T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM
ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ASETİLLENDİRİLMİŞ SARIÇAM (*Pinus sylvestris L.*) ODUN UNU İLE YENİ ODUN PLASTİK KOMPOZİTLERİNİN ÜRETİMİ

EMRE BİRİNCİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KAHRAMANMARAŞ, 2011

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ASETİLLENDİRİLMİŞ SARIÇAM (*Pinus sylvestris L.*) ODUN UNU İLE YENİ ODUN PLASTİK KOMPOZİTLERİNİN ÜRETİMİ

Bu tez,
Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS
derecesi için hazırlanmıştır.

KAHRAMANMARAŞ 2011

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Emre BİRİNCİ tarafından hazırlanan "Asetillendirilmiş Sarıçam (*Pinus sylvestris L.*) Odun Unu İle Yeni Odun Plastik Kompozitlerinin Üretimi" adlı bu tez, jürimiz tarafından 22/08/2011 tarihinde oy birliği ile Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Nihat Sami ÇETİN (DANIŞMAN) ……..
Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Doç. Dr. Fatih MENGELOĞLU (ÜYE) ……..
Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Ali ŞAMİL (ÜYE) ……..
Kimya Anabilim Dalı, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. M. Hakkı ALMA
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Emre BİRİNCİ

Bu çalışma Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.

Proje No: BAP 2010 - 7 - 5YLS

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ASETİLLENDİRİLMİŞ SARIÇAM (*Pinus sylvestris L.*) ODUN UNU İLE YENİ ODUN PLASTİK KOMPOZİTLERİNİN ÜRETİMİ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

Emre BİRİNCİ

ÖZ

Bu çalışmada sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) odun ununun iki farklı kimyasal ile (asetik anhidrit ve vinil asetat) asetillendirilmesi ve çeşitli katalizlerin asetillendirme üzerine etkisi çalışılmıştır.

Asetik anhidrit ve vinil asetat ile modifiye edilen odun unlarının asetillendirme seviyeleri, yüzde ağırlık kazancı (WPG) hesaplamaları ve FTIR analizleri ile tespit edilmiştir.

Asetillendirilen odun unları ile belirli oranlarda termoplastik polimer matris karıştırılarak enjeksiyon kalıplama metodu ile odun-plastik kompozitleri üretilmiştir.

Üretilen odun-plastik kompozitlerinin fiziksel ve mekanik testleri ASTM standartlarına göre yapılmış ve sonuçları karşılaştırılmıştır. Çekme direnci testi sonucunda üretilen odun-plastik kompozitlerinin kopma yüzeylerine taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları çekilmiştir. Ayrıca odun plastik kompozitlerinin TGA (Termogravimetrik Analiz) ve DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) analizleri gerçekleştirilmiş ve karşılaştırmaları yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Odun modifikasyonu, Asetillendirme, Asetik anhidrit, Vinil asetat, Odun plastik kompozitleri, Yüksek yoğunluklu polietilen, FTIR (Fourier Transform Infrared), SEM, TGA ve DSC.

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Ağustos / 2011

Danışman: Doç. Dr. Nihat S. ÇETİN

Sayfa sayısı: 96

PRODUCTION OF NEW WOOD-PLASTIC COMPOSITES FROM ACETYLATED SCOTS PINE (*Pinus sylvestris L.*) WOOD FLOUR

(M.Sc. THESIS)

Emre BİRİNCİ

ABSTRACT

In this study, acetylation of scots pine (*Pinus sylvestris* L.) was studied with two different chemicals (acetic anhydride and vinyl acetate) and the effect of various catalysts on acetylation.

The extend of the acetylation of wood flour modified with vinyl acetate or acetic anhydride was determined with measuring weigh percent gain (WPG) values and FTIR analysis.

Wood plastic composites were produced by injection molding with using extruded acetylated wood flour and polyethylene mixture.

The physical and mechanical properties of wood plastic composites were determined according to ASTM standards and the results were compared with control wood plastic composites. Fracture surface of wood plastic composites were analyzed with SEM (scanning electron microscope). TGA and DSC analysis of wood plastic composites were also done and the results were compared.

Key Words: Wood modification, Acetylation, Acetic anhydride, Vinyl acetate, Wood plastic composites, High density polyethylene, FTIR (Fourier Transform Infrared), SEM, TGA and DSC.

Kahramanmaraş Sütçü İmam University
Institute for Institute of Natural and Applied Sciences
Department of Forest Industrial Engeneering Agust / 2011

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Nihat S. ÇETİN

Page number: 96

ASETİLLENDİRİLMİŞ SARIÇAM (*Pinus sylvestris L.*) ODUN UNU İLE YENİ ODUN PLASTİK KOMPOZİTLERİNİN ÜRETİMİ

ÖZET

Bu çalışmada sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) odun ununun, vinil asetat veya asetik anhidrit ile farklı katalizler eşliğinde **(**K_2CO_3 (potasyum karbonat), Na_2CO_3 (sodyum karbonat) ve CH_3COOK (potasyum asetat)**)** asetillendirilmesi çalışılmıştır. Farklı kataliz konsantrasyonlarının ve reaksiyon sürelerinin asetillendirme üzerine etkileri araştırılmıştır. Asetillendirilmiş odun unları, FTIR (Fourier Transform Infrared) analizleri ile karakterize edilmiştir.

İdeal reaksiyon koşullarının tespiti için, vinil asetat veya asetik anhidrit ile bir dizi asetillendirme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonlarda elde edilen sonuçlar ışığında büyük çapta asetillendirme reaksiyonları gerçekleştirilmiş ve modifiye edilen örnekler FTIR ile karakterize edilmiştir.

Kontrol odun unu ve asetik anhidrit veya vinil asetat ile asetillendirilmiş odun unu YYPE (yüksek yoğunluklu polietilen) ile tek vidalı ekstruder ile %20 ve %30 odun unu katılım oranları ile karıştırılmıştır. Daha sonra enjeksiyon kalıplama metodu ile bu farklı karışımlardan OPK (odun plastik kompozitleri) üretilmiştir.

Üretilen kompozitlerin fiziksel ve mekanik testleri gerçekleştirilip kontrol örnekleri ile karşılaştırmaları yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Odun modifikasyonu, Asetik anhidrit, Vinil asetat, Odun plastik kompozitleri, Yüksek yoğunluklu polietilen, FTIR (Fourier Transform Infrared), SEM, TGA ve DSC.

PRODUCTION OF NEW WOOD-PLASTIC COMPOSITES FROM ACETYLATED SCOTS PINE (*Pinus sylvestris L.*) WOOD FLOUR

SUMMARY

In this study acetylation of Scots pine wood flour with vinyl acetate or acetic anhydride were studied with various catalysts such as K_2CO_3 (potassium carbonate), Na_2CO_3 (sodium carbonate) and CH_3COOK (potassium acetate). The effect of different catalyst concentrations and reaction time on acetylation were studied. The extend of the acetylation level was characterized with FTIR spectroscopy.

In order to obtain optimum reaction conditions, a series acetylation reactions were performed. Under the light of these reaction results, big batch wood flour acetylation reactions were carried out with vinyl acetate or acetic anhydride. All modified samples were characterized by FTIR.

%20 or %30 control wood flour and modified wood flour with acetic anhydride or vinyl acetate were mixed with HDPE (high density polyethylene) by single screw extruder. Wood plastic composites were produced with these various mixtures by injection molding technique.

Physical and mechanical properties of wood plastic composites were analyzed and compared to the control wood plastic composites.

Key Words: Wood modification, Acetylation, Acetic anhydride, Vinyl acetate, Wood plastic composites, High density polyethylene, FTIR (Fourier Transform Infrared), SEM, TGA and DSC.

TEŞEKKÜR

"Asetillendirilmiş Sarıçam (*Pinus sylvestris L.*) Odun Unu İle Yeni Odun Plastik Kompozitlerinin Üretimi" adlı bu tez çalışmasında lisans öğrenimimden bugüne kadar engin bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen ve bu çalışmanın hazırlanmasında üstün katkıları olan danışmanım sayın Doç. Dr. Nihat S. ÇETİN'e sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince benden ilgisini ve güler yüzünü eksik etmeyen sayın Doç. Dr. Nilgül ÇETİN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Odun plastik kompozitlerinin üretilmesinde gerekli laboratuvar imkânlarını sağlayan sayın Doç. Dr. Fatih MENGELOĞLU'na ve kompozitlerin üretiminde bana yardımcı olan doktora öğrencisi sayın Kadir KARAKUŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim sırasında enstrümantal analiz dersi aldığım ve TGA ve DSC analizleri için laboratuvar imkanlarını sağlayan Kimya Bölümü Başkanı sayın Prof. Dr. Mehmet TÜMER'e teşekkür ederim.

Yüksek lisans tezimin yazım aşamasında bana yardımcı olan Arş. Gör. Eyyüp KARAOĞUL'a teşekkür ederim.

Lisans ve yüksek lisans eğimimim sırasında birlikte olduğum arkadaşlarım Arş. Gör. Çağlar AKÇAY'a, Arş. Gör. Nâsır NARLIOĞLU'na ve Nimet AMAÇ'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca aldığım bütün kararlarda bana olan güvenlerini ve inançlarını her koşulda esirgemeyen çok sevdiğim aileme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZ I

ABSTRACT II

ÖZET III

SUMMARY IV

TEŞEKKÜR V

İÇİNDEKİLER VI

ÇİZELGELGELER DİZİNİ XIII

DENKLEMLER DİZİNİ XIV

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ XV

1. GİRİŞ 1

1.1. Odunun Genel Yapısı 3

1.1.1. Polisakkaritler 3

1.1.2. Fenolik Maddeler 3

1.1.3. Terpenler ve Terpenoik Bileşikler 3

1.1.4. Diğer Bileşikler 3

1.2. Odunun Kimyasal Yapısı 4

1.2.1. Selüloz 4

1.2.2. Hemiselüloz 6

1.2.3. Lignin 9

1.2.4. Ekstraktif Maddeler 11

1.3. Sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) 14

1.4. Odun Modifikasyon Metotları 15

1.4.1. Yüzey Modifikasyonu 18

1.4.2. Emdirme Modifikasyonu 18

1.4.3. Termal Modifikasyon....18
1.4.4. Kimyasal Modifikasyon....19
1.4.4.1. Esterler....19
1.4.4.1.1. Asetik Anhidrit Modifikasyonu....20
1.4.4.1.2. Vinil Asetat Modifikasyonu....23
1.4.4.2. Asetallar....25
1.4.4.3. Eterler....25
1.5. Odun Plastik Kompozitleri....27
1.6. Odun Plastik Kompozitlerinde Modifikasyon İşleminin Amacı....28
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR....29
3. MATERYAL VE METOT....34
3.1. Materyal....34
3.2. Metot....34
3.2.1. Öğütme ve Eleme....34
3.2.2. Sokslet Ekstraksiyonu....35
3.2.3. Asetik Anhidrit ve Vinil Asetat Modifikasyonu....36
3.2.4. FTIR Analizi....37
3.2.5. Kimyasal Analizler....38
3.2.6. Odun – Plastik Kompozitlerinin Üretimi....42
3.2.7. Mekanik Testler....44
3.2.8. Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi....47
3.2.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Fotoğrafları....48
4. BULGULAR....49
4.1. Kimyasal Analizler....49
4.2. Kimyasal Modifikasyonlar....49
4.2.1. Reaksiyon Koşullarının Belirlenmesi....50

4.2.1.1. Reaksiyon Ortamı Kimyasalının Belirlenmesi.....50

4.2.1.1.1. DMF'nin Modifikasyon Üzerindeki Etkinliği.....51

4.2.1.2. Asetik Anhidrit Modifikasyonu.....52

4.2.1.2.1. Asetik Anhidrit Miktarının Belirlenmesi.....52

4.2.1.2.2. Katalizör Cinsinin Belirlenmesi.....54

4.2.1.2.3. Reaksiyon Sürelerinin Belirlenmesi.....56

4.2.1.3. Vinil Asetat Modifikasyonu.....58

4.2.1.3.1. Vinil Asetat Miktarının Belirlenmesi.....58

4.2.1.3.2. Katalizör Cinsinin Belirlenmesi.....60

4.2.1.3.3. Reaksiyon Sürelerinin Belirlenmesi.....62

4.2.2. Odun Plastik Kompozitleri Üretimi için Yapılan Büyük Çapta Modifikasyonlar 63

4.3. Odun Plastik Kompozitleri Üretimi.....64

4.4. Üretilen Odun Plastik Kompozitlerinin Fiziksel ve Mekanik Testlerinin Belirlenmesi.....68

4.4.1. Çekme, Eğilme ve Şok Dirençlerinin Belirlenmesi.....68

4.4.2. TGA Analizi.....70

4.4.3. DSC Analizi.....77

4.4.4. Kopma Yüzeyi Fotoğrafları.....80

4.4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Fotoğrafları.....81

5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....83

KAYNAKLAR.....84

ÖZGEÇMİŞ.....94

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1:Odunun yapısına giren bileşikler.....4

Şekil 1.2: Selülozun açık yapısı. 5

Şekil 1.3: Hücre çeperinin genel yapısı.....6

Şekil 1.4: Hemiselülozların önemli yapı taşları. 7

Şekil 1.5: Ligninin kimyasal yapısı.....10

Şekil 1.6: Ligninin yapı taşları.....11

Şekil 1.7: Bazı monoterpenlerin formülleri 13

Şekil 1.8: Fenolik glikozitlerin formülleri 13

Şekil 1.9: Abietik, pimarik, sandarakopimarik ve levopimarik asit formülleri 14

Şekil 1.10: Sarıçam (*Pinus sylvestris* L.).....15

Şekil 1.11: Hücre Çeperi boyutunda farklı odun modifikasyon tipleri 16

Şekil 1.12: Odun – anhidrit reaksiyon mekanizması.....19

Şekil 1.13: İzosiyanatlar ile odun arasındaki reaksiyon mekanizması.....20

Şekil 1.14: Odun ile asetik anhidrit arasındaki reaksiyon mekanizması.....21

Şekil 1.15: Odun ile vinil asetat arasındaki reaksiyon mekanizması 25

Şekil 1.16: Formaldehit ile odun arasındaki çapraz bağlanma 25

Şekil 1.17: Odun ile alkil klorür arasındaki reaksiyon mekanizması.....26

Şekil 1.18: Epoksitler ile odun arasındaki reaksiyon mekanizması.....26

Şekil 2.1: Bazı vinil esterler ile sahil çamı (*Pinus pinaster soland*) arasındaki reaksiyon sonucu elde edilen WPG değerleri 31

Şekil 3.1: Willey değirmeni 35

Şekil 3.2: Sokslet ekstraksiyonu 35

Şekil 3.3: Vinil asetat modifikasyonu 36

Şekil 3.4: Schimadzu FTIR - 8400S spektrofotometre 37

Şekil 3.5: Holoselüloz tayini esnasında su banyosunun görüntüsü.....39

Şekil 3.6: Alfa selüloz tayini.....40

Şekil 3.7: Örneklerin desikatörde bekletilmesi.....41

Şekil 3.8: OPK üretimi iş akışı.....42

Şekil 3.9: Odun unu ve plastik karışımının sağlandığı ekstruder.....43

Şekil 3.10: Ekstruderden çıkan parçaların kırıldığı kırıcı.....43

Şekil 3.11: OPK'ların üretildiği enjeksiyon kalıplama makinesi.....44

Şekil 3.12: Zwick/Roell Z010 Universal test makinesi.....45

Şekil 3.13: Polytest RayRan çentik açma makinesi.....46

Şekil 3.14: Zwick/Roell HIT 5.5P test makinesi.....46

Şekil 3.15: Perkin Elmer DSC-4000 cihazı.....47

Şekil 3.16: Perkin Elmer STA-6000 cihazı.....47

Şekil 3.17: Taramalı Elektron Mikroskobu.....48

Şekil 4.1: Asetik anhidrit miktarının modifikasyon üzerine etkisi.....52

Şekil 4.2: Değişik asetik anhidrit miktarının kimyasal modifikasyonu üzerine etkisini araştırmak amacıyla yapılan reaksiyonların 2000–400 cm^{-1} FTIR spektralarının karşılaştırmaları.....53

Şekil 4.3: Potasyum karbonat (K_2CO_3) katalizörünün asetik anhidrit modifikasyonu üzerine etkisi.....54

Şekil 4.4: Sodyum karbonat (Na_2CO_3) katalizörünün asetik anhidrit modifikasyonu üzerine etkisi.....55

Şekil 4.5: Potasyum asetat (CH_3COOK) katalizörünün asetik anhidrit modifikasyonu üzerine etkisi.....55

Şekil 4.6: Potasyum karbonat (K_2CO_3) katalizi kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda sürenin asetik anhidrit modifikasyonuna etkisi.....56

Şekil 4.7: Potasyum asetat (CH_3COOK) katalizi kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda sürenin asetik anhidrit modifikasyonuna etkisi.....57

Şekil 4.8: Vinil asetat miktarının modifikasyon üzerine etkisi.....58

Şekil 4.9: Değişik vinil asetat miktarının kimyasal modifikasyonu üzerine etkisini araştırmak amacıyla yapılan reaksiyonların 2000–400 cm^{-1} FTIR spektralarının karşılaştırmaları.....59

Şekil 4.10: Potasyum karbonat (K_2CO_3) katalizörünün vinil asetat modifikasyonu üzerine etkisi 60

Şekil 4.11: Sodyum karbonat (Na_2CO_3) katalizörünün vinil asetat modifikasyonu üzerine etkisi 61

Şekil 4.12: Potasyum asetat (CH_3COOK) katalizörünün vinil asetat modifikasyonu üzerine etkisi 61

Şekil 4.13: Potasyum karbonat (K_2CO_3) katalizi kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda sürenin vinil asetat modifikasyonuna etkisi 62

Şekil 4.14: Potasyum asetat (CH_3COOK) katalizi kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda sürenin vinil asetat modifikasyonuna etkisi 63

Şekil 4.15: AA ve VA kimyasalları kullanılarak gerçekleştirilen büyük çapta modifikasyon sonucu ağırlık kazançları 64

Şekil 4.16: Enjeksiyon kalıplama makinesinde üretilen OPK'leri.....65

Şekil 4.17: K20 gurubu OPK'nin TG-DTG termogramı.....71

Şekil 4.18: K30 gurubu OPK'nin TG-DTG termogramı.....72

Şekil 4.19: AA20 gurubu OPK'nin TG-DTG termogramı.....73

Şekil 4.20: AA30 gurubu OPK'nin TG-DTG termogramı.....74

Şekil 4.21: VA20 gurubu OPK'nin TG-DTG termogramı.....75

Şekil 4.22: VA30 gurubu OPK'nin TG-DTG termogramı.....76

Şekil 4.23: K20 gurubu OPK'nin DSC analizi 77

Şekil 4.24: K30 gurubu OPK'nin DSC analizi 77

Şekil 4.25: AA20 gurubu OPK'nin DSC analizi 78

Şekil 4.26: AA30 gurubu OPK'nin DSC analizi 78

Şekil 4.27: VA20 gurubu OPK'nin DSC analizi 79

Şekil 4.28: VA30 gurubu OPK'nin DSC analizi 79

Şekil 4.29: %20 odun unu ile %80 YYPE karışımından elde edilen OPK'lerin kopma yüzeyi fotoğrafları 80

Şekil 4.30: %30 odun unu ile %70 YYPE karışımından elde edilen OPK'lerin kopma yüzeyi fotoğrafları 81

Şekil 4.31: Üretilen OPK'lerinin taramalı elektron mikroskobunda (SEM) çekilen fotoğrafları 82

ÇİZELGELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1: İğne yapraklı ve yapraklı ağaç odunlarındaki bazı hemiselülozların bulunma yüzdeleri 8

Çizelge 1.2: Odun modifikasyon metotlarının sınıflandırılması.....16

Çizelge 4.1: Sarıçam odunu üzerinde yapılan kimyasal analiz sonuçları.....49

Çizelge 4.2: Reaksiyon ortamı kimyasalı olarak asetik asidin kullanıldığı reaksiyon koşulları ve sonuçları.....50

Çizelge 4.3: Piridin kataliz eşliğinde gerçekleştirilmiş asetillendirme işlemi sonucunda elde edilen yüzde ağırlık kazancı (%WPG) değerleri 50

Çizelge 4.4: Reaksiyon ortamı kimyasalı olarak di-metil-formamidin kullanıldığı reaksiyon koşulları ve sonuçları.....51

Çizelge 4.5: DMF'nin modifikasyon üzerine etkinliği.....51

Çizelge 4.6: AA ve VA modifikasyonlarında optimum koşuların belirlendiği reaksiyonlar.....64

Çizelge 4.7: Üretilen kompozitler ve karışım oranları 65

Çizelge 4.8: Üretilen kompozitlerin çekme, eğilme ve şok dirençleri test sonuçları.....68

Çizelge 4.9: Üretilen OPK'lerinin DSC analizi sonucu erime sıcaklığı değerleri.....80

DENKLEMLER DİZİNİ

Denklem 3.1: Ağırlık kazancı hesaplama formülü.....37

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AA : Asetik Anhidrit

CH_3COOK : Potasyum Asetat

DSC : Diferansiyel Taramalı Kalorimetre

FTIR : (Fourier Transform Infrared) Fourier Dönüşümlü Kızılötesi

KBr : Potasyum Bromür

K_2CO_3 : Potasyum Karbonat

Na_2CO_3 : Sodyum Karbonat

$NaClO_2$: Sodyum Klorit

NaOH : Sodyum Hidroksit

OPK : Odun Plastik Kompozitleri

SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu

TGA : Termogravimetrik Analiz

UV : Ultraviyole

WPG : Yüzde Ağırlık Kazancı

VA : Vinil Asetat

YYPE : Yüksek Yoğunluklu Polietilen

1. GİRİŞ

Ağaç malzemenin insanlar tarafından kullanılması tarihin ilk çağlarına kadar dayanmaktadır. O zamandan günümüze kadar gelen süre içerisinde insanoğlu ağaç malzeme ile kültürlerin farklılıklarına göre çok çeşitli ürünler elde etmeyi başarmıştır. Günümüzde bilimin ve teknolojinin gelişmesiyle birlikte ürün yelpazesi oldukça geniş bir sektör haline gelmiştir. Son yıllarda ağaç malzeme yapı malzemesi, kereste, mobilya, levha ürünleri, lif ve kâğıt sektörü gibi oldukça büyük sanayilerde hammadde olarak görev almaktadır.

Ağaç malzeme organik bir materyal olduğu için doğada kimyasal, fiziksel ve biyolojik bozunmaya uğramaktadır. Ağaç malzemenin su alıp vermesi (çalışması) fiziksel bozunmaya, UV ışınlarının etkisi ile odun içerisindeki ligninin fotodegredasyonu kimyasal bozunmaya, böcek ve mantarların odununun yapısını bozmak için yapmış olduğu girişimler ise biyolojik bozunmaya verilebilecek örneklerdir (Hill, 2006).

Ağaç malzemenin bozunumu, kullanım ömrü açısından istenmeyen, ancak çevre dostu malzeme olması açısından ise tercih edilen bir malzemedir. Organik bir materyal olduğu için doğaya dönüşümü olan bir materyaldir. Fotosentez ile bünyesine karbon absorbe eden ağaç malzemenin kullanılması dünyamızda hızla artan karbon emisyonunun meydana getirdiği küresel ısınmaya karşı alınabilecek önlemlerden biridir.

Son yıllarda giderek artan çevre koruma tedbirleri, insanlara geri dönüşüm alışkanlığı kazandırma gibi hassasiyetleri de beraberinde getirmektedir. Buna verilebilecek örneklerden birisi, süper marketlerin çevreyi koruma kampanyaları kapsamında doğada kendiliğinden parçalanabilen, çevre dostu plastik poşet kullanımıdır. Atık kâğıtların geri dönüşümü, plastik kökenli atıkların üretimlerde tekrar hammadde olarak kullanılması, atık camların toplatılarak eritilip sonra tekrar işlenerek yeni ürün elde edilmesi gibi bunlara benzer birçok "çevre dostu" olmak için yapılan uygulamalar mevcuttur.

Çevre özellikle sanayi devriminin ardında hızla kirlenmeye başlamıştır. Eski çağlarda teknolojinin az olması hasebiyle, üretimlerde hammadde olarak genellikle organik materyaller kullanılırdı. Bu kullanım çevre dostu olup geri bozunumu gerçekleştirmekte ve doğayı kirletmemektedir. Dikkatsiz ve bilinçsizce kullanılan organik materyaller gün geçtikçe azalmaya hatta tükenmeye başlamış ve bununla birlikte maliyetleri de yükselmeye

başlamıştır. Yükselen maliyetler elde edilen ürünlere yansımış ve insanların ihtiyaçları karşılanamaz hale gelmiştir.

İnsanlar aldıkları ürünleri maksimum ömürde kullanabilmek isterler. Bu yüzden ağaç malzeme çelik, polivinil klorür vb. maddeler ile üretilmiş ürünler ile karşılaştırılmaktadır. Bu karşılaştırma sonucunda ağaç malzeme diğer malzemelere göre oldukça düşük bir ömür çizgisine sahiptir. Bu ömrün kısa olmasının en önemli sebebi ağaç malzemenin organik bir yapıya sahip olmasıdır. Doğada fiziksel, kimyasal ve biyolojik etkenlerden dolayı bozunuma uğramasıdır.

Ağaç malzemenin kullanım ömrünün uzatılması için birçok çalışma yapılmış ve onlarca değişik yöntem denenmiştir. Bu yöntemler arasında en etkili olanların başında **"Kimyasal modifikasyon"** gelmektedir. Odunun kimyasal modifikasyonu ile odun kimyasal yapısını değişik yöntemlerle değiştirerek istenilen bazı özelliklerinin iyileştirilmesi gerçekleştirilmektedir (Çetin ve ark., 2005).

Kompozit terimi farklı iki ya da daha fazla materyalin değişik yapıştırıcılarla bir araya getirilmesiyle oluşturulan malzemeleri ifade eder.

Odun kompozitleri terimi ise oldukça yeni bir terimdir ve odunsu materyalin odunsu bir materyal ya da başka bir materyal ile yapıştırılması ya da birleştirilmesiyle elde edilen malzemeleri ifade etmektedir (Güller, 2001).

Odun plastik kompozitleri, lifsel yapıdaki odunun çeşitli şekil varyasyonlarının plastik polimer türleri ile belirli oranlarda sıcaklık ve basınç altında birleştirilmesiyle elde edilen yeni mühendislik ürünüdür (Mengeloğlu ve ark., 2007).

Odun plastik kompozitleri üretimi sırasında en çok karşılaşılan problem kuşkusuz uyumsuzluktur. Odun suyu seven bir materyaldir. Buna karşın plastik suyu iten bir malzemedir. İki zıt malzemenin karışımı homojen olamamakta ve karışım oldukça zor sağlanabilmektedir. Bu da oluşan yeni malzemenin fiziksel özelliklerini direkt olarak etkilemektedir (Mengeloğlu ve ark., 2000).

Kimyasal modifikasyon odunun suyu seven malzeme olmasını sağlayan hidroksil gruplarına asetil grupları bağlayarak oduna suyu sevmeyen özellik kazandıran bir yöntem olduğundan odun ile plastik malzeme arasındaki uyumsuzluk sorununun bu yöntemle aşılabileceği düşünülmüştür.

1.1. Odunun Genel Yapısı

Karmaşık bir yapı gösteren odunun kimyasal bileşiminin çoğunu yüksek molekül ağırlığına sahip maddeler ve bileşikler oluşturur. Odunda hücre çeperinin temel bileşenlerini selüloz, hemiselüloz ve lignin oluşturmaktadır. Bu maddeler büyük moleküllü olup, yapısal olarak karmaşık ve güçlükle analiz edilebilen bileşiklerdir. Bu oluşumda selüloz, hücre çeperinin iskeletini, hemiselülozlar, lignin ve pektin ise bu iskeleti çevreleyen ve boşlukları dolduran ara maddeyi meydana getirirler.

Bunlar, odundaki kısmi ağırlıklarına göre şu şekilde sıralanabilir (Hafızoğlu, 1982).

1.1.1. Polisakkaritler

Odunun ağırlığının yaklaşık ¾'ünü oluşturan bu maddeler arasında en önemlileri; selüloz, hemiselüloz, nişasta, pektik maddeler ve suda çözünebilen diğer polisakkaritler gelmektedir (Browning, 1967b).

1.1.2. Fenolik Maddeler

Odunun % 27 – 30 unu (yaklaşık ¼'ünü) oluşturan bu maddeler fenol üniteleri tarafından oluşturulan ve oda sıcaklığında su ve organik çözücülerde kolaylıkla çözünebilen tanenler, flovanoidler ve lignanları içermektedir (Hafızoğlu, 1982).

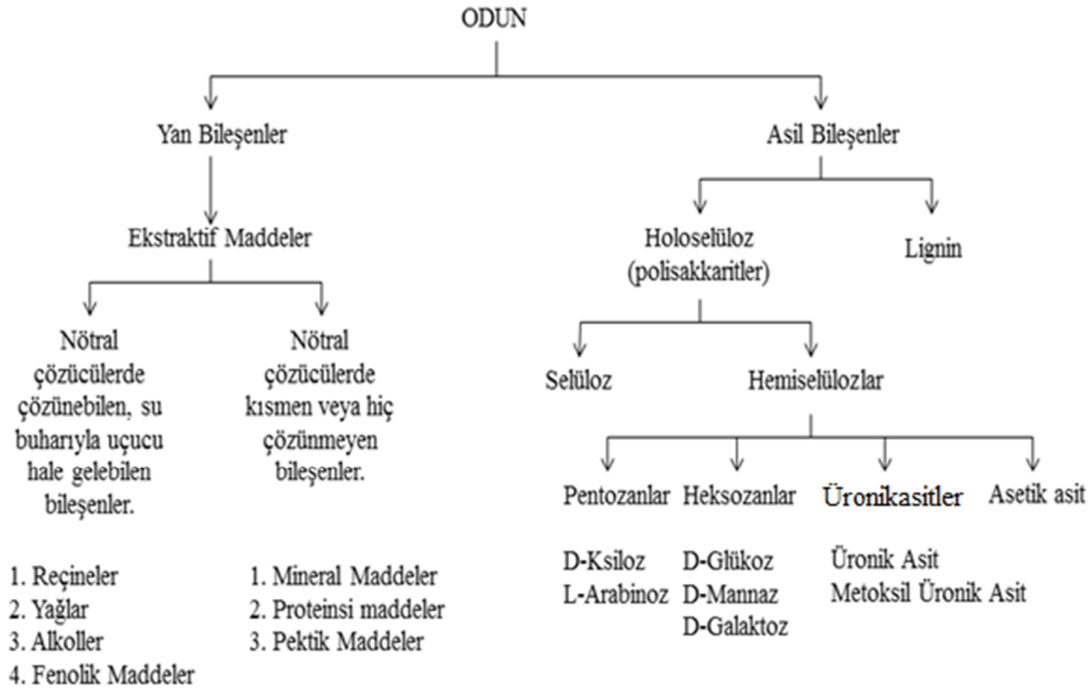
1.1.3. Terpenler ve Terpenoik Bileşikler

Ağaç malzemelerde ekstraktif madde olarak adlandırılan bileşiklerin hemen hemen tamamını meydanda getiren bu bileşikler, hem uçucu hem de uçucu olmayan maddelerden oluşmaktadır. Bu maddeler için de en önemlileri monoterpenler, steroller, terpen alkoller ve kolofanın yapısını oluşturan reçine asitleridir (Browning, 1967b).

1.1.4. Diğer Bileşikler

Bu maddeler; yağ asitleri, yağ alkolleri ve bunların esterleri şeklinde oluşan alifatik asitler, alifatik alkoller, hidrokarbonlar, proteinler, cyclitoller (polihidrik alkoller), genellikle odunda tuzlar şeklinde bulunan iki değerli asitler ve inorganik bileşiklerden oluşurlar.

Bir başka gruplandırmaya göre odun; şekil 1.1'de görüldüğü gibi asli bileşenler (selüloz, hemiselüloz ve lignin) ve yan bileşenlerden (ekstraktif maddeler ve kül) meydana gelmiştir (Browning, 1967a).



Şekil 1.1:Odunun yapısına giren bileşikler (Hafızoğlu, 1982).

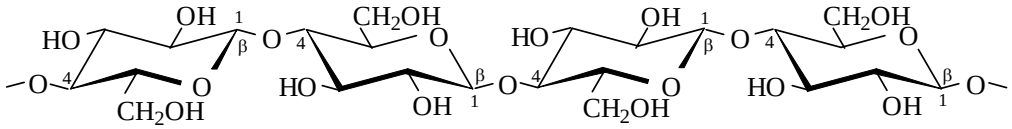
1.2. Odunun Kimyasal Yapısı

Yapılan tüm kimyasal analizler odunun selüloz, hemiselüloz, lignin ve ekstraktif maddelerinden oluştuğunu göstermektedir. Yapılan elementer analiz sonuçları odunun % 50 civarında karbon, % 6 civarında hidrojen, % 44 civarında oksijen ve % 0,3 civarında azottan oluştuğu tespit edilmiştir (Brauns, 1970).

1.2.1. Selüloz

Lignoselülozik bitkilerin hücre çeperlerinin iskeletini uzun molekül zincirlerinden meydana gelen ve doğal bir polimer olan selüloz oluşturmaktadır. Selüloz, pamuğun % 98'ini, yapraklı ve iğne yapraklı bitkilerin yaklaşık % 50'sini oluşturarak tekstil, kâğıt ve lif levha ürünleri gibi sanayilere hammadde olmaktadır (Eroğlu, 1988).

Selüloz, anhidro β-glikopranoz ünitelerinden inşa edilen bir lineer makro moleküldür. Bunlar güçlü (1→4) glikozidik bağlarla bağlanarak oluşmuşlardır (şekil 1.2). Selüloz molekülü kısaca 2 mol glikoz ünitesinden 1 mol suyun çıkması ve ardı ardına dizilen birimlerin her birinin 180^0 dönmesiyle oluşmuştur (Nikitin, 1966).

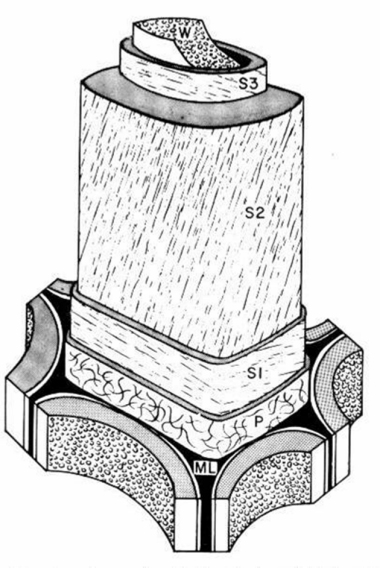


Şekil 1.2: Selülozun açık yapısı.

Selüloz fiziksel olarak hem amorf hem de kristal yapı taşır. Odun selülozu % 65 -70 civarında kristal yapı göstermektedir (Brauns, 1970).

Hidroksil grupları selüloz molekülüne hidrofil (su seven) özellik kazandırırlar. Selüloz oda sıcaklığında havadan % 10 – 12, nemli havadan ise % 10 – 15 oranında su alır (Eroğlu, 1988). Selülozun molekül ağırlığı, selülozun zincirlerindeki anhidroglikoz birimi sayısının glikoz molekül ağırlığı olan 162 gr/mol ile çarpılmasıyla hesaplanmaktadır. Selüloz molekülündeki D-glikoz birimlerinin sayısı polimerizasyon derecesi olarak bilinir. Bu değer, pamuktan elde edilen selüloz için 10000 – 15000 arasında, odundan elde edilen selüloz için ise 2500 civarında olduğu tespit edilmiştir. Odunun uğradığı kimyasal işlemler sırasında var olan selüloz molekülü kopmalara uğrayarak polimerizasyon derecesi düşüş göstermektedir. Ağartılmış kâğıt hamurunda bu değer 600 – 1500 civarındadır (Eroğlu, 1988; Hafızoğlu, 1982).

Selüloz miktarı hücre çeperinde farklı şekilde dağılım göstermektedir (şekil 1.3). En fazla selüloz sekonder çeperde S_2 tabakasında bulunur. Orta lamel ve siğilli tabakada selüloz bulunmamasına rağmen, primer çeperde % 12'nin altında, sekonder çeperde % 48 – 66 civarında selüloz bulunabilmektedir (Şekil – 1.3). Yaz odununda ilkbahar odununa göre daha fazla selüloz bulunur. Ayrıca yapraklı ağaçlarda reaksiyon odunu oluşumuna basınç odunu denilmekte, basınç odunu da normal oduna göre daha fazla selüloz içermektedir (Hafızoğlu, 1982).

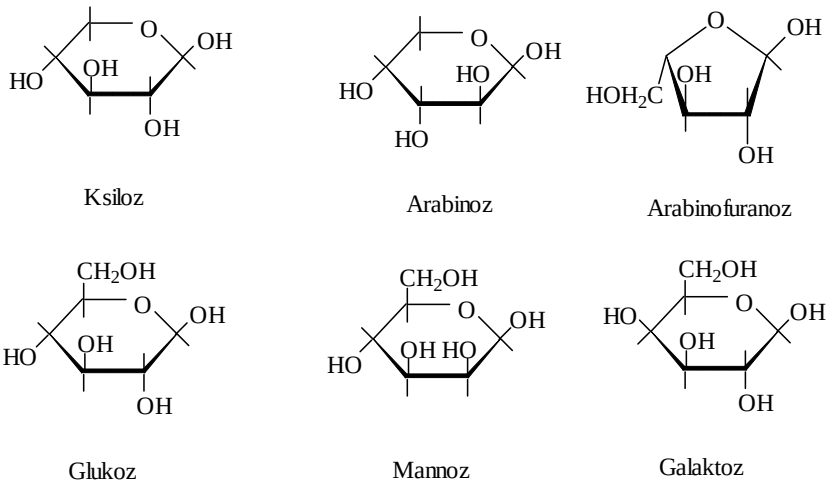


Şekil 1.3: Hücre çeperinin genel yapısı (Cote ve Smith 1972).

1.2.2. Hemiselüloz

Odunda bulunan selüloz ve lignin gibi hücre çeperi bileşenlerinin en önemlilerinde biri olan hemiselülozlar, selüloz yapısına benzer yapı taşımalarına rağmen selülozdan; su, alkali ve asit hidrolizi yoluyla farklı ürün vermeleri ile ayrılır. Selüloz asit hidrolizi ile glikoz verdiği halde, hemiselülozlar farklı şeker birimleri ve grupları verirler. D-Galaktoz, Mannoz, D-Ksiloz, L-Arabinoz, D-Glikoz gibi bol bulunan şeker birimlerinden (Şekil 1.4) başka 4-0-Metil-D-Glükoüronikasit, D-Glükoüronikasit, L-Rhamnoz, L-Fukroz ve farklı şekilde metillendirilmiş nötral şekerlerde hemiselüloz yapısında bulunurlar (Hafızoğlu, 1982; Brauns, 1970).

Genel olarak odunda, heksozanlar, pentozanlar, metil pentozanlar, üronik asitler ve çok az miktarda asetik asit içeren hemiselülozlardan 6 karbon atomundan oluşan heksozanlar, iğne yapraklı ağaçların % 10 – 15'ini oluştururlar. En önemlileri Galaktan ve Glikozanlardır. 5 karbon atomundan oluşan Pentozanların Ksilan ve Arabinan'dır. Metil pentozanlar, rhamnozlardan türeyen rhamnanlardan oluşurlar. Üronik asitler ise lignin ile sıkı sıkıya bağlanan amorf bileşikler olup miktarları azdır (Nikitin, 1966; Collman, 1968).



Şekil 1.4: Hemiselülozların önemli yapı taşları.

İğne yapraklı ağaçların hemiselülozları yapraklı ağaçlara göre daha karmaşık yapıdadır. Yapraklı ağaçların hemiselülozları ise iki özel durumda bulunurlar. Bunlar, O-asetil-4-O-metil glikoksilan ve glikomannan tipindedirler (Hafızoğlu, 1988). Çizelge 1.1'de iğne yapraklı ve yapraklı ağaç odunlarındaki bazı hemiselülozların bulunma yüzdeleri verilmiştir.

Hemiselülozların bir kısmı selüloza, bir kısmı da lignine sıkıca bağlanmıştır. Bu yüzden, odundan lignin ve selülozun tam olarak ayrılması mümkün değildir. Hemiselülozların molekül ağırlıkları düşük olup 4000 – 15000 gr/mol arasında değişir. Polimerizasyon dereceleri 25 – 200 arasındadır (Eroğlu, 1988).

Hemiselülozlar, selüloz gibi su seven (hidrofil) özellik taşırlar. Bu özellik onların kolay dövülen liflere sahip olmalarını sağlamakla beraber kopma ve patlama direnci yüksek kâğıtlar ve sağlam lif levha ürünleri verirler. Fakat elek üzerinde süzülmeyi zorlaştırırlar (Browning, 1967b).

Çizelge 1.1: İğne yapraklı ve yapraklı ağaç odunlarındaki bazı hemiselülozların bulunma yüzdeleri (Hafızoğlu, 1982).

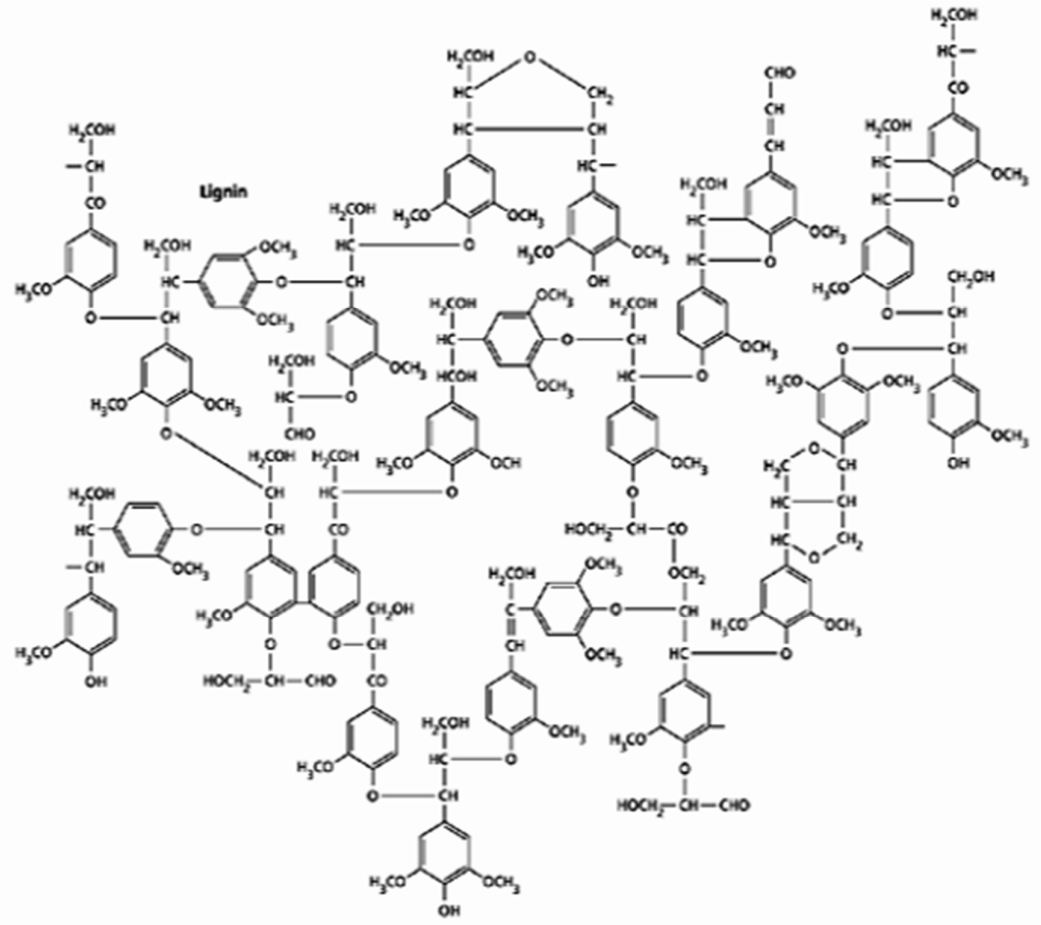
Polisakkaritler	Ağaç Cinsi	% Miktarı	Bileşimi
Selüloz	İ.Y.A. - Y.A.	40 ± 2	B-D-Glikoz
O-Asetil-4-O-metil glikoüroksilan	Y.A.	20 - 35	B-D-Xyl.P 4-O-Me-α-D Glu P A -O Asetil
Glikomannan	Y.A.	3 - 5	B-D. Man P B-D. Glu P
Arabino-4-O-metil glikoüroksilan	İ.Y.A.	10 - 15	B-D-Xyl.P 4-O-Me-α-D Glu P A L-Araf
Galakto glikomannan (soğuk suda)	İ.Y.A.	5 - 10	B-D. Man P B-D. Glu P A-D. Gal P -O Asetil
Galakto glikomannan (alkali çözücüde)	İ.Y.A.	10 - 15	B-D. Man P B-D. Glu P A-D. Hal P -O Asetil
Arabino galaktan	Karaçam	10 - 20	B-D. Gal P L-Araf B-D. Ara P B-D. Glu P A
Pektin	İ.Y.A. - Y.A.	1	A-D. Gal P D-Gal P L-Araf
Nişasta	İ.Y.A. - Y.A.	5 civarında	
Amiloz	İ.Y.A. - Y.A.	Ester Halde	α-D. Glu P
Amilopektin	İ.Y.A. - Y.A.	Ester Halde	α-D. Glu P

1.2.3. Lignin

Odun ve odunsu yapıda bulunan bütün bileşiklerin hücre çeperi yapı taşlarından biri olan lignin, fenil propan yapısında bir bileşiktir (şekil 1.5). Lignin iskeleti selülozdan oluşan hücre çeperine yerleşerek onun katı hale gelmesine (odunlaşmasına) neden olur. Hücreler arası tabaka olan orta lamelde bulunarak odunun sertleşmesini sağlamaktadır. Odunda selüloz eğilmeye ve çekmeye, lignin ise basınca karşı direnç özelliği kazandırır. Bundan dolayı boyu uzun olan ağaçlar kendi ağırlıklarını taşıyabilirler. Lignin hücre çeperinde kristal yapıda bulunan selüloz fibrilleri arasına yerleşmektedir. Hücre çeperlerinde lignin farklı oranda bulunmaktadır. İğne yapraklı ağaçlarda en fazla lignin orta lamelde bulunmakta, orta lamelin köşe noktalarında saf lignin bulunmaktadır. İğne yapraklı ağaçlarda sekonder çeperin lignin miktarı % 22'yi geçmez. Orta lamelde ise yüksek oranda lignin olmasına rağmen bu oran tüm çeperin % 20'si dir. Yapraklı ağaç ligninin araştırılmasının çok zor olması nedeniyle lignin dağılımları hakkında fazla bilgi bilinmemesine rağmen, ligninin büyük bir kısmı sekonder çeperde bulunmaktadır (Hafızoğlu, 1982).

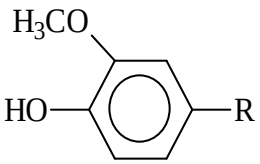
Lignin bileşiminde tahminen % 60 karbon, % 6 hidrojen, % 34 oksijen bulunur. Ligninin doğal rengi kahverengimsi beyazdır. Amorf yapıda aromatik yapıda bir madde olup alkali ve asitlerle hidroliz olabilirler. Selüloz gibi lifsel bir madde olmayıp kolaylıkla okside olmaktadır. Yoğunluğu 1,37 gr/cm^3'tür. Ligninin molekül ağırlığı 10000gr/mol ün üzerinde olup polimerizasyon derecesi düşüktür. Esas olarak O-CH_3 grubu ile karakterize edilirler. Lignin, fenil propan ünitelerinin farklı tarzlarda bağlanması ile oluşmaktadır. (Pearl, 1967).

Genel olarak iğne yapraklı ve yapraklı ağaçların ligninleri, kimyasal yapı olarak koniferialkol, guayasil propan (4-hidrosi-3-metoksi-metil propan) ünitelerine benzer yapı taşımalarına rağmen, aralarında kimyasal olarak bazı farklılıklar vardır. İğne yapraklı ağaç ligninleri 3,5-di metoksil-4-hidroksi fenil propan içermesine rağmen yapraklı ağaç ligninleri hem iğne yapraklı ağaçlardaki gibi guayasil propan üniteleri taşır hem de 4-hidroksi fenil propan ve 3,5-di metoksi-4-hidroksi fenil propan taşır (Browning, 1967a; Pearl, 1967).

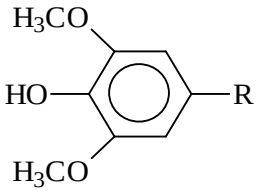


Şekil 1.5: Ligninin kimyasal yapısı

İğne yapraklı ve yapraklı ağaçlar arsındaki farklılıklardan dolayı ligninin sınıflandırılmasına gidilmemiş, genel olarak lignin 2 grup altında toplanmıştır. Bu gruplar; iğne yapraklı ağaçları içerisinde bulunan guayasil propan p-hidroksi fenil propan ve siringil propan ünitelerinden oluşan, % 80 – 96'lık gibi büyük bir bölümünü guayasil propan ünitelerinin oluşturduğu guayasil lignin, yapraklı ağaçların odunu ve yıllık bitkilerin içerisinde bulunan, p-hidroksi fenil propan ünitesini ester halde içeren, çoğunlukla siringil propan ve guayasil propan üniteleri tarafından oluşturulan, 1 fenil propan ünitesine karşılık 1,2 ile 1,5 arasında bir oranda metoksil içeren guyasil-siringil lignindir (şekil 1.6). Genel olarak iğne yapraklı ağaçların odunlarında % 24 – 34, yapraklı ağaçların odunlarında % 16 – 24 ve tropik bölgelerde yetişen ağaçların odunlarında ise % 25 – 33 arasında değişen lignin bulunmaktadır (Hafızoğlu, 1982).



Guayasil Birimi



Siringil Birimi

Şekil 1.6: Ligninin yapı taşları

Ligninden çok az yararlanılmaktadır. Sülfat fabrikalarında lignin yakılmakta ve oluşan enerji seyreltik siyah çözeltinin buharlaştırılması için kullanılmaktadır. Ayrıca sülfit yöntemi ile çalışan fabrikalardan elde edilen lignin sülfanatlar, di-metil sülfoksit eldesinde de kullanılır. Lignin sülfanatlar günümüzde deri tabaklama ve tutkal üretimi gibi kullanım alanında değerlendirilmektedir (Hafızoğlu, 1986).

1.2.4. Ekstraktif Maddeler

Odunun ana bileşenlerinden olan selüloz, hemiselüloz ve ligninin yanında odun, az miktarda, bazı çözücülerde kolaylıkla çözünebilen bileşikler taşımaktadır. Odun ekstraktifleri olarak adlandırılan bu maddeler, odunun petrol eteri, dietileter, diklormetan, aseton, metanol ve su gibi nötral çözücülerde çözünebilen bileşikleridir (Hafızoğlu, 1984).

Odun ekstraktifleri arasında önemli olanları; yapılarında çok sayıda izopren üniteleri içeren terpenler, tropolanlar, steroller, siyanitler, quinonlar, stilbenler, lignanlar, tanenler, glikozitler, şekerler, yağ asitleri, yağ alkolleri ve inorganik bileşiklerdir (Hafızoğlu, 1984).

Genellikle, teknik dilde kullanılan reçine (resin) terimiyle nonpolar, nötral organik çözücülerde çözünebilen ekstraktif madde grubu, özellikle lipitler ve terpenoik bileşikler olarak göze çarpar. Fabrikalarda yan ürün olarak elde edilen reçine ekstraktında, yukarıdaki bileşikleri içeren ürünler elde edilmektedir. Sülfat yönteminde yan ürün olarak elde edilen tall oil, kolofan ve terebentinin yapısında, bu bileşikler yüksek oranlarda bulunmaktadır. Ayrıca bu bileşiklere ek olarak pişirme ve ağartma sırasında, kimyasal işlemler sonucu yapısı değişen bileşikler de bulunmaktadır (Eroğlu, 1988).

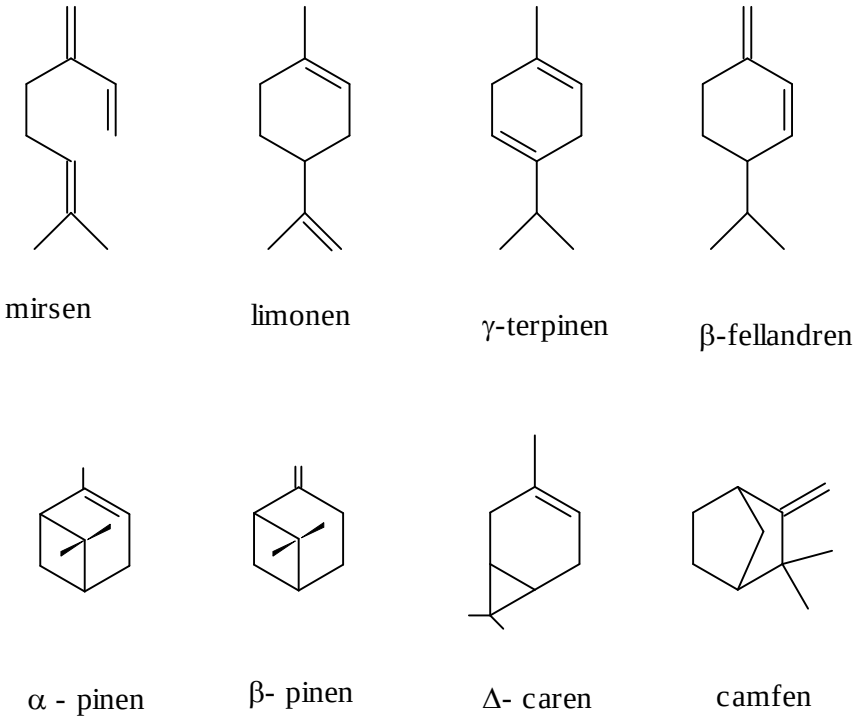
Yapraklı ağaçlar ile iğne yapraklı ağaçların ekstraktif türleri arasında özellikle eter ekstraktları arasında farkların bulunduğu belirlenmiştir. İğne yapraklı ağaçların eter ekstraktları, fenolik bileşikleri, terpenoidleri, reçine asitlerini ve çok az miktarda yağ asitlerini

içerdiği halde, yapraklı ağaçlar gliserin, yağ alkolleri, steroller, terpen alkolleri veya asitlerinin oluşturduğu lipidlerden oluşurlar. Reçine, hem terpenoik bileşiklerinden hem de reçine asitlerinden ve çok az miktarda da yağ asitlerinden meydana gelmiştir. Bunlardan terpenler ve bileşenleri genel olarak su buharıyla uçucu hale gelebilirler. Genellikle, bitki hammaddesinden su buharı destilasyonu ile elde edilirler. Reçine asitleri, yüksek değerli terpen bileşiklerindendir. En önemlileri abietik tipte olan reçine asitleridir. Yağ asitleri, zincir uzunluğu 20 – 30 karbon atomundan oluşabilen mono karboksilli asitleri içermektedir. Odunda doymuş veya doymamış halde bulunurlar. Bunların terpenoik asitler ve alkollerle yaptığı bileşiklerden en önemlileri vakslar ve yağ alkolleridir (Hafızoğlu, 1982).

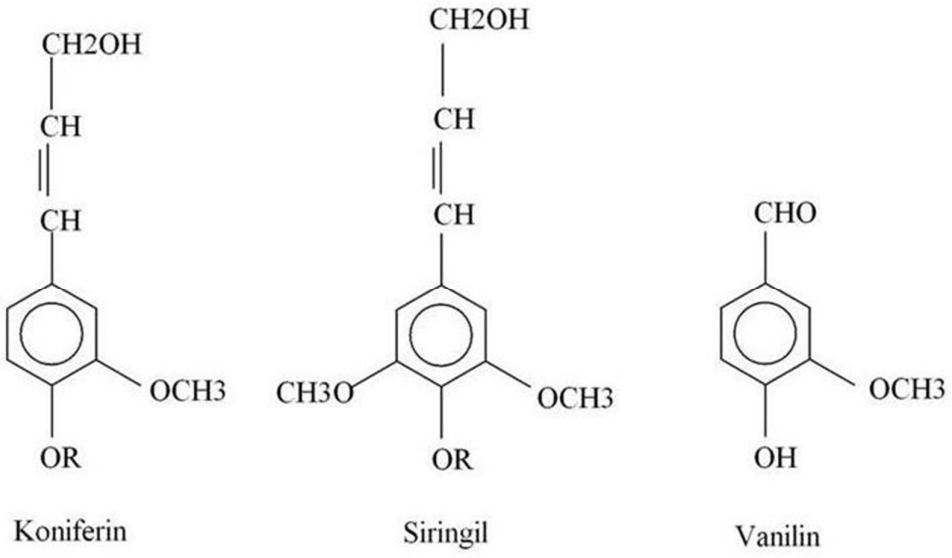
Yukarıdaki ana bileşiklerden başka önemli ekstraktif maddelerden odunda; fenolik yapı taşıyan stilbenler, lignanlar, tropolanlar, alifatik alkoller, alifatik asitler ve bazı yapraklı ağaç odunlarında bulunan tanenler önemli yer tutmaktadır. Bu ekstraktiflerden stilbenler arasında en önemlisi pinosilvin, pinodilvin dimetil eter olup, toksik etkiye sahiptir. Çamın öz odununda bol miktarda bulunur. (Hafızoğlu, 1983).

Odunda yağ asitleri ile esterleşmiş olan gliserin esterlerinin temsil ettiği polihidrik alkoller, aromatik bileşikler olarak adlandırılır. Bazı zayıf değerli asitler, aldehitler ve alkoller bulunmaktadır.

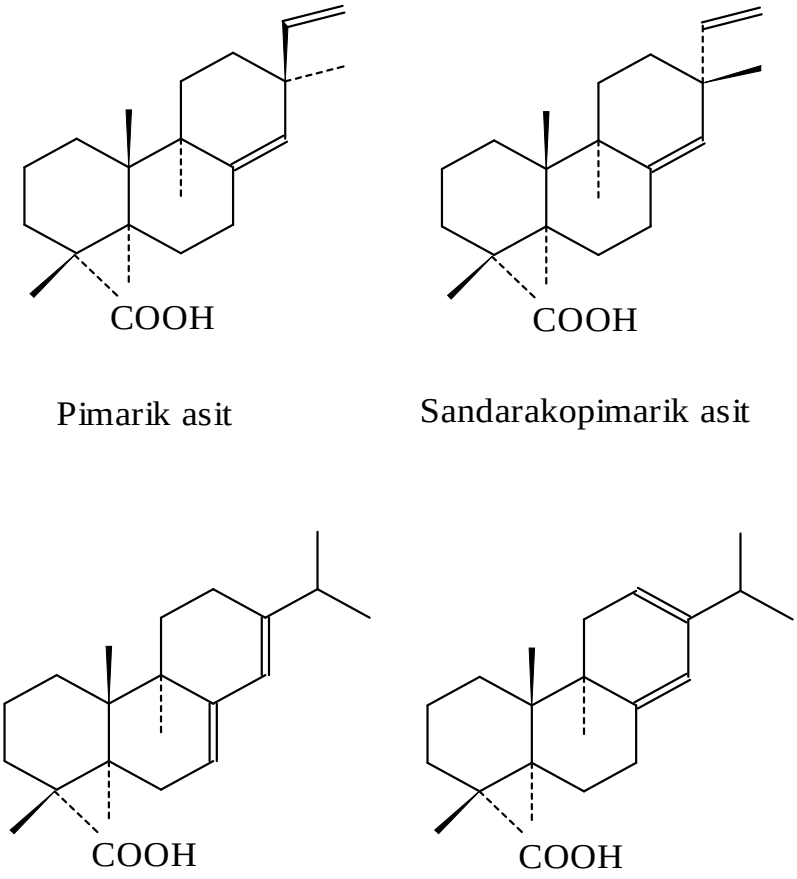
Ekstraktif maddeler genellikle ağacın öz odun kısmında birikmiştir. Bazı özel ekstraktif maddeler belli bir yerden (yapraklarda, özde, dallarda ve köklerde) yerleşmiş olabilirler. Ekstraktifler tüm ağaca oranla az bir miktarda olmakla beraber bazı durumlarda yüksek miktarda da olabilirler. Ağacın ekstraktif madde miktarı mevsime, iklime, toprağa ve ağaçtan ağaca göre değişmektedir. Bazı ağaç türlerinde, güney yönde yetişenlere göre kuzey yönde yetişenleri daha fazla ekstraktif taşımaktadır. Bulunduğumuz iklim kuşağında yetişen ağaçlarda % 0,5 – 2 arasında değişen miktarlarda bulunmasına rağmen, bu oran yaralı ağaçlarda, dal diplerinde ve köklerde artmaktadır. Ayrıca ağaç malzeme istif halde depolanması sırasında ekstraktif madde miktarı değişmektedir.



Şekil 1.7: Bazı monoterpenlerin formülleri



Şekil 1.8: Fenolik glikozitlerin formülleri



Şekil 1.9: Abietik, pimarik, sandarakopimarik ve levopimarik asit formülleri

1.3. Sarıçam (*Pinus sylvestris* L.)

Adını, levhalar halinde ayrılan gövde kabuğunun tilki sarısı renginden alır. Narin gövdeli, sivri tepeli, ince dallı ve iğne yapraklı bir ağaçtır. Türkiye'de Batı ve Doğu Karadeniz'de güneye bakan yamaçlarda, Doğu Anadolu'da Sarıkamış'da, Güney Marmara ve güneydeki sınırını Kayseri Pınarbaşı'da yapar. Diri odun geniş, sarımsı beyaz renkte, öz odun kırmızımsı kahverengindedir. Kesimden sonra daha koyulaşır. Yıllık halka sınırları belirgin ve hafif dalgalıdır. Yaz odunu koyu renkli olup açık renkli ilkbahar odunu ile kontrast yaratır. Yetişme muhitine bağlı olarak yıllık halkalar dar veya geniştir. Radyal kesitte yaz odunu birbirine paralel şeritler halinde görülür. Öz ışınları çıplak gözle görülmemektedir. Sadece yaz odununda belirgin olabilmektedir. Radyal kesitte enine, ince bantlar teşkil ederler. Boyuna paranşimler yoktur. Reçine kanalları ladin ve melezden büyük ve çok sayıdadır. Yaz odununda açık, ilkbahar odununda koyu lekeler şeklinde bulunurlar. Radyal ve teğet kesitte boyuna çizikler

halindedir. Odunu mat olup parlak değildir. Taze halde iken reçine kokuludur. Dekoratif bir görünüşü vardır. Odunu oldukça sert ve orta ağırlıktadır (Bozkurt, 1995).

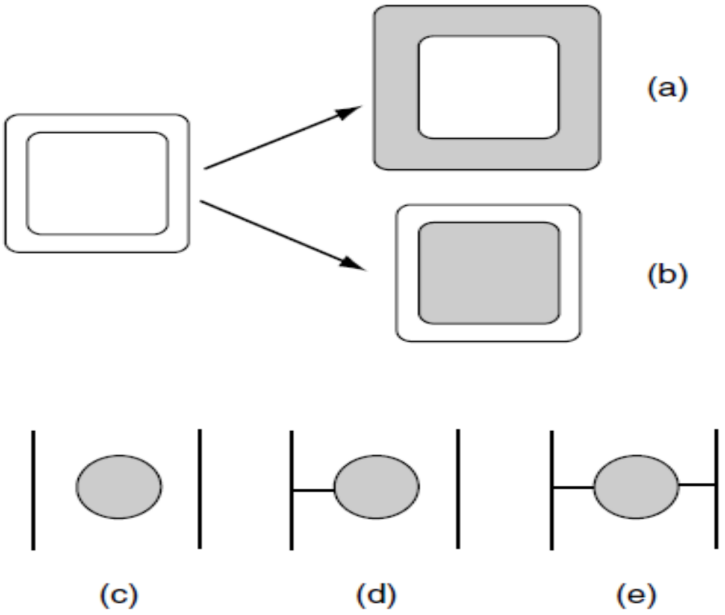


Kolay kurutulur, çatlamaya ve dönüklüğe eğilimi azdır, iyi işlenir ve yapıştırılır. Yüzey işlemlerinde reçine sızıntısı sebebiyle güçlük çıkar. Güç cilalanır. Öz odun çok dayanıklı, diri oduna mantar ve böcekler arız olabilir. Odunun rutubeti % 25 den fazla olduğu hallerde ve 20–25°C lerde mavi renk oluşumu görülür. Öz odun güç diri odun çok iyi emprenye edilebilmektedir. Binalarda iç ve dış maksatlarda, pencere doğramalarında, toprak ve su tahkimatında, kaplama levha olarak ve kontrplakta, mobilyacılıkta, maden direği, tel direği, travers, lif ve yonga levha ile kâğıt endüstrisinde kullanılmaktadır (Bozkurt, 1995).

Şekil 1.10: Sarıçam (*Pinus sylvestris* L.)

1.4. Odun Modifikasyon Metotları

Odun modifikasyonu odunun kimyasal yapısını değiştirerek (aktif modifikasyon) sağlanabileceği gibi odunun kimyasal yapısını değiştirmeden (pasif modifikasyon) özelliklerinin değiştirilmesi ile de sağlanabilir. Norimoto ve Gril (1993) modifikasyon ile hücre duvarında meydana gelen değişiklikleri sınıflandırmıştır. Şekil - 1.11 ve Çizelge - 1.2'de açıklamaları özetlenmiştir.



a. Emprenye işlemiyle dolu hücre metodu **b.** Emprenye işlemiyle boş hücre metodu

c. Modifikasyonla **d.** Kovalent bağ **e.** Çapraz Bağ

Şekil 1.11: Hücre çeperi boyutunda farklı odun modifikasyon tipleri (Hill, 2006)

Çizelge 1.2: Odun modifikasyon metodlarının sınıflandırılması (Norimoto ve Gril, 1993) .

Bölüm	Tip	Sınıf	
AKTİF MODİFİKASYON	Kimyasal modifikasyon	Hücre duvarı	(d,e)
		Yüzey	(-)
	Termal modifikasyon	Hücre duvarı	(-)
	Enzimatik modifikasyon	Yüzey	(-)
PASİF MODİFİKASYON	Emprenye modifikasyonu	Hücre duvarı	(a,c)
		Lümen	(b)

Odun modifikasyonu yöntemlerini, oduna etki ediş biçimlerini göz önüne alarak aşağıdaki gibi sınıflandırmak da mümkündür (Yıldız, 1994).

1) Odunda kimyasal reaksiyon meydana getirmeyen yöntemler

a) Kimyasal madde kullanılmayan yöntemler

a1) Su buharıyla muamele ve kurutma işlemi

a2) Yüksek sıcaklık uygulamaları (ısıl işlem)

b) Kimyasal madde kullanılan yöntemler

b1) Rutubete karşı koruyucu dış ve iç yüzey tabakaları oluşturma (su itici maddeler; parafin, beziryağı, vb.)

b2) Suda çözünen tuz ve şekerlerle muamele

b3) Suda çözünen polimerlerle muamele (polietilen glikol, vb.)

2) Odunda kimyasal reaksiyon meydana getiren yöntemler

a) Odun bileşenleriyle bağ yapmayan kimyasal maddelerin kullanıldığı yöntemler

a1) Odun-polimer kompozitleri (stiren, metil metakrilat, vb.)

a2) Bazı sentetik reçinelerle muamele (kompreg, impreg, vb.)

b) Odun bileşenleriyle bağ yapan kimyasal maddelerin kullanıldığı yöntemler

b1) Ester formu oluşturan yöntemler (asetillendirme, vb.)

b2) Asetal formu oluşturan yöntemler (formaldehit muamelesi, vb.)

b3) Eter formu oluşturan yöntemler (epoksit mumalesi, vb.)

3) Odunun plastikleştirilmesi

4) Odun liflerinin üstün performanslı kompozit malzeme yapımında kullanılması

5) Yeniden kullanılabilen odun ve plastik kökenli malzemelerden kompozit üretimi

1.4.1. Yüzey Modifikasyonu

Yüzey modifikasyonu odunun yüzeyine kimyasal, fiziksel veya biyolojik bir etken uygulanması ile performans özelliklerinin istenilen yönde değiştirilmesi olarak tanımlanabilmektedir.

Kimyasal modifikasyon, enzim kullanılarak gerçekleştirilen biyolojik modifikasyon veya fiziksel modifikasyon örneğin plazma modifikasyonu ile odun yüzeyinde meydana getirilen değişimlerdir. Yüzey modifikasyonunun temel ilgi alanı yüzeyler arasındaki direkt bağlanmayı veya odun ile yüzey işlem maddesi arasındaki bağı iyileştirme veya odunun dış ortam performansını iyileştirmektir. Yüzey modifikasyonu henüz akademik çalışmalarda yer almakta, şu anda ticari uygulaması bulunmamaktadır (Hill, 2006).

1.4.2. Emdirme Modifikasyonu

Emdirme modifikasyonu oduna istenilen özelliklerin kazandırılması amacıyla odun materyalinin bir hareketsiz materyal ile doldurulması için uygulanan herhangi bir metot olarak tanımlanır.

Odun hücre duvarında farklı iki tipte kimyasalın emdirilmesi oldukça geniş bir alan olup, günümüzde hala ilgi odağı olmaya devam etmektedir. Bu amaçla en yaygın olarak difüzyon ile bir monomer solüsyonu ile odunu işlem görmesi ve bu monomerin odun içerisine nüfuzu sağlandıktan sonra polimerleşme işlemi gerçekleştirilir. Odun özelliklerinin iyileştirilmesi temelde kullanılan monomerin hücre duvarı içerisinde kapladığı hacme (bulking) bağlıdır. Uzun yıllardan bu yana ticari olarak uygulana gelen örnekleri vardır (Hill, 2006).

1.4.3. Termal Modifikasyon

Termal modifikasyon odunun birtakım istenilen özelliklerinin iyileştirilmesi için ısı uygulanması işlemi olarak tanımlanmaktadır Oduna ısı uygulanması sonucunda odunun yapısında bozulma ve kimyasal değişim meydana gelmektedir. Isı uygulama işlemi kontrollü bir şekilde gerçekleştirildiğinde odunun bazı özelliklerinin iyileştirilmesi mümkün olmaktadır. Termal modifikasyon işlemi Finlandiya, Fransa ve Hollanda'da yaygın bir şekilde uygulanmaktadır (Hill, 2006).

1.4.4. Kimyasal Modifikasyon

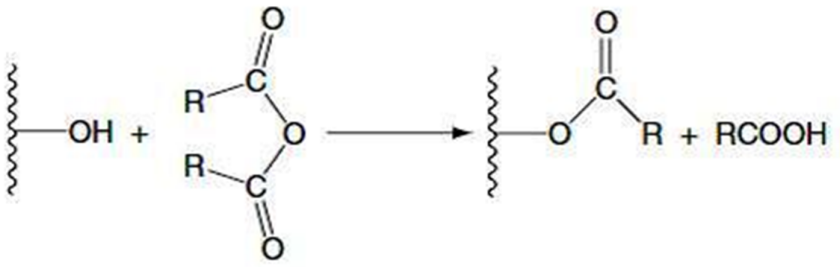
Odunun bazı reaktif kısımları ile bir kimyasal maddenin katalizsiz veya kataliz eşliğinde birbirleri ile kovalent bağ oluşumu ile sonuçlanan kimyasal reaksiyondur. Bu modifikasyon sistemi kovalent bağ oluşumu ile sonuçlanmayan emprenye işlemi, hücre duvarı boşluklarına polimer yüklenmesi, yüzey kaplaması ve ısı ile muamele edilmesi gibi işlemleri kapsamamaktadır.

Kimyasal olarak odun hücre duvar polimerlerin modifikasyonunda birçok farklı yöntem uygulanabilmektedir. Odunun hücre duvarı polimerlerinde en çok bulunan reaktif kısım hidroksil gurubudur ve kimyasal modifikasyon reaksiyonlarında en çok odunun hidroksil gurubu ile ilgili reaksiyonlar çalışılmıştır (Rowell, 1996). Reaksiyon sonucunda bir hidroksil gurubu ile bir tek kimyasal bağ veya iki veya daha fazla hidroksil gurubu arasında çapraz bağ oluşumu gerçekleşmektedir. Odunun kimyasal modifikasyonu hakkında çeşitli literatür derlemeleri yapılmıştır (Rowell, 1975; 1977; 1983; 1992; Banks, 1990; Banks and Lawther 1994; Hill, 2006). Hollanda'da ticari olarak asetillendirme işlemi 2006 yılı itibariyle uygulanmaya başlanmıştır.

Başlıca kimyasal modifikasyon yöntemleri şöyledir.

1.4.4.1. Esterler

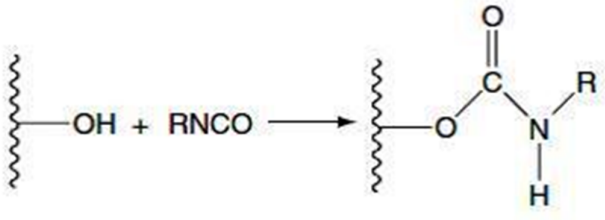
Ahşap malzemenin modifikasyonunda günümüze kadar yapılan çalışmalarda en çok asetik anhidrit ile olan reaksiyon çalışılmıştır (Şekil 1.12). Bu reaksiyon sonucunda odun asetatı ve yan ürün olarak asetik asit oluşmaktadır.



Şekil 1.12: Odun – anhidrit reaksiyon mekanizması. Asetik anhidrit ($R=CH_3$), propionik anhidrit ($R=C_2H_5$), bütirik anhidrit ($R=C_3H_7$), valerik anhidrit ($R=C_4H_9$), hekzanoik anhidrit ($R=C_5H_{10}$) ve heptanoik anhidrit (C_6H_{11}) (Hill, 2006).

Asetillendirme reaksiyonları single site (tek yönlü) reaksiyondur, yani her asetil grubu polimerleşme olmaksızın bir hidroksil gurubu ile reaksiyona girmektedir. Bunun anlamı asetillendirme sonucu elde edilen ağırlık kazancı bloke edilmiş hidroksil grup ünitelerinin sayısına direkt olarak çevrilebilir. Diğer anhidritlerin örneğin propionik, bütirik, hekzanoik vb. odun ile reaksiyona girdiği bilinmektedir. (Çetin, 2000). Ayrıca difonksiyonel anhidritlerin kullanılması (krotonik ve metakrilik anhidrit) ile ahşap malzeme yüzeyinde aktif kısımlar oluşturulmuş, bu aktif kısımlar üzerine vinil monomerlerin graftlanması mümkün olduğu rapor edilmiştir (Çetin vs Hill, 1999; Hill ve Çetin, 2000).

İzosiyanatlarda odun hidroksil grupları ile reaksiyona girerek üretan türevlerini üretir. (Şekil 1.13). Basit izosiyanatlar (metil ve etil) kataliz gerektirmeden reaksiyona girebilirken yüksek molekül ağırlıklarına sahip izosiyanatlarda gerçekleşebilmesi için ortamda katalizin bulunması zorunludur. Odun içerisinde bulunan rutubet özellikle güçlü bazik katalizler kullanıldığında reaksiyon esnasında bağlanmamış üretan homopolimer oluşumuna sebebiyet vermektedir. (Quinney, 1995).



Şekil 1.13: İzosiyanatlar ile odun arasındaki reaksiyon mekanizması (Hill, 2006)

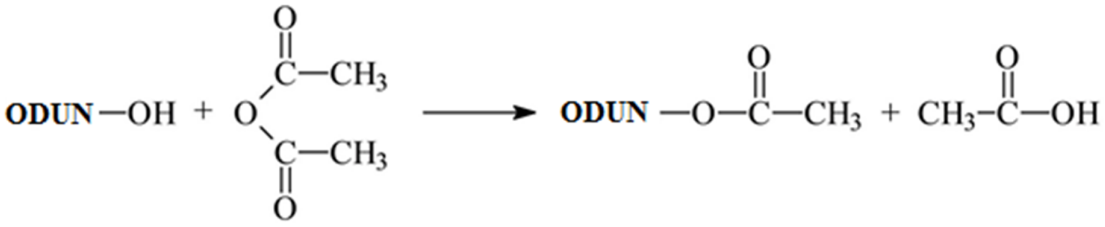
1.4.4.1.1. Asetik Anhidrit Modifikasyonu

Geçmişten günümüze kadar kimyasal modifikasyon işlemleri incelendiğinde en çok çalışılan yöntem asetik anhidritle modifikasyonun yaş ortamda gerçekleştirildiği yöntemdir (Rowell, 2007). Asetik anhidrit ile odun arasındaki reaksiyon mekanizması şekil 1. 14'te görülmektedir.

Asetik anhidritle modifikasyon işlemini günümüzde Japonya, Amerika Birleşik Devletleri, İsveç, Danimarka, Hollanda, İngiltere ve Yeni Zelanda ülkeleri ticari olarak gerçekleştirmektedir (Rowell, 2007).

Asetilasyon, bir asetil gurubu ile bir hidroksil gurubu arasında kovalent bağ oluşturmak suretiyle tek yönlü vermiş oldukları reaksiyondur (Rowell, 2007). Odunun ile asetik anhidritin

girmiş olduğu reaksiyon sonucu yan ürün olarak asetik asit oluşmaktadır (Özmen ve ark., 2010).



Şekil 1.14: Odun ile asetik anhidrit arasındaki reaksiyon mekanizması (Özmen ve ark., 2010).

Asetik anhidrit modifikasyonunu etkileyen birçok değişken vardır. Bunları şu şekilde sıralayabiliriz.

Ekstraktifler

Ağaç malzeme içerisindeki ekstraktif maddelerin varlığı modifikasyon sonuçları üzerine olumsuz yönde etki edebilmektedir. Geçmişte yapılan çalışmalar göstermiştir ki ekstrakte edilmemiş numunelerde leaching işleminden sonra ölçülen WPG değeri ekstrakte edilmiş numuneye göre daha düşük olarak kaydedilmiştir (Hill, 2006).

Numune Boyutları

Asetillendirme reaksiyonun verimliliği asetik anhidritin odunun reaktif kısımlarına erişebilmesine bağlıdır (Çetin ve Özmen, 2001). Bunun için küçük boyutlarda kullanılan örneklerle gerçekleştirilen reaksiyonlar daha yüksek WPG değerleri vermektedir. Diğer yandan reaksiyon ortamı kimyasalı (şişlik ajanları) asetik anhidrit kimyasalının hücre duvarının OH gruplarına daha rahat erişebilmesi için mikropor ağını genişletmekte ve odunu şişirmektedir (Patscheke ve Dilg, 1958).

Numune Rutubeti

Ağaç malzemenin hücre duvarı içerisindeki rutubet varlığının reaksiyonu bir noktaya kadar iyileştirdiği daha sonra eksi yönde etkilediği söylenmektedir (Çetin, 2009). Asetik anhidrit ile odunun OH grupları tepkimeye girdiği esnada ortamda bulunabilecek suyun OH grupları da bu tepkimeye girebilmektedir. Bu da reaksiyonu olumsuz etkilemektedir (Hill, 2006). Ağaç malzeme rutubet içeriğinin reaktivite üzerine etkisi çeşitli çalışmalarla kabul görmüştür (Rowell ve ark., 1990). Asetillendirilecek odun rutubeti %2-5 arasında olmalıdır.

Bu oranın üstündeki su, asetik anhidriti asetik asite hidrolize etmekte ve asetillendirme derecesini azaltmaktadır. Hidrolizle meydana gelen kayıp odundaki %1'lik rutubet miktarı için %5,7 oranında anhidrit kaybına yol açmaktadır (Ramsden ve ark., 1997; Yıldız, 2002; Dizman ve Yıldız, 2010)

Ağaç Türü ve Kısımları

Ağaç malzemenin türü, öz odun ve diri odun kısımları, genç ya da yaşlı oluşu, yetişme yeri iklim koşulları gibi etkenler ağaç malzemenin içerdği kimyasal bileşenlerinin dağılım oranları birbirinden farklı kılar. Bünyelerinde bulundurdukları selüloz, hemiselüloz, lignin ve ekstraktif maddeleri oranlarının farklı olacağından dolayı içerdikleri OH grupları da birbirinden farklıdır (Cote ve Smith 1972).

Rowell ve Plackett (1988), Pinus radiata türünü daldırma yöntemi ile asetillendirmiş, diri odun ve öz odunun reaktivitelerinin farklı olduğunu bulmuşlardır.

Ağaç malzemenin yoğunluğu ve geçirgenliği türüne bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle asetik anhidrit modifikasyonu için önemli bir değişken olduğu kabul edilmektedir.

Beckers ve Militz (1994), çam türünün asetik anhidrit ile modifiye etmiş ve diri odununun öz odununa göre daha yüksek oranda WPG değeri verdiğini gözlemlemiştir.

Kataliz Kullanımı

Asetik anhidrit reaksiyonlarında katalizör kullanımı için kapsamlı araştırmalar gerçekleştirilmiştir. Asetik anhidrit ile odun arasındaki reaksiyonlarda genellikle mineral asit katalizörler kullanılmıştır (Hill, 2006).

Stamm ve Tarkow (1947), katalizör olarak piridin kullandığı asetik anhidrit modifikasyonunda normalden daha düşük sıcaklıklarda yüksek WPG değerleri elde etrmişlerdir.

Asetik Asit Etkisi

Asetik anhidrit ile odun arasında gerçekleşen reaksiyonda yan ürün olarak asetik asit oluşmaktadır (Özmen ve ark., 2010). Hücre içerisinde oluşabilecek asetik asit, yüksek sıcaklıklarda hücre duvarının bozunmasına yol açabilmektedir. Bu da reaksiyonun yavaşlamasına neden olmaktadır. Bu nedenle asetik anhidrit modifikasyonunda asetik asit oluşumu dezavantaj olarak görülmektedir (Hill, 2006).

Reaksiyon Değişkenleri

Reaksiyon sıcaklığı arttıkça tepkime hızı da artmaktadır. Ancak bunu sınırlayan etken, hücre duvarının 120 ºC'de bozunmaya başlamasıdır. Reaksiyon süresi ile odunda gerçekleşen WPG değeri artışı belli bir noktaya kadar doğru orantılıdır. Tüm reaktif kısımlar asetil grupları ile bloke edildiğinde WPG artışı gerçekleşmemektedir (Hill, 2006).

Numune Temizliği

Asetik anhidrit reaksiyonunda her asetil gurubunun odunda bulunan OH gurubuyla reaksiyona girmesi istenilmektedir. Bunun için ağaç malzeme içerisine bulunan ekstraktif maddelerin tamamen temizlenmesi gerekmektedir. Sağlıklı WPG ölçümü yapılabilmesi için reaksiyon sonrası ortamda kalan kimyasal maddelerin uzaklaştırılması gerekmektedir (Çetin, 2009).

Hücre Duvarı Erişilebilirliği

Hücre duvarının erişilebilirliği reaksiyon üzerine direkt etkilidir. Bu nedenle hücre duvarında bulunduğu kabul edilen mikropor gözeneklerin açık olması istenmektedir. Bu da odunu şişirerek gerçekleştirilebilir (Hill, 2006).

Hücre Duvarı Polimerlerinin Reaktivitesi

Yapılan çalışmalara göre hücre duvarının reaktivitesi lignin > hemiselüloz > selüloz sıralamasına göre olduğu belirlenmiştir (Rowell 1982, Rowell ve ark. 1994 ve Efanov 2001).

Termomekanik odun hamurunun asetik anhidritle reaksiyonu göstermiştir ki delignifikasyonun olması reaksiyon hızını artırmıştır. Bunun nedeninin karmaşık yapıda olan ligninle sarılmış hücre duvarına erişimin kolaylaştığıdır (Haque ve Hill, 1998, 2000).

1.4.4.1.2. Vinil Asetat Modifikasyonu

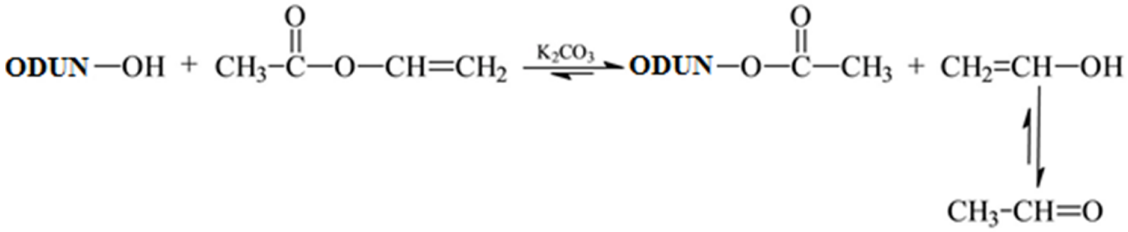
Transesterifiksyon bir alkol bileşiğinin hidroksil grupları ile diğer bir alkolün hidroksil gruplarının yer değiştirmesi işlemidir. Reaksiyon bir denge reaksiyonu olduğu için iyi bir verimle arzu edilen esteri elde edebilmek için alkol üretiminin devamlı olarak sürmesi gerekmektedir. Tautomerizasyon ile asit aldehite dönüşümü sırasında enol ester ile vinil alkol oluşur. Bu dengede doğal ester oluşumuna doğru kaydırılır (Otera 1993).

Vinil ester ile odunun alkoksil grupları arasındaki değişim reaksiyonu asit aldehit ile esterleşmiş odun formasyonuna neden olur (şekil 1.15). Günümüz çalışmalarında vinil esterler

ile odunun transesterifikasyonu için yeni bir yön geliştirilmiştir (Jebrane ve Sebe, 2007). Çalışılan pek çok reaksiyon arasında esterleşme asit klorür ya da anhidritler kullanılarak incelenmiş ve birçok odun özelliklerinin iyileştirdiği için en çok dikkat çeken yöntem olduğu rapor edilmiştir. Eğer ki lignoselülozik materyalin hücre duvarı esterleşme modifikasyonu ile modifiye edilirse odunun boyutsal stabilizesi ve mantarlara karşı direnci çok büyük oranlarda artabilir. (Chang & Chang 2003; Hill & Jones, 1996; Hill et al., 2005; Iwamoto & Itoh, 2005; Iwamoto, Itoh, & Minato, 2005; Larsson, Brelid, Simonson, Bergman, & Nilsson, 2000; Li, Furuno, & Katoh, 2000; Prakash, Pandey, Ram, & Mahadevan, 2006; Rowell, 2003; Rowell, 2006). Bu tür modifikasyonlar odun yüzeyinin fotostabilite ve hava direncini de geliştirebilir. (Chang & Chang, 2001a,b, 2003; Evans, 1998; Evans, Owen, Schmid, & Webster, 2002; Evans, Wallis, & Owen, 2000; Ohkoshi, 2002; Prakash., 2006). Fakat bu reaksiyon yöntemleri ürün tarafından salınan odunun yapısını bozacak istenmeyen asitlerde oluşturabilir. Örneğin holoselülozun asit klorit katalizi hidrolizleri ile odun modifikasyonu sonrasında salınan klorik asit ağırlık kaybına yol açabilir. Asit anhidritleri ile esterifiksyon olayı gerçekleştiğinde zayıf asitler oluşabilir, fakat bu asitler arzu edilmediğinden ya da odunun ağırlık kaybına yol açacağından ve metal bağlantılarla korozyon oluşturacağından reaksiyon sonrasında odundan uzaklaştırılır. (Larsson Brelid, 2002; Li et al., 2000; Simonson & Rowell, 2000).

Modifikasyondaki farklılıklar kullanılan vinil estere bağlı olarak değişir, fakat bu istatistiksel olmayan analiz genel trendde tartışılabilecektir. Odun hücre duvarları içerisindeki kinetik farklılıklardan dolayı artan moleküler ağırlıkla yer değiştiren hidroksil grubu sayısı azalır. Benzer bir durum aril içeren vinil ester grubunda da görülmüştür. Odun ile asetik anhidrit arasındaki yapılan birkaç kinetik çalışmalar göstermiştir ki reaksiyon materyal içerisindeki difüzyon ajanları tarafından kontrol edilmiştir (Hill, Jones, Strickland, & Çetin, 1998; Minato,2004; Minato & Ito, 2004). Vinil ester daha büyük hacimde olduğu zaman kinetik difüzyonun daha yavaş olacağı tahmin edilmektedir.

Yakın geçmişte, odun vinil asetatın transesterifikasyonuna dayalı yeni bir yöntemle başarılı bir şekilde asetillendirilmiştir. (Jebrane & Se`be, 2007). Bu yöntemle katalizsiz çalışılamaz. Kataliz olarak potasyum karbonat kullanıldığında ve ılımlı şartlarda yüksek verimle asetillendirilmiş odun elde edilmiştir. Bu metodun açık bir avantajı şu ki; ürün tarafından salınan asit aldehit asidik değildir ve kaynama noktası düşük olduğundan reaksiyon sonrasında odundan kolaylıkla uzaklaştırılabilir.

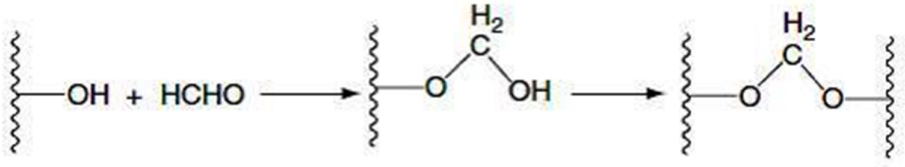


Şekil 1.15: Odun ile vinil asetat arasındaki reaksiyon mekanizması (Özmen ve ark., 2010)

Yöntemin en büyük dezavantajı ise reaksiyonun katalizör olmadan gerçekleştirilememesidir. Bu da reaksiyondan sonra ortamda reaksiyona girmeden kalan katalizörün uzaklaştırılabilmesi için ekstradan çaba göstermeyi doğurmaktadır (Özmen ve ark., 2010).

1.4.4.2. Asetallar

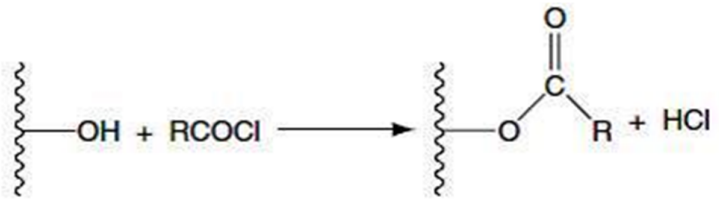
En basit aldehit olan formaldehit odun hidroksil gurubu ile iki aşamada reaksiyona girmektedir (Şekil 1.16). Formaldehitin bir molekülü lignin, selüloz veya hemiselüloz üzerine bulunan bir hidroksil gurubu ile reaksiyona girerek hemiasetal yapısı oluşturur. Bu hemiasetallar oldukça reaktif ve unstable olup diğer bir hidroksil gurubu ile çapraz bağ oluşturarak reaksiyon asetal ürününün oluşumu ile sonuçlanır. Bu reaksiyonda genellikle güçlü bir kataliz olarak kullanılmaktadır.



Şekil 1.16: Formaldehit ile odun arasındaki çapraz bağlanma (Hill, 2006).

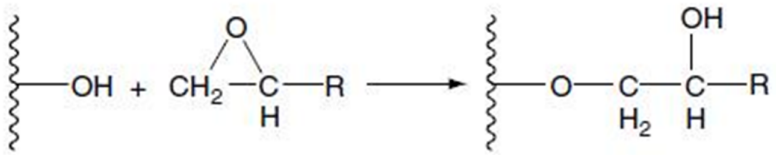
1.4.4.3. Eterler

Odun ile oluşan en basit eter metil eterdir. Kataliz eşliğinde dimetil sülfat veya metil iyodit hücre duvarı hidroksil grupları ile reaksiyona girerek metil eteri oluşturur. Alkil klorürde (Şekil 1.17) odun ile reaksiyona girmektedir. Bununla birlikte yan ürün olarak hidroklorik asidin oluşması nedeniyle odunun yapısı ciddi bir şekilde bozulmaya uğrar.



Şekil 1.17: Odun ile alkil klorür arasındaki reaksiyon mekanizması (Hill, 2006).

Epoksitler ile odun hidroksil grupları arasındaki reaksiyon hem asit hem de baz katalizler eşliğinde gerçekleşir (Şekil 1.18). Bununla birlikte odun ile ilgili modifikasyon çalışmalarının tamamında alkali kataliz kullanılmıştır. Odun hidroksil gurubu ile reaksiyona giren epoksit molekülünün yeni bir hidroksil gurubu oluşturması ve bu oluşan grup ile başka bir epoksit molekülünün reaksiyona girmesi sonucunda polimerleşme oluşmaktadır. Odun içerisinde bulunan su polimer başlatıcısı olarak rol oynamakta ve oduna bağlanmış glikollerin oluşmasına neden olmaktadır. Etilen, propilen veya bütilen oksit orta alkali koşullar altında odun hidroksil grupları ile kolay bir şekilde reaksiyona girdiği önceki çalışmalarda belirtilmiştir (Rowell ve Gutzmer, 1975; Rowell ve ark., 1976;1979;1982). Yüksek molekül ağırlıklarına sahip epoksitler odun hidroksil grupları ile reaksiyona girmesi için güçlü katalizler gerekmektedir.



Şekil 1.18: Epoksitler ile odun arasındaki reaksiyon mekanizması (Hill, 2006)

Di veya poli-fonksiyonel epoksitlerin kullanılmasıyla ahşap malzemenin yüzeyinde daha sonraki bir işlem için bir reaktif grup oluşturulabilir. Glaycidyl metakrilat ile odun eterifikasyonunun gerçekleştiği belirtilmiştir (Rozman, 1994a; 1994b; Banks ve ar., 1992; 1995). Bu ahşap malzeme yüzeyindeki yeni reaktif grup, serbest radikal başlatıcılar eşliğinde vinil monomerler ile reaksiyona girdiği rapor edilmiştir. Başka bir çalışmada ise glaycidyl metakrilat ve alkyl glicidyl eterin odun hidroksil grupları ile reaksiyona girmediği ve reaksiyonun homopolimerleşme oluşumuyla sonuçlandığı rapor edilmiştir (Çetin ve Hill, 1999).

1.5. Odun Plastik Kompozitleri

Odun-plastik kompozitleri isminden de anlaşılabileceği gibi plastik polimerler ile lignoselülozik materyallerin belirli oranlarda karışımı ve belirli sıcaklık ve basınç altında preslenerek elde edilen mühendislik ürünü bir malzemedir (Perisic ve ark. 2009, Stark ve Matuana, 2007).

Lifsel atıkların en etkin kullanılabileceği alanlardan biri plastik endüstrisidir. Ayrıca, son birkaç yılda plastik fiyatlarındaki artış, plastiklere maliyeti düşük katkı liflerin katılmasını gerekli kılmıştır (Rowell, 1995). Bu nedenle odun plastik kompozitleri üretimi yaygınlaşmaya başlamıştır. Odun plastik kompozitleri termoset ve termoplastik esaslı odun kompozitleri olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

Termoset esaslı odun kompozitleri üretiminde bağlayıcı materyal olarak genellikle üre formaldehit, fenol formaldehit, melamin formaldehit, polivinilasetat gibi çeşitli yapıştırıcılar kullanılmaktadır.

Termoplastik esaslı odun kompozitlerin üretiminde ise odun materyalleri ile polietilen, polipropilen, polivinil klorür gibi plastikler kullanılmaktadır.

OPK' nin sağlamış olduğu başlıca avantajlar şunlardır:

· Rutubete karşı yüksek dirençlidir,

· Yüksek boyutsal stabiliteye sahip olup çalışması çok azdır,

· Üretiminde kullanılan artık malzemelerden dolayı doğa dostudur,

· İsteğe göre boyutlandırılabilir,

· Daha az bakım gerektirir,

· Mantar ve böceklere karşı dayanıklıdır.

Bununla birlikte üretim kapasitelerinin düşük oluşu, enerji giderlerinin yüksek oluşu, odunsu materyale göre yoğunluklarının yüksek oluşu OPK'nin başlıca dezavantajlarıdır (Principia Partners 2002; Mengeloğlu ve Karakuş, 2008a; Karakuş K. 2008).

Odun plastik kompozitlerinin otomotiv, inşaat gibi birçok sanayide kullanımı hızla artmaktadır. Son yıllarda PE ve PP gibi plastik polimerler ile lignoselülozik materyaller kullanılarak yeni bir malzeme olan kompozit malzemelerin üretimi gerçekleştirilmiştir (Min

ve Shuai, 2007). 30 yılı aşkın süredir piyasada bulunan odun plastik kompozitleri 2009 yılına kadar olan toplam üretiminin %25'i "decking" piyasasında değerlendirilmiştir (Rossi, 2005).

Odun plastik kompozitleri kereste-masif gibi malzemelerle karşılaştırıldığında daha düşük bakım gerektiren malzemedir. Odun kaynaklı atık akışı içerisinde yenilenebilir bir malzemedir. Bu nedenle yeşil kompozit olarak da nitelendirilebilir (Clemons ve Ibah, 2004).

1.6. Odun Plastik Kompozitlerinde Modifikasyon İşleminin Amacı

Odun yapı olarak hidrofilik bir materyaldir (Çetin ve Özmen, 2001). Plastik polimerler ise tam tersi olarak hidrofobik bir materyaldir. Bu iki maddenin karışımı temel olarak heterojen olmaktadır. Bu durum odun plastik kompozitleri üretimi sırasında karşılaşılan en büyük problem olarak gösterilmektedir. Önceki çalışmalarda bu problemin giderilebilmesi adına lignoselülozik materyaller ile uyumsuzluk giderici kimyasalların kullanımı gerçekleştirilmiştir.

Odunun suyu seven materyal olmasının en büyük sebebi bünyesinde bol miktarda bulundurduğu OH (hidroksil) gruplarıdır. OH grupları su ile karşılaştığında aralarında zayıf hidrojen bağı yapma girişiminde bulunmaktadır (Rowell, 1998). Bu eylem odunu hidrofilik bir madde yapmaktadır. Buda odunu plastik materyal ile uyumsuz hale getirmektedir. Bu problemin giderilebilmesi için odunda bulunan OH gruplarının yapısını değiştirerek su ile aralarında oluşturduğu zayıf hidrojen bağını engellemektir. Bu da odunun kimyasal modifikasyonu ile odunun OH gruplarına asetil gurubu bağlayarak giderilebilir.

Bu çalışmada odun materyali, odun-plastik kompoziti üretiminden önce kimyasal modifikasyon işlemine tabi tutularak odun-plastik kompoziti üretiminde kullanılmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Odunun ilk asetillendirilmesi asetik anhidrit kimyasalı ile bir katalizör olarak kullanılan sülfürik asit ortamında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma Fuchs tarafından 1928 yılında Almanya'da gerçekleştirilmiştir. %40'ı aşkın ağırlık kazancı sağlamıştır.

Suida ve Titsch 1929 yılında kayın ve sarıçam odun ununu piridin kullanarak asetillendirme işlemini gerçekleştirmiş ve %30 – 35 arasında ağırlık kazancı sağlamıştır.

Tarkow'un 1945 yılında yaptığı çalışmada asetillendirmenin çürümeye karşı etken olduğunu ilk kez göstermiştir. Bundan 1 yıl sonra (1946) yaptığı diğer çalışmada asetillendirilmiş ahşap malzemenin boyutsal stabilizasyonu üzerine çalışmalar gerçekleştirmiştir.

1980'lerin başında Orman Ürünleri Laboratuvarı ve İsveç Chalmers Üniversitesi tarafından geliştirilen yeni Asetilasyon teknolojisi bir katalizör ya da solvent gerektirmeden asetik anhidritin kontrollü kullanımı ile modifikasyonlar gerçekleştirilmiş ve ortamda az miktarda asetik asit oluştuğu gözlemlenmiştir. 120 ve 130 ºC arasında masif ahşap ve 120 ile 165 ºC arasında lifleri ve parçacıkları reaksiyona koymuştur. Öncelikle masif malzemeye vakum ile asetik anhidrit kimyasalı emdirilmiştir. Daha sonra mikrodalga ile ısı uygulanmıştır. Daha sonra basınç ve vakum uygulanmış ve bir vida reaktörde reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Kimyasal temizleme işlemi ise buhar kullanılarak yapılmıştır. Masif malzemenin hücre duvarının içine kimyasal penetrasyonu gerçekleştirilmiştir. Hücre duvarına bağlanan asetil grupları orta lamel ve S2 tabakasına eşit olarak dağılmış ve yaklaşık %10 ağırlık kazancı sağlanmıştır (Rowell, 2007).

Sanayi alanında asetik anhidrit kullanımı sınırlı kalmıştır. Bunun en önemli sebebi asetik asit oluşumu ve maliyetinin yüksek oluşudur (Hill, 2006). Bu problemi giderebilmek için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Keten prosesi, çözeltiyi geri kazanmayan bir asetillendirme yöntemine göre maliyetleri yarıya kadar indirebilmektedir. Bu proses ile nakliye ve kimyasal madde masrafları azalmakta ve yöntem daha ucuz hale gelmektedir (Dizman ve Yıldız, 2010).

Çetin ve Özmen (2001), sarıçam (*Pinus sylvestris* L) diri odununu krotonik anhidritle modifiye etmiş ve ağırlık kazancı değerleri ve boyutsal sabitlik elde etmişlerdir. Ayrıca reaksiyon sıcaklığının boyutsal stabilite üzerinde anlamlı bir etkisinin olduğunu yapmış

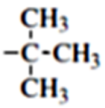
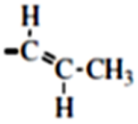
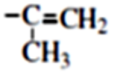
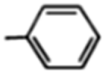
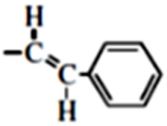
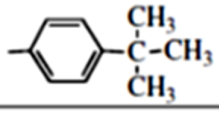
oldukları şişirme ve kurutma döngüsü testi ile ispat emişlerdir. %30'dan fazla ağırlık kazancı değerleri elde edilmiş ve %90 ASE değerleri elde etmişlerdir.

Özmen ve Çetin (2002), sarıçam (*Pinus sylvestris* L) odununun bileşenlerinin üzerine kimyasal modifikasyon işlemi uygulamış ve FTIR analizi ile deliline ulaşmışlardır. Asetik ve krotonik anhidrit ile odun bileşenlerinin reaktivitesi çalışılmış ve AA modifikasyonu sonrası odun unu odun bloklarına (20(R)x20(T)x5(L) mm) göre daha reaktif olduğu tespit edilmiştir. Bunun sebebi olarak da, odun ununun reaktif yerlerinin odun bloklarına göre daha ulaşılabilir olmasından dolayı olduğu düşünülmüştür.

Çetin ve arkadaşlarının 2011 yılında yapmış oldukları çalışmada sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) odun unları kullanılarak farklı katalizler eşliğinde asetik anhidrit ve vinil asetat modifikasyonunun mekanizmaları karşılaştırılmıştır. Reaksiyonlar sonucu elde edilen modifiye edilmiş odun unlarının FTIR ve NMR analizleri gerçekleştirilmiş ve gerçekleşen reaksiyonların doğruluğu ispat edilmiştir. Reaksiyonlarda üç tip katalizör kullanılmıştır (K_2CO_3, Na_2CO_3 ve CH_3COOK). Asetik anhidrit modifikasyonunda üç katalizörle yapılan reaksiyonlar sonucunda hemen hemen aynı ağırlık kazancı değeri verirken vinil asetat modifikasyonunda en fazla ağırlık kazancı veren reaksiyon K_2CO_3 katalizi ile gerçekleştirilen reaksiyon olarak bildirilmiştir.

Obataya ve Minato'nun 2008'de yapmış oldukları çalışmada sitka ladini üzerinde asetik anhidrit modifikasyonu kullanılarak potasyum asetat katalizi üzerindeki katalitik etkisi araştırılmış ve % 25 seviyelerinde ağırlık kazancı değerleri elde edilmiştir.

Jebrane ve Sebe (2007)'de vinil esterlerin transesterifikasyonunu çalışmışlardır. Sahil çamı (*Pinus pinaster soland*) türünde potasyum karbonat katalizörü kullanılarak, doymuş ve doymamış vinil esterler ile hidroksil grupları arasında reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Modifikasyon oranındaki farklılıklar, kullanılan vinil ester cinsine bağlı olarak nispeten yüksek verim elde edilmiştir ve değerler şekil 2.1'de gösterilmektedir.

Vinil Esterler [CH_2=CH–O–CO–R]	–R	WPG (%)	OH guruplarının yerine (mmol/gr Kuru odun)
Vinil propiyonat	$-CH_2-CH_3$	23.6	4.2
Vinil bütirat	$-CH_2-CH_2-CH_3$	30.0	4.3
Vinil pivalat		15.2	1.8
Vinil dekonat	$-CH_2-(CH_2)_7-CH_3$	49.6	3.2
Vinil stearat	$-CH_2-(CH_2)_{15}-CH_3$	52.2	2.0
Vinil krotonat		16.8	2.5
Vinil metakrilat		24.8	3.6
Vinil benzoat		46.5	4.5
Vinil sinnamat		46.3	3.6
Vinil 4-tert- bütil benzoat		31.8	2.0

Şekil 2.1: Bazı vinil esterler ile sahil çamı (*Pinus pinaster soland*) arasındaki reaksiyon sonucu elde edilen WPG değerleri (Jebrane ve Sebe, 2007)

Geçmişten bu zamana kadar odun modifikasyonu için birçok kimyasal reaksiyon sistemleri araştırılmıştır. Bu kimyasallar asetik, bütirik, ftalik, suksinik, maleik ve propiyonik anhidritler, asit kloridler, karboksilik asitler, birçok farklı türde izosiyanatlar, formaldehitler, kloral asetaldehitler, difunctional aldehitler, phtaldehydic asitler, dimetilsülfatlar, alkil klorürler, b-propiolactone, akrilonitril, epoksitler etilen, propilen, bütilen oksit ve difuntional epoksitlerdir (Rowell, 2007).

Hollanda'da 2006 yılında kurulmuş ve 24.000 m3 yıllık üretim kapasitesine sahip bir endüstriyel tesis, asetillendirilmiş odunu üreten ve satan ilk firma olmuştur. Masif odunun asetillendirilmesi ile ilgili Hollanda'da 1991 yılından beri faaliyet göstermekte olan SHR

araştırma laboratuvarı ve pilot tesisinde asetillendirme işlemi üzerine çalışmalar devam etmektedir (Dizman ve Yıldız, 2010). Japonya'da masif odunun asetillendirilmesi, alkil-halidler ile odunun eterleştirilmesi, oligo-esterleştirme ve odun-inorganik kompozitlerine ilişkin kurulan tesisler ekonomik koşullar nedeniyle 90'lı yıllarda kapanmıştır (Hill, 2006). Biri ABD'de diğeri Rusya'da olmak üzere iki girişim endüstriyel uygulamaya hazır hale geldiği halde devam ettirilememiştir. Bunun en büyük nedeni, bu girişimlerin maliyet açısından avantajlı olmamasıdır (Ramsden vd., 1997). Sıvı halde asetillendirme işlemi ABD Pennsylvania'da bir fabrikada uygulanmış; fakat maddi nedenlerle üretimden vazgeçilmiştir (Odabaş, 1999). İsveç' de 2000 yılında, liflerin ve masif odunun asetillendirilmesi ile ilgili pilot ölçekte iki tesis kurulmuştur (Rowell, 2006). Tesis 1 yılda yaklaşık olarak 4.000 ton lif asetillendirebilmektedir. İsveç'te ayrıca asetillendirme işlemini mikrodalga teknoloji ile gerçekleştirebilecek daha büyük boyutlu tesislerin kurulması düşülmektedir. Chalmers Üniversitesi'nde SP pilot tesisinde mikrodalga teknoloji kullanımıyla ilgili çalışmalar devam etmektedir (Rowell, 2004). Asetillendirilmiş odunun ve lifin üretimi ABD, Almanya, İngiltere ve Yeni Zelanda'da hazırlık aşamasındadır (Rowell, 2006).

Finlandiya Bilim ve Teknoloji Kurumu (VTT) ve orman ürünleri endüstrisi sektörünün işbirliği ile odunun ısıl işleme tabi tutulmasıyla elde edilen ve "Thermowood" olarak adlandırılan ürünün pilot ölçekteki üretimine başlanmıştır (Yıldız, 2005). Ürünün 2004'deki satışı yaklaşık 35.000 m³'dür (Hill, 2006). Günümüzde, Finlandiya'da ısıl işlem konusunda çalışan dört farklı araştırma merkezi ve 8 adet ısıl işlem fabrikası bulunmaktadır. Bu 8 fabrikanın kapasitesi 2000 yılı istatistiklerine göre yılda 50.000 m³'ün biraz altındadır ve üretim yaklaşık olarak yılda 35.000 m³'tür. Bu fabrikalarda herhangi bir kimyasal madde ya da basınçlı yöntem kullanılmayıp, yalnızca ısı ve su buharı kullanıldığı için bunlar geleneksel ısıl işlem fabrikaları olarak adlandırılmaktadır (Yıldız, 2005). Ülkemizde ısıl işlemi endüstriyel boyutta uygulayan ve yıllık üretim kapasitesi yaklaşık olarak 12.000 m^3 olan bir tesis haricinde asetillendirme ya da diğer modifikasyon teknolojilerini uygulayan pilot tesis ya da endüstriyel ölçekte bir tesis bulunmamaktadır (Dizman ve Yıldız, 2010).

Mengeloğlu ve Karakuş'un 2008'de yapmış oldukları çalışmada, okaliptüs odun unları ve geri dönüşüm halindeki yüksek yoğunluklu polietilen kullanılarak polimer-kompozitler üretilmiş ve mekanik özellikleri araştırılmıştır. Öncelikli olarak, okaliptüs odun unları ve geri donuşum yüksek yoğunluklu polietilen üzerinde Termogravimetrik analizör (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri gerçekleştirilmiş ardından, okaliptüs odun

unları ve uyumsuzluk giderici MAPE kimyasalının konsantrasyonunun polimer kompozit üzerine etkisi incelenmiştir. TGA analizi sonuçları, termal bozunmanın okaliptüs odun unları için 230 °C ve geri dönüşüm yüksek yoğunluklu polietilen için 280 °C civarında başladığı gözlenilmiştir. DSC sonuçlarına göre; yüksek yoğunluklu polietilenin erime sıcaklığının yaklaşık 129 °C olduğu tespit edilmiştir. Üretilen kompozitlerin mekanik özellikleri dikkate alındığında, okaliptüs odun unları miktarındaki artışın kompozitin çekme, eğilme ve darbe dirençlerinde azalmaya, çekme ve elastikiyet modülü değerlerinde ise artmaya neden olduğu belirlenmiştir. Az miktarda uyumsuzluk giderici kimyasalın matrise ilave edilmesi sonucunda ise çekme ve eğilme direncinde artış olduğu, ancak bu artışın doğrusal olarak gerçekleşmeyip bir süre sonra dengelendiği gözlenmiştir. Diğer taraftan uyumsuzluk gidericilerin darbe direnci değerlerinde azalmaya sebep olduğu tespit edilmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Bu çalışmada Doğu Karadeniz Bölgesi'nden temin edilen sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) odun unları kullanılmıştır.

Odun plastik kompoziti üretimi için polimer matrisi olarak PETKİM A.Ş. firmasına ait yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) kullanılmıştır.

Modifikasyon kimyasalı olarak asetik anhidrit (Merck; Ürün kodu:K37857042-750, M:102,09 g/mol) ve vinil asetat (Fluka; Ürün kodu:46060, M:86,09 g/mol) kimyasalları kullanılmıştır.

Kimyasal modifikasyonlarda katalizör olarak kullanılan kimyasalların özellikleri şunlardır.

Potasyum Karbonat (K_2CO_3): Emir Kimya firması tarafından üretilmiştir (M:138,21 g/mol). 20ºC'deki yoğunluğu 2,43 gr/cm^3'tür.

Sodyum Karbonat (Na_2CO_3): Emir Kimya firması tarafından üretilmiştir (M:105,99 g/mol).

Potasyum Asetat (CH3COOK): Merck Kimya firması tarafından üretilmiştir (M: 98,15 gr/mol). Katalog numarası K37096720-710'dur.

3.2. Metot

3.2.1. Öğütme ve Eleme

Temin edilen sarıçam odunu kibrit çöpü küçüklüğünde küçültüldükten sonra TAPPI T 11 M – 45 standartlarına göre laboratuvar tipi Willey değirmeninde (şekil 3.1) öğütülerek 40 mesh'lik elekten geçen ve 60 mesh'lik elek üzerinde kalan kısımları alınmıştır.



Şekil 3.1: Willey değirmeni.

3.2.2. Sokslet Ekstraksiyonu

Elde edilen odun unları sokslet cihazı yardımıyla önce saf su ile 6 saat ve ardından 4-1-1 (toluen / aseton / etanol) karışımı ile 6 saat ekstrakte edilmiştir (şekil 3.2).



Şekil 3.2: Sokslet ekstraksiyonu

3.2.3. Asetik Anhidrit ve Vinil Asetat Modifikasyonu

Asetik anhidrit ve vinil asetat kimyasalları kullanılarak gerçekleştirilen tüm reaksiyonlarda hammadde olarak sarıçam odun unu kullanılmıştır.

Odun unları reaksiyona girmeden önce 6 saat su ekstraksiyonuna daha sonra 6 saat süre ile 4:1:1 (toluen/aseton/etanol) ekstraksiyonuna uğratılarak bünyelerinde bulunan ekstraktif maddeleri uzaklaştırılmıştır. Bu işlemi gerçekleştirmenin başlıca amacı kimyasal reaksiyon esnasında modifikasyon kimyasallarının sadece odun kütlesi ile tepkimeye girmesini sağlamaktır.

Ekstraksiyon işleminin ardından 103±2 ^{o}C' deki fırında tam kuru hale getirilen sarıçam odun unları kimyasal modifikasyon işlemine hazır hale getirilmiştir.

Reaksiyon koşulları daha önceden belirlenmiş olan her modifikasyon işlemi için tam kuru odun unu kütlesinden yaklaşık 1 gram alınarak belirlenen kimyasallar ile karışımı sağlanarak IKA ısıtıcılar yardımı ile yağ banyosunda 100 ^{o}C'de çeker ocak altında reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir (şekil 3.3). Reaksiyonlar sonucunda karışım krozelerden süzülerek etanol ile yıkanarak önce 6 saat su ekstraksiyonuna daha sonra 6 saat 4:1:1 (toluen/aseton/etanol) ekstraksiyonuna uğratılarak kalıntı kimyasalların uzaklaştırılması sağlanmıştır.



Şekil 3.3: Vinil asetat modifikasyonu.

Modifiye edilmiş sarıçam odun unları 103±2 ^{o}C 'deki fırında tam kuru hale getirilmiştir. Ardından ağırlık kazançları denklem 3.1'deki formüle göre hesaplanmıştır.

$$WPG\ (\%) = \frac{W2 - W1}{W1} \times 100$$

WPG = Yüzde ağırlık kazancı

W1 = Reaksiyona giren tam kuru sarıçam odun ununun gram cinsinden ağırlığı.

W2 = Reaksiyondan çıkan ve ekstraksiyon işlemlerinden geçen tam kuru sarıçam odun ununun gram cinsinden ağırlığı.

Denklem 3.1: Ağırlık kazancı hesaplama formülü.

3.2.4. FTIR Analizi

Analiz için daha önceden öğütülmüş (40 mesh) fırın kurusu örnekler toz haldeki KBr ile karıştırıldı (KBR/lif unu oranı; 100:1). Bu karışım özel pres yardımıyla sıkıştırıldıktan sonra KBr peletleri oluşturuldu. FTIR analizleri Shimadzu FTIR 8400s spektrofotometre yardımıyla 20 scan olarak gerçekleştirildi (şekil 3.4).



Şekil 3.4: Schimadzu FTIR - 8400S spektrofotometre

3.2.5. Kimyasal Analizler

Su Çözünürlüğü

Gerekli aygıtlar: Sokslet aleti, Mantolu ısıtıcı

Gerekli kimyasallar: Destile Su (300 mL)

Yöntem: Fırın kurusu ağırlığı tespit edilmiş odun örnekleri, fırın kurusu ağırlığı tespit edilmiş sokslet krozesi içerisine yerleştirildikten sonra sokslet aleti yardımıyla 6 saat süresince ekstraksiyon işlemi uygulandı. Ekstraksiyon işlemi sonrası çeker ocak altında bekletilen örnekler 103 ± 3°C'de ki fırında gece boyu kurutulduktan sonra, desikatörde 30 dakika kadar bekletildikten sonra hassas terazide tartılarak çözünen madde miktarı hesaplandı.

Holoselüloz Tayini

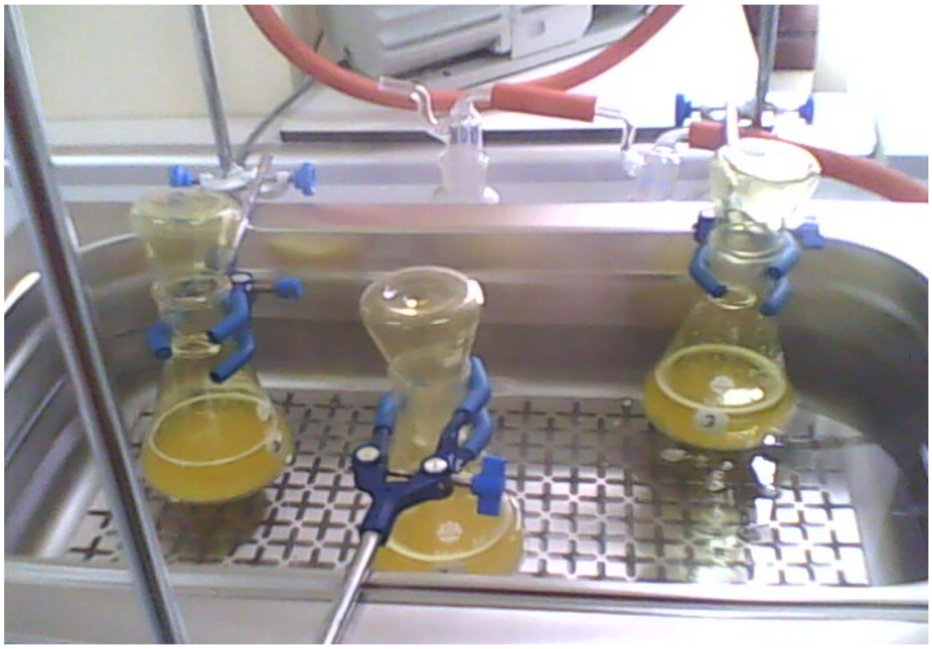
Bu çalışmada yapılan holoselüloz tayini Wise'nin klorit metoduna göre gerçekleştirilmiştir. $NaClO_2$ ılık asit etkisiyle ClO_2'i serbest bırakır. Lignin, çözünmüş ürünler şekline dönüşür. Karbonhidrat maddeleri ise bu koşullar altında değişmez ve holoselüloz olarak elde edilir.

Asetik asit ortamın pH'sını 4 dolayında tutmakta, ClO_2 çıkmasını sağlamaktadır. ClO_2, lignini oksitleyerek klorolignin haline dönüşüp, çözerek karbonhidratlardan ayırmaktadır (Wise, 1962).

Aygıtlar: Kroze, Termostatlı su banyosu, 250 ml'lik ve 50 ml'lik erlenmayer.

Gerekli Kimyasal Maddeler: $NaClO_2$, Buzlu asetik asit (glasial acetic acid)

Yöntem: Testte kullanılan odun örneği olarak 40 mesh'lik elekten geçen, 60 mesh'lik elek üzerinde kalan odun unlarından uygun olarak alınmış yaklaşık 5 gram tam kuru odun unu kullanılmıştır. Odun örnekleri önce 6 saat süre ile su ve ardından 6 saat süre ile toluen/aseton/etanol karışımı ile ekstraksiyon işlemine tabi tutuldu. Ekstraktif maddelerden arındırılmış odun örneği, 160 ml su, 1,5 gram $NaClO_2$ ve 10 damla (0,5 ml) buzlu asetik asit 250 ml lik bir erlenmayere konuldu ve bir saat süre ile 78°C–80°C deki su banyosuna tutuldu (şekil 3.5). İçine örnek koyulan erlenin ağzı tersine çevrilmiş 50 ml'lik başka bir erlenmayerle kapatıldı. Reaksiyon süresince zaman zaman erlen çalkalanarak karıştırıldı. Bir saat sonra karışıma 1,5 gram $NaClO_2$ 10 damla (0,5 ml) buzlu asetik asit ilave edilerek bir saat süreyle ısıtmaya devam edildi. Bu işlem 4 kez tekrarlandı.



Şekil 3.5: Holoselüloz tayini esnasında su banyosunun görüntüsü

Klorlama tamamlandıktan sonra süspansiyon bir buz banyosunda derhal soğutulup 2 nolu bir cam krozeden süzülmüştür. Kalıntı önce asetonla daha sonra soğuk destile su ile tekrar tekrar yıkandı. 105±3°C da kurutulup desikatörde yeteri kadar soğumaya bırakıldıktan sonra tam kuru ağırlığı ve ardından da % holoselüloz miktarı belirlendi.

α - Selüloz Tayini

TAPPI T 203 os–71 standardına göre aygıtlar,

Aygıtlar: Cam kroze, Su banyosu, Pipet, 100 ml'lik beher.

Gerekli kimyasal maddeler: %17,5'luk NaOH çözeltisi, %8,3'luk NaOH çözeltisi, % 10'luk asetik asit.

Test örneği: α-selüloz tayininde kullanılan odun örneği önce holoselüloz uğratılmış olmalı ve elde edilen holoselülozdan yaklaşık tam kuru 2 gram alınarak bu amaç için kullanılmalıdır.

Yöntem: Yukarıda sözü edilen alkalen çözeltiler 20 °C deki su banyosunda bir süre bekletilerek sıcaklığının 20°C a gelmesi sağlandı. İlk olarak örneğin behere konularak sıcaklığının 20 °C ye gelmesi sağlandı. Daha sonra üzerine 10 ml. %17,5'luk NaOH

çözeltisinden ilave edildi ve iyice karıştırıldı. İki dakika sonra bir baget yardımı ile beherdeki odun örnekleri bastırıldı (şekil 3.6).

Bu işlemden 3 dakika sonra yani başlangıçtan 5 dakika sonra 5 ml % 17,5'luk NaOH çözeltisinden ilave edilip karıştırıldı. 5 dakika sonra yani başlangıçtan 10 dakika sonra 5 ml NaOH çözeltisi daha ilave edilip karıştırıldı. Bu işlemden 5 dakika sonra yani başlangıçtan 15 dakika sonra 5 ml %17,5'luk NaOH çözeltisinden ilave edilip karıştırıldı. Karışım 20°C deki su banyosunda karıştırıldı ve bir saat süre ile 20°C da bekletildi.



Şekil 3.6: Alfa selüloz tayini

Bekleme süresi sona erdiğinde 2 numaralı cam krozeden süzüldü. Krozeden daha sonra yıkamaya destile su ile devam edildi. Daha sonra ise % 10'luk 15 ml asetik asit ile 3 dakika krozede bekletilerek vakum yapıldı. Yıkamaya 25 ml destile su ile devam edildi. Ardından kroze 105±3°C da kurutuldu, bir desikatörde soğutulduktan sonra tartıldı (şekil 3.7).

Deney sonucu fırın kurusu holoselüloza oranla % α-selüloz belirlendi.

%1'lik NaOH Çözünürlüğü

TAPPI T 212 OM–88 standartlarına göre bu yöntem sıcak seyreltik alkaliyle çözünmeye karşı bir odun örneğinin dayanıklılığını belirler. % 1'lik NaOH da çözünürlüğün en önemli uygulaması alınan bir odun örneğinde var olan mantar çürüklüğünün derecesini belirlemedir. Odun çürüklüklerine bağlı olarak alkalide çözünen maddesinin % si de artar.

Aygıtlar: Cam kroze, Yağ banyosu (100°C'ye ayarlanabilen), 200 ml'lik beher.

Gerekli kimyasal maddeler: Kostik soda çözeltisi, %1'lik NaOH çözeltisi.

Test örneği: Deneyde kullanılacak odun örneği odun unu şeklinde olduğu için önce 40 ve 60 mesh'lik eleklerde elendi. 60 mesh'lik elek üzerinde tutulanlar deneyde odun örneği olarak kullanıldı. Elenmiş odun unu örnekleri hava geçirmeyen bir yere yerleştirildi ve standart yönteme bağlı kalınarak bir kısım üzerinde rutubet tayini yapıldı.

Yöntem: Belirlenen rutubet derecesinden hareketle hava kurusu örnekten tam kuru 2 gram olacak şekilde odun unu ±0,01 gr hassas terazide tartıldı. 200 ml'lik beher içine konulur ve üzerine bir pipetle % 1'lik NaOH çözeltisinden 100 ml ilave edilir. Oluşan süspansiyonun karıştırılmasından sonra beherler 80^{o}C'deki su banyosuna yerleştirilir. Burada kaynamanın sabit sıcaklıkta olması için beherin ağzı bir camla veya daha küçük bir erlenle dikkatli bir şekilde kapatıldı.



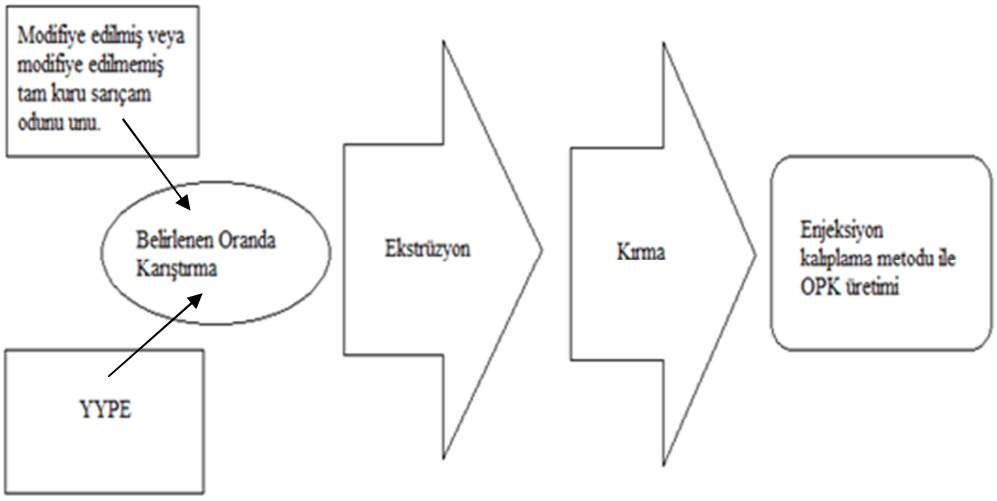
Şekil 3.7: Örneklerin desikatörde bekletilmesi

Beher bir saat süre ile su banyosunda bırakıldı. Beherin su banyosuna yerleştirilmesinden sonra 10. ,15. ,ve 25. dakikalarda 3 defa karıştırıldı. Bir saatin sonunda her bir beherin içindeki kalıntı, darası alınmış 2 nolu cam kroze üzerine vakum yapılarak süzüldü. Sonra %10'luk 50 ml asetik asit ile ve daha sonra da sıcak su ile yıkandı. Kroze ve içindekiler 105±3°C da kurutuldu ve bir desikatörde soğutulduktan sonra tartıldı (şekil 3.7). Sonuçlar

kuru odun örneğinin ağırlığındaki azalmadan hesaplandı ve çözünen maddelerin ağırlığının % si olarak belirtildi.

3.2.6. Odun – Plastik Kompozitlerinin Üretimi

Odun plastik kompozitleri (OPK) üretiminde, ana materyal olarak sarıçam odun unu ve polimer matrisi olarak yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) kullanılmıştır. OPK üretiminde sarıçam odun unu iki farklı modifikasyon kimyasalı ile modifiye edilip değişik oranlarda YYPE ile karıştırılarak OPK'leri üretilmiştir. OPK'lerinin üretimi için izlenen iş akışı şekil 3.8'deki gibidir.



Şekil 3.8: OPK üretimi iş akışı

Şekilden de görüldüğü gibi modifiye edilmiş ya da modifiye edilmemiş olan tam kuru sarıçam odun unu örnekleri YYPE ile belirli oranlarda karıştırılarak giriş sıcaklığı 200°C ye çıkış sıcaklığı 170°C ye ayarlanmış tek vidalı ekstruder yardımı ile homojen bir karışım elde edilmeye çalışıldı (şekil 3.9).



Şekil 3.9: Odun unu ve plastik karışımının sağlandığı ekstruder

Ekstruderden elde edilen parçalar soğutulduktan sonra mümkün olan en homojen hale getirebilmek için kırıcı yardımı ile küçük parçacıklar haline getirildi (şekil 3.10).



Şekil 3.10: Ekstruderden çıkan parçaların kırıldığı kırıcı

Elde edilen parçacıklar 170°C - 180°C - 190°C sıcaklıkta ve 100MPa basınçla kalıplara püskürtülerek HAIDA marka enjeksiyon kalıplama makinesi besleme ağzından beslenerek OPK üretilmiştir (şekil 3.11).



Şekil 3.11: OPK'ların üretildiği enjeksiyon kalıplama makinesi

OPK üretimi sırasında kullanılan kalıp çekme ve eğilme direnci örnekleri elde edilecek şekilde dizayn edilmiş, elde edilen OPK fiziksel ve mekaniksel testlere hazır halde üretilmiştir. Üretilen OPK %65 bağıl nemde ve 23±2 °C de 7 gün süre ile inkübatörde bekletilmiştir.

3.2.7. Mekanik Testler

Üretilen OPK'nin fiziksel ve mekanik testleri ASTM'ye göre gerçekleştirilmiştir.

Eğilme Direncinin Belirlenmesi

Enjeksiyon kalıplama metodu ile üretilen OPK'lerinin Eğilme direnci ASTM D 790'a göre "Zwick/Roell Z010 Universal test makinesi'nde gerçekleştirilmiştir (şekil 3.12).



Şekil 3.12: Zwick/Roell Z010 Universal test makinesi

Eğilme direnci testleri için örnekler 5 mm kalınlığında, 13 mm genişliğinde ve 120 mm uzunluğunda olacak şekilde enjeksiyon makinesinde hazır kalıplar yardımıyla üretilmiştir. Test esnasında dayanaklar arasındaki açıklık 80 mm ve test hızı 2 mm/dak. olarak ayarlanmıştır. Her bir gurup için 5 örnek test edilmiştir.

Çekme Direncinin Belirlenmesi

Enjeksiyon kalıplama metodu ile üretilen OPK'lerinin Çekme direnci ASTM D 638'e göre "Zwick/Roell Z010 Universal test makinesi'nde gerçekleştirilmiştir. Çekme direnci testleri için örnekler standart boyutlarda olacak şekilde enjeksiyon makinesinde hazır kalıplar yardımıyla üretilmiştir. Test hızı 5 mm/dk. olarak ayarlanmıştır. Her bir gurup için 5 örnek test edilmiştir.

Şok Direncinin Belirlenmesi

Şok direncini belirlemek için üretilen OPK'lerine "Polytest RayRan" cihazı yardımı ile çentik açılmıştır (şekil 3.13). Çentik açılan örneklerin şok direncini belirlemek amacıyla

Zwick/Roell HIT 5.5P makinesinde test edilmiştir (şekil 3.14). Her bir gurup için 5 örnek test edilmiştir.



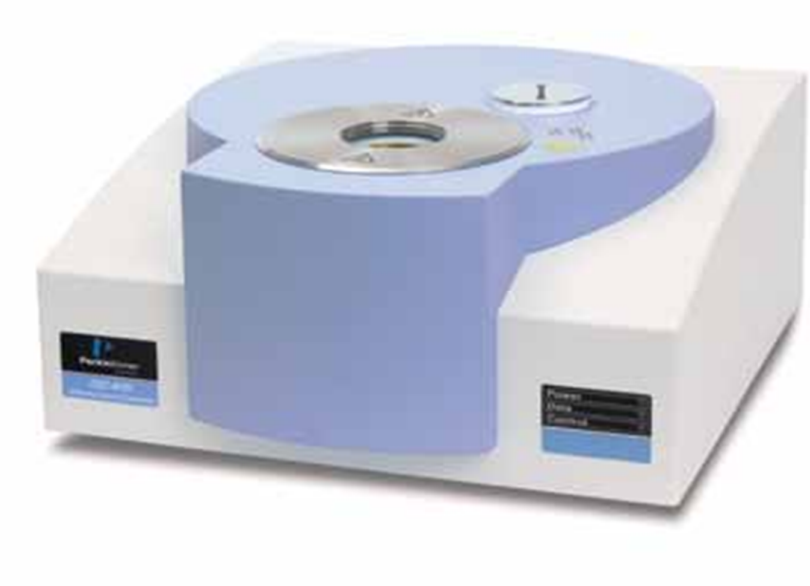
Şekil 3.13: Polytest RayRan çentik açma makinesi



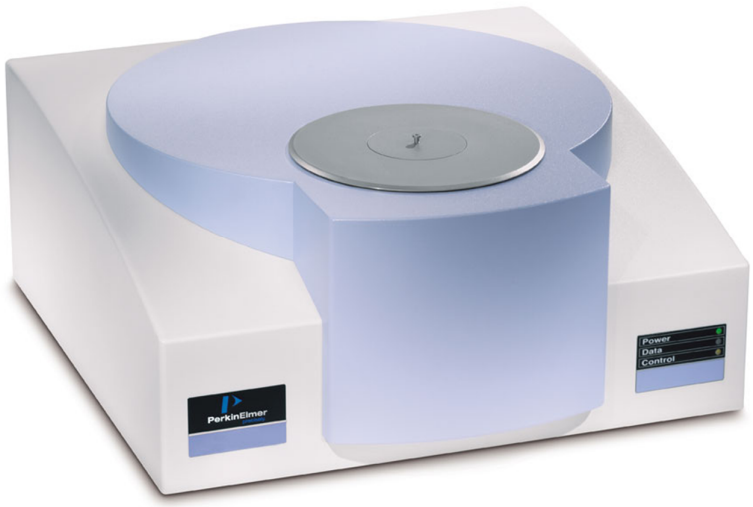
Şekil 3.14: Zwick/Roell HIT 5.5P test makinesi

3.2.8. Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi

TGA ve DSC analizleri için üretilen OPK'lerinden yeteri kadar numune maket bıçağı yardımı ile toz haline getirilmiştir. Toz haline gelen örneklerin Perkin Elmer DSC-4000 cihazında DSC analizleri (şekil 3.15), Perkin Elmer STA-6000 cihazında da TGA analizleri gerçekleştirilmiştir (şekil 3.16).



Şekil 3.15: Perkin Elmer DSC-4000 cihazı



Şekil 3.16: Perkin Elmer STA-6000 cihazı

TGA ve DSC analizleri azot gazı altında gerçekleştirilmiştir. DSC analizleri sırasındaki sıcaklık önce 20ºC'den 200ºC'ye kadar ısıtma, sonra 200 ºC'den 20ºC'ye kadar soğutma ve ardından tekrar 20ºC'den 200ºC'ye kadar ısıtma olmak suretiyle 20ºC/dk'lık ısıtma oranında gerçekleştirilmiştir. TGA analizi sırasındaki sıcaklık 20ºC'den 600ºC'ye kadar 20ºC/dk 'lık ısıtma oranında artırılmıştır.

3.2.9. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Fotoğrafları

Üretilen OPK'lerinin çekme testi esnasında meydana gelen kopma yüzeylerine KSÜ - ÜSKİM' de bulunan JEOL NeoScope JCM-5000 marka taramalı elektron mikroskobu makinesinde fotoğraflar çekilmiştir (şekil 3.17).



Şekil 3.17: JEOL NeoScope JCM-5000 Taramalı Elektron Mikroskobu

4. BULGULAR

4.1. Kimyasal Analizler

Bu çalışmada kullanılan Sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) odununun kimyasal analizleri yapılarak çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1: Sarıçam odunu üzerinde yapılan kimyasal analiz sonuçları

	Sarıçam Diri Odunu		Sarıçam Öz Odunu	
	Bulunma Oranı	Standart Sapma	Bulunma Oranı	Standart Sapma
Holoselüloz Oranı (%)	86,86	0,06	70,76	0,00
Alfa Selüloz Oranı (%)	68,47	0,03	64,28	0,01
%1'lik NaOH Çözünürlük Oranı (%)	7,33	0,72	11,79	0,52
Alkolde (4:1:1) Çözünen Ekstraktif Madde Oranı (%)	2,18	0,45	4,40	0,00
Suda Çözünen Ekstraktif Madde Oranı (%)	2,87	0,08	4,40	0,14

Sonuçlar değerlendirildiğinde sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) odununun diri ve öz odun kısımlarındaki odun bileşenlerinin dağılımı birbirinden farklı olduğu gözlemlenmiştir. Beklendiği gibi öz odun kısmında suda ve alkolde çözünen ekstraktif maddelerin oranı diri odun kısmına göre daha yüksektir.

Wise'nin klorit metoduna göre gerçekleştirilen holoselüloz tayini sonuçları irdelendiğinde sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) odununun diri odun kısmında bulunma oranı öz odun kısmında bulunma oranında daha yüksektir (Birinci, 2009).

4.2. Kimyasal Modifikasyonlar

Kimyasal modifikasyonlarda modifikasyon kimyasalı olarak asetik anhidrit (AA) ve vinil asetat (VA) kimyasalları kullanılmıştır. Odun plastik kompozitleri üretimi için yapılan kimyasal modifikasyonların reaksiyon koşullarının belirlenmesi adına ön deneyler gerçekleştirilmiştir.

4.2.1. Reaksiyon Koşullarının Belirlenmesi

4.2.1.1. Reaksiyon Ortamı Kimyasalının Belirlenmesi

Deneylerde modifikasyon kimyasalı olarak yaygın kullanımından dolayı asetik anhidrit (AA) kullanılmıştır. Asetillendirme işlemi esnasında farklı katalizörlerin etkisini araştırmak amacıyla potasyum karbonat (K_2CO_3), sodyum karbonat (Na_2CO_3) ve potasyum asetat (CH_3COOK) katalizleri kullanılmıştır. Yapılan deneyler ve sonuçları çizelge 4.2, 4.3 ve 4.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.2: Reaksiyon ortamı kimyasalı olarak asetik asidin kullanıldığı reaksiyon koşulları ve sonuçları

AA (ml)	A.Asit (ml)	Kataliz (gr)		Sıcaklık(°C)	Süre (h)	WPG(%)
1,4	25	-		100	3	- 2,69
1,4	25	K_2CO_3	0,15	100	3	- 4,14
1,4	25	Na_2CO_3	0,15	100	3	- 2,43
1,4	25	CH_3COOK	0,15	100	3	- 3,16

Asetik asit kullanılan reaksiyonların tümünde ağırlık kaybı gözlenmiştir. Bu nedenle kimyasal modifikasyon için olumsuz etki göstermektedir. Kullanımı yukarıdaki koşullara göre mümkün gözükmemektedir.

Çizelge 4.3: Piridin kataliz eşliğinde gerçekleştirilmiş asetillendirme işlemi sonucunda elde edilen yüzde ağırlık kazancı (%WPG) değerleri

AA (ml)	Piridin (ml)	Kataliz (gr)	Sıcaklık(°C)	Süre (h)	WPG(%)
1,4	25	-	100	3	16,87

Piridin eşliğinde gerçekleştirilen reaksiyon sonucu ağırlık kazancı sağlanmıştır.

Çizelge 4.4: Reaksiyon ortamı kimyasalı olarak di-metil-formamidin kullanıldığı reaksiyon koşulları ve sonuçları

AA (ml)	DMF(ml)	Kataliz (gr)		Sıcaklık(°C)	Süre (h)	WPG(%)
1,4	25	-		100	3	2,38
1,4	25	K_2CO_3	0,15	100	3	14,09
1,4	25	Na_2CO_3	0,15	100	3	12,98
1,4	25	CH_3COOK	0,15	100	3	14,48

DMF kullanılan reaksiyonların tümünde ağırlık kazancı gerçekleşmiştir

Çizelgeler incelendiğinde en fazla yüzde ağırlık kazancı (WPG) piridinin kullanıldığı deneyde meydana gelmiştir. Piridini DMF takip etmiştir. Asetik asit kullanılan reaksiyonlarda herhangi bir ağırlık artışı gözlemlenememiş hatta ağırlık kaybı gerçekleşmiştir.

Piridinin kötü kokusundan ve sağlık açısından sakıncalı etkisinin olmasından dolayı çalışmayı zorlaştırmaktadır. Bunun yerine reaksiyon ortamı kimyasalı olarak daha az risk taşıyan DMF tercih edilmiştir.

4.2.1.1.1. DMF'nin Modifikasyon Üzerindeki Etkinliği

DMF'nin tek başına kimyasal modifikasyon üzerine etkisini araştırmak amacıyla sadece DMF'nin kullanıldığı bir reaksiyon ve sadece asetik anhidritin kullanıldığı bir reaksiyon olmak üzere toplam iki tane reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Yapılan reaksiyonlar ve sonuçları çizelge 4.5'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.5: DMF'nin modifikasyon üzerine etkinliği

AA (ml)	DMF(ml)	Kataliz (gr)	Sıcaklık(°C)	Süre (h)	WPG(%)
25	-	-	100	3	5,36
-	25	-	100	3	- 7,00

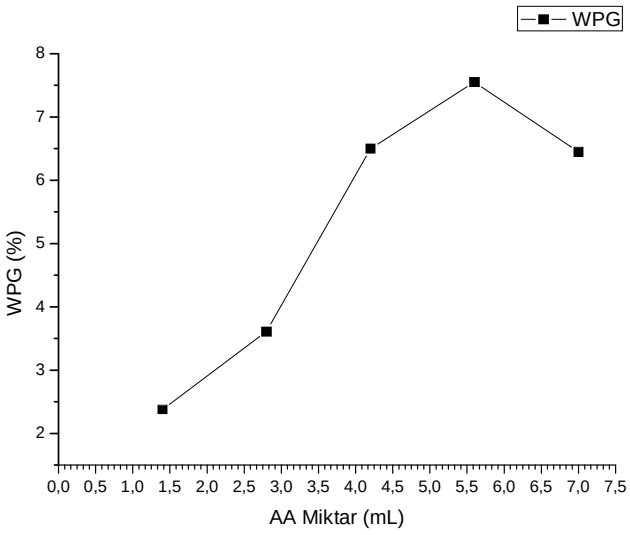
Sonuçlardan da anlaşıldığı üzere DMF'nin kimyasal modifikasyon üzerine tek başına artı yönde bir etki yapmadığı hatta ağırlık kaybına neden olduğu gözlemlenmiştir.

Sarıçam odun unları sadece asetik anhidrit kimyasalı ile 3 saat süre ile 100 ^{0}C'de reaksiyona koyulduğunda ise % 5,36 gibi bir ağırlık artışı gözlemlenmektedir.

4.2.1.2. Asetik Anhidrit Modifikasyonu

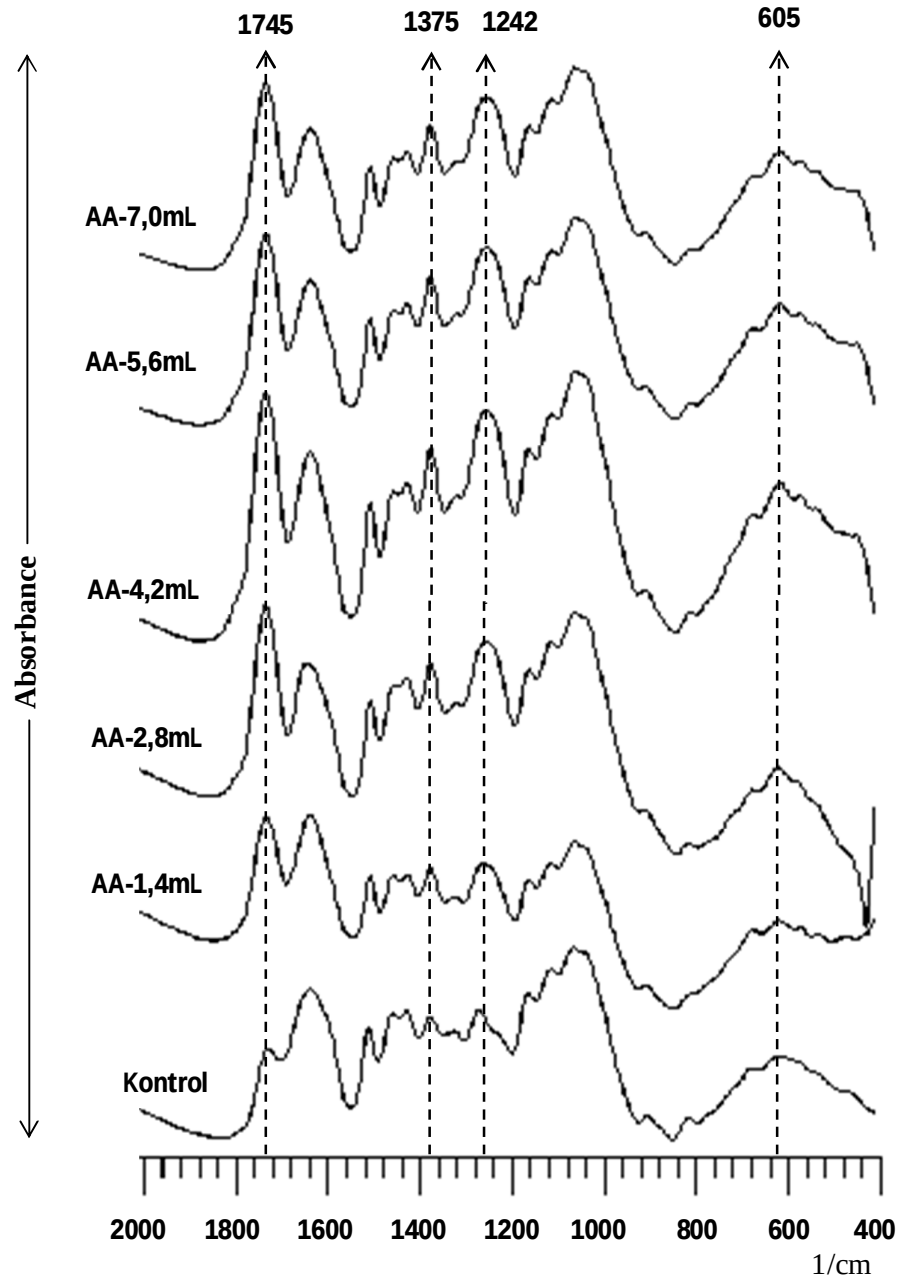
4.2.1.2.1. Asetik Anhidrit Miktarının Belirlenmesi

Asetik anhidrit konsantrasyonunun ağırlık kazancı üzerine etkisinin belirlenmesi için sıcaklık (100 °C), süre (3 saat), kataliz miktarı (0 gr) ve karışım oranını sabit tutarak farklı miktarlarda modifikasyon kimyasalları kullanılarak (1,4 / 2,8 / 4,2 / 5,6 / 7,0 mL) reaksiyonlar gerçekleştirilmiş ve sonuçlar şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1: Asetik anhidrit miktarının modifikasyon üzerine etkisi

Yapılan modifikasyon işleminde en yüksek ağırlık kazancı asetik anhidrit miktarının 5,6 ml olduğu reaksiyonda gerçekleşmiştir. Deneylerin FTIR spektraları şekil 4.2'de görülebilmektedir.



Şekil 4.2: Değişik asetik anhidrit miktarının kimyasal modifikasyonu üzerine etkisini araştırmak amacıyla yapılan reaksiyonların 2000–400 cm^{-1} FTIR spektralarının karşılaştırmaları

1745 cm^{-1} de görülen pik (νC=O) karbonil gurubunun gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Bu da reaksiyondan sonra ester bağlarının oluştuğunu doğrulamaktadır (Çetin ve ark., 2010).

1242 cm^{-1} de görülen pikte bant yoğunluğu artmış ve oluşan pikin (νC-O) C-O arasında oluşan bağın gerilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Özmen ve ark., 2010). Bu noktada asetillendirme işleminin gerçekleştiği söylenebilir.

Düzlem (δC-H) ve düzlem dışı (γ C-H) eğilme titreşimleri görülen metil grupları 1375 cm^{-1} deki pikten gözlemlenebilmektedir (Çetin ve ark., 2010).

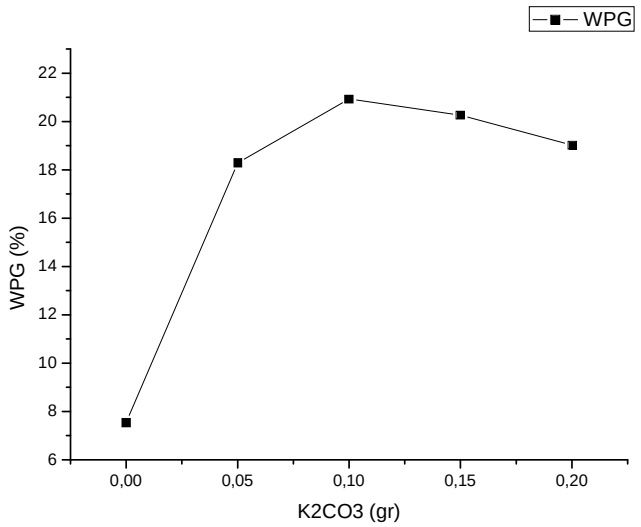
605 cm^{-1}de görülen pik bazı metil gruplarından kaynaklanmaktadır (Çetin ve ark., 2010).

FTIR analizleri sonuçları incelendiğinde belirtilen piklerin şiddetlerinin en yüksek çıktığı reaksiyonda asetik anhidrit miktarı 5,6 mL olarak kullanılmıştır. Bu bağlamda bundan sonra yapılacak olan deneylerin tamamında asetik anhidrit miktarı 5,6 ml olarak belirlenmiştir.

4.2.1.2.2. Katalizör Cinsinin Belirlenmesi

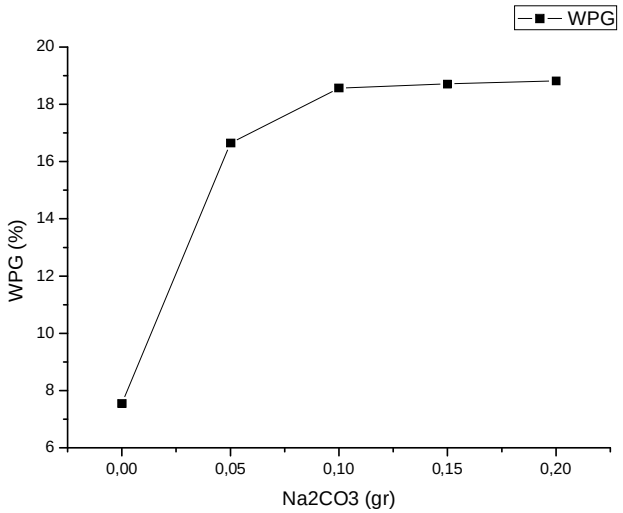
Katalizör olarak potasyum karbonat (K_2CO_3), sodyum karbonat (Na_2CO_3) ve potasyum asetat (CH_3COOK) olmak üzere 3 farklı katalizör kullanılmıştır.

Katalizör cinsi ve miktarının belirlenebilmesi için yapılan deneylerde reaksiyon süresi (3 saat), sıcaklık (100 °C), reaksiyon ortamı kimyasalı miktarı (DMF - 20 mL), modifikasyon kimyasalı miktarı (AA – 5,6 mL) ve karışım oranı değişkenleri sabit tutulmuştur. Şekil 4.3, 4.4 ve 4.5'ten de görüldüğü gibi her bir katalizör cinsi için katalizör miktarı üzerinde değişiklikler yapılarak (0 - 0,05 - 0,10 - 0,20 gr) hem katalizör cinsinin hem de katalizör miktarının belirlenmesi yapılmıştır.



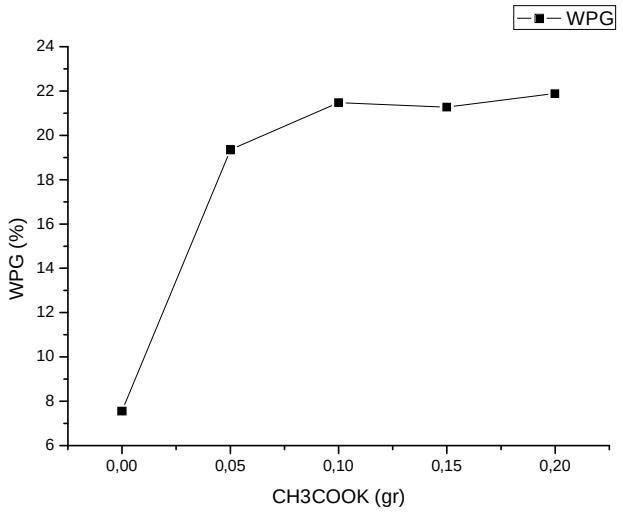
Şekil 4.3: Potasyum karbonat (K_2CO_3) katalizörünün asetik anhidrit modifikasyonu üzerine etkisi

Grafikten de anlaşılabildiği gibi potasyum karbonat (K_2CO_3) katalizörü eşliğinde gerçekleştirilen reaksiyonlarda en yüksek ağırlık kazancı (yaklaşık %21 WPG) K_2CO_3 miktarının 0,10 gr olarak denendiği reaksiyondur.



Şekil 4.4: Sodyum karbonat (Na_2CO_3) katalizörünün asetik anhidrit modifikasyonu üzerine etkisi

Sodyum karbonat (Na_2CO_3) katalizörü eşliğinde gerçekleşen reaksiyonlarda maksimum ağırlık kazancı aralarında çok büyük farklar olmamakla birlikte 0,10 – 0,15 – 0,20 gr kullanılan reaksiyonlarda gözlemlenmektedir (yaklaşık %18,50 WPG).



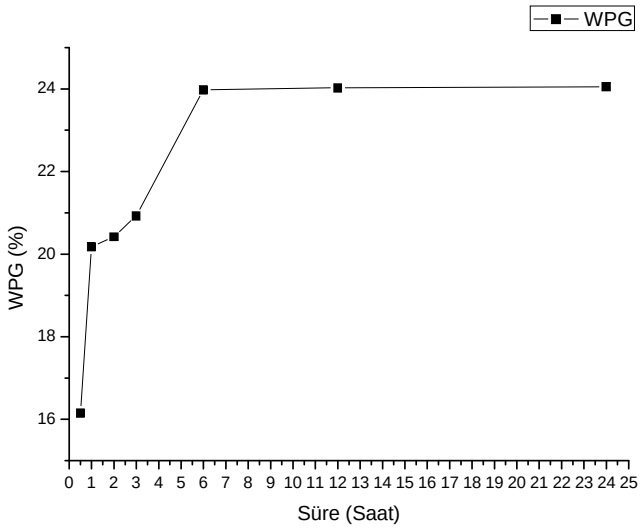
Şekil 4.5: Potasyum asetat (CH_3COOK) katalizörünün asetik anhidrit modifikasyonu üzerine etkisi

Potasyum asetat (CH_3COOK) katalizörünün denendiği reaksiyonların tümü incelendiğinde katalizör miktarı 0,05 gr kullanımı haricinde olan diğer deneylerde elde edilen ağırlık kazancı oranı birbirine oldukça yakın olup yaklaşık %21,50 seviyelerindedir.

Üç katalizör cinsinin de denendiği reaksiyonların tümü karşılaştırıldığında optimum katalizör miktarını 0,10 gram olarak belirlenmiştir. Diğer taraftan üç katalizör cinsinin ikisinde elde edilen sonuçlar birbirine oldukça yakın sonuçlar vermiştir (K_2CO_3 ve CH_3COOK). Bu iki katalizör cinsinden daha düşük ağırlık kazancı değerleri elde edilen sodyum karbonat (Na_2CO_3) katalizörü bundan sonraki asetik anhidritle yapılan reaksiyonlarda kullanılmamıştır.

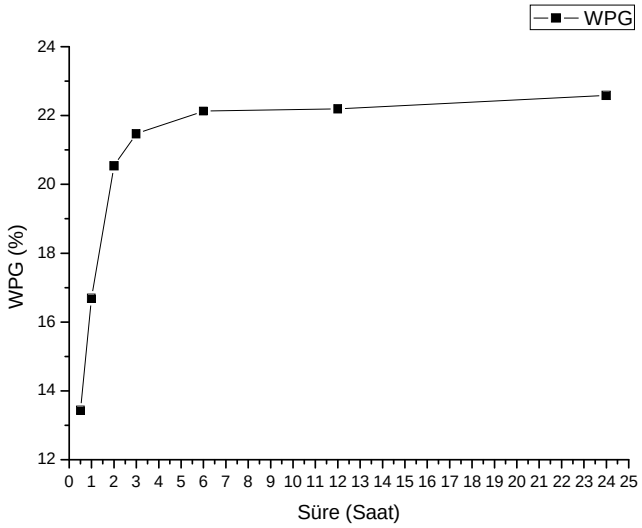
4.2.1.2.3. Reaksiyon Sürelerinin Belirlenmesi

Reaksiyon süresini belirlemek için yapılan deneylerde potasyum karbonat (K_2CO_3) ve potasyum asetat (CH_3COOK) olmak üzere iki çeşit kataliz kullanılmıştır. Her bir kataliz için katalizör miktarı (0,10 gr) sıcaklık (100 °C), reaksiyon ortamı kimyasalı miktarı (DMF - 20 mL), modifikasyon kimyasalı miktarı (AA – 5,6 mL) ve karışım oranı değişkenleri sabit tutulup sadece reaksiyon süreleri değiştirilerek, farklı sürelerin ve farklı katalizlerin asetik anhidrit modifikasyonu üzerine etkisi araştırılmış ve şekil 4.6 ve 4.7'deki grafiklerde sonuçlar gösterilmiştir.



Şekil 4.6: Potasyum karbonat (K_2CO_3) katalizi kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda sürenin asetik anhidrit modifikasyonuna etkisi

Asetik anhidrit kimyasalı kullanılarak 30 dk, 1 – 2 – 3 – 6 – 12 ve 24 saat olmak üzere 7 farklı sürede potasyum karbonat (K_2CO_3) katalizi kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu elde edilen maksimum ağırlık kazancı aralarında fark olmamakla birlikte en fazla ağırlık kazancı 6 – 12 ve 24 saatlik reaksiyonlarda elde edilmiştir (yaklaşık WPG %24).



Şekil 4.7: Potasyum asetat (CH_3COOK) katalizi kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda sürenin asetik anhidrit modifikasyonuna etkisi

Asetik anhidrit kimyasalı kullanılarak 30 dk, 1 – 2 – 3 – 6 – 12 ve 24 saat olmak üzere 7 farklı sürede potasyum asetat (CH_3COOK) katalizi kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu elde edilen maksimum ağırlık kazancı aralarında fark olmamakla birlikte en fazla ağırlık kazancı 6 – 12 ve 24 saatlik reaksiyonlarda elde edilmiştir (yaklaşık WPG %22,30).

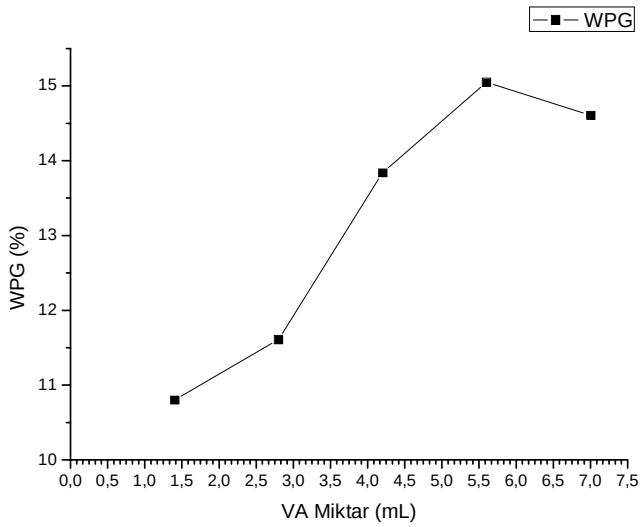
Şekil 4.6 ve 4.7'deki grafiklerden de görüleceği üzere potasyum karbonat kullanılan reaksiyonlarda potasyum asetat kullanılan reaksiyonlara göre daha fazla ağırlık kazancı sağlanmıştır.

6, 12 ve 24 saatlik reaksiyonlarda en fazla ağırlık kazancı elde edilmiştir. Bu reaksiyonların % ağırlık kazançları arasında önemli bir fark bulunmamaktadır. Bu nedenle optimum reaksiyon süresi 6 saat olarak belirlenmiştir.

4.2.1.3. Vinil Asetat Modifikasyonu

4.2.1.3.1. Vinil Asetat Miktarının Belirlenmesi

Vinil asetat miktarının odun modifikasyonu üzerine etkisinin belirlenmesi için sıcaklık (100 °C), süre (3 saat), kataliz miktarı (K_2CO_3 - 0,15 gr) ve karışım oranını sabit tutarak farklı vinil asetat miktarları denenerek (1,4 / 2,8 / 4,2 / 5,6 / 7,0 mL) şekil 4.8'den de görüldüğü gibi çeşitli vinil asetat modifikasyonları gerçekleştirilmiştir.

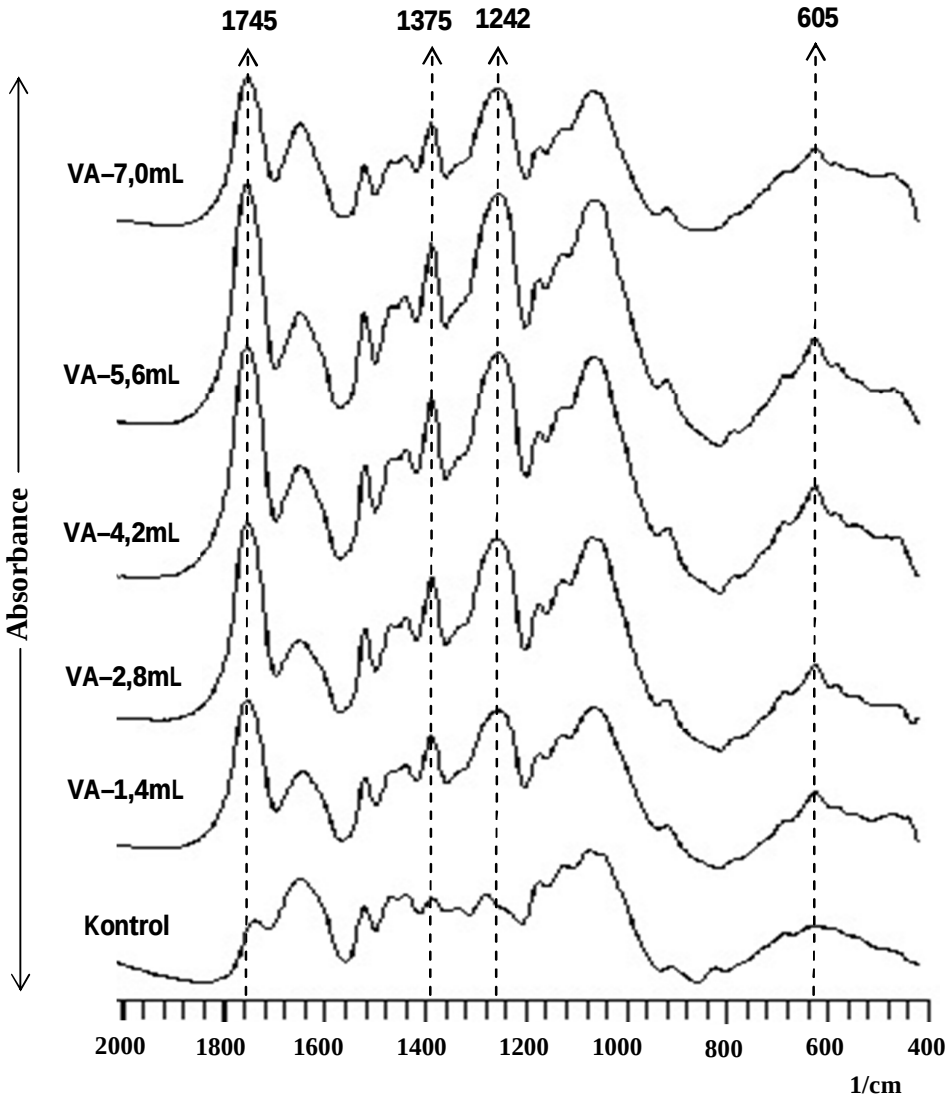


Şekil 4.8: Vinil asetat miktarının modifikasyon üzerine etkisi

Vinil asetat kimyasalı ile yapılan modifikasyonlarda katalizör kullanılmadan reaksiyon gerçekleşmez. Bu nedenle vinil asetat miktarının belirlenebilmesi amacıyla yapılan reaksiyonlarda en yaygın kullanılan katalizör olan potasyum karbonat (K_2CO_3) kullanılmıştır.

Vinil asetat miktarının belirlenmesi amacıyla yapılan reaksiyonlarda 5 farklı seviyede vinil asetat kimyasalı kullanılarak reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir (1,4 – 2,8 – 4,2 – 5,6 ve 7,0 mL). Grafik incelendiğinde yapılan modifikasyon işleminde en yüksek ağırlık kazancı vinil asetat miktarının 5,6 mL olduğu reaksiyonda elde edilmiştir (%15,05 WPG).

Gerçekleştirilen reaksiyonlar FTIR grafikleri karşılaştırmalı olarak şekil 4.9'dan görülmektedir.



Şekil 4.9: Değişik vinil asetat miktarının kimyasal modifikasyonu üzerine etkisini araştırmak amacıyla yapılan reaksiyonların 2000–400 cm^{-1} FTIR spektralarının karşılaştırmaları

1745 cm^{-1} de görülen pik (νC=O) karbonil gurubunun gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Bu da reaksiyondan sonra ester bağlarının oluştuğunu doğrulamaktadır (Çetin ve ark., 2010).

1242 cm^{-1} de görülen pikte bant yoğunluğu artmış ve oluşan pikin (νC-O) C-O arasında oluşan bağın gerilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Özmen ve ark., 2010). Bu noktada asetillendirme işleminin gerçekleştiği söylenebilir.

Düzlem (δC-H) ve düzlem dışı (γ C-H) eğilme titreşimleri görülen metil grupları 1375 cm^{-1} deki pikten gözlemlenebilmektedir (Çetin ve ark., 2010).

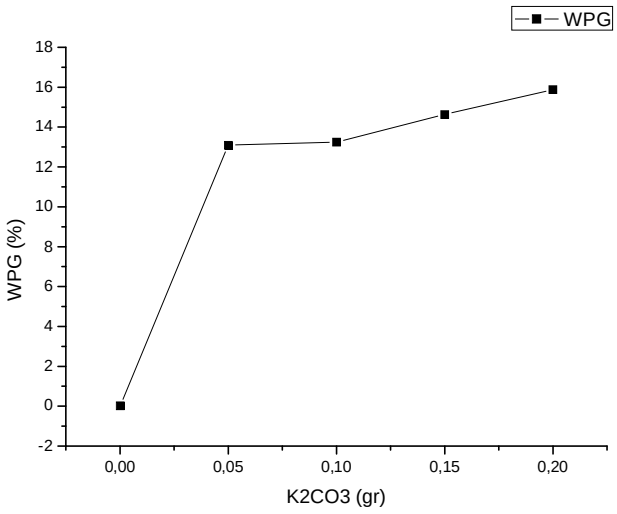
605 cm^{-1}de görülen pik bazı metil gruplarından kaynaklanmaktadır (Çetin ve ark., 2010).

FTIR analizleri sonuçları incelendiğinde belirtilen piklerin şiddetlerinin en yüksek çıktığı reaksiyonda vinil asetat miktarı 5,6 mL olarak kullanılmıştır. Bu aşamadan sonra yapılacak olan deneylerin tamamında vinil asetat miktarı 5,6 mL olarak kullanılmıştır.

4.2.1.3.2. Katalizör Cinsinin Belirlenmesi

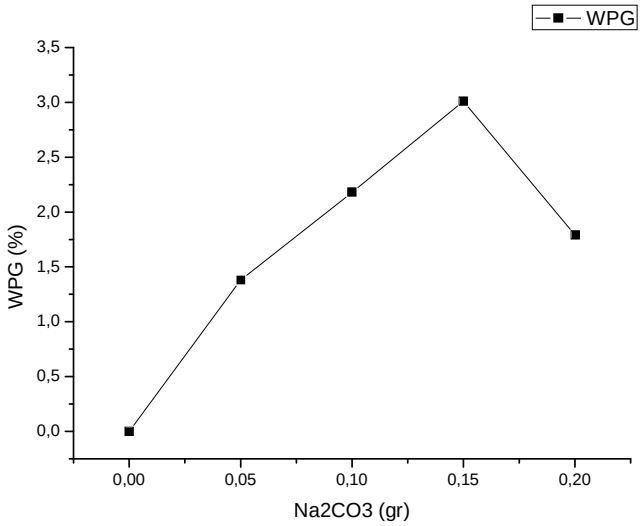
Katalizör olarak potasyum karbonat (K_2CO_3), sodyum karbonat (Na_2CO_3) ve potasyum asetat (CH_3COOK) olmak üzere 3 farklı katalizör kullanılmıştır.

Katalizör cinsi ve miktarının belirlenebilmesi için yapılan deneylerde reaksiyon süresi (3 saat), sıcaklık (100 °C), reaksiyon ortamı kimyasalı miktarı (DMF – 20 mL), modifikasyon kimyasalı miktarı (VA – 5,6 mL) ve karışım oranı değişkenleri sabit tutulmuştur. Şekil 4.10, 4.11 ve 4.12'den de görüldüğü gibi her bir katalizör cinsi için katalizör miktarı üzerinde değişiklikler yapılarak (0,05 – 0,10 – 0,15 ve 0,20 gr) hem katalizör cinsinin hem de katalizör miktarının belirlenmesi yapılmıştır.



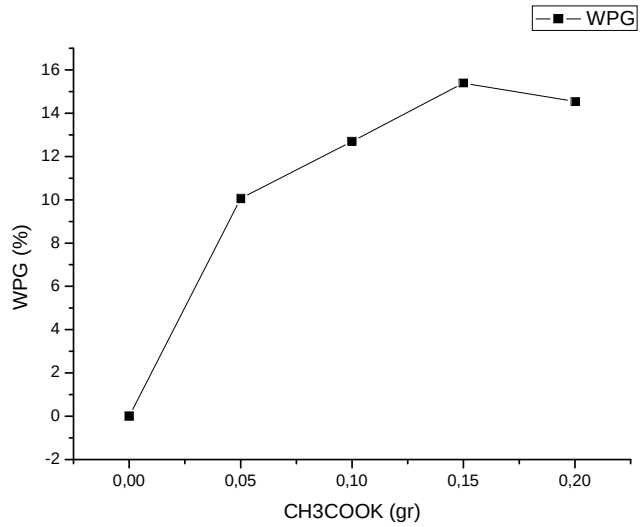
Şekil 4.10: Potasyum karbonat (K_2CO_3) katalizörünün vinil asetat modifikasyonu üzerine etkisi

Katalizör cinsinin belirlenmesi amacıyla vinil asetat kimyasalı ile potasyum karbonat (K_2CO_3) katalizörü eşliğinde gerçekleşen reaksiyonlarda maksimum ağırlık kazancının görüldüğü reaksiyon katalizör miktarının 0,20 gr olarak belirlendiği reaksiyondur (%15,88 WPG).



Şekil 4.11: Sodyum karbonat (Na_2CO_3) katalizörünün vinil asetat modifikasyonu üzerine etkisi

Vinil asetat kimyasalı ile sodyum karbonat (Na_2CO_3) katalizörünün kullanıldığı reaksiyonlarda maksimum ağırlık kazancı katalizör miktarının 0,15 gr kullanıldığı reaksiyonda gözlemlenmiştir (%3,01 WPG).



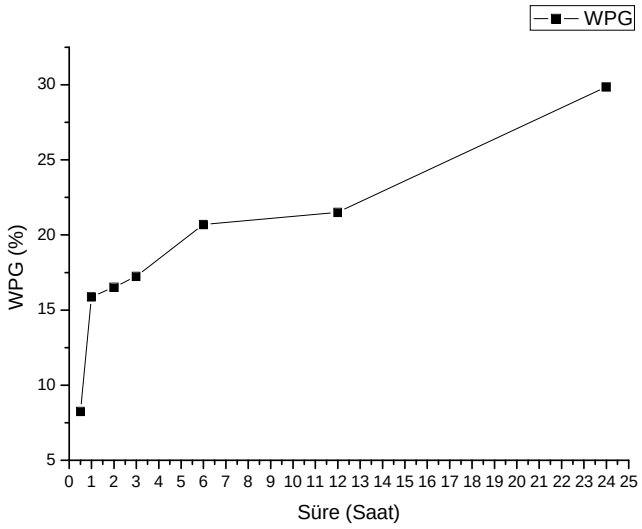
Şekil 4.12: Potasyum asetat (CH_3COOK) katalizörünün vinil asetat modifikasyonu üzerine etkisi

Üçüncü katalizör cinsi olarak denenen potasyum asetat (CH_3COOK) katalizörü eşliğinde gerçekleşen reaksiyonlar değerlendirildiğinde en yüksek ağırlık kazancı katalizör miktarının 0,15 gr kullanılan reaksiyonda (%15,39 WPG) gözlemlenmiştir.

Üç farklı katalizörün kullanıldığı tüm reaksiyonlar değerlendirildiğinde ağırlık kazancının uzak ara en düşük seyrettiği sodyum karbonat (Na_2CO_3) katalizörü bu aşamadan sonra kullanılmamıştır.

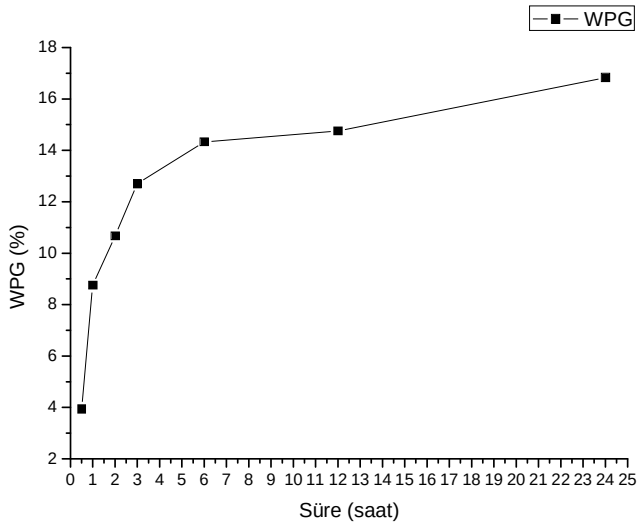
4.2.1.3.3. Reaksiyon Sürelerinin Belirlenmesi

Reaksiyon süresini belirlemek için yapılan deneylerde potasyum karbonat (K_2CO_3) ve potasyum asetat (CH_3COOK) olmak üzere iki farklı kataliz kullanılmıştır. . Her bir kataliz için katalizör miktarı (0,10 gr), sıcaklık (100 °C), reaksiyon ortamı kimyasalı miktarı (DMF - 20 mL), modifikasyon kimyasalı miktarı (VA – 5,6 mL) ve karışım oranı değişkenleri sabit tutulup sadece reaksiyon süreleri değiştirilerek, farklı sürelerin (30 dk, 1 – 2 – 3 – 6 – 12 ve 24 saat) ve farklı katalizlerin vinil asetat modifikasyonu üzerine etkisi araştırılmış ve şekil 4.13 ve 4.14'te gösterilmiştir.



Şekil 4.13: Potasyum karbonat (K_2CO_3) katalizi kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda sürenin vinil asetat modifikasyonuna etkisi

Vinil asetat kimyasalı ve potasyum karbonat (K_2CO_3) katalizi kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda maksimum ağırlık kazancı 24 saat süre ile gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilmiştir (%29,87 WPG).



Şekil 4.14: Potasyum asetat (CH_3COOK) katalizi kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda sürenin vinil asetat modifikasyonuna etkisi

Potasyum asetat (CH_3COOK) katalizi kullanılan reaksiyonlar irdelendiğinde maksimum ağırlık kazancı 24 saatlik reaksiyonda gerçekleşmiştir (%16,83 WPG).

Grafiklerden de anlaşılacağı üzere potasyum karbonat kullanılan reaksiyonlarda potasyum asetat kullanılan reaksiyonlara göre daha fazla ağırlık kazancı sağlanmıştır.

6, 12 ve 24 saatlik reaksiyonlarda en fazla ağırlık kazancı elde edilmiştir. 24 ve 12 saatlik reaksiyonların büyük çapta gerçekleştirileceği göz önünde bulundurulup reaksiyon kontrolünün güç olabileceği düşünüldüğünde optimum reaksiyon süresi 6 saat olarak belirlenmiştir.

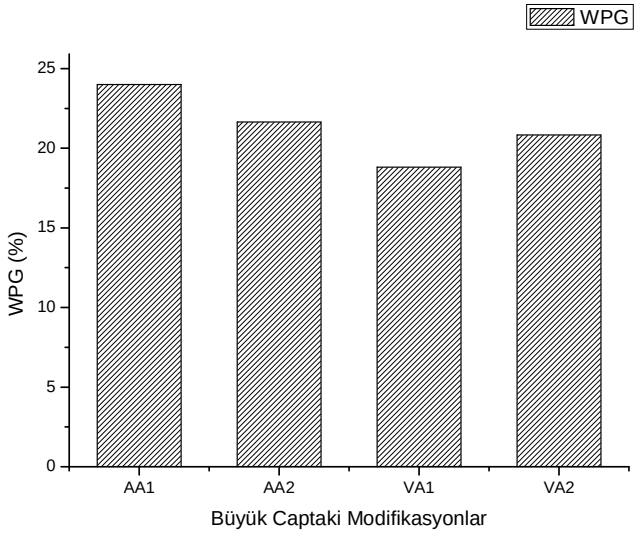
4.2.2. Odun Plastik Kompozitleri Üretimi için Yapılan Büyük Çapta Modifikasyonlar

Reaksiyon koşullarının belirlenebilmesi amacıyla gerçekleştirilmiş kimyasal modifikasyonların sonuçları değerlendirildiğinde optimum reaksiyon koşulları çizelge 4.6'daki reaksiyonların koşulları seçilmiştir.

Çizelge 4.6: AA ve VA modifikasyonlarında optimum koşuların belirlendiği reaksiyonlar.

Modifikasyon Kimyasalı Miktarı (mL)	DMF Miktarı (mL)	K_2CO_3 Miktarı (gr)	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	%WPG
AA - 5,6	20	0,10	100	6	23,98
VA - 5,6	20	0,10	100	6	20,69

Çizelge-4.6'da görülen reaksiyonlardaki oranlar korunarak odun-plastik kompozitleri üretimi için büyük çapta modifikasyonlar gerçekleştirilmiştir. Büyük çapta modifikasyon işleminde iki farklı modifikasyon kimyasalı kullanılarak şekil 4.15'ten de görüldüğü gibi 4 adet büyük reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Modifikasyon sonrasında elde edilen modifiye edilmiş odun unlar daha sonradan odun-plastik kompozitleri üretiminde kullanılmıştır.



AA1 ve AA2: Asetik anhidrit ile modifiye edilen sarıçam odun unu
VA1 ve VA2: Vinil asetat ile modifiye edilen sarıçam odun unu

Şekil 4.15: AA ve VA kimyasalları kullanılarak gerçekleştirilen büyük çapta modifikasyon sonucu ağırlık kazançları

Reaksiyon sonuçları irdelendiğinde istenilen ağırlık kazançlarının yaklaşık olarak kazandırılmış olduğu görülmüştür.

4.3. Odun Plastik Kompozitleri Üretimi

Çalışmanın bu aşamasında farklı karışım oranlarında sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) ve yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) kullanılarak enjeksiyon kalıplama metodu ile 7 farklı odun plastik kompoziti üretilmiştir. Enjeksiyon makinesinde üretilen tüm kompozitler çekme

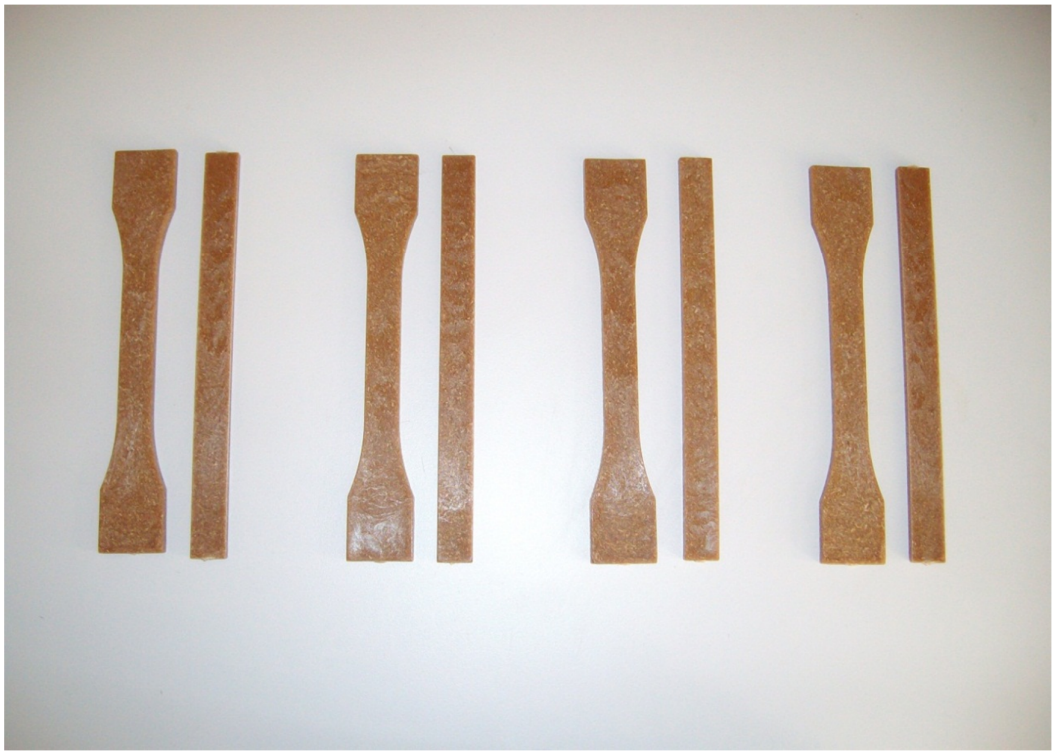
direnci ve eğilme direnci testlerinin uygulanacağı numune boyutlarında üretimleri sağlanmıştır (şekil 4.16). Üretilen kompozitleri ve karışım oranları çizelge 4.7'de görülebilmektedir.

Çizelge 4.7: Üretilen kompozitler ve karışım oranları.

Saf YYPE ile üretilen Kompozit	Modifiye Edilmemiş Sarıçam Odun Unu ile Üretilen OPK'leri		Asetik Anhidrit ile Modifiye Edilmiş Sarıçam Odun Unu ile Üretilen OPK'leri		Vinil Asetat ile Modifiye Edilmiş Sarıçam Odun Unu ile Üretilen OPK'leri	
% 100 YYPE	%20 odun unu %80 YYPE	%30 odun unu %70 YYPE	%20 odun unu %80 YYPE	%30 odun unu %70 YYPE	%20 odun unu %80 YYPE	%30 odun unu %70 YYPE
S Gurubu	K20 gurubu	K30 gurubu	AA20 gurubu	AA30 gurubu	VA20 gurubu	VA30 gurubu

S Gurubu: Bu grup %100 YYPE'nin enjeksiyon kalıplama metodu ile elde edilen plastik kompoziti ifade etmektedir.

PETKİM A.Ş. firmasına ait YYPE parçacıkları ile odun unları ekstruder yardımıyla eritilip daha sonra ekstruderden çıkan parçalar kırıcı yardımıyla parçalanmıştır. Parçalar 103±2 °C'de fırın kurusu hale getirildikten sonra desikatörde soğutulmuştur. Ardından enjeksiyon kalıplama metodu ile plastik kompozit elde edilmiştir. Elde edilen kompozitler %65 bağıl nemde ve 23±2 °C de 7 gün süre ile iklimlendirme kabininde bekletilmiştir.



Şekil 4.16: Enjeksiyon kalıplama makinesinde üretilen OPK'leri

K20 Gurubu: Bu grup kontrol sarıçam odun unu ile YYPE karışımından enjeksiyon kalıplama metodu ile elde edilen odun-plastik kompozitini (OPK) ifade etmektedir.

Daha önceden öğütülüp elenmiş olan sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) odun unu önce su daha sonra ise 4:1:1 (toluen/aseton/etanol) ekstraksiyonuna uğratılıp 103±2 °C'de fırın kurusu hale getirildikten sonra desikatörde soğutulmuştur. Ardından 20 birim sarıçam odun unu 80 birim YYPE olacak şekilde karışım hazırlanmış ve ekstruder yardımıyla karışım sağlanmıştır. Ekstruderden çıkan parçalar kırıcılar yardımıyla kırılarak fırın kurusu hale getirilmiştir. Fırın kurusu karışım kullanılarak enjeksiyon kalıplama metoduyla %20 kontrol sarıçam odun unu, %80 YYPE oranlarında odun-plastik kompoziti (OPK) elde edilmiştir. Elde edilen OPK'leri %65 bağıl nemde ve 23±2 °C de 7 gün süre ile iklimlendirme kabininde bekletilmiştir.

K30 Gurubu: Bu grup kontrol sarıçam odun unu ile YYPE karışımından enjeksiyon kalıplama metodu ile elde edilen odun-plastik kompozitini (OPK) ifade etmektedir.

Daha önceden öğütülüp elenmiş olan sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) odun unu önce su daha sonra ise 4:1:1 (toluen/aseton/etanol) ekstraksiyonuna uğratılıp 103±2 °C'de fırın kurusu hale getirildikten sonra desikatörde soğutulmuştur. Ardından 30 birim sarıçam odun unu 70 birim YYPE olacak şekilde karışım hazırlanmış ve ekstruder yardımıyla karışım sağlanmıştır. Ekstruderden çıkan parçalar kırıcılar yardımıyla kırılarak fırın kurusu hale getirilmiştir. Fırın kurusu karışım kullanılarak enjeksiyon kalıplama metoduyla %30 kontrol sarıçam odun unu, %70 YYPE oranlarında odun-plastik kompoziti (OPK) elde edilmiştir. Elde edilen OPK'leri %65 bağıl nemde ve 23±2 °C de 7 gün süre ile iklimlendirme kabininde bekletilmiştir.

AA20 Gurubu: Bu grup, asetik anhidrit ile modifiye edilmiş sarıçam odun unu (%24,00 WPG) ile YYPE karışımından enjeksiyon kalıplama metodu ile elde edilen odun-plastik kompozitini (OPK) ifade etmektedir.

%24 WPG seviyesinde asetik anhidrit ile modifiye edilmiş fırın kurusu 20 birim sarıçam odun unu ile 80 birim YYPE olacak şekilde karışım hazırlanmış ve ekstruder yardımıyla karışım sağlanmıştır. Ekstruderden çıkan parçalar kırıcılar yardımıyla kırılarak fırın kurusu hale getirilmiştir. Fırın kurusu karışım kullanılarak enjeksiyon kalıplama metoduyla %20 asetik anhidrit ile modifiye edilmiş sarıçam odun unu, %80 YYPE oranlarında odun-plastik kompoziti (OPK) elde edilmiştir. Elde edilen OPK'leri %65 bağıl nemde ve 23±2 °C de 7 gün süre ile iklimlendirme kabininde bekletilmiştir.

AA30 Gurubu: Bu grup asetik anhidrit ile modifiye edilmiş sarıçam odun unu (%21,65 WPG) ile YYPE karışımından enjeksiyon kalıplama metodu ile elde edilen odun-plastik kompozitini (OPK) ifade etmektedir.

%22 WPG seviyesinde asetik anhidrit ile modifiye edilmiş fırın kurusu 30 birim sarıçam odun unu ile 70 birim YYPE olacak şekilde karışım hazırlanmış ve ekstruder yardımıyla karışım sağlanmıştır. Ekstruderden çıkan parçalar kırıcılar yardımıyla kırılarak fırın kurusu hale getirilmiştir. Fırın kurusu karışım kullanılarak enjeksiyon kalıplama metoduyla %30 asetik anhidrit ile modifiye edilmiş sarıçam odun unu, %70 YYPE oranlarında odun-plastik kompoziti (OPK) elde edilmiştir. Elde edilen OPK'leri %65 bağıl nemde ve 23±2 °C de 7 gün süre ile iklimlendirme kabininde bekletilmiştir.

VA20 Gurubu: Bu grup, vinil asetat ile modifiye edilmiş sarıçam odun unu (%18,82 WPG) ile YYPE karışımından enjeksiyon kalıplama metodu ile elde edilen odun-plastik kompozitini (OPK) ifade etmektedir.

%19 WPG seviyesinde vinil asetat ile modifiye edilmiş fırın kurusu 20 birim sarıçam odun unu ile 80 birim YYPE olacak şekilde karışım hazırlanmış ve ekstruder yardımıyla karışım sağlanmıştır. Ekstruderden çıkan parçalar kırıcılar yardımıyla kırılarak fırın kurusu hale getirilmiştir. Fırın kurusu karışım kullanılarak enjeksiyon kalıplama metoduyla %20 vinil asetat ile modifiye edilmiş sarıçam odun unu, %80 YYPE oranlarında odun-plastik kompoziti (OPK) elde edilmiştir. Elde edilen OPK'leri %65 bağıl nemde ve 23±2 °C de 7 gün süre ile inkübatörde bekletilmiştir.

VA30 Gurubu: Bu grup vinil asetat ile modifiye edilmiş sarıçam odun unu (%20,84 WPG) ile YYPE karışımından enjeksiyon kalıplama metodu ile elde edilen odun-plastik kompozitini (OPK) ifade etmektedir.

%21 WPG seviyesinde vinil asetat ile modifiye edilmiş fırın kurusu 30 birim sarıçam odun unu ile 70 birim YYPE olacak şekilde karışım hazırlanmış ve ekstruder yardımıyla karışım sağlanmıştır. Ekstruderden çıkan parçalar kırıcılar yardımıyla kırılarak fırın kurusu hale getirilmiştir. Fırın kurusu karışım kullanılarak enjeksiyon kalıplama metoduyla %30 vinil asetat ile modifiye edilmiş sarıçam odun unu, %70 YYPE oranlarında odun-plastik kompoziti (OPK) elde edilmiştir. Elde edilen OPK'leri %65 bağıl nemde ve 23±2 °C de 7 gün süre ile inkübatörde bekletilmiştir.

4.4. Üretilen Odun Plastik Kompozitlerinin Fiziksel ve Mekanik Testlerinin Belirlenmesi

Üretilen kompozitlerin çekme, eğilme ve şok direnci testleri yapılmıştır. Bunun yanında termal analizleri (TGA ve DSC) gerçekleştirilmiş ve kopma yüzeyi fotoğrafları hem taramalı elektron mikroskobunda hem de Dino marka kamerada fotoğrafları çekilmiştir.

4.4.1. Çekme, Eğilme ve Şok Dirençlerinin Belirlenmesi

Üretilen kompozitlerin çekme direnci testleri ASTM D 638'e göre ve eğilme direnci testleri ASTM D 790'a göre "Zwick/Roell Z010 Universal test makinesinde, gerçekleştirilmiştir. Şok direnci testleri ASTM D 256'ya göre Zwick/Roell HIT 5.5P test makinesinde gerçekleştirilmiş ve sonuçları çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8: Üretilen kompozitlerin çekme, eğilme ve şok dirençleri test sonuçları.

	S Gurubu	**K20 Gurubu**	**K30 Gurubu**	**AA20 Gurubu**	**AA30 Gurubu**	**VA20 Gurubu**	**VA30 Gurubu**
Yoğunluk (gr/cm^3)	0,941 (0,005)	0,994 (0,010)	1,034 (0,003)	0,966 (0,021)	1,130 (0,232)	0,970 (0,025)	1,022 (0,032)
Çekme Direnci (MPa)	20,12 (0,09)*	20,59 (0,51)	23,71 (0,35)	22,76 (0,16)	23,41 (0,32)	24,79 (0,49)	25,13 (0,30)
Çekmede Elastikiyet Modülü (MPa)	356,62 (10,12)	577,93 (61,19)	622,51 (63,15)	518,55 (36,33)	669,66 (31,95)	580,05 (11,60)	590,26 (60,27)
Kopmada Uzama (%)	>500	11,12 (12,76)	5,83 (0,49)	11,69 (1,19)	6,32 (0,52)	9,68 (0,68)	6,32 (0,52)
Eğilme Direnci (MPa)	24,16 (0,62)	32,36 (0,22)	38,40 (2,53)	33,89 (1,48)	38,84 (1,15)	36,652 (0,85)	41,98 (0,58)
Eğilmede Elastikiyet Modülü (MPa)	812,23 (20,12)	1357,35 (76,14)	1642,68 (233,06)	1254,18 (136,86)	1587,32 (65,4)	1393,17 (22,85)	1805,26 (81,7)
Şok Direnci (J/m)	279,63 (19,68)	77,23 (3,94)	55,55 (4,13)	79,83 (2,39)	49,89 (6,58)	60,86 (6,12)	44,98 (3,86)

*Parantez içerisindeki sayılar standart sapma değerlerini ifade etmektedir.

Yoğunluk değerlerine bakıldığında odun unu katılmış örneklerin yoğunluklarının S gurubuna göre bir miktar arttığı gözlemlenmektedir. Bu durum enjeksiyon kalıplama metodu ile üretim esnasında odun unu hücre lümeninin parçalanması ve hücre çeperinin karışım içerisinde kalmasından kaynaklanmakta olduğu düşünülmektedir. Bilindiği gibi hücre çeperi

yoğunluğu 1,45 - 1,50 gr/cm^3 olduğu için boşlukların azalması ile kompozitin yoğunluğu artabilmektedir.

Çekme direnci değerlerine bakıldığında S gurubuna kıyasla odun unu katılarak üretilen K20 ve K30 guruplarının direnç özelliklerinin bir miktar arttığı görülmektedir. Enjeksiyon kalıplama yönteminde kullanılan yüksek basıncın hücre yapısında parçalanmaya sebep olmasıyla oluşan yapının plastik ve odun unu arasındaki mekanik bağlanmanın artmasına neden olduğu düşünülmektedir. Ayrıca kullanılan odun ununun ekstrakte edilmesinin de plastik ve odun unu arasındaki bağlanmayı olumlu yönde etkilediği düşünülmektedir. AA ve VA guruplarına bakıldığında ise modifikasyon etkisiyle çekme direncinin bir miktar daha arttığı gözükmektedir. Bu durum modifikasyon ile odun unu yüzeyinin plastik yüzeyine uyumlu hale gelmesini sağladığı düşünülmektedir.

Çekmede elastikiyet modülü değerlerine bakıldığında (çizelge 4.8) odun ununun matrise katılması ile bu değerlerin arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum karışım kuralı ile açıklanabilmektedir. Elde edilen değer S gurubuna göre daha yüksek ancak odun ununa göre daha düşük miktarda olmaktadır. Benzer sonuçlar literatürde verilmiştir (Mengeloğlu, Karakuş; 2008). Modifikasyon sonrasında çekmede elastikiyet modülü değerlerine bakıldığında S gurubuna göre yüksek ancak modifikasyon yapılmadan üretilen K20 ve K30 guruplarına göre ise yakın sonuçlar elde edilmiştir.

Kopmada uzama değerleri S gurubu için %500'den fazla iken içerisine odun katılması ile %10'un altına düşmüştür. Bu durum odun ununun plastik matrisi daha kırılgan (brittle) hale getirmesinden kaynaklanmaktadır (Mengeloğlu ve Matuana, 2000). Modifikasyon işlemi ile benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Eğilme direnci değerlerine bakıldığında çekme direncinde olduğu gibi odun ununun plastik matrise katılması ile bu değerlerin arttığı gözlemlenmektedir. Modifikasyon işlemi işlemleri ile özellikle VA30 gurubunda bir miktar daha artış olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum modifikasyonun plastik matris içerisindeki dağılımına sağladığı katkıdan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Eğilmede elastikiyet modülü değerleri incelendiğinde, odun ununun matrise katılması ile bu değerlerin arttığı gözlemlenmiştir. Elde edilen değerler S gurubuna göre daha yüksek ancak odun ununa göre daha düşük miktarda olmaktadır. Modifikasyon sonrasında eğilmede

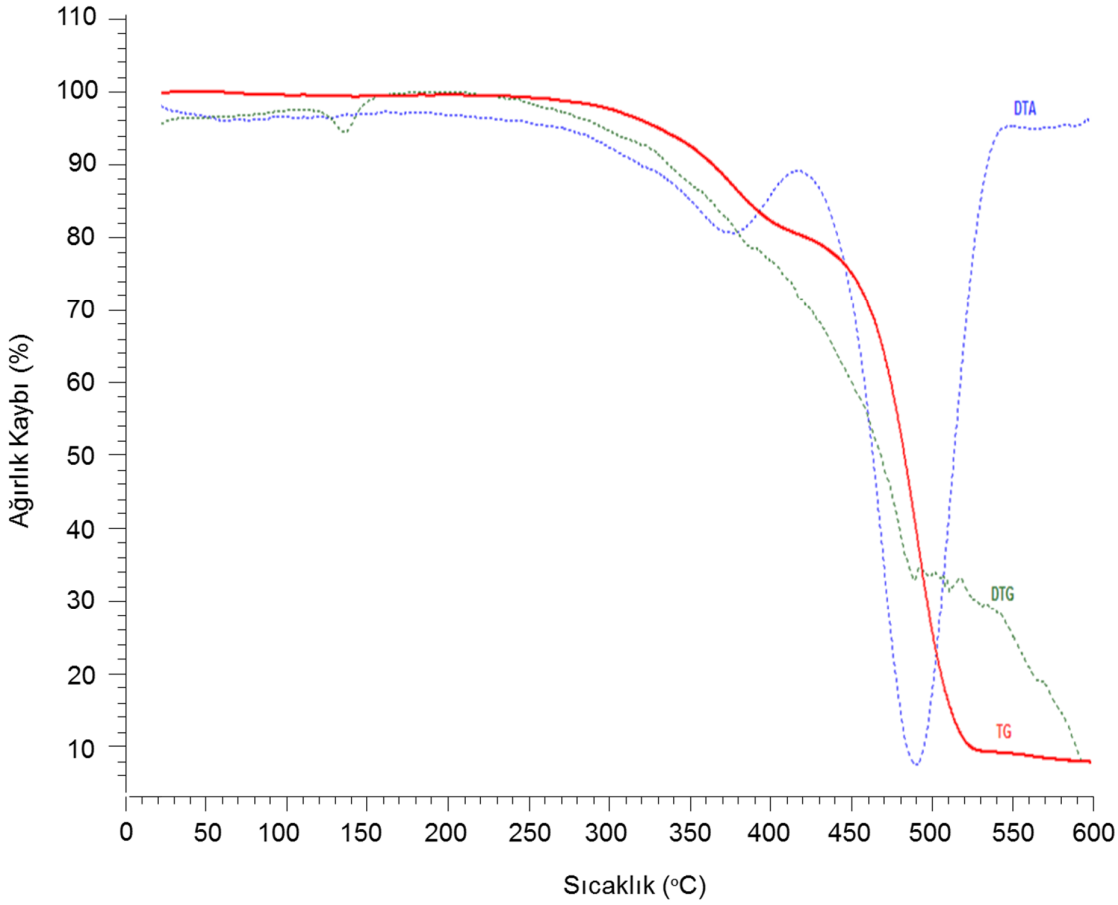
elastikiyet modülü değerlerine bakıldığında S gurubuna göre yüksek ancak modifikasyon yapılmadan üretilen K20 ve K30 guruplarına göre ise yakın sonuçlar elde edilmiştir.

Plastik matrisin şok direnci oldukça yüksektir (280 J/m). Plastik matrise odun unu katılması ile bu değer 50 - 70 J/m seviyesine düşmüştür. Bu durum odun ununun plastik matrisi daha gevrek hale getirmesinden kaynaklanmaktadır (Mengeloğlu ve Matuana, 2000). Modifikasyon işlemi ile şok direnci değerlerinde bir miktar artma ve azalma gözlemlenmiş olup bu değerler S gurubuna göre oldukça düşüktür. Polimer kompozitlerin genel özellikleri incelendiğinde elastikiyet modülü değerlerinin yükselmesi beraberinde şok direnci değerlerinde bir düşüş getirir (Mengeloğlu ve Ark., 2007). Sonuçlar literatürdeki bilgilerle uyum göstermektedir.

4.4.2. TGA Analizi

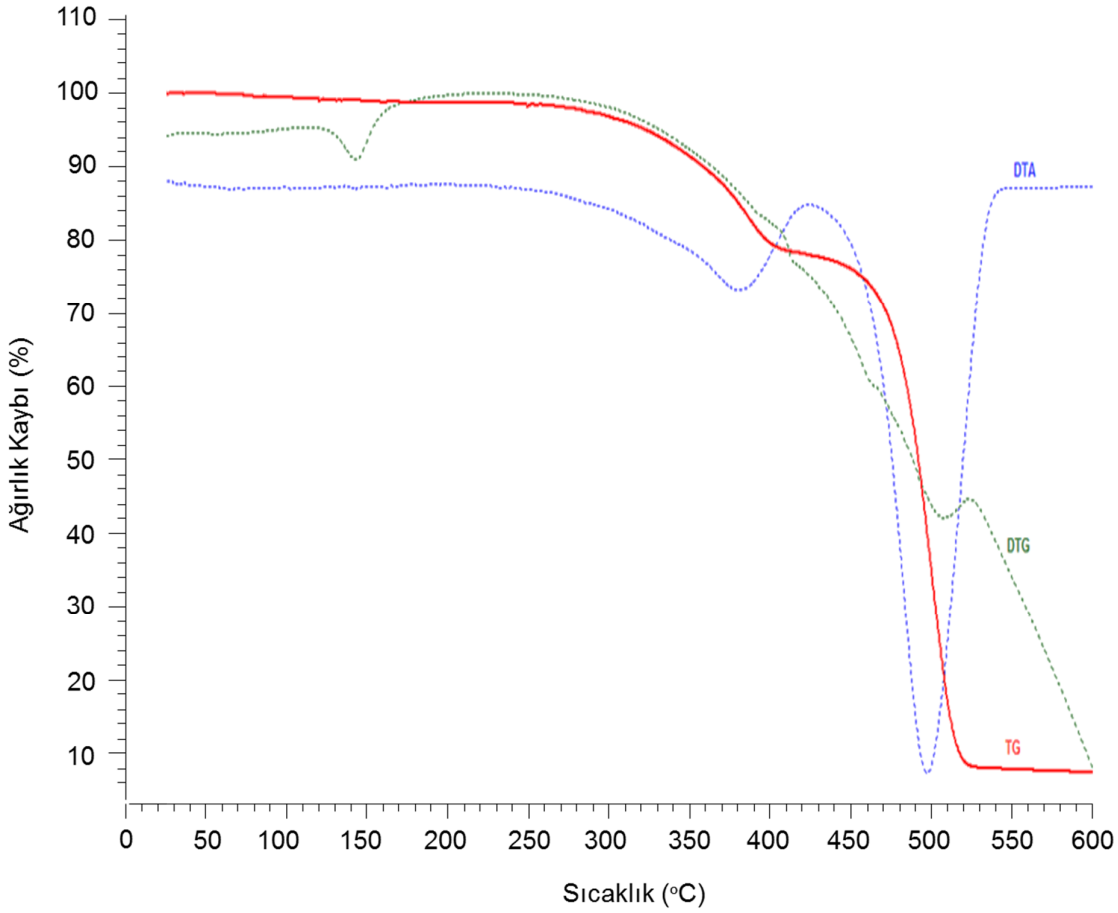
Ağaç malzemenin termal stabilitesini belirlemek amacıyla Termogravimetrik Analiz (TGA) yöntemi kullanılmaktadır. Bozunma sıcaklıklarının belirlenmesi için ağırlık kaybının 1. dereceden türevinden (DTGA) yararlanılmaktadır (Tutuş ve ark.; 2010).

Farklı özelliklerde üretilen odun plastik kompozitlerinden elde edilen TG-DTG termogramları üç ana bölgeye ayrılarak incelenmiştir (şekil 4.17, 4.18, 4.19, 4.20, 4.21, 4.22). Birinci bölge 100ºC'nin altında olup rutubetin uzaklaşmaya başlaması olarak ifade edilebilir. İkinci bölge (300ºC - 500ºC) odun bileşenlerinin ve plastik matrisin bozunmasını ifade etmektedir. Üçüncü bölge ise (500ºC - 600ºC) karbonizasyonun gerçekleştiğini ifade etmektedir.



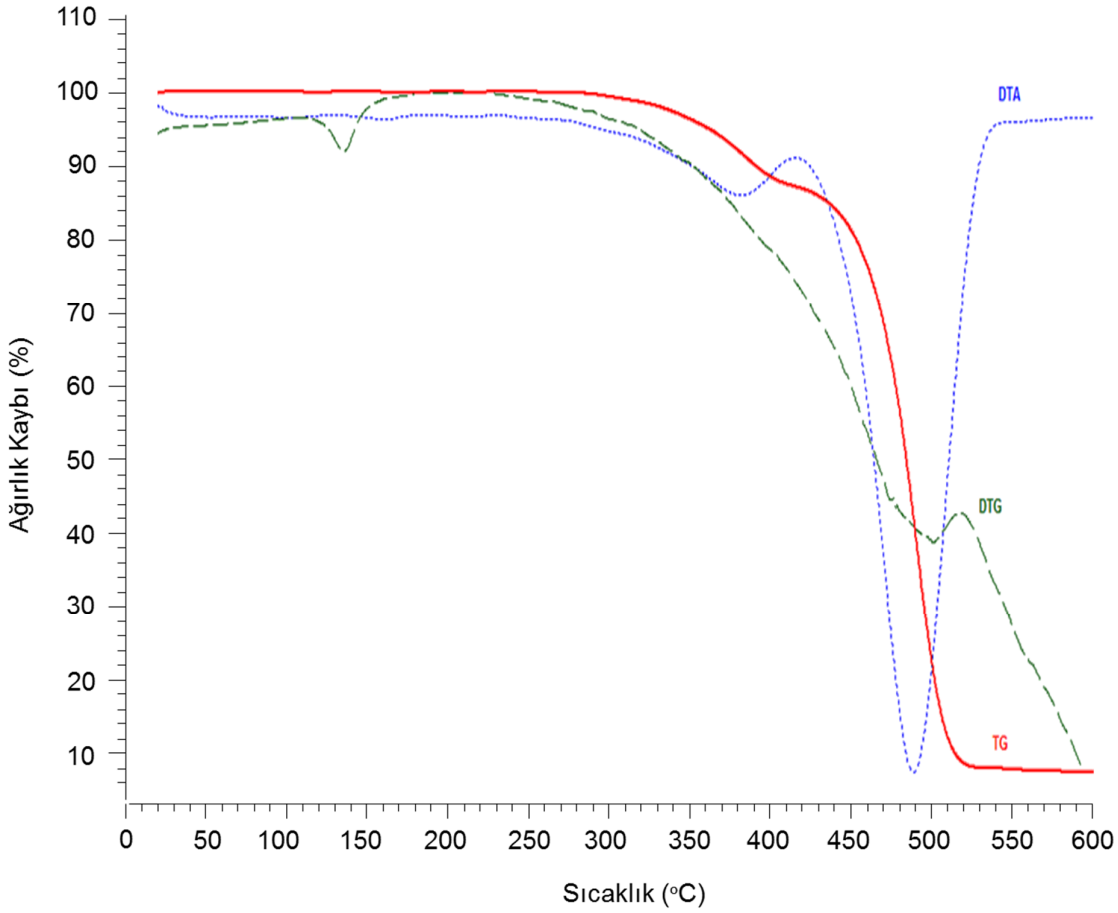
Şekil 4.17: K20 gurubu OPK'nin TG-DTG termogramı

K20 gurubu odun plastik kompozitinin TG-DTG termogramları incelendiğinde iki ana bozunma sıcaklığı tespit edilmiştir. Bunun nedeni analizi gerçekleştirilen kompozitin içerisinde iki farklı malzemenin bulunmasıdır. İlk bozunma sıcaklığı 310ºC olup odun bileşenlerinin bozunmasını ifade etmektedir. İkinci bozunma sıcaklığı ise 450ºC olup YYPE'nin bozunmasını ifade etmektedir. Toplam kütle kaybı 520ºC'de son bulmaktadır. Bu noktadan itibaren karbonizasyon gerçekleşmiştir.



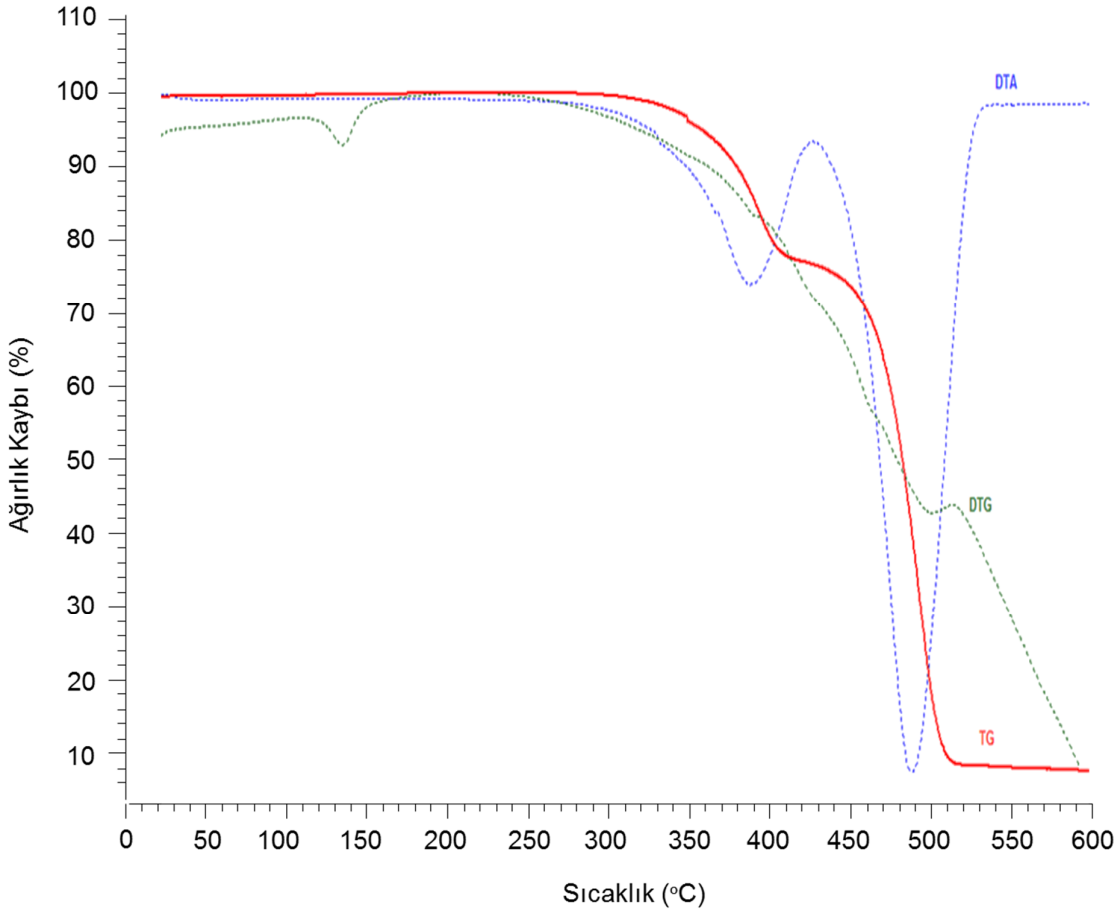
Şekil 4.18: K30 gurubu OPK'nin TG-DTG termogramı

K30 gurubu odun plastik kompozitinin TG-DTG termogramları incelendiğinde iki ana bozunma sıcaklığı tespit edilmiştir. İlk bozunma sıcaklığı 300ºC olup odun bileşenlerinin bozunmasını ifade etmektedir. İkinci bozunma sıcaklığı ise 460ºC olup YYPE'nin bozunmasını ifade etmektedir. Toplam kütle kaybı 515ºC'de son bulmaktadır. Bu noktadan itibaren karbonizasyon gerçekleşmiştir.



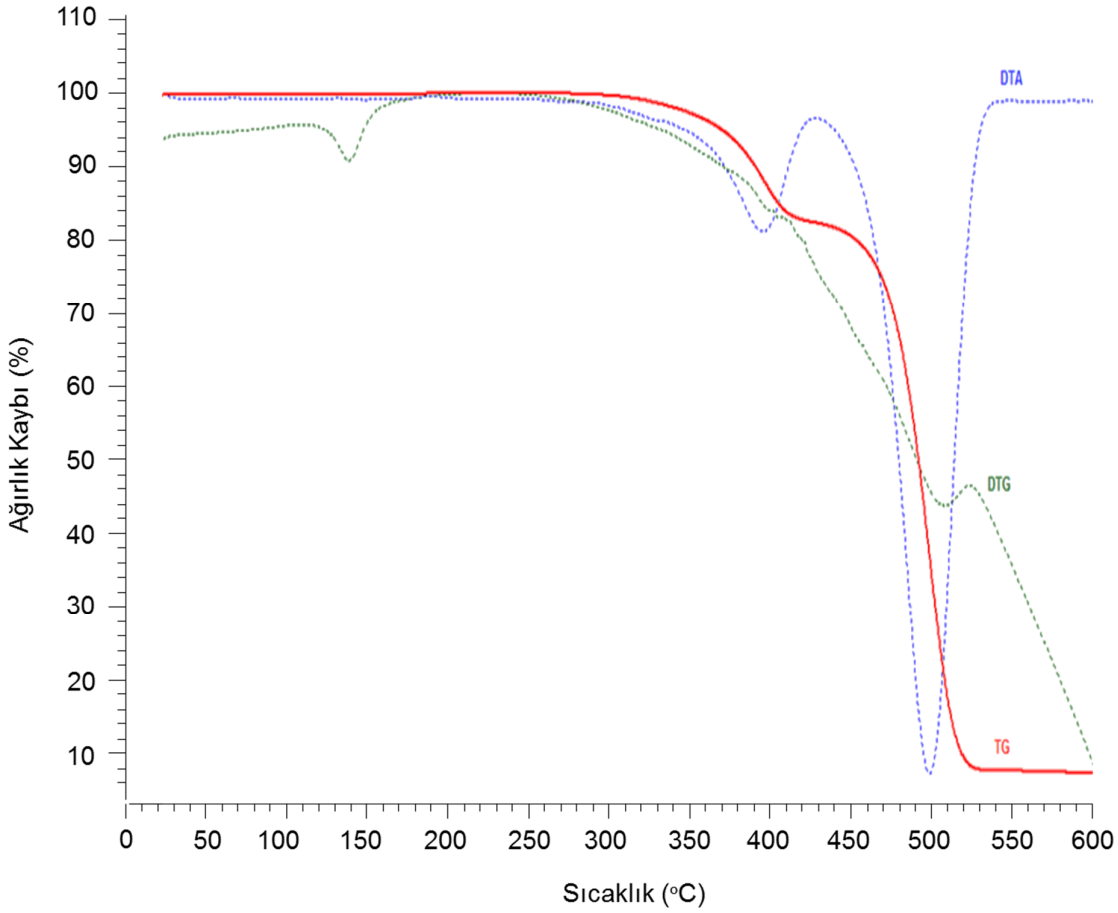
Şekil 4.19: AA20 gurubu OPK'nin TG-DTG termogramı

AA20 gurubu odun plastik kompozitinin TG-DTG termogramları incelendiğinde iki ana bozunma sıcaklığı tespit edilmiştir. İlk bozunma sıcaklığı 340ºC olup odun bileşenlerinin bozunmasını ifade etmektedir. İkinci bozunma sıcaklığı ise 440ºC olup YYPE'nin bozunmasını ifade etmektedir. Toplam kütle kaybı 510ºC'de son bulmaktadır. Bu noktadan itibaren karbonizasyon gerçekleşmiştir.



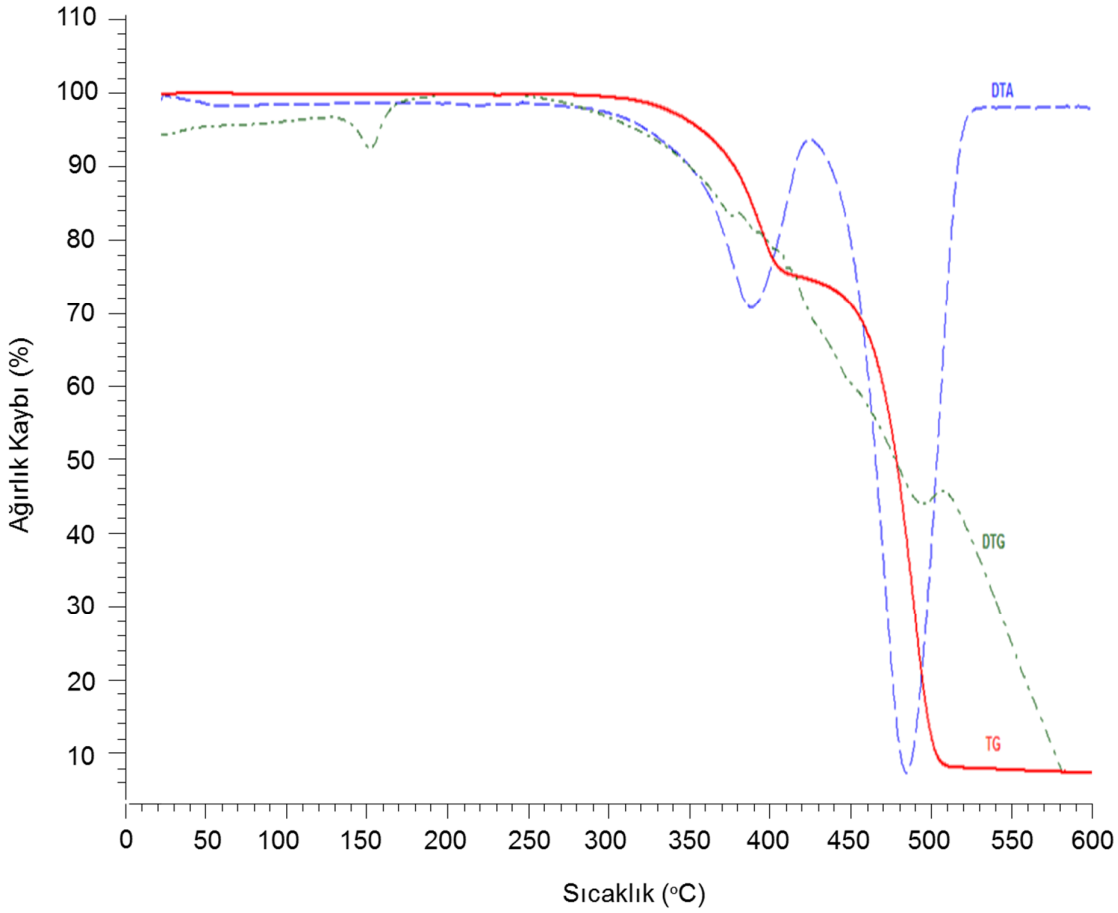
Şekil 4.20: AA30 gurubu OPK'nin TG-DTG termogramı

AA30 gurubu odun plastik kompozitinin TG-DTG termogramları incelendiğinde iki ana bozunma sıcaklığı tespit edilmiştir. İlk bozunma sıcaklığı 350ºC olup odun bileşenlerinin bozunmasını ifade etmektedir. İkinci bozunma sıcaklığı ise 460ºC olup YYPE'nin bozunmasını ifade etmektedir. Toplam kütle kaybı 500ºC'de son bulmaktadır. Bu noktadan itibaren karbonizasyon gerçekleşmiştir.



Şekil 4.21: VA20 gurubu OPK'nin TG-DTG termogramı

VA20 gurubu odun plastik kompozitinin TG-DTG termogramları incelendiğinde iki ana bozunma sıcaklığı tespit edilmiştir. İlk bozunma sıcaklığı 370ºC olup odun bileşenlerinin bozunmasını ifade etmektedir. İkinci bozunma sıcaklığı ise 470ºC olup YYPE'nin bozunmasını ifade etmektedir. Toplam kütle kaybı 525ºC'de son bulmaktadır. Bu noktadan itibaren karbonizasyon gerçekleşmiştir.



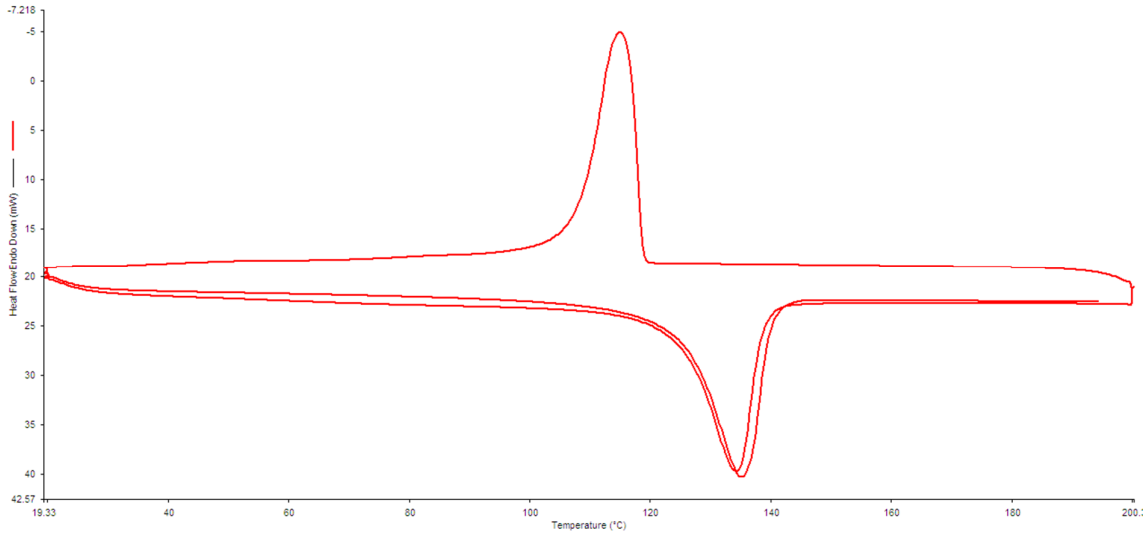
Şekil 4.22: VA30 gurubu OPK'nin TG-DTG termogramı

VA30 gurubu odun plastik kompozitinin TG-DTG termogramları incelendiğinde iki ana bozunma sıcaklığı tespit edilmiştir. İlk bozunma sıcaklığı 350ºC olup odun bileşenlerinin bozunmasını ifade etmektedir. İkinci bozunma sıcaklığı ise 460ºC olup YYPE'nin bozunmasını ifade etmektedir. Toplam kütle kaybı 500ºC'de son bulmaktadır. Bu noktadan itibaren karbonizasyon gerçekleşmiştir

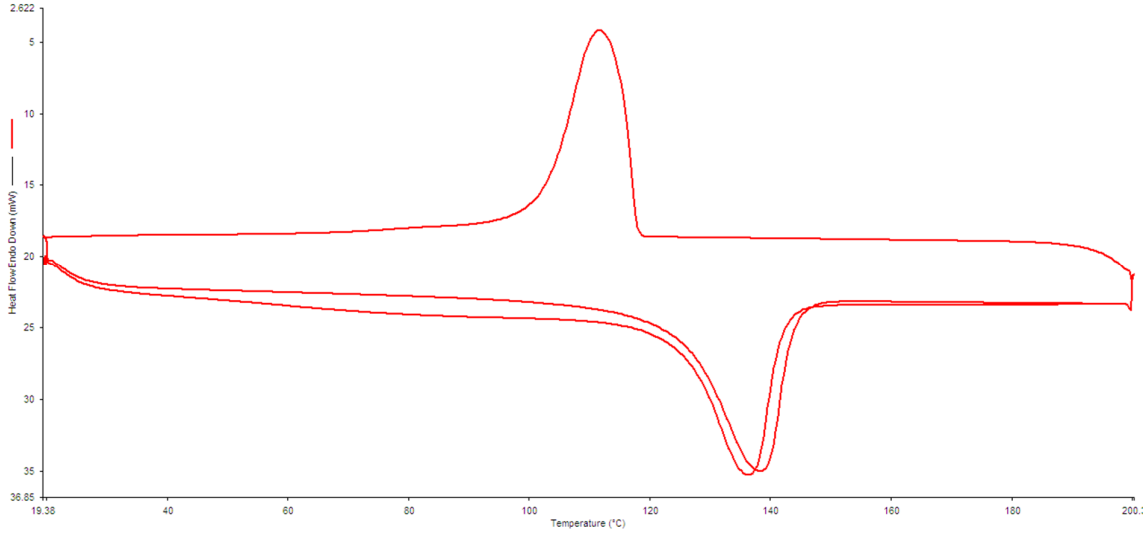
Lignoselülozik malzemelerin yaklaşık bozunmaya başlangıç sıcaklığı 300ºC olduğu literatürde belirtilmiştir (Tutuş ve ark.; 2010). Kontrol guruplarında (K20 ve K30) bu değerler 310ºC ve 300ºC olarak bulunmasına rağmen modifiye edilmiş odun unlarından üretilen kompozit guruplarda bu değerler 340ºC - 370ºC arasında bulunmuştur. Bu durum yapılan modifikasyonların kompozitlerin bozunmaya başlangıç süreleri üzerinde geciktirici bir etki yaptığı gözlemlenmektedir. Bundan sonraki çalışmalarda modifikasyonun etkisi ve çalışma prensibi daha detaylı olarak araştırılacaktır.

4.4.3. DSC Analizi

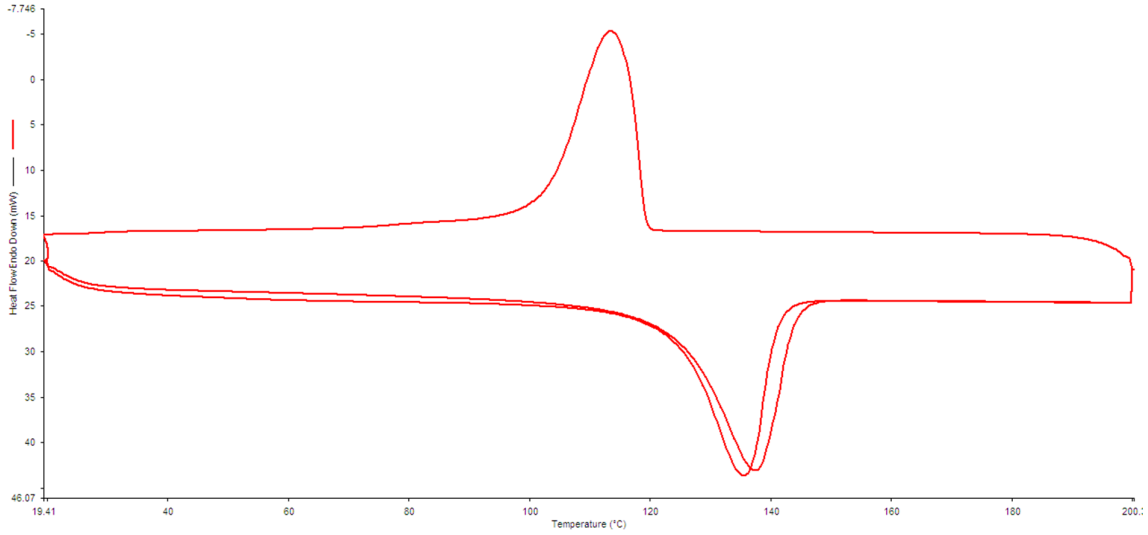
Üretilen OPK'lerinin DSC analizleri gerçekleştirilmiştir. OPK'lerinin DSC analizi eğrilerinde odun kısmının erime özelliğinin bulunmamasından dolayı sadece plastik kısmı görülmektedir. DSC analizi gerçekleştirilirken önce malzeme ısıtılmış ardından soğutulmuştur. Daha sonra malzeme tekrar ısıtılmış ve grafikler bu şekilde elde edilmiştir (şekil 4.23, 4.24, 4.25, 4.26, 4.27, 4.28).



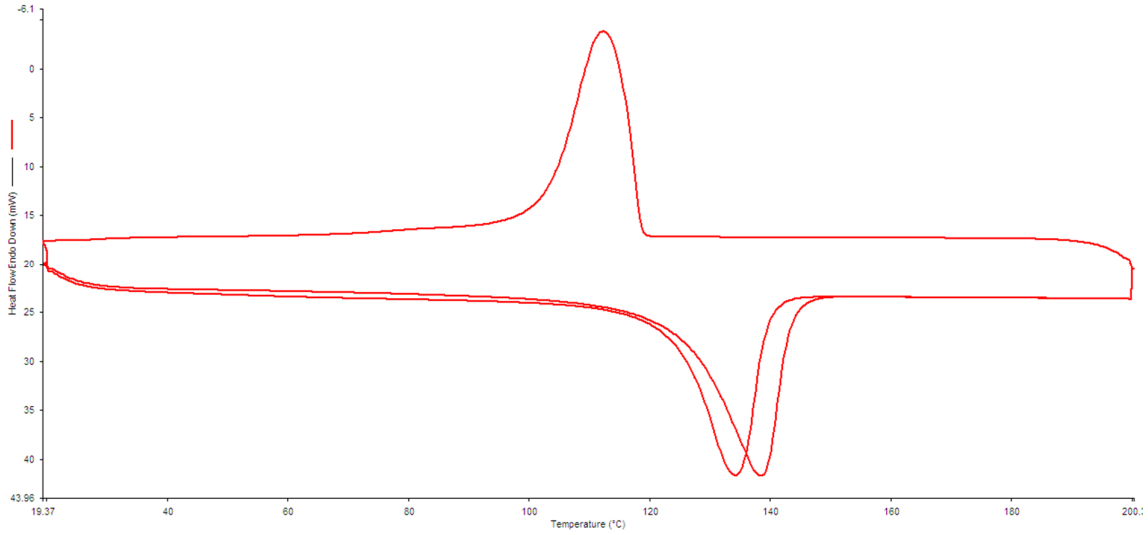
Şekil 4.23: K20 gurubu OPK'nin DSC analizi



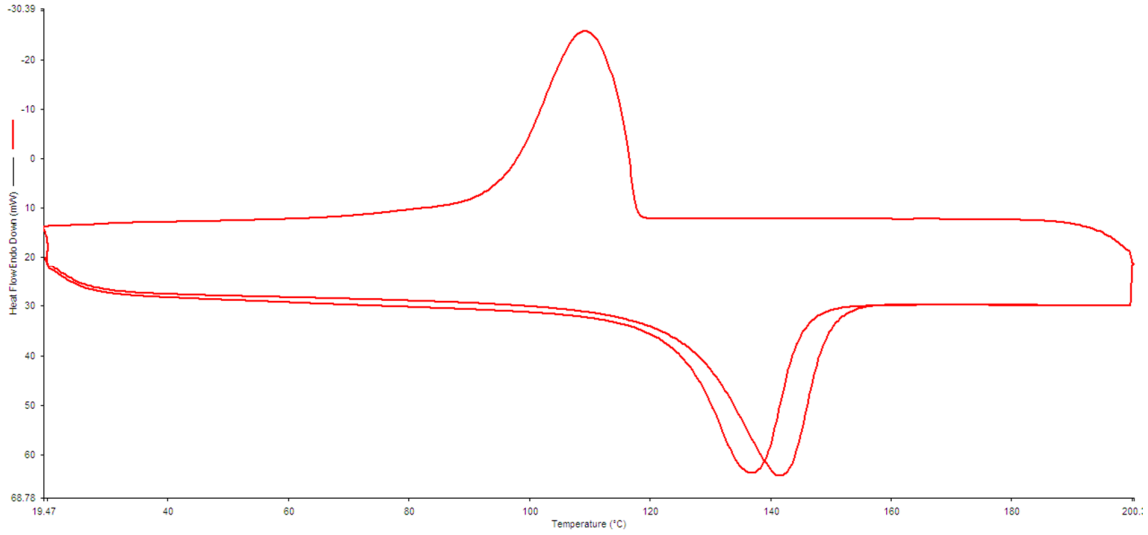
Şekil 4.24: K30 gurubu OPK'nin DSC analizi



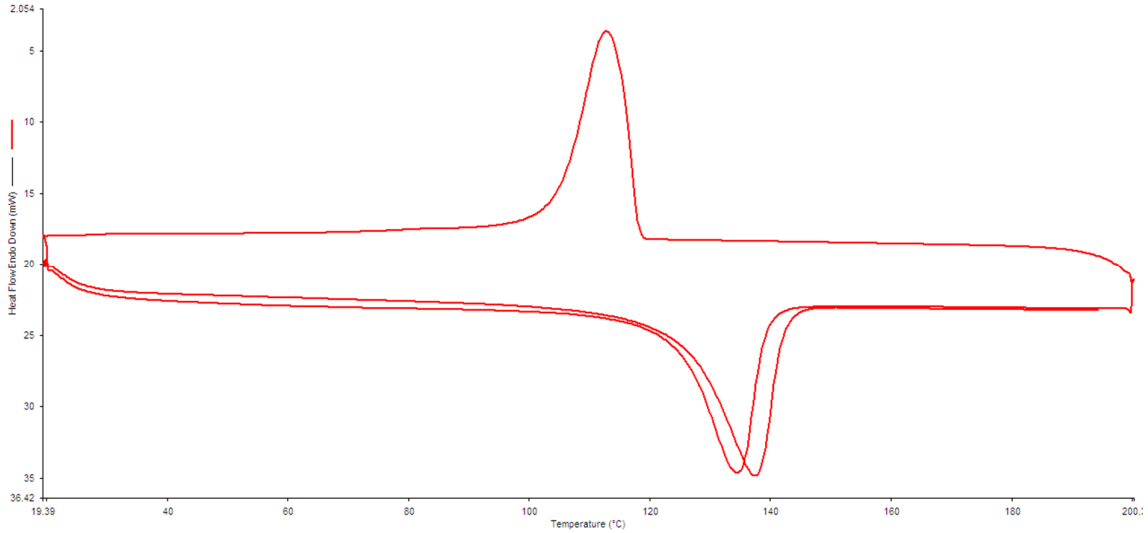
Şekil 4.25: AA20 gurubu OPK'nin DSC analizi



Şekil 4.26: AA30 gurubu OPK'nin DSC analizi



Şekil 4.27: VA20 gurubu OPK'nin DSC analizi



Şekil 4.28: VA30 gurubu OPK'nin DSC analizi

Analiz sonucunda elde edilen grafikler incelendiğinde tek tip malzemenin değerlerinin elde edildiği görülmektedir.

Üretilen tüm OPK'lerinin DSC analizlerinde ilk ısıtma işlemi sonrasında elde edilen pik ile soğutma işleminden sonraki tekrar ısıtma işleminden sonra elde edilen pik çakışmaktadır. Bu durum göz önüne alındığında malzemenin ısıtma döngüsü içerisinde yapısının bozunmadığı sadece faz değiştirdiği görülebilmektedir.

Tüm DSC analizi sonuçları incelendiğinde OPK'lerinin erime sıcaklığı değerleri çizelge 4.9'da görülmektedir.

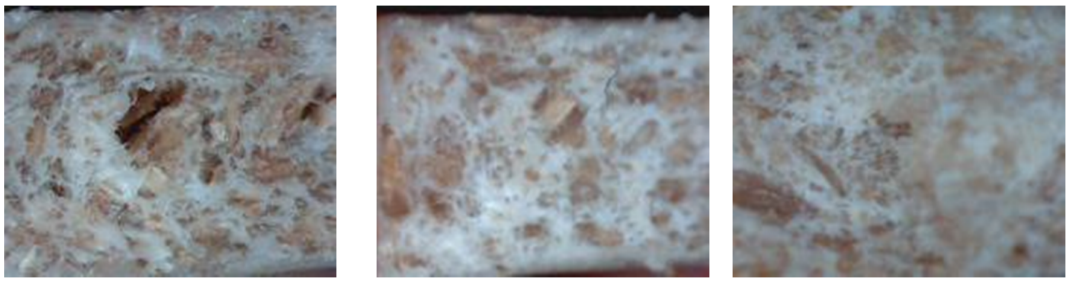
Çizelge 4.9: Üretilen OPK'lerinin DSC analizi sonucu erime sıcaklığı değerleri

Üretilen OPK Gurubu	DSC analizi sonucu elde edilen erime sıcaklığı değerleri (ºC)
K20	134,37
K30	136,45
AA20	135,62
AA30	134,33
VA20	136,89
VA30	134,46

Çizelgeden de görüldüğü gibi odun plastik kompozitlerin erime sıcaklığı değerleri arasında fark yok denecek kadar az olup ikinci döngülerde de birinci döngüdeki erime sıcaklığı değerleri aynı kalmıştır.

4.4.4. Kopma Yüzeyi Fotoğrafları

Üretilen odun plastik kompozitlerinin mekanik testler sonucunda kopma yüzeyi fotoğrafları çekilmiş ve odun unu - YYPE karışımının homojenliği hakkında fikir edinilmeye çalışılmıştır. Kopma yüzeyi fotoğrafları şekil 4.29 ve 4.30'dan görülebilmektedir.



K20 gurubu AA20 gurubu VA20 gurubu

Şekil 4.29: %20 odun unu ile %80 YYPE karışımından elde edilen OPK'lerin kopma yüzeyi fotoğrafları



K30 gurubu AA30 gurubu VA30 gurubu

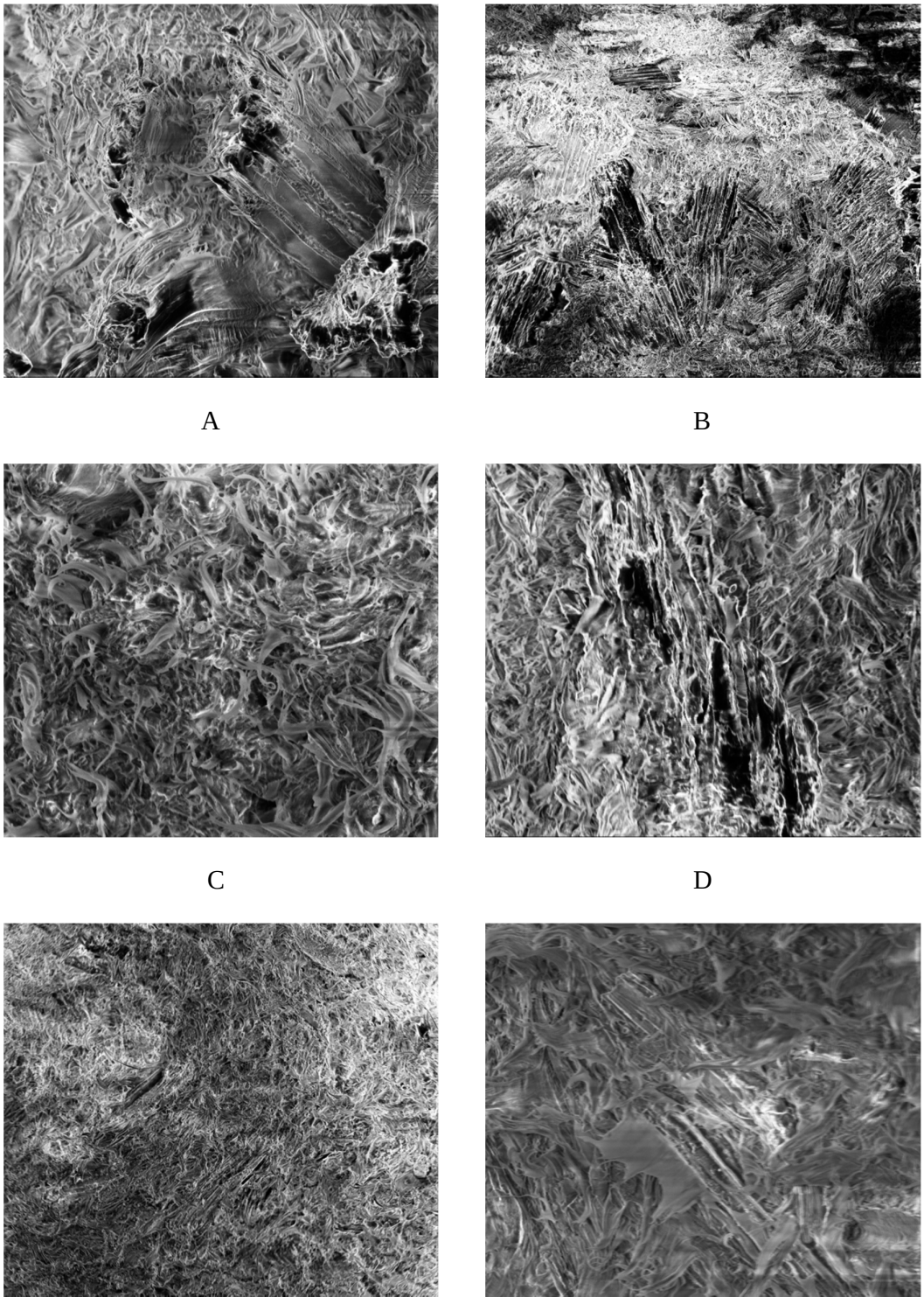
Şekil 4.30: %30 odun unu ile %70 YYPE karışımından elde edilen OPK'lerin kopma yüzeyi fotoğrafları

Kopma yüzeyi fotoğrafları incelendiğinde %20 ve %30 oranında karışımla elde edilen OPK'leri arasında kontrol gruplarının (K20 ve K30) en düşük homojen karışım meydana getirdiği görülebilmektedir. Bunun yanında asetillendirilmiş olan odun unlarından elde edilen OPK'leri asetillendirilmemiş odun unlarından elde edilen OPK'lerine (kontrol grupları) göre gözle rahatlıkla ayırt edilebilir şekilde daha homojen karışım sağlamıştır. Bu durumda asetillendirme işleminin odun ile plastik matris arasındaki uyumsuzluğu giderebilmek adına başarılı sonuç verdiği söylenebilir.

Asetik anhidrit ile asetillendirilmiş odun unundan elde edilen OPK'leri ile vinil asetat ile modifiye edilmiş odun unlarından elde edilen OPK'lerinin kopma yüzeyi fotoğrafları karşılaştırıldığında aralarında belirgin bir farklılık görülmemektedir.

4.4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Fotoğrafları

Üretilen OPK'lerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri şekil 4.31'de görülmektedir. Herhangi bir yöntemle asetillendirilmemiş odun unlarıyla üretilen OPK'lerinin SEM görüntüleri (Şekil 4.31'deki A ve B) incelendiğinde odun unlarının plastik matristen bağımsız kaldığını ve tutunmanın düşük seviyede gerçekleştiği görülebilmektedir. Asetillendirilmiş odun unlarından elde edilen OPK'lerinin SEM görüntüleri (Şekil 4.31'deki C, D, E ve F) incelendiğinde asetillendirilmemiş odun unlarından elde edilen OPK'lerine göre kendilerini oluşturan sarıçam odun unu - YYPE yapışmasının daha iyi gerçekleştiği söylenebilmektedir. Bu durumda asetillendirmenin odun unu - plastik matris uyumsuzluğunu giderebilecek bir yöntem olduğu söylenebilir.



A: K20 gurubu; B: K30 gurubu; C: AA20 gurubu; D: AA30 gurubu; E: VA20 gurubu; F: VA30 gurubu

Şekil 4.31: Üretilen OPK'lerinin taramalı elektron mikroskobunda (SEM) çekilen fotoğrafları

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada ticari önem taşıyan sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) odun unu kullanılmıştır. Asetik anhidrit ve Vinil asetat kimyasalları kullanılarak K_2CO_3, Na_2CO_3 ve CH_3COOK katalizörleri eşliğinde kimyasal modifikasyonlar gerçekleştirilmiştir. Asetik anhidrit kimyasalı kullanılarak gerçekleştirilen modifikasyonlar içerisinde en yüksek WPG değeri %24, vinil asetat kimyasalı kullanılarak gerçekleştirilen modifikasyonlar içerisinde en yüksek WPG değeri %22 seviyesindedir. Gerçekleştirilen modifikasyonlar sonucunda odun unlarına asetil gruplarının bağlandığı FTIR analizi yapılarak ispat edilmiştir.

Asetillendirme işlemlerinde katalizör cinsinin asetilasyona etkisi de araştırılmıştır. Bu amaçla gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda asetik anhidrit ve vinil asetat modifikasyonunda çalışılan katalizörler içerisinde en etkili katalizör cinsinin potasyum karbonat (K_2CO_3) olduğu belirlenmiştir.

Bu çalışmada asetillendirilmiş odun unlarından odun-plastik kompozitleri üretilmiştir. Bunun için kimyasal modifikasyon şartları belirlenerek büyük çapta modifikasyonlar gerçekleştirilmiştir. Ardından enjeksiyon kalıplama metodu ile sarıçam odun unu ve YYPE karışımlı OPK'leri üretimi gerçekleştirilmiş ve OPK'lerinin fiziksel ve mekanik testleri yapılmıştır. Test sonuçlarından vinil asetat kimyasalı ile modifiye edilmiş odun asetik anhidrit kimyasalı ile elde edilmiş oduna göre daha sert ve kırılgan yapıya sahip olduğu sonucu çıkartılabilir.

Asetik anhidritle modifiye edilmiş odun unu ve YYPE karışımından elde edilen OPK ile vinil asetat kimyasalı ile modifiye edilmiş odun unu ve YYPE karışımından elde edilmiş OPK benzer özellik sergilemektedir. Asetik anhidrit kimyasalı piyasada oldukça pahalı bir kimyasaldır. Bu nedenle daha ekonomik olan vinil asetat kimyasalının modifikasyon işleminde kullanılması önerilmektedir.

Üretilen OPK'lerinin termal analizleri incelendiğinde modifikasyon işleminin bozunmaya başlangıç süreleri üzerinde geciktirici bir etki yaptığı gözlemlenmektedir.

Bu çalışmada asetillendirmenin odun unu ile plastik matris arasındaki uyumsuzluğu giderebilecek bir yöntem olduğu sonuçlarda gözlemlenmiştir.

KAYNAKLAR

Anonim TAPPI Test Methods 1992 – 1993, TAPPI Press., Atlanta, Georgia, U.S.A., 1992.

Banks, W. B., Din, R. H. and Lawther, M. L. (1992). Formation of a chemically bonded wood/ mathacrylate composite trought chemical activation of wood fibre. In Proceedings of Chemical Modification of Lignocellulosics. New Zealand, 197-207.

Banks, W. B., Din, R. H. and Owen, N. L. (1995) fibre activation and subsequent copolimerisation. Holzforschung 49 (2), 104-108.

Beckers, E. P. J. and Milits, H. (1994). Acetylation of solid Wood. Initial Trials on Lab and Semi Industrial Scale. In: Second Pacific Rim Bio-Based Cpmpoites Symposium, Vancouver, Canada, pp. 125-135.

Birinci, E., "Doğu Karadeniz Bölgesinde Doğal Olarak Yetişen, Ticari Önem Taşıyan Odun Türlerinin (Pinus sylvestris, Picea orientalis, Fagus orientalis ve Carpinus orientalis) Kimyasal Bileşimlerinin ve Mantarlara Karşı (Trametes versicolor ve Coniophora puteana) Doğal Dayanıklılıklarının Belirlenmesi" Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitersi Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Lisans Tezi, Kahramanmaraş, 2009.

Bozkurt, A., Odun Anatomisi Kitabı, İ.Ü. Orman Fakültesi, İstanbul, 1992.

Bozkurt, A., Odun Patolojisi Ders kitabı, İ.Ü. Orman Fakültesi, Yayın no:3878, İstanbul, 1995.

Bozkurt, A. ve ark. Emprenye Tekniği Ders kitabı, İ.Ü. Orman Fakültesi Yayın no:3779, İstanbul, 1993.

Brauns, E. F., Chemical Technology of Wood, The Instute of Paper Chemistry, Appleton, Wisconsin, Academic Press, New York and London, 1970.

Browning, B. L., Methods of Wood Chemistry, Vol: 1, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1967a

Browning, B. L., Methods of wood chemistry, Vol: 2, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1967b.

Chang, H.-T., & Chang, S.-T. (2003). Improvements in dimensional stability and lightfastness of wood by butyrylation using microwave heating. Journal of Wood Science, 49, 455–460.

Chang, S.-T., & Chang, H.-T. (2001a). Comparisons of the photostability of esterified wood. Polymer Degradation and Stability, 71, 261–266.

Chang, S.-T., & Chang, H.-T. (2001b). Inhibition of the photodiscoloration of wood by butyrylation. Holzforschung, 55(3), 255–259.

Clemons CM, Ibach RE. Effects of processing method and moisture history on laboratory fungal resistance of wood HDPE composites. Forest Prod J 2004;54(4):50e7.

Collman, F. F. P. Ve Wilfred, A. C. Jr., Principles of Wood Sceince and Technology, 1. Solid Wood, Springer Werlong, Berlin, Heidelberg, New York, 1968.

Cote, W. A., Smith, L. A., "Resin penetration into wood cell walls" Journal of paint technology, vol.44, 1972.

Çetin, N. S., Birinci, E. ve Özmen, N., "Doğu Ladini (Picea orientalis) ve Sarıçam (Pinus sylvestris) Öz ve Diri Odunlarının Kahverengi (Coniophora puteana) ve Beyaz (Trametes versicolor) Çürüklük Mmantarlarına Karşı Dayanımının Araştırılması", III. Ulusal Karadeniz Ormancılık Kongresi, Cilt: IV Sayfa: 1639-164820-22, Artvin, Mayıs 2010.

Çetin, N.S., "Orman Ürünleri Kimyası Ders Notları", Kahramanmaraş, 2009.

Çetin, N. S., "Surface Activation of Lignocellulosics by Chemical Modification", PhD Thesis, University of Wales Bangor, UK, (2000).

Çetin, N. S. ve C. A. S. Hill ve N. Özmen, "Mechanical Properites, Bond Quality of Surface Activated Wood Stripd", Prpc. 3rd European Panel Products Symposium, Llandudno, 310-315 BC, Wales. (1999).

Çetin, N. S. ve C. A. S. Hill ve N. Özmen, "UV Protection of Wood by Chemical Modification and Subsequent Graft Polymerisation", Proc. 4th European Panel Products Symposium. Llandudno, 266-271, Wales, (2000).

Çetin, N. S. ve C. A. S. Hill. "An Investigation of the Reaction of Epoxides with Wood", Jornual of Wood Chemistry and Technology, 19(3), 247-264 (1999).

Çetin, N. S. ve Özmen, N., "Dimensional Changes in Corsican Pine Sapwood due to Reaction with Crotonic Anhydride", Wood Science and Technology, 35(3) 257-267 (2001).

Çetin N.S., Özmen, N., Tingant, P. and Sebe, G., "New Transesterification Reaction Between Acetylated Wood and Tetramethoxysilane: A Feasibility Study", Science Direct European Polymer Jornual 41 (2005) 2704-2710.

Çetin, N. S., Özmen, N. ve Birinci, E. "Acetylation of Wood with Various Catalysts", Journal of Wood Chemistry and Technology, 31: 142–153 Copyright © Taylor & Francis Group, LLC ISSN 0277-3813, 2011

Çetin, N. S., Gültekin, G., Özmen, N. ve Birinci, E., "Propiyonik Anhidrit Modifikasyonu ile Eucalyptus grandis W. Hill ex Maiden Diri Odununa Boyutsal Sabitlik Kazandırılması", Özel Sayı, ISSN: 1302-0943, Cilt II, Sayfa: 647-655, Bartın Orman Fakültesi Dergisi I.Ulusal Batı Karadeniz Ormancılık Kongresi Bildiriler Kitabı, Bartın, 2009.

Dizman, E., Yıldız, Ü. C., "Odunun Kimyasal Modifikasyonu" Artvin Çoruh Üniversitesi, 3. Ulusal Karadeniz Ormancılık Kongresi, 4. Cilt, Syf: 1681-1690, Mayıs 2010, Artvin.

Efanov, M.V. (2001). Transformations of aspen wood and its principal components by *o*-acylation.*Chemistry of Natural Compounds,* **37**(5), 482–485.

Evans, P. D. (1998). Weather resistance of wood esterified with dicarboxylic acid anhydrides. Holz Roh- und Werkstoff, 56(5), 294.

Evans, P. D., Wallis, F. A., & Owen, N. L. (2000). Weathering of chemically modified wood surfaces. Natural weathering of Scots pine acetylated to different weight gains. Wood Science and Technology, 34, 151–165.

Evans, P. D., Owen, N. L., Schmid, S., & Webster, R. D. (2002). Weathering and photostability of benzoylated wood. Polymer Degradation and Stability, 76, 291–303.

Eroğlu, H., Lif Levha Endüstrisi Ders Notları, K.T.Ü. Orman Fakültesi Yayın No: 304, Trabzon, 1988

Fuchs, W. (1928). Genuine lignin. I. Acetylation of pine wood. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 61B, 948_ 51.

Güller, B., Odun Kompozitleri Orman Fakültesi Dergisi Seri: A, Sayı: 2, Yıl: 2001, ISSN: 1302-7085, Sayfa:135-160. S.D.Ü., Isparta, 2001

Hafızoğlu, H., Kağıt Fabrikası Atık Sulardan Yaralanma Olanakları, K.T.Ü. Orman Fakültesi Dergisi, 9, 2 (1986), 83 – 84.

Hafızoğlu, H., Odun Ekstraktifleri, K.T.Ü. Orman Fakültesi Dergisi, 6, 2, (1983), 342 – 348.

Hafızoğlu, H., Orman Ürünleri Kimyası Ders Notları, K.T.Ü. Orman Fakültesi Yayın No: 52, Trabzon, 1982.

Hafızoğlu, H., Orman Yan Ürünleri Kimyası ve Tekniği Ders Notları, Trabzon, 1984.

Haque, M.N. and Hill, C.A.S. (1998). Chemical modification of wood flour and fibre with acetic anhydride. *Journal of the Timber Development Association of India*, **54**(3), 25–33.

Haque, M.N. and Hill, C.A.S. (2000). Chemical modification, wood flour and fibre with acetic anhydride. *Journal of the Institute of Wood Science*, **15**(3), 109–115.

Hill, C. A. S., & Jones, D. (1996). The dimensional stabilisation of corsican pine sapwood by reaction with carboxylic acid anhydrides. Holzforschung, 50(5), 457–462.

Hill, C. A. S., D. Jones, G. Strickland ve N. S. Çetin, "Kinetic and Mechanistic Aspects of the Acetilation ofWood with Acetic Anhydride", Holzforschung, 50(6), 623-629 (1998).

Hill, C. A. S. ve N. S. Çetin, "Surface Activation of Wood for Graft Polymerisation", International Jornual of Adhesion and Adhesives, 20, 71-76 (2000)

Hill, C. A. S., N. S. Çetin ve N. Özmen, " Potential Catalysts fort he Acetilation of Wood", Holzforschung, 54(3), 269-272 (2000).

Hill, C. A. S., N. S. Çetin, R. F. Quinney, H. Derbyshire ve R. J. Ewen, "An Invetigation of the Potential for Chemical Modification and Subsequent Polymeric Grafting aas Means of Protecting Wood Aganist Photodegradation", Polymer Degradation and Stability, 72, 133-139 (2001).

Hill, C. A. S., "Wood Modification: Chemical, Thermal and Other Processes" ISBN: 0-470-02172-1, School of Agricultural and Forest Sciences, University of Wales, Bangor, 2006.

Ibach, R. E., Clemons, C. M., and Schumann R.L., "Wood-Plastic Composites with Reduced Moisture: Effects of Chemical Modification on Durability in the Laboratory Field", 9th International Conference on Wood & Biofiber Plastic Composites May 21-23, Monona Terrace Community & Convention Center Madison, Wisconsin, USA, 2007.

Iwamoto, Y., Itoh, T., & Minato, K. (2005). Vapor phase reaction of wood with maleic anhydride (II): Mechanism of dimensional stabilisation. Journal of Wood Science, 51, 601–606.

Jebrane, M., & Se`be, G. (2007). A novel simple route to wood acetylation by transesterification with vinyl acetate. Holzforschung, 61(2), 143–147.

Jebrane, M. and Sebe, G., "A new process fort he esterification of wood by reaction with vinyl esters" Since Direct, Carbohydrate Polymers 72 (2008) 657–663.

Karakuş K., Üniversitemizdeki Polietilen ve Polipropilen atıkların Polimer Kompozit Üretiminde Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitütüsü. Kahramanmaraş, 2008.

Larsson Brelid, P. (2002). The influence of post-treatments on acetyl content for removal of chemicals after acetylation. Holz Roh- und Werkstoff, 60, 92–95.

Li, J.-Z., Furuno, T., & Katoh, S. (2000). Chemical modification of wood by anhydrides without solvents or catalysts. Journal of Wood Science, 46, 215–221.

Mengeloglu, F., Matuana, L.M., King, J. A. 2000. Effects of Impact Modifiers on the Properties of Rigid PVC/wood-fiber Composites. J. Vinyl. Addit. Techn., 6(3):153–157.

Mengeloglu, F., Kurt, R., Gardner, D.J., VE O'Neil, S. 2007. Mechanical Properties of Extruded High Density Polyethylene and Polypropylene Wood Flour Decking Boards. Iran. Polym. J., 16 (7): 477-487.

Mengeloglu, F., Karakus, K., Thermal Degradation, Mechanical Properties and Morphology of Wheat Straw Flour Filled Recycled Thermoplastic, Sensors ISSN 1424-8220 8. s. 497-516., 2008a.

Mengeloglu, F., Karakuş, K., Some Properties of Eucalyptus Wood Flour Filled Recycled High Density Polyethylene Polymer-Composites, Turk Jornual Agric For 32(2008) 537-546 TÜBİTAK, 2008b.

Min, X. U. and Shuai, "Impact of coupling agent on properites of wood-plastic composite" Front. For. China 2007, 2(3): 347-349 DOI 10.1007/s11461-007-0056-6, Higher Education Press and Springer – Verlag 2007.

Minato, K. (2004). Application of a modified rate equation to the acetylation of wood. Journal of Wood Science, 50, 455–458.

Minato, K., & Ito, Y. (2004). Analysis of the factors influencing the acetylation rate of wood. Journal of Wood Science, 50, 519–523.

Nikitin, N. I., The Chemistry of Cellulose and Wood, Israel Program efor Scientific Translations Jerru Salem, 1966.

Obataya, E. ve Minato, K., "Potassium acetate-catalyzed acetilation of wood: extraordinarily rapid acetilation at 120 ºC" Wood Science Technology (2008) 42:567-577.

Odabaş, Z., 1999. Asetillendirmenin Orta Yoğunluktaki Lif Levha (MDF)'nin Özelliklerine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

Ohkoshi, M. (2002). FTIR-PAS study of light-induced changes in the surface of acetylated or polyethylene glycol-impregnated wood. Journal of Wood Science, 48, 394–401.

Otera, J. (1993). Transesterification. Chemical Reviews, 93, 1449–1470.

Özmen, N. and Çetin, N. S., "The Effect Chemical Modification on the Strength of Wood and Bonded Wood Joints" European Polymer Jornual 38 (2002) 1483-1486.

Özmen, N.; Cetin, N.S.; Tingaut, P.; Sebe, G. A new route for functionalisation of wood through transesterification reactions. Euro. Polym. J. 2006, *42*, 1617–1624.

Özmen, N.; Cetin, N.S.; Tingaut, P.; Sebe, G. Transesterification reaction between acetylated wood and trialkoxysilane coupling agents. J. Appl. Polym. Sci. **2007**, *105*, 570–575.

Özmen, N., Birinci, E., Çetin, N. S. ve Narlıoğlu, N., "A New Apporach for Acetylation of Wood - Vinyl Acetate" Karadeniz Tecnichal University, The 1st International Symposium on Environment Forestry, November Trabzon, 2010.

Pandey, K. K., Pitman, A. J., "FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by Brown-rot and White-rot fungi" International Biodeterioration & Biodegradation 52 (2003) 151 – 160.

Prakash, G. K., Pandey, K. K., Ram, R. K. D., & Mahadevan, K. M. (2006). Dimensional stability and photostability of octanoylated wood. Holzforschung, 60, 539–542.

Pearl, I.A., Chemistry of Lignin, The Instute of Paper Chemistry, Appleton, Wisconsin, Marcel Dekkel Inc, New York, 1967.

Perisic, M., Radojevic, P. S., Uskokovic, D., Stojanovic, D., Jokic, B. and Aleksic, R. "Wood-Thermoplastic Composites Based on Industrial Waste and Virgin High-Density Polyethylene(HDPE)", Materials and Manufacturing Processes, 24: 1207–1213, , LLC ISSN: 1042-6914, Taylor & Francis Group, 2009.

Prakash, G. K., Pandey, K. K., Ram, R. K. D., & Mahadevan, K. M. (2006). Dimensional stability and photostability of octanoylated wood. Holzforschung, 60, 539–542.

Principia Partners, Natural & Wood Fiber Composites, The Principiam Newsletter, 1(1). 2002.

Quinney, R. F., Banks. W. B. And Lawther, J. M. (1995). The activation of wood fibre for thermoplastic coupling, the reaction of wood with a potential coupling agent. Jounal of Wood Chemisty and Technology 15(4), 529-544.

Ramsden, M.J., Blake, F.S.R., Fey, N.J., 1997. The Effect of Acetylation on the Mechanical Properties, Hydrophobicity and Dimensional Stability of *Pinus sylvestris*. Wood Science and Technology, 31, 97-104.

Rossi L. WPCs: putting innovation on a faster track. In: Proceedings, eighth international conference on woodfibereplastic composites. Madison, WI; 23e25 May 2005.

Rozman, H. D., Banks, W. B. and Lawther, M. L. (1994a). Improvements of fibreboard properites through fibre activation and subsequent copolymerisation with vinyl monomer. Jornual of Applied Polymer Science 54. 191-200.

Rozman, H. D., Banks, W. B. and Lawther, M. L. (1994b). FTIR characterisation of chemically modified fiberboard. International Journal of Polymeric Material 26, 19-24.

Rowell, R. M., Simonson, R. and Tillman, A. M., (1990). Acetyl balance for the Acetylation of Wood Particles by a Simplified Procedure" Holzforschung, 44(4), 263-269.

Rowell, R.M., Simonsen, R., Hess, S., Plackett, D.V., Cronshaw, D. and Dunningham, E. (1994). Acetyl distribution in acetylated whole wood and reactivity of isolated cell wall components to acetic anhydride. *Wood and Fiber Science*, **26**(1), 11–18.

Rowell, R. M. (1975). Reaction of alkylene oxides with wood. In Proceedings of American Chemical Society Symposiun Series 10. 116-124.

Rowell, R. M. (1982). Distribution of acetyl groups in Southern pine reacted with acetic anhydride. Wood Science 15(2), 172-182.

Rowell, R. M. (1983). Chemical modification of wood. Forest Products Abstracts 6, 363-382.

Rowell, R. M. (1996). Chemical modification of non-wood lignocellulosics. In Chemical Modification of Lignocellulosic Materials (Hon, D. N. –S., ed.). Marcel Dekker, Inc., New York. 229-245.

Rowell, R. M. (1997). Agro-fibre based composites; exploring the limits In Proceedings of The 18th Riso International Symposium on Materials Science; Polymeric Composites- Expanding Limits (Andersen, S. I., Brondsted, P., Lilholt, H.,Lystrup, Aa., Rheinlander. J. T., Sorensen. B. F. and Toftegaard, H., eds.),Riso National Laboratory, Roskilde, Denmark, 127-133.

Rowell, R. M. and Ellis. W. D. (1978). Determination of dimensional stabilisation of wood using the water soak method. Wood and Fibre 10 (2), 104-111.

Rowell, R. M. and Ellis. W. D. (1979).Chemical of wood: Reaction of methyl isocyanate with Southern pine. Wood Science 12 (1), 52-58.

Rowell, R. M. and Ellis. W. D. (1984). Effects of moisture on the chemical modification of wood with epoxides and isocyanates. Wood and Fibre Science 16 (2), 257-267.

Rowell, R.M. and Plackett, D.V. (1988). Dimensional stability of flakeboards made from acetylated *Pinus radiata* heartwood or sapwood flakes. *New Zealand Journal of Forestry Science*, **18**(1), 124–131.

Rowell, R. M. and Gutzmer. D. I. (1975).Chemical Modification of Wood: reactions of alkylene oxides with southern yellow pine. Wood Science 7 (3), 240-246.

Rowell, R. M., Gutzmer. D. I., Sachs, I. . and Kinney, R. E. (1976).Effects of alkylene oxide treatments on dimensional stability of wood. Wood Science 9 (1), 51-54.

Rowell, R. M., Hart, S. V. and Esenther, G. R. (1979). Resistance of alkylene oxide modifies southern pine to attack by subterranean termites. Wood Science 11 (4), 271-274.

Rowell, R. M., Moisuk, R. and Meyer, J. A. (1982). Wood-polynmer composites: cell wall grafting with alkylene oxides and lumen treatments with methyl methacrylate. Wood Science 15 (2), 90-96.

Rowell, R. M., "Property Enhanced Natural Fiber Composite Materials Based on Chemical Modification", USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, One Gifford Pinchot Drive, Madison, WI 53705-2366 and Department of Biological Systems Engineering, University of Wisconsin, Madison,1998.

Rowell, R. M. (2006). Acetylation of wood: Journey from analytical technique to commercial reality. Forest Products Journal, 56(9), 4–12. Silverstein, R. M., Bassler, G. C., & Morill, T. C. (1991). Spectrometric identification of organic compounds (5th ed.). New York: John Wiley and Sons.

Rowell, R. M., "Chemical Modification of Wood" Handbook of Engineerinng Biopolymers, Homopolymers, Blends and Composites, Chapter 22, ISBN 978-3-446-40591-2, 2007.

Rowell, R.M, 2004. Solid Wood Processing /Chemical Modification. Encyclopedia of Forest Sciences, 3, 1269-1274.

Rowell, R.M., 2006. Chemical modification of wood: A short review. Wood Material Science and Engineering, 1, 29-33.

Sebe, G., Çetin, N. S., Hill, C. A. S. and Hughes, M., "RTM Hemp Fibre-Reinforced Polyester Composites" Applied Composite Materials 7: 341–349, 2000.

Simonson, R., & Rowell, R. (2000). A new process for the continuous acetylation of lignocellulosic fiber. In Proceedings of the 5th Pacific Rim bio-based composites symposium (pp. 190–196). Canberra: Department of Forestry, The Australian National University.

Stamm, A.J., and Tarkow, H. (1947). Dimensional stabilization of wood. *Journal of Physical and Colloid Chemistry*, **51**(2), 493–505.

Stark, N. M., Matuana, L. M. and Clemons, C. M., " Effect of processing method on surface and weathering caracteristics of wood-flour/HDPE composites" Received 5 November 2003; accepted 5 January 2004 DOI 10.1002/app.20529 Published online in Wiley InterScience.

Stark, N. M., Matuana, L. M., "Characterization of weathered woodeplastic composite surfaces using FTIR spectroscopy, contact angle, and XPS" Polymer Degradation and Stability 92 (2007), 1883-1890.

Suida, H. & Titsch, H. (1928). Chemistry of beech wood: Acetylation of beech wood and cleavage of the acetyl-beech wood. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 61B, 1599_ 1604.

Tarkow, H. (1945). Decay resistance of acetylated balsa. USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison, WI, 4 pp.

Tarkow, H. (1946). A new approach to the acetylation of wood. USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison, WI, 9 pp.

Tutuş, A., Kurt, R., Alma, M. H. Ve Meriç, H., "Sarıçam Odununun Kimyasal Analizi ve Termal Özellikleri", Artvin Çoruh Üniversitesi, III. Ulusal Karadeniz Ormancılık Kongresi, Cilt: V Sayfa: 1845-1851, 20-22 Mayıs 2010, Artvin.

Wise, E. L. Ve Karl, H. L., Cellulose and Hemicellulose in Pulp and Paper Science and Technology, Vol: 1, Pulp, Edited by C. Earl Libby Mc Graw Hill Book Co., New York, 1962.

Yıldız, Ü.C. Hızlı Büyüyen Ağaç Türlerinden Hazırlanan Odun-Polimer Kompozitlerinin Fiziksel ve Mekanik Özellikleri, Doktora Tezi, K.T.Ü., F.B.E., 296p, Trabzon, 1994.

Yıldız, Ü.C., 2002. Odun Modifikasyonu Yöntemleri (Basılmamış Ders Notları). K.T.Ü. Orman Fakültesi, Trabzon

Yıldız, Ü.C., 2004. Odun Modifikasyonu. Ahşap Teknik Dergisi-3, Nisan , 72-79.

Yıldız, S., 2005. Odunda Isıl İşlem Uygulaması. Ahşap Teknik Dergisi-7, Şubat, 6-10.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı, soyadı	: Emre BİRİNCİ
Uyruğu	: T.C.
Doğum tarihi ve yeri	: 08.07.1986 Trabzon
Medeni hali	: Bekâr
Telefon	: 0 (506) 829 13 61
e-posta	: emrebirinci_61@hotmail.com
	@yahoo.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	KSÜ / Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü	2011
Lisans	KSÜ / Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü	2009
Lise	Akçaabat Lisesi	2003

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Birinci, E., "Rhododendron Luteum ve Rhododendron Ponticum Odunlarının Kimyasal Analizleri" Düzce Orman Fakültesi, VI. Ulusal Öğrenci Kongresi, Mayıs 2008.

2. Birinci, E. "Doğu Karadeniz Bölgesinde Doğal Olarak Yetişen, Ticari Önem Taşıyan Odun Türlerinin (*Pinus sylvestris, Picea orientalis, Fagus orientalis* ve *Carpinus orientalis*) Kimyasal Bileşimlerinin ve Mantarlara Karşı (*Coniophora puteana* ve *Trametes versicolor*) Doğal Dayanıklılıklarının Belirlenmesi ve FTIR ile Karakterize Edilmesi" Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Haziran 2009.

3. Çetin, N. S., Gültekin, G., Özmen, N. ve Birinci, E., "Propionik Anhidrit Modifikasyonu ile Eucalyptus Grandis W. Hill ex Maiden Diri Odununa Boyutsal Sabitlik Kazandırılması" Bartın Orman Fakültesi, I. Ulusal Batı Karadeniz Ormancılık Kongresi, Kasım 2009.

4. Çetin, N. S., Birinci, E. ve Özmen, N., "Doğu Ladini (*Picea orientalis*) ve Sarıçam (*Pinus sylvestris*) Öz ve Diri Odunlarının Kahverengi (*Coniophora puteana*) ve Beyaz (*Trametes versicolor*) Çürüklük Mantarlarına Karşı Dayanımının Araştırılması" Artvin Çoruh Üniversitesi, Orman Fakültesi Kongresi, Mayıs 2010.

5. Özmen, N., Birinci, E., Çetin, N. S. ve Narlıoğlu, N., "A New Apporach for Acetylation of Wood - Vinyl Acetate" Karadeniz Tecnichal University, The 1st International Symposium on Environment Forestry, November 2010, (Trabzon / TURKEY).

6. Çetin, N. S., Özmen, N. ve Birinci, E. "Acetylation of Wood with Various Catalysts", Journal of Wood Chemistry and Technology, 31: 142–153 Copyright © Taylor & Francis Group, LLC ISSN 0277-3813, 2011

Hobiler

Futbol, Sinema, Otomobil, Müzik, Olta balıkçılığı, Yüzme, Bilgisayar.

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ASETİLLENDİRİLMİŞ SARIÇAM (*Pinus sylvestris L.*) ODUN UNU İLE YENİ ODUN PLASTİK KOMPOZİTLERİNİN ÜRETİMİ

Bu tez,
Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS
derecesi için hazırlanmıştır.

KAHRAMANMARAŞ 2011