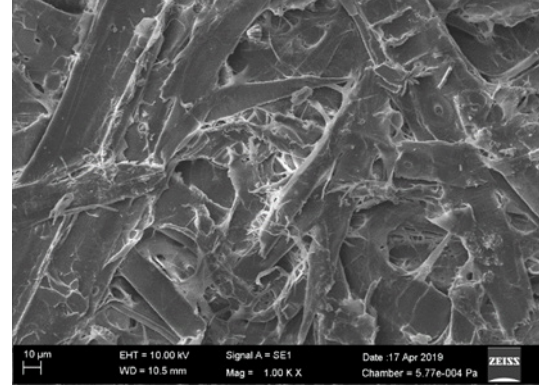
Şekil 3. Test kağıtlarının FTIR-ATR spektrumları  
Figure 3. FTIR-ATR spectra of test papers



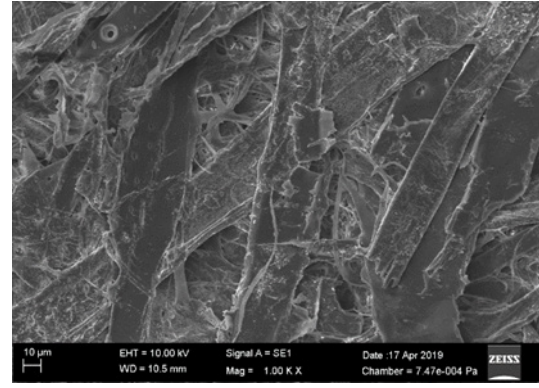
Şekil 4. M0 nolu örnek, 1000 büyütme  
Figure 4. Sample no: M0, 1000 magnification



Şekil 5. M1 nolu örnek 1000 büyütme  
Figure 5. Sample no: M1, 1000 magnification



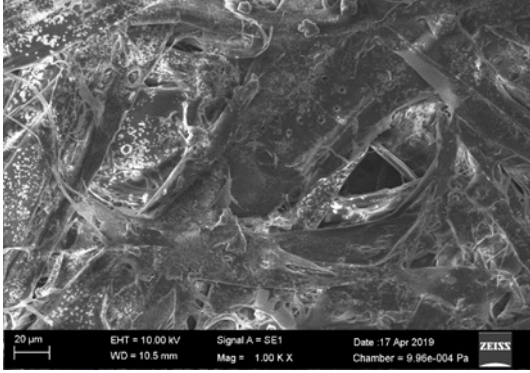
Şekil 6. M2 nolu örnek 1000 büyütme  
Figure 6. Sample no: M2, 1000 magnification



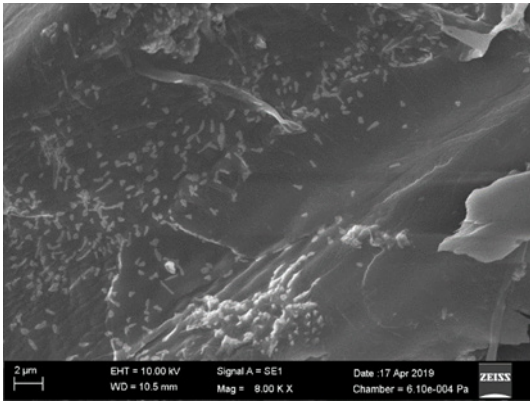
Şekil 7. M3 nolu örnek 1000 büyütme  
Figure 7. Sample no: M3, 1000 magnification

Şekil 4, Şekil 5, Şekil 6, Şekil 7 ve Şekil 8'de Firetex ile işlem gören kağıtların SEM görüntüleri görülmektedir. %25 (M1) ve %50 (M2) Firetex içeren örneklerde kimyasal içeriğin lifler içerisinde homojen bir şekilde absorblandığı ve liflerin dışında kimyasal içeriğin fazlaca yığılma yapmadığı görülmektedir. Bununla birlikte Şekil 9 ve Şekil 10'dan görüldüğü gibi Firetex oranının %75 (M3) ve %100'e (M4) çıkarıldığı örneklerde liflerin dışındaki kristallenmeler ve kimyasala aşırı doymuş yapılar 8000 büyütmede fotoğraflanan örneklerde çok net bir şekilde görülmektedir.

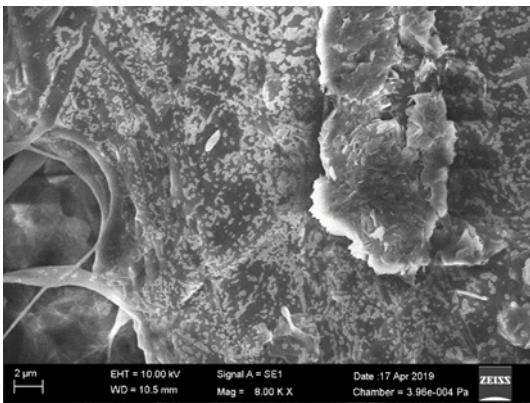
Şekil 11'de kontrol örneğinin elektron mikroskobuna eklenen EDS detektörü ile yapılan element analizi görülmektedir. Spektrumdan da görüldüğü gibi kontrol örneğinde eser miktardaki kalsiyum dışında inorganik bileşen tespit edilmemiştir. Şekil 12'de ise Firetex ile işlem gören kağıtların EDS spektrumları görülmektedir.



Şekil 8. M4 nolu örnek 1000 büyütme  
Figure 8. Sample no: M4, 1000 magnification



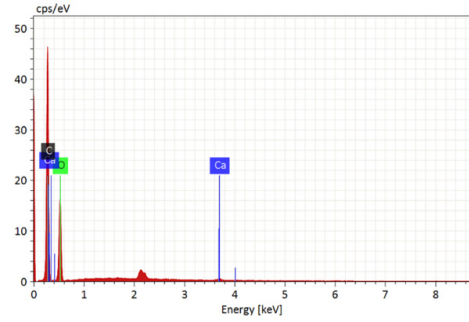
Şekil 9. M3 nolu örnek 8000 büyütme  
Figure 9. Sample no: M3, 8000 magnification



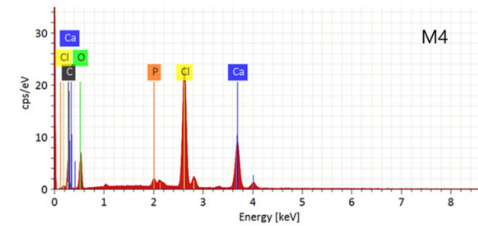
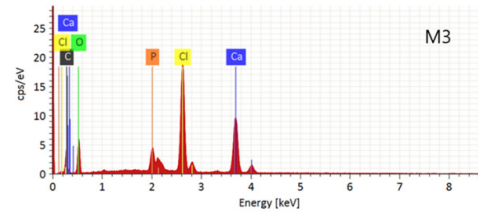
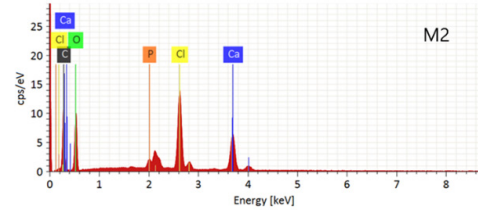
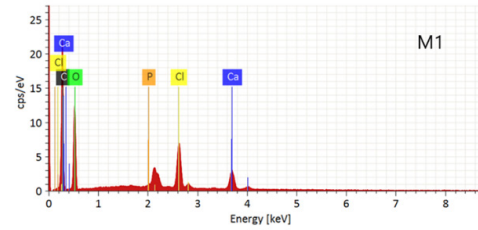
Şekil 10. M4 nolu örnek 8000 büyütme  
Figure 10. Sample no: M4, 8000 magnification

Spektrumlar incelendiğinde Firetex oranının artırılması ile birlikte klor ve kalsiyum piklerinin yüksekliklerinin arttığı görülmektedir. %25'lik Firetex (M1) ile klor %3,09 kalsiyum ise %3,66 olarak tespit edilmiştir. Firetex oranı %50'ye çıkarıldığında klor % 6,70, kalsiyum % 8,58 olarak ölçülmüştür. %75'lik Firetex ile klor %11,48, kalsiyum %18,27 ve fosfor %0,36 olarak tespit edilmiştir. %100 Fire-

tex içeren örnekte klor %12,45 ve kalsiyum %14,33 olarak belirlenmiştir. %50 oranıyla birlikte tüm spektrumlarda fosfora ait pik tespit edilmiş olsa da zayıf sinyal vermesi nedeniyle ve örneğin sadece belirli kısmından yüzeyden ölçüm yapılmış olması nedeniyle kütleli bir yüzde hesaplanamamıştır. Bu sonuçlara göre Firetex'in kalsiyum klorür içerdiği söylenebilir.

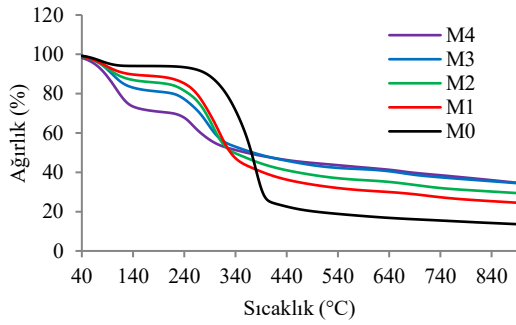


Şekil 11. Kontrol örneğinin SEM-EDS spektrumu  
Figure 11. SEM-EDS spectrum of the control sample

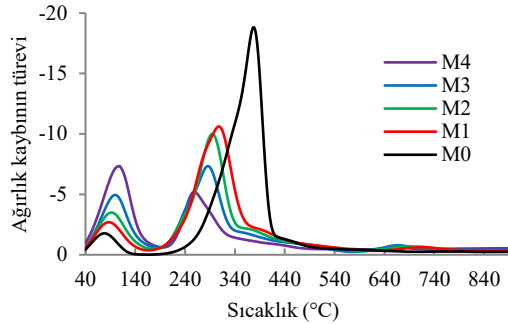


Şekil 12. Firetex ile işlem gören kağıtların SEM-EDS spektrumları  
Figure 12. SEM-EDS spectra of papers treated with Firetex

Şekil 13'te işlem görmeyen ve Firetex ile işlem gören kağıtların yüzde ağırlık kayıplarını belirten TGA grafikleri görülmektedir. Şekil 14'te ise Şekil 13'te yer alan eğrinin türevinden hesaplanmış DTG eğrisi görülmektedir. Her iki grafik incelendiğinde Firetex içermeyen kontrol örneği hariç diğer örneklerin üçer adet bozunma basamağı olduğu anlaşılmaktadır. Bu basamaklar DTG eğrisinde çok daha açık olarak pikler halinde görülmektedir.



Şekil 13. Test kağıtlarının TGA eğrileri  
Figure 13. TGA curves of test papers



Şekil 14. Test kağıtlarının türev pikleri (DTG)  
Figure 14. Derivative peaks of test papers (DTG)

Termogravimetrik analiz sırasında kaydedilen bozunma başlangıç sıcaklığı, dönüm noktası sıcaklığı, son sıcaklık ve 890 °C'deki kalıntı miktarı Tablo 2'de verilmiştir. Birinci bozunma basamağı suyun uzaklaşması ile oluşmaktadır. Yangın geciktirici konsantrasyonunun artışı ile birlikte dönüm noktası sıcaklıklarının arttığı Tablo 2 ve Şekil 14'ten görülmektedir. Ayrıca Firetex konsantrasyonunun artışı ile  $\Delta Y$  değerinin de arttığı görülmektedir. Bu değer bozulan ürün oranını göstermektedir. Buradaki artış yangın geciktirici reaktifin bileşiminde su absorblayıcı mineralleri içermesinden kaynaklanmaktadır. Yaklaşık olarak 200-300 °C sıcaklık aralığı hemiselülozların, 300-400 °C sıcaklık aralığı selülozun ve 400-600 °C sıcaklık aralığı ise ligninin bozulma bölgelerini belirtmektedir (Wongsiriamnuay ve ark., 2010; Se-

bio-Punal ve ark., 2012; Gao ve ark., 2013).

Tablo 2. Termogravimetrik analiz sonuçları (TGA)  
Table 2. Thermogravimetric analysis results (TGA)

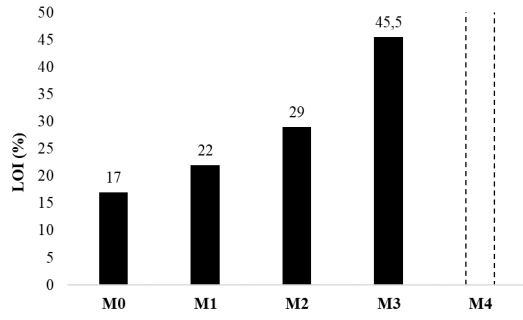
	M0	M1	M2	M3	M4	
1. Basamak	Başlangıç sıcaklığı (°C)	55,18	66,47	64,12	71,93	76,04
	Dönüm noktası (°C)	83,31	86,17	90,18	100,78	97,79
	Son sıcaklık (°C)	105,61	117,50	125,76	129,89	136,99
	$\Delta Y$ (%)	4,31	5,85	9,82	12,67	19,05
2. Basamak	Başlangıç sıcaklığı (°C)	327,74	258,89	256,57	245,43	236,12
	Dönüm noktası (°C)	379,69	310,81	293,81	285,62	255,26
	Son sıcaklık (°C)	401,00	355,95	341,52	340,81	310,48
	$\Delta Y$ (%)	73,05	50,03	43,73	33,69	18,12
3. Basamak	Başlangıç sıcaklığı (°C)	-	672,67	653,94	627,77	645,61
	Dönüm noktası (°C)	-	710,92	687,29	663,18	649,98
	Son sıcaklık (°C)	-	760,82	725,60	698,35	683,27
	$\Delta Y$ (%)	-	1,72	1,96	1,75	0,46
600 °C'deki kalıntı miktarı (%)	17,55	30,62	35,86	41,42	42,23	
890 °C'deki kalıntı miktarı (%)	13,62	24,53	29,42	34,47	34,66	

Tablo 2'deki dönüm noktası sıcaklıkları incelendiğinde kontrol örneğinin (M0) dönüm noktası sıcaklığı 379,69 °C olarak tespit edilmiştir. %25'lik Firetex ile bu sıcaklık M1 kodlu örnekte 310,81°C'ye, %50 Firetex içeren M2 kodlu örnekte 293,81 °C'ye, %75 Firetex içeren M3 kodlu örnekte 285,62 °C'ye, %100 Firetex içeren örnekte ise 255,26 °C'ye kadar düşmüştür. Şekil 14'ten görüldüğü gibi yangın geciktirici kullanılan örneklerin bozunma sıcaklıkları hızlanmıştır. Bu hızlanmanın nedeni yangın geciktiricilerde yer alan P-O-C gibi bağların kontrol örneğindeki C-C bağlarından çok daha az kararlı olması ve genellikle daha erken bozunmalarıdır (Xing ve ark., 2011). Bu erken bozunma tutuşabilen gazların oluşmasını önlemekte ve ayrıca karbonlaşmış kömür oluşumuna destek olmaktadır (Basak ve ark., 2015). Bu sonuçları desteleyecek

şekilde bu çalışmada 600 °C ve 890 °C de oluşan kömürleşmiş kalıntı miktarı kullanılan Firetex oranı ile birlikte artış göstermiştir (Tablo 2). Kontrol örneği için 600°C deki kalıntı miktarı %17 iken bu miktar M1 kodlu örnekte %30,62'ye M2 kodlu örnekte %35,86'ya M3 kodlu örnekte %41,42'ye ve M4 kodlu örnekte %42,23'e kadar artmıştır.

Çalışmada ayrıca örneklerin limit oksijen isteği değerleri (LOI) de belirlenmiştir. LOI bir örneğin oksijen-azot karışımında tutuşması için gereken minimum oksijen miktarı olarak tanımlanmaktadır. Yangın geciktirici bir ürünün LOI değerinin 26 olması gerekmektedir (Schindler ve Hauser, 2004). Yapılan çalışmada örneklerin LOI değerleri Şekil 15'te görülmektedir.

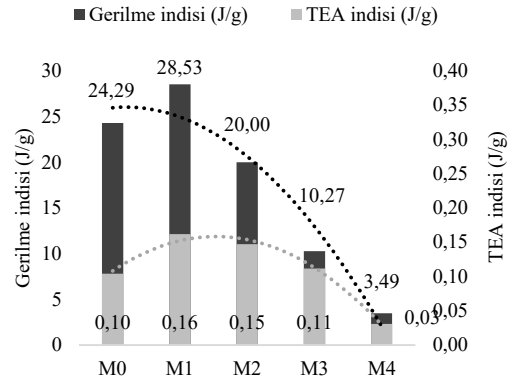
Şekil 15. Test kağıtlarının LOI değerleri  
Figure 15. LOI values of test papers



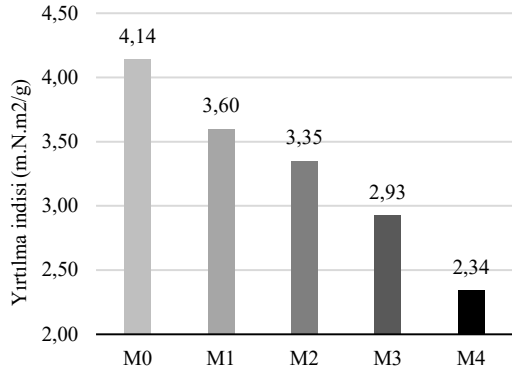
Grafikten görüldüğü gibi kontrol örneğinin LOI değeri olması gereken değer altında %17 olarak ölçülmüştür. Basak ve arkadaşları da (2015) yaptıkları çalışmada işlem görmeyen kağıdın LOI değerini benzer şekilde %18 olarak belirlemişlerdir. Grafiği incelediğimizde %25 Firetex içeren çözelti uygulanmış test kağıdının LOI değerinin %22 olduğu tespit edilmiştir. Bu haliyle olması gereken değerden %4 az olmuş olsa da kontrole göre oldukça başarılı bir sonuç elde edilmiştir. Firetex oranının %50'ye çıkarılması durumunda LOI değeri %29'a çıkmış ve standartları fazlasıyla karşılamıştır. Firetex oranı %75'e çıkarıldığında LOI değeri %45,5 gibi oldukça yüksek bir seviyeye ulaşmıştır. %100 Firetex içeren örneklerde cihazın limitleri içerisinde sonuç alınamamıştır. Bu sonuçlara göre %50 Firetex içeren çözeltinin yangına dayanıklı kağıt üretmek için optimum oran olduğu söylenebilir. Bu oran yapılacak daha hassas bir optimizasyon çalışması ile %30 ile %40 arasındaki bir dozaja çekilebilir.

Şekil 16 ve Şekil 17'de sırasıyla gerilme indisi ve yırtılma indisine ait sonuçlar yer almaktadır. Grafikler incelendiğinde gerilme indisi için en yüksek

sonuç %25'lik konsantrasyonda elde edilirken konsantrasyonun daha da artırılması ile gerilme direncinin düştüğü görülmektedir. Kontrole göre kıyaslandığında optimum sonucun %50 Firetex içeren çözelti ile işlem gören kağıtlarda elde edildiği tespit edilmiştir. %50'nin üzerindeki oranlarda kağıtlar esnekliklerini kaybetmiş ve yüksek orandaki minerallerden dolayı kırılğan bir yapıya dönüşmüştür. Bu durumda sağlamlık özelliklerinde önemli kayıplara neden olmuştur



Şekil 16. Test kağıtlarının gerilme ve T.E.A. indeksleri  
Figure 16. Tensile and T.E.A. indexes of the test papers



Şekil 17. Test kağıtlarının yırtılma indisleri  
Figure 17. Tear indexes of the test papers

Test kağıtlarının yırtılma direncinin de artırılan yangın geciktirici oranıyla azalış gösterdiği Şekil 17'de görülmektedir.

Çalışmada optik özelliklerin etkileri de incelenmiş ve Tablo 3'te sonuçlar verilmiştir. Firetex'in düşük oranlarda kullanılmasının parlaklığı arttırdığı, sarılık değerini ise bir miktar arttırdığı belirlenmiştir. Firetex'in %75 ve %100 oranında kullanılması ile parlaklık değeri azalırken, sarılık değeri artış göstermiştir.



Tablo 3. Optik analiz sonuçları  
Table 3 Optical analysis results

		M0	M1	M2	M3	M4
ISO Parlaklığı	Ortalama (%)	49,52	51,40	50,15	47,59	42,62
	Std. Sap.	0,46	0,53	0,23	0,80	3,70
CIE L*a*b* renk	L* (ort.)	81,43	82,80	82,59	81,11	78,74
	Std. Sap.	0,24	0,17	0,17	0,29	2,60
	a* (ort.)	0,38	0,40	-0,07	-0,11	0,49
	Std. Sap.	0,05	0,04	0,09	0,09	0,72
	b* (ort.)	11,06	11,96	12,89	13,13	14,43
	Std. Sap.	0,33	0,25	0,16	0,18	0,90
Sarılık değeri ΔYI E313	Ortalama (%)	-	17,76	18,82	20,47	21,55
	Std. Sap.	-	0,59	0,45	0,20	0,82

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Araştırmamızda mekanik hamur bazlı atık gazete kağıtlarından Firetex (taş suyu) kullanılarak üretilen geri dönüştürülmüş kağıtların termal, fiziksel, morfolojik, ve optik özellikleri belirlenmiştir. Çalışma kapsamında Firetex içermeyen kontrol kağıtları, %25, %50, %75 ve %100 Firetex kullanılarak üretilen kağıtlar ile karşılaştırılmıştır.

Firetex uygulaması ile kağıtların ağırlıkları ve gramajları artış göstermiştir. Bu sonuçlar, Firetex'in kağıt üzerinde başarılı şekilde tutundurulduğunu göstermektedir.

Bir diğer önemli bulgu Firetex'in kimyasal bileşiminden dolayı havadaki nemi absorblama özelliğidir. Çalışma kapsamında %50 Firetex içeren örnekler açık havada bekletildiklerinde kurutma sonrası ölçülen ağırlığa göre 0,30 g daha fazla nem absorblamışlardır. %100 Firetex'te bu oran 0,44 g'a çıkmıştır.

Firetex uygulanan kağıtlar ve kontrol örneklerinin FTIR-ATR ile karakterizasyonu yapılmış ve özellikle 3342 cm<sup>-1</sup> bandında Firetex oranıyla pik yüksekliğinin arttığı belirlenmiştir. Bu artış nem içeriğinden ve N-H geriliminden kaynaklanmaktadır. Yine özellikle 1633 cm<sup>-1</sup> dalga sayısındaki pik yoğunluğunun Firetex uygulaması ile önemli ölçü-

de artış gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. Bu pikin N-H, C=N ve/veya -P=O- bağlarından yani yangın geciktirici olarak kullanılan Firetex'ten kaynaklandığı belirlenmiştir. Ayrıca 1056 cm<sup>-1</sup> bandında da özellikle çok yoğun kimyasal içeren örneklerde pik oluşumu gözlenmiştir. Bu pikte P-O-C varlığına işaret etmektedir.

Çalışma kapsamında test kağıtları SEM ile de karakterize edilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu çalışmasına göre M1 ve M2 kodlu yani Firetex'in %50 ve %75 olarak kullanıldığı örneklerde çözeltinin dışarı kuma ya da lifler üzerinde birikme yapmadan kağıtlara tutundurulduğu tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra %75 ve %100 Firetex içeren örneklerde özellikle kurutma sonrası yapılan SEM ölçümlerinde lifler üzerinde yoğun kristalleşme ve birikme olduğu tespit edilmiştir.

Örneklerin SEM üzerine eklenmiş EDS detektörü ile element analizi de yapılmış olup Firetex'in önemli miktarda kalsiyum klorür içerdiği ayrıca fosfor içerdiği de tespit edilmiştir. Nem tutma özelliğinin kalsiyum klorürden kaynaklandığı sonucuna ulaşılmıştır.

İkinci pik hemiselüloz, selüloz ve ligninin bozunma piki olup bozunma sıcaklığı kontrole göre 379,69 °C'den artırılan Firetex oranıyla 255,26 °C'ye kadar düşmüştür. Bozunmanın hızlanması aslında yangın geciktirici uygulanan örneklerde beklenen bir durum olup Firetex'ten kaynaklı yapıların karbon bağlarının, karbon-karbon bağlarından daha kararsız olması ve düşük sıcaklıklarda bozunmasından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte Firetex ile pik yüksekliği ve ΔY'nin azaldığı da tespit edilmiştir. Bunun anlamı bozunan kütlenin karbonlaşarak kömürleşmesi ve daha az kütle kaybının olmasıdır.

Diğer yanma ile ilişkili test, limitli oksijen indeksidir (LOI). Tez çalışmasında LOI değeri kontrol örneğinde %17 olup %25 Firetex ile bu değer %22'ye, %50 Firetex ile %29 ve %75 Firetex ile %45,5'a çıkmıştır. Yangına dayanıklı malzemelerde LOI değerinin %26 olması beklenmektedir. Bu sonuçlara göre %50 Firetex içeren M2 kodlu örnek %29'luk LOI değeriyle ihtiyaçları fazlasıyla karşılamaktadır.

Çalışma kapsamında Firetex'in sağlamlık özellikleri üzerine etkisi de incelenmiştir. Kopma testi sonuçlarına göre %25'lik Firetex içeren kağıtların sağlamlık özellikleri kontrole göre artmış ve %50 Firetex oranında kontrole yakın değerlerde kalmıştır. Buna karşın %75 ve %100 Firetex içeren örneklerin sağlamlık özelliklerinde ciddi kayıplar yaşanmıştır. Yırtılma testinin sonuçlarına göre Fi-

retex uygulaması ile yırtılma direnci doğrusal olarak azalmıştır.

Çalışmada optik özelliklerin etkileri de incelenmiş ve Firetex'in düşük oranlarda kullanılmasının parlaklığı arttırdığı, sarılık değerini ise bir miktar arttırdığı belirlenmiştir. Firetex'in %75 ve %100 oranında kullanılması ile parlaklık değeri azalırken, sarılık değeri artmıştır.

Elde edilen sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde en uygun Firetex oranı %50 ile M2 kodlu örnekler olarak tespit edilmiştir. Bu sonuç kağıdın taşınması gereken minimum sağlamlık ve LOI değerleri dikkate alınarak alınmıştır.

### Açıklama

Bu çalışma, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi'nin 50. yılına özel etkinlikleri kapsamında, 6 - 9 Aralık 2021 tarihleri arasında düzenlenen IV. Ulusal Karadeniz Ormancılık Kongresi'nde sözlü bildiri olarak sunulmuştur. Ancak, tam metin halinde hiçbir yerde yayımlanmamıştır.

### Kaynaklar

Anonim, 2004. Balıkesir Üniversitesi Temel Bilimler Uygulama ve Araştırma Merkezi, 2004, Test Raporu No.4

ASTM D2863-17a, 2017. Measuring Oxygen Index Testing on Materials, American Society of Testing Materials International (astm.org), Philadelphia, PA, USA.

ASTM E313, 2005. Standard Practice For Calculating Yellowness and Whiteness Indices from Instrumentally Measured Color Coordinates, American Society of Testing Materials International (astm.org), Philadelphia, PA, USA.

Basak . S., Samanta K.K., Chattopadhyay S.K., Narkar R., 2015. Thermally stable cellulosic paper made using banana pseudostem sap, a wasted by-product. *Cellulose*, 22:2767–2776, DOI 10.1007/s10570-015-0662-7

Bocchini, S., Camino, G., 2010. Halogen-Containing Flame Retardants, Chapter 4, Fire Retardancy of Polymeric Materials, 2<sup>nd</sup> Ed. Wilkie, C. A ve Morgan, Alexander, A.B., 75-107.

Cai, L., Zhuang, B., Hang, D., Wang, W., Niu, M., Xie, Y., Chen, T., Wang, X., 2016. Ultra-Low density fibreboard with improved fire retardance and thermal stability using a novel fire-resistant adhesive. *BioResources* 11(2), 5215-5229

CIE 15, 2004. Technical Report: Colorimetry, 3<sup>rd</sup> Edition, International Commission on Illumination.

Gao, N., Li, A., Quan, C., Du, L., Duan, Y. 2013. Tg–Ftir and Py–Gc/Ms analysis on pyrolysis and combustion of pine sawdust. *J.Anal. Appl. Pyrolysis* , 100, 26–32.

ISO 2470-1, 2016. Paper, Board and Pulps-Measurement of Diffuse Blue Reflectance Factor-Part 1: Indoor Daylight Conditions (ISO Brightness). International Organization for Standardization (iso.org), Geneva, Switzerland.

ISO 536, 1995. Paper and Board-Determination of Grammage. International Organization for Standardization (iso.org), Geneva, Switzerland.

Karabudak, E., Kas, R., Ogieglo, W., Rafieian, D., Schlautmann, S., Lammertink, R. G., Mul, G., 2012. Disposable attenuated total reflection-infrared crystals from silicon wafer: a versatile approach to surface infrared spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 85(1), pp: 33-38.

Kesik, H.İ.; Aydoğan, H.; Çağatay, K.; Özkan, O.E.; Maraz, E. (2015): Fire Properties of Scots Pine Impregnated with Firetex. ICOEST International Conference on Environmental Science and Technology, Sarajevo, BH

Kozłowski, R., Helwig, M., Przepiera, A., 1995. Lightweight, environmentally friendly fire retardant composite boards for panelling and construction. *Inorganic Bonded Wood and Fiber Composite Materials*, 4 (1), 6-11.

Kylosov, A.A., 2007. Wood Plastic Composites, John Wiley&Sons, Inc.,NJ, USA, 698

Mouritz, A.P., Gibson, A.G., 2006. Fire Properties of Polymer Composite Materials, Springer, Holland, p385.

Omerogulları Basyığıt, Z., Kut, D., 2018. Formaldehyde-free and halogen-free flame retardant finishing on cotton fabric. *Tekstil ve Konfeksiyon* 28(4) 287-293

Özcan, C., Kurt, Ş., Esen, R., Korkmaz, M., 2016, The determined combustion properties of fir wood impregnated with fire-retardants. *The Online Journal of Science and Technology*, 6(3), p77-82.

Özdemir, F., Tutus, A., 2013. Effects of fire retardants on the combustion behavior of high-density fiberboard. *Bioresources*, 8 (2): 1665-1674.

Rakotomalala, M., Wagner, S., Döring, M., 2010. Recent developments in halogen free flame retardants for epoxy resins for electrical and electronic applications. *Materials* 2010, 3, 4300-4327. <https://doi.org/10.3390/ma3084300>

Schindler W.D., Hauser P.J., 2004. Chemical Finishing of Textiles. Woodhead Publishing, pp. 54-62

Sebio-Punal, T., Naya, S., Lopez Beceiro, J., Tarrío-Savedra, J., Artiaga, R., 2012, Thermogravimetric analysis of wood, holocellulose, and lignin from five wood species. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 109(3):1-5. DOI:10.1007/s10973-011-2133-1

TAPPI T402 OM-93, 1993. Standard Conditioning and Testing Atmospheres for Paper, Board, Pulp Handsheets, And Related Products. TAPPI Press, Atlanta

TAPPI T404 OM-87, 1987 Tensile Breaking Strength

- 
- and Elongation of Paper and Paperboard (Using Pendulum-. Type Tester), TAPPI Press, Atlanta
- TAPPI T411 OM-21, 2021. Thickness (Caliper of Paper, Paperboard, and Combined Board, TAPPI Press, Atlanta
- TAPPI T412 OM-16, 2016. Moisture in Pulp, Paper and Paperboard, TAPPI Press, Atlanta
- TAPPI T414 OM-88, 1988 Internal Tearing Resistance of Paper(Elmendorf-Type Method), TAPPI Press, Atlanta
- TAPPI T527 om-13, 2013. Color of Paper and Paperboard (d/0°, C/2), TAPPI Press, Atlanta.
- Tomak, E.D., Donmez Cavdar, A., 2013. Limited oxygen index levels of impregnated Scots pine wood. *Thermochimica acta*, 573: 181-185.Trabzon.
- Wongsiriamnuay, T., Tippayawong, N. 2010. Non-IsothermalPyrolysis Characteristics of giant sensitive plants using thermogravimetric analysis. *Bioresour. Technol.*, 101 (14), 5638–5644.
- Xing, W., Jie, G., Song, L., Hu, S., Lv, X., Wang, X., Hu, Y., 2011, Flame retardancy and thermal degradation of cotton textiles based on UV-curable flame retardant coatings. *Thermochimica Acta*, 513, Issues 1–2, Pages 75-82, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.11.014>.
- Zagożdżon, I., Paulina P., Janusz D. 2021. novel cast polyurethanes obtained by using reactive phosphorus-containing polyol: synthesis, thermal analysis and combustion behaviors *Materials*, 14(11):2699. <https://doi.org/10.3390/ma14112699>