



T.C.

KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FINDIK KABUĞU-FURFURAL ESASLI
FORMALDEHİTSİZ BAKALİT REÇİNESİ ÜRETİMİ**

EREN KORKMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KAHRAMANMARAŞ 2019

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FINDIK KABUĞU-FURFURAL ESASLI
FORMALDEHİTSİZ BAKALİT REÇİNESİ ÜRETİMİ

EREN KORKMAZ

Bu Tez,
Malzeme Bilimi Mühendisliği Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS
derecesi için hazırlanmıştır.

KAHRAMANMARAŞ 2019

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi **Eren KORKMAZ** tarafından hazırlanan “Fındık Kabuğu-Furfural Esaslı Formaldehitsiz Bakalit Reçinesi Üretimi” adlı bu tez, jürimiz tarafından 18/06/2019 tarihinde oy birliği ile **Malzeme Bilimi ve Mühendisliği** Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mehmet Hakkı ALMA (DANIŞMAN)

.....

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Doç. Dr. Ertuğrul ALTUNTAŞ

.....

Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Eyyüp KARAOĞUL

.....

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Harran Üniversitesi

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Mustafa YAZICI

.....

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, alıntı yapılan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Eren KORKMAZ



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

Proje No: 2017/1-57 YLS

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.

**FINDIK KABUĞU-FURFURAL ESASLI FORMALDEHİTSİZ BAKALİT
REÇİNESİ ÜRETİMİ
(YÜKSEK LİSANS TEZİ)**

EREN KORKMAZ

ÖZET

Bu çalışmada lignoselülozik bir atık olan ve ülkemizde bol miktarda bulunan fındık kabuğunun (FK), yeni bir sıvılaştırma ajanı olan o-kresol ile asit katalizörlüğünde mikrodalga yöntemiyle sıvılaştırılması ve furfural ile reaksiyona sokularak formaldehitsiz fenolik reçine elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda iki aşamalı bir deney tasarlanmıştır. İlk aşama olan sıvılaştırma reaksiyonlarında fındık kabuğu, o-kresol ile mikrodalga sisteminde, sülfürik asit katalizörlüğünde sıvılaştırılarak kresollendirilmiş fındık kabuğu üretilmiştir. İkinci aşamada ise sıvılaştırılmış ürüne mikrodalga ortamında, sodyum hidroksit katalizörlüğünde furfural ilave edilerek fındık kabuğu-furfural esaslı formaldehitsiz bakalit reçinesi üretilmiştir.

Sonuçlar, FK'nin sülfürik asit ile belirli oranda o-kresol ile kolayca sıvılaştırılabildiğini ve mikrodalga ortamında yapılan sıvılaştırma ve reçineleştirme reaksiyonunun klasik yöntemlere göre oldukça verimli olduğunu göstermiştir. Üretilen sıvılaştırılmış ürünler, fındık kabuğu-furfural esaslı reçineler ve sıvılaşmadan kalan atıkların karakterizasyonu için spektroskopik, termal ve reolojik analizler gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler sonucu petrokimyasal fenol formaldehit reçinesi ile benzer kimyasal ve termal özelliklerde ürün elde edildiği tespit edilmiştir.

Reçinelere uygulanan FTIR ve NMR analizlerinden, furfural ile reçineleştirme sonucu polimerleşmenin gerçekleştiği ve ticari novalak reçinesine benzer bir ürün elde edildiği belirlenmiştir. TGA analizi sonucu, furfural ile reçineleştirme işleminin özellikle reçinenin yarılanma sıcaklığı ve kalıntı yüzdesi değerlerini önemli ölçüde yükselttiği tespit edilmiştir. DSC analizlerinde ise furfural ile reçineleştirme işleminin erime başlangıç sıcaklığının azalmasına sebep olduğu belirlenmiştir. Bu durum reçinelerin düşük sıcaklıklarda daha reaktif bir yapı sergilemesini göstermektedir. Sıvılaştırılmış ürünlere uygulanan reolojik analiz sonucu, sıvılaştırma veriminin artmasının viskoziteyi artırdığını göstermiştir. Bunun yanı sıra sıvılaştırma veriminin artmasının aktivasyon enerjisini artırdığı tespit edilmiştir. Fındık kabuğu ve sıvılaşmadan kalan atıklara uygulanan FTIR, XRD ve SEM analizi

sonuçları, sıvılaştırma veriminin artmasının, lignoselülozik yapının önemli oranda deforme olmasına sebep olduğunu göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Fındık Kabuğu, o-Kresol, Sıvılaştırma, Furfural, Bakalit Reçinesi, Mikrodalga

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Haziran/ 2019

Danışman: Prof. Dr. M. Hakkı ALMA

Sayfa sayısı: 144



PRODUCTION OF HAZELNUT SHELL-FURFURAL BASED FORMALDEHYDE-FREE BAKELITE RESIN

(M.Sc. THESIS)

EREN KORKMAZ

ABSTRACT

In this study, it was aimed to liquefaction the hazelnut shell (FK) which is abundant lignocellulosic residue in our country, were liquefied on acid catalyst at microwave system by using a novel liquefying agent the so-called o-cresol and resinification by furfural to produce formaldehyde-free phenolic resin. In this context two-stage processes were carried out. The first stage is liquefaction, which the hazelnut shell were liquefied by o-cresol at sulphuric acid catalyst on the microwave system to produce cresolated hazelnut shell. The second stage is production of hazelnut shell-furfural based formaldehyde-free bakelite resin, which the cresolated hazelnut shell were resinified by furfural at sodium hydroxide catalyst on microwave system.

The results were showed that hazelnut shell can be liquefied easily by o-cresol on the presence of sulphuric acid catalyst and the microwave liquefaction and resinification is more efficient than the classical methods. Various type like spectroscopic, thermal, and rheological- analyses were carried out for characterization of the cresolated hazelnut shell, hazelnut shell-furfural based resins and unliquefied residues. According the analysis results, the material which similar chemical and thermal properties like petrochemical based phenol formaldehyde resin were produced.

According the FTIR and NMR analyzes were carried out to the resins, it was obtained that polymerization was achieved with resinification by furfural and the product is similar to commercial novolac resin. According the TGA analyses, resinification by furfural have especially improved the half-life temperature and residual percentage. From the DSC analyses, resinification by furfural have reduced the initial melting temperature. This indicated that the resins are more reactive at low temperatures. According the rheological analyses results which were carried out to the liquefied products, the viscosity were increased with increasing of the liquefaction yield. In addition, it was determined that increasing the liquefaction yield were increased the activation energy. Characterization of the hazelnut shell and unliquefied products by the FTIR, XRD and SEM analyses were

showed that increasing of liquefaction yield were considerably degraded of the lignocellulosic form.

Keywords: Hazelnut Shell, o-Cresol, Liquefaction, Furfural, Bakelite Resin, Microwave

Kahramanmaraş Sütçü İmam University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Materials Science and Engineering, June / 2019

Supervisor: Prof. Dr. M. Hakkı ALMA

Number of pages: 144



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans danışmanlığımı üstlenerek çalışma konumu belirleyen, çalışma sürecinde engin bilgilerini benden esirgemeyen, bana yol gösteren ve her zaman yardımlarını gördüğüm çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. M. Hakkı ALMA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca deneyler ve analizler sırasında yardım ve desteklerini gördüğüm Sayın Prof. Dr. Ferhan TÜMER'e, Doç. Dr. Ertuğrul ALTUNTAŞ'a, Harran Üniversitesi öğretim üyesi Sayın Dr. Öğretim Üyesi Eyyüp KARAOĞUL'a ve Kâtip Çelebi Üniversitesi Öğretim Üyesi Sayın Dr. Öğretim Üyesi Nasır NARLIOĞLU'na, Sayın Öğretim Görelisi Mahmut KILINÇKIRAN'a, teşekkürlerimi borç bilirim. Yüksek lisans öğrencileri, İsa KÜÇÜK, Sedat UBUR, Yüksek Mühendis Mehmet GEÇİM'e tez çalışmam sırasındaki yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim süresince her konuda bana yol gösteren, yardımlarını esirgemeyen, Sayın Arş. Gör. Tufan SALAN'a teşekkürü borç bilirim.

Bu yüksek lisans çalışmam boyunca sabır gösteren, benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme minnettarlığımı hatırlar, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak bu yüksek lisans tez çalışmasını destekleyen Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimi'ne de teşekkürlerimi sunarım.

Eren KORKMAZ

Kahramanmaraş, Haziran/2019

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Fenolik Reçineler.....	3
1.1.1. Reçine kimyası	4
1.1.2. Novalak reçinesi sentezi	7
1.1.3. Rezol reçinesi sentezi	8
1.1.4. Kullanım alanları	9
1.2. Kresolik Reçineler	11
1.3. Lignoselülozik Maddelerin Sıvılaştırılması.....	12
1.3.1. Karbonhidratların sıvılaşma mekanizması	15
1.3.2. Ligninlerin sıvılaşma mekanizması	16
1.4. Çalışmada Kullanılan Materyaller	19
1.4.1. Kresol	19
1.4.2. Furfural	21
1.4.3. Fındık kabuğu	24
1.5. Mikrodalga Destekli Sıvılaştırma.....	25
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	27
3. MATERYAL VE METOT	32

3.1.	Materyal.....	32
3.2.	Metot.....	32
3.2.1.	Sıvılaştırma reaksiyonları	32
3.2.2.	Filtreleme ve nötürleştirme işlemleri.....	35
3.2.3.	Evaporasyon ve distilasyon işlemleri	36
3.2.4.	Furfural ile reçineleştirme reaksiyonları.....	39
3.2.5.	Sentetik kresolik reçinelerin üretimi.....	42
3.2.6.	Hammadde, sıvılaştırılmış ürünler, reçineler ve reaksiyona girmeyen atıklara uygulanan analizler.....	43
3.2.6.1.	Kül tayini.....	43
3.2.6.2.	TGA (Termogravimetrik) analizi	43
3.2.6.3.	DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) analizi	44
3.2.6.4.	FTIR (Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi) analizi	44
3.2.6.5.	Reolojik analiz.....	45
3.2.6.6.	¹ H ve ¹³ C NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) analizi	47
3.2.6.7.	XRD (X-Işınları Difraksiyonları) analizi	47
3.2.6.8.	SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizi.....	48
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	49
4.1.	Sıvılaştırma Reaksiyonu Sonuçları.....	49
4.2.	Furfural ile Reçineleştirme Reaksiyonu Sonuçları.....	53
4.3.	Analiz Sonuçları	56
4.3.1.	FTIR analizlerine ait bulgular.....	56
4.3.1.1.	FK ve sıvılaşmayan FK kalıntılarının FTIR bulguları	56
4.3.1.2.	Sentetik reçinelerin FTIR bulguları.....	58
4.3.1.3.	Sıvılaştırılmış ürünlerin FTIR bulguları.....	59
4.3.1.4.	FK-furfural esaslı reçinelerin FTIR bulguları	60

4.3.2.	TGA analizlerine ait bulgular	65
4.3.2.1.	Sentetik reçinelerin TGA bulguları	65
4.3.2.2.	Sıvılaştırılmış ürünlerin TGA bulguları	66
4.3.2.3.	FK-furfural esaslı reçinelerin TGA bulguları.....	69
4.3.3.	DSC analizlerine ait bulgular	72
4.3.3.1.	Sentetik reçinelerin DSC bulguları	72
4.3.3.2.	Sıvılaştırılmış ürünlerin DSC bulguları	73
4.3.3.3.	FK-furfural esaslı reçinelerin DSC bulguları	75
4.3.4.	Reolojik analizlere ait bulgular.....	78
4.3.4.1.	Kayma hızının sıvılaştırılmış ürünler ve sentetik reçinelerin reolojik özelliklerine etkisi.....	78
4.3.4.2.	Sıcaklığın, sıvılaştırılmış ürünler ve sentetik reçinelerin reolojik özelliklerine etkisi.....	80
4.3.5.	^1H ve ^{13}C NMR analizlerine ait bulgular	82
4.3.5.1.	Sentetik KR-FUR reçinesinin ^1H ve ^{13}C NMR bulguları	82
4.3.5.2.	Sıvılaştırılmış ürünlerin ^1H ve ^{13}C NMR bulguları	84
4.3.5.3.	FK-furfural esaslı reçinelerin ^1H ve ^{13}C NMR bulguları.....	90
4.3.6.	XRD analizlerine ait bulgular.....	95
4.3.7.	SEM analizlerine ait bulgular	96
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	98
	KAYNAKLAR.....	101
	EKLER	111
	ÖZGEÇMİŞ.....	128

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Fenol formaldehit reçineleri için genel polimerizasyon reaksiyonu	3
Şekil 1.2. Fenol ve toluen yapılarında görülen elektrofilik rezonans formu gösterimi	4
Şekil 1.3. o- ve p-yönlendirici olan fenol yapılarında substitüsyon gösterimi ve bağlanma yüzdesi	5
Şekil 1.4. o- ve p-yönlendirici olan toluen yapılarında substitüsyon gösterimi ve bağlanma yüzdesi	5
Şekil 1.5. Novalak ve Rezol reçineleri oluşumu	6
Şekil 1.6. Novalak tipi fenol formaldehit reçinesinin asidik koşullar altındaki reaksiyonu..	7
Şekil 1.7. Hidroksimetillendirilmiş fenol	8
Şekil 1.8. Hidroksimetil gruplarının kondenzasyonu. (a) Novalak reçinesinde eter köprüsü oluşumu, (b) Novalak reçinesinde metilen köprüsü oluşumu, (c) Rezol reçinesinde metilen köprüsü oluşumu	9
Şekil 1.9. o-Kresolün furfural ile bazik koşullar altındaki kondenzasyon reaksiyonu.....	12
Şekil 1.10. Lignoselülozik biyokütlenin genel yapısı	13
Şekil 1.11. Selülozun çeşitli sıvılaştırma ajanlarıyla asit katalizörlüğünde uzun reaksiyon süresince sıvılaştırılması mekanizması.....	15
Şekil 1.12 Selülozun fenol ile asidik koşullar altındaki reaksiyon gösterimi.....	16
Şekil 1.13. Lignin yapısındaki dört temel monolignol. (a) Guaşol (b) Siringol (c) Koniferil alkol (d) Sinafil alkol	17
Şekil 1.14. Yumuşak odundaki lignin yapısı	18
Şekil 1.15. Ligninin fenol ile asidik katalizör eşliğinde veya katalizörsüz sıvılaştırma reaksiyonu mekanizması.....	18
Şekil 1.16. Lignin bazlı fenol formaldehit reçine sentezinin genel şeması	19

Şekil 1.17. Kresollerin üç izomeri. (a) orto-Kresol, (b) meta-Kresol, (c) para-Kresol	20
Şekil 1.18. o-Kresolün uygulama alanları	21
Şekil 1.19. Furfuralın kimyasal yapısı.....	21
Şekil 1.20. p-Kumaril alkol ile furfural arasındaki kondenzasyon reaksiyonu gösterimi. (a) p-Kumaril alkolün furfural ile p-kumaril furfurilol oluşma reaksiyonu, (b) (i) p-Kumaril furfurilol dimerlerinin birbiri ile reaksiyonu, (c) p-Kumaril furfurilol dimerinin serbest p-kumaril ile reaksiyonu	23
Şekil 1.21. Fındık kabuğunun görünümü	24
Şekil 1.22. Mikrodalga destekli reaksiyon düzeneğinin şematik gösterimi	26
Şekil 3.1. Kullanılan malzemeler (solda) ve mikrodalga sistemi (sağda)	33
Şekil 3.2. Sıvılaştırma işlemi akış şeması.....	35
Şekil 3.3. Filtreleme (solda) ve nötürleştirme işlemi (sağda).....	36
Şekil 3.4. Çözücü uzaklaştırma (evaporasyon) işlemi.....	37
Şekil 3.5. Distilasyon işlemi	37
Şekil 3.6. Furfural ile reçineleştirme reaksiyonu akış şeması	40
Şekil 3.7. Kül tayini cihazı	43
Şekil 3.8. Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı.....	44
Şekil 3.9. DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) cihazı	44
Şekil 3.10. FTIR (Fourier Transform İnfrared Spektrometre) cihazı	45
Şekil 3.11. Akış modelleri (Bourne, 2002).....	45
Şekil 3.12. Rotasyonel reometre cihazı	47
Şekil 3.13. NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) cihazı.....	47

Şekil 3.14. Selülozun kristalin ve amorf bölgeleri (Rambo ve Ferreira, 2015).....	48
Şekil 3.15. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) cihazı.....	48
Şekil 4.1. Kresollendirilmiş FK görünümü	49
Şekil 4.2. Kresollendirilmiş macunsu (distile edilmemiş) FK görünümü	51
Şekil 4.3. FK'nin o-kresol ile sıvılaştırması işlemi sonucu çeşitli parametrelerin bağlı o-kresol yüzdesi ve asetonda çözünmeyen kısımlara etkisi.....	52
Şekil 4.4. Furfural ile reçineleştirme reaksiyonları verimleri.....	54
Şekil 4.5. Fındık kabuğu-furfural esaslı formaldehitsiz bakalit reçinesinin görünümü	54
Şekil 4.6. Sentetik reçinelerin görüntüsü. (a) KR-FUR, (b) KR-FOR, (c) FE-FOR	55
Şekil 4.7. FK ve sıvılaşmayan FK'lere ait FTIR spektrumları	56
Şekil 4.8. Sentetik reçinelere ait FTIR spektrumları	58
Şekil 4.9. FK ve Kresollendirilmiş FK'lere ait FTIR spektrumları	60
Şekil 4.10. FK-furfural esaslı formaldehitsiz bakalit reçinelere ait FTIR spektrumları.....	61
Şekil 4.11. 40W60d kresollendirilmiş FK ve 400W60d_%6_120 reçinesi ve sentetik KR-FUR reçinesine ait FTIR spektrumları	62
Şekil 4.12. Sentetik reçinelere ait TGA ve DrTGA eğrileri	65
Şekil 4.13. Kresollendirilmiş FK'lere ait TGA ve DrTGA eğrileri.....	67
Şekil 4.14. Bağlı o-kresol yüzdesi-bozunmanın başlama sıcaklığı ilişkisi.....	67
Şekil 4.15. FK-furfural esaslı reçinelere ait TGA ve DrTGA eğrileri.....	69
Şekil 4.16. 400W60d kresollendirilmiş FK ve 400W60d_%6_120 reçinesi ve sentetik KR-FUR reçinesine ait TGA ve DrTGA eğrileri	71
Şekil 4.17. Sentetik reçinelere ait DSC eğrileri.....	73

Şekil 4.18. Kresollendirilmiş FK'lere ait DSC eğrileri.....	74
Şekil 4.19. FK-furfural esaslı reçinelere ait DSC eğrileri	76
Şekil 4.20. 400W60d kresollendirilmiş FK 400W60d_%6_120 reçinesi ve sentetik KR-FUR reçinesine ait DSC eğrileri.....	77
Şekil 4.21. Kresollendirilmiş FK'lere ait $175 \pm 0,1$ °C'de farklı kayma hızlarında gözlemlenen reolojik davranışları	79
Şekil 4.22. Kresollendirilmiş FK, sentetik KR-FUR ve KR-FOR reçinelerine ait $133,3 \text{ s}^{-1}$ sabit kayma hızında farklı sıcaklıklarda gözlemlenen viskozite eğrileri.....	81
Şekil 4.23. Sentetik KR-FUR reçinesine ait ^1H NMR spektrumları.....	82
Şekil 4.24. Sentetik KR-FUR reçinesine ait ^{13}C NMR spektrumları	83
Şekil 4.25. 400W30d kresollendirilmiş FK'nin ^1H NMR spektrumları.....	85
Şekil 4.26. 400W30d kresollendirilmiş FK'nin ^{13}C NMR spektrumları.....	85
Şekil 4. 27. 400W60d kresollendirilmiş FK'nin ^1H NMR spektrumları	87
Şekil 4.28. 400W60d kresollendirilmiş FK'nin ^{13}C NMR spektrumları.....	88
Şekil 4.29. 400W30d_%6_120 reçinesinin ^1H NMR spektrumları.....	90
Şekil 4.30. 400W30d_%6_120 reçinesinin ^{13}C NMR spektrumları.....	91
Şekil 4.31. 400W60d_%6_120 reçinesinin ^1H NMR spektrumları.....	92
Şekil 4.32. 400W60d_%6_120 reçinesinin ^{13}C NMR spektrumları.....	93
Şekil 4.33. FK ve katalizör deneylerinden elde edilen sıvılaşmayan kısımlara ait XRD spektrumları	95
Şekil 4.34. FK ve katalizör deneylerinden elde edilen sıvılaşmayan kısımlara ait kristalinite değerleri.....	96
Şekil 4.35. FK ve katalizör deneylerinden elde edilen sıvılaşmayan kısımlara ait SEM görüntüleri.	97

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Furfuralın bazı önemli fiziksel özellikleri	22
Çizelge 1.2. Furfural üretiminde kullanılan hammaddeler ve pentozan miktarları.....	24
Çizelge 1.3. 2012-2017 yılları arasında ülkeler bazında üretilen fındık miktarı (ton)	25
Çizelge 1.4. Fındık kabuğuna ait çeşitli analiz sonuçları	25
Çizelge 3.1. Sıvılaştırma deneylerinde kullanılan parametreler ve şartlar	34
Çizelge 3.2. Furfural ile reçineleştirme reaksiyonlarında kullanılan parametreler ve şartlar	39
Çizelge 3.3. Elde edilen ürünlerin adlandırılması ve bunlara uygulanan reaksiyon parametreleri	42
Çizelge 4.1. FK'nin o-kresol ile mikrodalga sisteminde sıvılaştırılma sonuçları	50
Çizelge 4.2. Kresollendirilmiş (macunsu) FK'ye uygulanan furfural ile reçineleştirilme sonuçları	53
Çizelge 4.3. En verimli sıvılaştırmaların en verimli furfural parametrelerinde reçineleştirilmesi.....	55
Çizelge 4.4. Fındık kabuğu ve sıvılaşmayan kalıntılar için referans FTIR bulguları.....	57
Çizelge 4.5. Sentetik reçinelere ait referans FTIR bulguları	59
Çizelge 4.6. Kresollendirilmiş FK ve FK-furfural esaslı reçineler için referans FTIR spektrumları	64
Çizelge 4.7. Sentetik reçinelerin TGA ve DrTGA bulguları	66
Çizelge 4.8. Kresollendirilmiş FK'lerin TGA ve DrTGA bulguları	68
Çizelge 4.9. FK-furfural esaslı reçinelerin TGA ve DrTGA bulguları	70

Çizelge 4.10 400W60d kresollendirilmiş FK ve 40W60d_%6_120 reçinesinin TGA ve DrTGA bulguları	71
Çizelge 4.11. Sentetik reçinelerinin DSC bulguları	73
Çizelge 4.12. Kresollendirilmiş FK'lerin DSC bulguları	74
Çizelge 4.13. FK-furfural esaslı reçinelerin DSC bulguları	76
Çizelge 4.14. 400W60d kresollendirilmiş FK ve 400W60d_%6_120 reçinesinin DSC bulguları.....	77
Çizelge 4.15. Kresollendirilmiş FK'ler ve sentetik reçinelerin Newtonian akıştan sapma derecesi bulguları.....	79
Çizelge 4.16. Kresollendirilmiş FK ve sentetik reçinelere ait aktivasyon enerjisi bulguları	81
Çizelge 4.17. Kresollendirilmiş FK'ler için ¹ H NMR referans pik spektrumları.....	89
Çizelge 4.18. Kresollendirilmiş FK'ler için ¹³ C NMR referans pik spektrumları.....	89
Çizelge 4.19. FK-furfural esaslı reçineler için ¹ H NMR referans pik spektrumları.....	93
Çizelge 4.20. FK-furfural esaslı reçineler için ¹³ C NMR referans pik spektrumları.....	94

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Dyn/cm²	Dyne/santimetre kare
Atm	Atmosfer
P	Poise
Pa	Pascal
cP	Centipoise
N/m²	Newton/metre kare
E_a	Aktivasyon enerjisi
mcal/mg	milikalori/miligram
J/molK	Joule/molKelvin
kJ/mol	kiloJoule/mol
kg/kmol	kilogram/kilomol
kg/m³	kilogram/metreküp
ppm	Milyonda bir (parts per million)
HMF	Hidroksimetil Furfural
FK	Fındık Kabuğu
FE-FOR	Fenol Formaldehit
KR-FOR	Kresol Formaldehit
KR-FUR	Kresol Furfural
DMSO	Dimetil Sülfoksit
HMTA	Hekzametilen Tetramin
µm	mikrometre

1. GİRİŞ

Artan nüfus ve teknolojik anlamda çığ gibi büyüyen dünyada, tüketimin hızla arttığı günümüzde, giderek artan enerji ve hammadde ihtiyacı bilim insanlarını çalışma alanlarında enerji ve doğal kaynakları daha verimli kullanma konularında araştırmaya yönlendirmiştir (Väisänen ve ark., 2016).

Bu bağlamda, petrol kaynaklarının hızla tükenmeye başlaması ve petrokimya endüstrisinin doğaya olumsuz etkileri, malzeme bilimi çalışanlarının gözünü önemli bir hammadde kaynağı olan, doğal yenilenebilir hammaddelere çevirmiştir. Bu maddeler içerisinde tarımsal ve orman ürünü maddeler olan lignoselülozikler ise hiç şüphesiz uzun yıllar araştırmacıların ilgisini cezbetmiş ve bu maddeler üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır (Shiraishi, 1993; Ebewe, 2000; Duval ve Lawoko, 2014; Mohammed ve ark., 2015; Väisänen ve ark., 2016).

Yakıtlar, kimyasallar, fonksiyonel polimerler ve malzemeler için çevresel kaygılar ve fosil bazlı hammaddelerin hızla tükenmesi, yenilenebilir kaynaklara dayalı alternatiflerin gerekliliğini ortaya koymuştur. Bu nedenle orman tabanlı biyorafineri, ümit vaat eden bir alternatif olarak görülmektedir (Stewart, 2008; Maggio ve Cacciola, 2012).

Lignoselülozik biyokütledeki ana polimerler, yakıtların, fonksiyonel polimerlerin ve malzemelerin üretimi için alternatif bir hammadde olarak büyük bir potansiyele sahip olan selüloz, hemiselüloz ve lignindir. Lignin, yeryüzünün temel yenilenebilir aromatik yapı kaynağıdır. Polimer olarak potansiyel kullanımından başka fenol, vanilin, ferulik asit gibi aromatik kimyasallar, monomerler veya polimerlerinin sürdürülebilir üretimi için de önemli bir rol oynaması beklenmektedir. Polimerik malzemelerde ligninin kullanım potansiyeli uzun yıllardır incelenmektedir (Shiraishi ve Kishi, 1986; Shiraishi, 1993; Lin ve ark., 1994; Alma ve ark., 1995; Laurichesse ve Avérous, 2014).

Bilindiği gibi metal, plastik ve cam malzemeler termal erime metotları ile birçok amaç için değişik kalıplara sokulabilmektedir. Hâlbuki odun ve diğer lignoselülozikler böyle bir özellik gösterememektedir. Bu, odunun termoset bir materyal olmasından kaynaklanmaktadır. Şayet odun termoplastikleştirilirse, daha faydalı bir materyal olabilecektir. Son yıllarda yapılan bazı çalışmalar, basit kimyasal modifikasyonlar ile odunun termal olarak eriyebilen materyallere dönüştürülebileceğini göstermiştir. Odunun

eterifikasyon ve esterifikasyon gibi kimyasal modifikasyonlar ile termal olarak eriyebilir bir materyale dönüştürülebileceği saptanmıştır (Hon ve Shiraishi, 2000).

Lignoselülozik maddelerin sıvılaştırılması yıllarca çalışılmıştır fakat petrol türevi ürünlerin yerini alabilecek yeni kaynakların aranması nedeniyle çalışmalar son otuz yılda artmıştır. Son yıllarda çalışılan ana sıvılaştırma proseslerinde sıvılaştırılma işlemi düşük sıcaklıklar ve basınçlarda sıvılaştırma ajanı olarak katalizörler kullanılarak çalışılmıştır. En çok çalışılan sıvılaştırma ajanları ise fenoller ve polihidrik alkollerdir. Asit veya baz katalizörlüğünde fenol kullanılarak yapılan sıvılaştırma işlemi sonucu, bakalit tipi fenolik reçine üretilmiştir (Alma ve ark., 1994; Alma ve Shiraishi, 1998; Alma ve ark., 2002; Zhang ve ark., 2005). Genellikle asit veya sıklık karbonat katalizörlüğünde polihidrik alkoller kullanılarak yapılan sıvılaştırma işlemleri sonucu ise poliüretan köpük, rezol tipi tutkal, yakıt, polyester, epoksi reçinesi gibi ürünler elde edilmektedir (Yamazaki ve ark., 2006; Kržan ve Kunayer., 2006; Kunayer ve ark., 2010(a); Kunayer ve ark., 2010(b); Shaw ve Lee., 2009).

Lignoselülozik maddelerin fenol ile sıvılaştırılması sonucu iki tip fenolik reçine elde edilmiştir. Bunlardan birincisi, asit katalizörlüğünde gerçekleştirilen sıvılaştırma işlemi sonucu elde edilen novalak tipi reçineler (Alma ve ark., 1994; Alma ve Shiraishi, 1998; Pan ve ark., 2009), ikincisi ise önce asidik ve daha sonra bazik ortamda gerçekleştirilen sıvılaştırma işlemi sonucu elde edilen rezol tipi reçinelerdir (Kobayashi ve ark., 2000; Zhang ve ark., 2005).

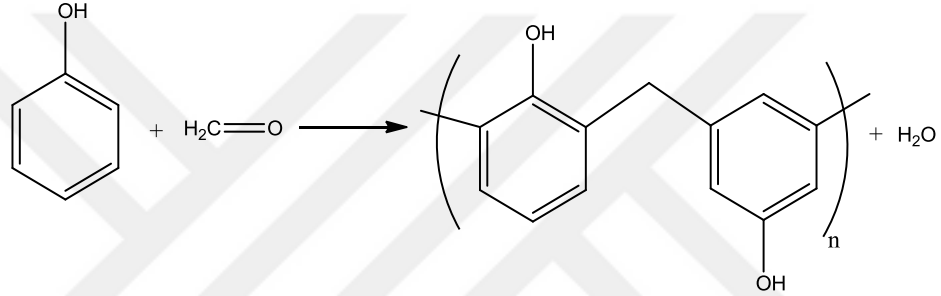
Şimdiye kadar yapılan sıvılaştırma proseslerinde öncelikle kül miktarının azlığından dolayı orman atıkları kullanılmış olup, zirai atıklara fazla yer verilmediği görülmektedir. Oysa ki ülkemiz tarım ürünlerinin başında gelen fındıkta, kilogram başına yarım kilogram kabuk meydana gelmektedir. Yıllık ortalama 550 000 ton (Anonim, 2018) olan üretim miktarına göre 275 000 ton fındık kabuğu meydana gelmektedir. Her yıl tarım ekonomimizin ilk sırasında yer alan fındık için, kabuklarının da sıvılaştırılarak katma değeri yüksek ürünlere dönüşümü mümkündür. Özellikle ağırlıkça %44,4 (Demirbaş, 1998) gibi yüksek lignin oranından dolayı sıvılaştırma işlemi sonucu, sentetik fenolik reçinelere alternatif doğal kaynak olarak kullanılabilir.

Bu tez çalışmasında, bu fikirden yola çıkılarak fındık kabuğu sülfürik asit katalizörlüğünde farklı deney şartlarında sıvılaştırılmıştır. Sıvılaştırma ajanı olarak o-kresol kullanılmıştır. Sıvılaştırılmış ürüne sodyum hidroksit katalizörlüğünde furfural ile farklı

parametrelerde reçineleştirme işlemi yapılmıştır. Üretilen reçinenin bakalit reçinesi için kullanılabilirliği araştırılmıştır.

1.1. Fenolik Reçineler

Fenolik reçineler temelde fenol (C_6H_5OH) ile formaldehitin (CH_2O) kondenzasyon polimerizasyonu ile sentezlenen polimerlerdir (Şekil 1.1). Çeşitli özellikler kazandırmak üzere fenolik reçineleri fenole alternatif olarak metil ve dimetil fenol, kresoller, paraalkil fenoller veya diğer fenol bileşikleri, formaldehite alternatif olarak da para formaldehit ve diğer yüksek aldehitler veya bunların karışımlarını kullanarak da sentezlemek mümkündür (Pilato, 2010).



Şekil 1.1. Fenol formaldehit reçineleri için genel polimerizasyon reaksiyonu (Knop ve Pilato, 1985)

Fenol formaldehit reçineler, tamamen sentetik olarak elde edilen ilk ticari polimer reçineleridir. Keşifleri 100 yıl öncesine dayanır. Düşük maliyetleri, boyutsal kararlılığı, yıllarca kararlı kalabilme özelliği ve yüksek gerilme direnci nedeniyle, bu reçineler metaller için kalıplama bileşimleri, laminatlar, yapıştırıcılar ve elektrik yalıtımı gibi birçok uygulamada ticari olarak kullanılmıştır (Zhang, 1997).

Fenolik reçineler formaldehit ile reaksiyona giren çeşitli fenol ürünleri olan geniş bir oligomer ve polimer ailesi içerir. Bunlar, çok çeşitli ticari uygulamaları bulunan çok yönlü sentetik malzemelerdir. Özellikle kontrplak yapıştırıcılar tüm fenolik uygulamaların neredeyse yarısını oluşturur. Fenolikler için diğer kullanım alanları kaplamaları, yapıştırıcıları, aşındırıcı maddeler için bağlayıcıları, otomotiv ve elektrik bileşenlerini, elektronik ambalajları ve kompozitler için matrisleri içerir (Pilato, 2010).

Novalak fenol formaldehit reçineleri, lineer bir prepolimer oluşturmak için, mol oranınca fenolden az miktarda formaldehit ile asidik koşullar altında sentezlenir. Bunlar moleküler yapıda hidroksimetil grubu olmayan termoplastik bir reçinedir. Novalaklar

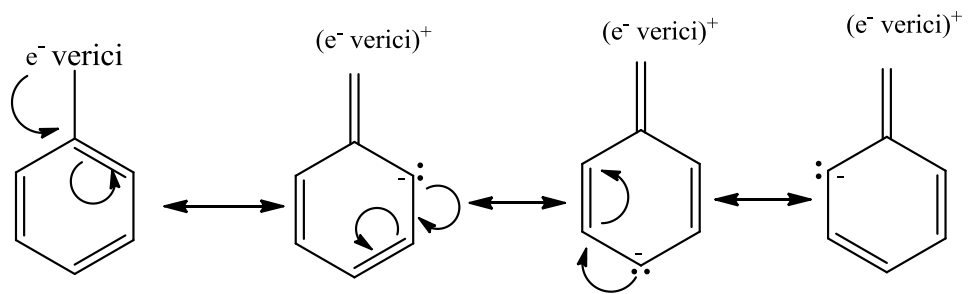
herhangi bir reaktif grup içermez, dolayısıyla erime elde edilmesi için bir çapraz bağlama maddesinin eklenmesi gerekir. Novalaklar ayrıca iki aşamalı reçineler olarak adlandırılmaktadır. Isı altında üç boyutlu bir ağ yapısı oluşturmaları için hekzametilen tetramin gibi çapraz bağlayıcı maddeler gereklidir (Pilato, 2010).

Fenol, formaldehit ve katalizör, fenolik reçinelerin en basit bileşenlerini temsil eder. Fenolik reçineler maddenin yapısına plastisite, kimyasal direnç, film yapıştırıcısı hatta gıda ambalajı gibi farklı özelliklerde kullanılabilen fenolik sınıfları temsil etmektedir. Bu geniş ürün yelpazesinde kullanım alanı bulmasında kresoller, t-butil fenoller, bisfenol-A, resorsinol ve alkillenmiş fenoller gibi çeşitlerinin varlığı etkilidir. Ek olarak, bu monomerlerin oranı ve polimerizasyon yöntemi, uygulama alanlarına özgü benzersiz özellikler katar (Pilato, 2010).

1.1.1. Reçine kimyası

Mono substitüe benzen gruplarındaki substitüe gruplar aktive edici veya deaktive edici etki gösterebilir. Substitüentler reaksiyon yönünü rezonans ya da indüktif etki ile belirler. Bu yapılardan -OH grubu içeren fenol yapıları orto- ve para- yönlendirici etki göstermektedir. Aynı şekilde -CH₃ grubu içeren tolüen de orto ve para yönlendirici etki göstermektedir (Carey, 1992).

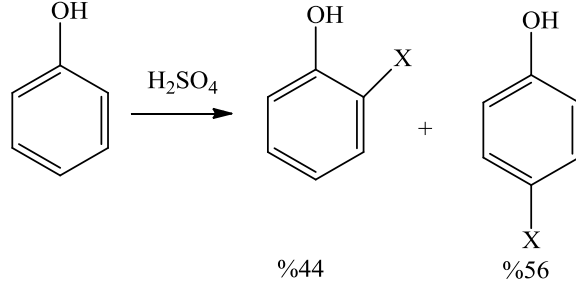
Hidroksil ve metil substitüentleri bir elektron vericisi olarak görev yapar. Rezonans terimine göre, daha kısa bağ olan karbon oksijen bağ mesafesi, aromatik halka ile paylaşılmamış elektron oksijen çiftinin konjugasyonundan kaynaklanan kısmi çift bağ karakteristiğine bağlanır (Carey, 1992).



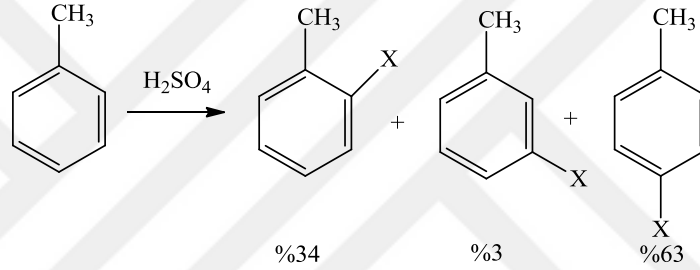
Şekil 1.2. Fenol ve tolüen yapılarında görülen elektrofilik rezonans formu gösterimi (Carey, 1992).

Yukarıdaki mekanizmaya bakarak, elektron veren grupların orto, para elektrofilik alt yapılarını nasıl yönlendirdiği görülmektedir. Elektronlar o- ve p- karbonları arasında yer

değiştirdiğinden, elektrofil serbest elektrona sahip olan karbona saldırmayı tercih eder. Alkil grupların indüktif etkisi o- veya p- ikamesinin yönünü aktive eder; bu, s elektronlarının halkaya doğru itilmesiyle gerçekleşir.



Şekil 1.3. o- ve p-yönlendirici olan fenol yapılarında substitüsyon gösterimi ve bağlanma yüzdesi (Carey, 1992).

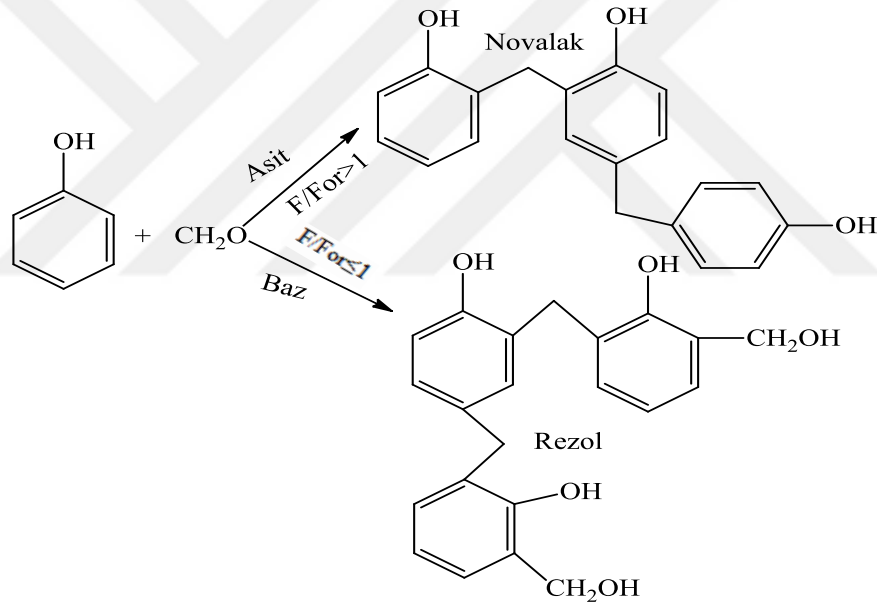


Şekil 1.4. o- ve p-yönlendirici olan toluen yapılarında substitüsyon gösterimi ve bağlanma yüzdesi (Carey, 1992).

Fenolün, hem asidik hem de bazik koşullar altında formaldehit ile nasıl tepkimeye sokulduğuna dair resmi bir anlayış, mevcut olan fenolik reçineler dizisinin çeşitliliğini ve çok yönlülüğünü anlamlandırmak için gereklidir (Gardizella ve ark., 2000). Etken faktörlerin başında, formaldehitin fenol ile asit veya bazik koşullar altındaki molar oranı gelmektedir. Novalaklar 0,5:1-1:1 arasındaki mol oranlarında formaldehit ve fenolün asit katalizörlüğündeki reaksiyonları sonucu oluşur, rezoller ise formaldehitin fenolle 1'den fazla mol oranlarında hazırlanır. Asidik ortamda fenol ve formaldehit arasındaki reaksiyon, elektrofilik bir substitüsyon olarak meydana gelmektedir. En çok kullanılan katalizörler, oksalik asit, hidroklorik asit, sülfürik asit, paratoluen sülfonik asit veya fosforik asittir. En yaygın olarak, oksalik asit tercih edilir, çünkü nötralizasyon işlemine ihtiyaç duymadan yüksek sıcaklıklarda (180 °C) CO₂, CO ve suya ayrışır. Ayrıca oksalik asit katalizörlüğünde daha açık renkte reçine elde edilir. Tipik olarak, ağırlıkça %1-6 katalizör kullanılır (Pilato, 2010). Hidroklorik asit, korozyif maddeler içerir ve reçine polimerizasyonu sırasında kanserojen klorometil eter yan ürünlerini açığa çıkarır (Knop ve Pilato, 1985).

Asidik veya bazik koşulların üretiminin yanı sıra, zayıf asidik koşullar altında bir geçiş metali tuzu katalizörünün kullanılması, yüksek orto fenolik reçine olarak bilinen muntazam düzenli formda yapılandırılmış formdaki fenolik reçinelerin elde edilmesini sağlar. Bu tür reçineler rezol ya da novalak özelliği gösterebilirler ve rezol veya novalak reçinelerinden herhangi birinin erime metoduyla kürleştirilebilirler (Pilato, 2010).

Novalak reçinelerinin moleküllerinde reaktif metilol grupları bulunmaz ve bu nedenle sertleştirici maddeler olmaksızın, ısı altında diğer novalak moleküllerle kondense olmaz (Mohamed ve ark., 2003). Alternatif olarak, her iki reçinenin sentezinde formaldehit yerine hekzametilen tetramin kullanılabilir. Bununla birlikte, rezol reçinelerinin aksine, novalak reçineleri, kısmen çapraz bağlıdır. Bu nedenle, novalak reçineleri, tam olarak çapraz bağlanmış bir termoset malzemesi elde etmek için bir sertleştirici olarak hekzametilen tetramin varlığında ilave bir aşamada sertleştirilmelidir (Megson, 1972).



Şekil 1.5. Novalak ve Rezol reçineleri oluşumu (Pilato, 2010)

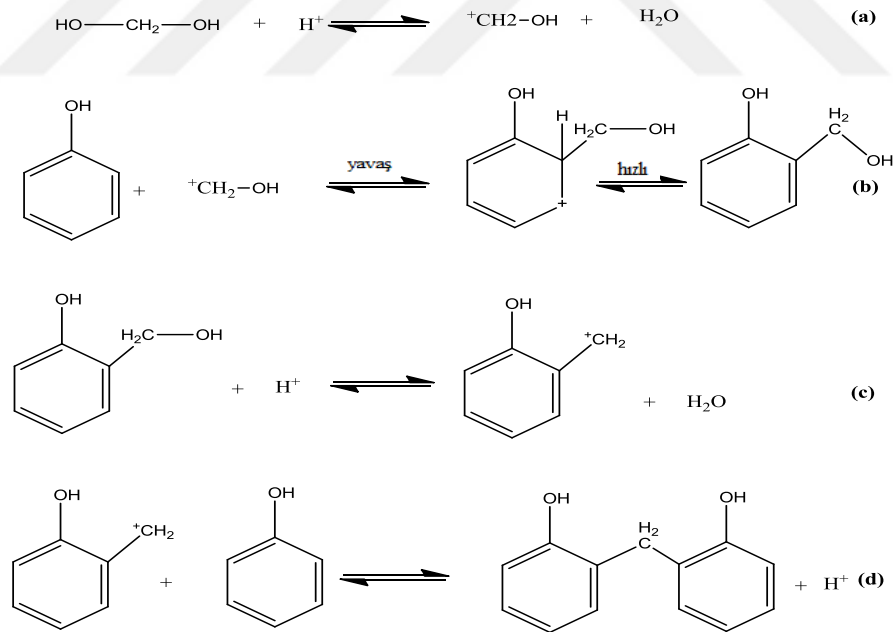
Fenolik reçineler üzerindeki hidroksil grupları, bu malzemelerin güçlü molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları oluşturmaya yol açmaktadır. Fenolik reçinelerin molekül içi hidrojen bağları hiper asiditeye neden olmaktadır. Moleküller arası hidrojen bağları da karbonil, amid, hidroksil, eter ve ester grupları gibi elektron vericiler içeren bir dizi materyal ile karışabilmelerine sebep olmaktadır. Novalak reçinelerin karışma gösterebildiği polimer karışımları, bazı poliamitler (Wang ve ark., 1999), poli etilen oksit (Chu ve ark., 1998), polihidroksi eter (Wu ve ark., 1997), polivinil alkol (Wu ve ark., 1999), ve diğer poliadipat ester (Wu ve ark., 1998) gibi karışımları içermektedir.

Kuru novalak reçinelerin, oda sıcaklığında %100 nem altında su emme eğilimi, güçlü hidrojen bağlarının varlığının göstergesidir. %100 nem ortamında 4. günün sonunda ağırlıkça yaklaşık %15 su absorbe edilir; bu da hidroksil grup başına bir su molekülüne karşılık gelir (Katovic ve Stefanic, 1985).

Elektrofilik aromatik substitüsyon için aromatik halkalardaki üç reaktif bölge, yani orto-orto, orto-para ve para-para arasında oluşturulan üç tip bağ fenol üzerinde mevcuttur. İzomerlerin karmaşıklığı amorf yapıdaki malzemelerin meydana gelmesine sebep olur. On fenol grubu içeren bir novalak zinciri için, 13203 izomer istatistiksel olarak oluşabilir, bu sebepten novalaklardan saf fenolik bileşiklerin ayrılması neredeyse imkânsızdır (Megson, 1972).

1.1.2. Novalak reçinesi sentezi

Novalaklar, fazladan bir mol fenol ile asidik koşullarda elde edilir (Şekil 1.6). Bir metilen glikol, reaksiyon ortamından bir asit ile protonlanır ve daha sonra su açığa çıkarak bir hidroksimetilen katyonu oluşur (Şekil 1.6, Aşama a). Bu iyon, elektrofilik aromatik ikame yolu sebebiyle bir fenolü hidroksialkilatlama reaksiyonuna tabi tutar.



Şekil 1.6. Novalak tipi fenol formaldehit reçinesinin asidik koşullar altındaki reaksiyonu (Lin-Gibson, 2001)

Dizinin hız belirleme aşaması, 2. aşamada fenol halkasından bir çift elektronun bir karbokasyon ara maddesini oluşturan elektrofile saldırdığı yerde gerçekleşir (Şekil 1.6, Aşama b). Hidroksimetillenmiş fenolün metilol grubu asit varlığında kararsız bir görüntü

sergiler ve bir benzilik karbonyum iyonu oluşturmak için kolayca su kaybeder (Şekil 1.6, Aşama c). Bu iyon başka bir elektrofilik aromatik ikamede bir metilen köprüsü oluşturmak üzere bir başka fenol ile reaksiyon verir (Şekil 1.6, Aşama d). Bu çok adımlı süreç, formaldehit tükenene değin tekrarlanır (Lin-Gibson, 2001).

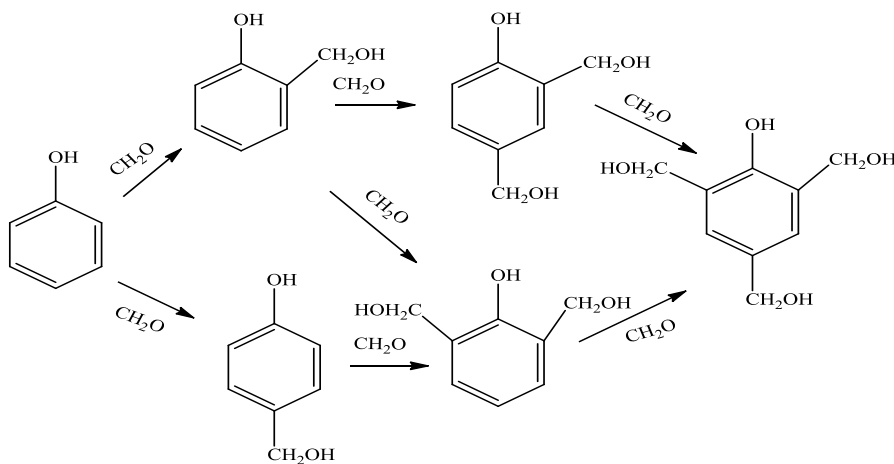
Novalak reaksiyonlarını takiben, ağırlıkça yaklaşık %4-6 oranında fenol geri kazanılabilir. Serbest fenol suda çözünmediği için tekrar tekrar suyla yıkanmak suretiyle uzaklaştırılabilir. Geri kazanılan fenolik bileşenler muhtemelen benzil hemiformallerden türetilen 1,3-benzodioksan içerebilir (Kopf ve Kroschultz, 1996).

Novalak sentezlerinde tipik formaldehit/fenol oranları, yeterince düşük moleküler ağırlık ve makul eriyik viskozitelerine sahip oligomerleri korumak için mol cinsinden yaklaşık 0,7-0,85 olarak tercih edilir. Novalak reçinelerinin ortalama moleküler ağırlıkları genellikle 1000 g/mol'un altındadır (Kopf ve Kroschultz, 1996).

1.1.3. Rezol reçinesi sentezi

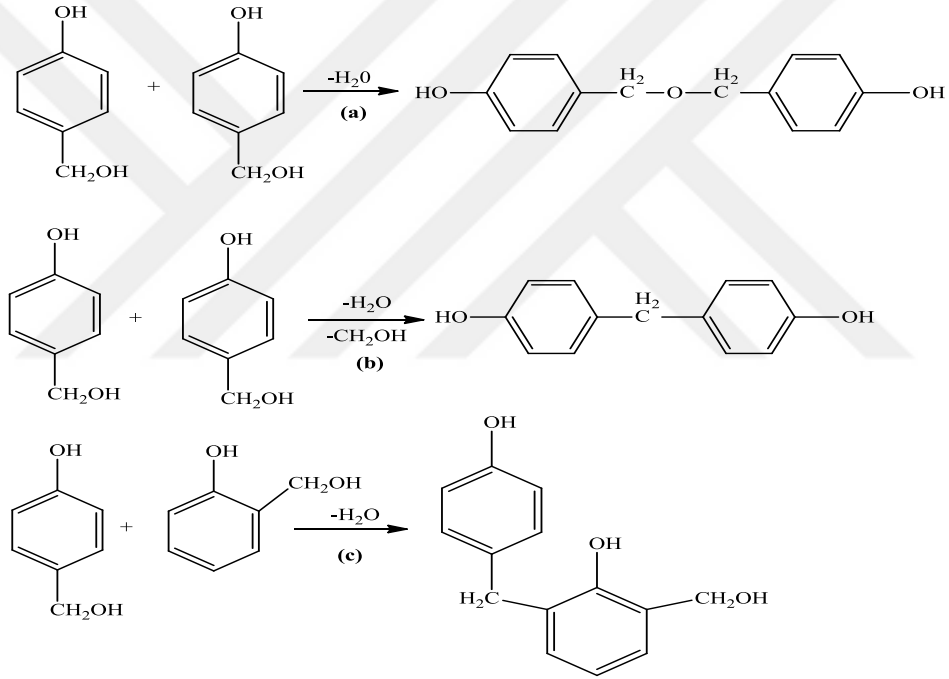
Rezoller, 60-80 °C'lik sıcaklıklarda mol oranınca fazla oranda formaldehit ile alkali koşullar altında sentezlenir. Temel bazik katalizörler olarak genelde NaOH, Na₂CO₃, KOH, K₂CO₃, Ba (OH)₂, R₄NOH, NH₃, RNH₂ ve R₂NH kullanılır. Tipik olarak rezol reçineler, monomerler, dimerler, trimerler ve çoklu metilol işlevsel grupları olan az miktarda yüksek molekül ağırlıklı oligomerlerin bir karışımını ihtiva etmektedir (Knop ve Pilato, 1985).

Fenol, orto veya para konumunda formaldehit ile reaksiyona girerek mono-hidroksimetil süstitüe fenolleri oluşturur; bu fenoller di- ve tri-hidroksimetil süstitüe fenolleri oluşturmak üzere formaldehit ile tekrar tekrar reaksiyona girer (Pilato, 2010).



Şekil 1.7. Hidroksimetillendirilmiş fenol (Pilato, 2010)

İki hidroksimetil substitüenleri arasındaki kondenzasyon reaksiyonları, metilen köprüleri oluşturmak için eter bağlarından su molekülünü çıkarır. Böylelikle formaldehit ortadan kaldırmış olur (Şekil 1.8-b). Eter formasyonu, nötr veya asidik koşullar altında ve ~130 °C'ye kadar ısıtılıp formaldehidin tamamen ortamdan kaybolduğu ve metilen bağlarının oluştuğu durumlarda oluşur (Şekil 1.8-a). Su ve formaldehiti ortadan kaldıran metilen köprüsü oluşumu, çoğunlukla bazik koşullar altında meydana gelir. Hidroksimetil grupları ile fenoldeki reaktif orto- veya para- pozisyonları arasında gerçekleşen kondenzasyon reaksiyonları sonucu, aromatik halkalar arasında metilen köprüleri oluşumuna neden olur (Şekil 1.8-c). Temel koşullardaki hidroksimetil kondenzasyon reaksiyonları, para-para ve orto-para metilen bağlarının oluşumuna neden olmaktadır (Lin-Gibson, 2001).



Şekil 1.8. Hidroksimetil gruplarının kondenzasyonu. (a) Novalak reçinesinde eter köprüsü oluşumu, (b) Novalak reçinesinde metilen köprüsü oluşumu, (c) Rezol reçinesinde metilen köprüsü oluşumu (Lin-Gibson, 2001)

1.1.4. Kullanım alanları

Fenolik kalıplama bileşikleri, iyi ısı ve kimyasal direnç, boyutsal kararlılık gibi iyi dengelenmiş özellikler sergilemektedir. Bu özellikleri sebebiyle elektronik cihazlarda, küçük motorlarda, komütatör ve otomotiv uygulamalarında yaygın olarak kullanılırlar (Koizumi, 2010). Novalak reçineler bir çapraz bağlayıcı ve dolgu malzemesiyle kalıp kompozit mateyallerinin üretilmesinde (Alma ve ark., 1994; Alma ve ark., 2002; Alma ve

Shiraishi, 1998), aşındırıcı taşlama malzemelerinin üretilmesinde ve fren balatalarında (Kim ve ark., 2003; Matsuo, 2010) kullanılırlar. Ayrıca novalak reçineleri, fiber takviyeli otomobil parçalarının üretiminde tekstil keçeleri olarak kullanılabilir (Gardizella ve ark., 2013). Periferik motor parçaları, elektronik enstrümantasyon muhafazaları ve pompa ile ilgili bileşenler gibi alanlarda kullanımları her geçen yıl artmaktadır (Hirano ve Asami, 2013).

Uzun lifli cam elyaf takviyeli fenolik kalıplama bileşiğinin özgül ağırlığı, metalik malzemelere göre dökme alüminyumun yaklaşık $2/3$ 'ü ve çeliğin $1/4$ 'ünden daha azdır. Yine bu malzemelerle kıyaslandığında, uzun cam elyafı takviyeli fenolik kalıplama malzemesinin şok direnci yaklaşık 35 kat daha büyüktür. Bunlara ek olarak, çekme ve eğilme mukavemetleri de önemli ölçüde yüksektir. Yani uzun cam elyaf lifi takviyeli fenolik kalıplama bileşikler, metallerin yerini alabilecek önemli bir malzemedir (Hirano ve Asami, 2013).

Karbon lif takviyeli fenolik reçine kalıplama bileşikler de mevcuttur. Bu malzemelerin en belirgin özellikleri, yüksek mukavemet, aşınma direnci ve ısı direncidir. Dolayısıyla, bunların metallerin yerine kullanılabilecek malzeme arayışı çalışmalarına daha fazla katkıda bulunmaları beklenmektedir (Hirano ve Asami, 2013)

Hekzametilen tetramin ile kürleştirilmiş novalak reçineleri, valf ve conta uygulamaları için, nitril kauçuğa takviye dolgu ve çapraz bağlama maddesi olarak uygulanır (Hirano ve Asami, 2013). Kürleştirilmemiş novalaklar, baskı teknolojisinde anilin baskı mürekkeplerine olan yüksek benzerliğinden dolayı kullanılırlar (Haley ve Corbiere, 1994).

Kompozit pazarı, fenolik reçineler için kârlı bir pazardır. Üretilen ürün ve proseslerin çeşitliliği, çeşitli zorlukları beraberindedir getirmektedir. Kritik uygulamalar için yüksek performans talebi aranması da ürünleri değerli kılmaktadır. Fenolik kompozit malzemeler, havacılık (uzay mekiği), uçaklar (iç tasarım ve frenler), toplu taşıma (iç tasarım), savunma, denizcilik gibi farklı alanlardaki ihtiyaçlara hitap eden çeşitli ürünleri sağlamak için farklı bileşenlere dönüştürülür (Gomez-Bueso ve Haupt, 2010).

Odun kompozit üretimi için fenolik reçinelerin kullanımı dünya genelinde, son yirmi yılda önemli ölçüde artmıştır. Ahşap kompozit panel alanında fenolik reçinelerin en büyük uygulamaları kontrplak, laminasyon, kereste, diğer yapısal ahşap ürünler ve yönlendirilmiş şerit levhalardır (Gomez-Bueso ve Haupt, 2010). Günümüzde mobilya, döşeme ve inşaat endüstrisinde kullanılan dekoratif laminatların üretilmesinde fenolik reçineler yaygın olarak kullanılır (Lepedat ve ark., 2010).

Fenolik köpükler, tamamen açık veya tamamen kapalı bir hücre yapısında olabilen, diğer organik köpüklere nazaran çok yönlü malzemelerdir. Bunlar çiçek köpüğü, toprak yayılım ortamı, ortopedik ürünler ve ısı yalıtımı materyali gibi çeşitli uygulamalarda kullanılabilen benzersiz bir malzemedir (Cornick, 2010).

1.2. Kresolik Reçineler

Kresolik (rezol veya novalak) reçineler, bilgisayar bileşenleri gibi elektronik (diyot, transistör vb.) uygulamalar veya epoksi kalıplama bileşikleri için sertleştirici olarak kullanılırlar. o-Kresol formaldehit reçineleri, fenol formaldehit reçinelerinin istenen farklı fiziksel ve kimyasal özelliklerde elde edilmesi amacıyla kullanılmaktadır. (Mukhopadhyay, 2004).

o-Kresolün en önemli kullanımlarından biri, epoksi-kresol-novalak reçineleridir. Formaldehitin o-kresol konsantrasyonundan eşit ya da daha az mol oranındaki asidik reaksiyonu, kresol-novalak reçinelerini oluşturmaktadır. Oluşturulan bu reçine epiklorhidrin ile reaksiyona girerek epoksi-kresol-novalak reçineleri elde edilir (Fiege, 2000). Epoksi kresol novalak reçineleri, yüksek performanslı elektronik ve yapısal kalıplama bileşikleri, mikro-çip kapsülleme, yüksek sıcaklıklarda kullanıma uygun yapıştırıcılar gibi farklı alanlarda kullanılmaktadırlar (Mukhopadhyay, 2004).

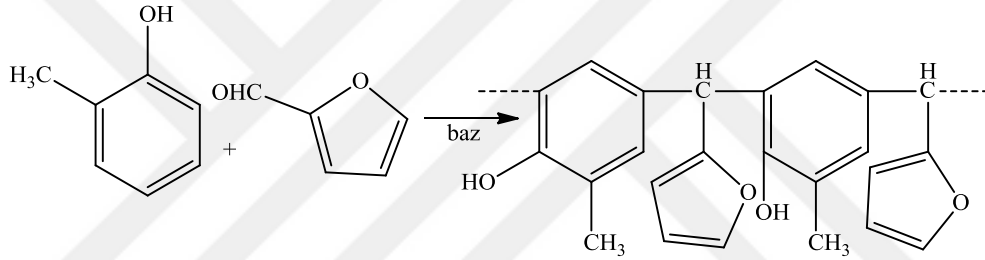
o-Kresol formaldehit reçinelerinin, endüstriyel (baskılı devre kartı gibi) laminatlarda ilave substitüe malzemeleri olarak çok etkili olduğu için fenol-formaldehit reçinelerine göre kullanımı daha yaygındır (Mukhopadhyay, 2004).

Fren disklerinde polimer bağlayıcı maddeler kullanılır. Bu maddelerin üretiminde modifiye edilmemiş fenolik reçine, kresol modifiyeli ve kauçuk modifiyeli gibi çeşitli fenolik reçineler geliştirilmiştir (Matsuo ve ark., 2010).

Meta-para kresol novalaklar genellikle fotorezist ortamlarında kullanılan fenolik reçinelerdir. Kresollerin monomer olarak seçilmesinin nedenleri, yüksek değerlerde erime noktasına ve iyi alkali direncine sahip olmalarından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, meta kresol, alkali bir sulu çözelti içinde kolayca çözme eğilimine sahipken, para kresolün çözülmesi zordur. Böylece, meta-para oranını ayarlayarak, hedef özellikleri kontrol etmek ve istenen özelliklerde malzeme elde etmek mümkündür. Orto kresol novalaklar, düşük erime noktaları, yetersiz ısı direnci nedeniyle ve alkali içinde hızla çözüldükleri için fotorezist için kullanılmazlar (Saimura ve Santorelli, 2010).

Bir LCD panelin üretim prosesi sırasında, fotorezistteki uçucu maddeler üretim hattını kirlettiğinde, verim düşüşü problemi ortaya çıkar. Analitik yöntemlerle, bu uçucu maddenin novalakın dimeri olduğu bulunmuştur. Kirliliği azaltmak için, LCD fotorezistlerde düşük bir adimerik içerik gerekir. Düşük dimerik novalaklar, kresol novalaklardan dimer içeriğinin buhar damıtma yöntemleri ile giderilmesiyle geliştirilmiştir. Bu novalaklar yalnızca düşük uçuculuk özelliği değil, aynı zamanda yüksek ısı direnci ve daha kalın filmleri tutma özelliği vardır (Saimura ve Santorelli, 2010).

Fenol türevlerinin furfural reaksiyonu az sayıda literatürler ve patentler ile sınırlı kalmıştır. Sadece birkaç rapor detaylı çalışmaları göstermektedir. Bunların reçine formasyonları verilmiş, fakat reaksiyon aşamalarıyla ilgili çalışmalar yetersiz kalmıştır. o-Kresolün furfural ile reaksiyonunun şematik gösterimi Şekil 1.9'daki gibidir (Patel ve ark., 2009).



Şekil 1.9. o-Kresolün furfural ile bazik koşullar altındaki kondenzasyon reaksiyonu (Patel ve ark., 2009)

1.3. Lignoselülozik Maddelerin Sıvılaştırılması

Bir lignoselülozik madde selüloz (kuru ağırlık oranınca %35-83), hemiselüloz (kuru ağırlık oranınca %0-30), lignin (kuru ağırlık oranınca %1-43) ve diğer (ksiloz, arabinoz, tanen gibi) bileşiklerden meydana gelmektedir (Lin ve Dence, 2012).

Odun, tarımsal artıklar ya da kâğıt atığı üzerine kurulu olan lignoselülozik biyo-rafineri, gelecekte fosil yakıtların yerini alması için en etkili yöntem olabilir. Bu hammaddeler, alternatif yakıtlar, biyoplastik ürünler, kimyasallar, malzemeler ve sorbentler de dâhil olmak üzere geniş bir ürün ağı üretimi için ön işleme, ayırma, saflaştırma, hidroliz ve fermentasyon gibi çeşitli işlemlere tabi tutulurlar (Xie ve Gathergood, 2012).

Odun, tarımsal artıklar ya da kâğıt atığı üzerine kurulu olan lignoselülozik biyo-rafineri, gelecekte fosil yakıtların yerini alması için en etkili yöntem olabilir. Bu hammaddeler, alternatif yakıtlar, biyoplastik ürünler, kimyasallar, malzemeler ve sorbentler

de dâhil olmak üzere geniş bir ürün ağı üretimi için ön işleme, ayırma, saflaştırma, hidroliz ve fermentasyon gibi çeşitli işlemlere tabi tutulurlar (Xie ve Gathergood, 2012).



Şekil 1.10. Lignoselülozik biyokütlenin genel yapısı (Lin ve Dence, 2012)

Lignoselülozik sıvılaştırma işlemi, selüloz, lignin ve hemiselülozun birlikte parçalanarak, sıvılaştırma ürünlerinin etkileşimli bir işlemi olarak kabul edilir. Sıvılaştırma koşulları, karmaşık ve değişken bir işlem olarak, üç ana bileşiğin sıvılaştırılması sırasında sıvılaştırma verimi ve sıvılaştırma ürünlerinin kimyasal yapıları üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Hidroksil gruplarının sayısının ve serbest fenol miktarının odun sıvılaştırmalarında kondense atıkların oluşumunu etkileyen ana parametreler olduğu belirlenmiştir (Kurimoto ve ark., 1999; El-Barbary ve ark., 2008).

Bir biyokütlenin sıvılaştırılması için farklı sıvılaştırma ajanları ve katalizörler ile birlikte termokimyasal dönüşüm işlemi gerçekleştirilir. Diğer biyokütle parçalanması yöntemleri ile ilişkilendirildiğinde, sıvılaştırma işleminde aynı anda solvoliz ve depolimerizasyon işlemleri birlikte görülür (Lin ve ark., 1994). Sıvılaştırma prosesleri, katı biyokütleyi hidroksil grupları açısından zengin olan sıvı ürünlere dönüştürmek için tasarlanmıştır. Nihai sıvılaştırılmış ürünler, fenolik reçinelerin, polyesterlerin, poliüretanların ve epoksi-reçinelerinin üretimi için potansiyel bir kaynak olabilir. Lignoselüloz sıvılaştırılması sırasında oluşan mekanizmalar karmaşıktır ve henüz tam olarak anlaşılamamıştır. Bu yöntemle, odun bileşenleri (lignin, selüloz ve hemiselüloz), potansiyel olarak kendiliğinden kondanse olmuş moleküller halinde ayrıştırılır (Zhang ve ark., 2011).

Solvent sıvılaştırması, lignoselülozik malzemelerin katıdan sıvıya dönüştürülmesinde etkili yöntemlerden biridir. Lignoselülozik maddelerin sıvılaştırılmasında ana yöntem olan odunun fenol veya polihidrik alkoller kullanılarak inorganik asit katalizörlüğünde yapılan işlem, günümüzde uygulanan en önemli yöntemlerden biridir. Asit katalizörü varlığında

lignoselülozik yapı, küçük bileşenlere indirgenebilir. Daha sonra ayrıışan bu maddeler fenol veya polihidrik alkol ile reaksiyona girmek üzere sıvılaştırma ajanında çözölür. Sıvılaştırılmış odunsu ürünler reçinelerin sentezi için hammadde olarak kullanılabilir (Lee ve Chen, 2008).

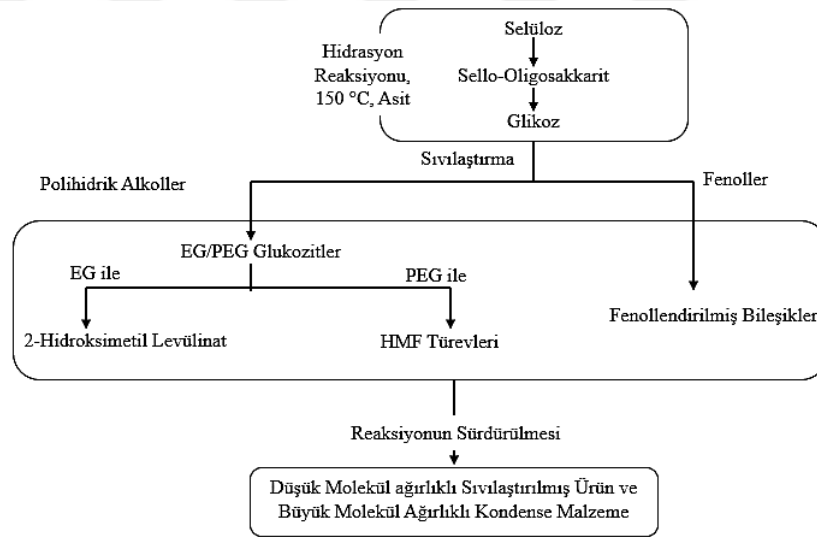
Son yıllarda lignoselüloziklerin termoplastikleştirilmesi işlemi yoğun bir şekilde lignoselüloziklerin solvent ve katalizör yardımıyla sıvılaştırılarak uygulanmasına başlanılmıştır. Polihidroksi alkol ile sıvılaştırılan lignoselülozik ürünler (Yamazaki ve ark., 2006; Kunayer ve ark., 2010; Kardos ve Lunche., 2009, Niu ve ark., 2011) poliüretan köpük, rezol tipi tutkal, yakıt, polyester, epoksi reçinesi üretimi gibi alanlarda kullanılırken, fenol ile sıvılaştırılan lignoselülozik maddeler -özellikle odun- yukarıda sıralanan alanlardan başka bakalit tipi reçinelerin üretiminde de kullanılmıştır (Lin ve ark., 1994; Alma ve ark., 1994; Alma ve Shiraishi, 1998; Alma ve ark., 2000; Alma ve ark., 2002; Zhang ve ark., 2005).

Ahşap tutkallar, ahşap işleme sektöründe yonga levhalar, kontrplak, çimento kalıp levhalar, konteyner levhalar ve diğer uygulamalar gibi alanlarda sıklıkla olarak kullanılmaktadır. Ahşap endüstrisinin neredeyse üçte ikisi son yıllarda ticari tutkal olarak fenol formaldehit kullanmaktadır (Alma ve ark., 2001; Koleske, 2007; Gomez-Bueso ve Haupt, 2010). Fenol formaldehit reçineleri, asit veya baz katalizörler varlığında petrokimyasal maddeler olan fenol ve formaldehitten üretilir (Pilato, 2010). Fenol formaldehit reçineleri suda çözünmemeye, yüksek korozyon direnci, mükemmel sıcaklık kararlılığı, yüksek mekanik dayanımı gibi çeşitli avantajlara sahiptir (Çetin ve Özmen, 2003). Fenol formaldehit reçinelerinin birçok önemli avantajı olmasına rağmen, petrole bağlı olan fenol fiyatı, diğer alanlardaki uygulamalarını kısıtlar (Zhang ve ark., 2013). Ayrıca fenol ve formaldehit, sıçanlarda sırasıyla 317 mg/kg ve 65 mg/kg LD50 toksik değerlerine sahip olup, çevre dostu olmayan ve zehirli maddelerdir (Chung ve Washburn, 2012). Buna ek olarak, formaldehit, 2008 yılından bu yana Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından kanserojen olarak sınıflandırılmış ve formaldehitin tüketici ürünlerinden çıkarılmasına karar verilmiştir. Bu nedenle, çevre dostu, günlük hayata kullanımında daha güvenli, ekonomik (maliyetinin petrol fiyatlarından bağımsız olması) olan ve fenol formaldehit reçinesine iyi veya benzer mekanik özelliklere sahip olması gereken bir alternatif ürün geliştirilmesine ihtiyaç vardır (Dongre, 2015).

1.3.1. Karbonhidratların sıvılaştırma mekanizması

Lignoselülozik biyokütlerdeki karbonhidratlar selüloz ve hemiselülozdur. Bu yapılar 150 °C sıcaklıkta asidik katalizör veya asidik otokatalizör yardımıyla hidrasyon reaksiyonuyla bazı sakkarit yapıları oluşturmak üzere kolayca degrede olabilirler. Özellikle hemiselüloz, amorf yapısından ve düşük polimerizasyon derecesinden dolayı selüloza göre daha kolay degrede olur. Ana hidrasyon ürünü olarak furfural oluşur. Ancak furfural hidrasyon ve dehidrasyona karşı kararsız bir durum sergiler. Dolayısıyla hemiselüloz asit katalizörlüğünde ve ısı altında sıvılaştırma mekanizmasının incelenebilmesi için uygun bir yapı değildir (Niu ve ark., 2011).

Selülozun özellikle amorf yapıları sıvılaştırma işlemi sonucunda kolayca depolimerizasyona uğramaktadır. Selüloz sıvılaştırmasını zorlaştıran etmenler yüksek polimerizasyon derecesi ve kristal yapısıdır (Jasiukaitytė ve ark., 2009).

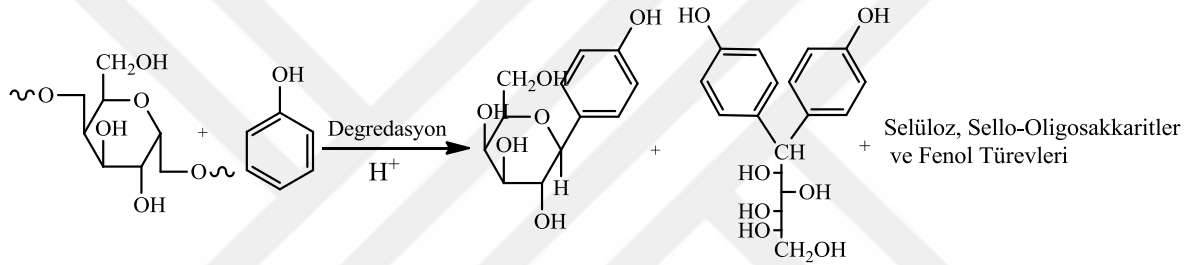


Şekil 1.11. Selülozun çeşitli sıvılaştırma ajanlarıyla asit katalizörlüğünde uzun reaksiyon süresince sıvılaştırılması mekanizması (Yamada ve ark., 2001; Yamada ve Ono, 2001; Lin ve ark., 2004; Zhang ve ark., 2006)

Selüloz depolimerizasyonu, bir asit katalizörden hidrojen iyonları ile bir hidrasyon reaksiyonunun oluşması nedeniyle, ilk önce β -O-4 bağlarının bölünmesiyle gerçekleşmektedir. Glikoz, selülozun temel birimidir. Sıvılaştırma işleminin ilk aşamasında, sıvılaştırıcı çözücüler olarak polihidrik alkoller, yani etilen glikol (EG) veya ortalama molekül ağırlığı 400 olan polietilen glikol (PEG400) kullanıldığında EG/PEG-glikozitler halinde sıvılaştırılabilir. Sıvılaştırma süresinin uzamasıyla, EG/PEG-glikozitler, EG

kullanıldığında 2-hidroksietil levulinata ve PEG kullanıldığında 5-hidroksimetil furfural türevlerine ayrılmaktadırlar (Niu ve ark., 2011).

Asit katalizörlü ortamda sıvılaştırma ajanı olarak fenol kullanıldığında, selüloz moleküler zincirlerindeki C1 ve C4 pozisyonundaki oksijen atomlarının protonlanması sonucu karbonyum iyonları reaktif hale geçer. Bu karbonyum iyonları asit katalizörlü ortamda nükleofilik substitüsyona uğrayan fenol ile yeniden düzenleme, fenollendirme, dehidrasyon, intramoleküler siklizasyon ve karbonhidrat kısmının ayrılması gibi reaksiyonlar sonucu çeşitli fenollendirilmiş bileşikler oluşmaktadır (Lin ve ark., 2004; Zhang ve ark., 2006). Sıvılaştırma süresi uzatılırsa, küçük moleküler ağırlıklı bu sıvılaştırma ürünleri arasındaki polikondensasyon başlamakta ve sıvılaştırmanın devamında büyük miktarda düşük molekül ağırlıklı kondense ürün meydana gelmektedir (Niu ve ark., 2011).



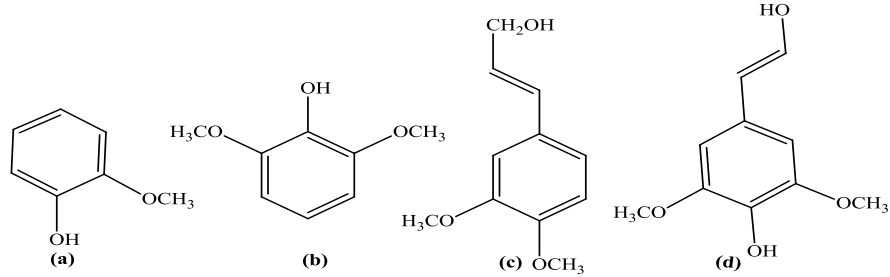
Şekil 1.12 Selülozun fenol ile asidik koşullar altındaki reaksiyon gösterimi (Ono ve Sudo, 1991)

1.3.2. Ligninlerin sıvılaşma mekanizması

Lignin, yeryüzünün temel yenilenebilir aromatik yapı kaynağıdır. Yeryüzünde doğal olarak bulunabilen miktar bakımından ikinci doğal polimerdir. Lignoselülozik biyokütlerde ortalama %1-43 oranları arasında bulunur. Biyorafinerinin potansiyel bir yan ürünüdür ve bu sektörün büyümesiyle ilerleyen yıllarda üretim miktarının daha da artması beklenmektedir. Lignin, lignoselülozik maddelerin kârlılığını artırmak için termoplastik, karbon elyaf ve yapıştırıcılar gibi farklı yüksek değerli ürünlerin üretimi için araştırmacılar tarafından giderek daha fazla çalışılmaktadır (Lin ve Dence, 2012).

Lignin, hidroksifenil propan birimlerinden oluşan, 10,000 atomik kütle biriminden fazla molekül ağırlığına sahip, çapraz bağlı bir makromoleküldür. Doğada nispeten hidrofobik yapıda bulunur. Bu hidrofobik yapısından dolayı lignin, bitkilerde suyun iletimi ve dağılımı konusunda hayati rol oynar. Bitkideki fonksiyonları yapısal sağlamlık, kökler ile

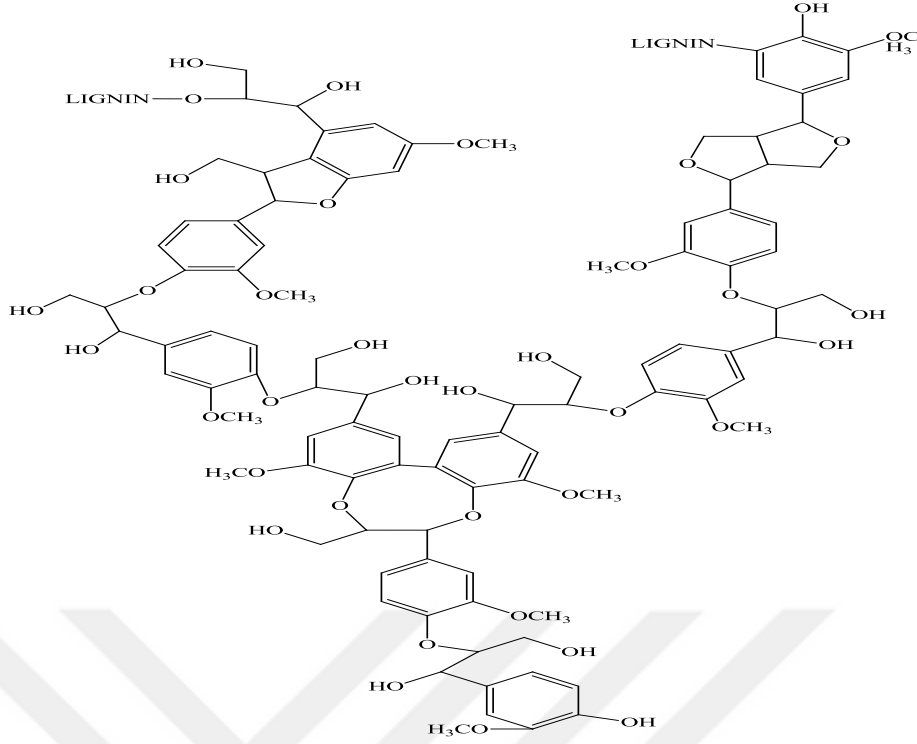
yapraklar arasındaki su iletim sisteminin sızdırmazlığını sağlamak ve bitkileri mikrobiyal anlamda bozulmaya karşı korumaktır. Odun hücrelerini bir arada tutan ve odunun olağanüstü kompozit mukavemet özellikler göstermesini sağlayan yapı lignindir (Glasser ve Sarkanen, 1989; Demirbaş, 2000).



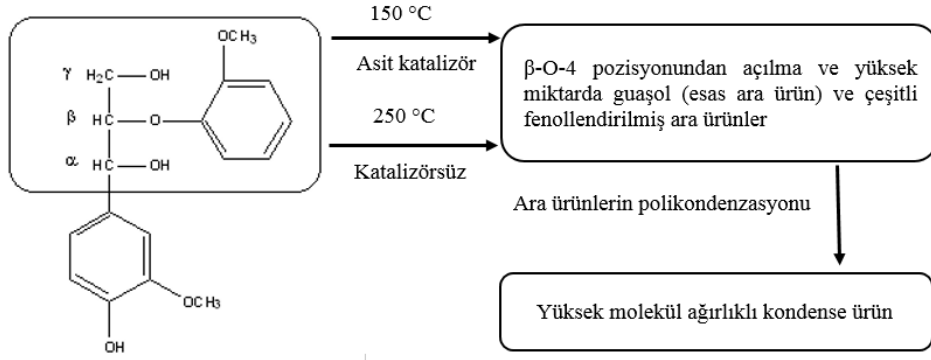
Şekil 1.13. Lignin yapısındaki dört temel monolignol. (a) Guaşol (b) Siringol (c) Koniferil alkol (d) Sinafil alkol (Gellerstedt ve Henriksson, 2008)

Günümüzde lignin, dünyadaki tüm fosil olmayan organik karbonların% 30'unu temsil etmektedir. Biyosferdeki toplam lignin mevcudiyeti 300 milyar tonu aşıyor ve bu miktar yıllık ortalama 20 milyar ton civarında artıyor. Kâğıt endüstrisinde 2010 yılında yan ürün olarak 50 milyon ton lignin meydana geldiği tahmin edilmektedir, ancak bunun yalnızca %2'si ticari olarak kullanılabilir bir ürüne dönüştürülmüştür (Smolarski, 2012). Ligninin polimer olarak potansiyel kullanımının yanı sıra, fenol, vanilin, ferulik asit gibi aromatik kimyasallar, monomerler veya yapı bloklarının üretimi için de önemli bir rol oynaması beklenmektedir (Laurichesse ve Avérous, 2014).

Ligninlerin, vanilin, basit ve hidroksi aromatikler, kininler, aldehytler, alifatik asitler ve diğer birçok kimyasal bileşikler gibi düşük molar kütle bileşiklerini üretmek için uygun bir hammadde olduğu bulunmuştur. Ligninin fenolik maddelere ayrıştırılması işlemi yıllardır çalışılmaktadır (Shiraishi, 1990). Lignini depolimerize etmek için çok sayıda termokimyasal dönüşüm metodu önerilmiştir (Pandey ve Kim, 2011). Bunlar arasında, baz katalizli depolimerizasyon, piroliz, gazlaştırma ve asit katalizli solvoliz son yıllarda yoğun bir şekilde çalışılmaktadır.



Şekil 1.14. Yumuşak odundaki lignin yapısı (Crestini ve ark., 2010)

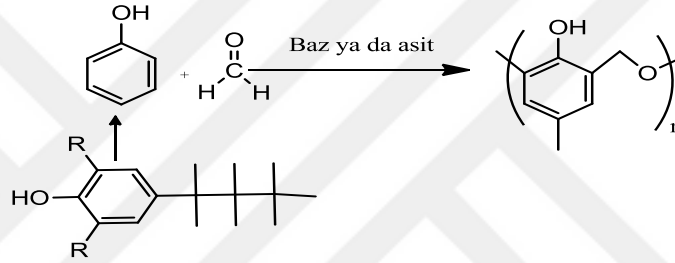


Şekil 1.15. Ligninin fenol ile asidik katalizör eşliğinde veya katalizörsüz sıvılaştırma reaksiyonu mekanizması (Lin ve ark., 2001)

Ligninlerin fenolik ve yan zincirde C-α ve C-γ pozisyonlarında alifatik hidroksil grupları vardır. Fenolik hidroksil grupları en reaktif fonksiyonel gruplardır ve materyalin kimyasal reaktivitesini önemli ölçüde etkilemektedirler. Hidroksil gruplarını etki edebilecek modifikasyon sonucunda lignin polyol türevleri oluşmaktadır. Bu durum ligninin çözünürlüğünü artırır. Modifikasyondan sonra, fenolik hidroksil gruplarının önemli bir kısmı alifatik hidroksil birimlerine dönüştürülür. Böylece daha reaktif hidroksil grupları kolayca elde edilebilir. Bu konuda çeşitli çalışmalar yapılmış lignini fonksiyonel hale getirmek için çeşitli prosesler geliştirilmiştir. Bunlar, eterifikasyon, esterifikasyon,

izosiyanatlar ile reaksiyon, sillendirme, oksidasyon redüksiyon ve fenollendirir (Laurichesse ve Avérous, 2014).

Fenollendirme (fenolasyon veya fenoliz), ligninin katalizör ortamında fenol ile reaksiyonudur. Bu reaksiyon fenolün, lignin ile aromatik halkalara veya yan zincirlere bağlanarak kondense olmasıyla sonuçlanır. Bu reaksiyon, lignosülfonatlar için en yaygın uygulamadır. Buradaki amaç, fenolik hidroksil gruplarının etkinliğini arttırmak, böylece lignin reaktivitesini artırmaktır (Effendi ve ark., 2008). Elde edilen malzeme daha sonra fenol gruplarındaki serbest orto ve para bölgelerinde formaldehit ile kolayca reaksiyona girebilir. Bu kimyasal modifikasyon fenol formaldehit reçinelerinin sentezinde kullanılır. Lignin, fenol-formaldehit reçine sentezinde fenol yerine veya fenol ile beraber kullanılır. Modifiye lignin, çapraz bağlama maddesi olarak da eklenebilir (Duval ve Lawoko, 2014).



Şekil 1.16. Lignin bazlı fenol formaldehit reçine sentezinin genel şeması. (Chun ve Washburn, 2013)

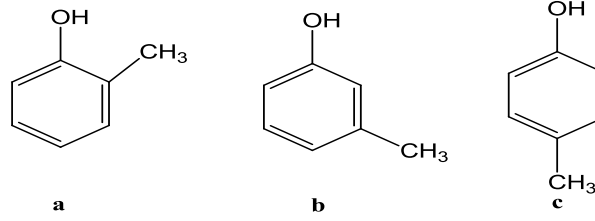
1.4. Çalışmada Kullanılan Materyaller

1.4.1. Kresol

Bir veya daha fazla aromatik hidrojenin bir alkil grubu ile değiştirildiği fenollere alkilfenoller, bunların karışımlarına kresilik asitler denir. Daha spesifik olarak, eğer bu alkilfenoller kömür katranından elde edilirse, bunlara kömür asitleri denir. Kresoller fenolün monometil türevleri, ksilenoller fenolün dimetil türevleri olarak tanımlanır. Kresollerin üç izomeri o-, m- ve p-kresol'dür. Fenol gibi o- ve p-kresol oda sıcaklığında kristal katı haldedirler, m-kresol viskoz yağimsı yapıdadır. Fenole kıyasla, kresollerin sudaki çözünürlüğü daha azdır (Fiege, 2000).

o-Kresol fenol halkasına orto pozisyonunda bir metil grubunun eklenmesiyle oluşmuş C_7H_8O molekül formülüne sahip aromatik bir moleküldür. o-Hidroksitoluen, 2-hidroksitoluen, 2-metilfenol, 2-kresol, o-metilfenol gibi çeşitli şekillerde de

isimlendirilmektedirler. Normal şartlar altında katı haldedir. 1 atm basınçta erime sıcaklığı 31 °C, kaynama sıcaklığı 191 °C'dir. Yoğunluğu 1046,5 kg/m³'tür (Anonymus, 2018).



Şekil 1.17. Kresollerin üç izomeri. (a) orto-Kresol, (b) meta-Kresol, (c) para-Kresol (Mukhopadhyay, 2004)

Fenol gibi, kresoller de kömür katranı ve diğer doğal kaynaklardan elde edilebilir, ancak son zamanlarda sentetik prosesler kresol üretimi için önemli bir yoldur (Weber ve Weber, 2010).

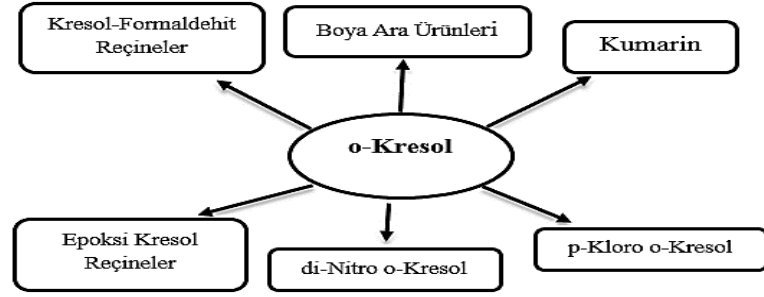
Bu yollar ya tolüen ya da fenol bazlıdır (Weber ve Weber, 2010):

- ✓ Tolüenin klorlanması ve kostik soda ile klorotolüenin sodyum kresole hidrolizi
- ✓ Tolüen sülfonatlanması ve kostik soda ile sodyum kresolata dönüştürülmesi
- ✓ Tolüen'in propilen ile simene alkilasyonu, simen hidroperoksitin ile oksitlenmesi ve ardından kresollere ve asetona ayrıştırılması
- ✓ Ya gaz fazında alüminyum oksit katalizörlüğünde (350 °C) ya da sıvı fazda alüminyum metilat ya da çinko bromür (350 °C, 50 bar) katalizörlüğünde fenolün metilasyonu.

Klorlama ve sülfonasyon işlemleri, sentetik fenolün önceki üretim yollarına benzer. Simen hidroperoksit yoluyla sentez, aynı zamanda simenden fenol üretim yöntemine (Hock prosesi) benzer. Fakat süreç, üç simen izomerinin oluşumundan dolayı daha karmaşıktır. Buna ek olarak bazı metil grupları birincil peroksitlere oksitlenir ve daha pahalı damıtma işlemlerine neden olur. Çoğunlukla m- ve p-kresol bu işlemde çıkarılır. Fenolün metilasyonundan elde edilen ana ürün o-kresoldür (Weber ve Weber, 2010).

Kresoller, fenolik ve epoksi reçineleri ve plastikleştiricilerde (fosfat esterleri), herbisitlerde, kauçuk ve plastik antioksidanlarda, boyalarda, koku giderme ve koku artırıcı bileşiklerde, ecza sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadırlar. o-Kresol veya kresol karışımlarının ilave sanayi kullanımı ise, antiseptikler ve dezenfektanlar, temizleme bileşikleri, yağ gidericiler, otomotiv temizleyiciler, solvent, fenol-formaldehit reçinelerine

katkı olarak, elyaf işleme işlemi, ahşap koruyucu, fotoğrafçılık, cevher flotasyon ajanı gibi alanlardır (Fiege, 2000).

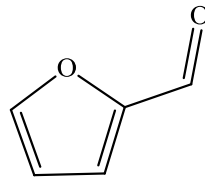


Şekil 1.18. o-Kresolün uygulama alanları (Mukhopadhyay, 2004)

1.4.2. Furfural

Furfural, arabinoz ve ksiloz gibi beş karbonlu karbonhidratların dehidrate edilmesiyle üretilen bir heterosiklik aldehittir. Bu pentoz şekerleri, mısır koçanları, buğday kepeği, mısır sapları ve yulafın biyokütle atıklarından elde edilmektedir. Selülozik etanol üretimi yan ürün olarak furfural verdiği için, zamanla furfural eldesinin artacağı düşünülmektedir ve bu teknolojinin kullanımı dünyanın her yerinde giderek artmaktadır (Ebert, 2008). Tüm pentozan içeren lifli bitkisel kalıntılar furfural üretimi için kuramsal olarak hammadde kaynağı oluştursalar da, işletme bazında üretimi için pentozan içeriği %18-20 den fazla olmalıdır (Anonim, 1990).

Furfural, $C_5H_4O_2$ kimyasal formülünde, renksiz bir sıvı aldehittir. Açık formülasyonu Şekil 1.19’da verilmiştir (Zeitsch, 2000).



Şekil 1.19. Furfuralın kimyasal yapısı (Zeitsch, 2000)

Furfural, damıtıldığında badem kokusuna benzeyen oldukça keskin bir kokusu vardır. Hava ile etkileşimi sonucu rengi koyulaşır, ancak bu yalnızca fiziksel bir değişimdir, bu renk değişimi kimyasal özelliklerini etkilemez. Birçok organik çözücü ile tamamen karışmaktadırlar, buna karşılık doygun alifatik hidrokarbonlar ile çok az karışırlar. İnorganik maddeler furfuralde az çözünürler. Furfural inert ortamda ısıya karşı kararlılık gösterir. 230

°C sıcaklığa kadar, fiziksel özelliklerinde renk dışında önemli bir değişiklik gözlenmez (Zeitsch, 2000).

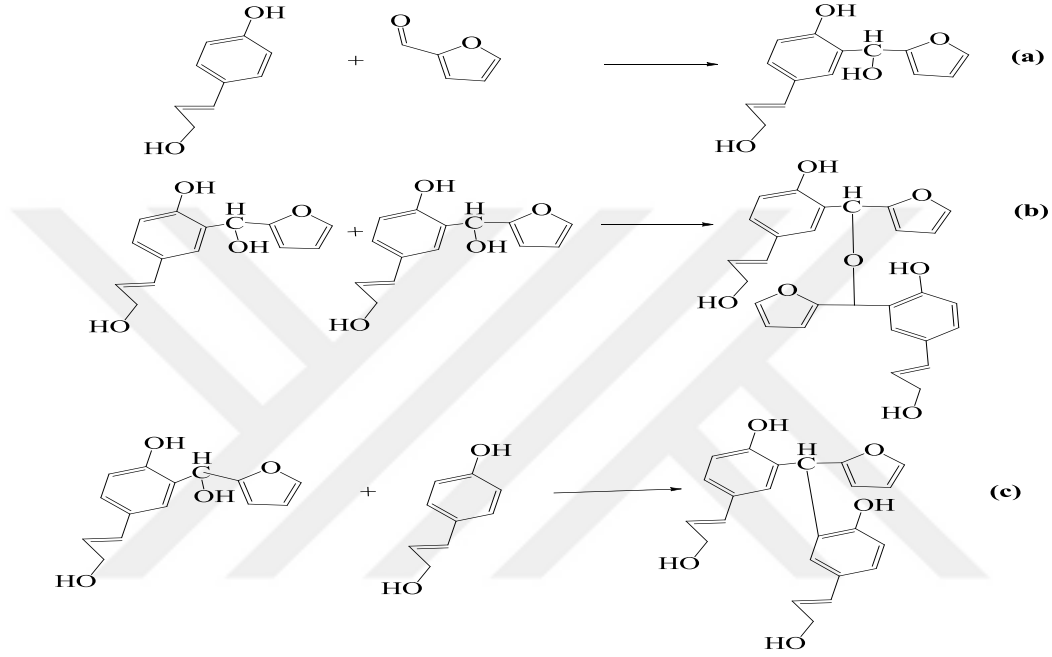
Çizelge 1.1. Furfuralın bazı önemli fiziksel özellikleri (Zeitsch, 2000)

Molekül Ağırlığı (kg/kmol)	96,09
Kaynama Noktası (°C, 1atm)	161,7
Donma Noktası (°C, 1atm)	-36,5
Özgül Ağırlığı (20 °C)	1,1598
Suda Çözünürlüğü (%w/w, 20 °C)	8,3
Viskozite (mPa.s=cp, 25 °C)	1,49
Patlama Limitleri (havada, % hacim)	2,1-19,3
Alevlenme Noktası (°C, kapalı kap)	61,7
Tutuşma Noktası (°C)	315

Furfuralın kimyasal özellikleri aromatik aldehytlerle benzerlik göstermektedir. Aralarındaki farklar furan halkasının yapısal farklardan kaynaklanmaktadır. Furfural diğer aldehytler gibi, aktif metilen grubu içeren; alifatik karboksil ester ve anhidritler, ketonlar, aldehytler, nitriller ve nitroparafinler gibi yapılar ile kondenzasyon tepkimeleri verirler. Furfuril alkol ve fenolik bileşiklerle tepkime vererek çapraz bağlı reçineler meydana getirmektedirler (Brown, 1952; Oliveira ve ark., 2008; Patel ve ark., 2009). Furfuralın reçineleştirilmesi ısı ya da katalizör ile gerçekleştirilebilir. Polimerizasyon ortamının sulu veya susuz, oksijenli veya inert olması, polimer bileşiminde ve elde edilmek istenen ürünün özellikleri üzerinde oldukça etkilidir. Furfural, polivinil alkol ile asidik ortamda, hidroksil grubunun asetilasyonu yoluyla tepkime vermektedir. Bu ürüne maleik anhidrit eklenerek polimerleşme gerçekleştirildiği rapor edilmiştir. Bu ekleme ile elde edilen polivinil furfuralın yüksek verimle elde edildiği yüksek molekül ağırlığına ulaştığı belirtilmektedir (Keskin ve Sümer, 1984).

Furfural; üre, formaldehit, fenol gibi maddelerle kondenzasyon tepkimeleri ile çapraz bağlı reçineler oluşturur (Masli ve ark., 2016; Zhang ve ark., 2016) ve bu reçinelerin birçok uygulamaları bulunmaktadır. Furfural içeren termoset reçineler iyi korozyon direnci, yüksek karbon verimi, yüksek sıcaklıkta kararlılık, düşük yanıcılık ve mükemmel fiziksel mukavemet gibi özellikler sergilerler. Bu özellikleriyle kalıplama bileşiklerinin yapımı, fiberglas kompozitleri, çimento, plastik izolasyon köpükleri, refrakter karışımları, yüksek karbon kompozitleri ve parçacık bağlayıcıları gibi farklı endüstriyel alanlarda kullanılmaktadırlar (Keskin ve Sümer, 1984).

Fenol ve furfural arasındaki kondenzasyon reaksiyonları, aromatik halkadaki o- ve p-pozisyonlarındaki hidrojen atomları üzerinden gerçekleştirilir ve fenol furfurilol kondenzasyon ürünü elde edilir (Zeitsch, 2000). Lignin monomerlerinin ilgili rezonans yapıları da fenoldeki aynı reaktif bölgelere sahiptir. Şekil 1.20 bir lignin monomeri olan p-kumaril alkol ile furfural arasındaki kondenzasyon reaksiyonunu (parakumaril furfurilol) göstermektedir. p-Kumaril furfurilol, sırasıyla eter ve metilen köprüleri ile birbirleriyle veya serbest p-kumaril alkol ile reaksiyona girebilir (Masli ve ark., 2016).



Şekil 1.20. p-Kumaril alkol ile furfural arasındaki kondenzasyon reaksiyonu gösterimi. (a) p-Kumaril alkolün furfural ile p-kumaril furfurilol oluşma reaksiyonu, (b) (i) p-Kumaril furfurilol dimerlerinin birbiri ile reaksiyonu, (c) p-Kumaril furfurilol dimerinin serbest p-kumaril ile reaksiyonu (Masli ve ark., 2016)

Furfural eldesinde hammadde olarak beş karbonlu pentozan kullanılır. Furfural üretiminde pentozan miktarınca zengin olan hammaddeler tercih edilmelidir. Tarımsal atıklar yüksek oranda pentozan içermektedir. Bu yüzden furfural üretiminde tarımsal atıklar tercih edilmektedir. Ancak, üretimin endüstriyel açıdan verimli olması için hammaddenin fabrikaya yakınlığı, fazla miktarda bulunabilmesi, ucuz olması ve kuru ağırlığı miktarınca furfurala çevrilebilir pentozan içeriğinin en az % 18-20 civarında olması gerekir (Zeitsch, 2000).

Çizelge 1.2. Furfural üretiminde kullanılan hammaddeler ve pentozan miktarları (Zeitsch, 2000).

Hammadde	% Pentozan Miktarı (Kuru Baz)
Mısır Koçanı	30-32
Yulaf Kabuğu (temiz)	29-32
Badem Kabuğu	30
Şeker Kamışı Atığı	25-27
Ayçiçeği Kabuğu	25
Fındık Kabuğu	23
Pirina Küspesi	21-23
Şeker Pancarı Küspesi	18
Pirinç Kabuğu	16-18

1.4.3. Fındık kabuğu

Fındık, Fagales takımının Betulaceae familyasının, *Corylus* cinsinden sert kabuklu bir yemiştir. Meyvecilik bakımından verim düzeyleri ve yetiştiği iklim koşulları bakımından önem arz eden ve tarımı için ekonomik olarak kültürü yapılan türler, *Corylus colurna l.* (türk fındığı), *Corylus vellane l.* (adi fındık) ve *Corylus maxima mill.* (lambert fındığı)'dir. Ülkemiz tarım ekonomisindeki önemli ile ilk basamaklarda yer alan fındık başta Giresun, Ordu, Trabzon ve Rize olmak üzere karadeniz iklimi görülen hemen her ilde yetiştirilmektedir. Fındığın kültürü ilk defa Giresun'da yapılmıştır (Anonim, 2018).



Şekil 1.21. Fındık kabuğunun görünümü

Fındık üretimi konusunda lider ülke Türkiye'dir. Dünya fındık üretiminin yaklaşık %70'i, ülkemizden gerçekleştirilmektedir. Karadeniz Bölgesi fındık üretimi bakımından elverişli iklimsel koşullara sahiptir. Ülkemiz ekonomisinde önemli bir yeri olan fındık, Karadeniz Bölgesi başta olmak üzere ülkemizin 39 ilinde üretilmektedir. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı verilerine göre, 400 bin aile yaklaşık 700 bin hektar alanda fındık üretimiyle uğraşmaktadırlar. Fındığın tarımsal ürün ihracatımızda payı yaklaşık %15-20'lik bir dilimle ülkemize tarım sektöründe hatırı sayılır döviz girdisine olanak vermektedir (Anonim, 2018).

Çizelge 1.3. 2012-2017 yılları arasında ülkeler bazında üretilen fındık miktarı (ton)
(Anonim, 2018)

ÜLKELER	2012/13	2013/14	2014/15	2015/16	2016/17
Türkiye	660 000	549 000	412 000	646 000	420 000
İtalya	84 000	132 000	100 000	125 000	130 000
A.B.D.	32 000	35 000	36 300	43 500	32 000
Azerbaycan	40 000	30 000	25 000	50 000	35 000
Gürcistan	28 000	35 000	35 000	40 000	40 000
İspanya	16 000	19 500	19 500	20 000	21 000
Diğer	2 000	25 000	25 000	45 000	42 000

Fındık, dünyada yetiştiriciliği yapılan sert kabuklu meyvelerden bademden sonra ikinci sıradadır. Fındık üretimi dünyada son yıllarda bir milyon tona yaklaşmıştır (Anonim 2018). 2018 yılı üretim miktarımızın ise 515 000 ton olduğu rapor edilmiştir (URL1).

Fındık kabuğu ülkemizde, özellikle fındık üretilen yörelerde çok değerli ve yüksek kalorili (4100-4400 cal/g) bir yakacak olarak kullanılmaktadır. Fındık kabuğundan; İtalya, ABD ve Almanya gibi ileri teknoloji ülkelerde kontralit, muşamba yapılmakta ve boya sanayinde yararlanılmaktadır (Demirbaş ve ark., 1998). Fındık kabuğuna uygulanan çeşitli analizler sonucu yapısındaki maddeler Çizelge 1.4’de verilmiştir.

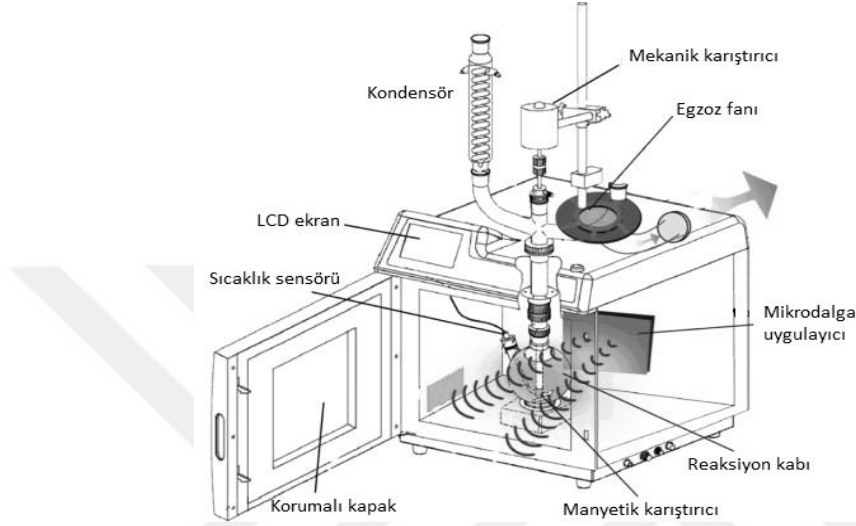
Çizelge 1.4. Fındık kabuğuna ait çeşitli analiz sonuçları (Demirbaş, 1998)

Elementer Analiz (%)		Kısmi Analiz (%)	
Karbon	50,8	Sabit Karbon	27,6
Hidrojen	5,2	Uçucu Maddeler	62,4
Azot	1,4	Nem	8,7
Oksijen	42,6	Kül	1,3
Yapısal Bileşenleri		Kalorifik Değerleri (mJ/kg)	
Lignin	44,4	Maksimum	18,5
Selüloz	42,6	Minimum	17,3
Hemiselüloz	28,7		

1.5. Mikrodalga Destekli Sıvılaştırma

Son zamanlarda, kimyasal reaksiyonlarının verimini artırmak için mikrodalga destekli yeni kimyasal sentez yöntemine ilgi giderek artmaktadır. Mikrodalga ısıması, elektromanyetik alandaki değişikliklere göre dipolün hızlıca yeniden düzenlenememesi

nedeniyle yapıdaki polar maddeler ile etkileşime girebilmektedir. Mikrodalga enerjisi malzemede doğrudan ısıya dönüştürülmektedir. Bu nedenle, enerji transferi ısı yayılmasına dayanmadığı için, fenolik reçineler gibi düşük ısı iletkenliği gösteren materyallerde bile hızlı ve homojen bir ısıtma elde etmek mümkündür. Sistemin avantajı, çok daha yüksek ısıtma oranlarından ve reaksiyon süresinin kısaltılmasından ileri gelmektedir (Tiwari ve ark., 2011).



Şekil 1.22. Mikrodalga destekli reaksiyon düzeneğinin şematik gösterimi (Lin ve ark., 2015)

Burada emilen mikrodalga ışımasının etkinliğinin kimyasalların kutupluluğuna da bağlı olduğu bildirilmiştir. Herhangi bir ısıtma olmaksızın, moleküllerin rastgele titreşimleri tüm malzemeler üzerinde gerçekleşir ve sıcaklık bu titreşimlerin enerjisinin bir ölçüsüdür. Şekil 1.17’de mikrodalga destekli reaksiyon düzeneğini oluşturan parçalar ve mikrodalga ışımasının reaksiyon düzeneğine aktarılması görülmektedir. Mikrodalga ışıması, kalıcı elektrik dipol ve monopollerine (iyonik yüklere) sahip bir malzemeye uygulandığında, gelen enerjinin bir kısmı sisteme geri döner ve kalan enerji uygulanan malzemeye aktarılır (Brelid ve ark., 1999).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Brown ve Watson, (1959) fenol furfural novalak reçinelerinin erime reaksiyonları üzerinde çalışmışlardır. Erime noktası, reaksiyon sıcaklığı ve katalizör, mol oranı ve reaksiyona girmemiş materyaller gibi değişkenlerin fenol-furfural reçinelerin erime oranları üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Erime ajanı olarak hekzametilentetramin kullanılmıştır. Furfural:fenol mol oranlı deneylerde furfural oranının artmasının reçineleşme veriminin artmasına, erime süresinin kısılmasına ve erime noktasının yükselmesine sebep olduğu rapor edilmiştir. Katalizör etkisi için bazik katalizörler, NaOH, K₂CO₃, Ca(OH)₂, ve Mg(OH)₂ kullanılmıştır. %1 katalizör oranınca en hızlı erime reaksiyonunun NaOH katalizörlüğünde gerçekleştiği rapor edilmiştir. Ayrıca diğer katalizörler 200 °C’de erime gösterirken NaOH katalizli reçinenin 135 °C’de kürleştiği rapor edilmiştir. Bunun yanı sıra %1 NaOH katalizörlü reçineyle kıyaslandığında %2 NaOH katalizörlü reçinenin 105 °C derecede ve daha hızlı erime gösterdiği bildirilmiştir.

Alma ve Keeley, (1999) tarafından kalıplama kompozitleri oluşturmak için kalabarian çamı ve anadolu kestanesi odunu fenol ile atmosferik koşullarda, 130 °C sıcaklıkta 60dk süresince farklı sülfürik asit (%0,5-1-2-4, kullanılan fenol ağırlı oranınca) sıvılaştırılmıştır. %4 asit oranında sıvılaştırılan kalabarian çamı odunu veriminin %91,1 ve sıvılaştıran odun miktarınca bağlı fenol yüzdesinin %123,6, anadolu kestanesinde ise bu değerlerin sırasıyla %71,8 ve %119,6 olduğu rapor edilmiştir.

Acemioğlu ve Alma, (2002) tarafından huş ağacı odunu fenol ile 3:1 oranında, %4 HCl katalizörlüğünde 0,5-1-2-4-6 saat gibi farklı sürelerde ve 60-90-120-150 °C sıcaklıklarda atmosferik ortamda fenollendirilmiştir. Reaksiyon başlangıcında kullanılan fenol miktarınca bağlı fenol yüzdesi, reaksiyon sıcaklığı ve süresinin artmasına bağlı olarak arttığı bildirilmiştir. 0,5 saat-60 °C sıcaklıkta yapılan sıvılaştırma reaksiyonunda bağlı fenol yüzdesi %1,75 olarak hesaplanmıştır. 6 saat-150 °C sıcaklıkta yapılan sıvılaştırma reaksiyonu sonucunda ise bağlı fenol oranı %29,38’e yükseldiği bildirilmiştir. Sıvılaştırılan odun veriminde de reaksiyon süresinin ve sıcaklığının artmasının sıvılaştıran odun yüzdesinde artışa sebep olduğu rapor edilmiştir. 0,5 saat-60 °C sıcaklıkta yapılan reaksiyonda sıvılaştırılan odun yüzdesi %24,22 olarak belirlenirken, 6 saat-150 °C sıcaklıkta yapılan sıvılaştırma reaksiyonda bu oranın %86,44’e yükseldiği bildirilmiştir.

Lee ve ark., (2002) tarafından çeşitli atık kağıtlar fenol ile sülfürik asit katalizörlüğünde farklı parametrelerde (katalizör oranı, fenol:atık kağıt oranı, reaksiyon

süresi, reaksiyon sıcaklığı) sıvılaştırılıp, ikinci reaksiyonda formaldehit ile reçineleştirilerek novalak tipi reçine elde edilmiştir. Formaldehit reaksiyonları serbest fenol:formaldehit oranı 1:0,8 olacak şekilde 80 dakika 105 °C’de atmosferik ortamda gerçekleştirilmiştir. Atık kağıt, gazete kağıdı, ofis kağıdı ve karton kağıdı üzerinden gerçekleştirilen sıvılaştırma işleminde en kolay sıvılaştırma işleminin, içeriğinde lignin oranının fazla olduğu atık gazete kağıdından elde edildiği bildirilmiştir. Sıvılaştırma verimine etki eden en önemli parametrelerin fenol:atık kağıt ve katalizör oranı olduğunu saptanmıştır. Elde edilen fenollendirilmiş atık kağıtların ticari novalak reçinesi ve fenollendirilmiş odun kadar iyi termal özelliklerinin olduğu rapor edilmiştir.

Pan ve ark., (2009) tarafından *Triadica sebifera syn. Sapium sebiferum* odunu atmosferik ortamda ve Parr kapalı sistem reaktörü kullanarak fenol:odun oranı 2:1 olacak şekilde fenole oranla %5 oksalik asit katalizörlüğünde 180 °C ve 90 dk olacak şekilde iki farklı sıvılaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen sıvılaştırılmış ürüne, başlangıçta eklenen fenolün mol oranını baz alarak fenol:formaldehit 1:0,8 oranında %7 oksalik asit katalizörlüğünde atmosferik ortamda 105 °C’de 80 dakika reaksiyona sokularak sıvılaştırılmış odun-fenol formaldehit reçinesi elde edilmiştir. Sıvılaştırma reaksiyonları sonucunda atmosferik ortamda yapılan sıvılaştırma işleminde %70,06 oranında ve kapalı sistemde %52,83 oranında sıvılaştırmayan odun miktarı olduğu rapor edilmiştir. Reaksiyon sonucunda sıvılaştırılmayan odunun kimyasal karakterizasyonunda, lignin miktarının önemli oranda azaldığı rapo edilmiştir. Atmosferik sistemde yapılan sıvılaştırma sonucunda meydana gelen sıvılaştırmayan kısmın kimyasal analizi sonrası lignin içeriğinin %9,26’sı, holoselüloz içeriğini %81,25’i, α -selülozun %54,09’u sıvılaştırmadığı bildirilmiştir.

Patel ve ark., (2009) tarafından sentetik o-kresol-furfural reçinesi sentezlenmiştir. Bu kapsamda NaOH ve K₂CO₃ olmak üzere iki farklı katalizör, o-kresol ağırlığınca %1-2-3 oranında, 120-135-150 °C farklı sıcaklıklarda, o-kresol:furfural mol oranı 1:0,75-1:1-1:1,25, reaksiyon süresi 5-6 saat olacak şekilde farklı parametreler çalışılarak reçine eldesi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon ortamına viskoziteyi düşürmek için o-kresol ağırlığınca %5 su eklenmiştir. En verimli proseste reçine verimi %79 olarak bulunmuştur. Bu reçine için reaksiyon koşullarının 135 °C sıcaklık, %3 K₂CO₃ konsantrasyonu, 5 saat reaksiyon süresi ve o-kresol:furfural mol oranı 1:1 olduğu rapor edilmiştir. Reaksiyon veriminin artması büyük molekül ağırlığında reçine eldesine ve reçinenin erime noktasının yükselmesine sebep olduğu rapor edilmiştir. %59 verimle elde edilen reçinede yumuşama noktası 125-130 °C ve

molekül ağırlığı 930 M_n iken, %79 verimle elde edilen reçinede bu değerlerin sırasıyla 170-180 °C ve 1420 M_n 'ye yükseldiği rapor edilmiştir.

Cheng ve ark., (2011) tarafından veymut çamı talaşı 300 °C'de azot ortamında etanol-su yardımıyla yüksek basınçlı sistemde sıvılaştırıp, elde edilen biyoyağ ile rezol tipi fenol formaldehit reçinesi üretilmiştir. Bu yolla sıvılaştırılan biyoyağın yüksek fenol substitüe (ağırlıkça %75) ve düşük molekül ağırlıklı (342 M_w) olduğu tespit edilmiştir. Üretilen biyoyağ %25-50-75 oranlarında fenol ile karıştırılarak 10 g karışımdan alınıp, 4 g su, 2 g sodyum hidroksit ile 80 °C'de 2 saat boyunca beklenerek homojen bir karışım oluşturulmuştur. Oluşan bu homojen karışıma 11,2 g formaldehit bu reaksiyon şartlarında azar azar ilave edilerek rezol tipi fenol formaldehit reçinesi üretilmiştir. Bu yolla üretilen reçinelerin viskozitelerinde saf rezol reçinelere oranla, eklenen biyoyağ yüzdesinin artmasına paralel olarak artışı tespit edilmiştir. DSC analizlerinde ise başlangıç sıcaklığının ve tepe noktası sıcaklık değerlerinin %25 ve %50 biyoyağ katkılı rezol reçinelerinde saf rezol reçineye göre düşük, %75 biyoyağ katkılı reçinenin ise saf rezol reçineye göre yüksek olduğu bildirilmiştir.

Ma ve ark., (2011) tarafından pirinç kabuklarından ekstrakte edilen lignin fenol ile reaksiyona sokularak lignin-fenol-formaldehit reçinesi üretilmiştir. İlk basamakta lignin ve fenol sülfürik asit katalizörlüğünde reaksiyona sokularak lignin-fenol yapısı üretilmiştir. Üretilen lignin fenol yapısını takriben üç aşamalı bir işlemle lignin-fenol formaldehit reçinesi üretilmiştir. Reçineleştirme metodunda, diğer literatürlerden farklı bir reçineleştirme prosesi izlenmiştir. İlk basamakta fenol ile formaldehit sodyum hidroksit katalizörlüğünde reçineleştirilmiş, ikinci basamakta lignin-fenol yapısı, formaldehit ve sodyum hidroksit eklenerek reçineleştirme devam ettirilmiş, üçüncü aşamada yeniden fenol, formaldehit ve sodyum hidroksit eklenerek reçineleştirme gerçekleştirilmiştir. Karşılaştırma yapmak için tek aşamalı polimerizasyonla lignin-fenol formaldehit reçinesi de üretilmiştir. Üretilen reçinenin FTIR karakterizasyonunda, lignin-fenol yapısını gösteren mono-substitüe benzen piklerinin olduğu rapor edilmiştir. Aynı zamanda üç aşamalı polimerizasyonla elde edilen reçinenin yüksek su ve ultraviyole direnci gösterdiği rapor edilmiştir.

Yuan ve ark., (2014) tarafından fenol-5-hidroksimetil furfural reçineler, fenolün, CrC_2/CrC_{13} ve tetraetilamonyum klorür katalizörleriyle glikozdan in-situ üretilen 5-hidroksimetil furfural (HMF) ile reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir. Bu amaçla farklı oranlarda fenol-glikoz, katalizör yüzdesi, reaksiyon süresi ve sulu-susuz ortam gibi parametreler çalışılarak, inert ortamda, atmosferik sistemde ve sabit 120 °C'de reaksiyona

fenol-HMF reçinesi sentezlenmiştir. Yapılan analizler sonucunda, susuz ortamda üretilen reçinelerin hepsinde glikozun HMF'ye dönüşüm oranının %90'ın üzerinde olduğu rapor edilmiştir. en verimli katalizör konsantrasyonunun $\text{CrC}_2/\text{CrC}_{13}$ /tetraetilamonyum klorür 0,02/0,01/0,06 M/M/M olduğu rapor edilmiştir. Bu katalizör konsantrasyonunda, 3 saat reaksiyon süresince susuz ortamda üretilen reçinelerde, fenolün yapıya katılma oranı, kullanılan glikoz mol oranının artmasına paralel olarak %35,8'den %63,1'e çıktığı rapor edilmiştir. Aynı koşullarda, sulu ortamda 5 saat gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda ise glikozun HMF'ye dönüşüm oranının ~%10 düşüş gösterdiği, ancak fenolün yapıya katılma oranının yükseldiği rapor edilmiştir. Basınçlı reaktörde gerçekleştirilen reçineleşme reaksiyonunda ise en verimli dönüşüm sağlanmıştır. Bu reçineleşme reaksiyonu parametreleri %10 sulu ortam, 120 °C'de, 8 saat reaksiyon süresi, fenol:glikoz mol oranı 1:2, katalizör konsantrasyonu 0,02/0,01/0,06 M/M/M olarak belirlenmiştir. Bu reaksiyon sonrasında fenolün %91,7'si, glikozun ise %98,9'unun dönüşerek reçineleştiği rapor edilmiştir.

Fenol formaldehit reçinelerinin farklı alanlarda kullanılabilirliğini artırmak, daha spesifik reçineler elde etmek için fenol alternatif olarak fenol türevleri, formaldehite alternatif olarak da farklı aldehit grupları kullanılmaktadır. o-Kresolün %60'ı klasik yöntemlerle kömür katranından veya ham petrolün distilasyonu sonrası elde edilir. %40'ı ise sentetik yöntemlerle elde edilmektedir. Özellikle fenolün metilasyonundan elde edilen ana ürün o-kresol olmaktadır (Pilato, 2010). Ayrıca alkilasyon yoluyla o-kresol üretimi 50 °C gibi düşük bir reaksiyon sıcaklığı yeterli olurken, p-kresol üretimi için 150 °C gibi sıcaklıklarda reaksiyon sürdürülmesi gerekmektedir (Knop ve Pilato, 1985). Bunun yanı sıra o-kresol, 2,6-ksilenol üretiminin bir yan ürünüdür. Kömür katranından elde edilen fenol ve türevlerinden m- ve p- kresol üretimi için ilave reaksiyonlar gerekmektedir (Knop ve Pilato, 1985). Bu da işletme maliyetinin artmasına yol açmaktadır.

Formaldehit reaktivitesi yüksek, oldukça toksik ve kanserojenik etki gösteren bir organik bileşiktir (Canbilen ve ark., 1999). Bunun yanı sıra petrol kaynaklarından elde edilen bir ürün olması nedeniyle, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen ve bunun yerini alabilecek yeni bir ürün arayışına gidilmektedir (Zeitsch, 2000). Bitkisel kaynaklı bir ürün olan ve orta derece toksik etki gösterdiği belirtilen furfural formaldehite alternatif bir ürün olarak kullanım potansiyeli her geçen yıl artmaktadır (Ebert, 2008).

Bakalit tipi reçine eldesi için gerçekleştirilen sıvılaştırma reaksiyonlarında, sıvılaştırma ajanı olarak reaktivitesi yüksek olan fenol ve reçineleştirme ajanı olarak

formaldehit, bugüne kadar en çok tercih edilen ajan olarak ön plana çıkmıştır (Alma ve ark., 1994; Alma ve Shiraishi, 1998; Alma ve ark., 2000; Alma ve ark., 2002; Zhang ve ark., 2005; Alma ve ark., 2018). Bunun yanı sıra bakalit reçinelerinin farklı alanlarda kullanılabilirliğini artırmak için yeni sıvılaştırma ve reçineleştirme ajanları üzerinde çalışılması gerekmektedir. Buradan hareketle bu çalışmada fenole alternatif sıvılaştırma ajanı olarak kolayca üretilen bir fenol türevi olan o-kresol ve reçineleştirme ajanı olarak yenilenebilir kaynaklardan elde edilen furfural kullanılmıştır. Ülkemizde önemli bir tarım atığı olan ve %44,4 gibi yüksek lignin içeriği bulunan fındık kabuklarının (Demirbaş, 1998) bu sıvılaştırma ve reçineleştirme reaksiyonları sonrası elde edilen ürünün petrol kaynaklı bakalit reçinesinin yerine kullanılabilirliği araştırılmıştır. Çalışmamızın en özgün kısmını bu basamaklar oluşturmaktadır. Bunun yanı sıra sıvılaştırma ve reçineleştirme işleminde mikrodalga destekli sistem gibi yenilikçi bir sistemin kullanılması çalışmamızın bir diğer özgün basamağını oluşturmaktadır.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

FK'yi sıvılaştırma işleminde, sıvılaştırma ajanı olarak (Merck marka) o-kresol, sıvılaştırma katalizörü olarak (Merck marka) sülfürik asit kullanılmıştır. Kresollendirilmiş macunsu FK'nin reçineleştirme işleminde (Merck marka) furfural, reçineleştirme katalizörü olarak (TEKKİM marka) sodyum hidroksit kullanılmıştır. Sıvılaştırma ve reçineleştirme işleminde çözücü olarak (Merck marka) aseton kullanılmıştır. Ticari fenol formaldehit reçinesi ARBAK Kimya San. Tic. Ltd. Şti.'den temin edilmiştir.

Fındık kabuğu (FK), Türkoğlu Endüstri Tozları ve Metal Sanayi firmasından toz halde temin edilmiştir. Temin edilen bu FK'ye kül tayini analizi yapılarak inorganik madde yüzdesi saptanmıştır. Uygulanan kül tayini analizi sonucunda FK'nin kül miktarı $2,326 \pm 0,059$ olarak hesaplanmıştır.

3.2. Metot

Deneyler iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada sıvılaştırma reaksiyonları, ikinci aşamada furfural ile reçineleştirme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Sıvılaştırma reaksiyonlarında en verimli sıvılaştırma parametreleri araştırılmış, sıvılaştırma verimi, serbest ve bağlı o-kresol yüzdeleri belirlenmiştir. İkinci aşamada belirlenen sıvılaştırılmış macunsu ürüne furfural eklenerek en verimli furfural ile reçineleştirme reaksiyonu parametreleri belirlenmiş ve reçineleşme verimi hesaplanmıştır. Bu iki aşamada belirlenen en verimli parametreler uygulanarak FK-furfural esaslı formaldehitsiz bakalit reçinesi üretilmiştir. Bu yolla elde edilen FK-furfural esaslı formaldehitsiz bakalit reçinelerinin çeşitli özellikleri, sıvılaştırılmış ürünler, sentetik fenol formaldehit (FE-FOR), kresol formaldehit (KR-FOR) ve kresol furfural (KR-FUR) reçinesi ile kıyaslanmıştır.

3.2.1. Sıvılaştırma reaksiyonları

Sıvılaştırma işlemi NEOS marka mikrodalga cihazında atmosferik basınç altında yapılmıştır. Atmosferik ortamda reaksiyon gerçekleştirmek için mikrodalga sistemine bir adet yoğunlaştırma kolonu eklenmiştir. Mikrodalga cihazı farklı güç ve manyetik karıştırma hızı aralığında çalışma imkânı sağlamaktadır. Ayrıca reaksiyon sırasında meydana gelebilecek olumsuz bir durumu gözlemleyebilmek için cihaza kamera yerleştirilmiştir.

Mikroalga sisteminde gerçekleştirilen sıvılaştırma işleminde optimum sıvılaştırma parametrelerinin saptanması için, kullanılan o-kresol miktarı, sülfürik asit yüzdesi, mikroalga şartları (reaksiyon süresi, güç) gibi farklı parametrelerde çalışılmıştır. Sıvılaştırma reaksiyonları sabit 200 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir.

İlk olarak FK sarsak elekten geçirilerek 60-80 mesh boyutlarına getirilen numuneler sıvılaştırma reaksiyonlarında kullanılmıştır. Bu FK'ler etüvde 103 ± 2 °C'de 1 gün bekletilerek nemden arındırılmış ve desikatörde muhafaza edilmiştir.



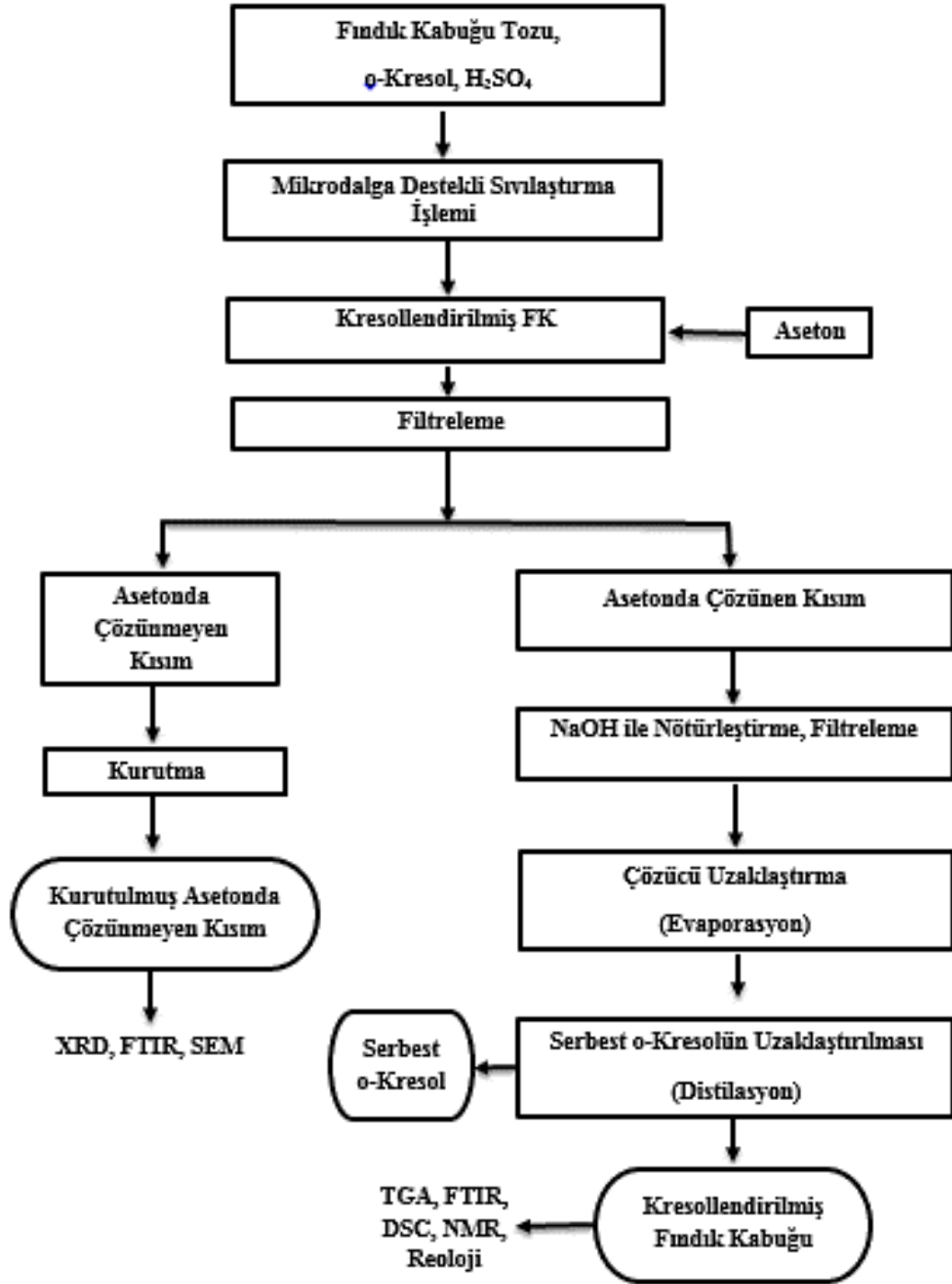
Şekil 3.1. Kullanılan malzemeler (solda) ve mikrodalga sistemi (sağda)

Sıvılaştırma reaksiyonları 100 ml'lik şilifli yuvarlak balonda gerçekleştirilmiştir. Her deney için 5 g FK kullanılmıştır. Reaksiyonda kullanılan o-kresol miktarı ise, kresol-FK oranları deneyleri hariç 15 g olarak kullanılmıştır. Kullanılan sülfürik asit yüzdesi, reaksiyonda kullanılan o-kresol ağırlığınca hesaplanmıştır. Reaksiyon balonuna önce tartılan o-kresol, ardından sülfürik asit eklenmiştir. Balona karıştırıcı magnet eklenip kısa süre karıştırılarak o-kresol ve sülfürik asitin homojen karıştırılması sağlanmıştır. Bu işlemin ardından tartılan FK de balona eklenip karıştırılarak sıvılaştırma reaksiyonuna hazır hale getirilmiştir.

Mikroalga reaksiyonlarında FK, o-kresol ile H_2SO_4 katalizörlüğünde farklı parametreler (katalizör yüzdesi, güç, süre, o-kresol:FK oranı, süre-güç) kullanılarak sıvılaştırılmış, sıvılaştırma verimi, serbest ve bağlı o-kresol miktarları hesaplanmıştır. Bu aşamada izlenen yol Çizelge 3.1'de verilmiş, sıvılaştırma prosesinde izlenen yol ise Şekil 3.1'deki şemada gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Sıvılaştırma deneylerinde kullanılan parametreler ve şartlar

Deney no	Solvent/Fındık oranı- Solvent/Fındık Ağırlıkları (g)	Katalizör Miktarı (%)	Güç (W)	Süre (dk)
Katalizör deneyleri				
1.	3:1	1.5	350	90
2.	3:1	3.5	350	90
3.	3:1	5	350	90
Güç Deneyleri				
4.	3:1	5	250	90
5.	3:1	5	300	90
6.	3:1	5	350	90
Süre Deneyleri				
7.	3:1	5	350	30
8.	3:1	5	350	60
9.	3:1	5	350	90
Kresol-FK Oranları Deneyi				
10.	1:1	5	350	90
11.	2:1	5	350	90
12.	3:1	5	350	90
Süre-Güç Deneyleri				
13.	3:1	5	400	30
14.	3:1	5	400	45
15.	3:1	5	400	60



Şekil 3.2. Sıvılaştırma işlemi akış şeması

3.2.2. Filtreleme ve nötürleştirme işlemleri

Sıvılaştırılan FK asetonda çözdürülmüş, reaksiyona girmeyen FK'nin uzaklaştırılması ve sıvılaştırma veriminin hesaplanması için filtrelenmiştir. Asetonda çözünmeyen (sıvılaşmayan) kısım, verim hesabı için etüvde 103 ± 2 °C'de bir gün kurutulmuştur.

Kurutulduktan sonra tartılmış, sıvılaştırma verimi hesaplanmıştır. Kurutulan ürüne FTIR, XRD ve SEM analizleri yapılmıştır.

Sıvılaştırma verimi hesabı;

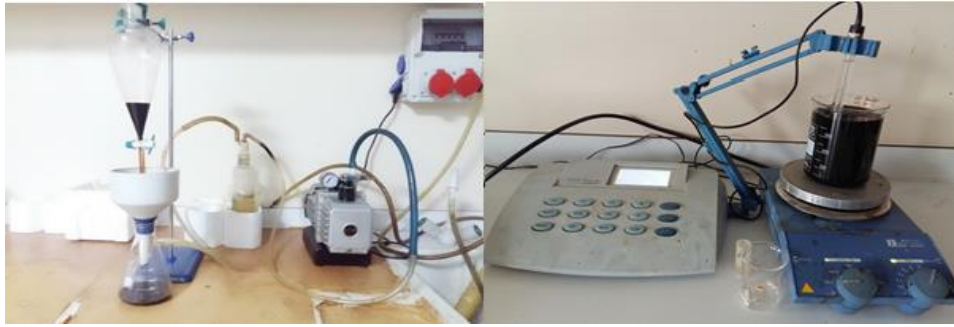
$$V (\%) = \left(\frac{W_0 - W_1}{W_0} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

Eşitliğiyle hesaplanmaktadır. Burada;

V: Yüzde türünden verim,

W_0 ve W_1 : Sırasıyla FK atığı başlangıç ve asetonda çözünmeyen kuru ağırlık miktarıdır (Alma ve ark., 1996).

Asetonda çözünen kısım (sıvılaştırılmış kısım) ise NaOH ile pH=7 oluncaya kadar sürekli karıştırma altında nötürleştirilmiştir. Nötürleştirme sırasında oluşan tuzların ayrılması için çözelti tekrar filtrelenmiştir. Şekil 3.3'te filtreleme ve nötürleştirme işlemleri gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Filtreleme (solda) ve nötürleştirme işlemi (sağda)

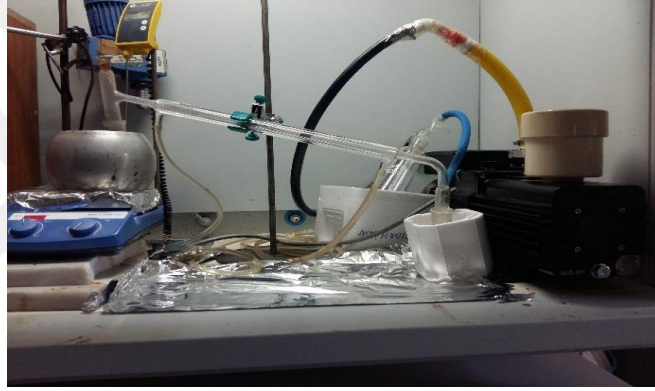
3.2.3. Evaporasyon ve distilasyon işlemleri

Nötürleştirme işlemi sonrası çözücünden asetonun uzaklaştırılması için döner buharlaştırıcıda vakum altında 45 °C sıcaklıkta Evaporasyon yapılmıştır. Bu işlemle sıvılaştırılan üründen aseton ve su uzaklaştırılmıştır.



Şekil 3.4. Çözücü uzaklaştırma (evaporasyon) işlemi

Evaporasyon sonucu elde edilen macunsu ürün, reaksiyona girmeyen o-kresolu ayırmak, kresollendirilmiş FK'yi saf halde elde etmek için yağ banyosunda 180-200 °C sıcaklıklar arasında vakum altında distilasyon işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 3.5. Distilasyon işlemi

Distilasyon düzeneği bir adet ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, yağ banyosu, distilasyon köprüsü ve vakum pompasından oluşmaktadır. Distilasyon işlemini hızlandırmak için macunsu ürüne karıştırıcı magnet eklenmiş ve vakum uygulanmıştır. Distilasyon işlemi sonrası kresollendirilmiş FK elde edilmiştir. Sıvılaştan FK'ye bağlanan ve ortamda serbest halde bulunan kresol miktarları hesaplanmıştır. Bu hesaplar aşağıdaki formüllere göre yapılmıştır;

Bağlı o-kresol miktarı;

$$B_{Kr} = R_t - (W_0 - W_1) \quad (3.2)$$

Burada;

B_{Kr} : Bağlı o-kresol miktarı,

R_t : Kresollendirilmiş FK miktarı,

W_0-W_1 : Sıvılaştırılmış FK (kuru ağırlık olarak) miktarını göstermektedir.

Sıvılaştırılmış FK miktarı ağırlığınca bağlı o-kresol yüzdesi;

$$B_{Kr}(\%) = \left(\frac{R_t - (W_0 - W_1)}{W_0 - W_1} \right) \times 100 \quad (3.3)$$

Burada;

B_{Kr} : Sıvılaştırılmış FK miktarı ağırlığınca bağlı kresol yüzdesi,

R_t : Kresollendirilmiş FK miktarı,

W_0-W_1 : sıvılaştırılmış kabuk miktarını (kuru ağırlık olarak) göstermektedir (Alma ve ak., 1996).

Reaksiyonda kullanılan o-kresol ağırlığı oranınca bağlı o-kresol yüzdesi;

$$B_{Kr}(\%) = \frac{R_t - (W_0 - W_1)}{Kr_t} \times 100 \quad (3.4)$$

Burada;

B_{Kr} : Reaksiyonda kullanılan o-kresol ağırlığı oranınca bağlı o-kresol yüzdesi,

R_t : Kresollendirilmiş FK miktarı,

W_0-W_1 : sıvılaştırılmış FK (kuru ağırlık olarak) miktarı,

Kr_t : Reaksiyonda kullanılan toplam o-kresol miktarını göstermektedir.

Serbest (reaksiyona girmeyen) o-kresol yüzdesi;

$$S_{Kr}(\%) = \left(\frac{Kr_t - B_{Kr}}{Kr_t} \right) \times 100 \quad (3.5)$$

Eşitliğiyle hesaplanmaktadır. Burada;

S_{Kr} : Serbest o-kresol yüzdesi,

Kr_t : Reaksiyona eklenen toplam o-kresol miktarı,

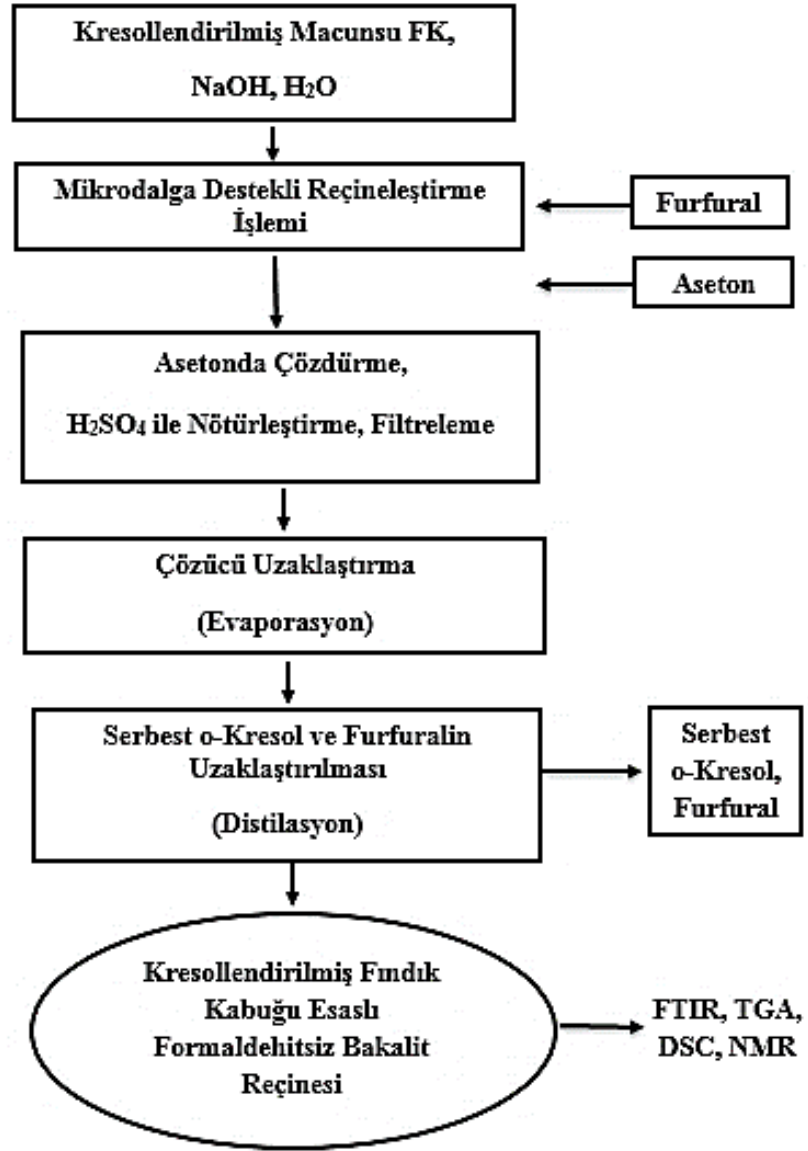
B_{Kr} : Reaksiyonda kullanılan o-kresol ağırlığı oranınca bağlı o-kresol yüzdesini göstermektedir (Alma ve ark., 2002).

3.2.4. Furfural ile reçineleştirme reaksiyonları

Furfural ile reçineleştirme reaksiyonu mikrodalga destekli sistem kullanılarak, NaOH katalizörlüğünde gerçekleştirilmiştir. Reçineleşme sırasında viskozite arttığından, mikrodalgada 300 rpm karıştırma hızında çalışılmıştır. Sıvılaştırma deneylerinden 400W, 30 dakika ve %5 asit katalizörü kullanılarak elde edilen sıvılaştırılmış macunsu ürünler kullanılarak furfural ile reçineleştirme reaksiyonu farklı parametrelerde (farklı güç, süre, katalizör yüzdesi) gerçekleştirilmiş ve en verimli furfural ile reçineleştirme reaksiyonu parametreleri belirlenmiştir. Belirlenen bu parametreler, sıvılaştırma işleminde en yüksek verimde elde edilen macunsu ürünlere uygulanarak FK-furfural esaslı formaldehitsiz bakalit reçineleri elde edilmiştir. Bu aşamada uygulanan parametreler Çizelge 3.2 ve işlemlerin akış şeması Şekil 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.2. Furfural ile reçineleştirme reaksiyonlarında kullanılan parametreler ve şartlar

Deney no:	Serbest o-kresol/furfural oranı (n:n)	Katalizör miktarı (%)	Güç (W)	Süre (dk)
o-Kresol:Furfural Oranı Deneyleri				
1.	1:0,6	5	400	30+30+30
2.	1:0,8	5	400	30+30+30
3.	1:1	5	400	30+30+30
Süre Deneyleri				
4.	1:1	5	400	20+20+20
5.	1:1	5	400	30+30+30
6.	1:1	5	400	40+40+40
Katalizör (NaOH) Deneyleri				
7.	1:1	4	400	30+30+30
8.	1:1	5	400	30+30+30
9.	1:1	6	400	30+30+30



Şekil 3.6. Furfural ile reçineleştirme reaksiyonu akış şeması

Reçineleştirme reaksiyonu sırasında viskoziteyi düşürmek için macunsu ürünün %5'i ağırlığınca reaksiyon ortamına su ilave edilmiştir (Patel ve ark., 2009). Furfural, reaksiyon ortamına serbest o-kresolün mol oranından eşit veya az (furfural:o-kresol mol oranı 0,6:1, 0,8:1, 1:1) olacak şekilde eklenmiştir. Katalizör miktarı ise kullanılan macunsu kresollendirilmiş FK ağırlığı oranınca hesaplanmıştır. Furfural reaksiyon ortamına azar azar eklenmiştir. Bu bağlamda reaksiyon süresi üç aşamaya bölünmüştür. Bu sürenin ilk aşamasında macunsu ürünün reaksiyona hazır olacak şekilde ısıtılması amaçlanmıştır. İkinci ve üçüncü aşamada furfural ilavesi reçineleşme reaksiyonunun kabarma olmadan sürekliliği için eşit zaman aralıklarında eklenmek suretiyle yapılmıştır (Brown, 1952).

Reaksiyon sonrası ürün, sodyum hidroksiti ayırmak için asetonda çözündürülmüştür ve sülfürik asit eklenerek sürekli karıştırma yoluyla nötürleştirilmiştir. Oluşan tuzlar filtrelenmiş ve üründen çözücüyü uzaklaştırmak için, döner buharlaştırıcıda evaporasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Evaporasyon işlemi sonrası elde edilen ürünler 150-200 °C sıcaklık değerleri arasında vakum altında distile edilmiştir. Böylece saf halde FK-furfural esaslı formaldehitsiz bakalit reçinesi elde edilmiştir (Brown, 1952; Brown ve Watson, 1959; Patel ve ark., 2009).

Distilasyon hesabını doğru yapabilmek için reaksiyonun yapıldığı armudi balonun, karıştırıcı magnetin ağırlıkları kaydedilmiş ve distilasyon sonrası bu ağırlıklar çıkarılarak, nihai ürünün ağırlığı Denklem 3.6'ya göre hesaplanmıştır;

$$W_{Rs} = W_T - (W_B + W_M) \quad (3.6)$$

Burada;

W_{Rs} : Nihai ürünün (reçinenin) ağırlığı,

W_T : Brüt ağırlık,

W_B : Balon darası,

W_M : Karıştırıcı magnet darasıdır.

Distilasyon öncesi ve sonrası kütle farkları hesaplanarak elde edilen reçinelerin verimi Denklem 3.7'ye göre hesaplanmıştır;

$$V(\%) = 100 - \left(\frac{(W_{Ri} + E_F) - W_{Rs}}{W_{Ri} + E_F} \right) \times 100 \quad (3.7)$$

Burada;

V : Yüzde türünden reaksiyon verimi,

W_{Ri} : Kullanılan macunsu FK ağırlığı,

E_F : Eklenen furfural ağırlığı,

W_{Rs} : Nihai ürünün (reçinenin) ağırlığıdır.

Üretilen reçine kodları ve uygulanan proses parametreleri Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Elde edilen ürünlerin adlandırılması ve bunlara uygulanan reaksiyon parametreleri

Ürün Kodu	Uygulanan Sıvılaştırma Prosesi				Uygulanan Reçineleştirme Prosesi		
	Mikrodalga (W)	Süre (dk)	Katalizör (%)	Kr:FK ^a (w:w)	Katalizör (%)	Süre (dk)	Kr:FUR ^b (mol)
400W30d	400	30	5	3:1			
400W45d	400	45	5	3:1			
400W60d	400	60	5	3:1			
350W%1,5	350	90	1,5	3:1			
350W%3,5	350	90	3,5	3:1			
350W%5	350	90	5	3:1			
400W30d_ %6_120	400	30	5	3:1	6	120	1:1
400W60d_ %6_120	400	60	5	3:1	6	120	1:1

^{a)} o -Kresol ve FK'nin ağırlıkça oranı, ^{b)}o-kresol ve furfuralın molce oranıdır.

3.2.5. Sentetik kresolik reçinelerin üretimi

Elde edilen kresollendirilmiş FK ve furfural FK esaslı reçinelerin kimyasal ve fiziksel özelliyle kıyaslamak için sentetik reçineler üretilmiştir. Sentetik FE-FOR reçinesi ticari olarak piyasadan temin edilmiş, KR-FOR ve KR-FUR reçinesi klasik yöntemle laboratuvarında üretilmiştir.

KR-FOR reçinelesi klasik yöntemle, yağ banyosunda furfural-formaldehit:o-kresol oranı 0.8:1 olacak şekilde, %3 sülfürik asit katalizörlüğünde, 150 °C sabit sıcaklıkta, atmosferik basınç altında ve 120 dakika süreyle sentezlenmiştir (Pilato, 2010; Tian ve ark., 2012). KR-FUR reçinesi ise aynı reaksiyon koşullarında, %3 NaOH katalizörlüğünde sentezlenmiştir (Patel ve ark., 2009).

Elde edilen ürünler, furfural ile reçineleştirme işlemlerindeki aynı işlemler tekrar edilerek saflaştırılmıştır.

3.2.6. Hammadde, sıvılaştırılmış ürünler, reçineler ve reaksiyona girmeyen atıklara uygulanan analizler

3.2.6.1. Kül tayini

Bu analiz, FK'nin içeriğindeki kül miktarı hesaplanması için yapılmıştır. Bu kapsamda üç adet boş kroze ve kapağı 600 °C'deki bir fırına yerleştirilmiş, fırından çıkarıldıktan sonra desikatörde soğutulmuş ve 0,1 mg doğrulukla tartılmıştır. Daha sonra 103 ± 2 °C'deki etüvde bir gün kurutulan FK'den 2'şer g örnek tartılmış ve sabit tartıma getirilmiş bu krozelere konulmuştur. Bu şekilde hazırlanan FK, 575 ± 25 °C'de 4 saat boyunca tüm organik maddeler uzaklaştırılncaya kadar yakılmıştır. Daha sonra ise krozeler bir desikatöre alınarak, kapağı kapatılmış halde soğumaya bırakılmış, hassas bir şekilde tartılmış ve üç tartımın aritmetik ortalaması hesaplanak kül miktarı belirlenmiştir. Kül miktarı, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır;

$$\text{Kül (\%)} = \left(\frac{W_1}{W_2} \right) \times 100 \quad (3.8)$$

Burada;

W₁: Kül ağırlığı (g)

W₂: Tam kuru örnek ağırlığı (g)



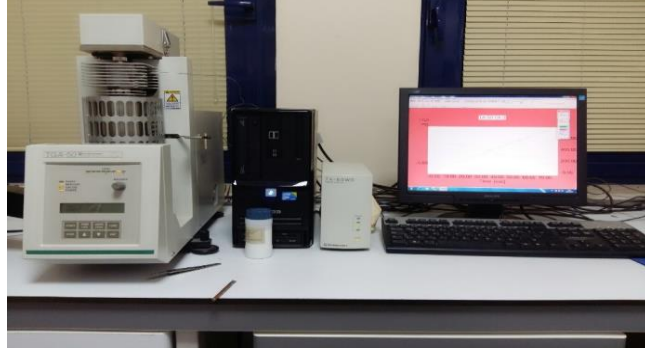
Şekil 3.7. Kül tayini cihazı

Kül tayini analizi KSÜ Orman Fakültesinde bulunan Nüve MF 120 marka analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.6.2. TGA (Termogravimetrik) analizi

Kresollendirilmiş FK, furfural-FK esaslı reçine ve üretilen sentetik reçinelerin sıcaklığa karşı bozunma özellikleri TGA ile belirlenmiştir.

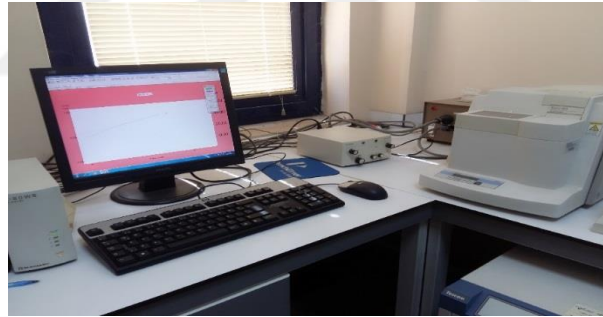
TGA analizi KSÜ Orman Fakültesinde bulunan Shimadzu TGA-50 marka cihaz ile yapılmıştır. Analizler 10 °C/dk ısı artışı ve 100 ml/dk azot akışı şartlarında 30-800 °C sıcaklık aralığında ürünlerin ısıya karşı bozunma davranışları incelenmiştir.



Şekil 3.8. Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı

3.2.6.3. DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) analizi

Kresollendirilmiş FK, FK-furfural esaslı reçineler ve üretilen sentetik reçinelerin ısı özelliklerinin incelenmesi için DSC cihazı kullanılmıştır. Üretilen reçinelerin erime süresi, erime sıcaklığı, maksimum erime sıcaklığı ve entalpisi hesaplanmıştır.



Şekil 3.9. DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) cihazı

Bu testler için KSÜ Orman Fakültesinde Shimadzu DSC-60 marka cihaz kullanılmıştır. DSC analizleri oda şartlarında, 30 ml/dk azot gazı akışı hızında, 10 °C/dk ısıtma hızında ve 30-200 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir.

3.2.6.4. FTIR (Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi) analizi

Kresollendirilmiş FK, FK-furfural esaslı reçineler, üretilen sentetik reçineler, FK ve sıvılaşmayan FK kalıntıların yapılarında bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesinde FTIR analizinden yararlanılmıştır.

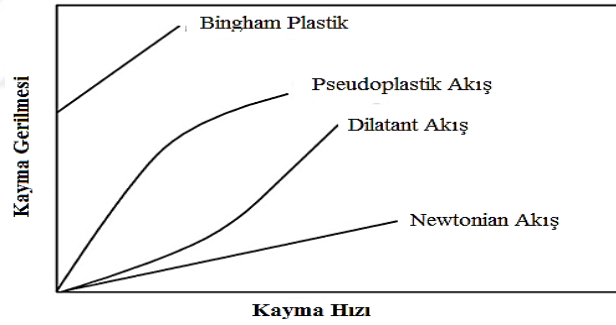
Bu kapsamda FTIR analizi KSÜ Orman Fakültesinde Agilent Technology Cary 630 marka FTIR cihazı kullanılmıştır. Bu analizde 400-4000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında spektrumlar taranmıştır.



Şekil 3.10. FTIR (Fourier Transform İnfrared Spektrometre) cihazı

3.2.6.5. Reolojik analiz

Reoloji; cisimlerin yüke maruz bırakıldığında meydana gelen şekil değiştirmelerini inceleyen bir bilim dalıdır. Dış kuvvetlerin etkisi altında kalan akışkanın nasıl davranacağı tümüyle akışkanın moleküler yapısına bağlıdır.



Şekil 3.11. Akış modelleri (Bourne, 2002)

Uygulanan kayma gerilimiyle içinde oluşturulan hız gradyanı arasında doğrusal bir ilişki olan akışkanlar Newton tipi akışkanlar olarak tanımlanır. Karmaşık ya da büyük molekül uzunluğuna sahip çözeltiler non Newtonian akışlar olarak adlandırılır. Bunlara örnek olarak polimer çözeltileri ve polimer eriyikleri verilebilir (Bourne, 2002).

Viskozitenin kayma gerilmesi-kayma hızı bağıntısını Newton ortaya koymuştur ve bu bağıntı:

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} \quad (3.9)$$

şeklinde dir. Burada $\eta = \text{Pa.s}$, $\tau = \text{N/m}^2$ (Pa), $\gamma = \text{s}^{-1}$, ' dir (Bourne, 2002).

Newtonian olmayan akış özelliği gösteren polimerler için literatürde tanımlanmış çok sayıda viskozite modeli bulunmaktadır. Bunlardan en çok tercih edileni kuvvet (Power law) yasasıdır. Bu yasaya göre;

$$\tau = m\gamma^n, \quad \gamma = \frac{dV_x}{dy} \quad (3.10)$$

$$\eta = m\gamma^{n-1} \quad (3.11)$$

m (Pa.s^n) kıvam faktörü olmak üzere, n akışkanın Newtonian akıştan sapma derecesidir. $n=1$ ise akış Newtonian, $n<1$ ise akış yalancı plastik (Pseudoplastik), $n>1$ ise akış dilatanttır (Yılmaz, 2007).

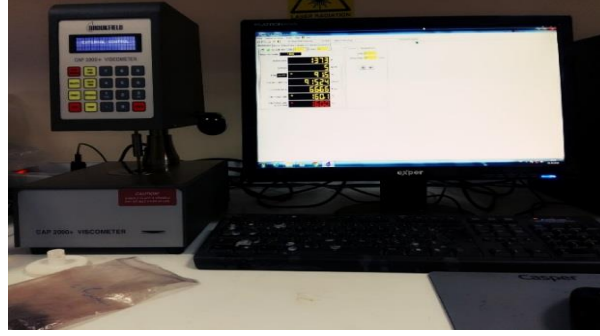
Farklı kayma hızına karşı gösterilen kayma gerilmesi davranışı için Denklem 3.10'da tanımlanan Power law yasasındaki eşitliğin logaritması alınıp elde edilen $y = ax + b$ şeklindeki denklem ile kayma gerilmesi-kayma hızı eğrisi çizilmiştir. Çizilen eğrinin eğimi, "n" akışkanlıktan sapma derecesini vermektedir (Lin ve ark., 1994).

Sıcaklığın viskozite üzerinde, ürünün işleme koşulları ve son ürün kalitesi üzerinde önemli etkileri vardır. Sıcaklığın artması moleküllerin enerjilerini artırarak serbest hareketlerini artırmakta, böylece moleküller arası etkileşimi zayıflatmaktadır. Bu nedenle sıcaklığın artması viskoziteyi düşürür. Sıcaklık ile viskozite ilişkisi Arrhenius kuralı ile açıklanır. Arrhenius kuralı özellikle camsı geçiş sıcaklığı 100 °C'nin üzerindeki sıcaklıklar için uygundur. Bu eşitlik Denklem 3.12'de verilmiştir;

$$\eta = Ae^{\frac{E_a}{RT}} \quad (3.12)$$

Burada; η : viskoziteyi (P), A: maddenin molekül ağırlığına ve molar hacmine bağlı sabit, E_a : aktivasyon enerjisini (kJ/mol); R evrensel gaz sabitini (8,314 J/molK), T mutlak sıcaklığı (K) göstermektedir (Walter, 2003).

Arrhenius kuralı gereğince Denklem 3.12'deki eşitliğin her iki tarafının doğal logaritması alınıp elde edilen $y = ax + b$ şeklindeki denklem eğrinsinin eğimi aktivasyon enerjisini vermektedir (Lin ve ark., 1994).



Şekil 3.12. Rotasyonel reometre cihazı

Üretilen kresollendirilmiş FK ve sentetik reçine eriyiklerinin akmaya karşı gösterdikleri davranışları incelemek için reolojik analizler yapılmıştır. Reolojik analizler KSÜ Orman Fakültesinde Şekil 3.11’de gösterilen Brookfield CAP 2000+ marka rotasyonel reometre cihazı ile yapılmıştır. Bu analizde sıvılaştırılmış ürünler ve sentetik reçineler eriyik hale geçme sıcaklığından başlanarak farklı sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$) ve farklı kayma hızında (s^{-1}) ölçümler alınarak, sıcaklık ve kayma hızının, ürünlerin reolojisi üzerinde etkileri incelenmiştir.

3.2.6.6. ^1H ve ^{13}C NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) analizi

Kresollendirilmiş FK, FK-furfural esaslı formaldehitsiz bakalit reçineleri ve sentetik KR-FUR reçinesinin yapılarındaki C ve H atomların moleküler yapılarının saptanması için NMR analizi yapılmıştır. NMR analizleri, Çankırı Karatekin Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan, 600 MHz’lik frekansta ve 14.1 Tesla alan gücüne sahip Agilent Premium Compact (Şekil 3.13) marka cihaz ile yapılmıştır.



Şekil 3.13. NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) cihazı

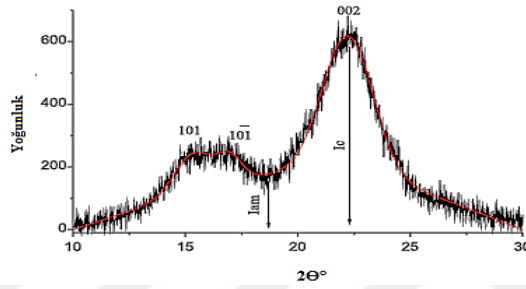
3.2.6.7. XRD (X-Işınları Difraksiyonları) analizi

Sıvılaştırma sonucunda FK yapısında bulunan selülozun amorf ve kristalin bölgelerinde meydana gelen değişimleri gözlemlemek için XRD analizi yapılmıştır.

XRD analizleri, KSÜ ÜSKİM’de bulunan XPERT-PRO marka cihaz ile Cu-K α radyasyonunda, 30 mA akım, 40 kV voltaj ve 0,0001° minimum adım şartlarında 2 θ =10°-90° değerleri aralığında ölçümler alınarak yapılmıştır.

Literatürde kristalinite hesaplaması için çeşitli yöntemler bulunmaktadır. En yaygın kullanılan yöntem Şekil 3.14’te gösterilen kristalin (I_c) ve amorf (I_a) bölgelerinin yoğunlukları oranından hesaplanmaktadır. Bu bağlamda kristalinite yüzdesi hesabı Denklem 3.13 eşitliğiyle hesaplanır (Rambo ve Ferreira, 2015).

$$Kristalinite(\%) = \frac{I_c - I_{am}}{I_c} \times 100 \quad (3.13)$$



Şekil 3.14. Selülozun kristalin ve amorf bölgeleri (Rambo ve Ferreira, 2015)

3.2.6.8. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizi

FK ve sıvılaşmayan FK kalıntılarının morfolojik yapısını gözlemlemek için SEM analizine başvurulmuştur.



Şekil 3.15. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) cihazı

SEM analizi, KSÜ ÜSKİM laboratuvarında bulunan Neo Scope marka Scanning Electron Microscope (SEM) cihazı ile yapılmıştır. Analiz için numune yüzeyleri altın tozu ile kaplanarak, 100-10000x arasındaki büyütme oranlarında görüntülenme gerçekleştirilmiştir. 20 kV hızlanma gerilimi altında, kalıntıların 2-100 μ m boyutlarındaki görüntüleri alınmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Sıvılaştırma Reaksiyonu Sonuçları

Kresollendirilmiş FK elde etmek amacıyla, FK'nin o-kresol ile sülfürik asit katalizörlüğünde farklı parametrelerde gerçekleştirilen sıvılaştırma reaksiyonlarına ait sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmiştir. Sonuçlardan da görüleceği üzere FK o-kresol ile H_2SO_4 katalizörlüğünde mikrodalga destekli sistemde kolayca sıvılaştırılabilmektedir. Sıvılaştırmaya etki eden en önemli parametrelerin katalizör oranı, reaksiyon süresi ve reaksiyonda kullanılan o-kresol:FK oranı olduğu belirlenmiştir.

Sonuçlara göre mikrodalga gücünün artmasının bağlı o-kresol yüzdesini artırdığı, ayrıca uygun reaksiyon süresi ve katalizör miktarında, düşük mikrodalga gücünde verimli bir sıvılaştırma gerçekleşebildiği gözlemlenmiştir. Reaksiyonda kullanılan o-kresol oranının FK'ye oranla artması ise sıvılaştırma ortamının viskozitesinin düşmesine, FK ile etkileşen birim o-kresol miktarının artmasına, dolayısıyla bağlı o-kresol yüzdesinin %71,3'den %116,45'e artmasına ve sıvılaştırma veriminin %42'den %94,5'e artmasına sebep olmuştur.



Şekil 4.1. Kresollendirilmiş FK görünümü

Mikrodalga gücünün ve reaksiyon süresinin artması sonucunda sıvılaştırma veriminin arttığı gözlemlendiğinden, daha yüksek güçteki mikrodalga destekli sistemde daha kısa sürede reaksiyon gerçekleştirildiği takdirde sıvılaştırma reaksiyonunun nasıl gerçekleşeceğini gözlemlemek için, süre-güç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler mikrodalga 400W sabit güce çıkarılarak ve reaksiyon süresi 30-45-60 dakikaya düşürülerek gerçekleştirilmiştir. Bu proses sonucunda kısa sürede daha verimli sıvılaştırma yüzdesi (sırasıyla %77-90,4-92,5) elde edilmiştir. Ayrıca sıvılaştırılan FK oranınca en yüksek bağlı o-kresol yüzdeleri (sırasıyla %117,4-126,34-131,99) de bu reaksiyonlar sonucu elde edilmiştir.

Çizelge 4.1. FK'nin o-kresol ile mikrodalga sisteminde sıvılaştırılma sonuçları

DENEYLER		Sıvılaştırma Verimi (%)	Bağlı Kresol ¹ (%)	Bağlı Kresol ² (%)	Serbest Kresol ³ (%)
Deney Türü (Sabit Parametreler)	Değişen Parametreler				
Katalizör Deneyleri (350W, 90dk, Kr/FK:3/1)	%1,5	74,40	110,95	27,52	72,48
	%3,5	89,00	115,11	34,31	65,68
	%5	94,50	116,45	36,68	63,32
Güç Deneyleri (90dk, %5, Kr/FK:3/1)	250W	82,36	109,12	29,93	70,66
	300W	89,8	114,38	34,2	65,8
	350W	94,50	116,45	36,68	63,32
Süre Deneyleri (350W, %5, Kr/FK:3/1)	30dk	60,00	82,77	16,55	83,44
	60dk	88,32	112,73	33,2	66,8
	90dk	94,50	116,45	36,68	63,32
o-Kresol-Fındık Kabuğu Oranı Deneyleri (350W, 90dk, %5)	1/1	42,54	71,3	30,2	69,8
	2/1	67,16	99,10	33,2	66,8
	3/1	94,50	116,45	36,68	63,32
Süre-Güç Deneyleri (%5, Kr/FK:3/1)	400W30d	77	117,4	30,13	69,86
	400W45d	90,4	126,34	38,07	61,93
	400W60d	92,5	131,99	39,34	60,66

¹) Sıvılaştırılan FK ağırlığınca bağlı o-kresol yüzdesi, ²) Reaksiyonda kullanılan o-kresol ağırlığınca bağlı o-kresol yüzdesi, ³) Reaksiyonda kullanılan o-kresol ağırlığınca serbest o-kresol yüzdesidir.

Alma ve ark., (1995) tarafından huş ağacı odununun sabit 150 °C sıcaklık, %2 HCl oranı ve iki saat süresince gerçekleştirilen sıvılaştırma reaksiyonlarında, fenol:odun oranının 1:1'den 3:1'e oranında artırılması sonucu bağlı fenol miktarının %9'dan %117'ye çıktığı rapor edilmiştir. Aynı reaksiyon şartlarında sabit 4:1 fenol:odun oranında katalizör oranının %1,5'den %7,5'e artırılması sonucunda sıvılaştırma veriminin ve bağlı fenol yüzdesinin

negatif artış gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu reaksiyonda maksimum sıvılaştırma verimi ~%98, bağlı fenol yüzdesi %152 olarak rapor edilmiştir.

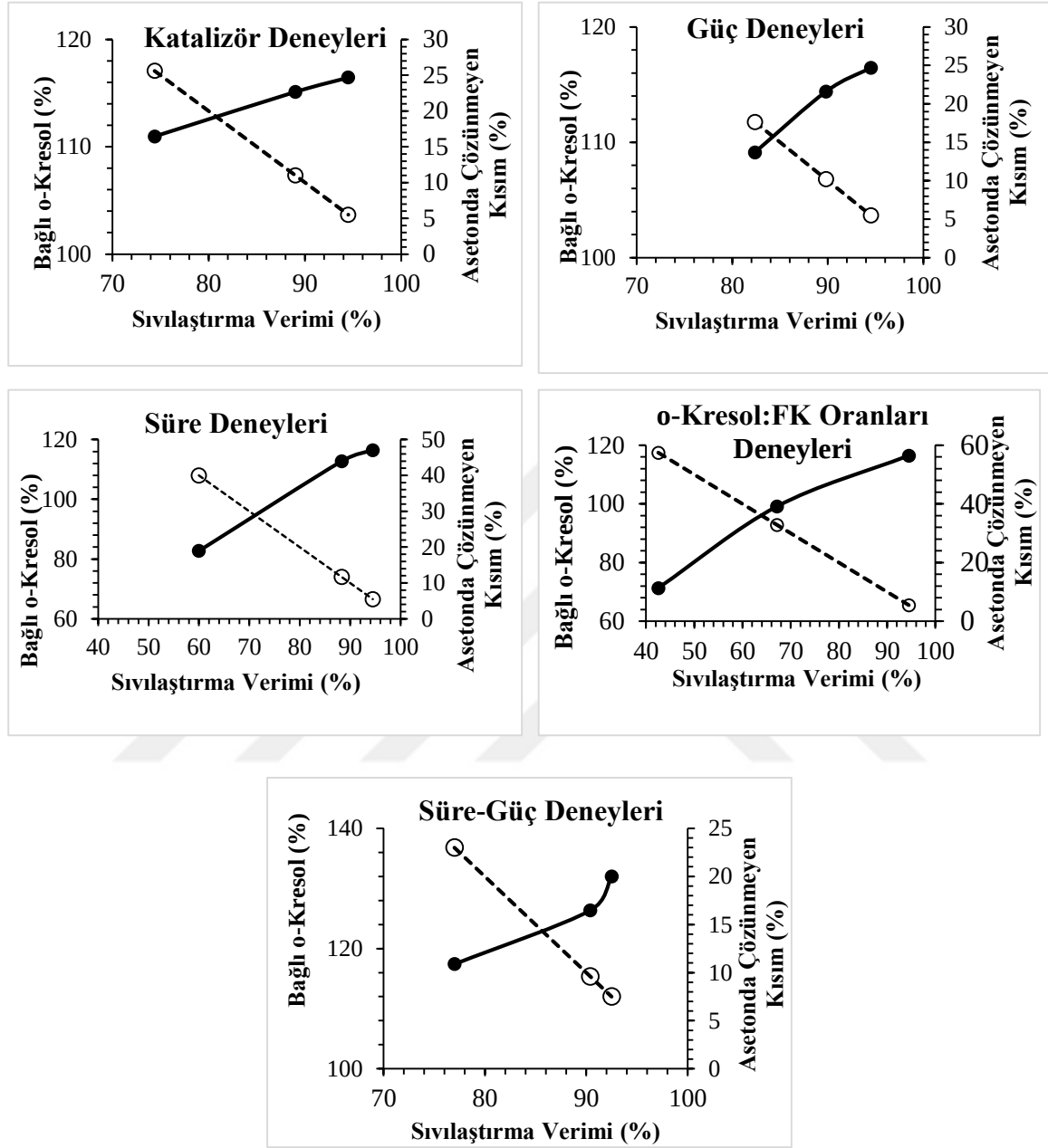


Şekil 4.2. Kresollendirilmiş macunsu (distile edilmemiş) FK görünümü

Alma ve Keeley, (1999) tarafından kalıplama kompozitleri oluşturmak için kalabarian çamı ve anadolu kestanesi odunu fenol ile atmosferik koşullarda, 130 °C sıcaklıkta 60 dk süresince farklı sülfürik asit (%0,5-1-2-4; kullanılan fenol ağırlı oranınca) oranlarında sıvılaştırılmıştır. Sülfürik asit miktarının artmasının sıvılaştırma verimi ve bağlı fenol oranının yükselmesine neden olduğu rapor edilmiştir. Kalabarian çamında %0,5 katalizör oranında gerçekleştirilen reaksiyonda sıvılaşmayan odun yüzdesinin %57,7 ve sıvılaştırılan odun oranınca bağlı fenol yüzdesinin %30,1 olduğu belirlenirken, %4 katalizör oranında gerçekleştirilen deneyler sonucu bu değerlerin sırasıyla %8,9 ve %123,6 olduğu rapor edilmiştir. Aynı şekilde anadolu kestanesinde %0,5 katalizör oranında bu değerlerin sırasıyla %70,2 ve %24,6, %4 katalizör miktarında ise %28,2 ve %119,6 olduğu rapor edilmiştir.

Sıvılaştırma reaksiyonlarına ait yüzde cinsinden verim-bağlı o-kresol grafikleri Şekil 4.3'te verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere katalizör, güç, süre ve o-kresol:FK deneylerinde negatif artış görülmüştür. Grafik eğrilerine bakıldığında standartların dengeye gelmesi yakındır. Yani standart oluşturmak için bu reaksiyonlara ilave uygulanacak dördüncü veya beşinci reaksiyon sonunda ilave bir sıvılaştırma veya bağlı o-kresol yüzdesinde önemli bir değişiklik gözlenmeyecektir. Ancak süre-güç deneylerinde pozitif artış görülmüştür. Eğrinin şeklinden, reaksiyon süresi artırıldığı taktirde sıvılaştırma veriminin ve bağlı o-kresol yüzdesinin daha yüksek değerlere çıkabileceği yorumu yapılabilir. Bu proseste 60 dakika sonunda elde edilen %92,5 sıvılaştırma verimi değerinin maksimum seviyeye (~%97, FK'nin içerdiği inorganik maddelerden dolayı) yaklaştığından

dolayı, reaksiyon süresinin artırılması halinde bağlı o-kresol yüzdesinin daha yüksek seviyelere çıkarılabileceği yorumu yapılabilir.



Şekil 4.3. FK'nin o-kresol ile sıvılaştırması işlemi sonucu çeşitli parametrelerin bağlı o-kresol yüzdesi ve asetonda çözünmeyen kısımlara etkisi

Acemioğlu ve Alma, (2002) tarafından huş ağacı odunu fenol ile 3:1 oranında, %4 HCl katalizörlüğünde 0,5-1-2-4-6 saat gibi farklı sürelerde ve 60-90-120-150 °C sıcaklıklarda atmosferik ortamda fenollendirilmiştir. 0,5 saat-60 °C sıcaklıkta yapılan sıvılaştırma reaksiyonunda bağlı fenol yüzdesi %1,75 olarak hesaplanmıştır. 6 saat-150 °C sıcaklıkta yapılan sıvılaştırma reaksiyonunda ise bağlı fenol oranının %29,38'e yükseldiği

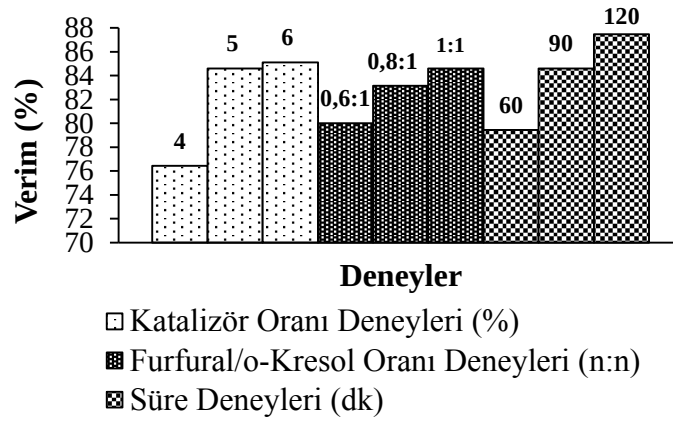
bildirilmiştir. Sıvılaştırılan odun veriminde de reaksiyon süresinin ve sıcaklığının artmasının sıvılaştırılan odun yüzdesinin artmasına sebep olduğu rapor edilmiştir. 0,5 saat-60 °C sıcaklıkta yapılan reaksiyonda sıvılaştırılan odun yüzdesi %24,22, 6 saat ve 150 °C sıcaklıkta yapılan sıvılaştırma reaksiyonu sonucu bu oranın %86,44'e yükseldiği bildirilmiştir.

4.2. Furfural ile Reçineleştirme Reaksiyonu Sonuçları

Kresollendirilmiş macunsu FK'ye uygulanan furfural ile reçineleştirme reaksiyonu sonuçları Çizelge 4.2'de verilmiştir. Furfural ile reçineleştirme reaksiyonları, sıvılaştırma deneylerinden 400W, 30 dakika ve %5 asit katalizörü kullanılarak elde edilen 400W30d kresollendirilmiş macunsu ürünler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

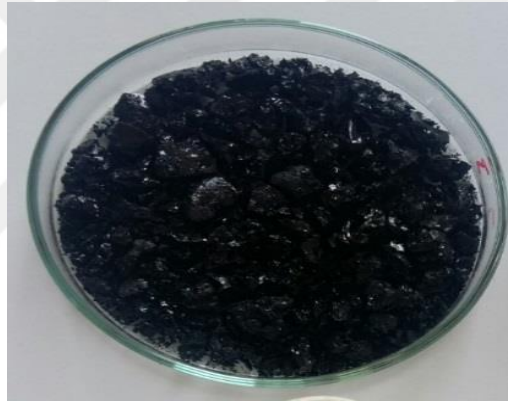
Çizelge 4.2. Kresollendirilmiş (macunsu) FK'ye uygulanan furfural ile reçineleştirilme sonuçları

DENEYLER		Reçine Verimi (%)
Deney Türü (Sabit Parametreler)	Değişen Parametreler	
Furfural/o-Kresol Mol Oranı Deneyleri (n:n) (400W, 90dk, %5)	0,6:1	80,01
	0,8:1	83,14
	1:1	84,6
Süre Deneyleri (400W, %5, Kr:Fur 1:1)	60dk	79,45
	90dk	84,6
	120dk	87,48
Katalizör (NaOH) Oranı Deneyleri (400W, 90dk, Kr:Fur 1:1)	%4	76,43
	%5	84,6
	%6	85,1



Şekil 4.4. Furfural ile reçineleştirme reaksiyonları verimleri

Kresollendirilmiş FK'ye uygulanan furfural ile reçineleştirme reaksiyonlarına ait verim grafiği Şekil 4.4'te verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere, furfural ile reçineleştirme işlemine etki eden en önemli parametreler reaksiyon süresi ve katalizör oranıdır.



Şekil 4.5. Fındık kabuğu-furfural esaslı formaldehitsiz bakalit reçinesinin görünümü

Çizelge 4.2'deki sonuçlara göre en verimli reçineleştirme reaksiyonunun 400W mikrodalga gücünde, 300 rpm karıştırma hızında, %6 NaOH katalizörlüğünde 120 dk reaksiyon süresi sonucunda gerçekleştiği saptanmıştır. Bu parametreler, en verimli sıvılaştırma sonuçlarının elde edildiği sabit %5 asit katalizörlüğünde, 3:1 o-kresol:FK oranında üretilen 400W60d kresollendirilmiş macunsu FK'nin reçineleştirilmesinde kullanılmıştır. Ayrıca furfural ile reçineleştirme reaksiyonları 400W30d kresollendirilmiş macunsu FK üzerinden gerçekleştirildiği için, bu kresollendirilmiş FK de bu parametrelerde reçineleştirilmiştir. Bu deneylere ait reçineleştirme verimleri Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Patel ve ark., (2009) tarafından sentezlenen o-kresol furfural reçinesinde, %2 K₂CO₃ katalizörlüğünde, o-kresol:furfural mol oranı 1:1 olacak şekilde 120 ve 150 °C farklı sıcaklıklarda 5 saat süresince gerçekleştirilen reaksiyonlarda reçine verimi sırasıyla %64 ve

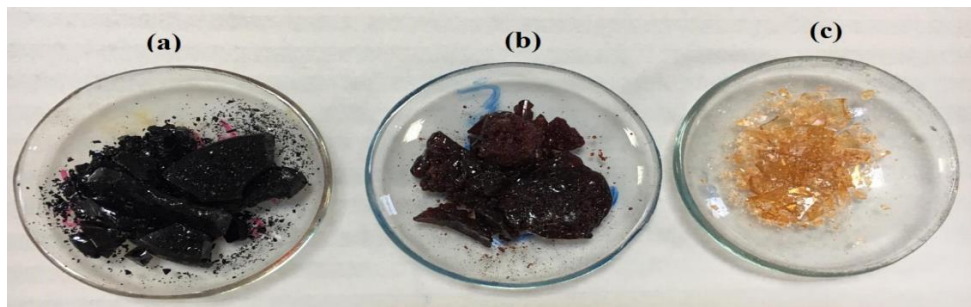
%78 olarak belirlendiği rapor edilmiştir. Aynı reaksiyon şartlarında, katalizör oranı %1-3 olacak şekilde gerçekleştirilen reaksiyonlarda reçine verimlerinin de sırasıyla %61-79 olduğu rapor edilmiştir. Sabit %2 NaOH katalizörlüğünde, 1:0,75-1:1-1:1,25 o-kresol:furfural oranlarında gerçekleştirilen deneylerde ise reaksiyon veriminin sırasıyla %71-73-76 olduğu rapor edilmiştir.

Çizelge 4.3. En verimli sıvılaştırmaların en verimli furfural parametrelerinde reçineleştirilmesi

Deney Adı	Reçineleştirme Reaksiyonu	Sıvılaştırma Reaksiyonu	Verim (%)
400W30d_%6_120	400W, 120dk, %6NaOH, 1:1	400W30dk, %5 H ₂ SO ₄ , Kr:FK=3:1	87,68
400W60d_%6_120	400W, 120dk, %6NaOH, 1:1	400W60dk, %5 H ₂ SO ₄ , Kr:FK=3:1	89,05

Sıvılaştırma ve furfural ile reçineleştirme sonuçları arasında bir bağlantı kurarak, üretilen reçinenin ağırlıkça ~%45'i yenilenebilir kaynaklardan elde edilmiştir. Başka bir deyişle, 1 kg FK-furfural esaslı formaldehitsiz bakalit reçinesinin yaklaşık 450 g'ını yenilenebilir kaynaklar oluşturmaktadır. Sıvılaştırma reaksiyonu sonucunda yapıya katılan FK, bu oranın ağırlıkça ~%16'lık kısmını oluştururken, reçineleştirme işlemi sonrası yapıya katılan furfural bu oranın ~%29'luk kısmını oluşturmaktadır.

En verimli parametrelerde üretilen FK-furfural esaslı reçineler, üretilen sentetik reçineler ve kresollendirilmiş FK'ler ile kıyaslanmıştır. Üretilen sentetik KR-FOR ver KR-FUR reçinesi ile piyasadan hazır olarak temin edilen sentetik FE-FOR reçinesi Şekil 4.6'da gösterilmiştir.



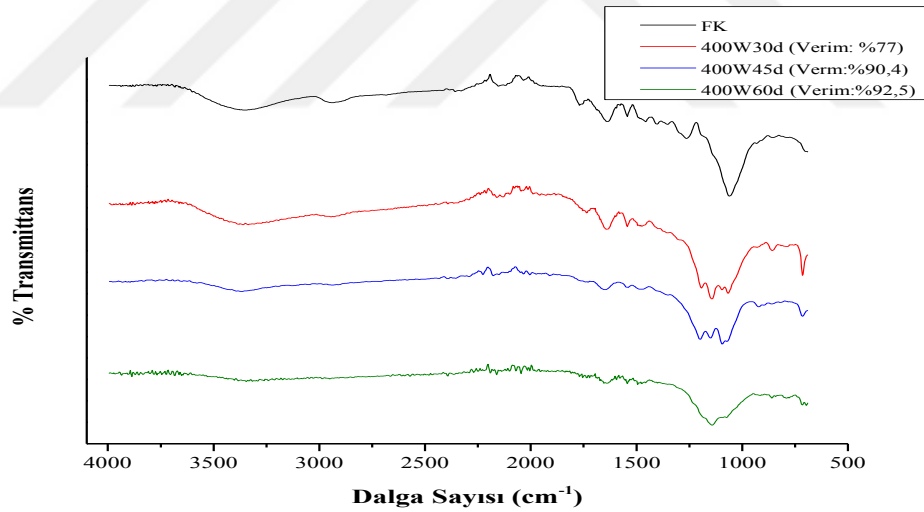
Şekil 4.6. Sentetik reçinelerin görüntüsü. (a) KR-FUR, (b) KR-FOR, (c) FE-FOR

4.3. Analiz Sonuçları

4.3.1. FTIR analizlerine ait bulgular

4.3.1.1. FK ve sıvılaştırmayan FK kalıntılarının FTIR bulguları

FK ve süre-güç deneylerinde asetonda çözünmeyen (sıvılaştırmadan kalan) FK atıklarının FTIR spektrumları Şekil 4.7’de verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde 3319-3348 cm^{-1} dalga sayısı aralığında görülen geniş bant, benzen halkası ihtiva eden gruplardaki –OH gerilme bandını, 2906-2916 cm^{-1} dalga sayıları arasındaki pik fenolik metoksi gruplarının ve yan gruplardaki alifatik C-H titreşimini göstermektedir. Sıvılaştırma verimi arttıkça bu piklerin derinliklerinin azaldığı tespit edilmiştir. FK’de 1728 cm^{-1} dalga sayısında görülen pik, hemiselüloz ve lignin yan gruplarından gelen konjuge olmamış keton gruplarını göstermektedir. Bu pik sıvılaştırma reaksiyonları sonrasında yalnızca 400W30d reaksiyonunda gözlemlenmiş, diğer reaksiyonlar sonucunda kaybolmuştur. Ligninin karakteristik piki 1591-1610 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gözlemlenmiştir. Sıvılaştırma verimi arttıkça bu pikin alanı küçülmüştür.



Şekil 4.7. FK ve sıvılaştırmayan FK'lere ait FTIR spektrumları

1481 ve 1421 cm^{-1} dalga sayısında gözlemlenen pikler selüloz ve lignindeki CH_2 yapısını göstermektedir. Sıvılaştırma verimi arttıkça bu piklerin alanı azalmıştır. 1225 cm^{-1} dalga sayısındaki titreşim ise aromatik yapıda olan şiringil halkasındaki C-O titreşimini göstermektedir. Bu pik FK’de gözlenirken sıvılaştırma reaksiyonlarıyla beraber kaybolmuştur. FK’de 1023 cm^{-1} dalga sayısında gözlemlenen, selülozdaki C-O, C=C ve C-C-O titreşimini gösteren geniş bant sıvılaştırma reaksiyonlarıyla beraber parçalanmış ve

birkaç farklı pik uzaması tespit edilmiştir. Buradan selülozun parçalanıp yapıya katıldığı sonucuna varılmaktadır. 400W30d sıvılaştırma reaksiyonunda 817 cm⁻¹ dalga sayısında -O-glikozit bağı görülmüştür. Bu pik FK'de ve diğer sıvılaştırma reaksiyonlarında gözlenmemiştir. Bu spektrumlar için referans FTIR bulguları Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Lopes ve ark., (2012) tarafından fındık kabuklarının kimyasal karakterizasyonlarını yapmak için gerçekleştirilen FTIR analizinde 1510 ve 1630 cm⁻¹ dalga sayısında fenolik lignin yapısı, 1750 cm⁻¹ dalga sayısında konjuge olmamış C=O yapıları tespit edilmiştir.

Müller ve ark., (2009) tarafından köknar ve avrupa kayını odunlarına uygulanan FTIR analizi sonucunda lignoselülozik yapıda 3338 cm⁻¹ dalga sayısında -OH titreşimleri, 2938 cm⁻¹ dalga sayısında CH- metil ve metilen titreşimleri, 1738 cm⁻¹ dalga sayısında konjuge olmamış C=O yapısı gözlemlendiği rapor edilmiştir.

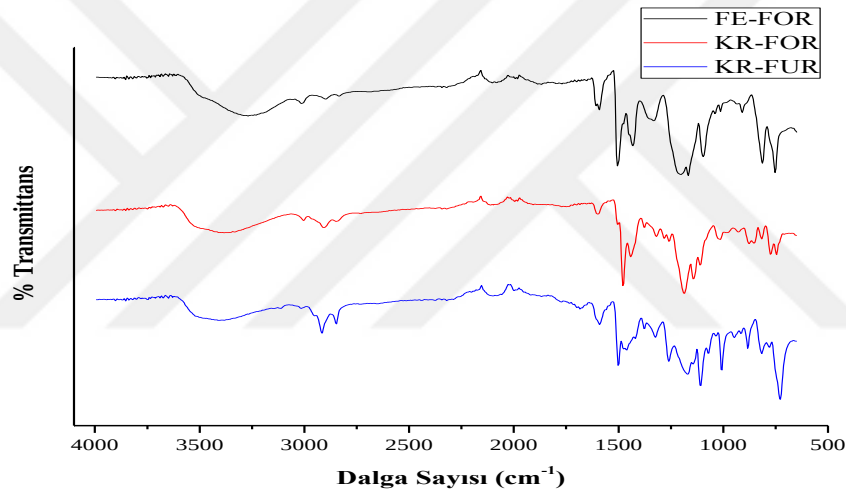
Çizelge 4.4. Fındık kabuğu ve sıvılaşmayan kalıntılar için referans FTIR bulguları (Popescu ve ark., 2007)

Bağ Türü	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Bileşik Türü
-OH	3319-3348	Lignin
CH	2917-2896	Aromatik Metoksil Grupları ve Yan Gruplarındaki C-H Titreşimi
C=O	1728-1715	Ankonjuge Keton
C = C	1591-1610	Fenolik C=C
C-H	1481-1421	C-H Selüloz
C-O	1225	Şiringil Halkası C-O Titreşimi
C-O	1023	Selülozdaki C-O, C=C ve C-C-O Titreşimi
-O-	817	Glikozit Bağı

Pan ve ark., (2009) tarafından atmosferik ve kapalı sistem olmak üzere yapılan iki farklı sıvılaştırılmış odun-fenol formaldehit reçinesindeki sıvılaşmayan odun kalıntılarının FTIR karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu analiz sonuçlarına göre, odunun FTIR eğrisine oranla en belirgin pik değişiminin 1735 cm⁻¹ dalga sayısında gözlemlendiğini bildirilmiştir. Bunun yanı sıra fenolik -OH grubunu gösteren pik derinliğinde oduna oranla önemli oranda azalma gözlemlendiği bildirilmiştir.

4.3.1.2. Sentetik reçinelerin FTIR bulguları

Sentetik reçinelere ait FT-IR spektrumları Şekil 4.8’de, referans FTIR bulguları ise Çizelge 4.5’te verilmiştir. 3371-3360 cm^{-1} dalga sayısındaki geniş bant fenolik halkadaki -OH gerilme bandını, 2906-2916 cm^{-1} dalga sayılarında gözlemlenen pik fenolik halkaya bağlı alifatik grupların C-H titreşimini göstermektedir. 1683 cm^{-1} dalga sayısında C=O grubunu gösteren pik KR-FUR reçinesi dışında görülmemiştir. Bu durumun polimer zincirine tek bağ yapmış ya da reaksiyon ortamına hapsolmuş furfuraldan gelen -CHO grubundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu yargıyı ileriki bölümlerde verilen NMR analizleri de desteklemektedir. Novalak reçinesi formunda sentezlenmesine rağmen, polimer zincirinde bağ yapmamış aldehit grubunun varlığına literatürde de rastlanmıştır (Zhang ve ark., 2016).



Şekil 4.8. Sentetik reçinelere ait FTIR spektrumları

1590 ve 1500 cm^{-1} dalga sayılarında görülen pik fenolik halkanın C=C titreşimlerinden meydana gelmiştir. 1430-1450 cm^{-1} dalga sayısı aralığında görülen pik kondenzasyon reaksiyonu sonucu iki fenolik halkayı birbirine bağlayan -CH₂- metilen köprüsünü göstermektedir. Bu pik sentetik FE-FOR ve KR-FOR reçinelerinde ayrı, sentetik KR-FUR reçinesinde 1460 cm^{-1} dalga sayısında görülen alifatik C-H titreşim bandı piki ile çakışarak görülmüştür. 1258 cm^{-1} dalga sayısındaki titreşim ise fenolik halkanın metanol, hidroksil ya da eter köprüsünü göstermektedir. 752-728 cm^{-1} dalga sayısında görülen pik ise o-pozisyonu C-H fenolik bağı göstermektedir.

Çizelge 4.5. Sentetik reçinelere ait referans FTIR bulguları (Poljansek ve Krajnc, 2005)

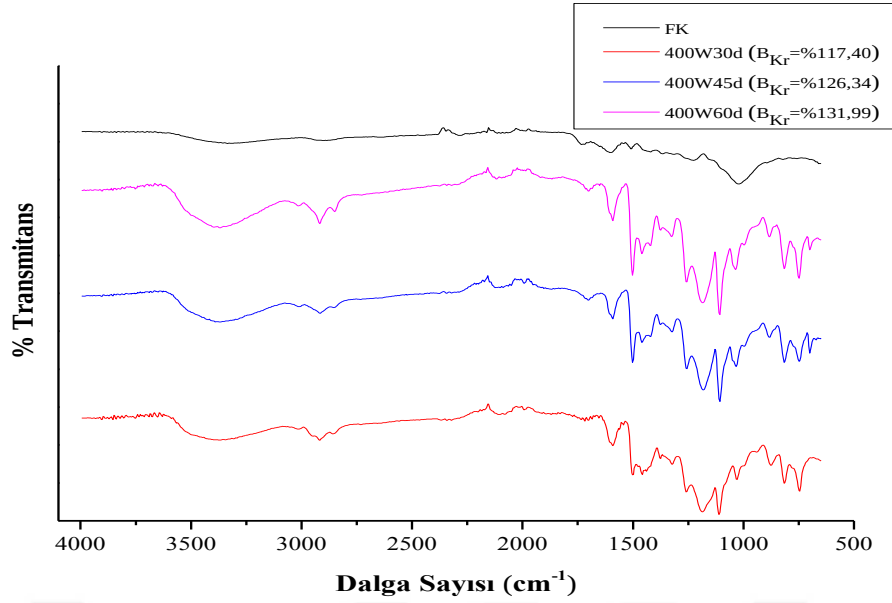
Bağ Türü	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Bileşik Türü
OH	3385	Fenolik OH
C-H	2958	C-H, Alkan
C=C	1610, 1513	C=C, Aromatik
C-H	1478	Alifatik C-H
-CH ₂ -	1430-1450	Metilen Köprüsü
C-O	1235	Aromatik Halkanın metanol, hidroksil ya da eter köprüsü
C-O	1154	C-O Gerilmesi
C-O	1019-1058	-CH ₂ OH veya C-O-C grubunun C-O germe titreşimleri
C-H	815	Aromatik Halkanın 1,2 veya 4, Bağlarında Görülen Deformasyonu
C-H	756	o-Pozisyonu C-H Aromatik Bağ

Kumar ve ark., (2009) tarafından oksalik asit katalizörlüğünde gerçekleştirilen novalak reçinesi sentezinin FTIR analizi sonucunda, 3000-3620 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında fenolik hidroksil gruplarının, 1500 cm⁻¹ dalga sayısı civarında o- ve p- substitüe aromatik C=C yapılarının, 1200 cm⁻¹ dalga sayısında fenol-O gruplarının tespit edildiği bildirilmiştir.

4.3.1.3. Sıvılaştırılmış ürünlerin FTIR bulguları

FK ve süre-güç sıvılaştırma deneylerinin ürünü olan kresollendirilmiş FK'lerin FTIR spektrumları Şekil 4.9'da verilmiştir. Eğriler incelendiğinde 3366-3371 cm⁻¹ dalga sayısındaki geniş bant fenolik yapıların -OH gerilmesini, 2906-2916 cm⁻¹ dalga sayıları arasındaki gözlemlenen pik, fenolik halkaya bağlı alifatik grupların C-H titreşimini göstermektedir. Reaksiyon verimi, dolayısıyla bağlı o-kresol miktarı arttıkça bu piklerin alanlarının büyüdüğü belirlenmiştir. 1701-1718 cm⁻¹ dalga sayısında ksilan (Pan ve ark., 2009) ya da ligninden gelen (Perez ve ark., 2007; Tejado ve ark., 2007) C=O karbonil grubunu gösteren pik tespit edilmiştir. Sıvılaştırma veriminin artmasıyla bu pik daha belirgin hale gelmiştir. 1591 ve 1501 cm⁻¹ dalga sayılarında görülen fenolik halkadaki C=C pik titreşiminden meydana gelen piki temsil etmektedir. Bu pikin derinliğinin de reaksiyon verimi, yani bağlı o-kresol ve sıvılaştırılan lignin miktarı arttıkça arttığı tespit edilmiştir.

1460 cm⁻¹ dalga sayısında gözlenen pik metillenmiş lignin molekülünü göstermektedir (Perez ve ark., 2007). Bu pik 1430-1450 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında gözlemlenen -CH₂-metilen köprüsü ile çakışmıştır.



Şekil 4.9. FK ve Kresollendirilmiş FK'lere ait FTIR spektrumları

1258 cm^{-1} dalga sayısındaki pik ise fenolik halkanın metanol, hidroksil ya da eter köprüsünü göstermektedir. 752-728 cm^{-1} dalga sayısında görülen pik, o-pozisyonu C-H fenolik bağı göstermektedir. 696 cm^{-1} dalga sayısında görülen komşu 5H titreşim bandını gösteren pik 400W45d ve 400W60d kresollendirilmiş FK'de tespit edilmiştir.

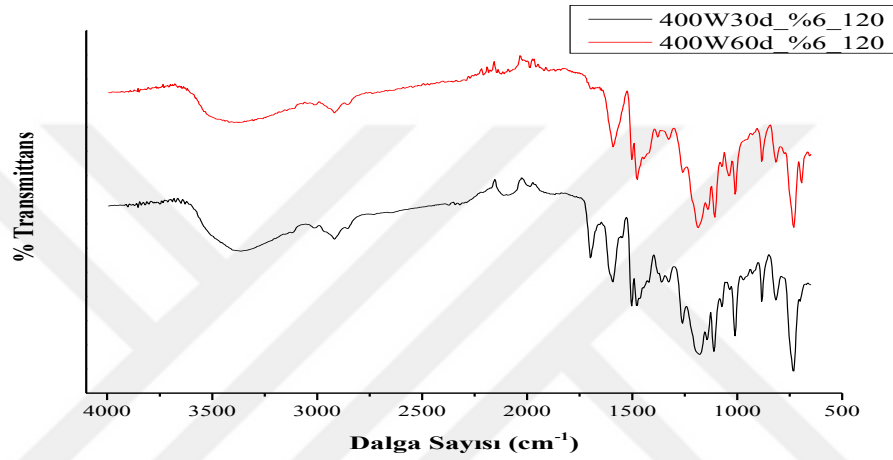
FK ile kıyaslandığında kresollendirilmiş FK'lerin polimerizasyon ile yeni bir yapı oluştuğu görülmektedir. Sıvılaştırma reaksiyonu sonucunda Şekil 4.9'daki sentetik reçinelre benzer piklerin oluştuğu görülmektedir. Bu kresollendirilmiş FK'ler için referans FTIR bulguları Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Pirinç kabuğunun ekstraksiyonu ile elde edilen ligninin, fenol ile sülfürik asit katalizörlüğündeki reaksiyonuyla elde edilen lignin-fenol dimerinin FTIR analizi sonucunda ekstrakte edilmiş ligninle kıyaslandığında lignin-fenol yapısında 691 ve 753 cm^{-1} dalga sayısında iki yeni pikin oluştuğu bildirilmiştir. Bu yapıların ligninin fenollendirilmesi sonucu oluşan mono-substitüe benzen yapıları olduğu Ma ve ark., (2011) tarafından bildirilmiştir.

4.3.1.4. FK-furfural esashı reçinelerin FTIR bulguları

FK-furfural esashı formaldehitsiz bakalit reçinelerinin FTIR spektrumları Şekil 4.10'da verilmiştir. Eğriler incelendiğinde 3419-3450 cm^{-1} dalga sayılarında görülen geniş bant fenol halkasındaki -OH gerilme bandını göstermektedir. 2918 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki pik, fenolik yapıya bağlı C-H alalifatik grupları göstermektedir. 1698 cm^{-1} dalga sayısı civarında

görülen pik C=O karbonil grubunu göstermektedir. Bu pik 400W30d_%6_120 reçinesinde ayrı ve belirgin bir spektrum olarak gözlenirken, 400W60d_%6_120 reçinesinde 1590 cm⁻¹ dalga sayısında görülen büyük alanlı C=C piki ile çakışmıştır. Bu pikin bu reçinede büyük olmasının sebebinin, 400W30d kresollendirilmiş FK'nin sıvılaştırma veriminin düşük olmasına karşın furfural ile reçineleştirme işlemi sonucu bağlanan furfural yüzdesinin yüksek olmasından, bu yüzden reçinede serbest halde kalmış ya da tekli bağ yapmış furfural miktarının fazla olmasından ileri geldiği düşünülmektedir. Bu yargıyı ileriki bölümlerde verilen NMR analizleri de desteklemektedir.



Şekil 4.10. FK-furfural esaslı formaldehitsiz bakalit reçinelere ait FTIR spektrumları

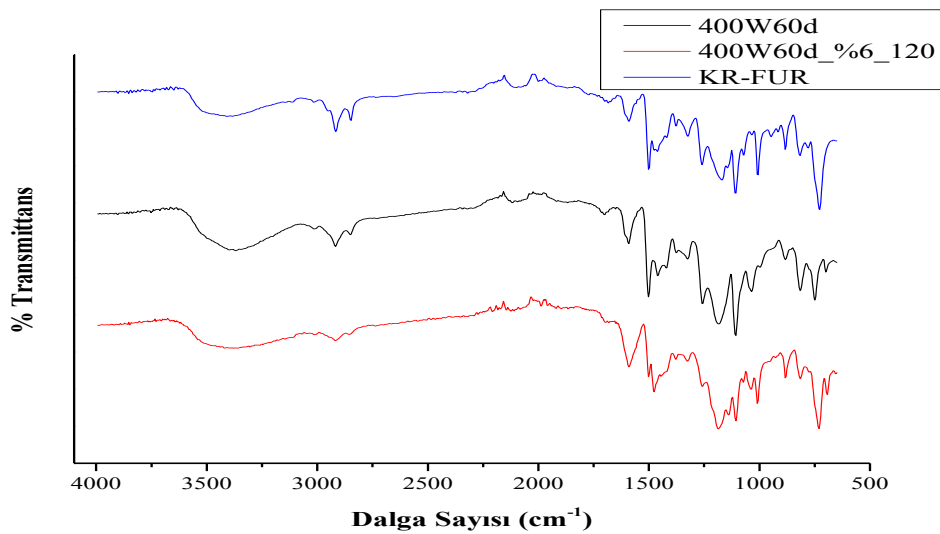
Fenolik halka ve furan halkasından gelen C=C titreşimi piki 400W30d_%6_120 reçinesinde 1590 cm⁻¹ dalga sayısında gözlemlenmiştir. 400W60d_%6_120 reçinesinde ise hem sıvılaştırma veriminin yüksek olması, hem de bağlı kresol ve furfural miktarının yüksek olması nedeniyle daha büyük bir pik oluşturmuştur. 1476 cm⁻¹ dalga sayısında gözlemlenen pik metillenmiş lignin molekülünü göstermektedir. Bu pik 1430 cm⁻¹ dalga sayısında görülen -CH₂- metilen ve -CH- metin köprüsü (Patel ve ark., 2009) ile çakışmıştır.

1258 cm⁻¹ dalga sayısındaki pik, fenolik halkanın metanol, hidroksil ya da eter köprüsünü göstermektedir. 1030 cm⁻¹ dalga sayısı civarında gözlemlenen pik ise furfuralin fenolik yapılarla kondenzasyonu sonucu oluşan eter bağı göstermektedir (Lin ve ark., 2014). 730 cm⁻¹ dalga sayısında görülen pik, o-pozisyonu C-H fenolik bağı göstermektedir. 696 cm⁻¹ dalga sayısı civarında görülen komşu 5H titreşim bandını gösteren pik 400W60d_120 reçinesinde gözlemlenirken, 400W30d_%6_120 reçinesinde görülmemiştir. Bu kresollendirilmiş FK'ler için referans FTIR bulguları Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Perez ve ark., (2007) tarafından amonyum lignosülfat ve fenol kullanılarak hazırlanan lignin-novalak reçinesi ve metillenmiş lignin-novalak dimerinin karakterizasyonu için yapılan FTIR analizinde, 1701-1692 cm^{-1} dalga sayısında C=O yapısı, 1600 cm^{-1} dalga sayısında lignine ait olduğu düşünülen en belirgin C=C yapısı, 1470-1460 cm^{-1} dalga sayısında metillenmiş lignin yapısı, 1430 cm^{-1} dalga sayısında $-\text{CH}_2-$ metilen köprüsü, 754 cm^{-1} dalga sayısında aromatik halkanın 1, 2, 6, substitüsyonu gözlemlendiği rapor edilmiştir

Zhang ve ark., (2016) tarafından dehidrolize lignin, fenol ve glikoz kullanılarak $\text{CrCl}_2/\text{CrCl}_3$ ve tetraetilamonyum klorür (TEAC) katalizörleri ile 120 °C'de 6 saat reaksiyonu sonucu biyofenol-hidroksimetil furfural reçinesi sentezlenenmiştir. Elde edilen reçinenin FTIR analizi sonucunda 1663 cm^{-1} dalga sayısında $-\text{CHO}$ aldehit grubundan gelen C=O karbonil yapısı, 1592 cm^{-1} dalga sayısında fenolik C=C yapısı, 1355 cm^{-1} dalga sayısında O-H titreşimleri gözlemlendiği bildirilmiştir.

Furfural ile reçineleştirme işlemi sonrası reçinenin kimyasal yapısındaki değişimleri incelemek için, 400W60d kresollendirilmiş FK ve 400W60d_%6_120 ve sentetik KR-FUR reçinelerine ait FTIR spektrumları Şekil 4.11'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde temel olarak benzer spektrumlar görülmektedir. Buradan kimyasal olarak polimerizasyonun gerçekleştiği ve sentetik reçineye benzer bir yapı elde edildiği sonucuna varılmaktadır. 3369 cm^{-1} dalga sayısında görülen fenolik OH grubunu gösteren bant, furfural ile reçineleştirme işlemi sonrası 3260 cm^{-1} dalga sayısında görülmüştür. 2917 cm^{-1} dalga sayısındaki pik fenolik halka yan zincirdeki alifatik grupları göstermektedir



Şekil 4.11. 40W60d kresollendirilmiş FK ve 400W60d_%6_120 reçinesi ve sentetik KR-FUR reçinesine ait FTIR spektrumları

1698 cm^{-1} dalga sayısında görülen C=O karbonil grubu piki, furfural ile reçineleştirme işlemi sonucu yapıya katılan kresol yüzdesinin büyümesiyle büyüyen ve 1590 cm^{-1} dalga sayısında gözlemlenen C=C piki ile çakışmıştır. 400W60d kresollendirilmiş FK'de 1591 cm^{-1} dalga sayısında görülen fenolik ve furan halkasından gelen C=C piki, furfural ile reçineleştirme işlemi sonrasında önemli oranda büyümüş ve 1590 cm^{-1} dalga sayısında görülmüştür. Bu durum, serbest o-kresolün furfural ile reaksiyona girip yapıya katıldığını gösterir. Ayrıca furfuraldaki C=C bağının da yapıya katılması bu pikin büyümesinde önemli etkisi olduğu düşünülmektedir. 1501 cm^{-1} dalga sayısında görülen pik de C=C titreşiminden kaynaklanmaktadır.

1476 cm^{-1} dalga sayısında gözlemlenen pik, metillenmiş lignin molekülünü göstermektedir. 1432 cm^{-1} dalga sayısındaki -CH₂- metilen köprüsünü gösteren pik, furfural ile reçineleştirme işlemi sonrasında büyümüştür. 1258 cm^{-1} dalga sayısındaki titreşim ise fenolik halkanın metanol, hidroksil ya da eter köprüsünü göstermektedir. Sentetik KR-FUR reçinesiyle kıyaslandığında, sıvılaştırma reaksiyonu sonrası yapıya katılan yapılarla beraber bu pikin alanı önemli derecede büyümüştür. 1030 cm^{-1} dalga sayısında gözlemlenen pik furan halkasındaki eter bağı göstermektedir. 749 cm^{-1} dalga sayısında görülen pik ise o-pozisyonu C-H aromatik bağı, furfural ile reçineleştirme işlemi sonrasında 730 cm^{-1} dalga sayısına kaymıştır. 693 cm^{-1} dalga sayısında görülen komşu 5H titreşim bandını gösteren pikin derinliği furfural furfural ile reçineleştirme işlemi sonrasında artmıştır. Bu sebepten dolayı bu reçineleştirme işleminde, tek bağ yapmış mono-benzen yapılarının arttığı belirlenmiştir. Bu spektrum sentetik KR-FUR reçinesinde görülmemiştir.

Cheng ve ark., (2011) tarafından veymut çamı odunu etanol-su ortamında 300 °C sıcaklıkta basınçlı ortamda sıvılaştırılmasıyla elde edilen düşük molekük ağırlıklı yüksek fenol substitüe biyoyağ farklı oranlarda eklenerek fenol formaldehit tipi rezol reçineler elde edilmiştir. Üretilen rezol reçinelerin FTIR analizi sonucu 1715-1668 cm^{-1} dalga sayısı arasında görülen C=O titreşimini gösteren pik eğrisi derinliğinin, reçineye eklenen biyoyağın yüzdesinin artmasıyla arttığı gözlemlenmiştir. Aynı zamanda fenolik yapıları gösteren 1605, 1500, 1450, 1248, 835, 758, and 694 cm^{-1} pik alanlarının, eklenen biyoyağın yüzdesinin artmasına paralel olarak arttığı tarafından rapor edilmiştir.

Çizelge 4.6. Kresollendirilmiş FK ve FK-furfural esaslı reçineler için referans FTIR spektrumları (Poljansek ve Krajnc, 2005; Perez ve ark., 2007; Pan ve ark. 2009; Lin ve ark., 2014)

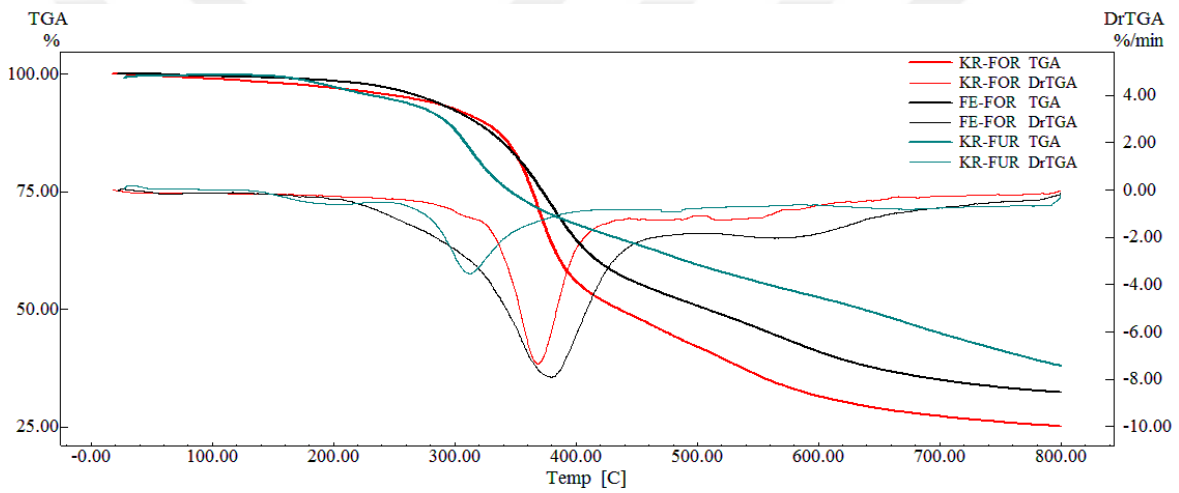
Bağ Türü	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Bileşik Türü
OH	3000-3620	Fenolik OH
C-H	2918	C-H, Alkan
C=O	1701	C=O, Aromatik Halka
C=C	1590	C=C Aromatik Halka
C=C	1500	o-,p- Substitüe C=C Aromatik Halka
C-CH ₃	1476	Metillenmiş Lignin Molekülü
-CH ₂ -	1430	Metilen Köprüsü
C-O	1258	Aromatik Halkanın metanol, hidroksil ya da eter köprüsü
C-O	1186	C-O Gerilmesi
C-O-C	1048	Furan Halkasının Eter Bağı
-OH	1010	Alifatik -OH
C-H	815	Aromatik Halkanın 1,2 veya 4, Bağlarında Görülen Deformasyon
CH	730	o-Pozisyonu C-H Aromatik bağ
5H	696	Komşu 5H

Pan ve ark., (2009) tarafından *Triadica sebifera* syn. *Sapium sebiferum* odunu atmosferik ortamda yoğunlaşma sistemde ve Parr kapalı sistem reaktörü kullanarak fenol:odun oranı 1:1, 2:1, 3:1 olacak şekilde fenole oranla %5 oksalik asit katalizörlüğünde 150-180 °C ve 90 dakika boyunca olacak şekilde iki farklı sıvılaştırma işlemine tabi tutulup, ikinci aşamada yine oksalik asit katalizörlüğünde formaldehit ile reaksiyona sokularak novalak tipi reçine elde edilmiştir. Üretilen reçinelerin FTIR analizleri sentetik novalak reçinesiyle kıyaslandığında, genel olarak en belirgin pik değişiminin 1735, 1697, 1654 cm⁻¹ dalga sayısında görülen ester karbonil, aril keton veya aldehitten geldiği düşünülen C=O yapısında gözlemlendiği bildirilmiştir. Bu değerlerde novalak reçinesinde pik gözlenmezken, novalak tipi sıvılaştırılmış reçinelerinde bu pikler oluştuğu gözlemlenmiştir. Ayrıca 1475 ve 885 cm⁻¹ dalga sayısında gözlenen tetra (1-,2-,4- ve 6-) substitüe fenolik halkayı gösteren pikin sentetik novalak reçinesinde gözlemlenmediği bildirilmiştir.

4.3.2. TGA analizlerine ait bulgular

4.3.2.1. Sentetik reçinelerin TGA bulguları

Sentetik reçinelerin TGA ve DrTGA eğrileri Şekil 4.12’de, TGA ve DrTGA bulguları ise Çizelge 4.7’de verilmiştir. Bu sonuçlara göre sentetik FE-FOR reçinesinde bozunmanın başladığı sıcaklık değeri KR-FOR ve KR-FUR reçinelerine göre daha yüksek derecede iken, türevsel bozunmanın başladığı sıcaklık değerinin kresol reçinelerinde daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. FE-FOR reçinesinin bozunmaya başladığı sıcaklık 272,35 °C, KR-FOR reçinesinin 260,51 °C, KR-FUR reçinesinin 238,53 °C olarak kaydedilmiştir. Ayrıca KR-FOR ve KR-FUR reaksiyonları kıyaslandığında, KR-FOR reçinesinin ısıya karşı direncinin KR-FUR reçinesine göre daha kararlı olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.12. Sentetik reçinelere ait TGA ve DrTGA eğrileri

DrTGA sonuçları incelendiğinde, özellikle maksimum bozunma sıcaklığında da benzer durum görülmektedir. Maksimum bozunma sıcaklığı FE-FOR reçinesinde 377,60 °C, KR-FOR reçinesinde 368,81 °C, KR-FUR reçinesinde ise 310,17 °C olarak kaydedilmiştir. Ticari novalak reçinesinin stabil proseste üretilmesi, ısı kararlılığının daha iyi olması beklenen bir durumdur. Ancak kresolik reçineler kıyaslandığında, formaldehit reçinesinin furfural reçinesine göre termal özelliklerinin iyi olması, formaldehitin daha reaktif olduğu ve kresollerin tümüyle bağ yaparak, polimer zincirinde serbest ya da tek bağ yapmış hidroksimetil grubunun bulunmamasından ileri geldiği düşünülmektedir.

KR-FOR ve FE-FOR reçinelerinin DrTGA sonuçları baz alınarak, o-kresol’ün fenole oranla maksimum bozunma hızı ve maksimum bozunma sıcaklığı aralığının düşmesine neden olduğu görülmektedir. Aynı şekilde KR-FUR ve KR-FOR reçineleri kıyaslandığında

furfural ile reçineleştirme reaksiyonunu sonucunda maksimum bozunma sıcaklığının düşmüştür, ancak maksimum bozunma sıcaklığındaki bozunma hızı değeri oldukça düşmüştür. Bu da reçinenin kalıntı yüzdesinin artmasına sebep olmuştur. Kalıntı yüzdesi, furfural ile reçineleştirme işlemi sonrasında önemli oranda artmıştır.

Çizelge 4.7. Sentetik reçinelerin TGA ve DrTGA bulguları

Ürün Kodu	TGA				DrTGA		
	BBS (°C)	YS (°C)	AK (%)	KMM (%)	WLmax ¹ (%)	Tmax (°C)	WLmax ² (%/dk)
FE-FOR	272,35	506,2	68,08	31,92	45,21	377,60	7,90
KR-FOR	260,51	438,08	75,17	24,83	46,77	368,81	7,03
KR-FUR	238,53	631,46	62,14	37,86	23,12	310,17	3,59

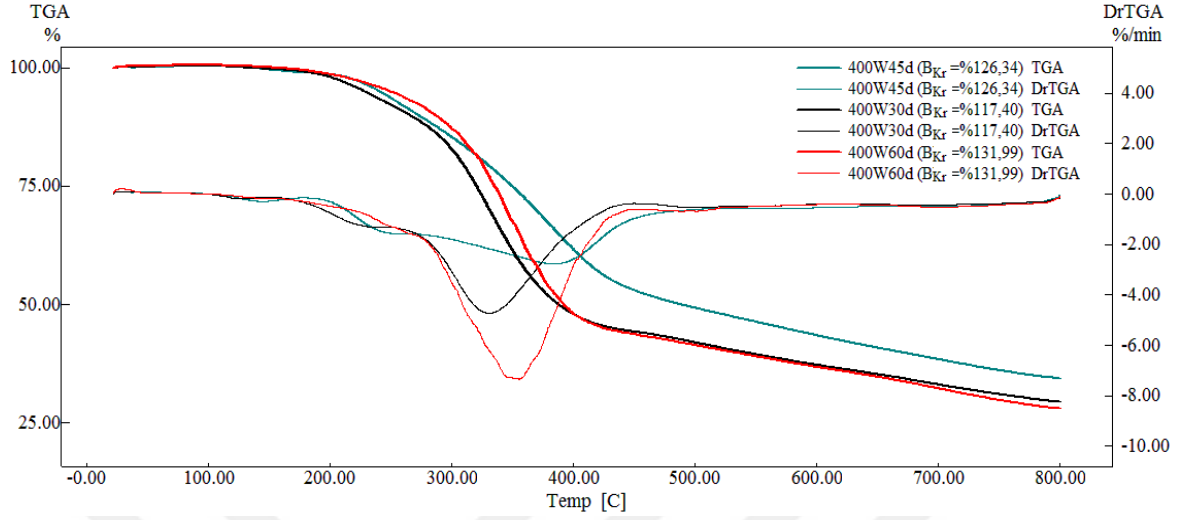
BBS, Bozunmanın başlama sıcaklığı, YS: Yarılanma sıcaklığı, AK: Ağırlık kaybı, Tmax: Maksimum bozunma sıcaklığı, WLmax: Maksimum bozunma oranı [¹ TGA ve DrTGA eğrisinden, ² DrTGA eğrisinden], KMM: Kalan madde miktarı

4.3.2.2. Sıvılaştırılmış ürünlerin TGA bulguları

Süre-güç sıvılaştırma deneylerinden elde edilen kresollendirilmiş FK'nin TGA ve DrTGA eğrileri Şekil 4.13'te, TGA ve DrTGA bulguları ise Çizelge 4.8'de verilmiştir. TGA sonuçlarına göre reaksiyon veriminin, dolayısıyla bağlı o-kresol yüzdesinin artmasının kresollendirilmiş FK'nin ısıya karşı direnci üzerinde olumlu etkisi olmuştur. 400W30d kresollendirilmiş FK'nin bozunmanın başlama sıcaklığının 227,32 °C ve yarılanma sıcaklığının 385,06 °C olduğu tespit edilmiştir. 400W45d kresollendirilmiş FK için bu değerlerin sırasıyla 241,33 °C ve 389,41 °C, 400W60d kresollendirilmiş FK için ise 248,61 °C ve 391,90 °C olduğu belirlenmiştir.

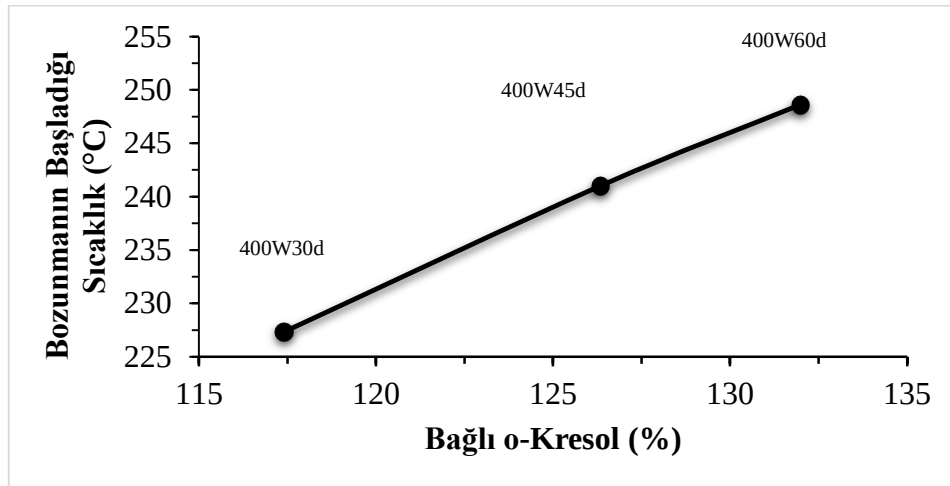
Süre-güç sıvılaştırma deneylerinden elde edilen kresollendirilmiş FK'nin DrTGA sonuçları incelenirse, reaksiyon süresinin artması, dolayısıyla bağlı o-kresol yüzdesini artırması türevsel olarak bozunmanın başlama sıcaklığının genel olarak artmasına sebep olmuştur. DrTGA eğrisinden 400W30d ve 400W45d kresollendirilmiş FK'ler iki aşamalı bozunma sergilemiştir. Ancak maksimum bozunma sıcaklığında aynı paralel artış durumu görülmemiştir. Bağlı o-kresol yüzdesinin artması maksimum bozunma sıcaklığındaki bozunma hızının artmasına sebep olmuştur. Maksimum bozunma sıcaklığındaki bozunma

hızı 400W30d resollendirilmiş FK’de 2,80 %/dk, 400W45d kresollendirilmiş FK’de 4,77 %/dk, 400W60d kresollendirilmiş FK’de 7,36 %/dk olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.13. Kresollendirilmiş FK'lere ait TGA ve DrTGA eğrileri

Reaksiyon süresinin artmasının 400W60d kresollendirilmiş FK'nin ısı değerlerini, özellikle bozunmanın başlama sıcaklığı değerlerini önemli oranda artırdığı belirlenmiştir. Bu durum ürünün ısı direncinin daha kararlı hale geldiğini göstermektedir. Ancak kalıntı miktarları birbirine yakın değerlerde seyretse de anlamlı bir şekilde artma veya azalma gözlenmemiştir. Bu kresollendirilmiş FK'ler için bozunmanın başlama sıcaklığı-bağlı o-kresol ilişkisi Şekil 4.14'te grafikte gösterilmiştir.



Şekil 4.14. Bağlı o-kresol yüzdesi-bozunmanın başlama sıcaklığı ilişkisi

Çizelge 4.8. Kresollendirilmiş FK'lerin TGA ve DrTGA bulguları

Ürün Kodu	TGA				DrTGA		
	BBS (°C)	YS (°C)	AK (%)	KMM (%)	WLmax ¹ (%)	Tmax (°C)	WLmax ² (%/dk)
400W30d	227,32	385,06	70,83	29,17	53,96	329,13	2,80
400W45d	241,33	389,41	65,70	34,30	50,48	386,67	4,77
400W60d	248,61	391,90	72,24	27,76	55,61	352,06	7,36

BBS, Bozunmanın başlama sıcaklığı, YS: Yarılanma sıcaklığı, AK: Ağırlık kaybı, Tmax: Maksimum bozunma sıcaklığı, WLmax: Maksimum bozunma oranı [¹ TGA ve DrTGA eğrisinden, ² DrTGA eğrisinden], KMM: Kalan madde miktarı

Sentetik reçinelerin bazı ısı değerlerinin kresollendirilmiş FK'ye göre daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun en önemli nedeninin, sıvılaştırma sonucu polimerik yapıya katılan farklı moleküller olduğu düşünülmektedir. Polimerizasyon sırasında molekül ağırlığının kontrol edilmesi bu durumu düzeltebileceği düşünülmektedir. Ligninden gelen fenolik halkanın beraberindeki dallanmış gruplar, parçalanıp yapıya katılan selüloz-hemiselüloz molekülleri reçinenin yapısına katılmıştır. Bu moleküllerin sentetik reçinelere göre daha karmaşık bir polimerizasyona ve farklı dallanmalara neden olmaktadır. Reaksiyon süresi uzatıldığında, selüloz ve hemiselüloz asit katalizör katalizör varlığında o-kresol ile yeniden düzenlenme, dehidrasyon, intramoleküler siklizasyon ve karbonhidrat kısımlarının ayrılması gibi işlemler sonucunda düşük molekül ağırlıklı fenolik bileşikler oluşmaktadır (Lin ve ark., 2004; Zhang ve ark., 2006). Böylece düşük molekül ağırlıklı ve fazla dallanma göstermeyen sıvılaştırılmış ürünler oluşturulabilir.

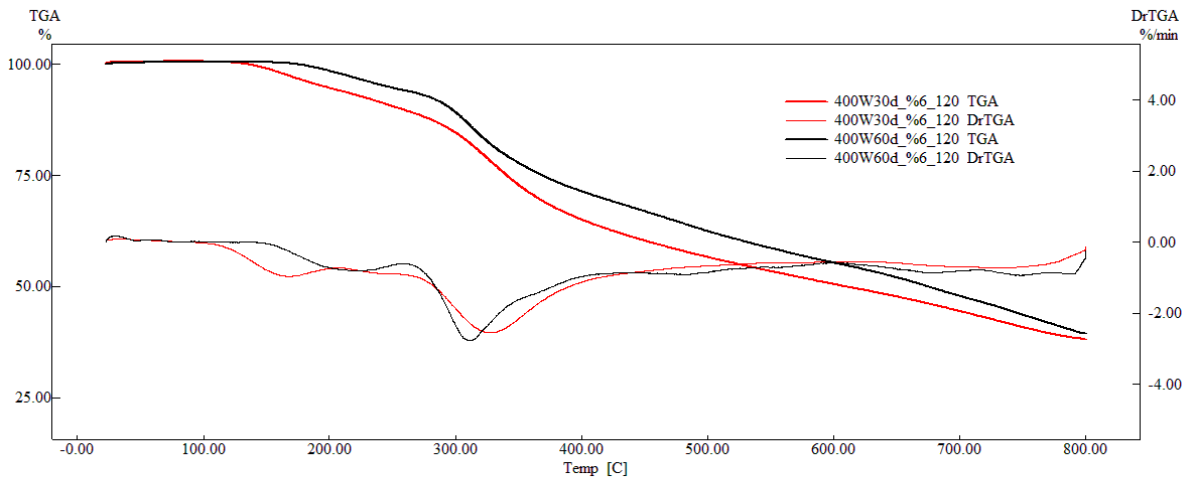
Ma ve ark., (2011) tarafından pirinç kabuğunun ekstraksiyonu ile elde edilen ligninin, fenol ile sülfürik asit katalizörlüğünde reaksiyona sokularak elde edilen lignin-fenol dimeri ve lignin-fenol-formaldehit reçinelerinin 50-350 °C sıcaklıkları arasında TGA analizi yapılarak ısı özellikleri incelenmiştir. Elde edilen bulgularda lignin-fenol dimerinin %5 bozunma sıcaklığı ~250 °C'de gerçekleşirken, lignin-fenol-formaldehit reçinesinin %5 bozunma sıcaklığı ~300 °C'de gerçekleştiği bildirilmiştir.

Alma ve ark., (2018) tarafından aktif karbon fiber prekürsörleri oluşturmak için buğday samanı tozunun fosforik asit ve sülfürik asit katalizörlüğünde 160 °C sıcaklıkta 2,5 saat atmosferik basınçta fenol ile sıvılaştırılmasıyla fenollendirilmiş buğday samanı elde

edilmiştir. Yapılan TGA analizinde yarılanma sıcaklığının, sülfürik asit katalizli fenollendirilmiş buğday samanında 168 °C, fosforik asit katalizli fenollendirilmiş buğday samanında 117 °C olduğu rapor edilmiştir. Isıl özellikleri daha kararlı olduğu için aktif karbon fiberleri üretiminde sülfürik asit katalizörlü fenollendirilmiş buğday samanı kullanılmasının daha uygun olduğu tarafından bildirilmiştir.

4.3.2.3. FK-furfural esaslı reçinelerin TGA bulguları

FK-furfural esaslı reçinelere ait TGA ve DrTGA eğrileri Şekil 4.15'te, TGA ve DrTGA bulguları ise Çizelge 4.9'da verilmiştir verilmiştir Bozunmanın başladığı sıcaklık değeri 400W30d_%6_120 reçinesinde 197,04 °C 400W60d_%6_120 reçinesinde ise 239,57 °C, olarak ölçülmüştür. Kalan madde miktarı ise sırasıyla %37,84 ve %38,82 olduğu belirlenmiştir. Sıvılaştırma reaksiyonlarıyla kıyaslandığında özellikle kalan madde miktarı yüzdesinin önemli ölçüde yükseldiği görülmüştür.



Şekil 4.15. FK-furfural esaslı reçinelere ait TGA ve DrTGA eğrileri

DrTGA eğrisinden, TGA eğrisinin tersi bir durum gözlemlenmiştir. Maksimum bozunma sıcaklığı 400W30d_%6_120 reçinesinde daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra 400W30d_%6_120 reçinesi daha düşük sıcaklıklarda maksimum bozunma derecesi göstermiştir. FTIR ve ileriki bölümlerde anlatılacak olan NMR analizlerine dayanarak, bu durumun sebebinin 400W30d kresollendirilmiş FK'de daha düzensiz polimerleşme görülmesi ve furfural ile reçineleştirme reaksiyonları sonrası tek bağ yapmış ya da reçine içine hapsolmuş serbest furfural yapılarının ısı etkisi sonucu daha kolay bozunma göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca maksimum bozunma anındaki bozunma yüzdesi bu reçinede daha düşüktür. 400W30d_%6_120 ve 400W60d_%6_120 reçinesi iki aşamalı bozunma gerçekleşmiştir. İki reçineden de

görüldüğü üzere furfural ile reçineleştirme işlemi sonucu, malzemelerin yarılanma sıcaklığı ve kalıntı yüzdesi önemli oranda artmıştır.

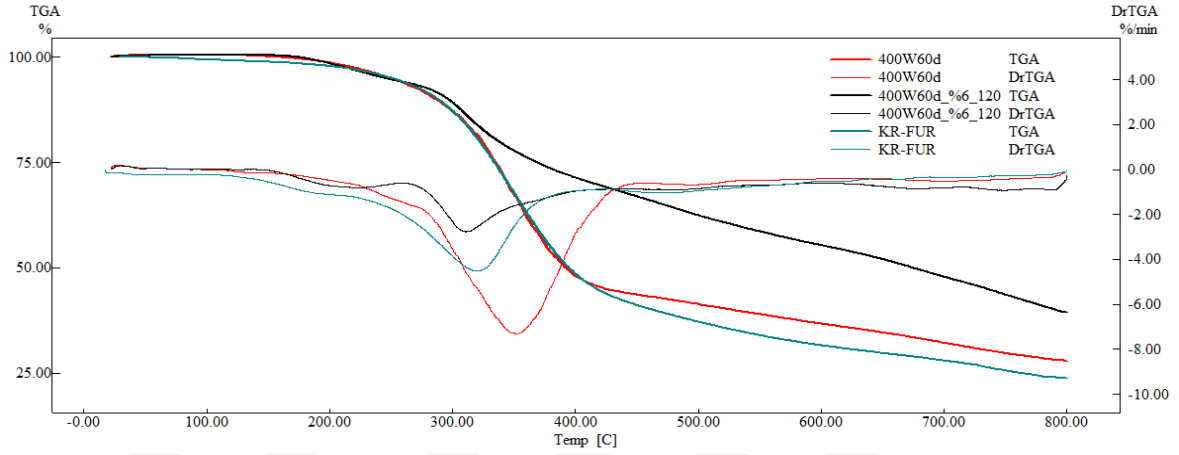
Çizelge 4.9. FK-furfural esaslı reçinelerin TGA ve DrTGA bulguları

Ürün Kodu	TGA				DrTGA		
	BBS (°C)	YS (°C)	AK (%)	KMM (%)	WLmax ¹ (%)	Tmax (°C)	WLmax ² (%/dk)
400W60d_ % 6_120	239,57	677,10	61,18	38,82	37,89	310,13	3,01
400W30d_ % 6_120	197,04	610,26	62,16	37,84	47,37	322,64	2,60

BBS, Bozunmanın başlama sıcaklığı, YS: Yarılanma sıcaklığı, AK: Ağırlık kaybı, Tmax: Maksimum bozunma sıcaklığı, WLmax: Maksimum bozunma oranı [¹ TGA ve DrTGA eğrisinden, ² DrTGA eğrisinden], KMM: Kalan madde miktarı

Lee ve ark., (2012) tarafından alkali lignin, dealkali lignin, lignin sülfonat gibi farklı lignin yapıları H₂SO₄ ve HCl katalizörlüğünde fenol ile reaksiyona sokulup, NaOH katalizörlüğünde formaldehit ile reçineleştirilmiştir. Reçineleştirme işlemi sonrası yapılan TGA analizi sonucunda, sentetik fenol formaldehit reçinelerinin lignin bazlı fenol formaldehit reçinelerine oranla daha iyi ısı direncine, ısınma boyunca daha az ağırlık kaybına uğradıkları bildirilmiştir. Sıcaklık değerleri 300 °C'den az, 300-450 °C arası, 450-600 °C arası ve 600 °C'den fazla olmak üzere 4 farklı durumda incelenmiştir. En şiddetli bozunma derecesinin 500-550 °C sıcaklıklarında gerçekleştiği bildirilmiştir. 300 °C'nin altındaki sıcaklık değerlerinde gerçekleşen kütle kaybının formaldehit, su, fenol ve metilol gruplarının parçalanmasıyla oluşan kresolün buharlaşması ve metilen köprülerinin yıkılmasından gerçekleştiği bildirilmiştir. 300-450 °C sıcaklık değerleri arasında gerçekleşen kütle kaybının fenolik -OH, metilen ve iki hidroksil fonksiyonel grubunun kondenzasyonundan oluşan su kaybından olabileceği rapor edilmiştir. 450 °C ila 600 °C arasındaki sıcaklıklarda, metilen ile karbon-hidrojen bağlarının çapraz bağlanmasının hidrojen eliminasyonuna neden olduğu bildirilmiştir. Sıcaklık 600 °C'yi aştığında gerçekleşen kütle kaybının temel olarak benzen halka yapısının dehidrojenasyonundan kaynaklandığı bildirilmiştir. Ayrıca HCl katalizörlüğünde üretilen lignin-fenol formaldehit reçinesinin H₂SO₄ katalizörlü lignin-fenol formaldehit reçinesine oranla daha iyi ısı direncine sahip olduğu ve daha yüksek yüzdede kalıntı oluştuğu bildirilmiştir.

Furfural ile reçineleştirme işleminin ürünlerin termal özelliklerine etkisini incelemek için, 400W60d kresollendirilmiş FK 400W60d_%6_120 reçinesi ve sentetik KR-FUR reçinesine ait TGA ve DrTGA eğrileri Şekil 4.16'da, TGA ve DrTGA bulguları ise Çizelge 4.10'da verilmiştir verilmiştir.



Şekil 4.16. 400W60d kresollendirilmiş FK ve 400W60d_%6_120 reçinesi ve sentetik KR-FUR reçinesine ait TGA ve DrTGA eğrileri

Şekilden de görüleceği üzere, furfural ilavesi reçinenin ısı özelliklerini ciddi oranda iyileştirmiştir. Maksimum bozunma hızı ve kalıntı yüzdesi furfural ile reçineleştirme işlemi sonrası ciddi oranda iyileşmiştir. Bozunmanın başlama sıcaklığı ve maksimum bozunma sıcaklığı furfural ile reçineleştirme işlemi sonrasında biraz düşüş göstermiş olsa da genel olarak furfural ile reçineleştirme işleminin ürünün ısı özelliklerine olumlu etkisi olduğu belirlenmiştir. Maksimum bozunma sıcaklığı aralığı, furfural ilavesi sonrası küçülmüştür.

Çizelge 4.10 400W60d kresollendirilmiş FK ve 40W60d_%6_120 reçinesinin TGA ve DrTGA bulguları

Ürün Kodu	TGA				DrTGA		
	BBS (°C)	YS (°C)	AK (%)	KMM (%)	WLmax ¹ (%)	Tmax (°C)	WLmax ² (%/dk)
400W60d	248,61	391,90	72,24	27,76	55,61	352,06	7,36
400W60d_% 6_120	239,57	677,10	61,18	38,82	37,89	310,13	3,01
KR-FUR	238,53	631,46	62,14	37,86	23,12	310,17	3,59

BBS, Bozunmanın başlama sıcaklığı, YS: Yarılanma sıcaklığı, AK: Ağırlık kaybı, Tmax: Maksimum bozunma sıcaklığı, WLmax: Maksimum bozunma oranı [¹ TGA ve DrTGA eğrisinden, ² DrTGA eğrisinden], KMM: Kalan madde miktarı

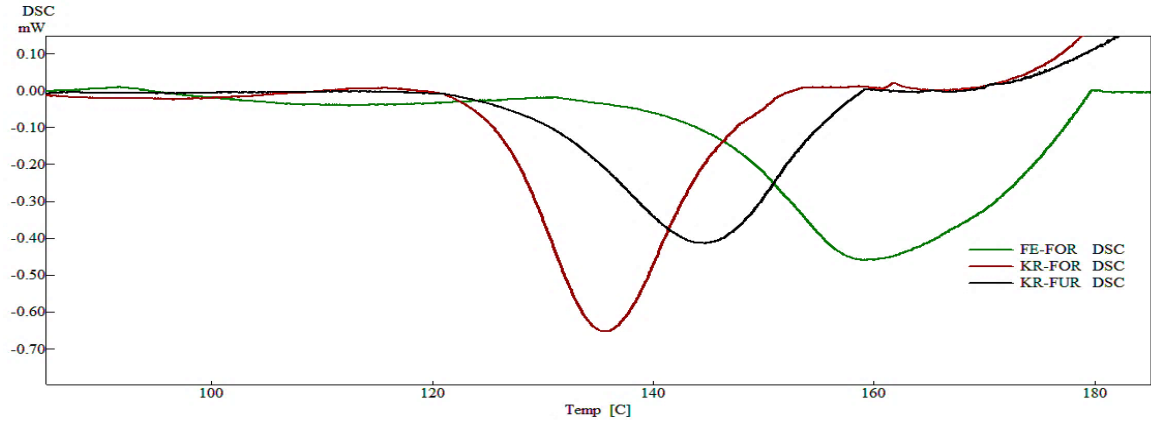
Patel ve ark., (2009) tarafından o-kresolün furfural ile potasyum karbonat (o-kresol ağırlığına oranla %2) katalizörlüğünde 135 °C sıcaklıkta 5 saat reaksiyonu sonrası elde edilen kresol-furfural reçinesinin TGA verilerine göre, reçinelerin ~200 °C sıcaklıkta bozunmaya başladığını, yarılanma sıcaklığının 500-530 °C arasında olduğu, bozunmanın tamamlandığı sıcaklığın 620-650 °C sıcaklık aralığında gerçekleştiği bildirilmiştir.

Cheng ve ark., (2011) tarafından veymut çamı odununun etanol-su ortamında 300 °C sıcaklıkta basınçlı ortamda sıvılaştırılmasıyla elde edilen düşük moleküler ağırlıklı yüksek fenol içerikli biyoyağ, fenol ve formaldehitte farklı oranlarda (ağırlıkça %25-50-75) reaksiyona sokularak rezol tipi reçineler üretilmiştir. Üretilen rezol reçinelerin 25-700 °C sıcaklık aralığında incelenen TGA analizi sonucu bu reçinelerin sentetik fenol formaldehit reçinesiyle benzer termal bozunmalar gösterdiği rapor edilmiştir. Reçinelerin erime sonrası, termal düzenleme ve halka açılması olmak üzere üç termal bozunma durumu gösterdiği belirtilmiştir. %25 ve %50 biyoyağ katkılı biyoyağ-fenol formaldehit reçinesinin 150-300 °C arası %5, 300-450°C arası %9 ve 450-600 °C arasında esas bozunma sıcaklık bölgesi gözlenmiş ve yaklaşık %24 bozunma gerçekleştirdiği bildirilmiştir. %75 biyoyağ katkılı fenol formaldehit reçinesinin ise 150-300 °C arasında %7, 300-600 °C arasında %37 ile esas bozunma bölgesi gözlemlendiği, 600-700 °C arasında ise %8 kütle kaybı gözlemlendiği ve kalıntı yüzdesinin sentetik fenol formaldehitten %75 biyoyağ katkılı fenol formaldehit reçinesine doğru gidildikçe azaldığı rapor edilmiştir.

4.3.3. DSC analizlerine ait bulgular

4.3.3.1. Sentetik reçinelerin DSC bulguları

Sentetik reçinelerin DSC eğrileri Şekil 4.17’de, DSC bulguları Çizelge 4.11’de verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere ticari fenol formaldehit reçinesinin erime başlangıç sıcaklığının (148,37 °C) laboratuvar ortamında üretilen sentetik reçinelere kıyasla daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Diğer reçinelerde bu değer, KR-FUR için 130,67 °C ve KR-FOR için 120,03 °C olarak ölçülmüştür. Bu iki reçinenin ticari novalak reçinesine göre daha düşük sıcaklıklarda pik vermesi, bunların bu reçinelerin daha reaktif olduğunu göstermektedir (Lee ve ark., 2012; Pan ve ark., 2007). Ayrıca kresolik reçinelerin erime süresi ticari fenol formaldehit reçinesine göre daha kısadır.



Şekil 4.17. Sentetik reçinelere ait DSC eğrileri

KR-FUR ve KR-FOR reçineleri kıyaslandığında furfural ile reçineleştirmenin, formaldehite göre erime başlangıç sıcaklığı ve maksimum pik sıcaklığının daha yüksek değerlerde seyretmesine sebep olduğu belirlenmiştir. Entalpi değerleri FE-FOR reçinesinde -8,24 j/g, KR-FOR reçinesinde -10,76 j/g ve KR-FUR reçinesinde -7,40 j/g olarak tespit edilmiştir.

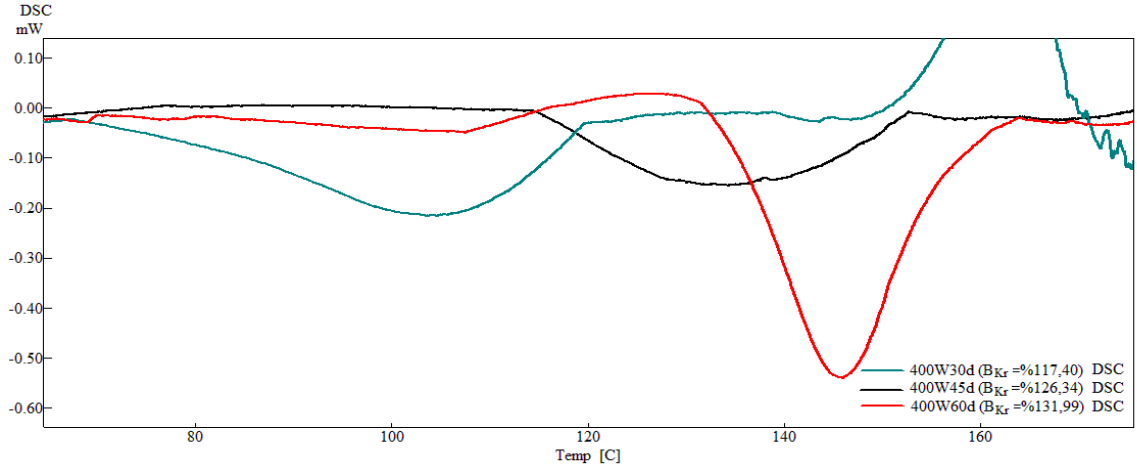
Çizelge 4.11. Sentetik reçinelerinin DSC bulguları

Ürün Kodu	Erime Başlangıç Sıcaklığı (°C)	Pik Sıcaklığı (°C)	Erime Süresi (dk)	Entalpi (j/g)
FE-FOR	148,37	159,17	3,23	-8,24
KR-FOR	120,03	135,62	2,30	-10,76
KR-FUR	130,67	144,67	2,24	-7,40

4.3.3.2. Sıvılaştırılmış ürünlerin DSC bulguları

Süre-güç sıvılaştırmalarından elde edilen kresollendirilmiş FK'lerin DSC eğrisi Şekil 4.18'de, DSC bulguları Çizelge 4.12'de verilmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere reaksiyon süresinin, dolayısıyla bağlı o-kresol ve sıvılaştıran FK miktarının artması erime başlangıç sıcaklığı ve maksimum pik sıcaklığının artmasına sebep olmuştur. Erime başlangıç sıcaklığı sırasıyla 400W30d kresollendirilmiş FK'de 82,88 °C, 400W45d kresollendirilmiş FK'de 117,84 °C ve 400W60d kresollendirilmiş FK'de 133,80 °C olarak belirlenmiştir. Paralel olarak maksimum pik sıcaklığı da sırasıyla 103,54 °C, 134,31 °C ve 145,96 °C'ye artış göstermiştir. Buna karşın entalpi değerlerinde anlamlı bir şekilde artma ya da azalma gözlenmemiştir. Entalpi değerlerinin 400W30d kresollendirilmiş FK'de -7,17 j/g, 400W45d

kresollendirilmiş FK’de -5,14 j/g ve 400W60d kresollendirilmiş FK’de ise -8,11 j/g olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.18. Kresollendirilmiş FK'lere ait DSC eğrileri

Sıvılaştırma veriminin artması, dolayısıyla bağlı o-kresol yüzdesinin artması erime için gereken enerjiyi arttırmıştır. 400W60d kresollendirilmiş FK’nin keskin bir pik oluşumunu göstermesi ve pik eğrisinin daha derin olması, bu reçinenin sentez süresi boyunca düşük kondenzasyon derecesine maruz kaldığını ve daha düşük reaktivite gösterdiği anlamına gelmektedir. Bu yüzden analiz süresince erime reaksiyonunun tamamlanması için yüksek ısı gerekmektedir. (Lee ve ark., 2012). Bağlı o-kresol miktarı yüksek olmasına rağmen sıvılaştıran FK oranı da fazla olduğundan, FK’de ayrılan yapıların o-kresoldeki reaktif bölgelere tutunması, bu kresollendirilmiş FK’nin reaktivitesinin düşmesine ve entalpisinin yükselmesine neden olduğu düşünülmektedir. 400W30d ve 400W45d kresollendirilmiş FK’nin pik derinliği düşmesine karşın daha geniş pik vermesi, bunların geniş sıcaklık aralığında erime gösterdiğini ve düşük sıcaklıklarda daha reaktif olduklarını göstermektedir (Lee ve ark., 2012).

Çizelge 4.12. Kresollendirilmiş FK’lerin DSC bulguları

Ürün Kodu	Erime Başlangıç Sıcaklığı (°C)	Pik Sıcaklığı (°C)	Erime Bitiş Sıcaklığı (°C)	Erime Süresi (dk)	Entalpi (j/g)
400W30d	82,88	103,54	119,55	3,67	-7,17
400W45d	117,84	134,31	151,93	3,41	-5,14
400W60d	133,80	145,96	152,34	1,85	-8,11

Acemioğlu ve Alma, (2002) tarafından huş ağacının HCl katalizörlüğünde sıvılaştırılması sonucu elde edilen fenollendirilmiş odunun kinetik hesapları sonucu, reaksiyon veriminin artmasının serbest entalpinin yükselmesine ve aktivasyon entalpisinin düşmesine neden olduğu rapor edilmiştir.

Lee ve Liu, (2003) tarafından Taywan akasya ağacı ve Çin köknar ağacının fenol ve formaldehit ile %5-10 H_2SO_4 ve HCl katalizörlüğünde sıvılaştırılması sonucu elde edilen rezol tipi reçinelerin DSC analizi sonucunda HCl katalizli reçinenin daha yüksek pik eğrisi gösterdiği bildirilmiştir. Tüm reçinelerin pik eğrilerinin geniş bir sıcaklık bandında ve maksimum pik sıcaklıklarının ~ 146 °C olduğu bildirilmiştir. Vizkozitenin yüksek olduğu ürünlerde pik başlangıç sıcaklığının yüksek olduğu bildirilmiştir.

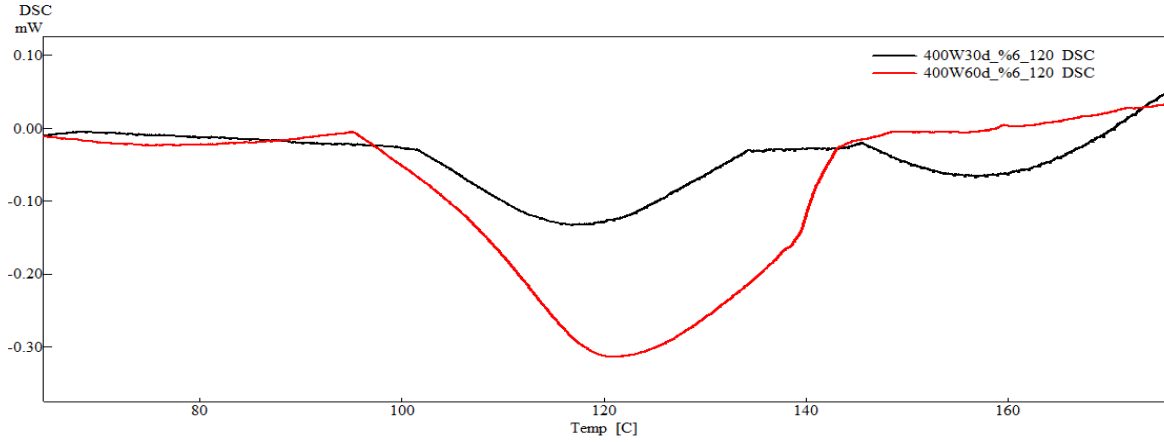
Lee ve ark., (2012) tarafından alkali lignin, dealkali lignin, lignin sülfonat gibi farklı lignin yapılarının H_2SO_4 ve HCl katalizörlüğünde fenol ile reaksiyona sokulmuş, ikinci bir reaksiyonda NaOH katalizörlüğünde formaldehit ile reçineleştirme işlemi yapılmıştır. Bu malzemelere uygulanan DSC analizi sonucunda lignin-fenol formaldehit reçinesinin novalak reçinesine oranla düşük değerlerde pik verdiği tespit edilmiştir. Lignin bazlı reçineler arasında en yüksek pik değerlerinin alkali lignin ve dealkali lignine oranla lignin sülfonat yapısında gerçekleştiği rapor edilmiştir. Ayrıca alkali lignin ve fenol karışımından elde edilen reçinenin en yüksek entalpiye sahip olduğu rapor edilmiştir. 2,5:1, 2:1 ve 1,5:1 gibi farklı fenol:lignin oranında hazırlanan reçinelerden fenol:lignin oranının artmasının erime sıcaklığını düşürüp erime süresinin uzamasına sebep olduğu bildirilmiştir.

4.3.3.3. FK-furfural esaslı reçinelerin DSC bulguları

FK-furfural esaslı reçinelere ait DSC eğrileri Şekil 4.19'da DSC bulguları Çizelge 4.13'te ve verilmiştir. Bu reçineler için erime başlangıç sıcaklıkları ve maksimum pik sıcaklık değerleri birbirine yakın seyretmiştir. Entalpi değerlerinin 400W60d_%6_120 reçinesinde -16,46 j/g, 400W30d_%6_120 reçinesinde -2,66 j/g olduğu tespit edilmiştir.

400W30d_%6_120 reçinesinde entalpinin bu derece düşük olmasının sebebi furfural ile reçineleştirme işlemi süresinin yetersiz olduğunu ya da reaksiyon ortamının viskozitesinin yüksek olmasından dolayı furfuralın o-kresol ve FK ile yeterli bağ yapamamasından ileri geldiği düşünülmektedir. Reçine içinde hapsolmuş serbest ya da tekli bağ yapmış furfural grupları olduğu düşünülmektedir. Bu furfural grupları analiz sırasında alınan ısı ile beraber reaktif fenolik gruplarla metilen köprüleri oluşturarak erime gösterdiği,

bu yüzden reaktivitenin arttığı ve entalpinin düştüğü düşünülmektedir (Lee ve ark., 2012). Bu yargıyı FTIR analizi ve ileriki bölümlerde verilen NMR analizi de desteklemektedir.



Şekil 4.19. FK-furfural esaslı reçinelere ait DSC eğrileri

Çizelge 4.13. FK-furfural esaslı reçinelerin DSC bulguları

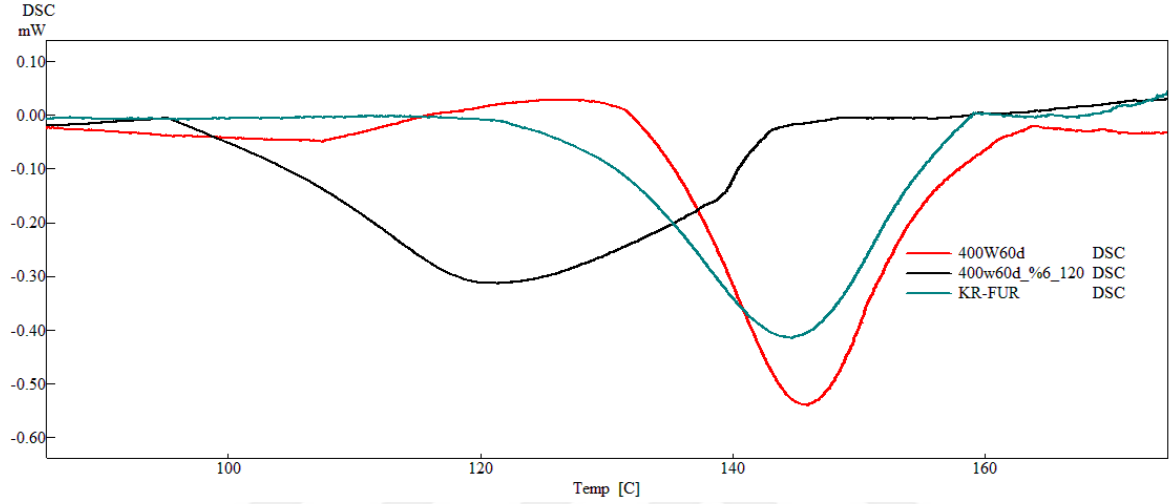
Ürün Kodu	Erime Başlangıç Sıcaklığı (°C)	Pik Sıcaklığı (°C)	Erime Süresi (dk)	Entalpi (J/g)
400W30d_%6_120	110,01	116,83	1,87	-2,66
400W60d_%6_120	107,04	121,37	3,47	-16,46

Patel ve ark., (2009) tarafından potasyum karbonat katalizörlüğünde 1:1 mol oranında, 135 °C’de 5 saat boyunca sentezlenen o-kresol-furfural reçinesi, DSC analizi için ağırlıkça %12 oranında hekzametilen tetramin ile kürleştirilmiştir. Bu reçine 10 °C/dk, 20 °C/dk ve 40 °C/dk şeklinde farklı sıcaklık artış oranında yapılan DSC analizi sonucunda reçinenin ekzotermik davranış gösterdiği ve geniş sıcaklık bandında kürleşme gösterdiği tespit edilmiştir. Sıcaklık artış oranının artması kürleşme başlangıç sıcaklığını sırasıyla 100 °C, 105 °C ve 125 °C’ye, maksimum pik değerini ise 140 °C, 145 °C ve 150 °C’ye arttırmıştır. Ancak sıcaklık artışı reçinenin entalpisini önce artırmış, sonra azaltmıştır. Artan sıcaklık oranına göre reçinenin entalpisi sırasıyla 1,6 mcal/mg, 1,7 mcal/mg ve 1,4 mcal/mg şeklinde değişim gösterdiği rapor edilmiştir.

Srivastava ve Srivastava (2013) tarafından %1 süksinik asit katalizörlüğünde, kardanol:furfural mol oranı 1:0,5, 1:0,6, 1:0,7 ve 1:0,8 gibi farklı mol oranlarında hazırlanan kardanol-furfural bazlı novalak tipi reçinelerin %15 oranında hekzametilen tetramin ile etüvde 160 °C’de kürleştirilmiştir. Bu kürleştirilmiş ürünlere uygulanan DSC analizi sonucu,

furfural mol oranının artmasının bu reçinelerin kürleşme başlama sıcaklığının 75,17 °C'den 98,25 °C'ye, maksimum pik değerinin ise 137,87 °C'den 153,98 °C'ye artmasına sebep olduğu bildirilmiştir.

Furfural ile reçineleştirme işleminin, ürünün ısı özelliklerine etkisini incelemek için, 400W60d kresollendirilmiş FK ve 400W60d_%6_120 reçinesi ve sentetik KR-FUR reçinesine ait DSC eğrileri Şekil 4.20'de, DSC bulguları Çizelge 4.14'te verilmiştir.



Şekil 4.20. 400W60d kresollendirilmiş FK 400W60d_%6_120 reçinesi ve sentetik KR-FUR reçinesine ait DSC eğrileri

Sıvılaştırma veriminin %92,5 ve bağlı o-kresol miktarının %131,99 gibi yüksek değerlerde olması ve reaksiyon süresinin artması fenolik gruplar arasında çapraz bağlanmayı artırdığı için, kresollendirilmiş FK'nin pik başlangıç sıcaklığının ve maksimum pik sıcaklığının yüksek olması beklenmektedir. KR-FUR ve FK-furfural esaslı reçineden de görüldüğü üzere, furfural ile reçineleştirme işlemi ürünün erime başlangıç sıcaklığını ve maksimum pik sıcaklığını düşürmüştür, ancak erime süresini entalpisini yükseltmiştir. Reçine düşük sıcaklıklarda daha reaktif durum sergilemiştir.

Çizelge 4.14. 400W60d kresollendirilmiş FK ve 400W60d_%6_120 reçinesinin DSC bulguları

Ürün Kodu	Erime Başlangıç Sıcaklığı (°C)	Pik Sıcaklığı (°C)	Erime Süresi (dk)	Entalpi (j/g)
400W60d	133,80	145,96	1,85	-8,11
400W60d_%6_120	107,04	121,37	3,47	-16,46
KR-FUR	130,67	144,67	2,24	-7,40

Pan ve ark., (2008) tarafından *Triadica sebifera* syn. *Sapium sebiferum* odunu atmosferik ortamda yoğunlaşma sistemde ve Parr kapalı sistem reaktörü kullanarak fenol:odun oranı 2:1 olacak şekilde fenole oranla %5 oksalik asit katalizörlüğünde 180 °C ve 90 dakika boyunca olacak şekilde iki farklı sıvılaştırma işlemine tabi tutulup, ikinci aşamada fenole oranla %7 oksalik asit katalizörlüğünde formaldehit ile reaksiyona sokularak novalak tipi reçine elde edilmiştir. Elde edilen novalak tipi reçinenin 5 °C/dk, 10 °C/dk, 15 °C/dk ve 20 °C/dk gibi farklı ısıtma hızlarında gösterdiği DSC bulguları incelenmiştir. Isıtma hızının artırılması reçinelerde erime başlangıç sıcaklığını ve maksimum pik değeri sıcaklığının yükselmesine sebep olduğu rapor edilmiştir. Her iki reçine için erime pikinin geniş sıcaklık bandında seyrettiği bildirilmiştir.

4.3.4. Reolojik analizlere ait bulgular

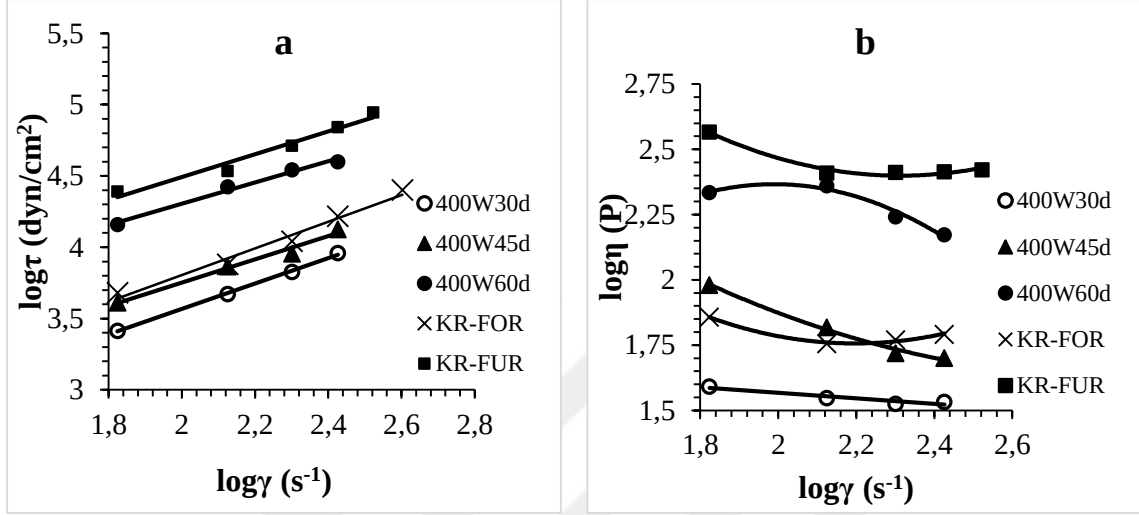
4.3.4.1. Kayma hızının sıvılaştırılmış ürünler ve sentetik reçinelerin reolojik özelliklerine etkisi

Kresollendirilmiş FK'lerin ve sentetik reçinelerin reolojik analizleri gerçekleştirilmiştir. Power law yasasının uygulanabilmesi için $175 \pm 0,1$ °C sabit sıcaklıkta farklı kayma hızlarında gerçekleştirilmiştir. Sentetik FE-FOR reçinesi $175 \pm 0,1$ °C sıcaklıkta diğer ürünlerle kıyaslandığında çok yüksek kayma hızlarında viskozite değeri okunabilmiştir. Bu yüzden bu reçineye ait reolojik veriler literatürden alınmıştır.

Süre-güç deneylerinden elde edilen kresollendirilmiş FK'ler ve sentetik reçinelerin $175 \pm 0,1$ °C sıcaklıkta farklı kayma hızı değerlerine ait kayma gerilmesi-kayma hızı grafiği Şekil 4.21-a'da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere, kayma hızının artması, kayma gerilmesini orantılı bir şekilde arttırmıştır. Tüm kresollendirilmiş FK için lineer bir grafik oluşumu tespit edilmiştir. Sentetik reçinelerden KR-FUR reçinesi, KR-FOR reçinesi ve sıvılaştırılmış ürünlere göre tüm kayma hızlarında daha viskoz bir davranış sergilemiştir. Buradan furfuralın, formaldehite göre reolojik özellikleri daha viskoz fenolik reçine eldesine sebep olduğu sonucuna varılmaktadır. Sıvılaştırılmış ürünlerde ise bağlı o-kresol miktarının ve reaksiyon süresinin artması genel olarak reçinenin ısıya daha kararlı, daha viskoz bir yapı oluşturmasına vesile olmuştur.

Bütün akış eğrilerinin, kayma hızının incelenen aralığında doğrusal olduğu gözlemlenmiştir; bu da kresollendirilmiş FK eriyiklerinin akışının Ostwald de Waele güç

yasası denkleminde uyduğunu göstermektedir (Lin ve ark., 1994). Power law yasası gereğince, Denklem 3.10'daki eşitliğin logaritması alınarak oluşturulan grafiğin eğimi kresollendirilmiş FK için Newtonian akıştan sapma derecesini olan “n”yi verir. Bu değerler Çizelge 4.15’te verilmiştir. Tüm kresollendirilmiş FK’ler ve sentetik reçineler için bu “n” değerinin 1’den küçük olup pseudoplastik davranış gösterdiği belirlenmiştir.



Şekil 4.21. Kresollendirilmiş FK’lere ait $175 \pm 0,1$ °C’de farklı kayma hızlarında gözlemlenen reolojik davranışları. (a) Kayma gerilmesi-kayma hızı, (b) Viskozite-kayma hızı

Süre-güç deneylerinden elde edilen kresollendirilmiş FK’lerin $175 \pm 0,1$ °C sıcaklıkta farklı kayma hızı değerlerine ait kayma gerilmesi-kayma hızı grafiği Şekil 4.21-b’de verilmiştir. Tüm kresollendirilmiş FK ve sentetik reçineler pseudoplastik akış gösterdiği için, kayma hızının artması viskozitenin azalmasına neden olmuştur.

Çizelge 4.15. Kresollendirilmiş FK’ler ve sentetik reçinelerin Newtonian akıştan sapma derecesi bulguları

Ürün Kodu	400W30d	400W45d	400W60d	KR-FOR	KR-FUR
n	0,89	0,81	0,73	0,93	0,79

Lin ve ark., (1994) tarafından huş ağacının fosforik asit katalizörlüğünde fenol ile sıvılaştırılması sonucu elde edilen fenollendirilmiş huş ağacı eriyiklerinin reolojik özelliklerinin incelenmesinde, sabit sıcaklıkta logaritmik kayma gerilmesinin logaritmik kayma hızına karşı çizilen eğrilerin neredeyse lineer olduğu bildirilmiştir. Bu durumun

Oswald de Waele güç yasasına uyduğunu bildirilmiştir. Bağlı fenol oranının artmasının kayma gerilmesi değerinin artmasına sebep olduğu, “n” değerini düşürdüğü bildirilmiştir.

Alma ve ark., (1995) tarafından huş ağacı hidroklorik asit katalizörlüğünde fenol ile basınçlı sistemde sıvılaştırılmıştır. Bu reaksiyon sonucu elde edilen fenollendirilmiş odunun 175 °C sıcaklıkta farklı kayma hızlarında yapılan reolojik analizler sonucu elde edilen verilerin logaritmik değerlerinin neredeyse lineer yapıda olduğu rapor edilmiştir. Power law yasası gereğince hesaplanan “n” değerlerinin 1’den küçük olduğu, dolayısıyla pseudoplastik akış sergiledikleri bildirilmiştir. Ayrıca bağlı fenol yüzdesinin artmasının kayma gerilmesinin artmasına sebep olduğu bildirilmiştir. Aynı fenollendirilmiş odunların 135 °C sabit sıcaklıkta farklı kayma hızlarında elde edilen kayma gerilmelerinin sentetik fenol formaldehit reçinesi ile kıyaslandığında, sıvılaştırılmış odunun kayma gerilmelerinin daha yüksek olduğunu, dolayısıyla bu durumun malzemenin işlenebilirliğini zorlaştırdığı bildirilmiştir.

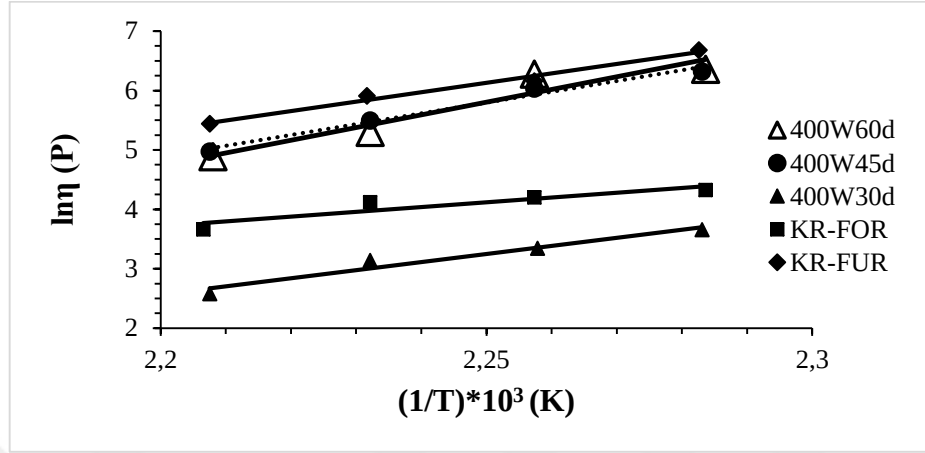
4.3.4.2. Sıcaklığın, sıvılaştırılmış ürünler ve sentetik reçinelerin reolojik özelliklerine etkisi

Sıcaklığın viskoziteye etkisini incelemek için Denklem 3.12’deki Arrhenius eşitliği kullanılır. Bu eşitliği incelemek için kresollendirilmiş FK ve sentetik reçinelerin sabit kayma ($133,3 \text{ s}^{-1}$) hızında farklı sıcaklık değerlerinde doğal logaritması alınarak elde edilen eşitliğin eğrisi çizilerek viskozite-sıcaklık grafiği oluşturulmuştur.

Süre-güç deneylerinden elde edilen kresollendirilmiş FK’lerin ve sentetik reçinelerin sabit ($133,3 \text{ s}^{-1}$) kayma hızında farklı sıcaklıklara ait viskozite eğrisi Şekil 4.22’de verilmiştir. Reaksiyon süresinin, dolayısıyla sıvılaştıran madde miktarı ve bağlı o-kresol oranının artması aynı sıcaklıklarda viskoziteyi artırmıştır. Bu durumun tersi yalnızca 400W45d kresollendirilmiş FK’de 175 ve 180 °C sıcaklık değerlerinde tespit edilmiştir. Bu sıcaklıklarda 400W45d kresollendirilmiş FK, 400W60d kresollendirilmiş FK’den daha viskoz davranış sergilemiştir.

KR-FUR ve KR-FOR reçinelerinden de görüleceği üzere furfural ile reçineleştirme işlemi ürünün daha viskoz bir yapı oluşturmaya sebep olmuştur. Bu da ürünün işlenebilirliğini düşürmektedir. Her bir numunenin görünür akış viskozitesi, artan sıcaklıkla azalır ve $\ln(\eta)$ ve $1/T$ arasındaki ilişki temel olarak lineerdir. Bu durumun Arrhenius kuralına uyduğu anlamına gelir (Lin ve ark., 1994). Denklem 3.12’de verilen Arrhenius eşitliğinin doğal logaritması alınarak oluşturulan eğrinin eğimi aktivasyon enerjisini verir. Reaksiyon

süresinin artması aktivasyon enerjisi sırasıyla 5,39 kJ/mol, 20,49 kJ/mol 21,39 kJ/mol değerine yükselmesine sebep olmuştur. Reaksiyon süresinin, dolayısıyla sıvılaştıran FK ve bağlı o-kresol miktarının artması aktivasyon enerjisini yükseltmiştir.



Şekil 4.22. Kresollendirilmiş FK, sentetik KR-FUR ve KR-FOR reçinelerine ait 133,3 s⁻¹ sabit kayma hızında farklı sıcaklıklarda gözlemlenen viskozite eğrileri

Çizelge 4.16. Kresollendirilmiş FK ve sentetik reçinelere ait aktivasyon enerjisi bulguları

Ürün Kodu	400W30d	400W45d	400W60d	KR-FOR	KR-FUR
E _a (kJ/mol)	5,16	20,49	21,39	12,69	14,35

Lin ve ark., (1994) tarafından üretilen fenollendirilmiş huş ağacı eriyiklerinin reolojik davranışlarının incelenmesinde, sabit kayma hızında farklı sıcaklıklarda kaydedilen viskozite değerinin logaritmik değerlerine karşın çizilen viskozite-sıcaklık grafiğinin neredeyse lineer olduğu bulunmuş ve bu durumun Arrhenius eşitliğine uyduğu bildirilmiştir. Üretilen dört farklı fenollendirilmiş odun kabuklarının %50-89'a kadar artan bağlı fenol yüzdesine paralel olarak aktivasyon enerjilerinin 14,39'dan 27,65'e arttığı rapor edilmiştir.

Alma ve ark., (1996) tarafından huş ağacı odununun hidroklorik asit katalizörlüğünde fenol ile atmosferik ortamda sıvılaştırılması sonucu elde edilen fenollendirilmiş odunun reolojik analizleri incelenmiştir. Fenollendirilmiş odunun farklı sıcaklık değerlerine ait viskozite değerlerinin doğal logaritması grafiği çizildiğinde, eğrinin neredeyse lineer olduğu bulunmuş ve bu durumun Arrhenius eşitliğine uyduğu bildirilmiştir. Bağlı fenol yüzdesinin artması viskoziteyi ve aktivasyon enerjisini artırmıştır.

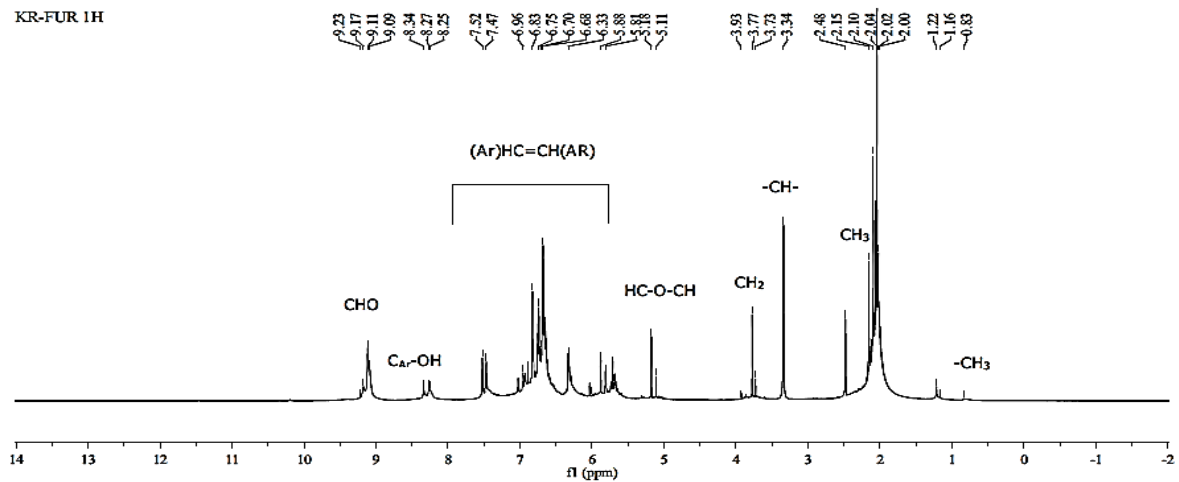
Alma ve Shiraishi (1998) tarafından sülfürik asit katalizörlüğünde gerçekleştirilen fenollendirilmiş odun bazlı kalıplama bileşiklerinde, bağlı fenol yüzdesinin artmasının aktivasyon enerjisini artırdığı rapor edilmiştir.

4.3.5. ^1H ve ^{13}C NMR analizlerine ait bulgular

4.3.5.1. Sentetik KR-FUR reçinesinin ^1H ve ^{13}C NMR bulguları

Kresollendirilmiş FK, FK-furfural esaslı reçineler ve sentetik KR-FUR reçinelerinin ^{13}C ve ^1H analizleri yapılmıştır. Analiz için reçineler dimetil sülfoksit (DMSO) ile çözündürülmüştür. Bu yüzden ^{13}C analizinde 40 ppm'de görülen sinyal DMSO'dan gelmektedir (Perez ve ark., 2007). Ayrıca bazı reçinelerde ^{13}C analizinde 205 ppm ve ^1H analizinde 2,48 ppm'de gözlenen sinyaller, polimer içine hapsolmuş asetonan kaynaklanmaktadır (URL3).

Sentetik KR-FUR reçinesine ait ^1H NMR spektrumları Şekil 4.23'te verilmiştir. 9,23-9,09 ppm arasında görülen sinyaller furfuraldeki aldehit grubunu gösteren -CHO protonlarından kaynaklanmaktadır. Buradaki proton atomlarının yoğunluğu ortamda serbest halde kalmış ya da tek bağ yapmış furfural grubunun varlığından kaynaklanmaktadır. 8,34-8,27 ppm arasında görülen sinyaller fenolik -OH grubuna atfedilmektedir. (Zhang ve ark., 2016). 7,52-5,88 ppm arasında görülen sinyaller benzen ve furan halkasındaki fenolik protonları göstermektedir (URL2; URL3).



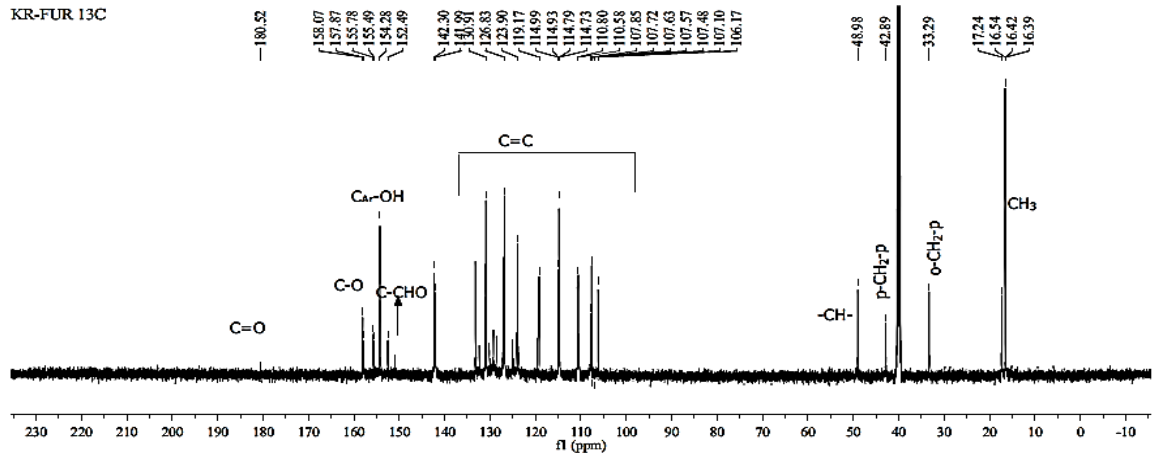
Şekil 4.23. Sentetik KR-FUR reçinesine ait ^1H NMR spektrumları

5,11-5,18 ppm arasında görülen sinyaller, furan halkasındaki O'ya bağlı CH grubundan kaynaklandığı düşünülmektedir (URL3). Zira bu sinyaller sıvılaştırma

reaksiyonlarında gözlenmezken, furfural ile reçineleştirme reaksiyonları sonrası gözlemlenmiştir. 3,93-3,73 ppm arasında görülen sinyaller -CH₂- metilen köprüsü protonlarını (Tian ve ark., 2012), 3,34 ppm'de görülen sinyaller ise -CH- metin köprüsü protonlarını (Oliveira ve ark., 2008) göstermektedir. 2,15-2,10 ppm arasında görülen sinyaller o-kresoldeki -CH₃ yapısını göstermektedir (URL2). 0,8 ppm'de görülen spektrum ise yan zincirdeki son metil grubunu göstermektedir.

Tian ve ark., (2008) tarafından asidik koşullar altında sentezlenen o-kresol para formaldehit novalak tipi reçinesinin ¹³C NMR analizi sonucunda 15 ppm'de CH₃ yapısı, 32 ppm'de o-o, 37 ppm'de o-p, 41 ppm'de p-p metilen köprüsü, 115-135 ppm arasında fenolik C yapısı ve 149-153 arasında -OH bağlı fenolik C yapısı gözlemlendiği tarafından rapor edilmiştir.

Sentetik KR-FUR reçinesine ait ¹³C NMR spektrumları Şekil 4.24'te verilmiştir. Şekil incelendiğinde 180,52 ppm'de görülen sinyal furfuralın aldehit yapısından gelen C=O karbonundan gelmektedir (URL3). En ideal koşullarda üretilen bir novalak reçinesi mol oranına (n_{furfural}:kresol=0,8:1) sahip olmasına rağmen 180,52 ppm'de görülen bu spektrumun, yapıda serbest halde ya da tek bağ yapmış aldehit grubunun polimer zincirinde kaldığını göstermektedir. Bu duruma literatürde de rastlanmıştır (Zhang ve ark., 2016). Bu pik ¹³C NMR analizinde sade bir sinyal şeklinde görülmektedir, ancak ¹H NMR'ında belirgin bir şekilde görülmektedir. 152,49-158,07 ppm arasında görülen spektrumlar benzen ve furan halkasındaki -O'nun bağlı olduğu C atomlarını göstermektedir. Özellikle 155,49 ppm'de görülen yüksek spektrumun o-kresoldeki -OH'nin bağlı C olduğu açıktır. 152 ppm'de görülen spektrum furan halkasının -CHO aldehit grubunun bağlı olduğu C atomuna atfedilmektedir (URL3).



Şekil 4.24. Sentetik KR-FUR reçinesine ait ¹³C NMR spektrumları

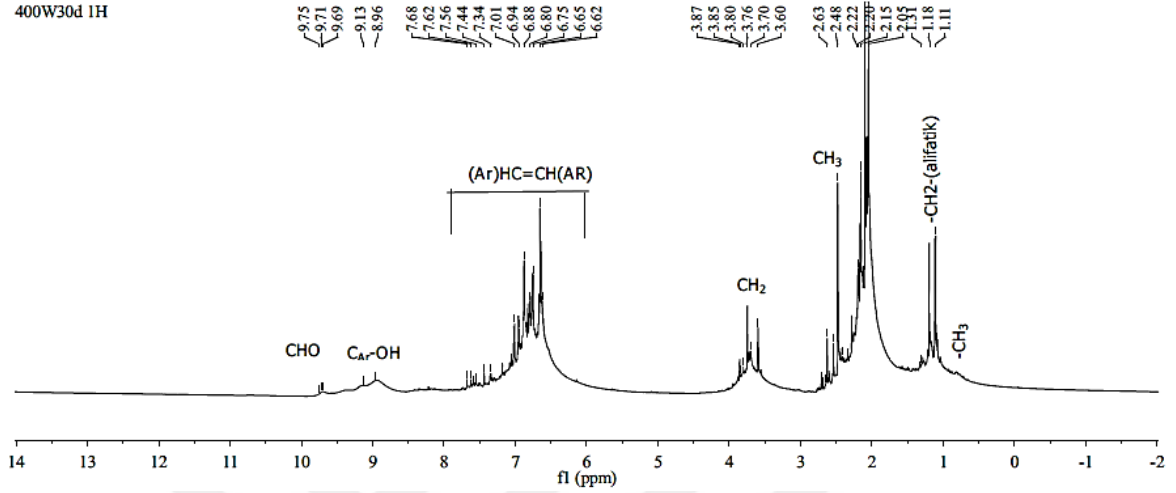
142,30-106,17 ppm spektrumlarında görülen sinyaller ise benzen ve furan halkasındaki C atomlarından kaynaklanmaktadır. Bunlardan 124,15 ve ~114 ppm’de görülen sinyaller fenolik yapının orto karbonlarını, 130,91 ve 126,83 ppm’de görülen sinyaller meta karbonlarını ve 119,17 ppm’de görülen sinyal ise para karbon atomlarını göstermektedir (URL2). Spektrumlarda gözlemlenen dallanma çeşidinin fazla olması, polimerleşmenin çapraz bağlanmalar üzerinden gerçekleştiğinin göstergesidir. 48,98-33,29 ppm aralığında görülen sinyaller -CH₂- metilen köprülerini göstermektedir. 33,29 ppm’de o-p, 42,89 ppm’de p-p, (Tian ve ark., 2012) 48,98 ppm’de -CH- metin köprüleri (Yuan ve ark, 2014) görülmektedir. Bu metilen bağlarının oluşumu polimerleşme reaksiyonunun bir göstergesidir ve polimerleşme reaksiyonunun farklı dallanmalar gerçekleştirerek devam ettiğini göstermektedir. Nitekim 17,24-16,39 ppm’de görülen o-kresoldeki benzen halkasına bağlı alifatik -CH₃ grubunun farklı sinyaller göstermesi de bundan kaynaklanmaktadır.

Tian ve Yang (2012) tarafından yüksek orto substitüe o-kresol novalak reçinesi çinko asetat, magnezyum asetat, oksalik asit, kalsiyum klorür gibi farklı katalizörler eşliğinde, 1 mol o-kresol ile 0,85 mol paraformaldehit 130 °C sıcaklıkta, 6 saat süresince atmosferik ortamda üretilmiştir. Elde edilen novalak reçinesinin ¹H NMR analizinde, 6,6-7,2 ppm arısında fenolik halka protonları, 3,6-4,0 ppm arasında o-o, o-p ve p-p metilen bağları, 2,2 ppm’de reaksiyona girmeyen o-kresol yapısı gözlemlendiği bildirilmiştir. ¹³C NMR analizi sonucunda ise 30-40 ppm arasında alifatik metilen karbonları, 135-150 ppm arasında fenolik yapı karbonları, 149-153 ppm arasında fenolik -OH’nin bağlı olduğu karbonlar gözlemlendiği rapor edilmiştir.

4.3.5.2. Sıvılaştırılmış ürünlerin ¹H ve ¹³C NMR bulguları

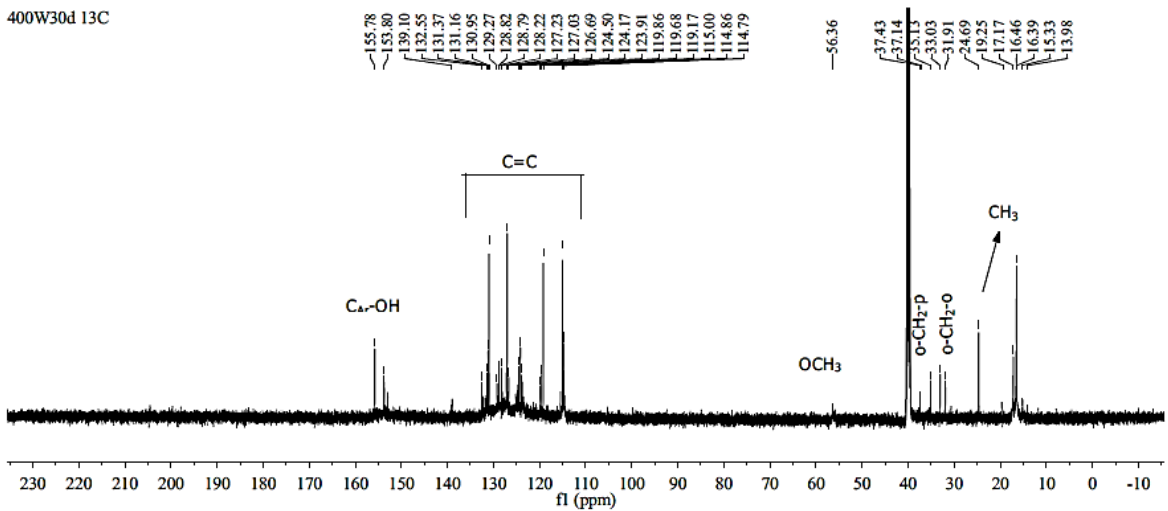
400W30d kresollendirilmiş FK’ye ait ¹H NMR spektrumları Şekil 4.25’te verilmiştir. Şekil incelendiğinde, 9,75-9,69 ppm arasında görülen sinyaller, yapıda -CHO grubu olduğunu göstermektedir. Bu sinyaller sıvılaştırma reaksiyonu sonucunda yapıya katılan ksilan ya da ligninde mevcut olan benzaldehit grubundan kaynaklanmaktadır (Pan ve ark., 2009; Fernandez-Costas ve ark., 2014). 9,13-8,96 ppm arasında gözlenen sinyallerin fenolik -OH grubundan geldiği düşünülmektedir. 7,68-6,62 ppm arasında gözlenen sinyaller fenolik halka protonlarını göstermektedir. 3,87-3,60 ppm arasındaki sinyaller -CH₂- metilen köprüsü protonlarını göstermektedir. 2,63 ppm ve civarında görülen sinyaller, o-kresoldeki -CH₃ yapısının protonlarını göstermektedir. Gözlenen sinyal çeşidinin fazla olması, o-kresolün farklı pozisyonlardan yapıya katıldığını göstermektedir. 2,22-1,11 ppm arasındaki sinyaller

lignoselülozik yapıdan gelen alifatik protonları göstermektedir. 1,26-1,11 ppm’de görülen çeşitli sinyaller, polimerleşmenin düzensiz dallanma gerçekleşerek oluştuğunu göstermektedir. 0,8 ppm’de görülen sinyal ise alifatik zincirdeki son metil grubunu göstermektedir.



Şekil 4.25. 400W30d kresollendirilmiş FK'nin ^1H NMR spektrumları

400W30d kresollendirilmiş FK'nin ^{13}C NMR spektrumları Şekil 4.26’da verilmiştir. Şekil incelendiğinde 155,78-153,70 ppm arasındaki sinyaller o-kresol ve ligninden gelen fenolik -OH'nin bağlı olduğu C atomlarına atfedilmektedir (URL2). 139,10-114,79 ppm arasında görülen sinyaller lignin ve o-kresolden gelen fenolik karbonlara atfedilmektedir (URL2; URL3). Sinyal çeşidinin fazla olması, polimerleşmenin çapraz bağlanmalar yaparak gerçekleştiğinin göstergesidir. 56,36 ppm’de gözlenen sinyal ise ligninden gelen -OCH₃ metoksil gruplarına atfedilmektedir (Capanema ve ark., 2004; Oliveria ve ark., 2008).



Şekil 4.26. 400W30d kresollendirilmiş FK'nin ^{13}C NMR spektrumları

37,43-31,91 ppm'de görülen sinyaller metilen köprülerini göstermektedir. Sentetik KR-FUR reçinesine göre bu bölgede görülen sinyal çeşitliliğinin fazla olması, ligninin de polimer zincirine farklı pozisyonlardan katıldığını göstermektedir. 40 ppm üzerinde sinyal gözlenmediğinden, fenolik yapılar arasındaki metilen köprüsünün daha çok o-o ve o-p şeklinde oluştuğu düşünülmektedir (Nomoto ve ark., 2010; Tian ve ark., 2012). Buradan hareketle, bu kresollendirilmiş FK'de reaksiyon süresi kısa olduğundan, o-o ve o-p metilen köprüleri oluşumunun daha kısa sürede gerçekleştiği düşünülmektedir. 19,25-13,98 ppm'de görülen sinyaller fenolik halka yan zincirdeki alifatik grupları göstermektedir. Bu sinyallerden 15,33 ppm civarındaki sinyaller o-kresol yan zincirlerindeki metil gruplarına atfedilmektedir (URL2). Diğer spektrumlar sıvılaştırma sonucu polimerdeki fenolik gruplara bağlanan alifatik C atomlarından kaynaklanmaktadır. Bu bölgede gözlenen sinyal çeşidinin fazla olması bu alifatik C atomlarının farklı formlarda olduğunu göstermektedir. Reaksiyon süresinin kısa olması, bu alifatik grupların fazla bozunmadan yapıya katıldığını göstermektedir (Lin ve ark., 2004). Bu yüzden düzensiz bir polimerleşme gerçekleştiği düşünülmektedir.

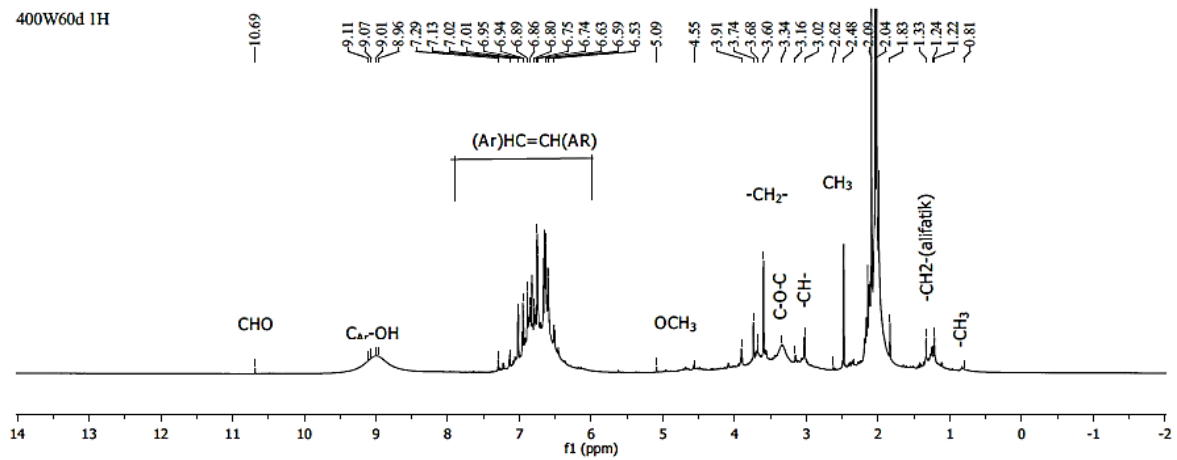
Tüm kresollendirilmiş FK'ler için referans ^1H NMR spektrumları Çizelge 4.17'de ve ^{13}C NMR spektrumları Çizelge 4.18'de verilmiştir.

400W45d kresollendirilmiş FK'ye ait ^1H NMR spektrumlarında (bkz. EK D1) 400W30d kresollendirilmiş FK ile benzer sinyaller görülmüştür. En belirgin farklar sıvılaştırma veriminin armasıyla kaynaklanan 5,5 ve 4,59 ppm civarında görülen ligninden gelen hidroksimetil protonlarına atfedilen sade sinyallerdir (Perez ve ark., 2007). Bunun yanı sıra 3,34 ppm'de eter köprüsü veya metin köprüsü (Oliveira ve ark., 2008) protonları, 3,02 ppm'de -CH- köprüsü protonlarına atfedilen sinyaller gözlemlenmiştir (Fernandez-Costas ve ark., 2014). Ayrıca 1,33-1,22 ppm'de görülen alifatik grupları gösteren çeşitli sinyallerin, 400W30d kresollendirilmiş FK'ye göre sadeleştiği gözlemlenmiştir. Buradan daha sıralı bir polimerleşme meydana geldiği sonucuna varılmaktadır.

400W45d kresollendirilmiş FK'ye ait ^{13}C NMR spektrumlarında (bkz. EK D.1) 400W30d kresollendirilmiş FK ile benzer sinyaller görülmüştür. Bu kresollendirilmiş FK'de farklı olarak reaksiyon veriminin, dolayısıyla yapıya katılan lignin ve o-kresol miktarının artmasıyla 136,29-114,49 ppm arasında görülen, fenolik C atomlarından kaynaklanan sinyallerin çeşitliliği artmıştır. Buna ek olarak 49,15 ppm'de -CH- metin köprüsü, 41,29 ppm'de p-p metilen köprüsü sinyali oluşmuştur.

Tejado ve ark., (2007) tarafından kraft (alkali) yöntemle çam lignini, soda-antarakinon (alkali) yöntemle keten lignini ve organosolv yöntemiyle etanol-su ortamında yabancı demirhindi lignini elde edilmiştir. Elde edilen bu ligninlerin, fenol formaldehit reçinesi üretimi için hangisinin daha kullanışlı olduğunu araştırmak için kimyasal karakterizasyonu yapılmıştır. Elde edilen ligninler NMR analizi için asetillendirilmişlerdir. Yapılan ^1H NMR analizi sonucunda 6-8 ppm'de guaşil ve şiringilin fenolik halkasının protonu, 6,9 ppm'de guaşilin fenolik halkasının protonu, 6,6 ppm'de şiringil fenolik halkasının protonu, 3,8 ppm'de $-\text{OCH}_3$ (metoksil) protonu, 2,5 ppm civarında fenolik asetat protonu, 2,2-1,9 ppm civarında alifatik asetat protonu, 1,5-0,8 ppm arasında ise alifatik H protonu gözlemlendiği rapor edilmiştir.

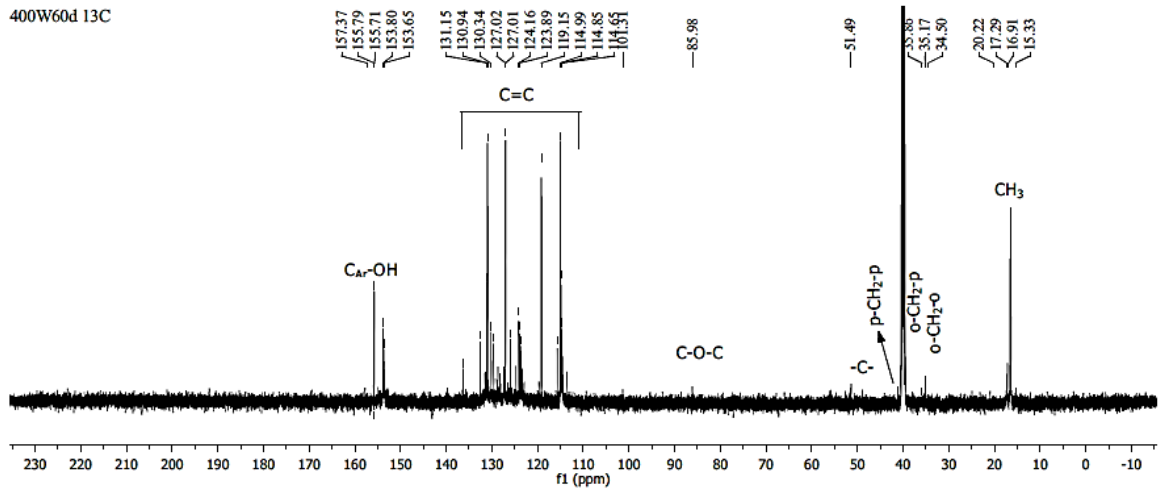
400W60d kresollendirilmiş FK'ye ait ^1H NMR spektrumları Şekil 4.27'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde, 10,69 ppm'de görülen sade sinyal, yapıda $-\text{CHO}$ aldehit grubu olduğunu gösterir. Bu sinyal sıvılaşma reaksiyonu sonucunda yapıya katılan ligninde mevcut olan benzaldehit grubundan ve ksilandan gelen aldehit grubundan kaynaklanmaktadır. 9,11-8,96 ppm'de görülen sinyallerin fenolik $-\text{OH}$ grubundan geldiği düşünülmektedir. 7,29-6,53 ppm'de görülen sinyaller fenolik halkadaki protonları göstermektedir. 5,09 ve 4,55 ppm'de görülen sade sinyaller, ligninden gelen hidroksimetil protonlarını göstermektedir. Sıvılaşma veriminin artmasıyla bu spektrum gözlenmiştir. 3,91-3,60 ppm'de görülen spektrumlar $-\text{CH}_2-$ metilen protonlarını, 3,34 ppm'de gözlenen sinyal ise eter köprüsü veya metoksil protonlarını göstermektedir. 3,16-3,02 ppm'de görülen spektrum ise $-\text{CH}-$ metin köprüsü protonlarını göstermektedir. 2,62 ppm'de görülen sinyal, o-kresol yan zincirdeki CH_3 yapısını göstermektedir.



Şekil 4. 27. 400W60d kresollendirilmiş FK'nin ^1H NMR spektrumları

1,33-1,22 ppm'de görülen çeşitli sinyaller, sıvılaştırma reaksiyonları sonucu yapıya katılan, alifatik gruplardan kaynaklanmaktadır. Bu sinyaller çeşitlilik gösterse de, 400W30d ve 400W45d kresollendirilmiş FK'lere oranla sade şekilde gözlenmiştir. FK'nin asit katalizörlüğünde kresollendirilmesi sonucu lignoselülozik yapıdaki karbohidratların, reaksiyon süresinin uzamasıyla yeniden düzenlenme, siklizasyon, dehidratasyon, karbohidrat yapılarının ayrılması gibi reaksiyonlara tabi kaldığını ve uzun zincirli alifatik yapıların parçalanarak polimer zincirinden ayrıldığı sonucunu vermektedir (Lin ve ark., 2004). 0,81 ppm'de görülen düşük yoğunluklu spektrum ise alifatik zincirdeki son metil grubunu göstermektedir.

400W60d kresollendirilmiş FK'nin ^{13}C NMR spektrumları Şekil 4.28'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde 157,37-153,65 ppm arasındaki sinyaller, o-kresol ve ligninden gelen fenolik -OH bağlı C atomlarını göstermektedir. 136,29-114,49 ppm'de görülen sinyaller fenolik C yapılarını göstermektedir. Görülen sinyal çeşidinin fazla olması polimerleşmenin çapraz bağlanma şeklinde devam ettiğinin bir göstergesidir. Ayrıca bu bölgedeki sinyal çeşitliliği 400W30d ve 400W45d reçinesine oranla önemli oranda artmıştır. Sıvılaştırma veriminin (%92,5) ve bağlı o-kresol (%130) yüksek olması, polimerleşmeye katılan fenolik yapıların fazla olduğunu bu durum desteklemektedir.



Şekil 4.28. 400W60d kresollendirilmiş FK'nin ^{13}C NMR spektrumları

85,98 ppm'de (alifatik)C-O-C(fenolik) eter bağı görülmektedir (Capanema ve ark., 2004). ~55 ppm'de görülen sade sinyal, lignin monomerleri olan guaşil ve şiringilden gelen -OCH₃ metoksil gruplarından kaynaklanmaktadır. 51,49 ppm'de alifatik tersiyer C yapısı görülmüştür. Metilen köprüsü sinyalleri 35,86-34,50 ppm'de o-o yoğun, ~37 ppm'de ise o-p bağı sade olarak gözlenmiştir. 20,22 ppm'de görülen sinyal, lignoselülozik yapıdan gelen

alifatik zincirdeki karbon atomlarından kaynaklanmaktadır. 16,91 ppm civarında görülen sinyaller fenolik halka yan zincirdeki alifatik grupları göstermektedir.

Furfural üretimi için kullanılan lignoselülozik atıklarından üretilen ligninin ^{13}C NMR karakterizasyonu sonucunda, 70-103 ppm arasında sinyal gözlenmediği rapor edilmiştir. Bu durumun, üretilen lignin içeriğinde polisakkarit yapı kalmadığının kanıtı olduğu Bu ve ark., (2011) tarafından bildirilmiştir.

Çizelge 4.17. Kresollendirilmiş FK'ler için ^1H NMR referans pik spektrumları (Perez ve ark., 2007; Tejado ve ark., 2007; Fernandez-Costas ve ark., 2014)

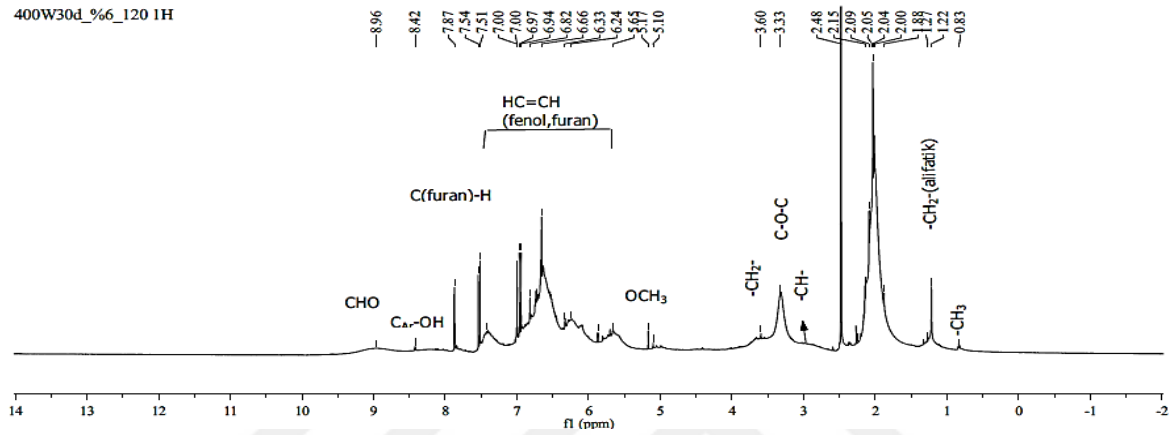
H Atomu Türü	Kimyasal Kayma (ppm)	Bileşik Türü
CHO	9,3	Aldehit H
OH	8,3	Fenolik OH
H	7,5-6,6	Fenolik H
CH ₂ OH	4,5-4,6	Hidroksimetil
C-H	4,5-3,7	CH ve Benzil CH ₂
C-H	2,5-2,2	Aromatik H
C-H	2,2-0,8	Alifatik H

Çizelge 4.18. Kresollendirilmiş FK'ler için ^{13}C NMR referans pik spektrumları (Roy ve ark., 2003, Fernandez-Costas ve ark., 2014)

C Atomu Türü	Kimyasal Kayma (ppm)	Bileşik Türü
-OH	157	Hidroksil Substitüe Fenolik C
C	135-115	Fenolik C
-OCH ₃	56	Metoksil
-CH ₂ -	39,8-25,3	Fenolik Halkanın Metilen Köprüsü
-CH ₂ -	22,2	Fenolik Halka Yan Gruplarındaki Metilen Grubu
CH ₃	20,8-19,4	Fenolik Halka Metil Grubu
CH ₃	13,9	Alifatik Metil Grubu

4.3.5.3. FK-furfural esaslı reçinelerin ^1H ve ^{13}C NMR bulguları

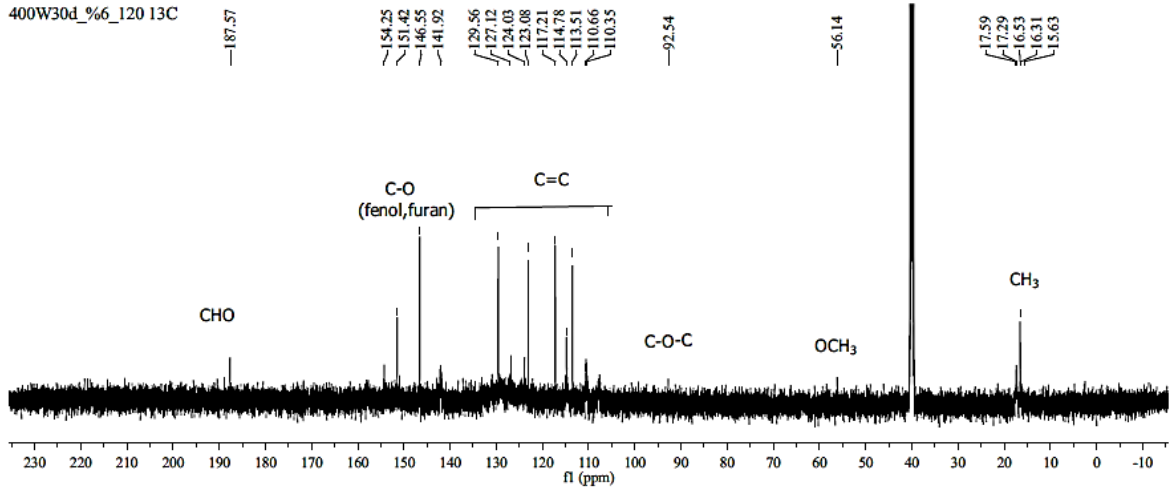
400W30d_%6_120 FK-furfural esaslı reçineye ait ^1H NMR spektrumları Şekil 4.28'da verilmiştir. Şekil incelendiğinde, 8,96 ppm'de görülen sinyal furfuralden gelen -CHO aldehit grubu protonundan kaynaklanmaktadır. 8,42 ppm'de görülen sade sinyal fenolik -OH protonundan geldiği düşünülmektedir. 7,87-7,51 ppm arasında gözlenen sinyallerin, sıvılaştırma reaksiyonları sonucu gözlenmediğinden, furan halkasının protonları olduğu düşünülmektedir (URL3).



Şekil 4.29. 400W30d_%6_120 reçinesinin ^1H NMR spektrumları

7,00-6,24 ppm arasında görülen sinyaller fenolik halka protonlarını göstermektedir. 5,17 ppm civarında görülen sade sinyaller ligninden gelen hidroksimetil protonlarına atfedilmektedir. 3,60-3,40 ppm'de görülen sinyaller -CH₂- metilen köprüsü protonlarına atfedilmektedir. Bu sinyaller 3,40-3,02 ppm arasında görülen -CH- ve C-O-C köprüsü protonları ile çakışarak büyümüştür. 2,27-1,22 ppm arasındaki sinyaller fenolik halkaya bağlı alifatik proton atomlarını göstermektedir. Furfural ile reçineleştirme reaksiyonu sonucu 2,15-1,88 ppm arasında görülen sinyallerin yoğunluğu önemli oranda artmıştır. 0,83 ppm'de görülen spektrumlar ise alifatik zincirdeki son metil grubunu göstermektedir.

400W30d_%6_120 FK-furfural esaslı reçinesinin ^{13}C NMR spektrumları Şekil 4.30'da verilmiştir. Şekil incelendiğinde, 400W30d_%6_120 kresollendirilmiş FK'yle benzer sinyaller görülmesine karşın, gözlenmesi beklenen spektrumlar gözlenememiştir. Bu durum, analiz süresinin ölçüm için yetersiz kaldığını düşündürmektedir. ~35 ppm civarında görülmesi beklenen metilen köprüsü spektrumlarının görülmemesi de bu durumdan kaynaklanmaktadır. Ortamdaki o-kresolün tümüyle bağ yaptığı ancak yapıda serbest ya da tek bağlı furfural gözlenmektedir.



Şekil 4.30. 400W30d_%6_120 reçinesinin ^{13}C NMR spektrumları

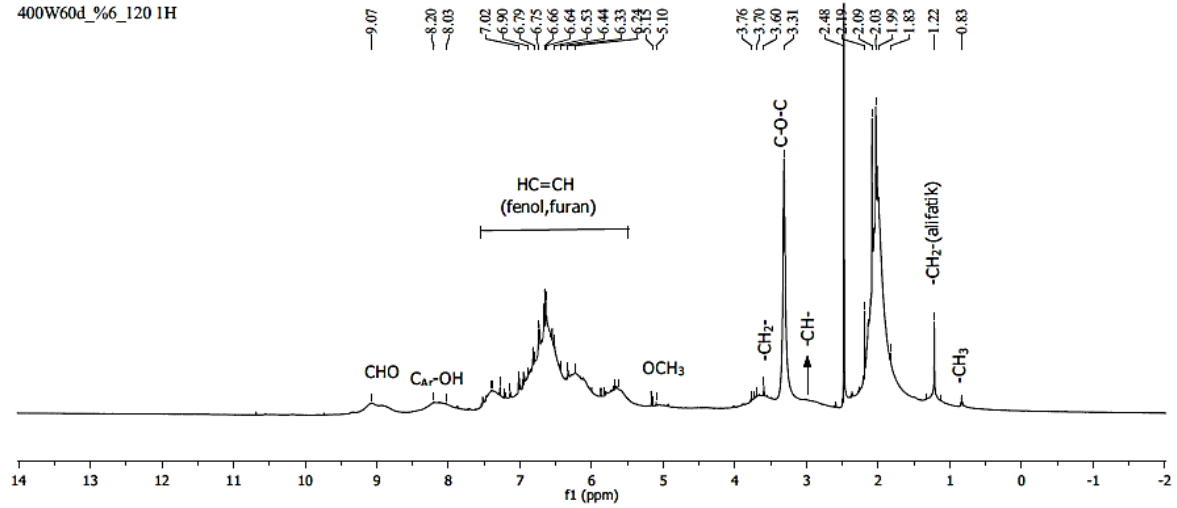
187,57 ppm'de ortamda serbest halde kalmış veya fenolik grup ile tek bağ yapmış furfuralden gelen -CHO aldehit grubu görülmektedir. 154,25-141,92 ppm arasında görülen sinyaller benzen ve furan halkasındaki -O'nun bağlı olduğu C atomlarını göstermektedir (URL2, URL3). 129,56-110,35 ppm'de görülen sinyaller lignin, furfural ve o-kresolden gelen fenolik ve furan halkasındaki C karbonlarına atfedilmektedir (Tejado ve ark., 2007; URL2; URL3). 92,54 ppm'de (alifatik)C-O-C(fenolik) eter bağı görülmektedir. ~56,14 ppm'de ligninden gelen -OCH₃ metoksil gruplarının C atomları sade olarak gözlenmektedir. 17,29-15,63 ppm'de görülen sinyaller fenolik halka yan zincirdeki alifatik grupları göstermektedir.

400W30d kresollendirilmiş FK ile kıyaslama yapacak olursak, genel anlamda benzer yapılar oldukları tespit edilmiştir. En belirgin farklılığın 187,57 ppm'de görülen aldehit grubundan ve 92,54 ppm'de görülen eter bağından ileri geldiği söylenebilir.

Tüm FK-furfural esaslı reçineler için referans ^1H NMR spektrumları Çizelge 4.19'da ve ^{13}C NMR spektrumları Çizelge 4.20'de verilmiştir.

400W60d_%6_120 FK-furfural esaslı reçineye ait ^1H NMR spektrumları Şekil 4.31'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde, 9,07 ppm'de görülen sinyal, furfuralden gelen -CHO aldehit grubu protonunu göstermektedir (URL3). 8,20-8,03 ppm arasında görülen sinyaller fenolik -OH protonundan gelmektedir (URL2). 7,02-6,24 ppm arasında görülen sinyaller fenolik halka ve furan halkası protonlarını göstermektedir (URL2; URL3). 400W60d kresollendirilmiş FK ile karşılaştırıldığında, bu sinyallerin çeşitliliğinin ciddi oranda arttığı görülmektedir. 5,1 ppm civarında görülen sade spektrumlar ligninden gelen hidroksimetil

protonlarına atfedilmektedir. 400W60d kresollendirilmiş FK'de 4,55 ppm'de gözlenen hidroksimetil protonlarına atfedilen sinyal, furfural ile reçineleştirme işlemi sonrası gözlenmemiştir. Buradan, bu yapının dehidre olarak metilen köprüleri oluşturduğu sonucu çıkarılmaktadır (Perez ve ark., 2007).



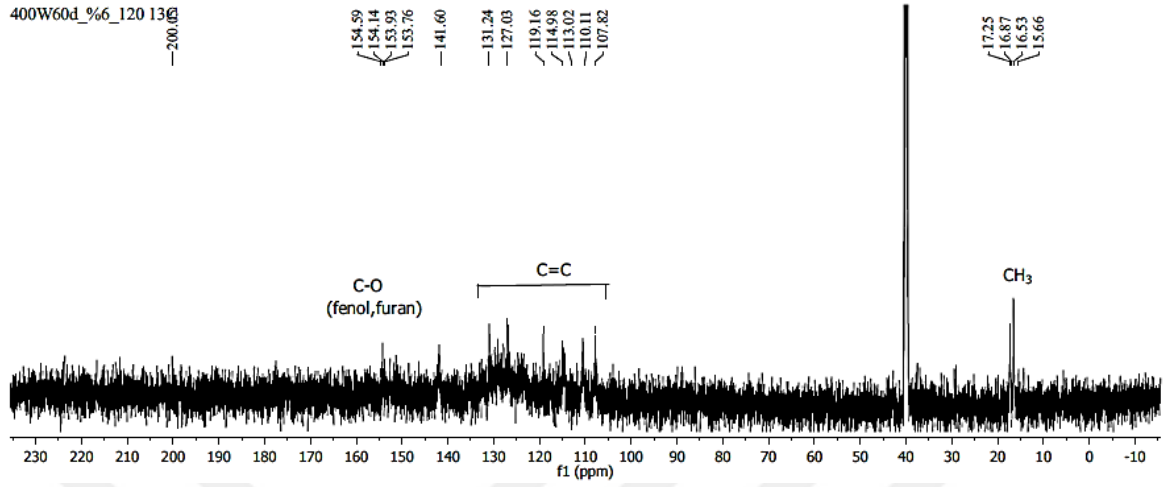
Şekil 4.31. 400W60d_%6_120 reçinesinin ¹H NMR spektrumları

3,76-3,60 ppm arasında görülen sinyaller -CH₂- metilen köprüsü protonlarını göstermektedir. 3,31 ppm'de gözlenen keskin sinyal ise -CH-, C-O-C köprüsü protonlarını göstermektedir. Diğer furfural reçineleriyle kıyaslandığında en belirgin farklılığın burada gerçekleştiği belirlenmiştir. 2,19-1,22 ppm arasındaki sinyaller, fenolik halkaya bağlı alifatik proton atomlarını göstermektedir. Furfural ile reçineleştirme reaksiyonu sonrası bu sinyallerin yoğunluğu önemli derecede artmıştır. 0,83 ppm'de görülen spektrumlar ise alifatik zincirdeki son metil grubunu göstermektedir.

400W60d_%6_120 FK-furfural esaslı reçinesinin ¹³C NMR spektrumları Şekil 4.43'te verilmiştir. Üretilen reçinenin molekül ağırlığının büyük olması nedeniyle, tam istenilen ölçüm gerçekleştirilememiştir. Analiz sırasında, beklenmesi gereken süreler dikkate alınmadan ölçüm yapıldığı için spektrumda gözlenmesi gereken tüm sinyaller gözlenememiştir. Sadece fenolik ve furan halkasındaki aromatik CH ve fenolik halka yan grubundaki alifatik CH₃ karbonlarına ait sinyaller görülmüştür.

154,59-141,60 ppm arasında görülen sinyaller fenolik ve furan halkasındaki -O'nun bağlı olduğu C atomlarını göstermektedir. Özellikle 141,60 ppm'de görülen sinyalin KR-FUR reçinesinde görülüp sıvılaştırma reaksiyonlarında görülmemesi, bu spektrumunun furfuralden geldiğini göstermektedir. 131,24-107,82 ppm'de görülen sinyaller lignin,

furfural ve o-kresolden gelen C ve 17,25-15,66 ppm’de görülen spektrumlar fenolik halka yan zincirdeki alifatik C atomlarını göstermektedir.



Şekil 4.32. 400W60d_%6_120 reçinesinin ^{13}C NMR spektrumları

Perez ve ark., (2007) tarafından amonyum lignosülfat ve fenol kullanılarak hazırlanan lignin-novalak reçinesi ve metillenmiş lignin-novalak karakterizasyonunda 9 ppm civarında aldehit protonları, 6,5-7 ppm arasında fenolik halka protonları, 4,5-4,6 ppm arasında lignindeki hidroksimetil gruplarının dehidrasyonundan meydana gelen protonlar belirlendiği bildirilmiştir. ^{13}C NMR analizinde ise 166,5 ppm’de fenolik halkaya bağlı $\text{C}=\text{O}$ ester grupları, 150 ppm’de $-\text{OH}$ ’nin bağlı olduğu fenolik C, 130 ppm’de o-substitüe fenolik C, 60-80 ppm’de ligninden kaynaklanan (β)-alifatik-O-fenolik bağı, 35 ppm’de o-substitüe - CH_2 - yapısı gözlemlendiği rapor edilmiştir.

Çizelge 4.19. FK-furfural esaslı reçineler için ^1H NMR referans pik spektrumları (Perez ve ark., 2007; Tejado ve ark., 2007; Fernandez-Costas ve ark., 2014)

H Atomu Türü	Kimyasal Kayma (ppm)	Bileşik Türü
CHO	9,3	Aldehit H
OH	8,3	Fenolik OH
H	7,5-6,6	Fenolik H
CH_2OH	4,5-4,6	Hidroksimetil
C-H	4,5-3,7	CH ve Benzil CH_2
C-H	2,5-2,2	Aromatik H
C-H	2,2-0,8	Alifatik H

Çizelge 4.20. FK-furfural esaslı reçineler için ^{13}C NMR referans pik spektrumları (Roy ve ark., 2003, Fernandez-Costas ve ark., 2014)

C Atomu Türü	Kimyasal Kayma (ppm)	Bileşik Türü
C=O	178	Aldehit Karbonu
C-O	162	Furan Halkasının –O Bağlı Karbonu
-OH	157	Hidroksil Substitüe Fenolik C
C-O	152	Furan Halkasının Oksijen ve Aldehit Grubuna Bitişik Karbon
C	135-114	Fenolik C
C	129	Fenolik Yapının m- Pozisyonundaki C
C	119	Furan Halkasının m- Pozisyonu C
-OCH ₃	56	Metoksil
-CH ₂ -	41-25,3	Fenolik Halkanın Metilen Köprüsü
-CH ₂ -	22,2	Fenolik Halka Yan Gruplarındaki Metilen Grubu
CH ₃	20,8-19,4	Fenolik Halka Metil Grubu
CH ₃	13,9	Alifatik Metil Grubu

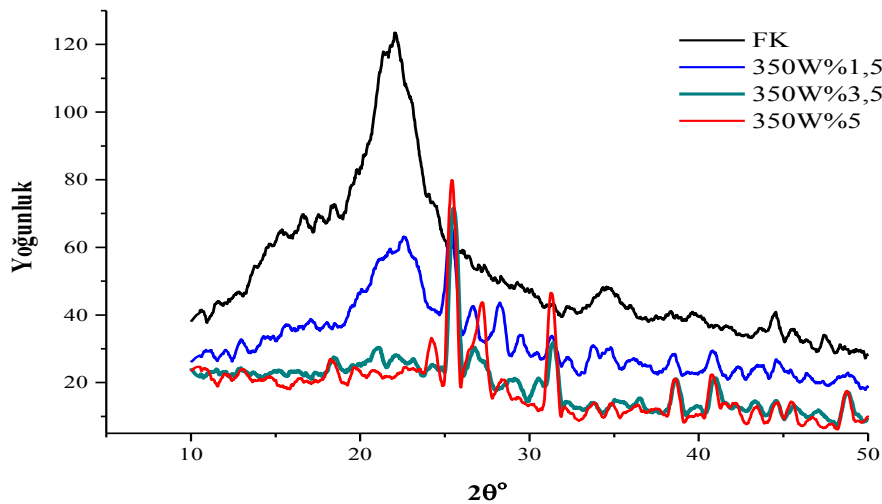
Zhang ve ark., (2016) tarafından dehidrolize lignin, fenol ve glikoz $\text{CrC}_2/\text{CrC}_{13}$ ve tetraetilamonyum klorür (TEAC) katalizörleri ile 120 °C'de 6 saat reaksiyonu sonucu biyofenol-hidroksimetil furfural reçinesi sentezlenenmiştir. Elde edilen reçinenin ^{13}C NMR analizinde 178 ppm'de C=O aldehit grubu karbon yapısı, 162 ppm'de furan halkasındaki O-C yapısı, 157 ppm'de -OH'nin bağlı olduğu fenolik C yapısı 152 ppm'de furan halkasındaki oksijen ve aldehit grubuna bağlı C yapısı, 129 ppm'de m-pozisyonu ansubstitüe C yapısı, 119 ppm'de m-furan karbonu, 115 ppm'de o-fenol karbonu, 109 ppm'de o-hidroksimetil furfural karbonu, 56 ppm'de metilen karbonları gözlemlendiği rapor edilmiştir. Bu reçinenin ^1H analizinde 9,3 ppm'de –CHO aldehit protonu, 8,3 ppm'de fenolik –OH protonu, 7,5-6,6 ppm arasında fenolik H, 4,5-3,7 ppm arasında alifatik CH ve –CH₂- yapısı gözlemlendiği rapor edilmiştir.

4.3.6. XRD analizlerine ait bulgular

FK ve sıvılaştırma reaksiyonu sonucu asetonunda çözünmeyen kısımların XRD analizi incelenmiştir. Sıvılaştırma reaksiyonlarının selülozun yapısını nasıl etkilediğini gözlemlemek için bu analiz gerçekleştirilmiştir. Bilindiği gibi selüloz amorf ve kristalin bölgelerden oluşmaktadır. Kristalin selüloz bölgelerine etki edebilecek en önemli etmenin katalizör miktarı olduğu bilinen bir durumdur. Bu yüzden sıvılaştırma deneylerinden katalizör deneylerinin asetonunda çözünmeyen kısımlarının XRD analizi gerçekleştirilmiş, sonuçlar Şekil 4.33'te gösterilmiştir.

350W, 90dk sabit mikrodalga ortamında ve 3:1 o-kresol:FK oranında gerçekleştirilen katalizör sıvılaştırma reaksiyonları sonucu yapıların XRD spektrumları Şekil 4.33'te verilmiştir. Şekil incelendiğinde $2\theta^\circ=22,00^\circ$ değerinde görülen kristalin selüloz bölgesinin ve $2\theta^\circ=17,24^\circ$ değerinde gözlenen amorf selüloz bölgesinin yoğunluk değerlerinin katalizör miktarının artmasına paralel olarak azaldığı gözlenmektedir. Katalizör miktarının artmasıyla, FK'nin kristal bölgeleri deforme olmuştur. Bu yüzden FK'nin kristalinitesi katalizör miktarının artmasıyla düşmüştür. Bu yapılar a ait kristalinite yüzdesi Denklem 3.9'a göre hesaplanmış ve kristalinite değerleri Şekil 4.34'te gösterilmiştir.

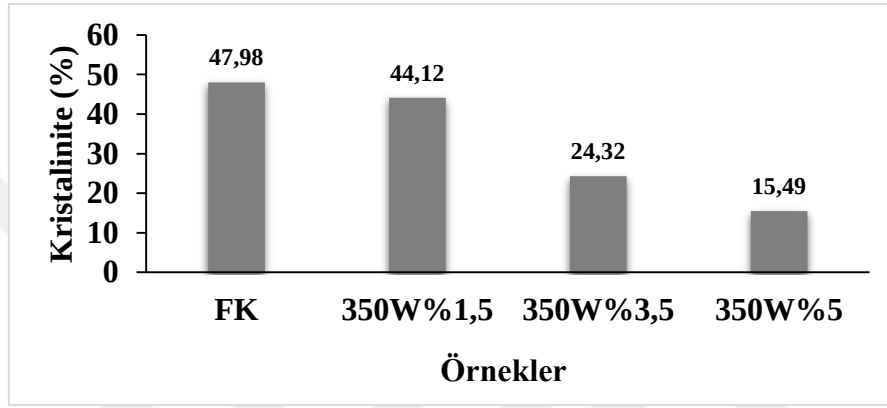
Asetonda çözünmeyen kısımlarda $2\theta^\circ=27,14^\circ$ 'de meydana gelen pikin, katalizörden gelen sülfattan kaynaklandığı düşünülmektedir (Koleini ve ark., 2011). Eklenen katalizör miktarının artmasıyla bu pikin yoğunluğu artmıştır.



Şekil 4.33. FK ve katalizör deneylerinden elde edilen sıvılaşımayan kısımlara ait XRD spektrumları

Lopes ve ark., (2012) Portekiz'in Manguadde bölgesinde yetişen fındık kabuklarının kimyasal karakterizasyonu için Kürscher ve Höffer metoduyla selülozu ekstrakte edilmiştir. Yapılan XRD analizi sonucunda, selülozun tip 1 selüloz karakteristik yapısında olduğunu gözlemlenmiştir. Bu selüloz için $2\theta^\circ$ açısı değerlerinin 16° ve 22° olduğu ve kristalinitesinin %69 olduğu rapor edilmiştir.

Rambo ve Ferreria (2015) tarafından yapılan muz atıklarının selüloz kristalinitesi incelenmesinde kristalin bölge değerinin $22^\circ < 2\theta^\circ < 23^\circ$, amorf bölge değerlerinin ise $15^\circ < 2\theta^\circ < 17^\circ$ arasında olduğu tespit edilmiştir.

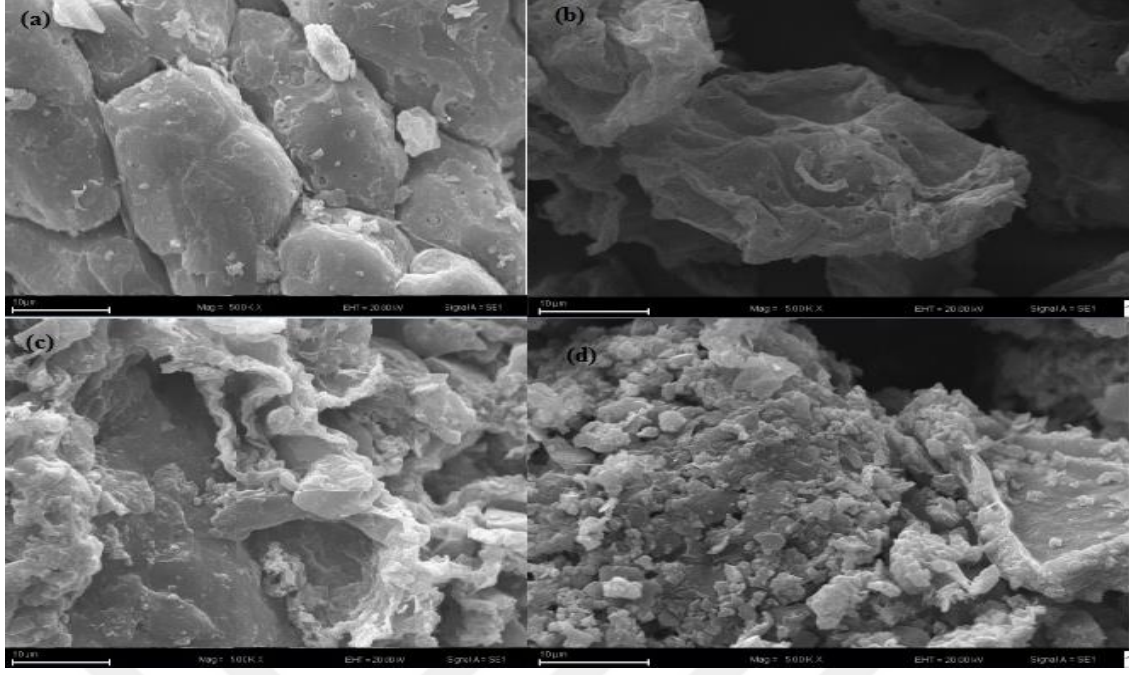


Şekil 4.34. FK ve katalizör deneylerinden elde edilen sıvılaşmayan kısımlara ait kristalinite değerleri

Zhang ve ark., (2006) tarafından α -selüloz sülfürik asit katalizörlüğünde, 120°C , 150°C ve 180°C sıcaklıklarda ve farklı sürelerde fenol ile sıvılaştırılmıştır. 120°C sıcaklıkta gerçekleşen sıvılaştırma işleminde 4 saat reaksiyon süresince gerçekleştirilen sıvılaştırma işleminde sıvılaştırılan selüloz yüzdesinin ~%88 olduğu bildirilmiştir. 150°C ve 180°C sıcaklıkta 3 saat gerçekleştirilen sıvılaştırma işleminde ise sıvılaştırılan selüloz yüzdesinin ~%95 olduğu rapor edilmiştir.

4.3.7. SEM analizlerine ait bulgular

FK'nin sıvılaştırma işleminden sonra lignoselülozik yapısında meydana gelen değişimleri gözlemek için SEM görüntüleri alınmıştır. Sıvılaştırma verimine ve kristaliniteye etki eden en önemli etmenin katalizör miktarı olduğu belirlendiği için sıvılaştırma reaksiyonlarından katalizör deneylerinin sıvılaşmayan kısımlarının SEM analizi yapılmış ve şekil 4.35'te gösterilmiştir.



Şekil 4.35. FK ve katalizör deneylerinden elde edilen sıvılaşmayan kısımlara ait SEM görüntüleri. (a) FK. (b)350W%1,5 sıvılaşmayan kısımlarına ait SEM görüntüsü. (c) 350W%3,5 sıvılaşmayan kısımlarına ait SEM görüntüsü. (d) 350W%5 sıvılaşmayan kısımlarına ait SEM görüntüsüdür

Şekilden de görüleceği üzere kullanılan katalizör miktarının artması FK'nin deformasyonunun artmasına sebep olmuştur. Bitki hücresinin karakteristik mikroskopik görüntüsü dörtgen şeklidir. FK'nin saf halinde bu yapı gözlenirken, katalizör deneylerini takiben kullanılan H_2SO_4 miktarının artması bu yapının deforme olmasına neden olmuştur. 350W%3,5 ve 350W%5 katalizli deneylerde tipik lignoselülozik görüntüsünün yok olduğu söylenebilir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada FK, yeni bir sıvılaştırma ajanı olan o-kresol ile yenilikçi bir sıvılaştırma yaklaşımı olan mikrodalga destekli sistemde sıvılaştırılıp, ikinci reaksiyonda yine mikrodalga ortamında bitkisel kaynaklı bir aldehit olan furfural ile reaksiyona sokulmuş, petrokimyasal bakalit reçinesine alternatif bir reçine sentezlenmiştir.

Bu çalışmada petrokimyasal ürünlere olan bağımlılığın azaltılması hedeflenmiştir. Üretilen liginoselülozik kaynaklı reçine sonucunda, ~%45 (ağırlıkça ~%16 FK ve ~%29 furfural) oranında bir iyileştirme yapılmıştır. Bu sayede ülkemizde yüksek miktarda üretilen FK atığı için alternatif, katma değeri yüksek ve uygulama alanı geniş yeni bir ürün oluşturulmuştur.

Üretilen kresollendirilmiş FK ve furfural esaslı reçinelerin FTIR ve NMR analizlerine dayanarak, kimyasal olarak polimerleşmenin gerçekleştiği tespit edilmiştir. Ayrıca elde edilen bu reçinenin ısı ve reolojik analizleri de gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler sonucu elde edilen önemli bulgular aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır.

- ✓ Mikrodalga destekli sıvılaştırma yöntemi, klasik yöntemle göre oldukça avantajlıdır. Mikrodalga reaksiyonu sayesinde kısa sürede yüksek sıvılaştırma verimi elde edilmiştir. Sıvılaştırma veriminin artması, bağlı o-kresol miktarını artmasına sebep olmaktadır. Aynı durum reçineleştirme reaksiyonlarında da tespit edilmiştir. Mikrodalga destekli reçineleştirme reaksiyonu ile literatürlerde gözlemlenen furfural ile reçineleştirme reaksiyonlarından daha yüksek verimde ürün elde edilmiştir.
- ✓ FTIR analizlerinden, sıvılaştırma veriminin ve bağlı o-kresol miktarının artması, yapıya katılan fenolik grupların 3350 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen fenolik -OH, $1591\text{-}1501\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında gözlenen fenolik C=C, ve 1430 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen -CH₂- metilen köprülerini gösteren pikin büyümesine sebep olduğu gözlemlenmiştir. Furfural ile reçineleştirme reaksiyonu sonrası FTIR spektrumlarındaki en önemli değişim $1591\text{-}1501\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında gözlenen C=C ve 1430 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen -CH₂- metilen köprüsü piklerinde olduğu belirlenmiştir.
- ✓ TGA analizleri sonucu, sentetik reçineler kıyaslandığında kresol reaksiyonu, ticari novalak ile yakın değerlerde bozunmaya başlamasına rağmen, derivatif bozunma sıcaklığı daha iyi derecelerde seyretmiştir. Ancak furfural ile reçineleştirme işlemi,

reçinenin bozunmaya başlama sıcaklığını düşürmüş olsa da derivatif bozunmaya başlama sıcaklığını önemli oranda yükseltmiştir. Ayrıca furfural ile reçineleştirme işlemi reçinelerin maksimum bozunma sıcaklığı aralığını düşürmüş ve kalıntı miktarının önemli derecede yükselmesine sebep olmuştur. Kresollendirilmiş FK'lerin TGA özelliklerinin literatürden iyi olduğu gözlemlenmiştir. FK-furfural esaslı reçinelerde ise reçineleştirme işlemi sonucunda yarılanma sıcaklığı ve kalıntı yüzdesinin önemli derecede yükseldiği belirlenmiştir. Türevsel TGA bulgularında ciddi iyileşmeler olduğu tespit edilmiştir. Özellikle maksimum bozunma sıcaklığı aralığı ve maksimum bozunma sıcaklığındaki bozunma hızı ciddi oranda düşmüştür.

- ✓ DSC analizleri sonucu, kresollendirilmiş FK'lerde sıvılaştırma veriminin ve bağlı o-kresol yüzdesinin artması, reçinelerin erime başlangıç sıcaklıklarının artmasına ve erime süresinin azalmasına sebep olmuştur. Furfural ile reçineleştirme işlemi sonucu malzemelerin erime başlangıç sıcaklıkları düşmüş ve erime süresi uzamıştır. Entalpi ise genel olarak düşmüştür. Buradan furfural ile reçineleştirme işlemi sonrasında ürünün daha reaktif bir yapı sergilediği sonucuna varılmaktadır.
- ✓ Reolojik analizler incelendiğinde, kresollendirilmiş FK'nin sıvılaştırma verimi ve bağlı o-kresol yüzdesinin artması viskozitenin ve aktivasyon enerjisinin artmasına sebep olmuştur. Logaritmik eksenle kayma gerilmesi-kayma hızı eğrilerinin tüm kresollendirilmiş FK için neredeyse lineer olduğu bulunmuştur. Bu eğrilerin Power law yasasına uyduğu tespit edilmiştir. Power law yasası gereğince eğrilerin eğim değeri olan "n"nin neredeyse tüm kresollendirilmiş FK için sıfırdan küçük olduğu ve pseudoplastik davranış sergilediği gözlemlenmiştir.
- ✓ NMR analizlerinden, furfural ile reçineleştirme işlemi sonucunda polimer zincirinde tek bağ yapmış ya da reçineye hapsolmuş serbest furfural yapılarının kaldığı tespit edilmiştir. Bu duruma literatürde de rastlanmıştır. Sıvılaştırma ve furfural ile reçineleştirme işlemi sonucu yapıya katılan fenolik ligninin ve o-kresolün farklı pozisyonlardan bağ yaptığı, zincir uzamasının daha çok o-p bağlanma şeklinde devam ettiği belirlenmiştir. Furfural ile reçineleştirme işlemi sonucunda, kresollendirilmiş FK'lerden daha büyük molekül ağırlıklı ve viskoz polimerler oluştuğu tespit edilmiştir.

- ✓ FK ve asetonunda çözünmeyen kısımlara uygulanan XRD analizlerinden, sıvılaştırma işleminin yalnız lignine değil, FK'deki selüloz ve ve hemiselüloza da etki ettiği sonucuna varılmıştır. Sıvılaştırma işleminin selülozun yalnızca amorf yapılarının değil, kristalin yapılarının da parçalanmasına sebep olduğu tespit edilmiştir.
- ✓ FK ve sıvılaşmayan kalıntılara uygulanan SEM ve FTIR analizleri sonucunda lignoselülozik yapının büyük oranda deforme olduğu tespit edilmiştir.

Sıvılaştırma reaksiyonları oldukça verimli gerçekleştirilmiştir. Ancak yapılan analizler neticesinde, furfural ile reçineleştirme işleminin daha verimli geçebileceği saptanmıştır. Furfural ile reçineleştirme süresince viskozite arttığı için, furfuralın fenolik yapılarla bağlanması zorlaşmıştır. Ortam viskozitesi düşürüldüğü takdirde, bu durumun önüne geçilebileceği düşünülmektedir. Reaksiyon ortamına eklenen su yüzdesinin artırılması ya da parlama noktası yüksek organik bir çözücü eklenmesi bu durumu düzeltebileceği düşünülmektedir.

Furfural ile reçineleştirme reaksiyonu süresi üç eş süreli aşamada gerçekleştirilmiştir. Ancak mikrodalga reaksiyonu kısa sürede moleküler düzeyde ısınmayı sağladığı için, ilk aşama olan kresollendirilmiş FK'nin ısıtılması süresi düşürülebilir. Böylece zamandan tasarruf sağlanabilir.

KAYNAKLAR

- Acemioglu, B., Alma, M. H. 2002. Kinetics of Wood Phenolysis in the Presence of HCl as Catalyst. *Journal of Applied Polymer Science*, 85(5) : 1098-1103.
- Alma, M. H., Bařtürk, M. A., Shiraishi, N. 2001. Cocondensation of NaOH-Catalyzed Liquefied Wood Wastes, Phenol, and Formaldehyde for the Production of Resol-Type Adhesives. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(22): 5036-5039.
- Alma, M. H., Kelley, S. S. 2000. Thermal Stability of Novolak-Type Thermosettings Made by the Condensation of Bark and Phenol. *Polymer Degradation and Stability*, 68(3) : 413-418.
- Alma, M. H., Maldas, D., Shiraishi, N. 2002. Resinification of NaOH-Catalyzed Phenolated Wood-Phenol Mixture with Formalin for Making Molding Materials. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 16(8) : 1141-1151.
- Alma, M. H., Salan, T., Zhao, G. 2018. Effect of different Acid Catalysts on the Properties of Activated Carbon Fiber Precursors Obtained from Phenolated Wheat Straw. *Journal of Natural Fibers*, 1-14.
- Alma, M. H., Shiraishi, N. 1998. Novolak Resin-Type Moldings Prepared from Phenolated Wood in the Presence of Sulfuric Acid as Catalyst. *Journal of Polymer Engineering*, 18(3) : 197-220.
- Alma, M. H., Yoshioka, M., Shiraishi, N. 1994. New Novolak-Resin Type Molding Materials from Phenolated Wood Using Hydrochloric Acid Catalyst. *European Journal of Wood and Wood Products*, 52(1) : 38-38.
- Alma, M. H., Yoshioka, M., Yao, Y., Shiraishi, N. 1998. Preparation of Sulfuric Acid-Catalyzed Phenolated Wood Resin. *Wood Science And Technology*, 32(4) : 297-308.
- Alma, M. H., Yoshioka, M., Yao, Y., Shiraishi, N. 1995. Preparation and Characterization of the Phenolated Wood Using Hydrochloric Acid (HCl) as a Catalyst. *Wood Science and Technology*, 30(1) : 39-47.
- Alma, M. H., Yoshioka, M., Yao, Y., Shiraishi, N. 1996. The Preparation and Flow Properties of HCl Catalyzed Phenolated Wood and Blends With Commercial Novolak Resin. *Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, 50(1) : 85-90.
- Alma, M.H., Çetin, N.S., Bařtürk, M.A., 2000. Pamuk Sapı Artıklarından Fenol-Formaldehit Tipinden Tutkalların retimi ve Bu tutkalların Kontrplak Malzemelerinin retiminde Uygulanması, K.S.. Araştırma Fonu Alt Yapı Projesi.
- Altuntaş, E. 2008. Borlu Polimer-Odun Kompozitleri, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş*, 116s.
- Anonim, 1990. Furan ve Türevleri Kimyasal Madde Araştırması, T. C. Başbakanlık D.P.T. Müsteşarlığı Araştırma Grubu Başkanlığı, Ankara, 4-31.

- Anonim, 2018. 2017 Fındık raporu. T.C. Gümrük Ve Ticaret Bakanlığı Kooperatifçilik Genel Müdürlüğü.
- Anonim, 2019. TÜİK, Bitkisel Üretim İstatistikleri. URL (Erişim Tarihi, 10.04.2019) http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1001
- Anonymus, 2018. o-Cresol, CAS N: 95-48-7. *bli*, 1, 2. OECD Sids, UNEP Publications. 47s.
- Bourne, M. 2002. Food Texture and Viscosity: Concept and Measurement. ISBN: 0-12-119062-S, USA, Elsevier, 345s.
- Brebu, M., Spiridon, I. (2012). Co-pyrolysis of LignoBoost® Lignin with Synthetic Polymers. *Polymer Degradation and Stability*, 97(11) : 2104-2109.
- Brelid, P. L., Simonson, R., Risman, P. O. 1999. Acetylation of Solid Wood Using Microwave Heating Part 1: Studies of Dielectric Properties. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 57(4) : 259-263.
- Brown, L. H. 1952. Resin Forming Reactions of Furfural and Phenol. *Industrial & Engineering Chemistry*, 44(11) : 2673-2675.
- Brown, L., Watson, D. 1959. Curing Phenol-Furfural Resins. *Industrial & Engineering Chemistry*, 51(5) : 683-684.
- Bu, L., Tang, Y., Gao, Y., Jian, H., Jiang, J. 2011. Comparative Characterization of Milled Wood Lignin From Furfural Residues and Corncob. *Chemical Engineering Journal*, 175 : 176-184.
- Canbilen, A., Sezen, Ş., Avunduk, M. C., Çon, N. E. 1999. Formaldehit ve Toksik Etkileri. *Genel Tıp Dergisi*, 9(1) : 33-39.
- Capanema, E. A., Balakshin, M. Y., Kadla, J. F. 2004. A Comprehensive Approach for Quantitative Lignin Characterization by NMR Spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(7) : 1850-1860.
- Carey, F. A., 1992. Organic Chemistry. ISBN: 978-0-07-009934-0. McGraw-Hill Inc.,US. 1274s.
- Cheng, S., D'Cruz, I., Yuan, Z., Wang, M., Anderson, M., Leitch, M., Xu, C. 2011. Use of Biocrude Derived From Woody Biomass to Substitute Phenol at a High-Substitution Level for the Production of Biobased Phenolic Resol Resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 121(5) : 2743-2751.
- Chu, P. P., Wu, H. D., Lee, C. T. 1998. Thermodynamic Properties of Novolac-Type Phenolic Resin Blended with Poly (Ethylene Oxide). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 36(10) : 1647-1655.
- Chung, H., Washburn, N. R. 2013. Chemistry of Lignin-Based Materials. *Green Materials*, 1(3) : 137-160.
- Cornick, M. 2010. Foam. Phenolic Resins: A Century of Progress (Editörler Pilato, L.). Springer, Berlin, Heidelberg. s.189-208.

- Crestini, C., Crucianelli, M., Orlandi, M., Saladino, R. 2010. Oxidative Strategies in Lignin Chemistry: A New Environmental Friendly Approach for the Functionalisation of Lignin and Lignocellulosic Fibers. *Catalysis Today*, 156(1-2) : 8-22.
- ÇETİN, N. S., ÖZMEN, N. 2003. Studies on Lignin-Based Adhesives for Particleboard Panels. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 27(3) : 183-189.
- Demirbaş, A. 1998. Kinetics for non-Isothermal Flash Pyrolysis of Hazelnut Shell. *Bioresource Technology*, 66(3) : 247-252.
- Demirbaş, A. 2000. Mechanisms of Liquefaction and Pyrolysis Reactions of Biomass. *Energy Conversion and Management*, 41(6) : 633-646.
- Dongre, P., Driscoll, M., Amidon, T., & Bujanovic, B. 2015. Lignin-Furfural Based Adhesives. *Energies*, 8(8) : 7897-7914.
- Duval, A., Lawoko, M. 2014. A review on Lignin-Based Polymeric, Micro-and Nano-Structured Materials. *Reactive and Functional Polymers*, 85 : 78-96.
- Ebert, J. 2008. Furfural: Future Feedstock for Fuels and Chemicals. Biomass Magazine. <http://biomassmagazine.com/articles/1950/furfural-future-feedstock-forfuels-and-chemicals>
- Ebewele, R. O. 2000. Polymer Science and Technology. ISBN: 9780849389399. CRC press. 504s.
- Effendi, A., Gerhauser, H., Bridgwater, A. V. 2008. Production of Renewable Phenolic Resins by Thermochemical Conversion of Biomass: a Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(8) : 2092-2116.
- El-Barbary, M. H., Shukry, N. 2008. Polyhydric Alcohol Liquefaction of some Lignocellulosic Agricultural Residues. *Industrial Crops and Products*, 27(1) : 33-38.
- Fernández-Costas, C., Gouveia, S., Sanromán, M. A., Moldes, D. 2014. Structural Characterization Of Kraft Lignins From Different Spent Cooking Liquors by 1D and 2D Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy. *Biomass and Bioenergy*, 63 : 156-166.
- Fiege, H. 2000. Cresols and Xylenols. (Editör: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Germany.
- Gellerstedt, G., Henriksson, G. 2008. Lignins: major Sources, Structure and Properties. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources (Editörler: Belgacem, M., Gandini, A.). Elsevier Publishing, s. 201-224.
- Giller, A., Hultsch, K., Hesse, W. 1971. U.S. Patent No. 3,586,735. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Glasser, W. G., Sarkanen, S. 1989. *Lignin: Properties and Materials*. American Chemical Society. ISBN: 0-8412-1631-2, 545s.
- Gomez-Bueso, J., Haupt, R. 2010. Wood Composite Adhesives. Phenolic Resins: A Century Of Progress Springer. (Editör: Pilato, L.). Berlin, Heidelberg. s.155-187.

- Haley, N. F., Corbiere, S. L. 1994. *U.S. Patent No. 5,340,699*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Hirano, K., Asami, M. 2013. Phenolic Resins-100 Years of Progress and their Future. *Reactive and Functional Polymers*, 73(2) : 256-269.
- Hon, D. N. S., Shiraishi, N. 2000. Wood and Cellulosic Chemistry, Revised, and Expanded. Marcel-Dekker. ISBN: 0-8247-0024-4, 538s.
- Jasiukaitytė, E., Kunaver, M., Strlič, M. 2009. Cellulose Liquefaction in Acidified Ethylene Glycol. *Cellulose*, 16(3) : 393-405.
- Katovic, Z., Stefanic, M. 1985. Intermolecular Hydrogen Bonding in Novolacs. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 24(2) : 179-185.
- Keskin İ., Sümer M. 1984. Furfural, Türkiye Kimyasal Sektör Araştırması. *Türkiye Sınai Kalkınma Bankası Yayınları*, İstanbul, s. 33-52,
- Kısaöz, E. 2010. Rheological Properties of Calcite Filled Polypropylene Composites. Yüksek Lisans Tezi. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kim, S. J., Kim, K. S., Jang, H. 2003. Optimization of Manufacturing Parameters for a Brake Lining Using Taguchi Method. *Journal of Materials Processing Technology*, 136(1-3) : 202-208.
- Knop and L. A. Pilato, 1985. Phenolic Resins-Chemistry, Applications and Performance. Springer Berlin Heidelberg, Berlin. ISBN: 978-3-662-02429-4, 316s.
- Kobayashi, M., Tukamoto, K., Tomita, B. 2000. Application of Liquefied Wood to a New Resin System-Synthesis and Properties of Liquefied Wood/Epoxy Resins. *Holzforschung*, 54(1) : 93-97.
- Koizumi, K., Charles, T., De Keyser, H. 2010. Phenolic Molding Compounds. Phenolic Resins: A Century of Progress (Editor: Pilato L). Springer, Berlin, Heidelberg. s. 383-437.
- Koleini, S. J., Aghazadeh, V., Sandström, Å. 2011. Acidic Sulphate Leaching of Chalcopryrite Concentrates in Presence of Pyrite. *Minerals Engineering*, 24(5) : 381-386.
- Koleske, J. V. 2007. Economic Aspects of the Chemical Industry. Handbook Of Industrial Chemistry and Biotechnology, (Editor: Kent, J. A). New York: Springer, s. 63-82.
- Kopf, P. W., Kroschultz, J. I. 1996. Encyclopedia of Chemical Technology. (Editor: Kirk-Othmer) 4th Ed., Vol 18, John Wiley & Sons. s. 603-644.
- Kržan, A., Kunaver, M. 2006. Microwave Heating in Wood Liquefaction. *Journal of Applied Polymer Science*, 101 (2) : 1051-1056.
- Kunaver, M., Jasiukaityte, E., Čuk, N., Guthrie, J. T. 2010. Liquefaction of Wood, Synthesis and Characterization of Liquefied Wood Polyester Derivatives. *Journal of Applied Polymer Science*, 115(3) : 1265-1271.

- Kunaver, M., Medved, S., Čuk N., Jasiukaityte, E., Poljanšek, I., Strnad, T. 2010. Application of Liquefied Wood as a New Particle Board Adhesive System, *Bioresource Technology*, 101 : 1361-1368.
- Kurimoto, Y., Doi, S., Tamura, Y. 1999. Species Effects on Wood-Liquefaction in Polyhydric Alcohols. *Holzforschung*, 53(6) : 617-622.
- Laurichesse, S., Avérous, L. 2014. Chemical Modification of Lignins: Towards Biobased Polymers. *Progress in Polymer Science*, 39(7) : 1266-1290.
- Lee, S. H., Teramoto, Y., Shiraishi, N. 2002. Acid-Catalyzed Liquefaction of Waste Paper in the Presence of Phenol and its Application to Novolak-Type Phenolic Resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 83(7): 1473-1481.
- Lee, W. J., Chang, K. C., Tseng, I. M. 2012. Properties of Phenol-Formaldehyde Resins Prepared from Phenol-Liquefied Lignin. *Journal of Applied Polymer Science*, 124(6) : 4782-4788.
- Lee, W. J., Chen, Y. C. 2008. Novolak PF Resins Prepared from Phenol Liquefied *Cryptomeria Japonica* and Used in Manufacturing Moldings. *Bioresource Technology*, 99(15) : 7247-7254.
- Lee, W. J., Liu, C. T. 2003. Preparation of liquefied Bark-Based Resol Resin and its Application to Particle Board. *Journal of Applied Polymer Science*, 87(11) : 1837-1841.
- Lepedat, K., Wagner, R., Lang, J. 2010. Laminates. Phenolic Resins: A Century of Progress (Editör: Pilato L). Springer, Berlin, Heidelberg. s. 243-261.
- Lin, L., Nakagame, S., Yao, Y., Yoshioka, M., Shiraishi, N. 2001. Liquefaction Mechanism Of B-O-4 Lignin Model Compound in The Presence of Phenol Under Acid Catalysis. Part 2. Reaction Behaviour and Pathways. *Holzforschung*, 55(6) : 625-630.
- Lin, L., Yao, Y., Yoshioka, M., Shiraishi, N. (2004). Liquefaction Mechanism of Cellulose in The Presence of Phenol under Acid Catalysis. *Carbohydrate Polymers*, 57(2) : 123-129.
- Lin, L., Yoshioka, M., Yao, Y., Shiraishi, N. 1994. Liquefaction of Wood in the Presence of Phenol Using Phosphoric Acid as a Catalyst and the Flow Properties of the Liquefied Wood. *Journal of Applied Polymer Science*, 52(11) : 1629-1636.
- Lin, R., Sun, J., Yue, C., Wang, X., Tu, D., Gao, Z. 2014. Study on Preparation and Properties of Phenol-Formaldehyde-Chinese Fir Liquefaction Copolymer Resin. *Maderas. Ciencia Y Tecnología*, 16(2) : 159-174.
- Lin, S. Y., Dence, C. W. 2012. Methods in Lignin Chemistry. Springer Science & Business Media. ISBN: 3642740650, 566s.
- Lin, Y.-C., Chen, S.-C., Wu, T.-Y., Yang, P.-M., Jhang, S.-R., Lin, J.-F. 2015. Energy-Saving and Rapid Transesterification of *Jatropha* Oil Using a Microwave Heating System with Ionic Liquid Catalyst. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 49 : 72-78.

- Lin-Gibson, S. 2001. Cresol Novolac/Epoxy Networks: Synthesis, Properties, and Processability. Doctoral Dissertation, *Virginia Tech*. 249s.
- Lopes, L. C., Martins, J., Esteves, B., De Lemos, L. T. 2012. New Products from Hazelnut Shell. 4th International Conference on Environmentally-Compatible Forest Products, ECOWOOD, January 2012, Porto, Portugal.
- Ma, C. C. M., Wu, H. D., Lee, C. T. 1998. Strength of Hydrogen Bonding in the Novolak-Type Phenolic Resin Blends. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 36(10) : 1721-1729.
- Ma, Y., Zhao, X., Chen, X., Wang, Z. 2011. An Approach to Improve the Application of Acid-Insoluble Lignin From Rice Hull in Phenol-Formaldehyde Resin. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 377(1-3) : 284-289.
- Maggio, G., Cacciola, G. 2012. When will Oil, Natural Gas, and Coal Peak?. *Fuel*, 98, 111-123.
- Masli, M. Z., Zakaria, S., Chia, C. H., Roslan, R. 2016. Polymeric Reaction Between Aldehyde Group in Furfural and Phenolic Derivatives From Liquefaction of Oil Palm Empty Fruit Bunch Fiber as Phenol-Furfural Resin. AIP Conference Proceedings, November, 2016, AIP Publ. Vol. 1784, No. 1, p. 040030.
- Matsuo, Y., Clarke, D. D., & Ozeki, S. (2010). Friction. Phenolic Resins: A Century of Progress (Editör: Pilato, L). Springer, Berlin, Heidelberg. s.345-361.
- Megson, N. J. L. 1972. Unsolved Problems in Phenol Resin Chemistry, *Chem.-Ztg.*, 96(1-2) : 15-19
- Mohamed M. Chehimi, Ammar Azioune, and Eva Cabet-Deliry 2003. Acid-Base Interactions: Relevance to Adhesion and Adhesive Bonding Phenolic resin adhesives. (Editörler: Pizzi, A., Mittal, K. L.). CRC Press.. s. 100-149.
- Mohammed, L., Ansari, M. N., Pua, G., Jawaidd, M., Islam, M. S. 2015. A Review on Natural Fiber Reinforced Polymer Composite and its Applications. *International Journal of Polymer Science*, 2015.
- Mukhopadhyay, A. K. 2004. Industrial Chemical Cresols and Downstream Derivatives. CRC press. ISBN:9780824759544, 232s.
- Müller, G., Schöpfer, C., Vos, H., Kharazipour, A., Polle, A. 2009. FTIR-ATR Spectroscopic Analyses of Changes in Wood Properties During Particle-and Fibreboard Production of Hard-and Softwood Trees. *BioResources*, 4(1) : 49-71.
- Niu, M., Zhao, G. J., Alma, M. H. 2011. Thermogravimetric Studies on Condensed Wood Residues in Polyhydric Alcohols Liquefaction. *BioResources*, 6(1) : 615-630.
- Nomoto, M., Fujikawa, Y., Komoto, T., Yamanobe, T. 2010. Structure and Curing Mechanism of High-Ortho and Random Novolac Resins as Studied by NMR. *Journal of Molecular Structure*, 976(1-3) : 419-426.
- Oliveira, F. B., Gardrat, C., Enjalbal, C., Frollini, E., Castellan, A. 2008. Phenol-Furfural Resins to Elaborate Composites Reinforced with Sisal Fibers—Molecular Analysis of

- Resin and Properties of Composites. *Journal of applied polymer science*, 109(4) : 2291-2303.
- Ono, H. K. and Sudo, K. 1991. Phenolated Wood-A source of Wood Adhesive. Proceedings of International Symposium on Chemical Modification of Wood, May 17-18, Kyoto, Japan.
- Pan, H., Hse, C. Y., Shupe, T. F. 2009. Wood Liquefaction and its Application to Novolac Resin. Proc. Advanced Biomass Science and Technology for Bio-Based Products, Chinese Academy of Forestry Pub., Beijing. s. 39-50.
- Pan, H., Shupe, T. F., Hse, C. Y. 2008. Synthesis and Cure Kinetics of Liquefied Wood/Phenol/Formaldehyde Resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 108(3) : 1837-1844.
- Pan, H., Shupe, T. F., Hse, C. Y. 2009. Characterization of Novolac Type Liquefied Wood/Phenol/Formaldehyde (LWPF) Resin. *European Journal of Wood and Wood Products*, 67(4) : 427.
- Pandey, M. P., Kim, C. S. 2011. Lignin Depolymerization and Conversion: a Review of Thermochemical Methods. *Chemical Engineering & Technology*, 34(1) : 29-41.
- Patel, A. U., Soni, S. S., Patel, H. S. 2009. Synthesis, Characterization and Curing of o-Cresol-Furfural Resins. *International Journal of Polymeric Materials*, 58(10) : 509-516.
- Pérez, J. M., Rodriguez, F., Alonso, M. V., Oliet, M., Echeverría, J. M. 2007. Characterization of a Novolac Resin Substituting Phenol by Ammonium Lignosulfonate as Filler or Extender. *BioResources*, 2(2) : 270-283.
- Pilato, L. 2010. Resin Chemistry. Phenolic Resins: a Century of Progress. (Editörler Pilato, L.). New York: Springer. s. 41-88.
- Poljansek, I., Krajnc, M. 2005. Characterization of Phenol-Formaldehyde Prepolymer Resins By in Line FT-IR Spectroscopy. *Acta Chimica Slovenica*, 52(3) : 238.
- Popescu, C. M., Popescu, M. C., Singurel, G., Vasile, C., Argyropoulos, D. S., Willfor, S. 2007. Spectral Characterization of Eucalyptus Wood. *Applied Spectroscopy*, 61(11) : 1168-1177.
- Rambo, M. K., Ferreira, M. 2015. Determination of Cellulose Crystallinity of Banana Residues Using Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 26(7) : 1491-1499.
- Rodríguez, A., Jiménez, L. 2008. Pulping with Organic Solvents other than Alcohols; Acetone. Amines. Pulp. Paper. *Afinidad*, 65(535).
- Roy, D., Basu, P. K., Raghunathan, P., Eswaran, S. V. 2003. Cashew Nut Shell Liquid-Based Tailor-Made Novolac Resins: Polymer Morphology Quantitation by 1-D and 2-D NMR Techniques and Performance Evaluation. *Journal of Applied Polymer Science*, 89(7) : 1959-1965.

- Saimura, F., Santorelli, M. 2010. Photoresists. Phenolic Resins: A Century of Progress (Editör: Pilato, L.). Springer, Berlin, Heidelberg. s. 363-382.
- Sandler S. R., Karo W. 1992. Polymer Synthesis, vol.1, 2nd editions, Academic Press, Boston. ISBN: 978008092554, 512s.
- Sandler, S. R., Karo, W., Bonesteel, J., Pearce, E. M. 1998. Polymer Synthesis and Characterization: a Laboratory Manual. Elsevier. ISBN: 9780080539218, 212s.
- Shaw, L. E., Lee, D. 2009. Sonication of Pulp and Paper Effluent. *Ultrasonics Sonochemistry* 16 (3) : 321–324.
- Shiraishi, N. 1993. Plasticization of Wood and its Application. Recent Research on Wood and Wood-Based Materials (Editör: Shiraishi, N.). Elsevier. s.155-167.
- Shiraishi, N., Kishi, H. 1986. Wood–Phenol Adhesives Prepared From Carboxymethylated Wood. I. *Journal of Applied Polymer Science*, 32(1) : 3189-3209.
- Smolarski, N. 2012. High-Value Opportunities for Lignin: Unlocking its Potential. *Frost & Sullivan*, 1.
- Srivastava, R., Srivastava, D. 2013. Studies on the Synthesis And Curing of Thermosetting Novolac Resin Using Renewable Resource Material. *International Journal of ChemTech Research*, 5(5) : 2575-2581.
- Stewart, D. 2008. Lignin as a Base Material for Materials Applications: Chemistry, Application and Economics. *Industrial Crops and Products*, 27(2) : 202-207.
- Tejado, A., Pena, C., Labidi, J., Echeverria, J. M., Mondragon, I. 2007. Physico-Chemical Characterization of Lignins From Different Sources for Use in Phenol–Formaldehyde Resin Synthesis. *Bioresource Technology*, 98(8) : 1655-1663.
- Tian, X. W., Yang, Z. G. 2012. Ortho-Substituted Ortho-Cresol Novolac Resins as an Epoxy Resin Curing Agent. *International Journal of Polymeric Materials*, 61(2) : 136-143.
- Tian, X. W., Yang, Z. G., Sun, J. Y., Ji, Z. 2008. Synthesis of High Purity o-Cresol Novolac Epoxy Resins. 2008 International Conference on Electronic Packaging Technology & High Density Packaging IEEE. July 2008, s. 1-5
- Tiwari, D., Devi, A., Chandra, R. 2011. Synthesis of Cardanol Based Phenolic Resin with aid of Microwaves. *International Journal of Drug Development & Research*, 3(2) : 171-175.
- URL1, SDBS, Spectral Database for Organic Compounds, Spectral Database for o-Cresol, (URL erişim tarihi: 25.03.2019) https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_frame_disp.cgi?sdbno=1368.
- URL2, SDBS, Spectral Database for Organic Compounds, Spectral Database for furfural, (URL erişim tarihi: 25.03.2019) https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi.

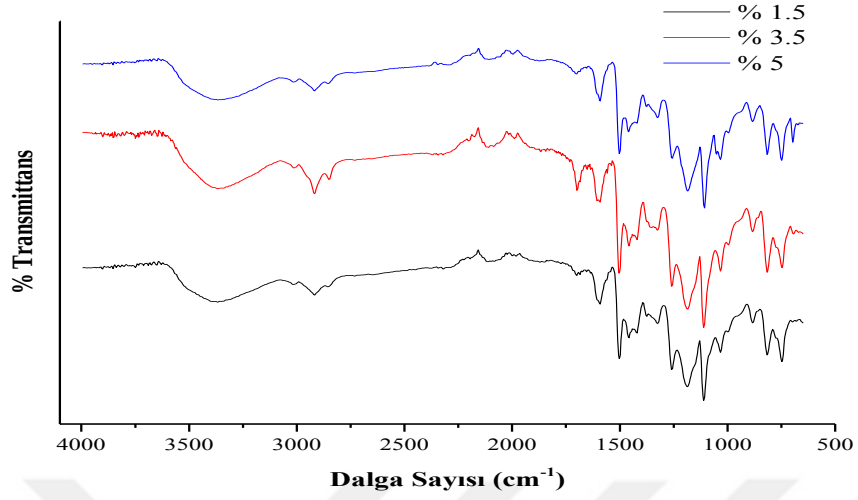
- URL3, SDBS, Spectral Database for Organic Compounds, Spectral Database for acetone, (URL erişim tarihi: 25.03.2019) https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi
- Väisänen, T., Haapala, A., Lappalainen, R., Tomppo, L. 2016. Utilization of Agricultural and forest Industry Waste and Residues in Natural Fiber-Polymer Composites: A review. *Waste Management*, 54 : 62-73.
- Walter, M. 2003. Extrusion Dies for Plastics and Rubber: Design and Engineering Computations. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG. ISBN: 978-3-446-22561-9. 362s.
- Wang, F. Y., Ma, C. C. M., Wu, H. D. 1999. Hydrogen Bonding in Polyamide Toughened Novolac Type Phenolic Resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 74(9) : 2283-2289.
- Weber, M., Weber, M. 2010. Phenols. Phenolic Resins: A Century of Progress (Editörler Pilato, L.). Springer, Berlin, Heidelberg. s.9-23.
- Wu, H. D., Chu, P. P., Ma, C. C. M., Chang, F. C. 1999. Effects of Molecular Structure of Modifiers on the Thermodynamics of Phenolic Blends: an Entropic Factor Complementing PCAM. *Macromolecules*, 32(9) : 3097-3105.
- Wu, H. D., Ma, C. C. M., Chu, P. P. 1997. Hydrogen Bonding in the Novolac Type Phenolic Resin Blended with Phenoxy Resin. *Polymer*, 38(21) : 5419-5429.
- Wu, H. D., Ma, C. C. M., Chu, P. P., Tseng, H. T., Lee, C. T. 1998. The Phase Behaviour of Novolac Type Phenolic Resin Blended with Poly (Adipic Ester). *Polymer*, 39(13) : 2859-2865.
- Yamada, T, Hu, Y., Ono, H. 2001. Condensation Reaction Of Degraded Lignocellulose During Wood Liquefaction in the Presence Of Polyhydric Alcohols. *J Adhesion Soc Japan*, 37(12) : 471-478.
- Yamada, T., Ono, H. 2001. Characterization of the Products Resulting From Ethylene Glycol Liquefaction of Cellulose. *J Wood Sci*, 47(6) : 458-464
- Yamazaki, J., Minami, E., Saka, S. 2006. Liquefaction of Beech Wood in Various Supercritical Alcohols. *Journal of Wood Science*, 52(6) : 527-532.
- Yılmaz, R. (2007). Viskoz Malzemelerin Akışı ve Modellenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul. 143s.
- Yuan, Z., Zhang, Y., Xu, C. C. 2014. Synthesis and Thermomechanical Property Study of Novolac Phenol-Hydroxymethyl Furfural (PHMF) Resin. *RSC Advances*, 4(60), 31829-31835.
- Zeitsch, K. J. 2000. The chemistry and Technology of Furfural and its Many by-Products (Vol. 13). Elsevier. ISBN: 9780080528991, 376s.
- Zhang, H., Pang, H., Shi, J., Fu, T., Liao, B. 2012. Investigation of Liquefied Wood Residues Based on Cellulose, Hemicellulose, and Lignin. *Journal of Applied Polymer Science*, 123(2) : 850-856.

- Zhang, Q. H., Zhao, G. J., Hu, S. Y. 2005. Factors affecting the Resinification of Liquefied Phenolated Wood. *Forestry Studies in China*, 7(2) : 38.
- Zhang, W., Ma, Y., Wang, C., Li, S., Zhang, M., Chu, F. 2013. Preparation and Properties of Lignin–Phenol–Formaldehyde Resins Based on Different Biorefinery Residues of Agricultural Biomass. *Industrial Crops and Products*, 43 : 326-333.
- Zhang, Y., Ikeda, A., Hori, N., Takemura, A., Ono, H., Yamada, T. 2006. Characterization of Liquefied Product from Cellulose With Phenol in The Presence of Sulfuric Acid. *Bioresource Technology*, 97(2) : 313-321.
- Zhang, Y., Yuan, Z., Mahmood, N., Huang, S., Xu, C. C. 2016. Sustainable Bio-Phenol-Hydroxymethylfurfural Resins Using Phenolated de-Polymerized Hydrolysis Lignin and Their Application in Bio-Com

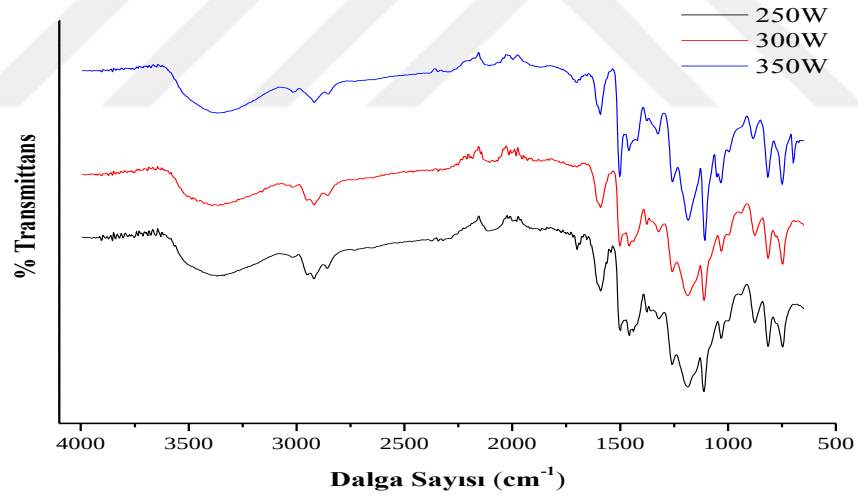




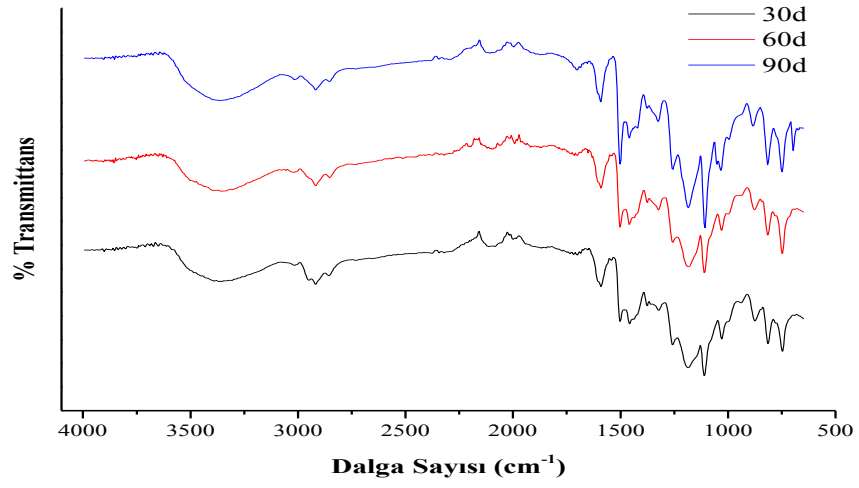
EK-A Kresollendirilmiş FK ve FK-furfural reçinesi örneklerinin FTIR spektrumları



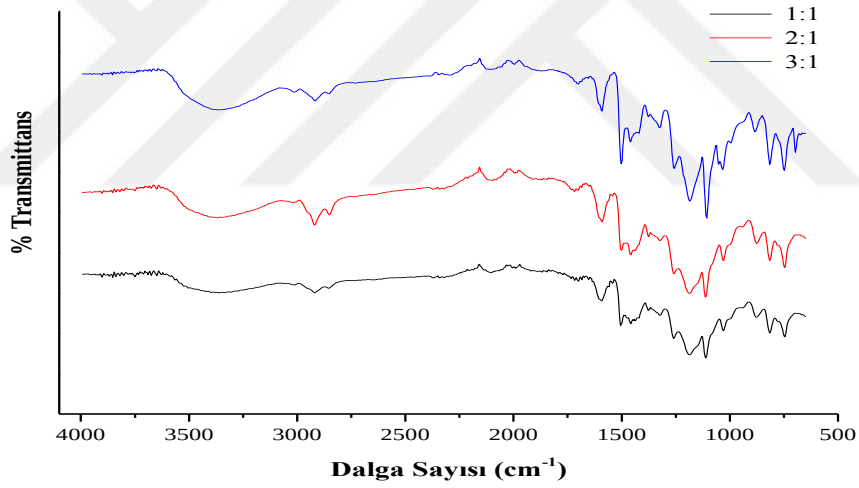
Şekil A.1. Sabit 350W, 90d ve 3:1 o-kresol:FK oranında farklı katalizör miktarlarında üretilen kresollendirilmiş FK'lerin FTIR spektrumları



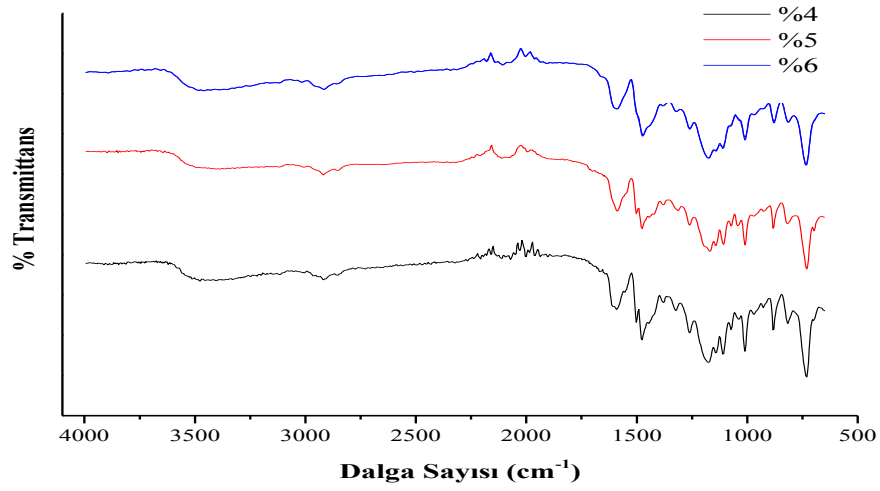
Şekil A.2. Sabit %5 katalizör, 90d ve 3:1 o-kresol:FK oranında farklı mikrodalga güçlerinde üretilen kresollendirilmiş FK'lerin FTIR spektrumları



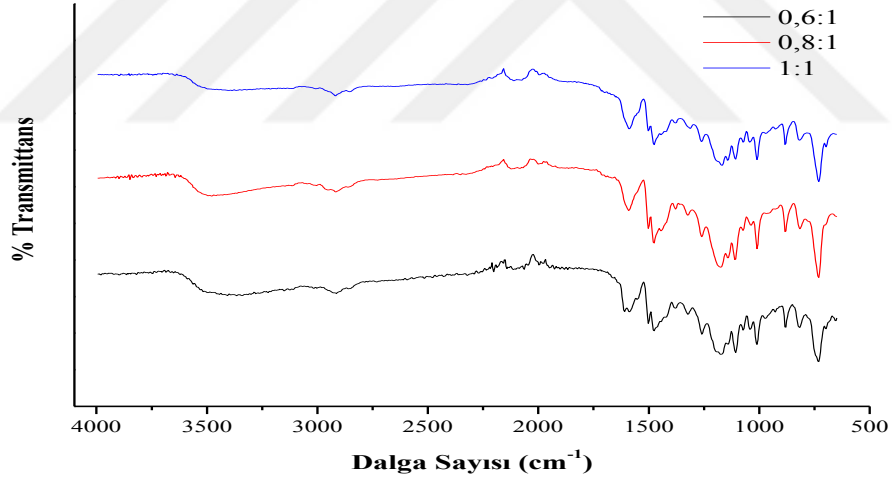
Şekil A.3. Sabit 350W, %5 katalizör, 3:1 o-kresol:FK oranında farklı sürelerde üretilen kresollendirilmiş FK'lerin FTIR spektrumları



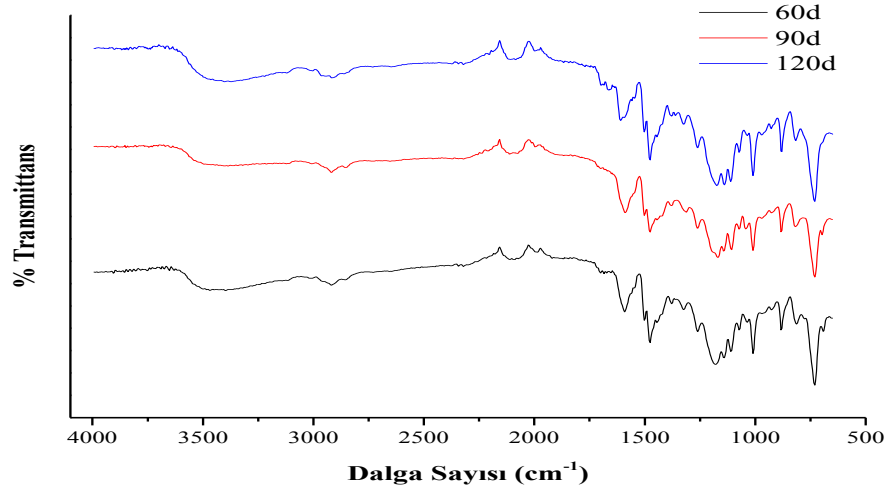
Şekil A.4. Sabit 350W, %5 katalizör ve 90d koşullarında farklı o-kresol:FK oranlarında üretilen kresollendirilmiş FK'lerin FTIR spektrumları



Şekil A.5. 400W30d kresollendirilmiş FK'nin, sabit 400W mikrodalga ortamında 90 dakika o-kresol:furfural (n:n) 1:1 ortamlarında farklı NaOH miktarlarında üretilen reçinelerin FTIR spektrumları

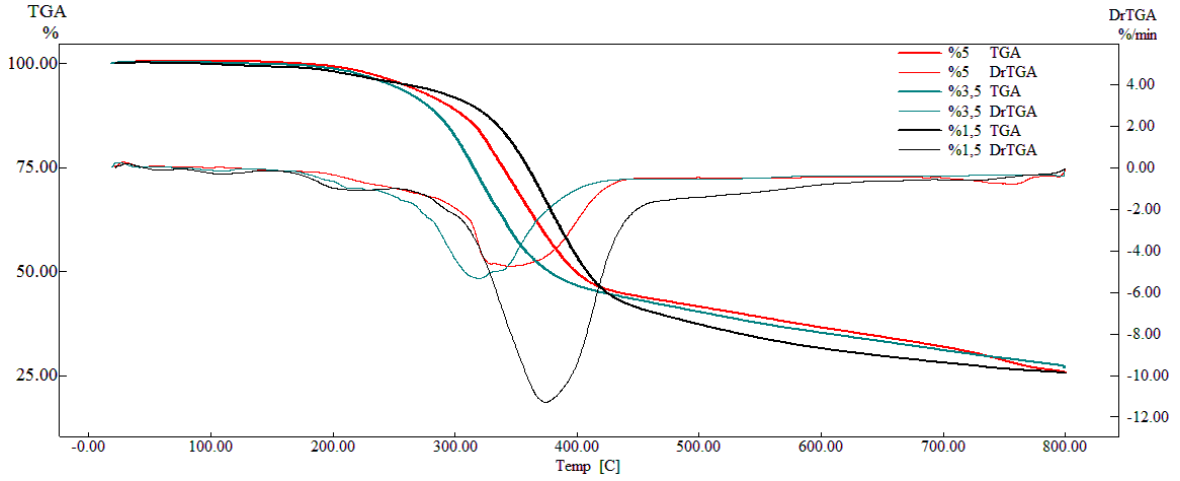


Şekil A.6. 400W30d kresollendirilmiş FK'nin, sabit 400W mikrodalga ortamında 90 dakika %5 NaOH katalizörlüğünde, farklı o-kresol:furfural 1:1 (n:n) oranlarında üretilen reçinelerin FTIR spektrumları

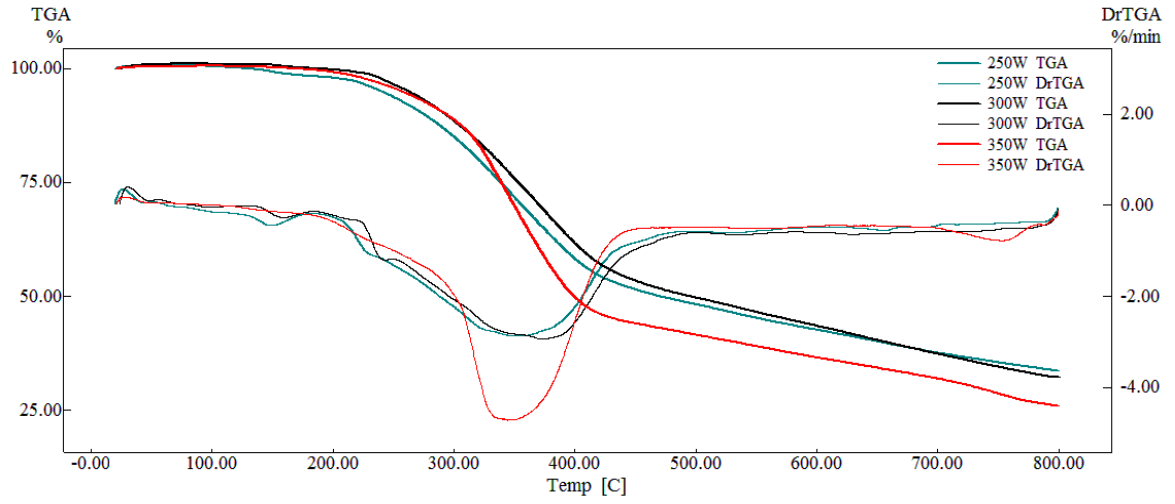


Şekil A.7. 400W30d kresollendirilmiş FK'nin, sabit 400W mikrodalga ortamında %5 NaOH katalizörlüğünde o-kresol:furfural (n:n) 1:1 olacak şekilde, farklı sürelerde üretilen reçinelerin FTIR spektrumları

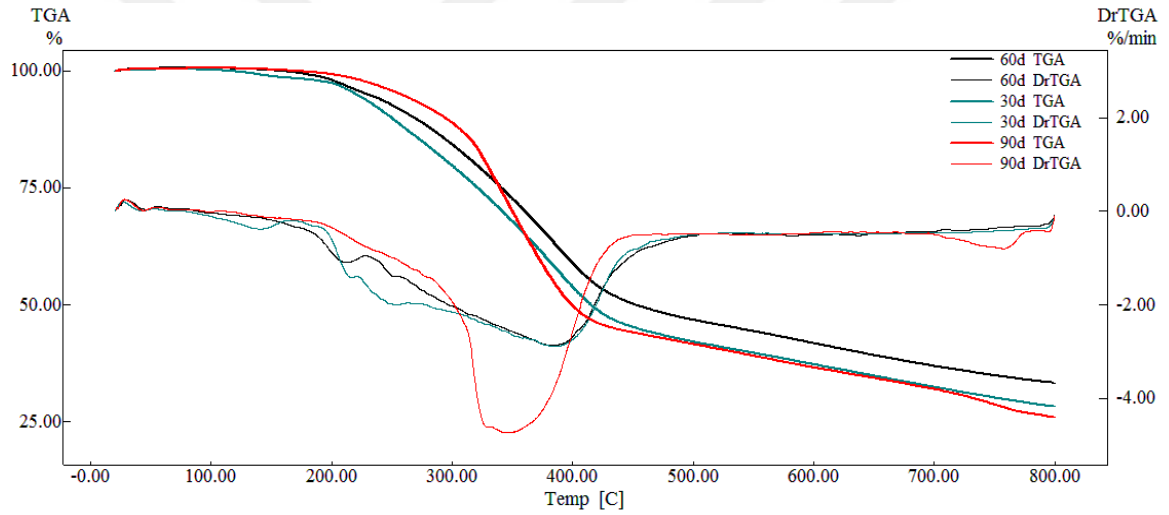
EK-B Kresollendirilmiş FK ve kresollendirilmiş FK-furfural örneklerinin TGA analizi sonuçları



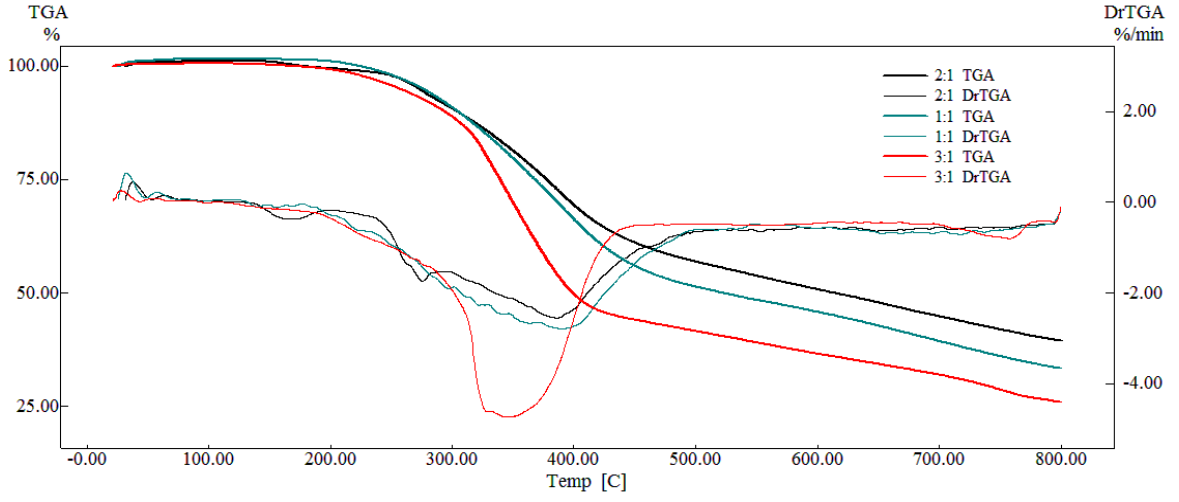
Şekil B.1. Sabit 350W, 90d ve 3:1 o-kresol:FK oranında farklı katalizör miktarlarında üretilen kresollendirilmiş FK'lerin TGA eğrileri



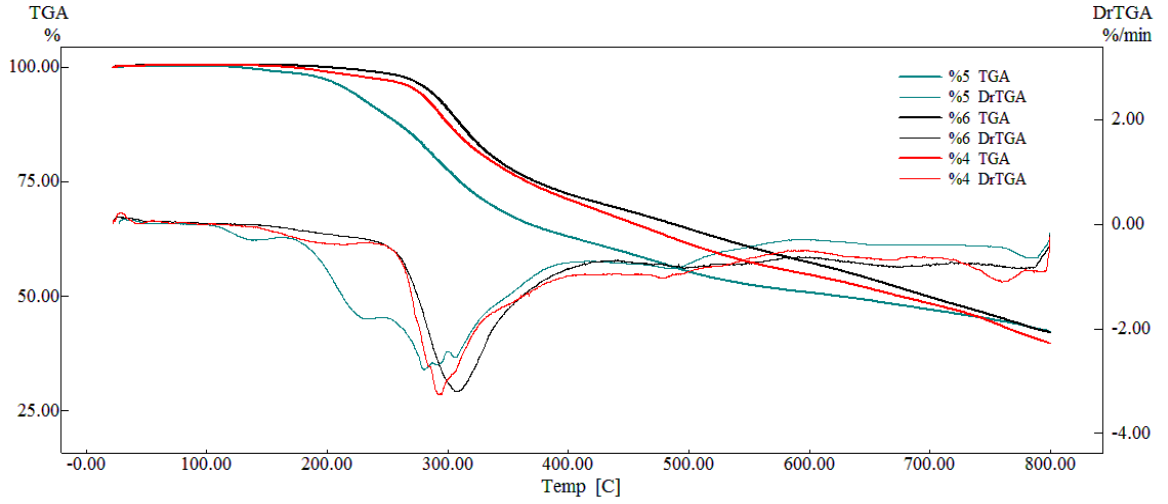
Şekil B.2. Sabit %5 katalizör, 90d ve 3:1 o-kresol:FK oranında farklı mikrodalga güçlerinde üretilen kresollendirilmiş FK'lerin TGA ve DrTGA eğrileri



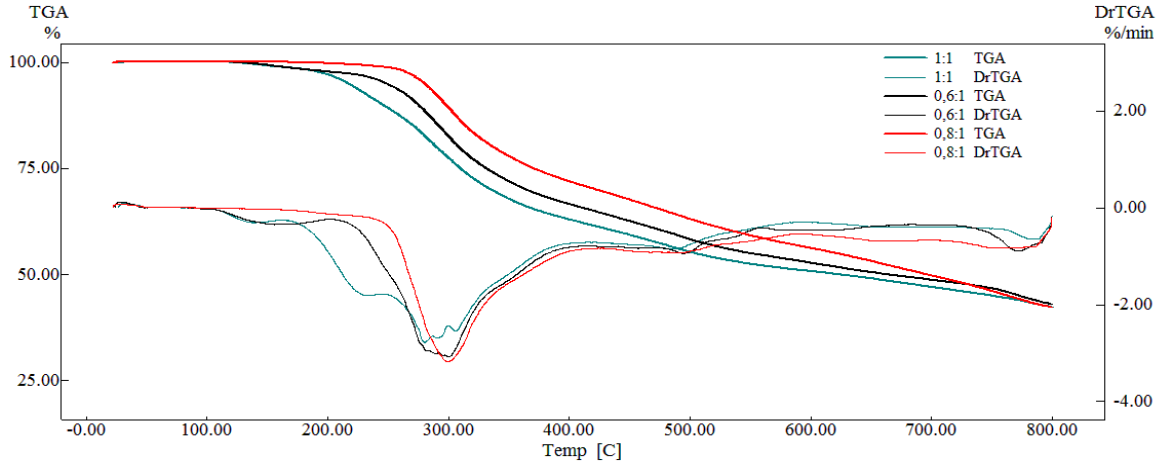
Şekil B.3. Sabit 350W, %5 katalizör, 3:1 o-kresol:FK oranında farklı sürelerde üretilen kresollendirilmiş FK'lerin TGA ve DrTGA eğrileri



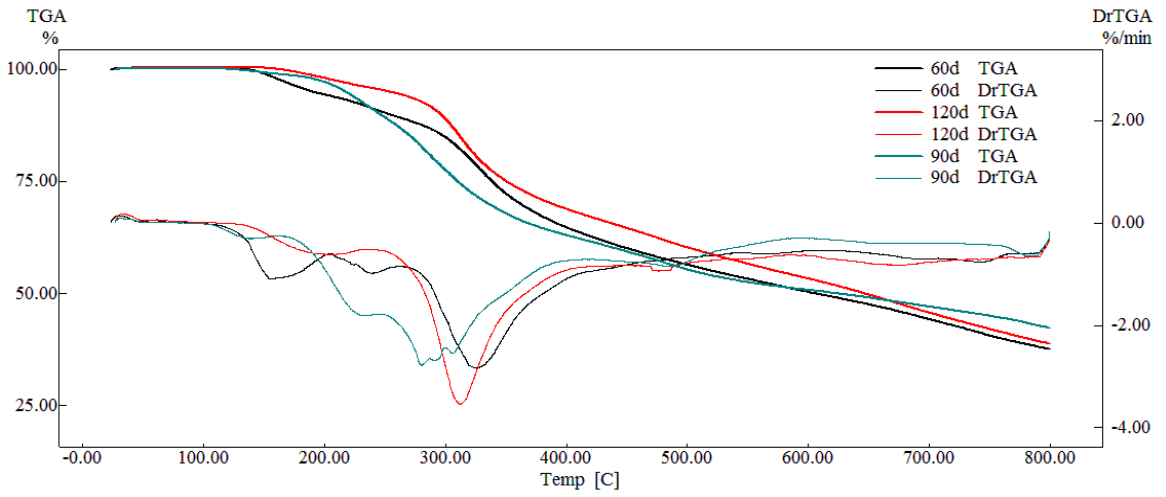
Şekil B.4. Sabit 350W, %5 katalizör ve 90d koşullarında farklı o-kresol:FK (w:w) oranlarında üretilen kresollendirilmiş FK'lerin TGA ve DrTGA eğrileri



Şekil B.5. 400W30d kresollendirilmiş FK'nin, sabit 400W mikrodalga ortamında 90 dakika o-kresol:furfural (n:n) 1:1 ortamlarında farklı NaOH miktarlarında üretilen reçinelerin TGA ve DrTGA eğrileri

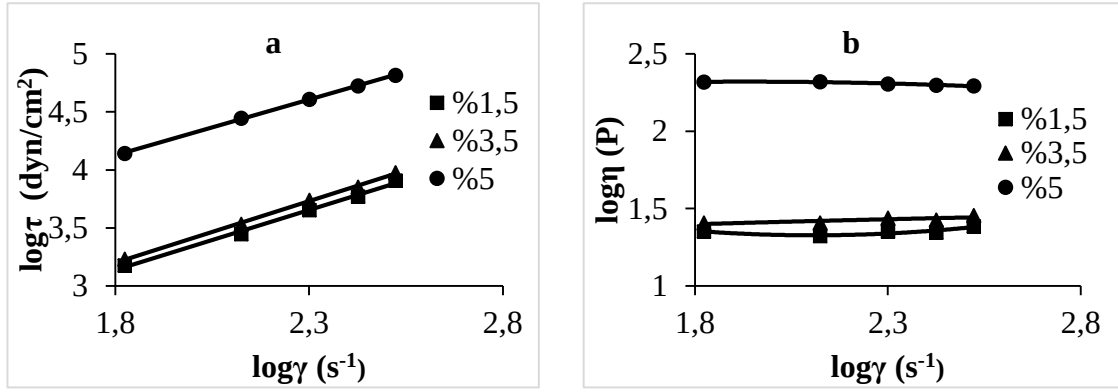


Şekil B.6. 400W30d kresollendirilmiş FK'nin, sabit 400W mikrodalga ortamında 90 dakika %5 NaOH katalizörlüğünde, farklı o-kresol:furfural 1:1 (n:n) oranlarında üretilen reçinelerin TGA ve DrTGA eğrileri

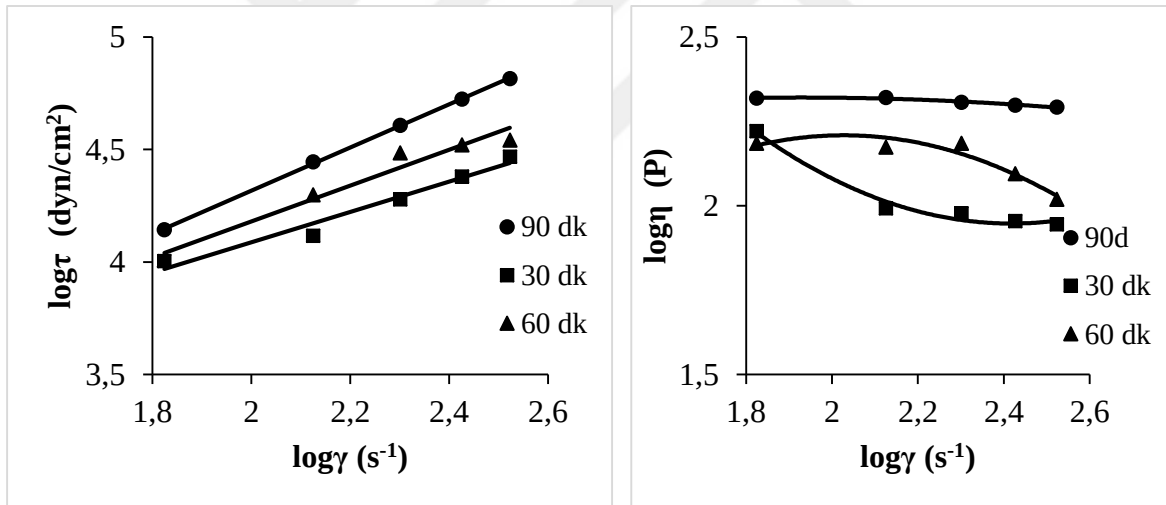


Şekil B.7. 400W30d kresollendirilmiş FK'nin, sabit 400W mikrodalga ortamında %5 NaOH katalizörlüğünde o-kresol:furfural (n:n) 1:1 olacak şekilde, farklı sürelerde üretilen reçinelerin TGA ve DrTGA eğrileri

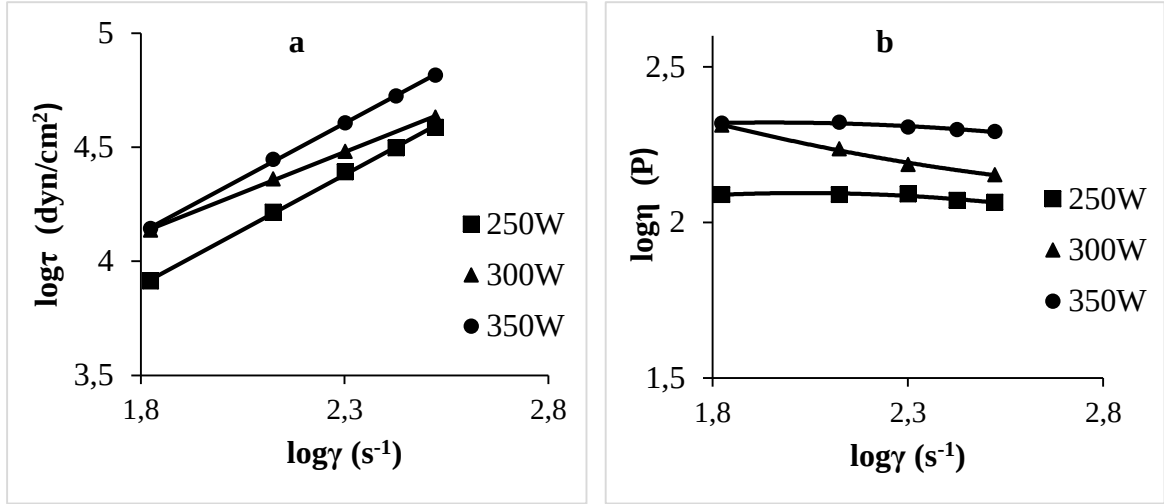
EK-C Kresollendirilmiş FK örneklerinin reolojik analizi sonuçları



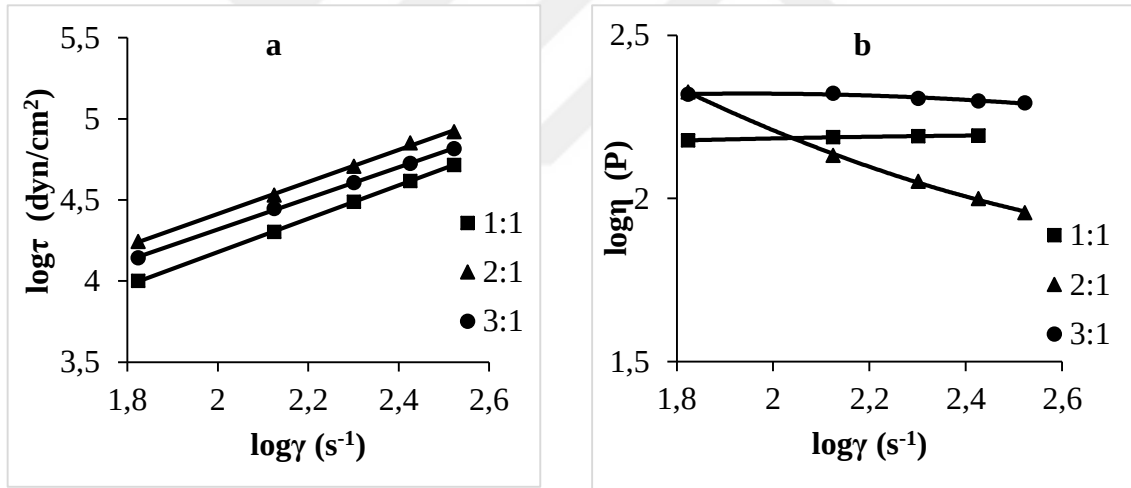
Şekil C.1. Sabit 350W, 90d ve 3:1 o-kresol:FK oranında farklı katalizör miktarlarında üretilen kresollendirilmiş FK'lerin 175 °C'de farklı kayma hızlarında gözlemlenen reolojik davranışları. (a) kayma gerilmesi-kayma hızı, (b) viskozite-kayma hızı



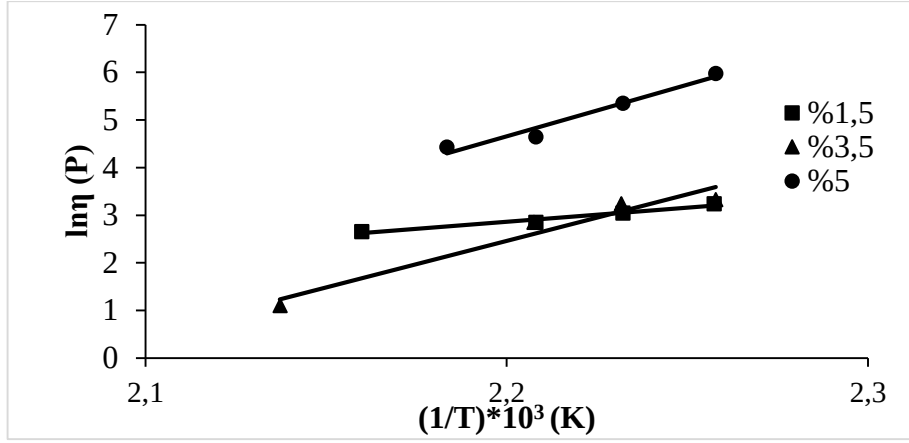
Şekil C.2. Sabit 350W, %5 katalizör, 3:1 o-kresol:FK oranında farklı sürelerde üretilen kresollendirilmiş FK'lerin 175 °C'de farklı kayma hızlarında gözlemlenen reolojik davranışları. (a) kayma gerilmesi-kayma hızı, (b) viskozite-kayma hızı



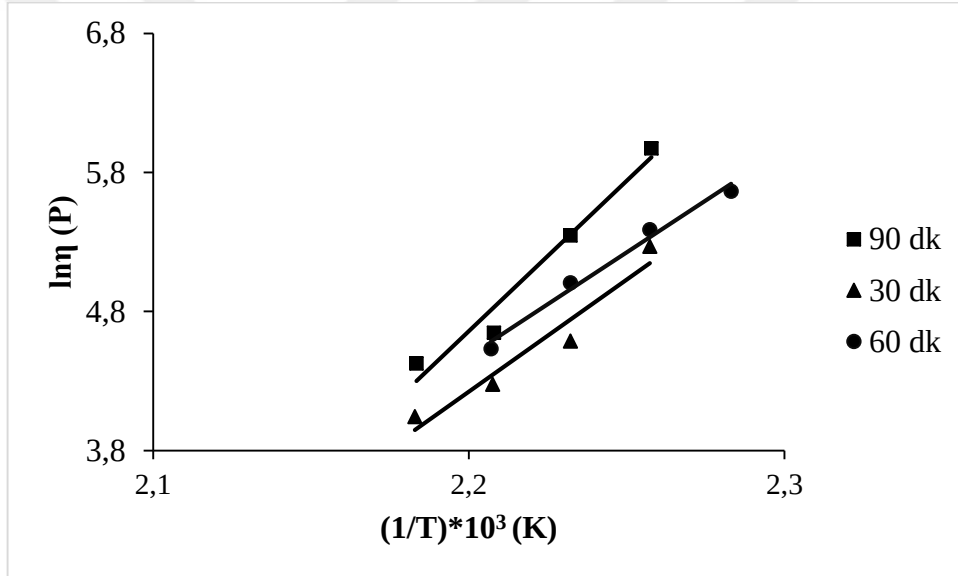
Şekil C.3. Sabit %5 katalizör, 90d ve 3:1 o-kresol:FK oranında farklı mikrodalga güçlerinde üretilen kresollendirilmiş FK'lerin 175 °C'de farklı kayma hızlarında gözlemlenen reolojik davranışları. (a) kayma gerilmesi-kayma hızı, (b) viskozite-kayma hızı



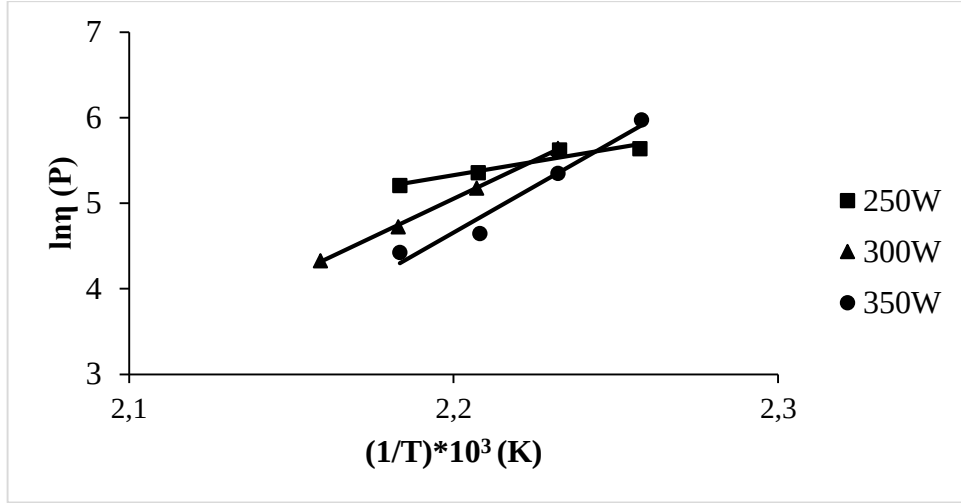
Şekil C.4. Sabit 350W, %5 katalizör ve 90d koşullarında farklı o-kresol:FK (w:w) oranlarında üretilen kresollendirilmiş FK'lerin 175 °C'de farklı kayma hızlarında gözlemlenen reolojik davranışları. (a) kayma gerilmesi-kayma hızı, (b) viskozite-kayma hızı



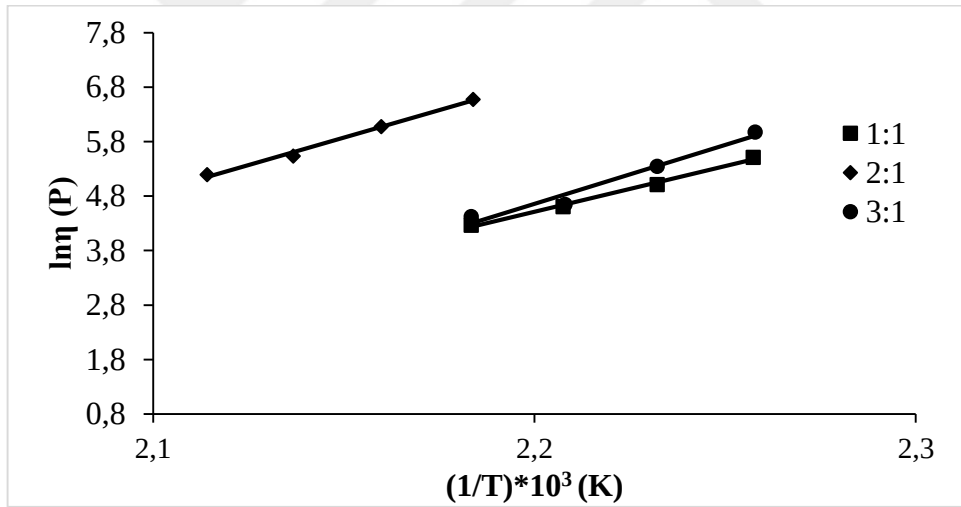
Şekil C.5. Sabit 350W, 90d ve 3:1 o-kresol:FK oranında farklı katalizör miktarlarında üretilen kresollendirilmiş FK'lerin, 133,3 s⁻¹ sabit kayma hızında farklı sıcaklıklarda gözlemlenen viskozite eğrileri



Şekil C.6. Sabit 350W, %5 katalizör, 3:1 o-kresol:FK oranında farklı sürelerde üretilen kresollendirilmiş FK'lerin 133,3 s⁻¹ sabit kayma hızında farklı sıcaklıklarda gözlemlenen viskozite eğrileri

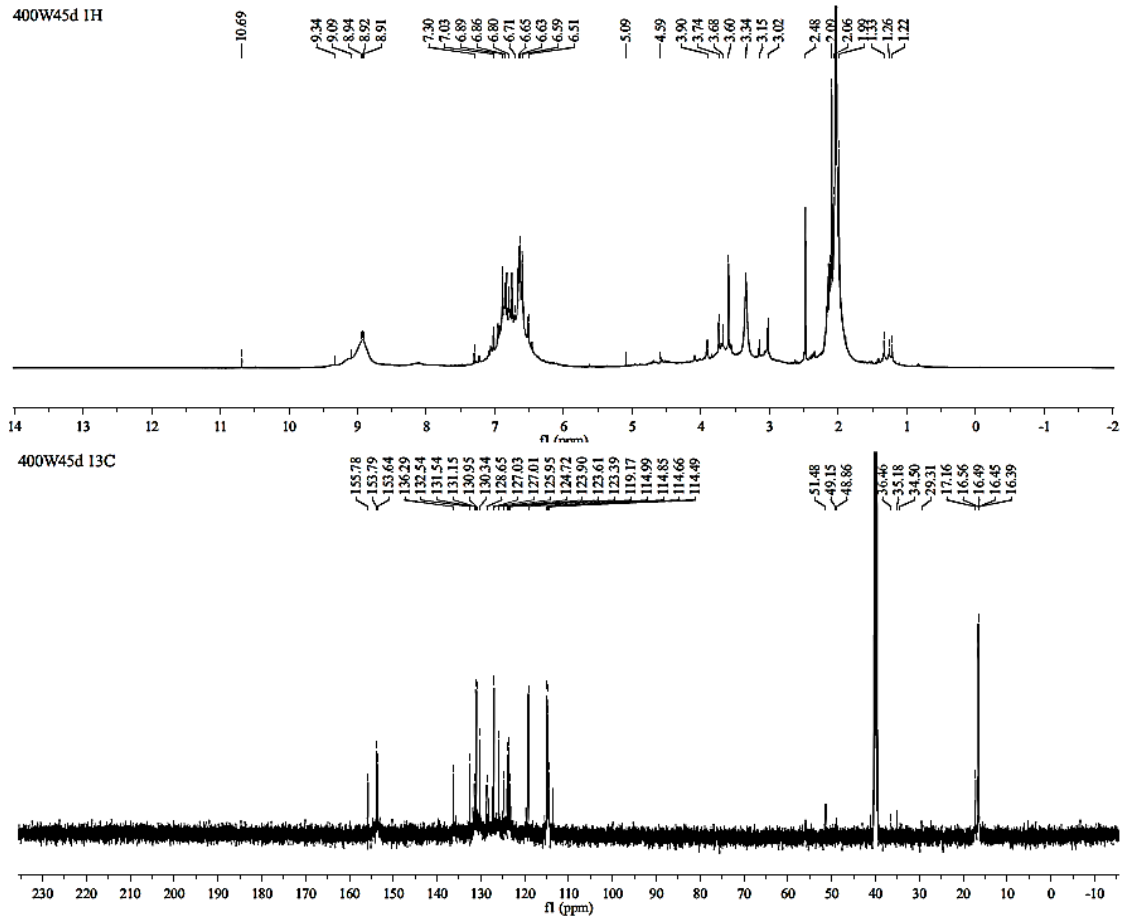


Şekil C.7. Sabit %5 katalizör, 90d ve 3:1 o-kresol:FK oranında farklı mikrodalga güçlerinde üretilen kresollendirilmiş FK'lerin, $133,3 \text{ s}^{-1}$ sabit kayma hızında farklı sıcaklıklarda gözlemlenen viskozite eğrileri

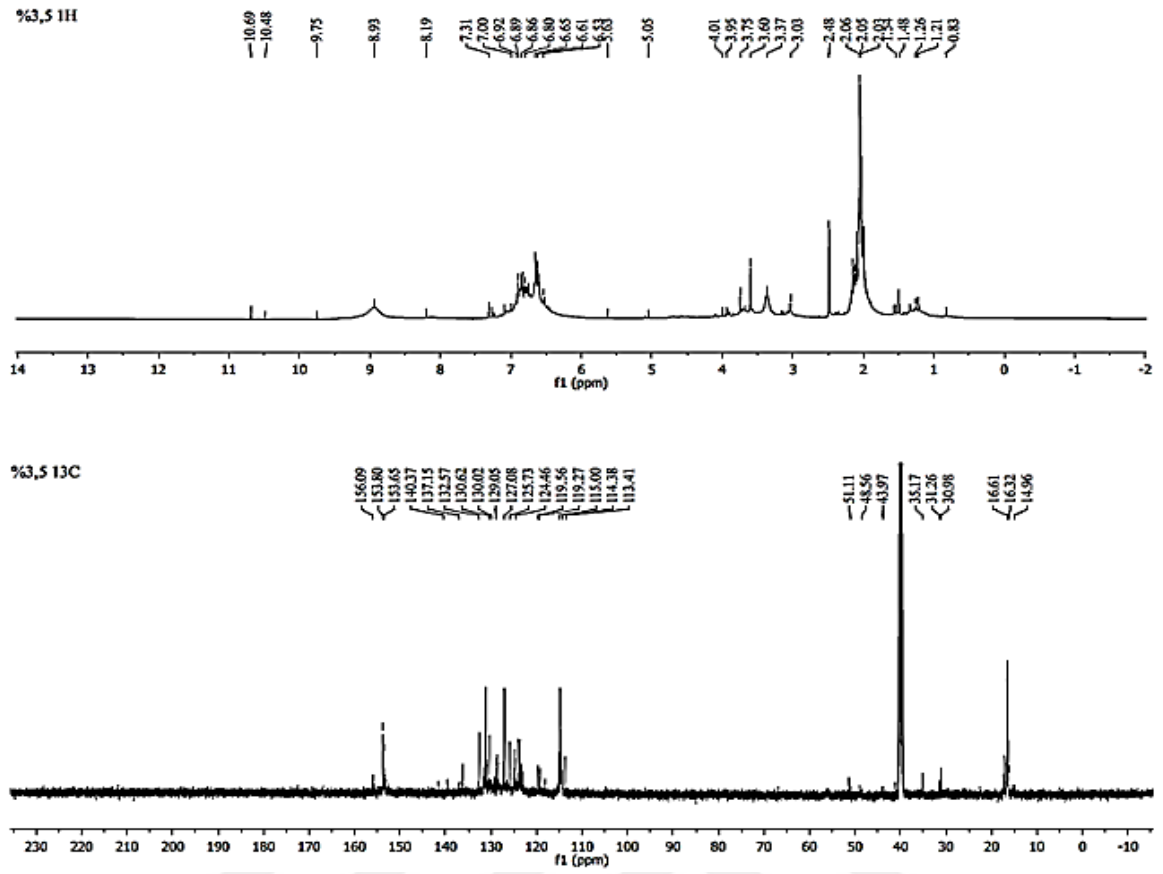


Şekil C.8. Sabit 350W, %5 katalizör ve 90d koşullarında farklı o-kresol:FK (w:w) oranlarında üretilen kresollendirilmiş FK'lerin $133,3 \text{ s}^{-1}$ sabit kayma hızında farklı sıcaklıklarda gözlemlenen viskozite eğrileri

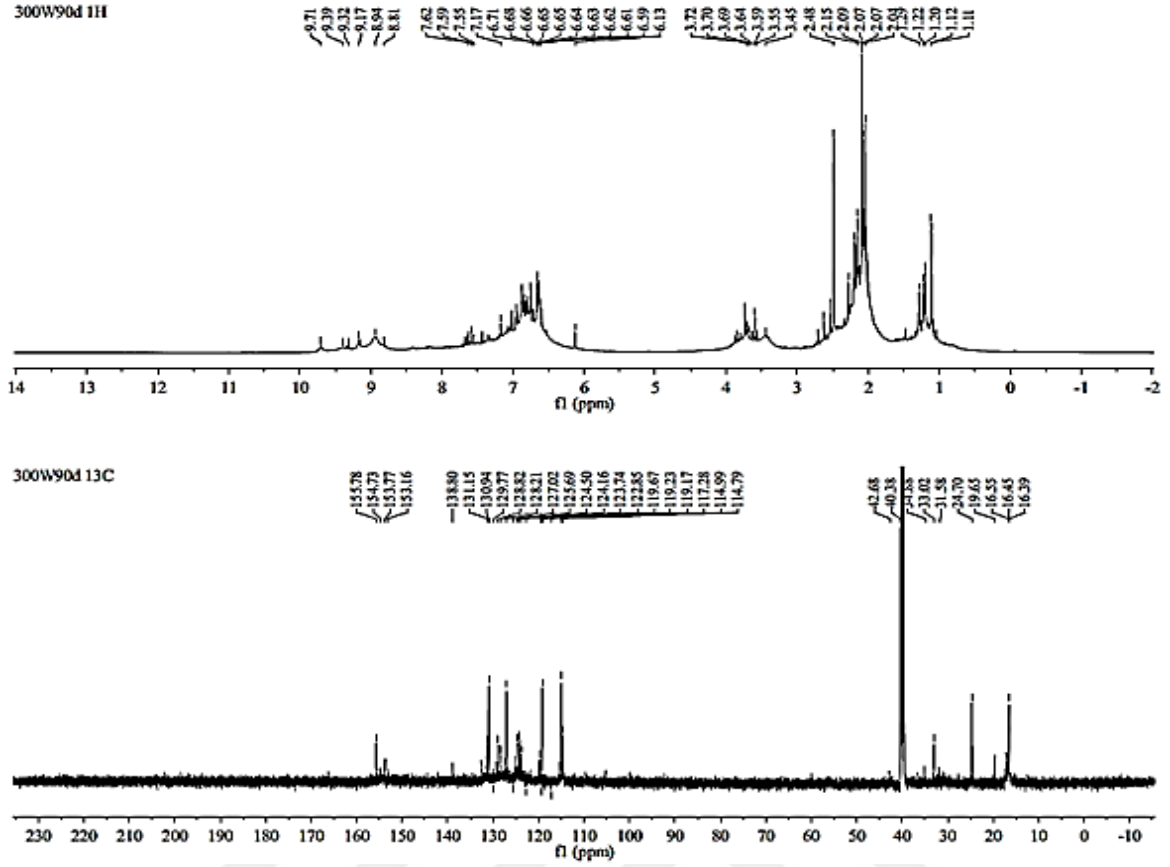
EK-D Kresollendirilmiş FK örnekleri NMR analizi sonuçları



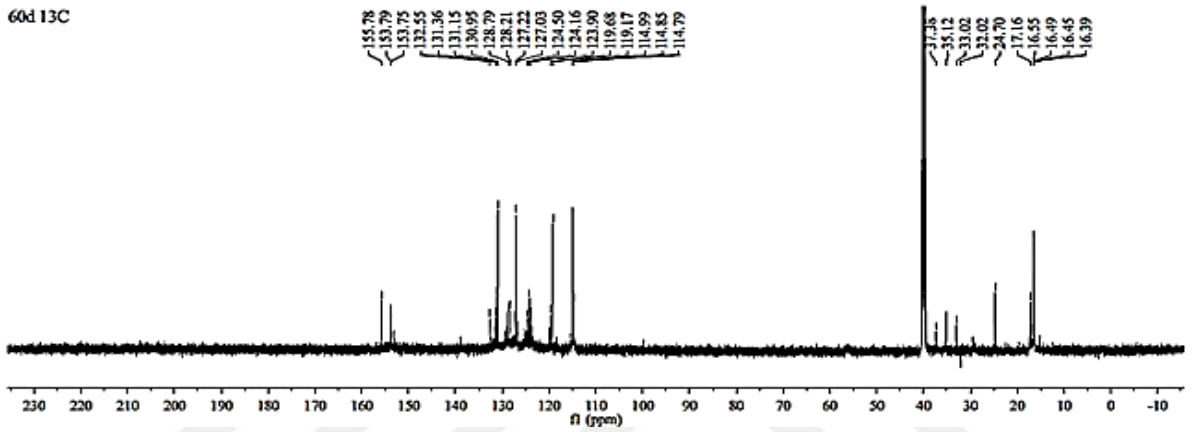
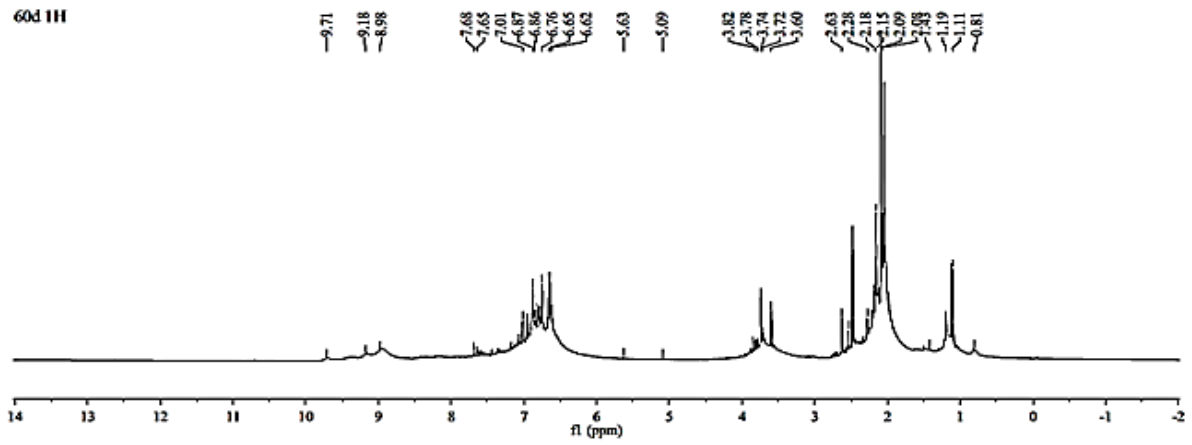
Şekil D.1. 400W45d kresollendirilmiş FK'ye ait ^1H (üstte) ve ^{13}C NMR spektrumları (altta)



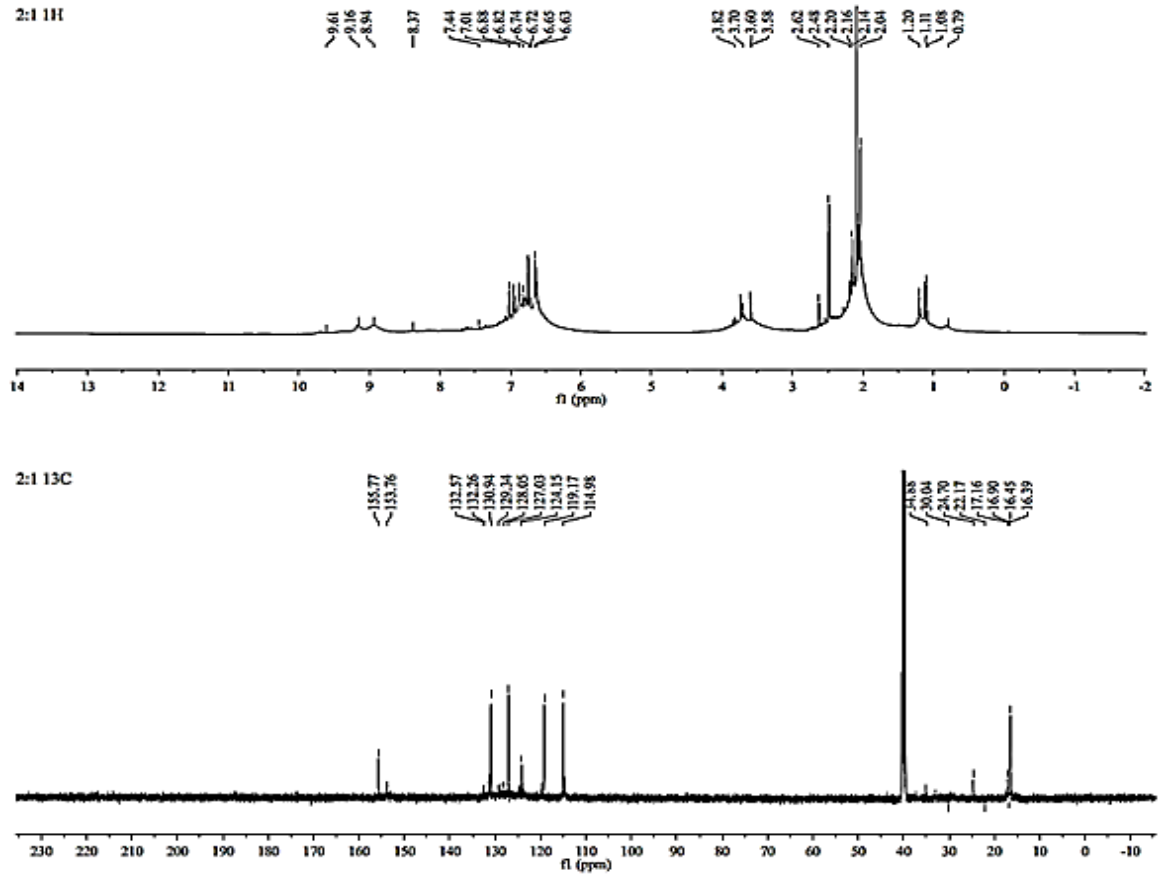
Şekil D.2. 350W, 90d, 3:1 o-kresol:FK oranında %3,5 katalizör miktarı parametrelerinde üretilen kresollendirilmiş FK'lerin ¹H (üstte) ve ¹³C NMR spektrumları (altta)



Şekil D.3. 300W, 90d, 3:1 o-kresol:FK oranında ve %5 katalizör miktarı parametrelerinde üretilen kresollendirilmiş FK'lerin ^1H (üstte) ve ^{13}C NMR spektrumları (altta)



Şekil D.4. 350W, 60d, 3:1 o-kresol:FK oranı ve %5 katalizör parametrelerinde üretilen kresollendirilmiş FK'lerin ¹H (üstte) ve ¹³C NMR spektrumları (altta)



Şekil D.5. 350W, 90d, %5 katalizör ve 2:1 o-kresol:FK oranı parametrelerinde üretilen kresollendirilmiş FK'lerin ^1H (üstte) ve ^{13}C NMR spektrumları (altta)

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı, soyadı : Eren KORKMAZ
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 04.02.1991 Darende
Medeni hali : Bekâr
Telefon : 0 (535) 668 7828
e-posta : korkmazhaneren@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	KSÜ/Malzeme Bilimi ve Mühendisliği	2019
Lisans	Fırat Üniversitesi/Biyomühendislik	2015
Lise	Malatya Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi	2008

Yabancı Dil

İngilizce (YÖKDİL 80)

Yayınlar

1. **Korkmaz E.**, Salan T., Alma M. H., 2018. Fındık Kabuğu-Furfural Esaslı Formaldehitsiz Bakalit Reçinesi Üretimi ve Karakterizasyonu. Iğdır Multi Disipliner Çalışmalar Kongresi, 6-7 Kasım 2018 Iğdır. (Tam metin, Sözlü Sunum)
2. Geçim M., **Korkmaz E.**, Salan T., Alma M. H., 2018. The Effect of Some Eco-Friendly. Additives on the Insulation Properties of Gypsum Board, Iğdır Multi Disipliner Çalışmalar Kongresi, 6-7 Kasım, Iğdır. (Tam metin, Sözlü Sunum)
3. **Korkmaz E.**, Salan T., Alma M. H., 2017. Phenolation of Hazelnut Shell for the Production of Novolac-Type Resins, ITWCCST – 2017 3rd International Turkic World Conference on Chemical Sciences & Technologies, 10-13 September, Baku. (Özetli Sözlü Sunum)

4. **Korkmaz E.**, Alma M. H., Salan T., Geçim M., 2017. Sıvılaştırılmış Fındık Kabuklarından Formaldehitsiz Bakalit Reçinesi Üretimi, Harran I. Uluslararası AR-GE Proje Pazarı, 12 Mayıs, Şanlıurfa. (Poster)
5. Geçim M., Alma M. H., Salan T., **Korkmaz E.**, 2017. Çeşitli Organik ve İnorganik Katkılar ile Alçıpanın Fiziksel ve Mekanik Özelliklerinin Geliştirilmesi, Harran I. Uluslararası AR-GE Proje Pazarı, 12 Mayıs 2017, Şanlıurfa. (Poster)
6. **Korkmaz E.**, Salan T., Karaoğlu E., Alma M. H., 2016. Microwave Liquefaction of Hazelnut Shell Using a Novel Liquefying Agent, ITWCCST – 2016 2nd International Turkic World Conference on Chemical Sciences & Technologies, 26-30 October, Scopje. (Özetli Sözlü Sunum)

Hobiler

Müzik, Kitap, İnternet, Doğa, Sinema