

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

LİF VE KAĞIT TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

**DOĞAL KOLOFAN VE PETROKİMYASAL REÇİNE DEN
TERMOPLASTİK YOL ÇİZGİ BOYASI ÜRETİMİ**

DOKTORA TEZİ

Bilge YILMAZ

**MART 2023
TRABZON**



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİF VE KAĞIT TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

DOĞAL KOLOFAN VE PETROKİMYASAL REÇİNE DEN
TERMOPLASTİK YOL ÇİZGİ BOYASI ÜRETİMİ

Bilge YILMAZ

ORCID : - - -

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
DOKTOR (LİF VE KAĞIT TEKNOLOJİSİ)
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 08 / 02 / 2023

Tezin Savunma Tarihi : 22 / 03 / 2023

Tez Danışmanı : Prof. Dr. İlhan DENİZ
ORCID : - - -

Trabzon 2023

ÖNSÖZ

“Doğal Kolofan ve Petrokimyasal Reçineden Termoplastik Yol Çizgi Boyası Üretimi” adlı bu çalışma Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Lif ve Kağıt Teknolojileri Anabilim Dalı’nda Doktora Tezi olarak hazırlanmıştır.

Lisansüstü eğitimim boyunca değerli bilgilerini benimle paylaşan, kıymetli zamanını ayırarak sabırla ve ilgiyle bana faydalı olabilmek için elinden geleni sunan, kıymetli danışman hocam Sayın Prof. Dr. İlhan Deniz’e teşekkürlerimi sunarım. Doktora Tez İzleme Komitesi üyeleri Prof. Dr. Hüseyin KIRCI ve Prof. Dr. Olcay BEKİRCAN hocalarıma desteklerinden dolayı teşekkür ederim. Dr. Chunlin XU, Doç. Dr. Andrey PRANOVICH, Doç. Dr. Derya USTAÖMER, Dr. Öğr. Üy. Aydın DEMİR, Arş. Gör. Serhatcan Berk AKÇAY, Arş. Gör. Dr. Gökhan HEKİMOĞLU ve Doç. Dr. Murat ŞİRİN’e desteklerinden ve yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tez çalışmalarımın yürütülmesinde yardımlarını ve desteklerini her zaman hissettiğim çok değerli dostum, KTÜ, Kimya Bölümü Dr. öğrencisi Hilal FAZLI ve bölümümüz Dr. Öğrencisi Mohammed Kassım DALU’ ya teşekkürlerimi ve minnetlerimi sunarım.

Tez çalışması kapsamında geliştirilen ester kolofanların Termoplastik Yol Çizgi Boya’larının üretimi ve analizlerinde yardımcı olan SİGNATEKMA A.Ş. Yönetim Kurulu Başkanı Sayın Melih Sebastien DURMUŞ Bey ve beraberinde SİGNATEKMA A. Ş.’ de çalışan Başak DEMİRCİOĞLU, Eren ÖZKAN, Cansu BALDAN, Emre SİNAN ve Nail BÜMEN’ e teşekkürlerimi sunarım. Doktora tez çalışmalarımda kullanmış olduğum birçok katkı ve kimyasalın temininde desteklerini esirgemeyen, Doğanay Kimyevi Maddeler’ e, Üçgen Pigmentler ve Polimer Katkıları’ na, Alkim Alkali Kimya’ya, Diper Kimya Endüstrisi’ ne, GCC Protek Dış Ticaret’e ve Azelis Türkiye firmalarına teşekkürlerimi ve minnetlerimi sunarım.

Beni sevgi, saygı ve emekle, ilmek ilmek dokuyup yetiştirerek bu günlere getiren aileme, doktora tez çalışmalarımı gerçekleştirmek için kendi hayatından feragat ederek en az benim kadar emek sarf eden değerli eşim Metin YILMAZ’ a ve güzel evlatlarım Öykü ve Özgür Yaşar YILMAZ’ a sonsuz minnet ve sevgi duygularımı ifade etmek isterim.

Bilge YILMAZ
Nisan 2023

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum “Doğal Kolofan ve Petrokimyasal Reçineden Termoplastik Yol Çizgi Boyası Üretimi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. İlhan Deniz’in sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

22/03/2023

Bilge YILMAZ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER	V
ÖZET	XIV
SUMMARY	XV
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	XVI
TABLolar LİSTESİ	XXI
KISALTMALAR VE SEMBOLLER LİSTESİ.....	XXIV
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Odun Dışı Orman Ürünleri (ODOÜ) ve Önemi	3
1.3. Odun Dışı Orman Ürünlerinde Sürdürülebilirlik.....	5
1.4. Odun Dışı Orman Ürünü Reçinenin Biyosentezi	6
1.5. Doğal Reçine Kaynakları.....	9
1.6. Doğal Reçinelerin Üretim Yöntemleri.....	10
1.6.1. Çam Reçinesi Üretim Yöntemleri	10
1.6.1.1. Çam Reçinesi Üretiminde Dikkat Edilecek Parametreler	13
1.6.2. Sülfat Reçinesi Üretimi.....	14
1.6.3. Ekstraksiyon Reçinesi Üretimi	17
1.7. Dünyada Reçine Üretimi ve Ticareti	19
1.8. Türkiye’de Reçine Üretimi ve Ticareti.....	21
1.9. Çam Kimyasalları Endüstrisine Küresel Bakış ve Trendler	26
1.10. Çam Türevli Kimyasallar Pazarı (2022-2029)	30
1.11. Doğal Reçinelerin Kimyası ve Genel Özellikleri	38
1.12. Çam Reçinesi Destilasyonu ile Katma Değerli Ürünlerin Üretimi	39
1.12.1. Terebentin Kimyası ve Kullanım Alanları	40
1.12.2. Kolofan Kimyası	45
1.13. Kolofan Türevleri	48
1.13.1. Karboksilik Asit Grubu Reaksiyonları	49
1.13.1.1. Kolofan Sabunları (Tuz Formasyonları).....	49

1.13.1.2.	Kolofan Esterleri (Reçine Asitlerinin Esterifikasyonu).....	49
1.13.1.3.	Alkoksilasyon Reaksiyonları	51
1.13.1.4.	Anhidrit ve Nitrit Formasyonları	51
1.13.2.	Olefin Sistem Reaksiyonları	52
1.13.2.1.	Oksidasyon Reaksiyonları	52
1.13.2.2.	Hidrojenasyon ve Dehidrojenasyon Reaksiyonları	53
1.13.2.3.	Kolofanın Disproporsiyonlanması	54
1.13.2.4.	Dehidroabietik Asit Aromatik Halkasının İşlevselleştirilmesi.....	55
1.13.2.5.	İzomerizasyon.....	55
1.13.3.	Diels-Alder Reaksiyonları	55
1.13.4.	Formaldehit ve Fenol Reaksiyonları.....	56
1.14.	Kolofan ve Türevlerinin Kullanım Alanları	57
1.14.1.	Kolofan Türevlerinin Kürleme Ajanlarının Sentezinde Kullanımları	58
1.14.2.	Kolofan Türevlerinin Epoksi Reçine Üretiminde Kullanımları	58
1.14.3.	Kolofan Türevlerinin Biyokompozit Üretiminde Kullanımları.....	59
1.14.4.	Kolofanın Türevlerinin Sağlık Alanında Kullanımları.....	59
1.14.5.	Kolofan Türevlerinin Kağıt Endüstrisinde Kullanımları.....	60
1.14.6.	Kolofan Türevlerinin Baskı Mürekkepleri Endüstrisinde Kullanımları.....	61
1.14.7.	Kolofan Türevlerinin Yapıştırıcı Endüstrisinde Kullanımları.....	61
1.14.8.	Kolofan Türevlerinin Kaplama Uygulamalarında Kullanımları.....	62
1.14.9.	Kolofan Türevlerinin Korozyon İnhibitörü Olarak Kullanımları.....	62
1.14.10.	Kolofan Türevlerinin Emülgatör Olarak Kullanımları	63
1.15.	Yol İşaretleme Malzemeleri	63
1.15.1.	Yol İşaretleme Malzemelerinin Hammaddeleri.....	65
1.15.1.1.	Cam Kürecikler (Glass beads)	65
1.15.1.2.	Bağlayıcı.....	66
1.15.1.3.	Pigment.....	67
1.15.1.4.	Dolgu Maddesi.....	68
1.15.1.5.	Dispersiyon Ortamı.....	68
1.15.2.	Termoplastik Yol Çizgi Boyaları.....	69
1.15.2.1.	Sprey Tip Termoplastik Yol Çizgi Boyaları.....	70
1.15.2.2.	Sıva Tipi Termoplastik Yol Çizgi Boyaları.....	70
1.15.2.3.	Önceden Şekillendirilmiş Termoplastik Yol Çizgi Boyaları.....	70
1.15.2.4.	İz Bırakmayan Termoplastik Yol Çizgi Boyaları.....	71

1.15.3.	Solvent Bazlı Yol Çizgi Boyaları	71
1.15.4.	Su Bazlı Yol Çizgi Boyaları	72
1.15.5.	Soğuk Plastik Yol Çizgi Boyaları.....	73
1.15.6.	Çift Komponentli Yol Çizgi Boyaları	74
1.16.	Tez Çalışmasının Odun Dışı Orman Ürünleri Endüstrisine Katkıları	75
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	76
2.1.	Doğal Reçine Kaynaklarının Temini	76
2.2.	Kullanılan Kimyasallar	77
2.2.1.	GC-FID ve GC-MS Çalışmalarında Kullanılan Kimyasallar	77
2.2.2.	Esterleşme Reaksiyonlarında Kullanılan Kimyasallar	77
2.2.2.1.	Esterleşme Reaksiyonunda Kullanılan Alkoller	77
2.2.2.2.	Esterleşme Reaksiyonunda Kullanılan Katalizörler ve Antioksidan Katkıları	77
2.2.3.	Termoplastik Yol Çizgi Boyası Üretiminde Kullanılan Kimyasallar.....	77
2.3.	Doğal Reçine Kaynaklarından Kolofan Üretiminde Optimizasyon Çalışmaları.....	78
2.3.1.	Doğal Kolofan Üretiminde Vakum Destilasyonu Yöntemi.....	78
2.3.2.	Doğal Kolofan Üretiminde Hidrodestilasyon Yöntemi (Clevenger Yöntemi).....	79
2.3.3.	Doğal Kolofan Üretiminde Basit Destilasyon Yöntemi	80
2.4.	Doğal Kolofanlara Uygulanan Analizler ve Standart Testler.....	81
2.4.1.	Doğal Kolofanlara Uygulanan Analizler	82
2.4.1.1.	Doğal Reçinelerin ve Kolofanların Reçine Asitleri ve Yağ Asitleri İçeriklerinin GC-FID/MS Yöntemi ile Karakterizasyonu	82
2.4.1.2.	Doğal Kolofanların FTIR Analizi	83
2.4.1.3.	Doğal Kolofanlara Uygulanan Termal Testler	84
2.4.1.3.1.	Termal Kütle Analizi (TGA)	84
2.4.1.3.2.	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	84
2.4.1.4.	Çam Reçinesi Kolofanı SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi	85
2.4.1.5.	Çam Reçinesi Kolofanı XRD (X-Işını Difraktometresi) Analizi	85
2.4.1.6.	Çam Reçinesi Kolofanının LC-MS/MS (Sıvı Kromatografi-Kütle Spektrometresi) ile Kütle Analizi	85
2.4.1.7.	Çam Reçinesi Kolofanının Partikül Boyut Analizi (Mastersizer)	85
2.4.1.8.	Doğal Kolofanların MALDI-TOF -MS ile (Matriks ile Desteklenmiş Lazer Desorpsiyon/İyonizasyon Uçuş Zamanı Kütle Spektrometresi) Kütle Analizi.....	86

2.4.1.9.	Doğal Kolofanların GPC-HPLC ile (Büyükölçek Ayırma Kromatografisi-Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi) Karakterizasyonu.....	86
2.4.1.10.	Doğal Kolofanlarda Islanabilirlik-Temas Açısı Analizi (Wettability)	87
2.4.1.11.	Doğal Kolofanlarda Renk Analizi	87
2.4.2.	Doğal Kolofanlara Uygulanan Standart Testler	88
2.4.2.1.	Doğal Kolofanlarda Asit Sayısı Değeri (ASTM D 465-05)	88
2.4.2.2.	Doğal Kolofanlarda Yumuşama Noktası Tayini (ASTM E 28 – 99)	89
2.5.	Doğal Kolofanların Esterleştirilme (Modifikasyon) Çalışmaları	90
2.5.1.	Doğal Kolofanlarda Esterleşme Reaksiyonu Ön Çalışmaları ve Deney Modelleri.....	91
2.5.2.	Doğal Kolofanların Gliserol ile Esterleştirilmesi	92
2.5.3.	Doğal Kolofanların Pentaeritritol ile Esterleştirilmesi	95
2.6.	Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlara Uygulanan Analizler ve Standart Testler	97
2.6.1.	Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlarda Renk Analizi	98
2.6.2.	Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlarda Viskozite Tayini (ASTM D2196-10).....	99
2.7.	Termoplastik Yol Çizgi Boyalarının Üretimi	99
2.7.1	Termoplastik Yol Çizgi Boyalarının Üretiminde Boya Formülasyonunun Hazırlanması	99
2.8.	Termoplastik Yol Çizgi Boyalarına Uygulanan Testler	101
2.8.1.	Kromatiklik Koordinatları ve Parlaklık Faktörü (TS EN 1871 EK-E).....	102
2.8.2.	UVB ile Yaşlandırma Testi (TS EN 1871 EK-E'ye göre)	104
2.8.3.	Termoplastik Yol Çizgi Boyalarında Yumuşama Noktası Tayini (TS EN 1871 EK-F)	105
2.8.4.	Termoplastik Yol Çizgi Boyalarında Sertlik Değeri (Shore D) ile Toz Kuruma ve Dokunma Kuruma Süreleri (dk.)	106
2.8.5.	Termoplastik Yol Çizgi Boyası Üretiminde Kullanılan Polimerlerin Sıcaklığa Karşı Dayanımları.....	107
3.	BULGULAR.....	108
3.1	Doğal Reçine Kaynaklarından Kolofan Üretiminde Optimizasyon Çalışmalarına Ait Bulgular	108
3.2.	Kolofanlara Uygulanan Analizler ve Standart Testlere Ait Bulgular.....	110
3.2.1.	Kolofanlara Uygulanan Analizlere Ait Bulgular	110
3.2.1.1.	Doğal Reçinelerin ve Kolofanların Reçine Asitleri İçeriklerinin GC-FID/MS ile Analizine Ait Bulgular	110
3.2.1.2.	Doğal Reçinelerin ve Kolofanların Yağ Asitleri İçeriklerinin GC-FID/MS ile Analizine Ait Bulgular	113

3.2.1.3.	Doğal Kolofanların FTIR Analizine Ait Bulgular.....	116
3.2.1.4.	Doğal Kolofanların Termal Kütle Analizine (TGA) Ait Bulgular	117
3.2.1.5.	Doğal Kolofanların Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizine (DSC) Ait Bulgular	119
3.2.1.6.	Çam Reçinesi Kolofanının SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizine Ait Bulgular.....	119
3.2.1.7.	Çam Reçinesi Kolofanının XRD (X-Işını Difraktometresi) Analizine Ait Bulgular	120
3.2.1.8.	Çam Reçinesi Kolofanının LC-MS/MS (Sıvı Kromatografi-Kütle Spektrometresi) ile Kütle Analizine Ait Bulgular	121
3.2.1.9.	Çam Reçinesi Kolofanının Partikül Boyut Analizine (Mastersizer) Ait Bulgular	121
3.2.1.10.	Doğal Kolofanların MALDI-TOF -MS ile (Matriks ile Desteklenmiş Lazer Desorpsiyon/İyonizasyon Uçuş Zamanı Kütle Spektrometresi) Kütle Analizine Ait Bulgular.....	122
3.2.1.11.	Doğal Kolofanların GPC-HPLC ile (Büyükölçek Ayırma Kromatografisi-Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi) Karakterizasyonuna Ait Bulgular	124
3.2.1.12.	Doğal Kolofanlarda Islanabilirlik-Temas Açısı Analizine (Wettability) Ait Bulgular	125
3.2.1.13.	Doğal Kolofanlarda Renk Analizine Ait Bulgular	126
3.2.2.	Doğal Kolofanlara Uygulanan Standart Testlere Ait Bulgular.....	129
3.2.2.1.	Doğal Kolofanlarda Asit Sayısı Değerine (ASTM D 465-05) Ait Bulgular ..	129
3.2.2.2.	Doğal Kolofanlarda Yumuşama Noktası Tayinine (°C) (ASTM E 28 – 99) Ait Bulgular.....	130
3.3.	Doğal Kolofanların Esterleştirilme (Modifikasyon) Çalışmalarına Ait Bulgular	130
3.3.1.	Doğal Kolofanlarda Esterleşme Reaksiyonu Ön Çalışmalarına Ait Bulgular	130
3.3.2.	Doğal Kolofanların Gliserol ile Esterleştirilmesine Ait Bulgular	132
3.3.3.	Doğal Kolofanların Pentaeritritol ile Esterleştirilmesine Ait Bulgular	132
3.4.	Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlara Uygulanan Analizler ve Standart Testlere Ait Bulgular	134
3.4.1.	Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlara Uygulanan Analizlere Ait Bulgular	134
3.4.1.1.	Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanların FT-IR Analizine Ait Bulgular	134
3.4.1.2.	Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanların Termal Kütle Analizine (TGA) Ait Bulgular	135

3.4.1.3.	Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanların Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizine (DSC) Ait Bulgular	140
3.4.1.4.	Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanların SEM Analizine Ait Bulgular ..	141
3.4.1.5.	Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanların MALDI-TOF –MS ile Kütle Analizine Ait Bulgular.....	145
3.4.1.6.	Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanların GPC-HPLC ile Karakterizasyonuna Ait Bulgular	149
3.4.1.7.	Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlarda Islanabilirlik-Temas Açısı Analizine (Wettability) Ait Bulgular	154
3.4.1.8.	Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlarda Renk Analizine Ait Bulgular ..	155
3.4.2.	Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlara Uygulanan Standart Testlere Ait Bulgular	159
3.4.2.1.	Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlarda Asit Sayısı Değerine (ASTM D 465-05) Ait Bulgular	159
3.4.2.2.	Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlarda Yumuşama Noktası Tayinine (°C) (ASTM E 28 – 99) Ait Bulgular	161
3.4.2.3.	Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlarda Viskozite Tayinine (ASTM D2196-10) Ait Bulgular.....	163
3.5.	Termoplastik Yol Çizgi Boyalarına Uygulanan Testlere Ait Bulgular	165
3.5.1.	Kromatiklik Kordinatları ve Parlaklık Faktörü'ne (TS EN 1871 EK-E) Ait Bulgular	165
3.5.2.	UVB ile Yaşlandırma Testine (TS EN 1871 EK-E'ye göre) Ait Bulgular.....	168
3.5.3.	Termoplastik Yol Çizgi Boyalarında Yumuşama Noktası Tayinine (TS EN 1871 EK-F) Ait Bulgular.....	169
3.5.4.	Termoplastik Yol Çizgi Boyalarında Sertlik Değeri (Shore D) ile Toz Kuruma ve Dokunma Kuruma Sürelerine (dk.) Ait Bulgular	170
3.5.5.	Termoplastik Yol Çizgi Boyası Üretiminde Bağlayıcı Olarak Kullanılan Polimerlerin Sıcaklığa Karşı Dayanımlarına Ait Bulgular	172
4.	İRDELEME	173
4.1.	Doğal Reçine Kaynaklarından Kolofan Üretiminde Optimizasyon Çalışmalarına Ait Bulguların İrdelenmesi	173
4.2.	Kolofanlara Uygulanan Analizler ve Standart Testlere Ait Bulguların İrdelenmesi	175
4.2.1	Kolofanlara Uygulanan Analizlere Ait Bulguların İrdelenmesi.....	175
4.2.1.1.	Doğal Reçinelerin ve Doğal Reçinelerden Elde Edilen Kolofanların Reçine Asitleri İçeriklerinin GC-FID/MS ile Analizine Ait Bulguların İrdelenmesi	175
4.2.1.2.	Doğal Reçinelerin ve Doğal Reçinelerden Elde Edilen Kolofanların Yağ Asitleri İçeriklerinin GC-FID/MS ile Analizine ait Bulguların İrdelenmesi	181

4.2.1.3.	Doğal Kolofanların FTIR Analizine Ait Bulguların İrdelenmesi.....	184
4.2.1.4.	Doğal Kolofanların Termal Kütle Analizine (TGA) Ait Bulguların İrdelenmesi	185
4.2.1.5.	Doğal Kolofanların Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizine (DSC) Ait Bulguların İrdelenmesi	188
4.2.1.6.	Çam Reçinesi Kolofanının SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizine Ait Bulguların İrdelenmesi.....	188
4.2.1.7.	Çam Reçinesi Kolofanının XRD (X-Işını Difraktometresi) Analizine Ait Bulguların İrdelenmesi	189
4.2.1.8.	Çam Reçinesi Kolofanının LC-MS/MS (Sıvı Kromatografi-Kütle Spektrometresi) ile Kütle Analizine Ait Bulguların İrdelenmesi	190
4.2.1.9.	Çam Reçinesi Kolofanının Partikül Boyut Analizine (Mastersizer) Ait Bulguların İrdelenmesi	191
4.2.1.10.	Doğal Kolofanların MALDI-TOF -MS ile (Matriks ile Desteklenmiş Lazer Desorpsiyon/İyonizasyon Uçuş Zamanı Kütle Spektrometresi) Kütle Analizine Ait Bulguların İrdelenmesi.....	191
4.2.1.11.	Doğal Kolofanların GPC-HPLC ile (Büyükölçek Ayırma Kromatografisi-Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi) Karakterizasyonuna Ait Bulguların İrdelenmesi	192
4.2.1.12.	Doğal Kolofanlarda Islanabilirlik-Temas Açısı Analizine (Wettability) Ait Bulguların İrdelenmesi	194
4.2.1.13.	Doğal Kolofanlarda Renk Analizine Ait Bulguların İrdelenmesi	195
4.2.2.	Doğal Kolofanlara Uygulanan Standart Testlere Ait Bulguların İrdelenmesi	197
4.2.2.1.	Doğal Kolofanlarda Asit Sayısı Değerine (ASTM D 465-05) Ait Bulguların İrdelenmesi	197
4.2.2.2.	Doğal Kolofanlarda Yumuşama Noktası Tayinine (°C) (ASTM E 28 – 99) Ait Bulguların İrdelenmesi.....	198
4.3.	Doğal Kolofanların Esterleştirilme (Modifikasyon) Çalışmalarına Ait Bulguların İrdelenmesi	200
4.3.1.	Doğal Kolofanlarda Esterleşme Reaksiyonu Ön Çalışmalarına Ait Bulguların İrdelenmesi	200
4.3.2.	Doğal Kolofanların Gliserol ile Esterleştirilmesine Ait Bulguların İrdelenmesi	201
4.3.3.	Doğal Kolofanların Pentaeritritol ile Esterleştirilmesine Ait Bulguların İrdelenmesi	204
4.4.	Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlara Uygulanan Analizler ve Standart Testlere Ait Bulguların İrdelenmesi	206
4.4.1.	Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlara Uygulanan Analizlere Ait Bulguların İrdelenmesi	206

4.4.1.1.	Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanların FT-IR Analizine Ait Bulguların İrdelenmesi	206
4.4.1.2.	Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanların Termal Kütle Analizine (TGA) Ait Bulguların İrdelenmesi	208
4.4.1.3.	Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanların Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizine (DSC) Ait Bulguların İrdelenmesi.....	210
4.4.1.4.	Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanların SEM Analizine Ait Bulguların İrdelenmesi	211
4.4.1.5.	Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanların MALDI-TOF –MS ile Kütle Analizine Ait Bulguların İrdelenmesi.....	212
4.4.1.6.	Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanların GPC-HPLC ile Karakterizasyonuna Ait Bulguların İrdelenmesi	212
4.4.1.7.	Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlarda Islanabilirlik-Temas Açısı Analizine (Wettability) Ait Bulguların İrdelenmesi	215
4.4.1.8	Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlarda Renk Analizine Ait Bulguların İrdelenmesi	216
4.4.2.	Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlara Uygulanan Standart Testlere Ait Bulguların İrdelenmesi	218
4.4.2.1.	Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlarda Asit Sayısı Değerine (ASTM D 465-05) Ait Bulguların İrdelenmesi	218
4.4.2.2.	Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlarda Yumuşama Noktası Tayinine (°C) (ASTM E 28 – 99) Ait Bulguların İrdelenmesi.....	220
4.4.2.3.	Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlarda Viskozite Tayinine (ASTM D2196-10) Ait Bulguların İrdelenmesi.....	222
4.5.	Termoplastik Yol Çizgi Boyalarına Uygulanan Testlere Ait Bulguların İrdelenmesi	224
4.5.1.	Kromatiklik Kordinatları ve Parlaklık Faktörü'ne (TS EN 1871 EK-E) Ait Bulguların İrdelenmesi	224
4.5.2.	UVB ile Yaşlandırma Testine Ait Bulguların İrdelenmesi.....	227
4.5.3.	Termoplastik Yol Çizgi Boyalarında Yumuşama Noktası Tayinine (TS EN 1871 EK-F) Ait Bulguların İrdelenmesi.....	230
4.5.4.	Termoplastik Yol Çizgi Boyalarında Sertlik Değeri (Shore D) ile Toz Kuruma ve Dokunma Kuruma Sürelerine (dk.) Ait Bulguların İrdelenmesi	231
4.5.5.	Termoplastik Yol Çizgi Boyası Üretiminde Bağlayıcı Olarak Kullanılan Polimerlerin Sıcaklığa Karşı Dayanımlarına Ait Bulguların İrdelenmesi	234
5.	SONUÇLAR.....	235
5.1.	Reçine Kaynaklarından Kolofan Üretiminde Optimizasyon Çalışmalarına Ait Sonuçlar	235
5.2.	Kolofanlara Uygulanan Analizler ve Standart Testlere Ait Sonuçlar	236

5.2.1.	Kolofanlara Uygulanan Analizlere Ait Sonuçlar.....	236
5.2.2.	Doğal Kolofanlara Uygulanan Standart Testlere Ait Sonuçlar	240
5.3.	Doğal Kolofanların Esterleştirilme (Modifikasyon) Çalışmalarına Ait Sonuçlar	241
5.4.	Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlara Uygulanan Analizler ve Standart Testlere Ait Sonuçlar.....	243
5.4.1.	Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlara Uygulanan Analizlere Ait Sonuçlar	243
5.4.2.	Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlara Uygulanan Standart Testlere Ait Sonuçlar	247
5.5.	Termoplastik Yol Çizgi Boyalarına Uygulanan Testlere Ait Sonuçlar	250
6.	ÖNERİLER.....	253
7.	KAYNAKLAR	255
8.	EKLER	274
ÖZGEÇMİŞ		

Doktora Tezi

ÖZET

DOĞAL KOLOFAN VE PETROKİMYASAL REÇİNE DEN TERMOPLASTİK YOL ÇİZGİ
BOYASI ÜRETİMİ

Bilge YILMAZ

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lif ve Kağıt Teknolojisi Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. İlhan DENİZ
2023, 273 Sayfa, 3 Sayfa Ekler

Bu çalışmada, doğal reçinelerden elde edilmiş olan doğal kolofanlar modifiye edilerek termoplastik yol çizgi boyaları (TYÇB) üretiminde bağlayıcı olarak değerlendirilmesi araştırılmıştır. Bu amaçla, çam reçinesi ve ekstraksiyon reçinesinden elde edilen kolofanlar ve tall oil kolofanı kullanılmıştır. Kolofanlara, kimyasal karakterizasyon (yağ ve reçine asitleri, GC-FID/MS), kimyasal yapı (FT-IR), bozunma sıcaklığı, (TGA), camsı geçiş sıcaklığı (DSC), iç yapı analizi (SEM), kristalin yapı tespiti (XR-D), kütle analizi (LC-MS/MS), partikül boyut analizi (mastersizer), ileri kütle analizleri (MALDI-TOF-MS ve GPC-HPLC), malzeme karakteristiği (Islanabilirlik-Temas Açısı, Wettability), renk (L^*, a^*, b^*) analizleri ile asit sayısı değeri (mg KOH/g), ASTM D 465 – 05 ve yumuşama noktası (°C) ASTM E 28 – 99 standart testleri uygulanmış ve modifikasyon için uygun olan üç ayrı tip doğal kolofan modifikasyona tabi tutulmuştur. Optimum sentez koşulları: gliserol ester için: nkolofan/ngliserol, 2,54, katalizör/antioksidan1 a/a, %0,5, katalizör/antioksidan2 a/a, %1,0, pentaeritritol ester için: nkolofan/npentaeritritol, 1,0 katalizör/antioksidan1 a/a, %0,5, katalizör/antioksidan2 a/a, %1,0, olarak belirlenmiştir. Başlangıçta kolofanlara yapılan standart test ve analizler doğal modifiye kolofanlara da uygulanmıştır. Esterleşme reaksiyonu GPC-HPLC analizi ile gliserol ester kolofanlarda maksimum %95,445, pentaeritritol ester kolofanlarda %93,868 verim ile gerçekleştiği saptanmıştır. Geliştirilen doğal modifiye kolofanlar ve karşılaştırma amaçlı petrokimyasal reçineden üretilen termoplastik boyalara TS EN 1871'e göre kromatiklik koordinatları (x,y), parlaklık faktörü (β), yumuşama noktası (°C), UVB yaşlandırma testi ve diğer analizler (Shore D sertlik, dokunma ve toz kuruma, polimerlerin sıcaklığa karşı dayanımı) uygulanmıştır. Analiz sonuçlarına göre modifiye doğal kolofanlardan üretilen termoplastik boyaların çoğunda (WRGE ve GEK hariç), standarda uygun değerler elde edilmiş ve boya yapımına uygun modifiye kolofanlar sentezlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Doğal çam reçinesi, kolofan, modifikasyon, esterleştirme, termoplastik yol çizgi boyası.

PhD. Thesis

SUMMARY

THERMOPLASTIC ROAD MARKING PAINT PRODUCTION FROM NATURAL ROSIN AND PETROCHEMICAL RESIN

Bilge YILMAZ

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Fiber and Paper Technology Program
Supervisor: Prof. Dr. İlhan DENİZ
2023, 273 Pages 3 Appendix Pages

In this study, the evaluation of modifying natural rosin obtained from natural resins as a binder in the production of thermoplastic road marking paints (TRMP) was investigated. For this purpose, rosin obtained from pine and extraction resin and tall oil rosin were used. Chemical characterization (fatty and resin acids, GC-FID/MS), chemical structure (FT-IR), degradation temperature (TGA), glass transition temperature (DSC), internal structure analysis (SEM), crystalline structure detection (XR-D), mass analysis (LC-MS/MS), particle size analysis (mastersizer), advanced mass analyses (MALDI-TOF-MS ve GPC-HPLC), material characteristic (Wettability-Contact Angle), color analysis (L^*, a^*, b^*) and acid number value, (mg KOH/g), ASTM D 465 – 05 and softening point, (°C) ASTM E 28 – 99 standard tests were applied and three different types of natural rosins were modified suitable for modification. Optimum synthesis conditions for glycerol ester: nrosin/nglycerol, 2.54, catalyst/antioxidant1 % w/w, 0.5%, catalyst/antioxidant2 %w/w, 1.0%, and for pentaerythritol ester: nrosin/npentaerythritol, 1.0 catalyst/antioxidant 1% w/w, 0.5%, catalyst/antioxidant 2% w/w, 1.0% were determined. Standard tests and analyzes also performed on natural modified rosins like unmodified rosins. Esterification reaction occurred with a maximum yield of 95,445% in glycerol ester rosin and 93,868% in pentaerythritol ester rosin, by GPC-HPLC analysis. Chromaticity coordinates (x, y), gloss factor (β), softening point (°C), UVB aging test and other analyzes (Shore D hardness, touch and powder drying, temperature resistance of polymers) for thermoplastic paints produced from natural modified rosin and petrochemical resins were applied. According to the results of the analysis, most of the thermoplastic dyes (except WRGE and GEK) in accordance with the standard and most of modified rosins were suitable for production of thermoplastic road marking paint

Key Words: Natural pine resin, rosin, modification, esterification, thermoplastic road marking paint

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.	Kozalaklı ağaçlarda reçine terpen biyosentezinde özelleşmiş hücre tipleri	7
Şekil 2.	Reçinenin biyosentezi	8
Şekil 3.	Çam gövdesinin şematik kesiti	10
Şekil 4.	Çam reçinesi üretim yöntemleri	11
Şekil 5.	Tall oil üretim prosesi	17
Şekil 6.	2021 yılı Global çapta reçine üretimi	20
Şekil 7.	2021 yılı Dünya terebentin üretimi.....	26
Şekil 8.	2021 yılı sektörün terebentin talebi	26
Şekil 9	Dünyada 2021 yılı CTO üretim verileri	27
Şekil 10.	Ham tall oilin (CTO) kullanıldığı alanlar ve işlenmesi	27
Şekil 11.	Dünyada TOFA üretimi 2021 verileri	28
Şekil 12.	2021 yılı global çapta doğal kolofan üretimi.....	28
Şekil 13.	2021 yılı dünyada tall oil kolofanı üretimi	29
Şekil 14.	2021 yılı dünyada çam reçinesi kolofanı üretimi	29
Şekil 15.	Çam reçinesi destilasyon sistemi.....	39
Şekil 16.	İzopren birimi ve izoprenin dipentene dönüşümü	41
Şekil 17.	Terebentin içeriğinde bulunan monotерpenler ve seskiterpenler.....	44
Şekil 18.	Reçine asitlerinin isimlendirmelerinde kullanılan bileşikler	46
Şekil 19.	Doğal kolofanlarda en yaygın bulunan reçine asitleri	47
Şekil 20.	Reçine asitlerinin verdiği reaksiyonlar	49
Şekil 21.	Kolofanın (abietik asit) pentaeritritol alkol ile esterleşme reaksiyonu	50
Şekil 22.	Dehidroabietilamin ve dehidroabietanol.....	52
Şekil 23.	Levopimarik asitin oksidasyonu ile endoperoksit oluşumu	53
Şekil 24.	Abietik asidin dehidroabietik asit ve reten'e katalitik dönüşümü	54
Şekil 25.	Dehidroabietik asidin nitrasyon reaksiyonu	55
Şekil 26.	Diels-Alder reaksiyonu.....	56
Şekil 27.	Abietik asidin maleopimarik aside dönüşümü ve i-amil ester türevi bileşiğinin sentezi.....	56
Şekil 28.	Kolofan ile modifiye edilmiş fenol formaldehit reçinelerinin oluşumu.....	57
Şekil 29.	Yol işaretlerinde cam boncukların geriye yansımaları: (a) çok sık; (b) uygun; (c) çok derin.....	65

Şekil 30. Yol işaretleme uygulamaları.....	67
Şekil 31. Yaygın olarak kullanılan yol işaretleme pigmentleri	68
Şekil 32. Cam kürecik, bağlayıcı, pigment ve dolgu maddesinin boya yüzeyinde görünümü.....	69
Şekil. 33. Hidrodestilasyon düzeneği	79
Şekil 34. A: Basit destilasyon ile üretilen kolofan, B: Basit destilasyon düzeneği	80
Şekil 35. Islanabilirlik-Temas açısı cihazı.....	87
Şekil 36. Asit sayısı değeri belirleme düzeneği	89
Şekil 37. A: Yumuşama noktası tayin düzeneği,B:Yumuşama noktası tayininde örnek hazırlama	90
Şekil 38. Ester kolofan üretiminde ön deneme reaksiyon düzenekleri.....	92
Şekil 39. Kolofanların esterleştirilme düzeneği.....	94
Şekil 40. Abietik ve pimarik tip reçine asitlerinin gliserol ile birlikte gliseroltriabietat oluşturmaları	95
Şekil 41. Reçine asitlerinin penntaeritritol ile birlikte pentaeritritolabietat oluşturmaları	97
Şekil 42. Brookfield viskozimetre cihazı, (b): viskozite analizine hazırlanan örnekler.....	99
Şekil 43. TYÇB'larının toz ve eriyik haldeki görüntüleri	101
Şekil 44. TYÇB örneklerinin kromatiklik kordinatları ve parlaklık fakörü ölçümüne hazırlanması.....	103
Şekil 45. TYÇB örneklerinin kromatiklik kordinatları ve parlaklık fakörü ölçümleri....	103
Şekil 46. TYÇB'lerin UVB Deneyi için panel örneklerinin hazırlanması	105
Şekil 47. TYÇB'lerin yumuşama noktası tayini.....	106
Şekil 48. TYÇB'lerde Shore D ölçümü	107
Şekil 49. Çalışma kapsamında TYÇB üretiminde kullanılan bağlayıcı reçinelerin 200 °C öncesi görünümü.....	107
Şekil 50. Doğal kolofanların FT-IR spektrumları.....	117
Şekil 51. Doğal kolofanların TGA analizi (a): bozunma sıcaklığı,°C b: ağırlık değişimi,%	118
Şekil 52. Doğal kolofan örneklerinin DSC grafiği (A:GR, B:TOR ve C:WR).....	119
Şekil 53. Doğal kolofanların SEM görüntüleri.....	120
Şekil 54. Doğal kolofanın X-RAY kırınım deseni	120
Şekil 55. Çam reçinesi kolofanın LC-MS/MS ile analizi	121
Şekil 56. Kolofanın parçacık boyut analizi.....	122
Şekil 57. Çam reçinesi kolofanı MALDI-TOF kütle spektrumu	122
Şekil 58. Tall oil kolofanının MALDI-TOF kütle spektrumu	123

Şekil 59. Ekstraksiyon reçinesi kolofanının MALDI-TOF kütle spektrumu.....	123
Şekil 60. Doğal kolofanların GPC-HPLC kromatogramları.....	124
Şekil 61. Doğal kolofanların WCA° analiz görüntüleri.....	125
Şekil 62. Gliserol ester kolofanlara ait FTIR spektrumları.....	134
Şekil 63. Pentaeritritol ester kolofanlara ait FTIR spektrumları.....	135
Şekil 64. Gliserol ester kolofanların TGA analizleri (a): ağırlık kaybı (%), (b): bozunma sıcaklığı (°C).....	137
Şekil 65. Pentaeritritol ester kolofanların TGA analizleri (a): ağırlık kaybı (%), (b): bozunma sıcaklığı (°C).....	139
Şekil 66. Gliserol ester kolofanların DSC grafiği (A: GEK, B: TOGEK ve C: WRGE)	140
Şekil 67. Pentaeritritol ester kolofanların DSC grafiği (A: PEK, B: TOPEK ve C: WRPE)	141
Şekil 68. Çam reçinesi kolofanı gliserol esterine (GEK) ait SEM görüntüleri.....	142
Şekil 69. Tall oil kolofanı gliserol esterine (TOGEK) ait SEM görüntüleri.....	142
Şekil 70. Ekstraksiyon reçinesi kolofanı gliserol esterine (WRGE) ait SEM görüntüleri	143
Şekil 71. Çam reçinesi kolofanı pentaeritritol esterine (PEK) ait SEM görüntüleri.....	144
Şekil 72. Tall oil kolofanı pentaeritritol esterine (TOPEK) ait SEM görüntüleri	144
Şekil 73. Ekstraksiyon reçinesi kolofanı pentaeritritol esterine (WRPE) ait SEM görüntüleri	145
Şekil 74. Çam reçinesi kolofanı gliserol esterinin (GEK) MALDI-TOF-MS ile kütle analizi	146
Şekil 75. Ekstraksiyon reçinesi kolofanı gliserol esterinin (WRGE) MALDI TOF- MS ile kütle analizi.....	146
Şekil 76. Tall oil kolofanı gliserol esterinin (TOGEK) MALDI-TOF-MS ile kütle analizi	147
Şekil 77. Çam reçinesi kolofanı pentaeritritol esterinin (PEK) MALDI-TOF-MS ile kütle analizi.....	148
Şekil 78. Ekstraksiyon reçinesi kolofanı pentaeritritol esterinin (WRPE) MALDI- TOF-MS ile kütle analizi	148
Şekil 79. Tall oil kolofanı pentaeritritol esterinin (TOPEK) MALDI-TOF-MS ile kütle analizi.....	149
Şekil 80. Gliserol ester kolofanların GPC-HPLC analiz sonuçları.....	150
Şekil 81. Pentaeritritol ester kolofanların GPC-HPLC analiz sonuçları.....	152
Şekil 82. Ester kolofanlarda temas açısı analizine ilişkin analiz görüntüleri	155
Şekil 83. Çalışma kapsamında geliştirilen gliserol ve pentaeritritol ester kolofanlar	157

Şekil 84. Bağlayıcı polimerlerin sıcaklığa karşı (200 °C’de 2 saat) dayanımı (a: 200 °C öncesi, b: 200°C, 2 saat sonrası).....	172
Şekil 85. Doğal reçinelerde hidrodestilasyon ve vakum destilasyon yöntemlerinin uygulanması sonrası kolofan verimi (%)	173
Şekil 86. Kızılçam ve sahil çamı (oyma delik) reçinelerinde basit destilasyon yönteminde kolofan verimi	174
Şekil 87. Doğal reçinelerin başlangıçta içeriklerinde yer alan reçine asitlerinin GC FID/MS ile karakterizasyonu	175
Şekil 88. Hidrodestilasyon yönteminin kolofanda reçine asitleri miktarına etkisi	177
Şekil 89. Vakum destilasyon yönteminin kolofanda reçine asitleri miktarına etkisi	179
Şekil 90. Başlangıç reçine, hidrodestilasyon ve vakum destilasyon yöntemlerinden elde edilen kolofanlarda toplam reçine asitleri.....	180
Şekil 91. Doğal reçinelerin başlangıçta içeriklerinde yer alan yağ asitlerinin GC FID/MS ile karakterizasyonu	181
Şekil 92. Doğal reçinelerde hidrodestilasyon sonrası yağ asitleri profili	182
Şekil 93. Doğal reçinelerde vakum destilasyon sonrası yağ asitleri profili.....	183
Şekil 94. Doğal kolofanların TGA analizi	186
Şekil 95. Doğal kolofanların GPC-HPLC analizi.....	193
Şekil 96. Doğal kolofanların WCA° değerleri	194
Şekil 97. Doğal kolofanların L*, a* ve b* değerleri.....	195
Şekil 98. Doğal kolofanların asit değerleri (mg KOH/g).....	198
Şekil 99. Doğal kolofanların yumuşama noktası değerleri (°C).....	199
Şekil 100. Ester kolofan üretiminde ön deneme çalışmaları	200
Şekil 101. Gliserol ester kolofan reaksiyonlarında alkol (nkolofan/ngliserol), katkı miktarları (% a/a) ve % reaksiyon verimi.....	202
Şekil 102. Pentaeritritol ester kolofan reaksiyonlarında alkol (nkolofan/ngliserol), katkı miktarları (%a/a) ve % reaksiyon verimi.....	204
Şekil 103. Gliserol ester kolofanların TGA analizi	208
Şekil 104. Pentaeritritol ester kolofanların TGA analizi	209
Şekil 105. GEK, WRGE ve TOGEK’in GPC-HPLC analizi	213
Şekil 106. PEK, WRPE ve TOPEK’in GPC-HPLC analizi	214
Şekil 107. Ester kolofanların ıslanabilirlik-temas açısı analizi	215
Şekil 108. Gliserol ester kolofanlarda renk değişimi.....	216
Şekil 109. Pentaeritritol ester kolofanlarda renk değişimi (ΔE^*).....	217
Şekil 110. Gliserol ester kolofanlarda 2.,4. ve 6. saat asit değerleri (mg KOH/g)	218
Şekil 111. Pentaeritritol ester kolofanlarda 2.,4. ve 6. saat asit değerleri (mg KOH/g)	219

Şekil 112. Gliserol ester kolofanlarda n kolofan/n poliol oranının yumuşama noktasına (T_s) etkisi	221
Şekil 113. Pentaeritritol ester kolofanlarda n/kolofan/npoliol oranının yumuşama noktasına (T_s) etkisi	221
Şekil 114. Gliserol ve pentaeritritol ester kolofanlarda viskozite (mPa.s)	223
Şekil 115. Gliserol ester kolofanlar, standart ve petrokimyasal reçine ile üretilmiş TYÇB'lerin ısı kararlılığı deneyinden önce ve sonra kromatiklik kordinatları grafikleri.....	225
Şekil 116. Pentaeritritol ester kolofanlar ile üretilmiş TYÇB'lerin ısı kararlılığı deneyinden önce ve sonra kromatiklik kordinatları grafikleri.....	226
Şekil 117. TYÇB'lerin ısı kararlılığından önce ve ısı kararlılığından sonra β değerleri ...	226
Şekil 118. Gliserol ester kolofanlar ve petrokimyasal reçine ile üretilmiş TYÇB'lerin kromatiklik kordinat grafikleri (UVB ile yaşlandırma testi öncesi ve sonrası)	228
Şekil 119. Pentaeritritol ester kolofanlar ile üretilmiş TYÇB'lerin kromatiklik kordinat grafikleri (UVB ile yaşlandırma testi öncesi ve sonrası)	228
Şekil 120. TYÇB'lerin UVB ile yaşlandırma testi sonucu β değerleri.....	229
Şekil 121. TYÇB'lerin yumuşama noktası değerleri ($^{\circ}\text{C}$)	230
Şekil 122. TYÇB'lerin Shore D sertlik değerleri	232
Şekil 123. TYÇB'lerin toz ve dokunma süreleri (dk.).....	233

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1.	Dünyada akma reçine üretimi yapılan çam türleri	19
Tablo 2.	Yıllara göre terpen ve türevleri ithalat miktarı (Kg) ve mali değeri (USD Milyon).....	24
Tablo 3.	Yıllara göre kolofan ve türevleri ithalatı miktar (Kg) ve mali değeri (USD Milyon).....	25
Tablo 4.	Global çapta çam türevli kimyasallar pazarı.....	30
Tablo 5.	Kıta bazında kolofan türlerine göre çam türevleri pazarı (USD Milyon)	33
Tablo 6.	Kıta bazında kolofan türlerine göre çam türevleri pazarı (K-Ton)	32
Tablo 7.	Ülke bazında çam türevleri kimyasalları pazarı (USD Milyon)	34
Tablo 8.	Ülke bazında çam türevleri kimyasalları pazarı (K-Ton)	35
Tablo 9.	Dünyada sektör bazında çam türevli kimyasalların kullanımı (USD-Milyon)	36
Tablo 10.	Dünyada sektör bazında çam türevli kimyasalların kullanımı (K-Ton)	36
Tablo 11.	Avrupa’da sektör bazında çam türevli kimyasalların kullanım durumu (USD-Milyon).....	37
Tablo 12.	Avrupa’da sektör bazında çam türevli kimyasalların kullanım durumu (K-Ton).....	37
Tablo 13.	Çam türünde bulunan terpen örnekleri.....	42
Tablo 14.	Modifiye kolofan sentezinde antioksidan/katalizör olarak kullanılan kimyasallar.....	51
Tablo 15.	Doğal kolofanlara uygulanan standart testler.....	81
Tablo 16.	Doğal kolofanlara uygulanan analizler	82
Tablo 17.	GPC-HPLC cihaz özellikleri.....	86
Tablo 18.	GPC-HPLC analiz parametreleri	87
Tablo 19.	Ester kolofan üretiminde ön denemelerde kullanılan kimyasal katkıları.....	91
Tablo 20.	Ön denemelerde kullanılan kimyasallar katkıları ve kullanım miktarları.....	92
Tablo 21.	Doğal kolofanların gliserol ile esterleşmesinde deney modelleri	93
Tablo 22.	Çam reçinesinin pentaeritritol alkol ile esterleşmesinde deney modelleri.....	96
Tablo 23.	Gliserol ve pentaeritritol ester kolofanlara uygulanan analizler ve standart testler.....	98
Tablo 24.	Termoplastik yol çizgi boyası üretiminde kullanılan bağlayıcılar.....	100
Tablo 25.	Termoplastik yol çizgi boyası üretim formülasyonu	101

Tablo 26. Termoplastik yol çizgi boylarına uygulanmış standart testler	102
Tablo 27. TS EN 1871'e göre parlaklık faktörü değerleri ($\Delta\beta$)	104
Tablo 28. UVB yaşlandırmadan sonra parlaklık faktöründeki fark sınıfları.....	105
Tablo 29. Reçine kaynaklarında destilasyon yöntemine bağlı kolofan verimi	108
Tablo 30. Çam reçinelerinden basit destilasyon yöntemine bağlı kolofan verimi	109
Tablo 31. Başlangıç örneklerin içeriğinde yer alan reçine asitlerinin GC-FID/MS ile karakterizasyonu	111
Tablo 32. Hidrodestilasyon sonrası kolofan örneklerinin içeriğinde yer alan reçine asitlerinin GC-FID/MS ile karakterizasyonu	112
Tablo 33. Vakum destilasyon sonrası kolofan örneklerinin içeriğinde yer alan reçine asitlerinin GC-FID/MS ile karakterizasyonu	113
Tablo 34. Başlangıç örneklerin içeriğinde yer alan yağ asitlerinin GC-FID/MS ile karakterizasyonu	114
Tablo 35. Hidrodestilasyon sonrası kolofan örneklerinin içeriğinde yer alan yağ asitlerinin GC-FID/MS ile karakterizasyonu	115
Tablo 36. Vakum destilasyon sonrası kolofan örneklerinin içeriğinde yer alan yağ asitlerinin GC-MS ile karakterizasyonu.....	116
Tablo 37. Doğal kolofanların TGA analizine ait veriler	118
Tablo 38. Doğal kolofanların GPC-HPLC kromatogram analizi.....	125
Tablo 39. Doğal kolofanlarda su temas açısı (WCA°)	125
Tablo 40. Doğal kolofanlarda renk analizi	127
Tablo 41. Doğal kolofanların ASTM D 465-05'e göre asit sayısı değerleri (mg KOH/gr).....	129
Tablo 42. Doğal kolofanların ASTM E 28-99'a göre yumuşama noktası ($^\circ C$) değerleri.....	130
Tablo 43. Çam reçinesi kolofanının esterleşebilmesi için gerçekleştirilen ön çalışmalar	131
Tablo 44. Gliserol ester kolofana ait bulgular	132
Tablo 45. Çam reçinesi kolofanının pentaeritritol alkol ile esterleşmesinde deney modelleri	133
Tablo 46. Gliserol ester kolofanların TGA analizi.....	136
Tablo 47. Pentaeritritol ester kolofanların TGA analizi.....	138
Tablo 48. Çam reçinesi kolofanı gliserol esterinin (GEK) GPC-HPLC analiz sonuçları.....	150
Tablo 49. Ekstraksiyon reçinesi kolofanı gliserol esterinin (WRGE) GPC-HPLC analiz sonuçları	151
Tablo 50. Tall oil kolofanı gliserol esterinin (TOGEK) GPC-HPLC analiz sonuçları	151

Tablo 51. Çam reçinesi kolofanı pentaeritritol esterinin (PEK) GPC-HPLC analiz sonuçları.....	151
Tablo 52. Ekstraksiyon reçinesi kolofanı pentaeritritol esterinin (WRPE) GPC-HPLC analiz sonuçları	153
Tablo 53. Tall oil kolofanı pentaeritritol esterinin (TOPEK) GPC-HPLC analiz sonuçları.....	154
Tablo 54. Ester kolofan örneklerinde temas açısı değerleri (WCA°).....	154
Tablo 55. Gliserol ester kolofanlarda renk değişimine (ΔE^*) ait sonuçlar.....	156
Tablo 56. Pentaeritritol ester kolofanlarda renk değişimine (ΔE^*) ait sonuçlar	157
Tablo 57. TYÇB üretiminde değerlendirilen ester kolofanların renk değişimine (ΔE^*) ait sonuçlar	158
Tablo 58. TYÇB üretiminde değerlendirilen gliserol ve pentaeritritol ester kolofanlar ve başlangıç örnekleri.....	159
Tablo 59. Gliserol ester kolofanların asit sayısı değerlerine (mg KOH/gr) ilişkin bulgular	160
Tablo 60. Pentaeritritol ester kolofanların asit sayısı değerlerine (mg KOH/g) ilişkin bulgular	161
Tablo 61. Gliserol ester kolofanlarda yumuşama noktası değerine (°C) ait sonuçlar	162
Tablo 62. Pentaeritritol ester kolofanlarda yumuşama noktası değerine (°C) ait sonuçlar	163
Tablo 63. Gliserol ve pentaeritritol ester kolofanların viskozite değeri (mPa.s).....	165
Tablo 64. TYÇB'lerin kromatiklik koordinatları (x,y) ve parlaklık faktörü (β) değerleri	166
Tablo 65. TYÇB'lerin ısı kararlılığı deneyinden önce ve ısı kararlılığı deneyinden sonra $\Delta\beta^*$ değerleri ve sınıfları	168
Tablo 66. TYÇB'lerin UV yaşlandırma testi sonuçları.....	169
Tablo 67. TYÇB'lerin yumuşama noktası değeri (°C) sonuçları	169
Tablo 68. TYÇB'lerin sertlik değeri sonuçları.....	170
Tablo 69. TYB'lerin toz kuruma ve dokunma kuruma süresi sonuçları	171

KISALTMALAR VE SEMBOLLER LİSTESİ

a ve b	: Kromotografik Koordinatlar
AKD	: Alkil Keten Dimer
Al	: Alüminyum
AP	: Asit Pasta Yöntemi
AQ	: Antrokinon
Ar	: Argon
ASA	: Alkenil Süksinik Anhidrit
ATR	: Azaltılmış Toplam Yansıma
B	: 2,4-Bis(dodesiltiyometil)-6-metilfenol
BSFTA	: N, O-Bistrifloroasetamid
°C	: Santigrat Derece
C ₁₀ H ₁₆	: Monoterpen
C ₁₉ H ₂₉ COOH	: Reçine Asitlerinin Genel Formülü
C ₂ H ₆ O ₂	: Etilen Glikol
Ca	: Kalsiyum
CaCO ₃	: Kalsiyum Karbonat
CAGR	: Yıllık Bileşik Büyüme Oranı
CEPA	: 2-kloroetil-fosfonik asit
CH ₃ OH	: Metanol
cm	: Santimetre
CN	: Siyanür
-COOH	: Karboksilik asit grubu
CTO	: Crude Tall Oil (Ham Tall Oil)
D	: (1,1-Di-tert. -butil)-4 hidroksifenil)metil) etilfosfonat
DHA	: Dehidroabietik Asit
DHB	: Dihidroksi-Benzoik Asit
dk	: Dakika
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DTO	: Distillated Tall Oil (Destillenmiş Tall Yağı)
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
gr	: Gram

GC-FID/MS	: Gaz Kromatografi-Alev İyonlaştırma Detektörü-Kütle Spektrometresi
GEK	: Çam Reçinesi Kolofanı Gliserol Ester
GPC-HPLC	: Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi-Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi
GR	: Çam Reçinesi Kolofanı
GSMH	: Gayri Safi Milli Hasıla
GSYİH	: Gayri Safi Yurt İçi Hasıla
GTİP	: Gümrük Tarife İstatistik Pozisyonu
H	: H ₂ SO ₄ (Sülfürik Asit)
H ₂ O	: Su
Ha	: Hektar Alan
HCl	: Hidroklorik Asit
IR	: Infrared Spektroskopisi
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
K ⁺	: Potasyum
Kg	: Kilogram
KOH	: Potasyum Hidroksit
K-Ton	: Kilo Ton
L	: Işık Stabilitesi
LC-MS/MS	: Sıvı Kromatografi-Kütle Spektrometresi
Lt	: Litre
m	: Metre
MALDİ-TOF-MS	: Matriks ile Desteklenmiş Lazer Desorpsiyon/İyonizasyon Uçuş Zamanı Kütle Spektrometresi
Mg	: Miligram
Mm	: Milimetre
MMA	: Metil Metakrilat
mPa.s	: Milipaskal-Saniye
MTBE	: Metil-Tert-Bütil Eter
N	: Normalite
N ₂	: Azot
Na	: Sodyum
NH ₃	: Amonyak
Ni	: Nikel

OD	: Oyma Delik Yöntemi
ODOÜ	: Odun Dışı Orman Ürünleri
OGM	: Orman Genel Müdürlüğü
-OH	: Hidroksil Grubu
P ₁	: P-TSA (p-Toluen Sülfonik Asit)
P ₂	: Pentaeritritol tetrakis[3-[3,5-di-tert-butil-4-hidroksifenil] propionat
PbCrO ₄	: Kurşun Kromat
Pd	: Paladyum
PEG	: Poli Etilen Glikol
PEGR	: Pine Rosin Pentaerythritol Ester
PEK A	: Çam Reçinesi Kolofanı Modifiye Pentaeritritol Esteri
PEK B	: Çam Reçinesi Kolofanı Modifiye Pentaeritritol Esteri
PEK C	: Çam Reçinesi Kolofanı Modifiye Pentaeritritol Esteri
PEK	: Çam Reçinesi Kolofanı Pentaeritritol Esteri
PK	: Petrokimyasal Reçine
PLA	: Polilaktik Asit
PVC	: Pigment Hacim Konsantrasyonu
RAS	: Rosinil Amin Tuzu
R-CH ₂ NH ₂	: Amin Grubu
R-CONH ₂	: Amid Grubu
RL	: Geriye Yansımali Parlaklık Katsayısı
S	: Sülfür
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SP3	: Yumuşama Noktası Sınıfı
STD	: Standart Reçine
T	: 4,4'-Tiobis (2-t-butil-5-metilfenol)
TG%	: % Termal Bozunma-Ağırlık Kaybı
Tg	: Camsı Geçiş Sıcaklığı
TGA	: Termal Kütle Analizi
TiO ₂	: Titanyum Dioksit
TMCS	: Trimetilklorosilan
TOFA	: Tall Oil Yağ Asidi
TOGEK	: Tall Oil Kolofanı Gliserol Esteri
TOPEK	: Tall Oil Kolofanı Pentaeritritol Esteri

TOR	: Tall Oil Kolofanı
TS	: Türk Standartları
T _{sp}	: Yumuşama Noktası Sıcaklığı
TÜİK	: Türkiye İstatistik Kurumu
TYÇB	: Termoplastik Yol Çizgi Boyası
USD	: Para Birimi-Dolar
UVB	: Ultraviyole B Işını
VOC	: Volatile Organic Compound (Uçucu Organik Bileşikler)
WCA°	: Su Temas Açısı /Water Contact Angle
WR	: Ekstraksiyon Reçinesi Kolofanı
WRGE	: Ekstraksiyon Reçinesi Kolofanı Gliserol Esteri
WRPE	: Ekstraksiyon Reçinesi Kolofanı Pentaeritritol Esteri
x ve y	: Kromatiklik Koordinatları
XRD	: (X-Işını Difraktometresi)
Zn	: Çinko
B	: Parlaklık Faktörü
ΔE	: Renk Değişimi
Δβ	: Parlaklık Faktörü Değişimi
μg	: Mikro Gram
μl	: Mikro Litre
μm	: Mikro Metre
€	: Euro Para Birimi
(C ₅ H ₈) _n	: Terpenoit

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Son yıllarda iklim değişikliğine olan hassasiyet ve atmosfere salınan karbondioksit seviyelerini azaltma (düşük karbon ayak izi) gayesi, dünyada gerçekleştirilen üretimlerin tüm yönleri ile yeniden değerlendirilmesine yol açmıştır. Bu amaçla gerçekleştirilen yaklaşımlar, sürdürülebilir üretim ile bunun sağlanabileceği yani, hammadde tedariki için etrafımıza, doğal dünyaya bakma yaklaşımı üzerine temellendirilmiştir (Mitchell, 2017). Bunun için, üretimde enerji tüketiminin, atık üretiminin ve sürdürülebilir olmayan hammadde kaynaklarının üretime dahil edilmesinin en aza indirmesi gerekmektedir.

Çevreye, insan sağlığına ve ekosistem dengesine kalıcı zarar veren petrokimyasal ürünlerin yerine, yenilenebilir bir fotosentez ürünü olan ve reçineli çam ağaçlarından üretilen doğal reçineden, katma değerli ürünler üretmek ve ithal ürünlerin yerine, çam reçinesi esaslı doğal ürünlerin kullanım miktarının artmasını sağlamak, orman kaynaklarının sürdürülebilir kullanımı noktasında önemli katkılar sağlayacaktır.

Çam ağaçları, çeşitli endüstriyel sektörlere bir dizi ürün sağlayan, ancak yine de tam olarak potansiyeli ortaya çıkarılmamış önemli bir ağaç türüdür. Odun dışı orman ürünleri arasında çam kaynaklı ürünler içerisinde olan reçine, en iyi bilinen ve en çok kullanılan odun dışı orman ürünlerinden biridir (Neis vd., 2019).

Günümüzde yüzlerce çeşit petrokimyasal kaynaklı sentetik ürünlere rağmen reçine ürünlerinin üretimi üzerine, özellikle gelişmiş ülkelerde, büyük projeler yürütülmektedir. Bu sentetik ürünlerin, çevre tarafından özümsememesi gerekçesi ile gerçek anlamda reçine ürünlerinin yerini alamamakta, gelecek yıllarda neden olacağı sağlık sorunlarından dolayı ikame reçine ürünleri üretiminde artış olacağı beklenmektedir.

Doğal bir fotosentez ürünü olan reçine ve türevlerinin, petrokimyasal ürünlerden en önemli farkları, çevreye uyumlu olmalarıdır. Reçinenin üretildiği orman ağaçlarının hayatı korunarak, ormanların potansiyel değerleri sosyoekonomik hayata aktarılmaktadır.

Tez çalışmasında, doğal reçine ürünlerinden elde edilen doğal kolofanların farklı polioller ile (gliserol ve pentaeritritol alkol) esterleştirilerek termoplastik özellikte ester kolofanlar üretilmesi ve üretilen farklı özellikteki ester kolofanların termoplastik yol çizgi boyası üretiminde bağlayıcı olarak değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmanın amacı,

orman kaynaklarının sürdürülebilir bir şekilde kullanımını sağlamak ve ülkemizin reçine ürünlerine her yıl artan oranla gerçekleştirdiği ithalat miktarının azaltılması, bir başka deyişle cari açığı azalmak olmuştur.

Tez çalışmasında ulaşılmak istenilen hedefler:

1. Doğal reçine kaynaklarından doğal kolofanların üretilmesi.

Doğal reçine kaynaklarından (çam reçinesi ve ekstraksiyon reçinesi) farklı yöntemler uygulanarak (vakum, basit ve hidrodestilasyon) doğal kolofanlar üretildi. Vakum ve hidrodestilasyon optimizasyon ve GC-FID/MS ile karakterizasyon çalışmaları Abo Akademi Üniversitesi, Finlandiya’da gerçekleştirildi. Üretilen kolofanlar ve başlangıç hallerinin (çam reçinesi, ekstraksiyon reçinesi ve Tall oil) reçine asitleri ve yağ asitleri profilleri GC-FID/MS yöntemi ile karakterize edildi. Esterleşme reaksiyonlarında değerlendirilen kolofanlar, KTÜ Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında basit destilasyon çalışmaları ile üretildi. Basit destilasyon yöntemi ile üretilen kolofanların farklı analiz ve standart testler ile kimyasal ve fiziksel karakterizasyon çalışmaları yapıldı ve ileri modifikasyon çalışmalarına uygun olan kolofan örnekleri ile ileri esterleşme sentez reaksiyonları gerçekleştirildi.

2. Doğal kolofanlardan gliserol ve pentaeritritol ester kolofanların üretilmesi

Doğal kolofanlardan gliserol ve pentaeritritol ester kolofanların üretilmesi hedefi ile birçok ön çalışma yapıldı. Yapılan ön çalışmalarda birçok farklı reaksiyon girdileri (katalizör, antioksidan vb.) kullanıldı ve çeşitli reaksiyon modelleri geliştirildi. Yapılan ön çalışmalar neticesinde saptanan optimum koşullar ile gliserol ve pentaeritritol ester kolofanlar sentezlendi. Geliştirilen gliserol ve pentaeritritol ester kolofanlara farklı analiz ve standart testler uygulanması ile karakterizasyon çalışmaları yapılarak, termoplastik yol çizgi boyası üretiminde kullanıma uygunluğu sağlanmış olan gliserol ve pentaeritritol ester kolofanların üretimi gerçekleştirildi.

3. Farklı doğal kolofanlardan üretilmiş olan gliserol ve pentaeritritol ester kolofanların termoplastik yol çizgi boyası (TYÇB) üretiminde değerlendirilmesi

Farklı karakterizasyon çalışmaları sonucu TYÇB üretiminde kullanıma uygunluğu kanıtlanmış gliserol ve pentaeritritol ester kolofanlar SİGNATEKMA A.Ş. ‘nin AR-GE laboratuvarlarında TYÇBler üretilmiş ve standart testleri ve diğer analizleri gerçekleştirildi. Üretilen TYÇB’lere yapılan standart testlerin büyük bir kısmı SİGNATEKMA A.Ş.’ de gerçekleştirilmiş olup, UVB Yaşlandırma Deneyi için örnekler TC. Karayolları Genel Müdürlüğü Fizik Laboratuvarlarına gönderilmiştir. Analiz

sonuçları, KTÜ laboratuvarlarında geliştirilen farklı doğal reçine kaynaklarından elde edilmiş gliserol ve pentaeritritol ester kolofanların TYÇB üretiminde kullanılması noktasında umut vadetmektedir.

Tez kapsamında aşağıdaki işlemler gerçekleştirilmiştir.

- Doğal reçinelerden farklı destilasyon yöntemleri ile kolofanlar üretilmiş ve doğal reçineler ve kolofanların GC-FID/MS yöntemi ile reçine asitleri ve yağ asitleri karakterizasyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir (vakum ve hidrodestilasyon).
- Basit destilasyon yöntemi ile, ekstraksiyon ve doğal çam reçinesinden doğal kolofanlar üretilmiş ve bu kolofanlara analizler ve standart testler uygulanarak fiziksel ve kimyasal karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Tall oil kolofanı hazır olarak kullanılmıştır.
- Esterleşme reaksiyonu ön çalışmaları çam reçinesinden elde edilen kolofanlar ile yapılmış, optimum koşullar minimize edilerek çam reçinesi kolofanı uygulamalarında en iyi olan reaksiyon şartları Tall oil ve ekstraksiyon reçinesi kolofanlarına da uygulanmıştır. Modifiye kolofanların kimyasal ve fiziksel karakterizasyonunu ortaya koyacak analizler ve standart testler gerçekleştirildi.
- Standart test ve analizler sonucu TYÇB üretimi için uygun olan üç farklı doğal kolofandan geliştirilen 9 adet farklı gliserol ve pentaeritritol ester kolofan TYÇB üretiminde değerlendirildi ve üretilen boyaların standart test ve analizleri gerçekleştirildi.

1.2. Odun Dışı Orman Ürünleri (ODOÜ) ve Önemi

Odun dışı orman ürünleri, orman içi açıklıklarında odunun dışında kalan bütün sistemi ifade etmektedir. Daha geniş bir ifade ile belirtilecek olunur ise, ağaçların gövdelerine veyahut dallarına birtakım yöntemler ile pencere açarak elde edilen reçine, sığla gibi yağlar; yapraklarından faydalanan defne ve okaliptüs gibi tıbbi bitkiler, meyvelerinden ve tohumlarından faydalanan meşe palamudu, mahlep, menengiç gibi tohumlar, orman içerisinde yer alan tıbbi açıdan faydalanan, rizomlu yumrulu bitkiler, ağaççıklar, çalimsı görünüşte bitkiler sayılabilmektedir (OGM, 1995; Deniz, 2022). Ayrıca “Odun dışı orman ürünleri” orman içerisinde odun dışında kalan bitkisel ve hayvansal ürünlerinin yanında, orman kaynağından daha birçok farklı alanda faydayı da içerir.

Bunlar; toprak kayması ile mücadele, bitki ve hayvan çeşitliğinin korunması, karbon ayak izinin azaltılması, oksijen üretme olarak sıralanabilir (Deniz, 2022).

Son yıllarda Avrupa'da ormanların rolü değişmiş ve sosyal ve ekonomik gelişmelerin bir sonucu olarak ormancılığın çevresel, biyolojik ve rekreasyonel yönleri daha önemli hale gelmiştir. Özellikle Avrupa'nın daha yoğun nüfuslu bölgelerinde, ormanlar rekreasyon faaliyetlerinde giderek daha önemli bir rol oynamaktadır (Janse ve Ottitsch, 2005).

Dünya üzerinde yaklaşık 2,8 milyar insan, çoğu ormanlardan elde edilen geleneksel bitki ve ilaçları kullanmaktadır (WHO, 2002). Avrupa'da, ODOÜ'lerin toplanması kültürel mirasın önemli bir parçası haline gelmiştir (Pardo-de-Santayana vd., 2007; Seeland ve Staniszewski, 2007). Ayrıca, ODOÜ'ler birçok küçük ve orta ölçekli orman temelli işletmenin karlılığı için önemlidir (Pettenella vd, 2007).

Odun dışı orman ürünleri, küresel bağlamda özellikle düşük gelirli haneler için hane gelirinin yaklaşık %10-60'ını oluşturmaktadır (Babulo vd., 2009; Asfaw vd., 2013; Lovrić vd., 2020). Lovric vd. (2020), odun dışı orman ürünlerinin Avrupa'daki durumunu ortaya çıkarmak adına yaptıkları çalışmada, Türkiye için hane gelirinin %10,90'nın ODOÜ'lerden ileri geldiğini ve yıllık 2,5 milyar € ekonomik değer ile Avrupa'da ODOÜ'lerin ekonomik öneme sahip olduğu 4. ülke olarak raporlamışlardır.

ODOÜ'lerin ekonomik önemine ilişkin mevcut bilgiler çoğunlukla eksik, dağınık veya ülkeler arasında karşılaştırılmaz durumdadır (Vantomme, 2003). Bu tahminler temelde resmi olarak pazarlanan ODOÜ'lere atıfta bulunmakta, gayri resmi olarak pazarlanan ve öz tüketim için ormandan toplanan ODOÜ'leri içermemektedir.

Avrupa için uluslararası düzeyde ODOÜ'lerin öz tüketimine ilişkin hiçbir birincil data mevcut değildir, ancak değerinin, pazarlanan ODOÜ'lerin değerinden iki ila üç kat daha yüksek olduğu tahmin edilmektedir (Wahlén, 2017). ODOÜ'lere ilişkin sistematik veri eksikliği, bunların önemi konusunda farkındalık eksikliğine yol açarak kırsal kalkınma, orman ve arazi kullanımıyla ilgili plan ve politikalarda tam olarak dikkate alınmamasına neden olmaktadır (Sills vd., 2011). Bu, ormanların önemli bir rol oynadığı biyoekonominin gelişmesi özelinde önemli olmaktadır (Scarlat vd., 2015; Koukios vd., 2017; Lainez vd., 2017).

1.3. Odun Dışı Orman Ürünlerinde Sürdürülebilirlik

Orman kaynaklarından faydalanmanın sürdürülebilir bir şekilde gerçekleştirilmesi üzerine ilk ekonomik politika, Roma Kulübü'nün 1970 yılında “ekonomik büyümenin sınırları” isimli çalışması neticesinde ortaya çıkmıştır. İlgili raporda ulaşılan sonuca göre, dünyada nüfus artışı ile birlikte meydana gelen çevresel kirlenmenin ekonomik krize sebep olacak temel neden olduğu ve kaynak krizi sebebi ile ekonomilerin çökeceği belirtilmiştir (Çorakçı, 1989; Akyol ve Tolunay, 2006).

Sürdürülebilir kalkınmanın kavramsal olarak orman ve diğer doğal kaynakların yönetsel faaliyetlerinde kullanımının büyük kesimlerce kabul görmesi, orman içerisinde geçmişten günümüze en çok faydalandığımız odun üretimi üzerine yoğunlaşan politikadan, ormanı odunun dışındaki diğer kaynakların da yönetilmesini de içeren yeni bir ormancılık politikasının hayata geçirilmesine destek olmuştur (Porsuk, 2000).

Son yıllarda global ölçüde odun dışı orman ürünlerine yönelik oluşan talebin artmış olması bu kaynakların sürdürülebilir olması gerekliliğini beraber getirmiştir. Bu da ancak bu ürünlerin etkin ve verimli kullanımıyla birlikte sağlanabilmektedir (Komut, 2019). Yirga (2010), araştırmasında tıbbi alanda kullanılan ODOÜ'lerden geniş çerçevede faydalanma seviyelerinde son yirmi yılda önemli artışlar olduğunu raporlamıştır.

Ülkemizde de odun dışı orman ürünlerine olan ilgi ve talep gün geçtikçe artmaktadır. Ülkemizde odun dışı orman ürünleri üzerine gerçekleştirilen ilk seminer 2000 yılında Menemen'de Uluslararası Odun Dışı Orman Ürünlerinin Hasatı ismi ile gerçekleştirilmiştir. Bu seminer ile odun dışı orman ürünleri için ülkemizde yeni bir dönemi başlatmıştır. Bu bağlamda ilerleyen yıllarda ODOÜ'ler ile ilgili birçok sempozyum ve seminerlerin yapılması ile 2011 yılında OGM bünyesinde Odun Dışı Ürün ve Hizmetler Dairesi Başkanlığı kurulmuştur.

OGM'nin 2011 yılı öncesinde ODOÜ'ler ile ilgili yapmış olduğu çalışmalar 1995 yılında yürürlüğe girmiş olan 283 sayılı Orman Tali Ürünlerinin Üretim ve Satış Esasları Tebliği'ne göre gerçekleştirilmiştir. Kurulan başkanlıkla birlikte, yeni tebliğler yürürlüğe girmeye başlamıştır. 2013 yılında “297 sayılı Odun Dışı Orman Ürünlerinin Envanter ve Planlaması ile Üretim ve Satış Esasları Tebliği” ve 2016 yılında “302 sayılı Odun Dışı Orman Ürünlerinin Envanter ve Planlaması İle Üretim ve Satış Esasları” isimli tebliği yayınlamıştır (OGM, 2016; Ok ve Koç, 2018).

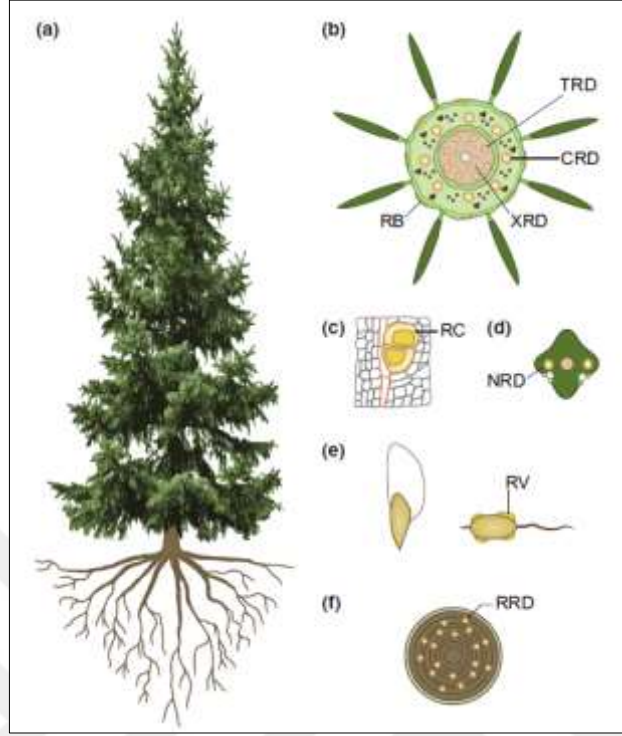
Ülkemiz ormancılık kurumları, ormanların mevcut yönetsel planlarına, odun dışı orman ürünlerinden faydalanma planlarının da dahil edilmesi gerektiğini kabul etmelerinin ardından bu planlamanın nasıl yapılması gerektiğini 302 sayılı tebliğ ile dile getirmişlerdir. İlgili tebliğde, sürdürülebilirliğin önemi; “başta sürdürülebilirlik ilkesi olmak üzere ormancılık ana ilkeleri doğrultusunda orman ekosistemlerinin odun hammaddesi dışında ürettiği odun dışı orman ürünlerinden yapılacak faydalanmaya ilişkin envanter, planlama, üretim, satış usul ve esaslarını belirlemektir” olarak ifade edilmiştir (OGM, 2016). Türkiye’de Orman Genel Müdürlüğü’nün (OGM) bilançolarında yer alan ODOÜ’lerin yaklaşık %49’u ihraç edilmekte ve yıllık yaklaşık 436 milyon \$’lık bir gelir elde edilmektedir (Kurt vd., 2016).

Tüm doğal kaynak kullanımlarında olduğu gibi ODOÜ’ lerde de kaynakların varlığının ve faydalanmanın sürekliliğinin sağlanması esastır. Odun dışı orman ürünlerinde sürdürülebilirlik sadece bitkisel kaynakların değil diğer hayvansal ve rekreasyonel vb. kaynakların da verimli şekilde değerlendirilebilmesi ve üretim faaliyetlerinin kayıt ve kontrol altına alınabilmesi ile mümkün olabilmektedir (Komut, 2019).

1.4. Odun Dışı Orman Ürünü Reçinenin Biyosentezi

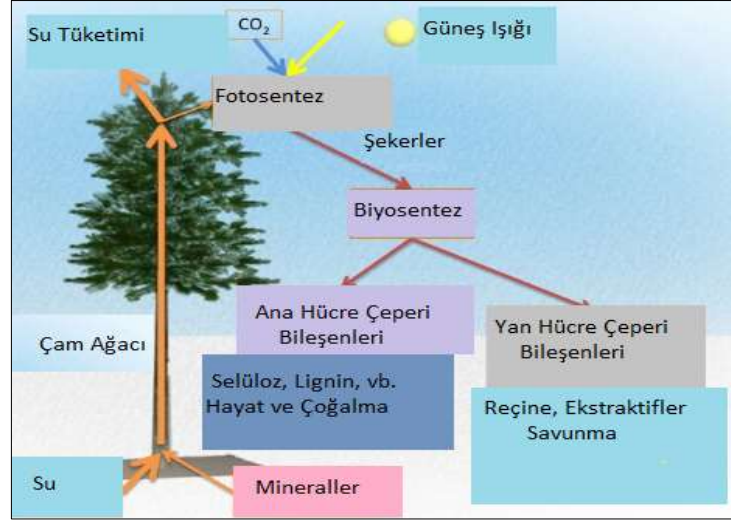
Kozalaklı ağaçların birçoğu, orman zararlılarının ve iklim değişikliğinin artan etkilerinden dolayı baskı altında olan, dünyanın birçok yerindeki orman ekosistemlerinde hakimdir. Kozalaklı ağaçlar, otoburlar ve patojenlerle başa çıkmak için karmaşık biyokimyasal savunma sistemleri geliştirmiştir. Kozalaklıları etkileyen etmenler; otçullar, kabuk böcekleri, kurtlar, testere sinekleri, yaprak bitleri ve tomurcuk kurtları gibi küçük böceklerden geyik gibi büyük toynaklılara kadar değişmektedir (Langenheim, 1994; Phillips ve Croteau, 1999; Keeling ve Bohlmann, 2006; Zulak ve Bohlmann, 2010).

Kozalaklı ağaçlar, otçullara ve patojenlere karşı karmaşık oleoresin terpen savunmaları geliştirmiştir. Genel olarak, kozalaklı ağaçlarda terpen çeşitliliğinin biyosentezi, bir biyokimyasal radyasyon ve metabolik ızgaralar sistemi aracılığıyla sağlanmaktadır (Celedon ve Bohlmann, 2019). Oleoresin terpenleri, reçine kanalları, reçine vezikülleri, reçine kabarcıkları, reçine bezleri veya reçine hücreleri gibi özel anatomik yapılarda birirmektedir (Şekil 1) (Fahn, 1988; Hudginset vd., 2004; Franceschiet vd., 2005). Beslenme veya yumurtlamanın bir sonucu olarak bu yapıların hasar görmesi, otçulları viskoz oleoresin'e maruz bırakır.



Şekil 1. Kozalaklı ağaçlarda reçine terpen biyosentezinde özelleşmiş hücre tipleri (a): Türe bağlı olarak, reçine üreten ve biriktiren yapılar, kökler, gövdeler, dallar, iğneler, çiçek kozalakları, tohum kozalakları ve tohum kabukları (b): Gövde ve dallarda kortikal reçine kanallarını (CRD), ksilem reçine kanallarını (XRD), ksilem travmatik reçine kanallarını (TRD), eksenel reçine kanallarını (gösterilmemiştir) ve reçine kabarcıklarını (RB) (c): ksilem reçine hücreleri (RC); (d) iğnelerdeki reçine kanalları (NRD); (e) tohum reçinesi kesecikleri (RV); ve (f) köklerdeki reçine kanalları (RRD) (Celedon ve Bohlmann, 2019).

Reçine kanalları ikiye ayrılmaktadır: normal ve travmatik kanallar. Normal reçine kanalları birçok konifer türde kalıtsal olarak bulunmaktadır. Bu türler; *Pinus*, *Picea*, *Larix* ve *Pseudotsuga* olarak sayılabilir. Travmatik (patolojik) reçine kanalları yaralanma, zararlılara maruz kalma, aşırı kuraklık vb. dış etkiler sonucu *Abies*, *Tsuga* ve *Sequoia* türlerinin odunlarında sonradan meydana gelebilmektedir. Reçine kanalları odun içerisinde ilkbahar odunu kısmında birbirine yakın teğet gruplar halinde bulunurlar (Şekil 2) (Merev, 2003; Deniz, 2022).



Şekil 2. Reçinenin biyosentezi (Deniz, 2022)

Çam oleorezini, uçucu ve uçucu olmayan terpenlerin karışımından oluşmaktadır. Terpenler, 40.000'den fazla farklı metabolit ile çam reçinesinin içeriğinde bulunan en büyük sekonder metabolit grubunu oluşturmaktadır. Terpenler 5C bileşiği olan izopentenil pirofosfat (IPP)'dan türemiştir. Başlıca avcılarına (esas olarak kabuk böcekleri ve bunlarla ilişkili patojenik mantarlar) karşı bir savunma mekanizmasının parçası olarak uçucu özellikte olan mono (C10) ve seskiterpenik (C15) (terebentin) fraksiyonlar ile uçucu olmayan diterpenik (C20) (kolofan) çam oleoresin biyosentezlenir (Bohlmann ve Keeling, 2008).

Çamlarda reçine, birbirine bağlı bir reçine kanalları ağında sentezlenir, depolanır ve taşınır (Vázquez-González vd., 2020). Reçine kanalları biyotik hasar veya mekanik yaralanma nedeniyle zarar gördüğünde, reçine dışarı akar ve terebentin fraksiyonu buharlaşır. Kalan kolofan fraksiyonu kristalleşerek hasarlı bölgeyi kapatır ve istilacı organizmaların girişini engelleyen katı bir bariyer oluşturur (Phillips ve Croteau, 1999).

Reçine kanalları biyotik ve abiyotik zararlılar tarafından yaralanmadıkları müddetçe reçine ile doludur. Yaranın açılmasından sonra kanal ağzlarında reçine damlacıklar halinde belirir ve daha sonra akmaya başlar. Gövdelerde boyuna yönde bulunan reçine kanallarının miktarı yıllık halkaların genişliğine göre değişmektedir. Yıllık halkaların geniş olduğu bölgelerde halkanın çevresi boyunca reçine kanal miktarları artmaktadır (Deniz, 2022).

Enine reçine kanalları öz ışınları içerisinde bulunmaktadır ve her yıl öz ışını ile birlikte merkezden dışarıya doğru yıllık halka kalınlığı kadar boyları uzamaktadır. Yönleri

radıyaldır. Enine reçine kanalları öz ışınının ortasında ve tek halde bulunur. Enine ve boyuna reçine kanallarının yapıları birbirine benzemekle birlikte, enine reçine kanallarında kanal boşluğu çapları (25-40 mikron) boyuna kanallarinkine göre (ortalama 80 mikron) daha küçüktür. Üretilen reçine miktarı, boyuna ve enine reçine kanallarının sayısı ile bu reçine kanallarının çaplarına bağlıdır. Reçine kanallarının sayısı öz odunda, diri oduna göre daha az bulunmaktadır. Boyuna yönde reçine kanallarının boyları enine yönde reçine kanallarına göre çok daha uzundur (1 m'ye kadar). Enine yöndeki kanallar öz ışınlarının içerisinde bulunmaktadır ve boyları enine reçine kanallarına göre çok daha kısa, daha küçük çaplı ve çok sayıdadır (Deniz, 2022).

Reçine üretimi ağacın yaşam ömrü içerisinde istikrarlı değildir. Biyotik hasar veya mekanik yaralama, ksilemdeki indüklenmiş reçine kanallarının (yani travmatik reçine kanalları) farklılaşmasına ve artan reçine oluşumuna neden olmaktadır (Franceschi vd., 2005).

1.5. Doğal Reçine Kaynakları

Doğal reçine kaynakları çam reçinesi başta olmak üzere ekstraksiyon reçinesi ve Tall Oil reçinesi'nden meydana gelmektedir.

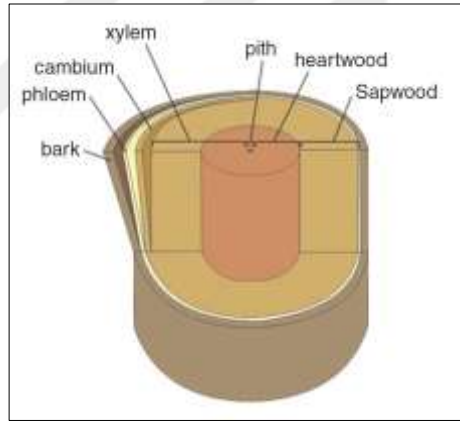
- a. Çam reçinesi, reçine ürünleri için ilk temel kaynaktır. Yaşayan, canlı çam ağaçlarından çeşitli metotların uygulanması ile elde edilir.
- b. Ekstraksiyon reçinesi, kesim zamanı gelmiş olan çam ağaçlarının, kesimleri yapıldıktan sonra kabuklarını ve diri odunlarını kaybetmemeleri amacıyla ağaç dip kütükleri yaklaşık on yıl kadar toprakta bırakılır ve bu süre içerisinde öz odunu reçine bakımından zenginleşmesi sağlanır. Bekleme süresinin ardından toplanan kökler birtakım ön işlemlerden geçildikten sonra hekzan ile ekstrakte edilir ve ekstraksiyon reçinesi üretilmiş olur.
- c. Tall oil reçinesi Ham tall oilin (CTO) damıtılmasıyla elde edilir. CTO, temel olarak yağ asidi ve uzun zincirli yağ reçinesinden oluşmakta olup, yaklaşık %70-90 asidik yapı içermektedir (Abdel-Raouf ve Abdul-Raheim, 2018).

1.6. Doğal Reçinelerin Üretim Yöntemleri

1.6.1. Çam Reçinesi Üretim Yöntemleri

Reçine biyosentezi, genetik ve çevresel etkilerin yanı sıra kısmen de olsa, mekanik yaralama (ekstraksiyon yöntemi, kabuk soyma vb.) ve/veya kimyasal uyarılar yoluyla fizyolojik olarak modüle edilebilir (Rodrigues-Corrêa ve Fett-Neto, 2012).

Genel olarak, tamamen büyümüş bir çam gövdesinin dışından içine doğru, reçine kanallarının dağıtıldığı ana dokular (veya hücre katmanları): ağaç kabuğu (ilk olarak avcılarla karşılaştığı bariyer görevi gören yapı), floem (fotosentatları ileten vasküler doku, örneğin sukroz), vasküler kambiyum (ikincil floem ve ikincil ksilem –odunu oluşturarak ikincil büyümeye dahil olan yanal meristem) ve ksilemdir (su ve mineral için vasküler doku) besin taşıma) (Şekil 3).



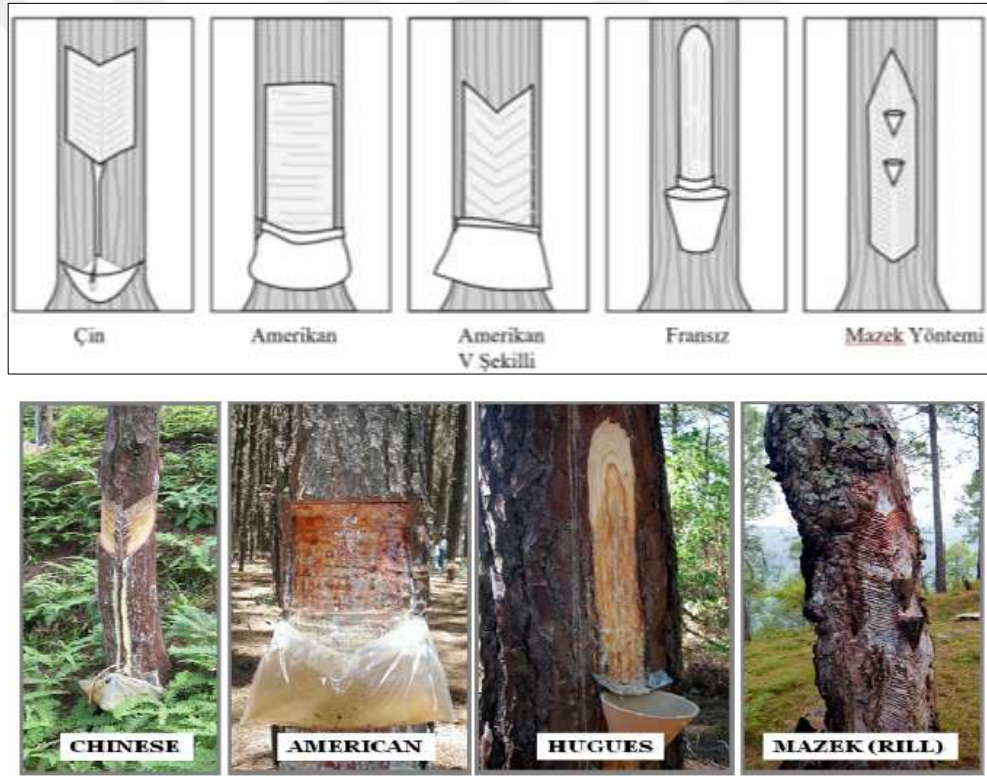
Şekil 3. Çam gövdesinin şematik kesiti (Da Silva Rodrigues-Corrêa vd., 2013)

Avrupa'da reçine üretiminde ilk yöntem (*le gemmage a`mort*), Fransa'da uygulanmış fakat uygulanış biçiminin agresif olması tüm çam ormanlarının ciddi şekilde tükenmesine yol açmıştır. Yeniden ağaçlandırma programının 1800'lü yıllarda oluşturulmasından sonra, ağaçların hayatta kalmasını sağlamak ve kullanım ömürlerini uzatmak için daha sürdürülebilir ve daha az yıkıcı olan önceki reçine üretim yönteminin yerini başka bir yöntem almıştır (*le gemmage a`vie*) (Langenheim, 2003).

1850 civarında, Pierre Hugues'un Landes de Gascogne, Fransa'da reçine üretiminde uyguladığı teknik günümüzde, Endonezya'da uygulanmaya devam etmektedir. 1869'da

“Steele”, reçine üretiminde balık kılçığı delme tekniği ABD’de patent almış ve bu tekniğe bazı modifikasyonlar eklenmesi ile 1950’lerde Avrupa’da “Mazek Fialla” yöntemi olarak uygulanmıştır. Günümüzde bu yöntem Hindistan’da uygulanan “Rill” yöntemidir.

Kuzey Amerika’da gövde tabanlarının yakılması, ağaçların reçine salgılamasını teşvik etmek için kullanılan ilk yöntemdi, ardından “boxing” (kutu) yöntemi geldi, bunun üzerine ağaçların tabanında “kutu” adı verilen bir oyuk kesilmiş ve oyukun üzerine çizgiler atılmıştır. Bu yöntemlerin de ağaçlar için oldukça yıkıcı yöntemler olduğu raporlanmıştır (Grissino-Mayer vd., 2001). Şu anda dünya çapında kullanılan reçine stimülasyon teknikleri (Fransız, Çin, Mazek ve Amerikan), kısaca açıklanan kutu yöntemi’ nin varyasyonlarıdır (Şekil 4).



Şekil 4. Çam reçinesi üretim yöntemleri (Da Silva Rodrigues-Corrêa vd., 2013)

Mevcut ticari çam reçinesi üretim yöntemleri, kullanılan üretim yöntemine göre değişmekle birlikte değişken derinliklerde kabuğu ve altındaki diğer dokuları kaldırarak iyi gelişmiş bir ikincil büyüme sunan gövdelerde gerçekleştirilmektedir (Da Silva Rodrigues-Corrêa vd., 2013).

- Çin Yöntemi: Ağaç üzerinde her gün, ikincil ksileme ulaşacak kadar derin, aşağı bakan V şeklinde bir oluk açılır. İlk oluk yerden yaklaşık 1,2 m yükseklikte açılır ve sonraki oluklar bu oluğun altından açılır. Oluk, ağacın çevresinin yaklaşık yarısına kadar ulaşır. Yöntem uygulandığında herhangi bir kimyasal uyarıcı kullanılmamaktadır. Bu yöntem esas olarak Çin'de uygulanmaktadır.
- Amerikan yöntemi: Ağaç gövdesinde her 15 ila 18 günde bir yatay bir oluk açılır. İlk pencere yerden 20 cm yukarıda olacak şekilde yukarı doğru kesilir. Sadece kabuk ve floem çıkarılır. Pencerelelerin uzunluğu ağacın çevresinin yaklaşık üçte biri kadardır ve yüksekliği 2 ila 3 cm arasında değişmektedir. Pencerenin üst kısmından %18 ila %24 aralığında içeriğinde sülfürik asit (H_2SO_4) içeren bir uyarıcı macun uygulanır (asit-pasta). Macun formülasyonu içerisine ağaç içerisinde reçine üretimini arttırmak amacıyla, CEPA (2-kloroetil-fosfonik asit, bir etilen öncüsü, hormon) veya salisilik asit gibi uyarıcılar adjuvanlar ilave edilmektedir. Bu yöntem Brezilya, Arjantin, Portekiz ve İspanya'da ve Türkiye'de reçine üretiminde kullanılmaktadır.
- Hugues veya Fransız yöntemi: Ağaç gövdesi üzerinde 8-10 cm genişliğinde dilimler kesilir. Her 10 ila 15 günde bir, ikincil ksileme ulaşılır. Reçine üretim alanı iki yıl sonra yerden 1,8 m'ye kadar uzayabilir. Bu yöntem, 19.yüzyılın ortalarında Fransa'da geliştirilmiş olup, şimdi esas olarak Endonezya'da kullanılmaktadır.
- Mazek veya Rill yöntemi: Ağaç gövdesinde 2 ila 3 mm genişliğinde V şeklindeki pencereler her 3 ila 7 günde bir açılır. Pencereleler yukarı doğru açılmaktadır. Açılan pencerelere %50 H_2SO_4 ve %50 HCl içeren bir uyarıcı sprey şeklinde uygulanır. Bu yöntem Endonezya ve Hindistan'da kullanılmaktadır.
- Diğer yöntemler (Oyma delik, Eurogem): Oyma delik yönteminde ağacın dibinden içindeki odunsu dokuya doğru çok sayıda delikler açılmaktadır. Açılan deliğe plastik şişeler monte edilmek suretiyle, reçinenin plastik şişede toplanması amaçlanır. Oyma delik tekniği, terebentinin buharlaşmasını ve mevcut reçinenin zarar görmesini engellemektedir. Ayrıca reçinenin güneş ışınlarına maruz kalması sebebi ile oluşabilecek olan oksidasyonu engellemektedir. Terebentin verimi yüksektir. Oyma delik yönteminde reçine veriminin düşük olması sebebi ile ticari olarak önemli seviyede bir uygulaması yoktur (Deniz, 2022).

1.6.1.1. Çam Reçinesi Üretiminde Dikkat Edilecek Parametreler

Dünya çapındaki endüstri kuruluşlarından çam reçinelerinden elde edilen yan ürünlere yönelik uluslararası talebin artması, hammaddenin üretildiği ağaçların ticari kapsamda plantasyon ormanlarında yetiştirilebilmesini ve dolayısı ile reçinenin bol ve uzun vadeli üretimini beraberinde getirmiştir (Rodrigues vd., 2011). Kozalaklı yerli ormanlar veya plantasyon ormanları bakım için tarımsal mahsullerin aksine, yoğun yatırımlar gerektirmemektedir. Bununla birlikte kuraklık ve düşük verimli topraklar gibi koşullara nispeten daha toleranslıdır. Tüm bu yönlerin yanında, ticari amaçlar için, reçine üretim operasyonlarının kurulmasında, çam türünün biyolojisi ve kimyasal yapısı bazı önemli yönleri ile dikkate alınmalıdır (Bohlmann ve Keeling, 2008).

Tüm çam türleri reçine üretebilme yeteneğine sahip olmalarına rağmen, hem kolofan hem de terebentin kalitesi (bileşimi) ve miktarı, her türün kendine özgü genetik özelliklerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Reçine verimine etki eden faktörler, yetiştirme ortamı şartları, meşçere özellikleri, reçine üretim yöntemi, uygulama şekilleri ve uygulama süresi ve ağacın genetik özellikleri ile ilgili faktörler olarak sıralanabilmektedir (Deniz, 2022). Afrika'da yaygın olarak yetiştirilen egzotik bir tür olan *P. patula* (Schiede ex Schltdl. & Cham.), genetik özelliklerinin etkisi ile yeterli miktarda reçine salgılamaz ve reçinesinin kalitesi düşüktür (terebentin bileşimindeki pinenlerin miktarı %10'dan azdır). Buna karşılık *P. elliottii* var. *elliottii*'de terebentin içerisinde pinenlerin miktarı %90'ı bulmaktadır. Bu özellikler, *P. patula*'nın reçine üretiminde kullanım olasılığına engel teşkil etmektedir (Migliorini vd., 1980).

Çam reçinelerinin yan ürünlerinin ticari parametreleri de reçine üretimi yapılacak türlerin seçiminde çok önemlidir. Örneğin, pinenler, kimya endüstrisi tarafından esas olarak çam yağı ve gıda katkı maddeleri üretmek için satın alınan çok yönlü ve yaygın olarak kullanılan terebentin bileşikleridir (Hagedorn ve Kaphammer, 1994; Swift, 2004; Limberger, 2012). Alfa-pinen genellikle çam terebentininde en çok bulunan bileşen olmasının yanında izomerlerinden olan β -pinen kimya endüstrisi için en yüksek değere sahip bileşiklerden biridir.

Çam reçinesi üretiminde çam türlerinin kimyasal içeriklerinin ve buna bağlı reçine miktarlarının bilinmesi reçine türevleri pazarının sürekliliği açısından önem arz etmektedir. *Pinus radiata* D. Don (Monterey Çam veya Radiata Çamı) reçinesinin terebentinini üstün kaliteye sahip olmasına rağmen (alfa ve beta pinenler açısından zengin) ekonomik olarak

uygulanabilir olabilmesi için yeterli reçine üretmez. Öte yandan, terebentinde Δ^3 -karen (Hint terebentininin% 50'si) gibi istenmeyen bileşiklerin ortaya çıkması, uluslararası reçine türevleri pazarındaki ürünlerin ticari değerlerinin tehlikeye girmesine sebebiyet verebilmektedir (Coppen ve Hone, 1995).

Ülkemizde reçine üretimi *Pinus pinaster* Ait. (sahil çamı) ve *Pinus brutia* Ten. (kızılçam) ağaçlarında yapılmaktadır. 2015 ve 2016 yıllarında farklı yöntemler ile üretilmiş (asit pasta ve oyma delik) 2015 yılı asit pasta ile üretim yapılan sahil çamı reçine terebentininin GC-FID analizinde, %73,23 oranında α -pinen , %9,32 oranında β -pinen, 2016 yılı asit pasta ile üretim yapılan sahil çamı reçine terebentininde, % 74,09 oranında α -pinen , %4,60 oranında β -pinen tespit etmiştir. Oyma delik yöntemi ile üretilmiş sahil çamı reçine terebentininde % 63,83 α -pinen ve % 12,15 oranında β -pinen tespit etmiştir. Asit pasta yöntemi ile 2015 yılında üretilen kızılçam reçine terebentinini analizinde; % 50,723 oranında α -pinen , %21,07 oranında β -pinen, 2016 yılı asit pasta ile üretim yapılan kızılçam reçine terebentininde, % 61,10 oranında α -pinen , % 22,34 oranında β -pinen tespit etmiştir. Oyma delik yöntemi ile üretilmiş kızılçam reçine terebentininde % 52,44 α -pinen ve % 17,09 oranında β -pinen tespit etmiştir (Deniz vd., 2017).

Görüldüğü üzere terebentinin kimyasal karakterizasyonunda destilasyon zamanı da çok önemli olmaktadır. Reçine terebentinin içeriğinde bulunan terpenlerden en iyi şekilde faydalanmak isteniyorsa eğer, reçinelerin taze halde iken destile edilmesi gerekmektedir.

Bununla birlikte reçine verimi ve kimyasal karakterizasyon içeriğini etkileyen biyotik ve abiyotik faktörler üzerine yapılan araştırmalarda, bitki yaşı (Kim vd., 2005), fizyolojik durumu (Steele vd., 1998; Roberds vd.,2003), mantar arız olma durumu, yapıda bulunan su mevcudiyeti (Lewinsohn vd.,1993), sıcaklık mevsim, ışınım ve sahanın gübrelenme durumunun reçine biyosentezi üzerindeki etkileri yapılan çeşitli araştırmalar ile saptanmıştır (Da Silva Rodrigues-Corrêa vd., 2013).

1.6.2. Sülfat Reçinesi Üretimi

Sülfat reçinesi, çam ağacı gibi reçineli ağaç türlerinin kraft hamuru yöntemi ile kağıt üretiminde kullanılması ile bir yan ürün olarak elde edilen asidik yapıda bileşiklerin bir karışımıdır (Angın, 2020).

19. yüzyılın sonlarından bu yana, Kraft teknolojisi dünya çapında mevcut kağıt hamuru işlemlerinde temel bir unsur haline gelmiştir. Kraft hamurlaştırma işlemi, daha güçlü kağıt hamuru üretir ve maliyetleri azaltmak için üretime kimyasal geri kazanımı dahil eder ve bu özellik, onu diğer hamurlaştırma yöntemlerinin çoğundan ayırmaktadır. Bununla birlikte, Kraft kağıt hamurunun fiyatının düşük olması ve düşük işçilik maliyetleri olan ülkelerden gelen sıkı rekabet, Kraft kağıt hamuru fabrikalarının rekabet güçlerini artırmak için ürünlerde çeşitlilik aramaya yöneltmiştir (Diesen, 2007; Aro ve Fatehi, 2017).

Kraft kağıt hamuru fabrikalarının orman biyorafinerilerine dönüştürülmesi geçmişte kapsamlı bir şekilde tartışılmıştır (Van Heiningen, 2006). Bu işlemlerde lignin bazlı kimyasallar (aktif karbon, karbon fiber ve fenol), odun kompozitleri, şeker bazlı kimyasallar, polimerler, etanol ve diğer sıvı yakıtlar üretilebilir (Bessou vd., 2011; Kouisni vd., 2012).

Kraft hamuru üretiminde siyah likörde tall yağı sabunu bulunması, Kraft yönteminin buharlaştırıcılarında kireçlenmeyi artırır ve buharlaştırıcılardaki ısı transferini ve genel kağıt hamuru üretimini azaltır (Grace, 1975; Uloth ve Wong, 1986). Çalışmalar ayrıca, siyah çözeltide tall oil sabun varlığının içeriğinde bulunan kolofan asitleri Kraft fabrikası atık toksisitesini artırır. Kraft geri kazanım döngüsünde yeniden kostikleştirme üzerinde oluşan yük, tall oil sabun varlığında da artar, bu da Kraft işleminin verimliliğini daha da azaltır. Bu nedenle, tall oil genellikle hamurlaştırma işlemine fayda sağlamak için Kraft pişirme işleminin geri kazanım döngüsünden geri kazanılır. Tall oil, kraft pişirme işleminin mevcut ticari olarak uygun yan ürünlerinden biridir. Amerika Birleşik Devletleri, İskandinav ülkeleri, Rusya ve Çin önde gelen tall oil üreticileridir (Baumassy, 2014; Aro ve Fatehi, 2017).

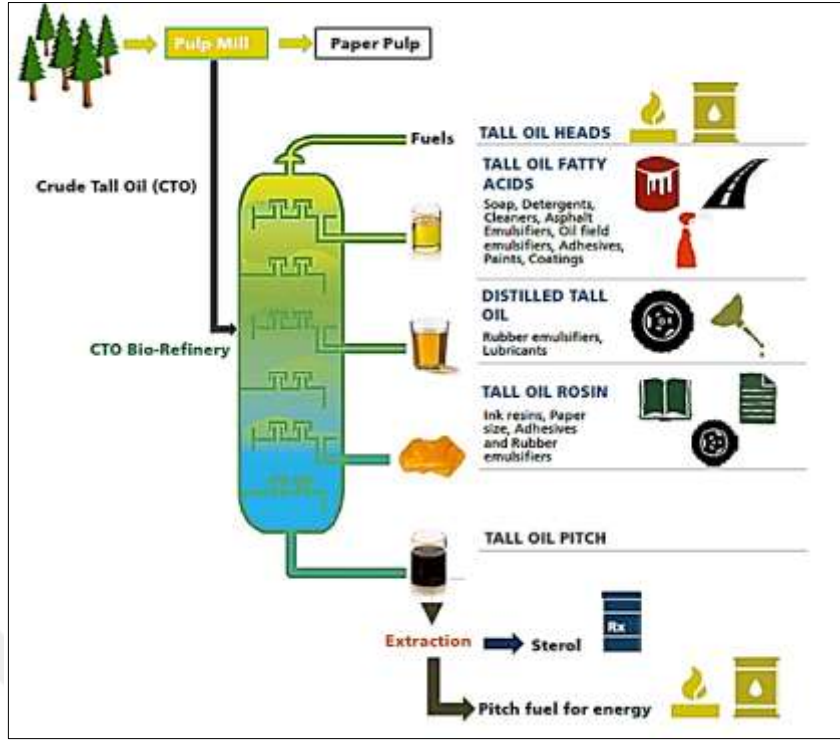
Tall oil esas olarak yağ ve kolofan asidi ekstraktiflerinden üretilir, bunlar uçucu olmayan fraksiyonlardır (Sixta, 2006). Deniz vd. (2019) çalışmalarında tall oil kolofanı içeriği araştırmışlar, içeriğinin %32,02 oranında lineloik asit ve %21,78 oranında abietik asitten meydana geldiğini raporlamışlardır. Tall oil, çam ağacının eterle ekstrakte edilebilen, lignin ve selülozik olmayan kısımlarından oluşur ve ticari kullanım için buhar-vakum damıtma yoluyla fraksiyonlara ayrılması gerekmektedir. Tall oil, reçine asitleri, yağ asitleri ve sabunlaşmayan maddeler (nötr bileşikler) olmak üzere üç ana bileşenden meydana gelmektedir. Tall oil reçineli yongaların sülfat yöntemiyle kağıt hamuru üretimi sırasında elde edilmektedir. Ekonomik değeri olması sebebi ile bir atık olmaktan çok, bir

ürün olarak düşünülmektedir. Tall oil üretilmesi için bir dizi işlemlerden geçirilir (Angın vd., 2020).

1. Kraft pişirme yönteminde Tall Oil Sabunun Siyah Çözeltiden İzolasyonu: Kraft yönteminde, pişirmenin oldukça alkali doğası, siyah çözeltide yağ ve reçine asitlerinin, ligninin ve diğer odunsu bileşenlerin çeşitli çözünür sodyum tuzlarının oluşmasına neden olur.

Bu tuzlar tall oil sabununun ana bileşenini oluşturmaktadır. Kraft hamuru üretimi sırasında meydana gelen siyah çözelti %15 katı madde konsantrasyona sahiptir. Tall oil sabun bileşenleri, bu konsantrasyonda siyah çözeltide çözünür; bu haliyle sabun, geri kazanım işlemine gönderildiğinde siyah çözelti solüsyonunda kalır. Bununla birlikte, tall oil sabunun yoğunluğu siyah çözeltiden daha düşüktür; bu nedenle, tall oil sabunları çöktürme yoluyla siyah çözeltiden ayrıştırılabilir (Kouisni, 2012). Kağıt hamuru üretimi işleminden gelen “siyah çözelti” konsantre hale getirilerek siyah çözeltilerin çökmesi sağlanır. Siyah çözeltilerin çöken kısmının dışında kalan kısım, “tall oil sabunu” olarak adlandırılır ve üst fazdan ayrılır. Çözeltilerin geri kalan kısmı kağıt üretim prosesinde değerlendirilmek üzere geri dönüştürülür (Aro ve Fatehi, 2017).

2. Tall oil Sabunundan Ham Tall oil’in Üretimi: Tall oil sabunu, siyah likörden boşaltma/sıyırma yoluyla ekstrakte edildikten sonra, ham tall oil’e dönüştürülmelidir. Sabun içinde artık siyah likör bulunduğu için, daha sonra saflaştırılması gerekir. Ham tall oil (CTO) üretimi, esas olarak sabunun güçlü bir polar asitle (genellikle %90-95 sülfürik asit) asitleştirme reaksiyona sokulmasıyla gerçekleştirilir (Morris ve Watkins, 1971).
3. Ham Tall Yağının Saflaştırılması: Bir metrik ton ham tall yağının fraksiyonlanması ile yaklaşık 350 kg reçine asidi, 300 kg yağ asidi ve 350 kg damıtılmış tall oil ve zift elde edilir (Coll vd., 2001). Siyah çözeltilerin üst fazından alınan ham tall oil (Crude Tall Oil) vakum destekli fraksiyonlu destilasyon yöntemi uygulanması ile bileşenlerine ayrılmaktadır. Ham tall oil’in saflaştırılması ve Tall oil’den elde edilen ürünler (TOFA, DTO, TOR vb.) Şekil 5’de yer almaktadır.



Şekil 5. Tall oil üretim prosesi (Rajendran vd., 2016)

1.6.3. Ekstraksiyonu Reçinesi Üretimi

Ekstraksiyon reçinesi, diri odun kısmı farklı odun zararlıları sebebi ile tahrip edilmiş olan odunlar, gövdeleri kesilmiş olan odunların kökleri ve çıralı dip kütüklerinin ekstraksiyonu ile elde edilen reçinedir. Kesimi yapılmış odunların en az 10 sene dip kütük ve kökleri toprakta kaldıktan sonra topraktan çıkarılmaktadır. Burada amaç dip kütük ve köklerde biriken reçine miktarını arttırmaktır.

Dip kütük ve köklerin ekstraksiyonu sonucunda elde edilen, terebentin, pine oil, kolofan ve katrandan oluşan karışıma ekstrakt reçinesi denilmektedir (Angın, 2020). Ekstraksiyon reçinesi, üretimi sırasında kullanılan hammaddelerin tedariği ve reçine üretim prosesi ile diğer doğal reçine türlerinden oldukça farklıdır ve üretimi endüstriyel bir üretim gerektirmektedir. Ekstraksiyon reçinesi üretiminde amaç, dip kütük ve köklerde bulunan reçineyi en uygun maliyetli yöntem ile reçinenin yapısını bozmadan maksimum verim ile elde etmektir.

Ekstraksiyon reçinesi üretiminde iş adımları:

1. Hammadde temini: Reçineli çam dip kütük ve köklerinin temin edilmesi. Burada temin edilen odunların miktarının yeterli olması ve hammadde temininde sürekliliğin sağlanabilmiş olması açısından çok önemlidir. (Deniz, 2022).
2. Dip kütük ve köklerin ekstraksiyon işlemi için hazırlanması: Hammadde temini ardından öncelikli olarak çıralı dip kütük ve kökler taş, toprak vb. gibi yabancı malzemelerden temizlenmesi gerekmektedir. Temizleme işlemi bittikten sonra ekstraksiyon sırasında kullanılan çözücünün odun içerisine penetrasyonunu kolaylaştırmak için odun örnekleri ve kökler yongalama makinelerinde 45x25x5 mm boyutlarında yongalanmaktadır. Yongalamanın ardından ilave olarak mekanik proseslerden eleme ve yongalama işlemine devam edilir ve 3- 4 cm'den daha küçük yongalar elde edilmiş olur (Angın, 2020; Deniz, 2022).
3. Dip kütük ve köklerden üretilmiş yongaların ekstraksiyonu: Yongalanan odun örnekleri konveyörler ile ekstraktöre taşınırlar. Ekstraktörler yongalar ile yeterli seviyede doldurulduktan sonra kapakları kapatılır ve çözücü kimyasal basınçlı pompa yardımı ile 90-100 °C sıcaklık aralığında odun numunelerine doğru verilir. Yongaların ekstraksiyonunda çözücü olarak en çok tercih edilen Hekzandır. Çözücü ekstraksiyon işlemi sonrasında sistemden yoğunlaştırılarak geri kazanılmaktadır. Ekstraksiyon işlemi sonrasında %1,5 -2 oranında çözücü kaybı oluşmaktadır. Ekstraksiyon süresi 5 ila 8 saat aralığında değişmektedir. Sisteme çözücü verildikten sonra ayrıca sisteme sıcak su buharı da verilmektedir. Odun içerisinde bulunan uçucu bileşikler çözerek alan çözücü su buharı ile karşılaştığında balzam kıvamında bir maddeye dönüşür. Bu yapıya ekstrakt denir. Ekstraksiyon sonrasında ekstraktörün alt kapağı açılarak yongaların sistemden ayrıştırılması sağlanır. Sistemden ayrılan yongalar, yonga levha ve kağıt sektöründe kullanılabilir. Yongalar ayrıca biyoyakıt üretiminde de kullanım alanı bulmaktadırlar (Deniz, 2022; Angın, 2020).
4. Ekstraktın ayrıştırılması: Ekstrakt içerisinde karışım halde bulunan terebentin, çam yağı, katran ve kolofan karışımı yüksek basınç destekli su buharı ile destile edilir. Uçucu özellikteki bileşikler sistemden ayrılırken geride uçucu olmayan yapılar (kolofan) kalır. Uçucu konumdaki, çözücü, terebentin ve çam yağı buharlaşarak ayrılırken geriye kolofan kalır (Deniz, 2022).

5. Ekstraktın temizlenmesi: Ekstraksiyon sonrasında elde edilen ekstraksiyon reçenesi ve kolofan %50 derişimli alkol ile eritilir ve ardından yıkanarak temizlenir. Ekstraksiyon reçenesi üretiminde ayrıca çam katranı ürünü de elde edilmektedir.

1.7. Dünyada Reçine Üretimi ve Ticareti

Dünyadaki çam reçenesi üretiminin % 90'ından fazlası üç ülkede yoğunlaşmıştır: Çin, Brezilya ve Endonezya. Hindistan, Arjantin, Meksika, Nepal, Rusya Federasyonu, Portekiz, İspanya, Küba, Vietnam, Madagaskar, Fiji, Honduras, Güney Afrika, Kolombiya, Malezya ve Uruguay da diğer çam reçenesi üreticileridir (Cunningham, 2012).

2011 yılında dünya üzerinde doğal reçine üretimi 1.114,000 tona ulaşmıştır. Toplam reçine üretiminin % 90'ını çam reçenesi oluşturmaktadır (Cunningham, 2012).

Dünya reçine üretiminin neredeyse $\frac{3}{4}$ 'ü , başta *P. massoniana*, *P. yunnanensis* ve *P. merkussii* olmak üzere doğal çam meşcerelerinden; diğer çeyrek ise başta *P. elliottii* ve çeşitli *P. caribaea* türleri olmak üzere dikilmiş meşcerelerden elde edilir (Tablo 1).

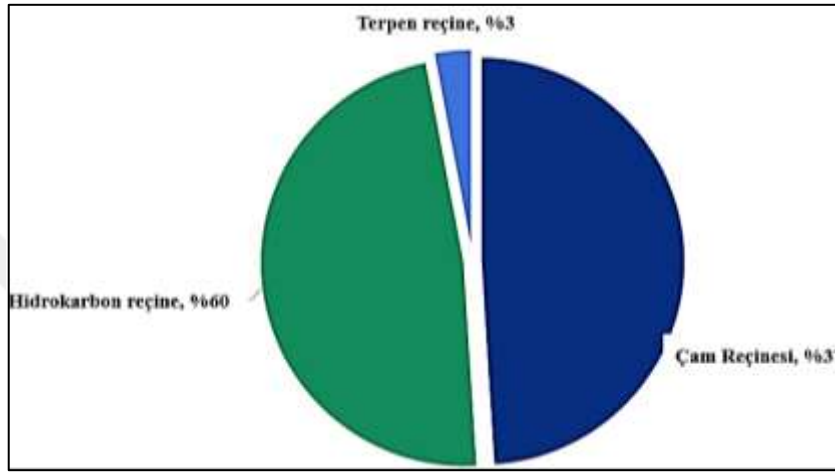
Tablo 1. Dünyada akma reçine üretimi yapılan çam türleri (OGM, 2017)

Ülke	Akma Reçine Üretimi Yapılan Çam Türleri
ABD	<i>Pinus elliottii</i> Engelm., <i>Pinus palustris</i> Mill.
Portekiz, İspanya, Fransa, İtalya	<i>Pinus pinaster</i> Aiton (Syn. <i>P. maritima</i> Poir)
İspanya, Yunanistan	<i>Pinus halepensis</i> Mill.
Hindistan, Pakistan	<i>Pinus roxburghii</i> Sarg. (Syn. <i>P. longifolia</i>)
Çin	<i>Pinus massoniana</i> D. Don., <i>Pinus tabulaeformis</i> Carr.
Orta Amerika	<i>Pinus caribaea</i> var. <i>hondurensis</i> Baret-Golfari <i>Pinus oocarpa</i> Schicde
Yeniz Zelanda	<i>Pinus radiata</i> D. Don
Türkiye	<i>Pinus brutia</i> , <i>Pinus pinaster</i>

Amerika ve Portekiz'de akma reçine verimi ağaç başına 4 kg'ı bulmaktadır. Reçine üretiminde verimin ekonomiklik açısından değerlendirilmesi için reçine üretiminin 3-3,5 kg arasında değişmesi gerekmektedir (OGM, 2017). ABD gibi gelişmiş olan ülkelere reçine %100 olarak sanayide hammadde olarak değerlendirilmektedir. Çin, Brezilya, Arjantin,

Portekiz, İspanya, Hindistan, Endonezya gibi ülkeler %40-100 oranında reçineyi sanayide değerlendirmekte, değerlendirilmeyen kısım reçineyi ihraç etmektedir.

Dünyada reçine üretimi 2021 yılı verileri Şekil 6'da yer almaktadır. Grafiğe göre hidrokarbon reçineleri üretimi (%60) ile üst seviyede görünmekle birlikte çam reçinesi kolofanı %37 ile ikinci sırada olmaktadır. Toplam reçine miktarı 3.150,000 Ton olmuştur. Bu miktarın %37'si 1.165,500 ton reçine kolofanı üretilmiştir.



Şekil 6. 2021 yılı Global çapta reçine üretimi (Baumassy, 2021)

2011 yılından 2021 yılına, gelindiğinde reçine üretim miktarının neredeyse kolofana karşılık geldiği görülmektedir. Yaklaşık toplam reçine üretim miktarı, kolofanın reçinenin ortalama % 80'ini oluşturduğu düşünülürse $1456,875 \cong 1.500,000$ ton reçine üretimine karşılık gelmektedir. 10 yıllık süreçte reçine üretiminde ciddi bir artış olmuştur ve bu artışın katlanarak devam etmesi ön görülmektedir.

Global çapta çam kimyasalları pazarı 5 Milyar USD' ye ulaşan ve ortalama GSYİH üzerinde bir oran ile sürekli büyüme eğiliminde olan bir pazardır. Kıtalar içerisinde Asya en hızlı büyümeye sahip olan ve talebin artacağı bir kıta olmaya devam edecektir. Çamdan türetilen kimyasalların daha düşük karbon ayak izine sahip olması ve artan çevresel kaygılar çam kimyasallarının lehine olacaktır.

1.8. Türkiye’de Reçine Üretimi ve Ticareti

Türkiye’de reçine üretimi faaliyetleri dört döneme ayrılmıştır.

1. 1874 yılına kadarki yapılan reçine üretim faaliyetleri programsız bir şekilde gerçekleşmiş, ardından reçine üretimi ile ilgili yayınlanan yönetmelik ile 1874 yılında planlı üretime geçilmiştir.
2. Planlı üretim 1874-1959 yılları arasında gerçekleştirilmiş ayrıca bu yıllar arasında çıkarılan 9 maddelik bir yönetmelikle devlet ormanlarında reçine üretimine başlanılmıştır.
3. 1959 yılından sonra başlayan ve 2013 yılına kadar olan dönemdir. Bu dönemde düzenlenen yönetmelikle, Adana, Antalya, İzmir, Mersin ve Muğla Orman Bölge Müdürlüklerinde reçine üretilen ormanların amenajman planları hazırlanmıştır. Bu yıllarda yapılan reçine üretiminde, Mazek çizgi yönteminin reçine üretimi için uygun yöntem olarak belirlenmiş ve “Reçine üretim talimatı “ yürürlüğe girmiştir. 1962 yılında bu yönetmelik uygulamadan çekilmiş ve yerine yeni bir reçine üretimi yönetmeliği getirilmiştir (Şad, 1976; Deniz, 2022).
4. Dönem 2013 yılında OGM tarafından “Odun Dışı Orman Ürünlerinin Envanter ve Planlama ile Üretim ve Satış Esasları” yönetmeliği yayınlanmış ve ilgili yönetmelik ile günümüzde uygulanan asit pasta yöntemi ile reçine üretimi üzerine üretim ve satış esasları belirlenmiştir.

Ülkemizde üretimi yapılan doğal reçineler:

Akma Reçine: Üretimi, 2021 yılı 250 ton, 2022 yılı ise 600 ton civarındadır. Potansiyel, en uygun şartlarda 100 000 ha kızılçam ormanından 75 000 ton, 2000 ha sahil çamından 3000 ton, toplamda yaklaşık 80 000 ton ham reçine üretilir (Deniz, 2022).

Sülfat Reçinesi: OYKA’ da Selüloz miktarına bağlı olarak yıllık 1500-1800 ton Tall oil üretilmektedir. Tall oil içeriği; reçine asitleri %40-45, yağ asitleri %30-35, sabunlaşmayanlar %10-15, su miktarı %2-4 ve asit sayısı 140-160 mg KOH/gr’ dır (Deniz, 2022).

Odun Ekstraksiyon Reçinesi: Ülkemizde tek odun ekstraksiyon kolofanı üreten İva Reçine Biyokütle Sanayi A.Ş., yılda yaklaşık 2018 yılı itibarıyla 508,5 tondur. Reçine bileşimi; kolofan (wood rosin) % 88, terpenler % 9, çam yağı (pine oil) % 1, çam tatranı %1, alifatik hidrokarbonlar %1 (Deniz, 2022).

2017-2021 yılları arasında o zamanın TC Orman ve Su İşleri Bakanlığı şimdinin TC Tarım ve Orman Bakanlığına bağlı Orman Genel Müdürlüğü bünyesinde Reçine Eylem Planı düzenlenmiştir. Ülkemizde yapılan reçine eylem planı ile akma reçine yöntemi ile kızılçamlardan üretimi yapılan reçinenin verimi ağaç başına ortalama 1,5 kg, sahil çamlarında ağaç başına verim ortalama 2 kg olarak elde edilmiştir (OGM, 2017)

Ülkemizde terebentin ve kolofanın dış ticaret hacminin 600 milyon USD civarında olduğu bilinmektedir. Birçok reçine üretimi yapan ülkeler üretmiş oldukları reçineyi katma değerli ürünlere dönüştürerek, ürettikleri ürünleri ya iç pazarda ya da ihraç ederek ülkelerindeki GSMH'yi artırmaktadırlar. Fakat ülkemizde reçine üretimi, potansiyelin olmasına rağmen sürdürülebilir ve verimli bir şekilde gerçekleşemediğinden ülkemizin ihtiyacı olan reçine büyük oranda ithal edilmektedir. Ülkemiz kızılçam ve sahil çamı orman varlığı ile dünyada önde gelen ülkelerden biri olmasına rağmen, ülkemizde reçine üretimi konusunda uygun üretim politikalarının olmayışı sebebi ile reçine konusunda halen ithalatçı konumdadır.

Reçine eylem planı ile, 2015 yılında yaklaşık 17 milyon USD olan reçine ithalatı 2016 yılında 15,6 milyon USD' ye inmiş, 2015 yılı reçine ihracatı 814,513 kg iken 2016 yılında 965, 169 kg'a yükselmiştir.

Reçine eylem planının çıkış gayesi, uzun yıllardan beri reçine kültürü içerisinde gelişmiş olan ülkemizin ciddi reçine potansiyelini tekrar canlandırmak, reçine türevli sanayileri canlandırmak, bu ürünlerde dışa bağımlılığı azaltmak olmuştur. Ülkemiz her yıl ciddi oranda reçine türevli kimyasalları ithal etmektedir. Ülkemizin 2017-2022 yılları arasında çam türevli kimyasallarının ithalat verileri miktar (kg), mali değer (USD Milyon) olarak Tablo 2 ve Tablo 3'de verilmiştir.

Ülkemizde ham tall oil üretim (CTO) miktarı, üretilen kağıt hamuru miktarında artışa paralel artmakta olup, ortalama 2000 ton civarında yıllık üretimi mevcuttur.

Orman Genel Müdürlüğü verilerine göre ülkemizde, akma reçine üretimine en uygun özellikte 100 000 ha kızılçam sahası bulunmaktadır. Reçine üretimi yapılan sahalarda yaklaşık hektarda 600 ağaç ve ağaç başı kızılçam türü için, 1250 gram yıllık reçine üretiminden hektarda 750 kg, 1000 hektarda 750 ton, 100 000 hektardan 75.000 ton ham reçine üretebilir. Sahil çamından ise 2000 ha sahadan 3000 ton olarak, toplamda yılda yaklaşık 80.000 ton reçine üretilebilir. Sahil çamı ve kızılçam için, reçine üretimine uygun olarak verilen sahalardan en düşük miktarlar olup, ihtiyaç olduğunda bu sahalardan çok rahatlıkla

geniřletilebilir. Bu 80.000 ton ham akma rećineden distilasyonla % 80 civarında kolofan olarak yıllık 64.000 ton kolofan ile 36.000 ton terebentin üretilebilmektedir (Deniz, 2022).

2019 yılı Kasım ayından beri dünyayı etkisi altına alan koronavirüs ülkelerin kendi tabii kaynaklarını en az maliyetle ve en verimli şekilde kullanması gerektiği gerçeği ile yüz yüze bırakmıştır. Pandemi süresince hammadde temininde yaşanan sorunlar (kalite, maliyet artışları vb.) kaynak kullanımının önemi bir kez daha ortaya koymuştur. Ayrıca son yılların önemli konularından olan karbon ayak izinin azaltılması, yeşil dönüşüm ve sürdürülebilirlik amaçlarının sağlanabilmesi ancak kendi sürdürülebilir ve doğal kaynaklarımızın kullanımı ile mümkün olduğu bilinmesi gereken bir gerçektir.



Tablo 2. Yıllara göre terpen ve türevleri ithalat miktarı (Kg) ve mali değeri (USD Milyon) (TÜİK, 2022).

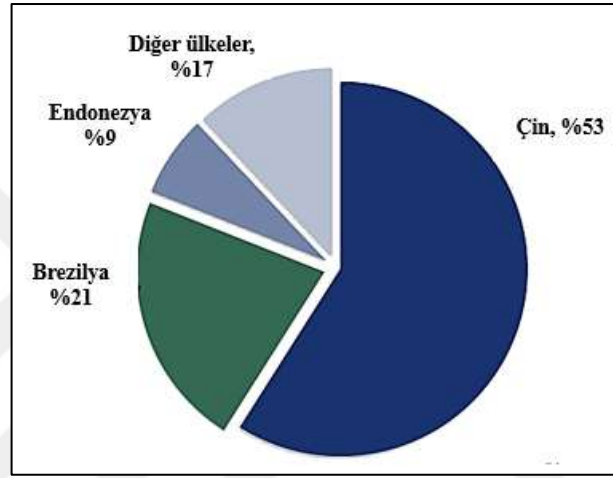
GTİP KODU	ÜRÜN		2017	2018	2019	2020	2021	2022
380510100000	Terabantin esansı	MİKTAR Kg	30380	22557	33383	28113	48.232	34.983
		DEĞER USD	111150	201038	201043	148.513	335.401	225.504
380590100000	Çam yağı	MİKTAR Kg	98900	29157	43940	93814	43.805	29.911
		DEĞER USD	289701	161627	288642	565.913	277.152	183.098
290219000011	Pinen	MİKTAR Kg	20005	17448	23026	47972	44.918	26.860
		DEĞER USD	137163	149881	203173	345.930	334.321	242.391
290219000012	Kamfen	MİKTAR Kg	575	944	1187	1109	1.514	-
		DEĞER USD	8358	12261	18012	18.446	31.577	-
290219000013	Dipenten (limonene dahil)	MİKTAR Kg	250676	359770	395344	793118	534.455	353.741
		DEĞER USD	2395047	3418498	2377272	3.333,302	3.104,113	2.310,423
380510300000	Çam ağacı esansı	MİKTAR Kg		3	1		-	1
		DEĞER USD		215	181	332	-	105
380590909011	Ham dipenten	MİKTAR Kg	855	170	1	2546	4.785	-
		DEĞER USD	3700	425	6924	9.224	31.798	-
291539009116	İzobornil asetat	MİKTAR Kg	56506	57114	47707	90255	110.135	77.404
		DEĞER USD	190339	333322	376101	561.762	609.943	477.605
291539009122	Terpenil asetatlar	MİKTAR Kg	36566	39118	45115	64934	56.569	-
		DEĞER USD	270954	372948	554314	652.802	513.446	-
290619001012	Terpinhidrat (terpinol)	MİKTAR Kg	3209	3604	225	831	287	-
		DEĞER USD	24480	31232	3730	7.678	3.753	-
290619001013	Terpineoller	MİKTAR Kg	64201	53198	64317	82022	77.363	88.198
		DEĞER USD	290324	339311	582556	697.389	625.006	718.612
390940000000	Fenolik reçineler	MİKTAR Kg	272.755,43	240.883,56	204.893,90	222.831,27	23.235,898	18.900,781
		DEĞER USD	516.793,64	541.666,51	427.468,64	42.601,227	55.029,819	52.115,466
290219000019	Diğer sikloterpenler	MİKTAR Kg	43.858	43.858	56.422	28.778	42.625	29.545
		DEĞER USD	252460	213036	712934	250.465	363.331	347.819
	TOPLAM	MİKTAR Kg	27.881,274	24.715,297	21.200,058	23.516,619	24.200,586	19.541,424
		DEĞER USD	55.653,040	59.400,445	48.071,746	49.192,983	85.460,246	56.621,023

Tablo 3. Yıllara göre kolofan ve türevleri ithalatı miktar (Kg) ve mali değeri (USD Milyon) (TÜİK, 2022)

GTİP KODU	ÜRÜN		2017	2018	2019	2020	2021	2022
380610000000	Kolofanlar ve reçine asitleri	MİKTAR Kg	9592832	9.278.962	10.399.398	9.981.569	11.005.665	9.412.154
		DEĞER USD	13206172	12.620.268	11.391.392	9.914.148	17.236.642	19.639.988
380620000000	Kolofanların veya reçine asitlerinin veya kolofan/reçine asidi türevlerinin tuzları(kolofan adüktlerinin tuzları hariç)	MİKTAR Kg	43566	4710	237	2.839	7	5
		DEĞER USD	84708	60533	12201	10.743	8	22
380630001000	Ester sakızları; sıvı veya hamur halde veya blok, parça , pıhtı, şekilsiz külçe, granül, pul ve toz halinde olanlar	MİKTAR Kg	10853146	10587362	10699925	12.108.692	11.498.512	9.467.226
		DEĞER USD	24190472	23616612	20094034	21.211.971	24.642.238	27.921.493
380630009000	Ester sakızları; diğer	MİKTAR Kg	2041252	1660811	1811384	1.792.349	1.931.683	
		DEĞER USD	4606077	3968084	3754249	3.423.818	4.285.577	
380690009011	Reçine asitlerinin esterleri	MİKTAR Kg	69545	781750	824777	1.090.616	1.432.072	
		DEĞER USD	143296	1835767	1743636	2.224.584	3.236.595	
380690009019	Kolofan esansı ve kolofan yağları	MİKTAR Kg	1427058	853583	598330	1.007.886	1.013.828	
		DEĞER USD	2939366	1952352	1241713	1.680.378	2.366.632	
380700109000	Odun katranı; diğer	MİKTAR Kg	2499	4817	6541	2.856	3.891	
		DEĞER USD	5377	10407	14004	6.142	7.989	
	TOPLAM	MİKTAR Kg	24.029.898	23.171.995	24.340.592	25.986.807	26.881.768	22.060.473
		DEĞER USD	45.175.468	44.064.023	38.251.229	38.471.784	51.767.694	56.095.281
	Genel Toplam (Kolofan ve Terebentin)	MİKTAR Kg	51.911.172	47.887.292	45.540.650	49.503.426	51.082.354	41.601,897
		DEĞER USD	100.828.508	103.464.47	86.322.975	87.664.767	137.227.94	112.716,304

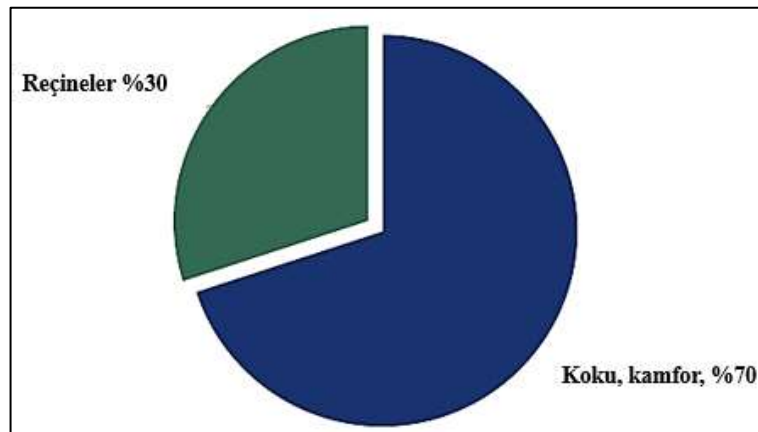
1.9. Çam Kimyasalları Endüstrisine Küresel Bakış ve Trendler

Çam kimyasallarından terebentin'in 2021 yılı dünyadaki üretimi 125 bin ton olarak belirlenmiştir. Terebentin üretiminde dünya üzerindeki ülkelerin göstergeleri Şekil 7'de yer almaktadır. Şekil 7'ye göre dünya terebentin üretimi 2021 verilerine göre, %53 ile Çin en başı çeken ülke olmuştur. Çin'i takiben Brezilya (%21) ve Endonezya (%9) gelmektedir (Baumassy, 2021).



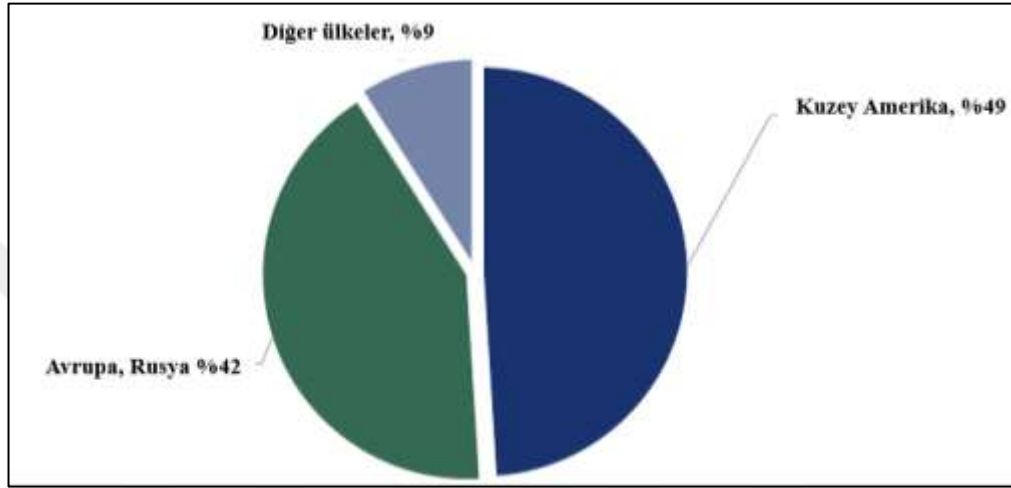
Şekil 7. 2021 yılı Dünya terebentin üretimi (Baumassy, 2021)

2021 yılında pazar segmentine göre, terebentin'in dünya üzerindeki talebi üzerine yapılan araştırma sonucu Şekil 8'de yer almaktadır. Şekil 8 incelendiğinde terebentin talebinin en fazla olduğu sektörlerin koku ve reçine üretim sanayi olduğu görülmektedir.



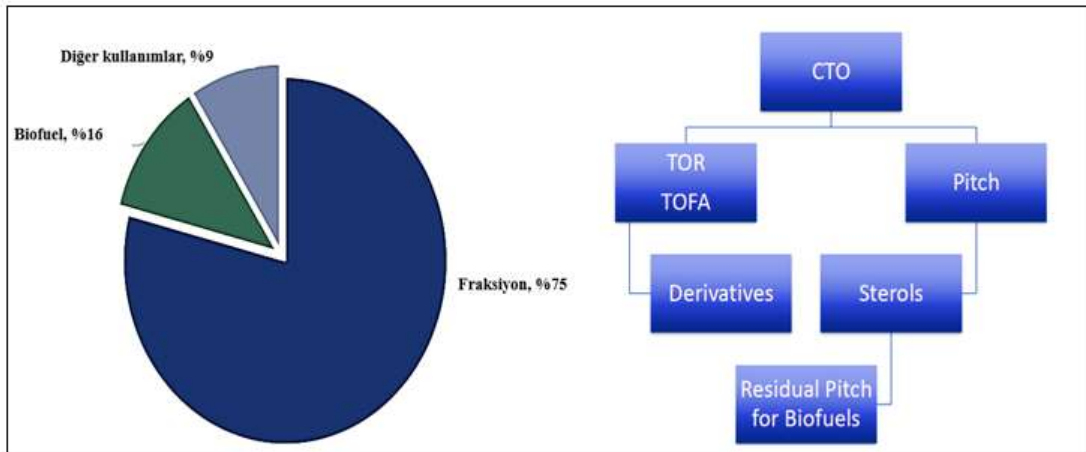
Şekil 8. 2021 yılı sektörün terebentin talebi (Baumassy, 2021)

2021 yılında Dünya çapında ham tall oil (CTO) üretimi 2 milyon ton olmuştur. Dünya üzerinde Ham tall oil (CTO) üretimi yapan ülkelerin göstergeleri Şekil 9'da yer almaktadır. Şekil..’e göre dünya CTO üretimi 2021 verilerine göre, %51 ile Çin en başı çeken ülke olmuştur. Çin’i takiben Brezilya (%21) ve Endonezya (%9) gelmektedir (Baumassy, 2021).



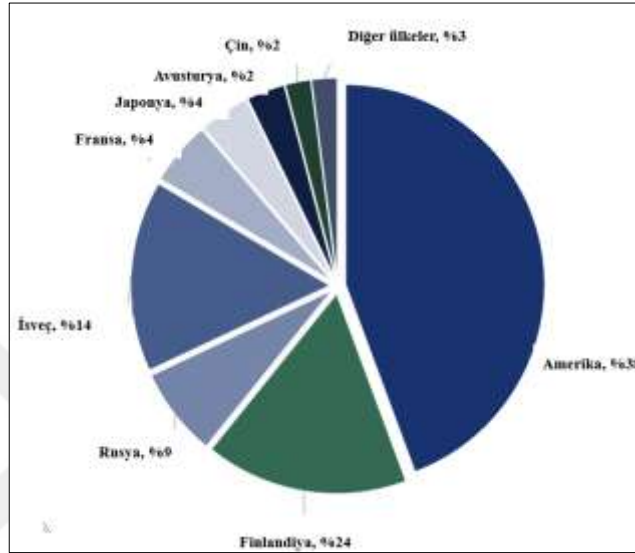
Şekil 9. Dünyada 2021 yılı CTO üretim verileri (Baumassy, 2021)

Şekil 9’da CTO’dan üretilmiş olan ürünler ve dünya pazarındaki talep oranları görülmektedir. Şekil 10 incelendiğinde CTO’nun fraksiyonlanması ile ekonomik değeri yüksek maddelerin elde edilmesi, dünya pazarında en çok fraksiyonlama için talep görmesine sebebiyet vermiştir (Baumassy, 2021).



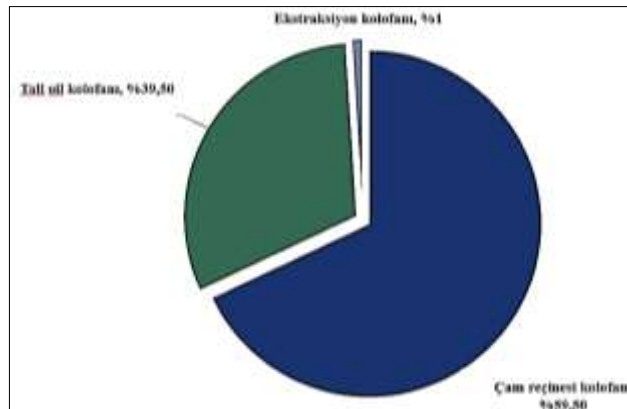
Şekil 10. Ham tall oilin (CTO) kullanıldığı alanlar ve işlenmesi (Baumassy, 2021)

Global çapta 2021 yılı TOFA retim verileri ekil 11’de yer almaktadır.2021 yılı TOFA retimi toplam miktarı 460000 Ton olmuştur. Global apta TOFA retimi %38 ile Amerika ilk sırada yer almaktadır. Amerikayı Finlandiya (%24) ve İsveç (%14) takip etmektedir (Baumassy, 2021).



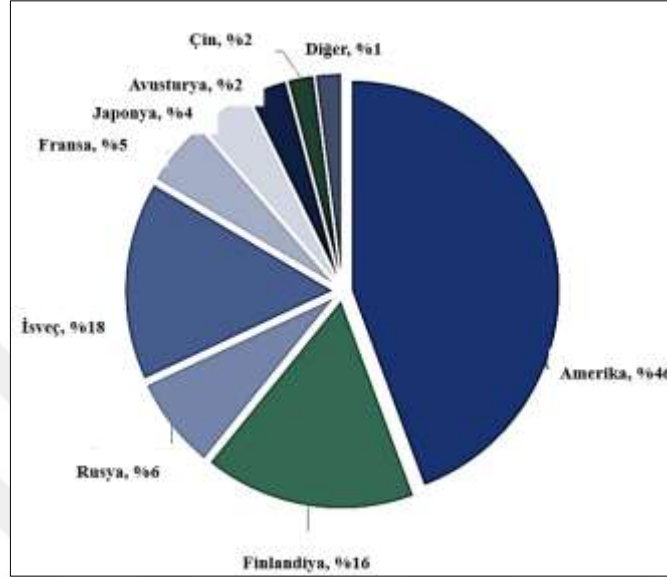
Şekil 11. Dünyada TOFA retimi 2021 verileri (Baumassy, 2021)

2021 yılında global çapta doğal kolofan üretim miktarı 1.160.000,00 Ton olmuştur. Toplam kolofan miktarının %59,50 ‘sini am reçinesi kolofanı oluşturmaktadır. am reçinesi kolofanını tall oil kolofanı (%39,50) ve ekstraksiyon reçinesi kolofanı (%1) almaktadır (Baumassy, 2021). Şekil 12’de kolofan miktarları verilmiştir.



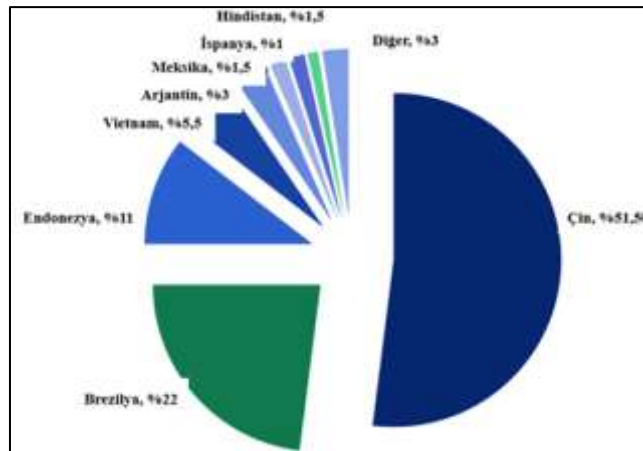
Şekil 12. 2021 yılı global çapta doğal kolofan retimi (Baumassy, 2021)

2021 yılında dünyada tall oil kolofan üretim miktarı 460000 Ton olmuştur ve bu ürünün üretimi %46 ile Amerikada en yüksek miktarda olmuştur. Amerikayı İsveç (%18) ve Finlandiya (%16) takip etmiştir (Şekil 13) (Baumassy, 2021).



Şekil 13. 2021 yılı dünyada tall oil kolofanı üretimi (Baumassy, 2021)

Dünyada 2021 yılı verilerine göre çam reçine kolofanı üretimi 690.000 Ton olmuştur. Çam reçine kolofanı üretimi en yüksek miktarda, reçine üretiminde olduğu gibi %51,50 ile Çin'de olmaktadır. Çin'i Brezilya (%22) ve Endonezya takip etmektedir (%11) (Şekil 14) (Baumassy, 2021).



Şekil 14. 2021 yılı dünyada çam reçinesi kolofanı üretimi (Baumassy, 2021)

1.10. Çam Türevli Kimyasallar Pazarı (2022-2029)

Regal Intelligence Stratejik Analiz Hizmetleri tarafından 2022-2029 yılları arasında “Çam Türevli Kimyasallar Sektörü” alt birimi kolofan üzerine yapılan araştırma sonuçları bu bölümde paylaşılacaktır. Çam türevli kimyasallardan kolofan’ın 2021-2029 yılları arasındaki Pazar durumu Tablo 4’de yer almaktadır. Tablo 4’de görüldüğü üzere çam reçine kolofanı çam türevli kimyasallar arasında en hızlı büyüme gösteren ürün (%6,6) olmaktadır. Çam türevli kimyasallar pazarının giderek büyüyeceği özellikle yapıştırıcı ve sızdırmazlık ürünleri üretiminde kullanım alanı bulacakları rapor edilmiştir. Kıtasal olarak Asya kıtası çam türevli kimyasallar pazarında en fazla büyüme sağlayacak olan kıta olduğu ön görülmektedir (%6,8).

Tablo 4. Global çapta çam türevli kimyasallar pazarı (Anonim, 2022)

PARAMETRE	2021	2029
Global Çapta Çam Türevli Kimyasallar Pazarı (USD Milyon)	4,518.30	7,434.82
Yıllık Bileşik Büyüme Oranı CAGR % (2022-2029)	% 5,6	
En Büyük Pazar Segmenti (USD Milyon)	Çam Reçine Kolofanı	
	2,244.18	4,000.17
Pazar Segmentine Göre Büyüme CAGR % (2022-2029)	Çam Reçine Kolofanı %6,6	
Uygulama Alanına Göre En Büyük Pazar Segmenti (USD Milyon)	Yapıştırıcılar& Sızdırmazlar	
	1,469.87	2,476.05
Kilit Büyüme Pazar Segmenti (Kıtasal) CAGR % (2022-2029)	Asya Pasifik, % 6,8	

Kıta bazında çam türevleri kimyasallarının pazarı (USD Milyon ve K-Ton olarak) Tablo 5’ve 6’da yer verilmiştir. Tablo verileri 2022 ve 2029 yılları arasında çam türevli kimyasalların pazar büyüklüğüne göre belirlenmiştir. Tablolar incelendiğinde, çam türevleri pazarı araştırmasında kıta bazında Asya kıtasının hem mali hem de miktar olarak en başta olduğu görülmektedir. Asya kıtasını Kuzey Amerika kıtası takip etmektedir. Her üç kolofan türü için de ilerleyen yıllar içerisinde çam türevleri kimyasallar pazarının hem mali hem de miktar yönünden doğru orantılı bir artış sağlanıyor olduğu görülmektedir. Artan çevresel kaygılar, petrokimyasal kaynakların giderek tükeniyor olması, yeşil dönüşüm vb. sebeplerden dolayı doğal ürünlerin endüstriyel olarak kullanımlarının artması Pazar büyüklüğünün de artmasını sağlayacaktır.

Tablo 5. Kıta bazında kolofan türlerine göre çam türevleri pazarı (USD Milyon) (Anonim, 2022)

Kuzey Amerika	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029
Tall Oil Kolofanı	449.93	478.41	504.84	527.90	550.59	573.19	596.19	619.41
Çam Reçinesi Kolofanı	854.20	919.90	983.12	1,041.18	1,099.82	1,159.60	1,221.56	1,285.37
Diğer	450.16	472.45	491.86	507.19	521.38	534.69	547.57	559.79
Toplam	1.754,29	1.870,77	1.979,81	2.076,27	2.171,80	2.267,47	2.365,33	2.464,57
Avrupa	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029
Tall Oil Kolofanı	309.57	328.06	345.02	359.56	373.76	387.78	401.99	416.24
Çam Reçinesi Kolofanı	610.57	655.32	697.99	736.72	775.60	814.99	855.65	897.31
Diğer	297.43	310.66	321.85	330.24	337.78	344.64	351.12	357.06
Toplam	1.217,57	1.294,04	1.364,85	1.426,52	1.487,14	1.547,42	1.608,76	1.670,61
Asya	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029
Tall Oil Kolofanı	447.12	483.83	519.59	552.93	586.90	621.79	658.19	695.92
Çam Reçinesi Kolofanı	916.11	1,004.02	1,092.00	1,176.95	1,265.23	1,357.59	1,455.43	1,558.54
Diğer	410.65	437.26	461.78	482.96	503.47	523.49	543.44	563.06
Toplam	1.773,88	1.925,12	2.073,37	2.212,84	2.355,60	2.502,87	2.657,07	2.817,52
Güney Amerika&Orta Doğu&Afrika	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029
Tall Oil Kolofanı	85.54	91.55	97.12	101.98	106.67	111.22	115.73	120.12
Çam Reçinesi Kolofanı	168.71	182.88	196.49	208.94	221.35	233.76	246.34	258.96
Diğer	82.18	86.69	90.60	93.66	96.40	98.85	101.08	103.05
Toplam	336.44	361.12	384.21	404.58	424.41	443.83	463.15	482.13
Genel Toplam	5.082,18	5.451,05	5.802,24	6.120,21	6.438,95	6.761,51	7.094,31	7.434,83

Tablo 6. Kıta bazında kolofan türlerine göre çam türevleri pazarı (K-Ton) (Anonim, 2022)

Kuzey Amerika	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029
Tall Oil Kolofanı	72.39	75.86	78.94	82.05	84.97	87.74	90.00	92.05
Çam Reçinesi Kolofanı	141.01	149.59	157.58	165.83	173.86	181.74	188.74	195.43
Diğer	79.97	82.98	85.47	87.92	90.07	91.96	93.25	94.23
Toplam	293.38	308.42	321.99	335.80	348.89	361.44	372.00	381.72
Avrupa	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029
Tall Oil Kolofanı	114.14	119.92	125.13	130.43	135.44	140.23	144.25	147.94
Çam Reçinesi Kolofanı	230.69	245.38	259.21	273.51	287.54	301.40	313.87	325.89
Diğer	122.30	127.12	131.16	135.13	138.65	141.78	143.98	145.71
Toplam	467.13	492.42	515.50	539.07	561.64	583.42	602.11	619.53
Asya	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029
Tall Oil Kolofanı	169.08	181.40	193.27	205.70	218.11	230.59	242.21	253.64
Çam Reçinesi Kolofanı	354.57	385.11	415.40	447.58	480.47	514.25	546.84	579.75
Diğer	175.18	185.70	195.41	205.32	214.83	224.01	231.96	239.34
Toplam	698.82	752.21	804.09	858.60	913.41	968.86	1,021.00	1,072.72
Güney Amerika&Orta Doğu&Afrika	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029
Tall Oil Kolofanı	54.68	57.24	59.46	61.64	63.59	65.34	66.63	67.66
Çam Reçinesi Kolofanı	110.50	117.13	123.18	129.27	135.01	140.45	144.98	149.04
Diğer	58.59	60.68	62.33	63.86	65.10	66.07	66.51	66.64
Toplam	223.77	235.05	244.97	254.77	263.71	271.86	278.12	283.34
Genel Toplam	1683,10	1788,10	1886,55	1988,24	2087,65	2185,58	2273,23	2357,31

Çam türevli kimyasallarından kolofan'ın ülke bazında pazarına ilişkin bilgiler Tablo 7 ve 8'de yer almaktadır. Kolofan pazarının USD Milyon ve K-Ton olarak verileri incelendiğinde Asya kıtasında yer alan ülkelerin en önlere olduğu görülmektedir. Özellikle Çin bu kıtanın başında yer almaktadır. Çin'de teknolojinin ileri seviyede olması, hammadde miktarının fazla ve iş gücünün de ucuz olması bu Pazar'ın Çin'de en büyük paya sahip olmasına olanak sağlamıştır. Kolofan pazarının artmış olması ile doğru orantılı olarak çam türevli kimyasalların işleneceği endüstriyel üretimlerin de aynı oranda artabileceği söylenebilmektedir. Kolofan pazarı büyüklüğünde Çin'den sonra Amerika gelmektedir. Amerikanın yüz ölçümünün büyük olması, kolofanın kullanıldığı endüstriyel işletmelerin fazla olması, reçine üretimin yüksek olması pazarın büyüklüğünü sağlamış olabilmektedir.

Avrupa kıtasının verileri incelendiğinde , Almanya'nın hem miktar hem de mali anlamda kolofan pazarında ön planda olduğu görülmektedir. Burada teknolojinin üst seviyede olması, sürdürülebilirlik, artan sağlık kaygıları ve tükenbilir kaynakların kullanımının sınırlandırılmasına yönelik resmi kısıtlamalar Almanya'nın kolofan pazarında en üst seviyede olmasını sağlamıştır. Almanyanın aksine Portekiz ve İspanya'da birçok çam türünden reçine üretimlerinin yapıyor olmasına (yıllık reçine üretimlerinin fazla olması) rağmen buna karşılık kolofan pazarının düşük olması üretilen reçinelerin üretimden daha çok ihraç ediliyor olduğuna işaret etmektedir.

Tablo 7. Ülke bazında çam türevleri kimyasalları pazarı (USD Milyon) (Anonim, 2022)

ÜLKE	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029
Çin	1.256,70	1.369,82	1.481,78	1.588,39	1.698,27	1.812,36	1.932,45	2.058,13
Hindistan	143.78	156.58	169.23	181.25	193.62	206.45	219.93	234.03
Japonya	104.83	111.62	117.94	123.50	128.98	134.45	140.03	145.68
Güney Doğu Asya	122.91	131.67	139.99	147.49	154.99	162.57	170.37	178.34
Kore	66.35	70.89	75.16	78.96	82.75	86.56	90.46	94.43
Diğer Asya Ülkeleri	79.32	84.54	89.27	93.25	96.99	100.49	103.82	106.90
Toplam	1.773,88	1.925,12	2.073,37	2.212,84	2.355,60	2.502,87	2.657,07	2.817,52
	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029
Amerika	1.554,16	1.658,06	1.755,47	1.841,77	1.927,33	2.013,08	2.100,83	2.189,87
Kanada	158.88	168.52	177.38	185.02	192.49	199.89	207.39	214.92
Meksika	41.25	44.18	46.97	49.47	51.98	54.51	57.11	59.77
Toplam	1.754,29	1.870,77	1.979,81	2.076,27	2.171,80	2.267,47	2.365,33	2.464,57
	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029
Almanya	312.93	334.86	355.61	374.23	392.80	411.53	430.77	450.40
Fransa	228.85	245.39	261.14	275.38	289.64	304.08	318.96	334.18
İngiltere	123.80	131.19	137.96	143.77	149.44	155.04	160.71	166.40
İtalya	94.79	100.10	104.90	108.94	112.84	116.66	120.51	124.34
İspanya	204.87	216.73	227.53	236.71	245.62	254.39	263.25	272.11
Diğer Avrupa Ülkeleri	252.33	265.77	277.72	287.51	296.79	305.72	314.56	323.18
Toplam	1.217,57	1.294,04	1.364,85	1.426,52	1.487,14	1.547,42	1.608,76	1.670,61
	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029
Orta Doğu&Afrika	133.39	144.04	154.15	163.27	172.26	181.16	190.11	198.99
Brezilya	46.48	50.04	53.40	56.41	59.35	62.26	65.16	68.04
Diğer Güney Amerika OrtaDoğu& AfrikaÜlkeleri	156.56	167.04	176.65	184.90	192.80	200.41	207.88	215.10
Toplam	336.44	361.12	384.21	404.58	424.41	443.83	463.15	482.13
Genel Toplam	5.082,18	5.451,05	5.802,24	6.120,21	6.438,95	6.761,59	7.094,31	7.434,83

Tablo 8. Ülke bazında çam türevleri kimyasalları pazarı (K-Ton) (Anonim, 2022)

ÜLKE	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029
Çin	499.43	539.94	579.71	621.72	664.31	707.73	749.09	790.49
Hindistan	57.04	61.61	66.09	70.82	75.61	80.48	85.10	89.73
Japonya	39.75	41.98	44.03	46.12	48.14	50.10	51.79	53.39
Güney Doğu Asya	47.18	50.14	52.91	55.77	58.57	61.33	63.80	66.17
Kore	25.33	26.84	28.25	29.69	31.Eki	32.47	33.69	34.84
Diğer Asya Ülkeleri	30.09	31.70	33.11	34.47	35.69	36.76	37.53	38.11
Toplam	698.820	752.21	804.09	858.60	913.41	968.86	1,021.00	1,072.72
	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029
Amerika	254.48	267.65	279.55	291.66	303.16	314.19	323.51	332.10
Kanada	29.61	31.00	32.23	33.47	34.63	35.72	36.61	37.41
Meksika	09.29	09.78	10.22	10.68	11.11	11.52	11.88	12.20
Toplam	293.380	308.42	321.99	335.80	348.89	361.44	372.00	381.72
	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029
Almanya	114.83	121.87	128.46	135.25	141.88	148.39	154.20	159.75
Fransa	85.85	91.30	96.44	101.75	106.96	112.10	116.72	121.17
İngiltere	41.45	43.56	45.47	47.41	49.25	51.01	52.49	53.85
İtalya	40.36	42.27	43.97	45.68	47.29	48.81	50.05	51.17
İspanya	79.99	83.93	87.46	91.04	94.41	97.61	100.27	102.70
Diğer Avrupa Ülkeleri	104.660	109.48	113.71	117.94	121.85	125.49	128.38	130.90
Toplam	467.13	492.42	515.50	539.07	561.64	583.42	602.11	619.53
	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029
Orta Doğu&Afrika	82.68	87.41	91.67	95.93	99.91	103.62	106.64	109.28
Brezilya	35.11	37.00	38.68	40.35	41.89	43.32	44.45	45.42
Diğer Güney Amerika Orta Doğu & AfrikaÜlkeleri	105.97	110.65	114.62	118.49	121.91	124.93	127.04	128.64
Toplam	223.770	235.05	244.97	254.77	263.71	271.86	278.12	283.34
Genel Toplam	1.683,10	1.788,10	1.886,55	2.008,24	2.087,65	2.185,58	2.273,23	2.357,31

Dünyada çam türevli kimyasallardan kolofanların kullanım alanı buldukları sektör bazında inceleme USD-Milyon ve K-Ton olarak Tablo 9 ve Tablo 10’da yer almaktadır. Tablolar incelendiğinde global çapta kolofan ve türevlerinin kullanıldığı endüstrilerin başında yapıştırıcı & sızdırmazlar ve boya & kaplama endüstrilerinin geldiği görülmektedir. Tez çalışması kapsamında geliştirilen kolofan türevleri de her yıl ülkemizde yerleşik firmalar tarafından ithal edilmektedir. Ülkemizde de ithal edilen modifiye kolofanlar daha çok yapıştırıcı ve boya sektöründe kullanım alanı bulmaktadır. Bu sebeple ülkemizden ciddi bir para akışının oluşmasına sebebiyet vermekte ve bu durum da cari açığın yükselmesine neden olmaktadır.

Tablo 9. Dünyada sektör bazında çam türevli kimyasalların kullanımı (USD-Milyon) (Anonim, 2022)

SEKTÖR	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029
Yapıştırıcı&Sızdırmazlar	1,658.17	1,783.74	1,904.23	2,014.48	2,125.62	2,238.68	2,355.73	2,476.05
Boyalar&Kaplama	1,352.02	1,463.45	1,572.03	1,673.38	1,776.68	1,882.81	1,993.58	2,108.43
Surfaktantlar	700,38	749,71	796,41	838,37	880,26	922,52	965,97	1,010.30
Baskı Mürekkepleri	355,99	375,14	392,31	406,56	420,24	433,57	446,94	460,19
Diğerleri	1,015.62	1,079.01	1,137.26	1,187.41	1,236.15	1,284.01	1,332.09	1,379.85
Toplam	5,082.18	5,451.05	5,802.25	6,120.21	6,438.95	6,761.59	7,094.30	7,434.82

Tablo 10. Dünyada sektör bazında çam türevli kimyasalların kullanımı (K-Ton) (Anonim, 2022)

	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029
Yapıştırıcı&Sızdırmazlar	566.16	603.25	638.34	674.72	710.54	746.05	778.25	809.41
Boyalar&Kaplama	492.40	527.92	562.10	597.83	633.48	669.28	702.52	735.19
Surfaktantlar	227.15	240.84	253.59	266.72	279.49	292.01	303.12	313.70
Baskı Mürekkepleri	98.07	102.36	106.10	109.86	113.33	116.57	119.12	121.36
Diğerleri	299.32	313.73	326.43	339.11	350.80	361.65	370.22	377.66
Toplam	1,683.10	1,788.10	1,886.55	1,988.24	2,087.65	2,185.57	2,273.23	2,357.31

Tablo 11 ve 12’de Avrupa’da çam türevli kimyasal kolofanın kullanım alanı bulduğu endüstri kolları görülmektedir. Tablolarda endüstri kollarında kolofanın kullanım miktarı ve bu miktarın mali değeri bilgilerine ulaşılabilmektedir. Tablolar incelendiğinde verilerin küresel çaptaki araştırma sonucu ile uyumluluk gösterdiği görülmektedir ve 2022-2029 vizyonunda kolofan talebinin miktar ve mali olarak artım içerisinde olduğu

görülmektedir. Yapıştırıcı ve sızdırmazların üretiminin yapıldığı sektörlerde kolofan kullanımı en baş sırada olduğu görülürken boyalar ve kaplamalar sektöründeki değerlerin de yapıştırıcı sektörüne çok yakın olduğu görülmektedir.

Yıllar öncesinden beri kolofanın baskı mürekkeplerinin kullanıldığı matbaa sektöründe kullanım alanı bulunduğu bilinmektedir. Son yıllarda internetin hayatımızın içerisinde olması ile gazete, dergi ve kitapların özellikle online olarak okunabilmeleri matbaa sektöründe olan iş yükünü azaltmış ve baskı mürekkeplerinin bu anlamda kullanımını azaltmış olduğu söylenebilir. Ayrıca yapıştırıcı ve boyaların hayatımızın içerisinde daha fazla bulunması sebebi ile artan sağlık endişeleri, yenilenebilir ve sürdürülebilir ürün kullanımına olan hassasiyet biyo bazlı ürün kullanımını arttırmış olduğundan kolofan ürününü kullanımının bu alanlarda artmasına öncüllük etmiş olduğu söylenebilir.

Tablo 11. Avrupa’da sektör bazında çam türevli kimyasalların kullanım durumu (USD-Milyon) (Anonim, 2022)

	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029
Yapıştırıcı&Sızdırmazlar	397.17	423.34	447.80	469.39	490.75	512.12	533.97	556.11
Boyalar&Kaplamlar	323.66	347.10	369.41	389.60	409.84	430.31	451.42	473.03
Surfaktantlar	167.82	178.01	187.37	195.45	203.35	211.18	219.11	227.09
Baskı Mürekkepleri	85.36	89.15	92.40	94.91	97.23	99.42	101.57	103.65
Diğerleri	243.57	256.44	267.87	277.17	285.97	294.39	302.68	310.74
Toplam	1,217.57	1,294.04	1,364.85	1,426.52	1,487.14	1,547.42	1,608.76	1,670.61

Tablo 12. Avrupa’da sektör bazında çam türevli kimyasalların kullanım durumu (K-Ton) (Anonim, 2022)

	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029
Yapıştırıcı&Sızdırmazlar	156.85	165.83	174.10	182.59	190.78	198.76	205.72	212.29
Boyalar&Kaplamlar	135.89	144.55	152.70	161.12	169.39	177.55	184.90	191.97
Surfaktantlar	63.12	66.41	69.38	72.41	75.29	78.06	80.40	82.56
Baskı Mürekkepleri	27.50	28.49	29.31	30.12	30.84	31.48	31.92	32.28
Diğerleri	83.76	87.15	90.02	92.83	95.34	97.57	99.17	100.43
Toplam	467.13	492.42	515.50	539.07	561.64	583.42	602.11	619.53

1.11. Doğal Reçinelerin Kimyası ve Genel Özellikleri

Doğal reçineler çeşit ve kaynak olarak farklılık gösterebilirler de içerik olarak benzerlik göstermektedirler. Çam reçinesi içeriğinin ana bileşenleri terebentin (turpentine) ve kolofan (rosin) dır. Ekstraksiyon reçinesinin ana bileşenleri odun ekstraksiyon terebentini (wood turpentine) ve odun ekstraksiyon kolofanıdır (wood rosin). Tall oil içeriğinde ise sülfat terebentini, ham tall yağı, sülfat kolofanı ve sülfat yağ asitleri ile sabunlaşmayan maddeler (nötr bileşikler) bulunmaktadır (Acar, 1987). Bu bölümde ticarete de önemli olan terebentin ve kolofanın kimyası ve kullanım alanlarından söz edilecekler.

Çam reçinesi içeriğinde bulunan uçucu mono (C10) ve seskiterpenik (C15) (terebentin) fraksiyonlar esas olarak kabuk böcekleri ve bunlarla ilişkili patojenik mantarlara karşı bir savunma mekanizmasının parçası olarak biyosentezlenmektedir. Bunlara ek olarak çam reçinesi içeriğinde bulunan uçucu olmayan diterpenik (C20) (reçine asitleri) fraksiyonlar kimya endüstrisi için çok değerli bir doğal malzeme kaynağını oluşturmaktadır (Bohlmann ve Keeling, 2008).

Ham reçine toplandıktan sonra, endüstriyel boyutta buharla damıtma yoluyla terebentin ve kolofana dönüştürülür (Rezzi vd., 2005). Daha sonra bu yan ürünler, çeşitli endüstriyel ürünlerin imalatında müteakip kullanım için işlenmektedir. Her iki reçine yan ürününün piyasa değeri ve son kullanım tarihi kimyasal bileşimlerine ve fiziksel özelliklerine göre tanımlanmaktadır.

Kolofan için, asit sayısı, renk değeri ve yumuşama noktası endüstriyel açıdan değerlendirilen ana parametrelerdir (Silvestre ve Gandini, 2008). Terebentin (esas olarak çözücü olarak kullanılır) ile ilgili gereksinimler, bağıl yoğunluğu, kırılma seviyesi, destilasyon, buharlaşma artıkları, asit değeri ve parlama noktası olarak sıralanabilir (Coppen ve Hone, 1995; Rodrigues- Correa ve Fett-Neto, 2012). Bu sebeple marjinal alanlar da dahil olmak üzere tüm dünyada doğal ve kültüre alınmış meşcerelerde yetişen çam ağaçlarından alınan reçinelerin kimyasal profilini analiz etmek için yıllar boyunca çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmaların çoğu, farklı çam türleri için kemotaksonomik modeller oluşturmak (Song vd.. 1995; Santos vd.. 2006; Marques vd.. 2012) ve spesifik olarak reçine üretim operasyonları gerçekleştirmenin ekonomik uygulanabilirliğini değerlendirmek (Coppen vd., 1988a,b; Jantam ve Ahmad, 1999; Rezzi vd., 2005; Tümen ve Reunanen, 2010; Teshome, 2011) amacıyla gerçekleştirilmiştir.

Terebentin özellikleri ile ilgili yapılan çalışmalarda, yerli ve/veya egzotik bölgelerde büyüyen çamlarda gözlemlenen ana monoterpen bileşenlerinin (pinenler) ve (türe özgü) reçine verimlerinin nispi yüzdelerinde dikkate değer farklılıklar raporlanmıştır. Bunlar, reçine üretimi amacıyla yetiştirilecek çam türlerini seçerken belirleyici kriterlerdir (Rodrigues-Corr a ve Fett Neto, 2012).

Bugün,  am reçinesinin özelliklerini belirleyen temel faktörlerin genetik geçmiş ( am türüne göre de i ir) ve çevresel etkiler olduğu iyi bilinmektedir (Lombardero vd., 2000). Ayrıca,  am reçinesi ve yan ürünlerinin kalitesi ve miktarı, bitki ya ı (Wang ve ark. 2006), coğrafi köken (Coppen vd., 1988b; Silvestre ve Gandini, 2008), kuraklık (Turtola vd., 2003), öngörülemeyen yangın (Cannac vd., 2009), a ırısı sıcaklık (Tingey vd., 1980; Pe uelas ve Llusia, 1999) ve sel (Ferreira vd., 2011) gibi farklı stres koşullarından etkilenebilmektedir. Bununla birlikte  am reçinesi üretimi, kimyasal stim lantlar ile ili ekli olarak reçine üretim yöntemleriyle modüle edilebilir (Cunningham, 2012; Rodrigues-Corr a ve Fett-Neto, 2012).

Uçucu reçine fraksiyonunun %0,02–1,53’lik kısmını oluşturan küçük bileşikler (m-Cymenene,  -fenchol, camphor, pinocarvone, borneol, p-mentha-1,5- dien-8-ol, terpinen-4-ol,  -terpineol, myrtenal, myrtenol, verbenone, trans-carveol, carvone) Türkiye’de yetişen *Pinus sylvestris*  rne inde olduğu gibi, yalnızca belirli çevresel koşullar altında biyosentezlendi i görülmektedir (Rodrigues-Corr a ve Fett-Neto, 2012).

1.12.  am Reçinesi Destilasyonu ile Katma Değerli  r nlerin üretimi

 am reçinesinin endüstriyel boyutta destilasyonuna ilişkin fotoğraf  ekil 15’de yer almaktadır. Ormandan getirilen ham reçine  n yükleme tankına doldurulur. Reçineyi yumuşatma amacıyla %10-20 arasında terebentin tanka ilave edilir. Buhar ile doldurulmuş serpantin boruları ısıtılır ve karıştırıcı ile tankta bulunan reçine ve terebentin karıştırılarak reçine sıvısı kıvama getirilir (Deniz, 2022). Reçine buradan filtreye aktarılır. Filtre süzgeç görevini yerine getirir ve reçinenin içeriğinde bulunan dal,   p, kabuk vb. safsızlıklar, filtrenin üst kısmında, sıvısı reçine ise filtrenin alt kısmında toplanmaktadır. Eriyik hale gelmiş olan sıvısı reçine, pompa yardımı ile dinlendirme tankına gönderilir. Reçine içeriğine karı mı  olabilen ta , toprak, çamur gibi maddelerin dibe çökmesini sağlamak amacıyla sıvısı eriyik reçine 6-7 saat dinlendirme tankında bekletilmektedir. Alt kısımda, reçine içeriğinde bulunan pislikler birikmekte ve bu kısımdan temiz çözelti gelene kadar bu

pisliklerin temizlenmesi gerekmektedir. Pompa yardımıyla dinlenme tankının üst kısmındaki saf reçine, reaktöre gönderilmektedir (Deniz, 2022). Reaktöre gönderilen saf reçine 260 °C'de 45 dakika süre ile kaynatılır. Terebentin ve su buharı kondensere gönderilir. Kondenserden sonra su ve terebentin karışımı ayırma kabına aktarılıp, dinlendirilir. Dinlenme işleminden sonra terebentin ve su arasında faz ayrımı gerçekleşir ve ardından yoğunluğunun fazla olması sebebi ile ayırma kabının alt kısmından su ayrılarak ayrı kapta toplanır. Terebentin ise depolama tankına aktarılır. Kaynayan kolofan ise bidonlara alınarak soğumaya bırakılır (Deniz, 2022). Reçine destilasyonu sonunda katma değerli iki ürün olan terebentin ve kolofan elde edilmiş olur .



Şekil 15. Çam reçinesi destilasyon sistemi (URL-1, 2022)

1.12.1. Terebentin Kimyası ve Kullanım Alanları

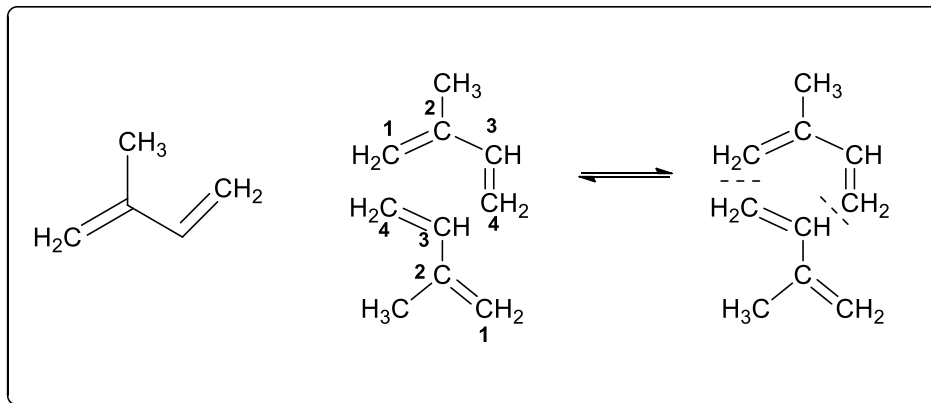
Çam reçinesi, birçok endüstriyel uygulamada yer bulan, paha biçilemez ve yenilenebilir bir terpen kaynağını temsil eder. Alkaloidler ve fenolikler, bitkilerde bulunan sekonder metabolitlerin sırasıyla %27 ve %18'ini oluştururken terpenler bitkilerdeki tüm sekonder metabolitlerin %55'ini temsil etmektedir (Croteau vd., 2000).

Bitki esansiyel yağları ve içeriğindeki terpenler için çeşitli önemli biyolojik özellikler bildirilmiştir (Adorjan ve Buchbauer, 2010). Bitkilerden elde edilen terpenleri kullanmanın önemli bir yönü, bunların daha uzun süreler boyunca sürdürülebilir ekonomik

getiriler sağlayan yenilenebilir kaynakları temsil etmesidir. Ayrıca, canlı ağaçlardan terpen ekstraksiyonu, orman plantasyonları yoluyla fazla karbon dioksitin atmosferden uzaklaştırılmasının bir yolu olmaktadır.

Terebentin (turpentine) içeriği de terpenik bileşiklerden oluşmaktadır. Terpenik bileşikler, bitkilerin birçok farklı kısmında (kök, gövde, dal, yaprak, çiçek, meyve vb.) uçucu ve hoş koku oluşmasını sağlayan uçucu yağların içeriğinde bulunmaktadır. Terpenik bileşikler uçucu karakterde olan bileşiklerdir. Terpenler, bulunduğu ortamdaki sıcaklık ve oksijenden çok kolay bir şekilde etkilenecek polimerize ve izomerize olabilirler. Oda ısısında terpen hidrokarbonları sıvı halde, oksijen içeren terpenler ise katı halde bulunurlar. Terpenik bileşiklerin buhar basınçlarının yüksek olması oda ısısında kokularının hissedilmesine olanak sağlamaktadır.

Terpenoitler $[(C_5H_8)_n]$, hidrokarbon yapısında olan sekonder metabolitler olmalarına rağmen yapı olarak hidrokarbonlardan çok farklı özellikler göstermektedirler. Terpenler aroma bileşeni olarak bilinseler de bitki ve hayvanlar üzerinde birçok işlevleri bulunmaktadır. Kimyasal yapı itibarı ile terpenler, iki veya daha fazla izopren birimlerinden C_5 meydana gelmektedir. Bir izopren birimi, 2-metil 1,4-bütadien olarak adlandırılmaktadır. İzopren birimi ve izoprenin dipentene dönüşüm reaksiyonu Şekil 16'da yer almaktadır (Hafizoğlu ve Deniz, 2012).



Şekil 16. İzopren birimi ve izoprenin dipentene dönüşümü (Deniz, 2022).

Terebentinin kimyasal içeriğinde asıl olarak monoterpenler bir miktar da oksijenli monoterpenler, seskiterpenler, diterpen alkoller, diterpen aldehitler ve ketonlar ihtiva etmektedir (Hafizoğlu, 1983). Terebentin içeriğinde bulunan α -pinen, monoterpen

içeriklerinde en fazla bulunan uçucu bileşiktir ($C_{10}H_{16}$). Terebentin fraksiyonlarında ana bileşikler olarak pinenler (α - ve/veya β -pinene) Swift (2004)'e göre, bir dizi ürün üretmek için yılda yaklaşık 30.000 ton çam sadece aroma ve koku endüstrisi tarafından tüketilmektedir. Çam türlerinde α - ve β -pineneden farklı oleoresin terpenleri de tanımlanmıştır. Tablo 13'de literatürde tanımlanmış terpen bileşikleri görülmektedir.

Tablo 13. Çam türünde bulunan terpen örnekleri (da Silva Rodrigues-Corrêa vd., 2013)

Bileşik	Referans	Bileşik	Referans
Borneol	Macchioni vd.,2003	Linalool	Sonibare ve Olakunle, 2008 Macchioni vd., 2003
Camphene	Kurose vd., 2007 Sonibare ve Olakunle, 2008	Myrcene	da Silva Rodrigues vd., 2011 Macchioni vd.,2003 Sonibare ve Olakunle, 2008
Carene	Sonibare ve Olakunle, 2008 Macchioni vd.,2003	Phellandrene	da Silva Rodrigues vd., 2011 Macchioni vd.,2003 Sonibare ve Olakunle, 2008
Carvacrol	Macchioni vd.,2003	α -pinene	da Silva Rodrigues vd., 2011 Macchioni vd.,2003 Sonibare ve Olakunle, 2008
Carveol	Macchioni vd.,2003 Sonibare ve Olakunle, 2008	β -pinene	da Silva Rodrigues vd., 2011 Macchioni vd.,2003 Sonibare ve Olakunle, 2008
p-cymene	Pfeifhofer, 2000 Macchioni vd.,2003	Terpineol	Kurose vd., 2007 Pfeifhofer, 2000
Limonene	Pfeifhofer, 2000 Macchioni vd.,2003 Sonibare ve Olakunle, 2008	Aromadendrene	Kurose vd., 2007

Monoterpenlerin Kullanım Alanları: Terebentin içeriğinde bulunan Borneol kozmetikte ve ev temizleyicileri gibi kozmetik olmayan ürünlerde kullanılmaktadır (Bhatia vd., 2008). Carveol, linalool, myrcene, α - ve β - pinene, phellandrene ve terpineol gıda, parfüm ve kozmetik endüstrisinde koku verici olarak ve gıda endüstrisinde aroma vermek için kullanılmaktadır (Sonibare ve Olakunle, 2008; Bhatia vd., 2008). Ayrıca terebentin analjezik ve antioksidan aktivitelerinden dolayı ilaç endüstrisi için ilginç bir kaynak olabileceği bildirilmiştir (Gülçin vd., 2003).

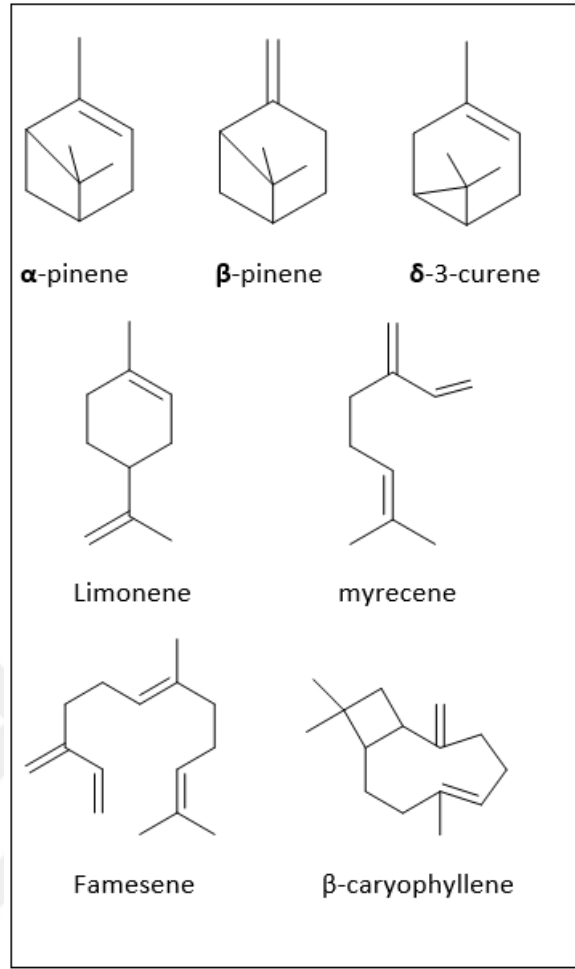
Linalool ve myrcene'in, hem *Escherichia coli* hem de insan hepatoma kültürlü hücrelerinde güçlü antioksidan aktiviteleri nedeniyle genotoksositeye karşı önemli koruyucu etkiye sahip olduğu bildirilmiştir (Mitić-Ćulafić vd., 2009). *Staphylococcus*

aureus ve *Salmonella enterica*'nın neden olduğu patogeneze üzerine yapılan araştırmalar büyük ilgi görmektedir. Bu iki önemli bakteri tarafından üretilen biyofilmlerin oluşumunu anlamak ve engellemek için çaba gösterilmiştir (Wattiau vd., 2011). Karvakrol, *S. aureus* ve *S. enterica* biyofilmlerinin oluşumunu önleme yeteneğine sahiptir (Knowles vd., 2005). Bu sonuçlar, ilaç endüstrisi için linalool, myrcene ve karvakrol gibi bileşiklerin antioksidan ve antimikrobiyal etkilerinin önemli potansiyelini vurgulamaktadır.

İnsektisit endüstrisinde en önemli konulardan biri çevreye ve insan sağlığına zarar vermeyen ürünler geliştirmektir. Alfa-pinen, camphor ve limonene'in böcekler için iyi doğal kovucu olabileceği gösterilmiştir (Nerio vd., 2010). Geraniol'ün koku endüstrisinde kullanımının yanı sıra, bu bileşik aynı zamanda bir sivrisinek kovucu olarak etkili olduğu kanıtlanmıştır (Barnard vd., 2004). Terpen halojenürler, 3-karen ve klorlu bir kamfen, ticari ismi toksafen olan pestisit olarak kullanımlarından dolayı tarım için önemlidir (Xia vd., 2011).

Hoş bir aromaya sahip olan terpineol, Çin siyah çayının en yaygın bileşenlerinden biridir (Yao vd., 2005). Camphor ve mentol de ilaç endüstrisi için ilgi çekicidir. Camphor buhar ürünlerinde aktif bir moleküldür ve Camphor içeren merhemlerin uygulanması çocuklarda öksürüğün tedavisinde etkili olmuştur (Paul vd., 2010). L-mentol kas gevşetici olarak kullanıldığı Faz I deneme çalışmalarında, ilginç bir şekilde, kullanımı sonrasında kolayca metabolize olduğu ve idrarla atıldığı kanıtlanmıştır (Hiki vd., 2011).

Bir malzemenin plastisitesini ve akışkanlığını arttırmak için katkı maddeleri olan pinenlerden türetilen pinik asit esterleri, plastikleştirici olarak kullanılır (Conyne ve Yehle, 1955). P-cymen ve p-mentan dezenfektanlar, çözücüler ve ayrıca aroma verici maddeler olarak kullanılır (Adams vd., 2011). Terpen fenoller ve terpen polimerleri, kimya endüstrisinde yapıştırıcı yapmak için önemlidir (Mess ve Francke, 2011). Terebentin içeriğinde bulunan monoterpenler ve seskiterpenlerin molekül çizimleri Şekil 17'de yer almaktadır.



Şekil 17. Terebentin içeriğinde bulunan monotерpenler ve seskiterpenler (Neis vd., 2019).

Seskiterpenlerin Kullanım Alanları: Terebentin içeriğinde bulunan farnesene bir böcek kovucu olarak kullanım alanı bulmaktadır (Avé vd., 1987). Ayrıca, biyoyakıt endüstrisi için yağlayıcılara, yakıtlara ve polimerlere dönüştürülebilen farnesene için başka birçok uygulama alanı vardır. Brezilya'da genetiği değiştirilmiş bir organizma, Ulusal Biyogüvenlik Komitesi tarafından kimya endüstrisi için büyük ölçekte farnesene üretmek için onaylanmıştır (Rodrigues-Correia ve Fett-Neto, 2012).

Bisabolen, gıda endüstrisinde gıdalara meyvemsi lezzet katmak için tatlandırıcı olarak kullanılan bir seskiterpendir (Adams vd., 2011). Ayrıntılı bir araştırma, bisabolen seskiterpenlerin antikonvülzan etkilerden sorumlu ek moleküller olduğunu bulmuştur (Orellana-Paucar vd., 2012). İlginç bir şekilde, fizikokimyasal özellikleri nedeniyle bisabolen, D2 dizelin yerini alacak alternatif bir biyoyakıt olarak araştırılmıştır (Peralta-Yahya vd., 2011). Monoterpenoid terpineol ile birlikte seskiterpenoid longifolen, Çin siyah

çayının aromasının ana bileşenlerinden biri olarak karakterize edilmiştir (Yao vd., 2005). Longifolenin izomerleştirilmesiyle elde edilen izolongifolen, koku ve ilaç endüstrisinde kullanılmaktadır (Panten vd., 2005).

Beta-caryophyllene, spektrometrik yöntemlerle *P. caribaea*'da en bol bulunan terpenlerden biri olarak saptanmıştır (Sonibare ve Olakunle, 2008). Bu seskiterpen parfüm ve kozmetik endüstrisinde uzun süredir kullanılmaktadır. Son zamanlarda, biyoteknolojik yaklaşımlar kullanılarak, fototrofik organizmalar, biyoyakıt endüstrisi tarafından kullanılmak üzere β - caryophyllene üretmek için genetik olarak dönüştürülmüştür (Reinsvold vd., 2011). Esansiyel yağlarda da bulunan caryophyllene ve diğer terpenoidlerin bir başka ilginç uygulaması, taze meyve dilimleri gibi taze gıdaların aromasını ve güvenliğini artırmaktır (Bhatia vd., 2008). Germacrene ve aromadendrene seskiterpenlerini içeren bitki özleri, *Bacillus cereus* ve *Salmonella thyphimurium* gibi gıda kaynaklı mikroorganizmalar üzerinde güçlü bir büyümeyi inhibe edici etkiye sahiptir (Kim ve Shin, 2004).

1.12.2. Kolofan Kimyası

Kolofan (rosin), kozalakgiller familyasına ait çam veya benzeri bitki türlerinden elde edilen reçinelerin uçucu olmayan katı haldeki kısmını oluşturmaktadır. Sıvı haldeki doğal reçinelerin içeriğindeki doymamış hidrokarbonların büyük bir grubunu oluşturan uçucu haldeki sıvı terpenleri buharlaştırmak için ısıtılması sırasında üretilmektedir. Kolofan yarı şeffaftır ve rengi soluk sarıdan siyaha doğru değişiklik göstermektedir. Kolofan rengi üretildiği kaynağın türü, üretilme zamanı, üretilme koşulları vb. gibi birçok parametrenin etkisi ile belirlenmektedir. Kolofan oda sıcaklığında kırılgandır ve yüksek sıcaklıklarda yumuşamaktadır. Ayrıca oda sıcaklığında katıdır ve kristalze yapıdadır, amorf özellik göstermektedir (Mahendra, 2019),

Molekül ağırlığı 302,45 g/mol olan reçine asitlerinden oluşmaktadır. Kolofanın yoğunluğu 1,070-1,085 g/cm³ aralığında değişiklik göstermektedir. Benzen, terebentin, alkol, eter, petrol eteri ve asetonda çözünürken suda hiç çözünmez. (Deniz, 2022). Kolofan farklı izomerlerin karışımı ile oluşturulmuş AB'de E915, E numarası ile onaylı bir gıda katkı maddesidir (Zhang, 2012).

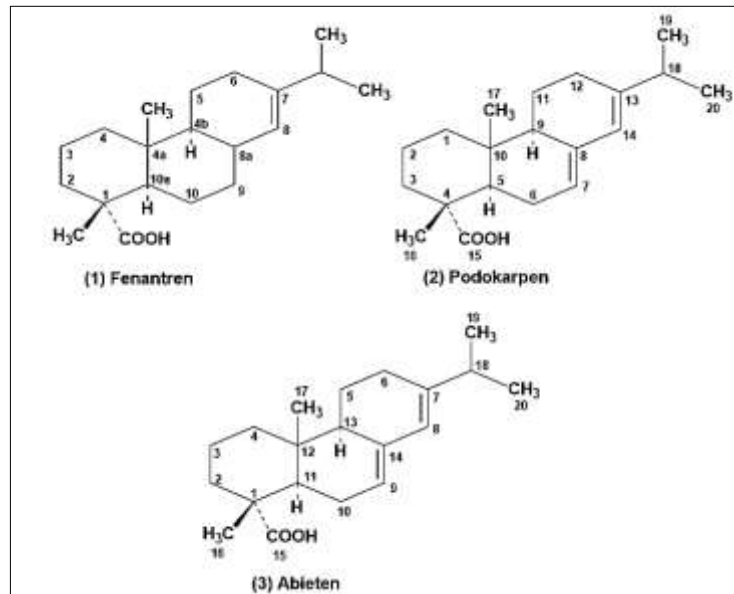
Reçine asitlerinin serbest karboksil grubu ve karbon-karbon çifte bağları, çeşitli ara ürünler elde etmek için diğer reaktiflerle kolayca reaksiyona girer. Son yıllarda reçine

asitleri, polimerler ve diğer kimyasal ürünler için hammadde kimyasalları olarak artan bir ilgi görmüştür (Zhang, 2012).

Kolofan, esas olarak farklı reçine asitlerinden, özellikle abietik, pimarik reçine asitlerinden oluşmaktadır. Hidrokarbon reçineleri gibi polimer değildir fakat üç kaynaşmış altı karbonlu halka, sayı, konum bakımından değişen çift bağlar ve tek bir karboksilik asit ile karakterize edilen bir molekül karışımıdır (Fiebach ve Grimm, 2000). Bu izomerlerin oranı, reçinenin üretilme yöntemine ve reçinenin üretildiği ağacın türüne bağlıdır. Kolofanın moleküler ağırlığı, hidrokarbon reçinelerine kıyasla oldukça farklıdır.

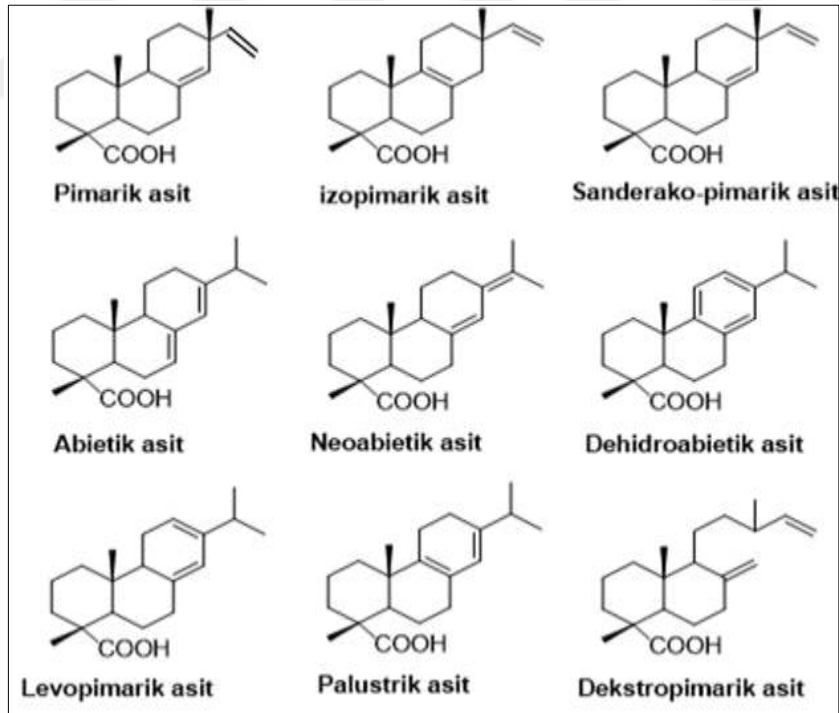
Doğal reçinelerin kökeninden bağımsız olarak kolofan esas olarak %90-95 oranında reçine asitlerinden meydana gelmektedir. Reçine asitleri $C_{19}H_{29}COOH$ genel formülüne sahip, diterpenik monokarboksilik asitlerdir. Kolofan içeriğinde kalıntı bileşenler esas olarak, kolofanın spesifik kaynağına bağlı olarak değişmekle birlikte nötr bileşiklerden oluşmaktadır (Domanski vd., 1989).

Reçine asitleri, 1963 yıllarına kadar fenantren türevi olarak kabul edilmeleri sebebi ile isimlendirilmeleri, fenantren numaralandırma sistemi ile yapılmıştır. Bu yıllardan sonra ABD’de bütün reçine asitleri podopkarpen türevi olarak kabul edilmiş steroidlerin numaralandırma sistemine göre isimlendirmeler yapılmıştır. Fakat bu sistem de kabul görmeyince reçine asitlerinin isimlendirilmesinde IUPAC kurallarına göre “abieten” türevi olarak isimlendirme sistemi uygulanmaya geçmiştir (Şekil 18) (Acar, 1987).



Şekil 18. Reçine asitlerinin isimlendirmelerinde kullanılan bileşikler (Acar, 1987)

Kolofanın kimyasal yapısını oluşturan ve kolofan içerisinde oranları değişiklik göstermekle birlikte en fazla bulunan dört reçine asidi genellikle abietan iskeletine sahiptir, dolayısıyla bunlar abietadienoid asitler olarak bilinir (Şekil 19). Bunlar abietik, neoabietik, palustrik ve levopimarik asitlerdir. Bu reçine asitleri grubunun önemli bir özelliği, konjuge çift bağ sisteminin konumlarının farklılık göstermesidir, bu durum bu bileşiklerin kimyasal reaktivitelerini ve sonuç olarak bu bileşiklerden elde edilecek olan ürünlerin uygulamalarını etkilemektedir. Aromatik dehidroabietik asit çeşitli kolofan türlerinde küçük ve değişken miktarlarda bulunmaktadır. Pimaran tipi asitlerin en yaygın olanları pimarik, izopimarik ve sandarakopimarik asitlerdir (Şekil 19). Dehidroabietik asit, diğer abietatlar gibi bir diterpen asittir. Potansiyel otoburlara ve patojenlere karşı kozalaklı ağaçların savunma sisteminde önemlidir (González vd., 2010). Dehidroabietik asit ve türevleri geniş bir biyolojik etki yelpazesi göstermektedir (antiülser, antimikrobiyal, anksiyolitik, antiviral, antitümör ve sitotoksik aktiviteler) (Fonseca vd., 2004; Tanaka vd., 2008; González vd., 2010).



Şekil 19. Doğal kolofanlarda en yaygın bulunan reçine asitleri (Deniz, 2022)

Abietik ve pimarik tip reçine asitlerinin her ikisi çift bağ içermektedir. Abietik tip reçine asitlerinde çift bağlar, konjuge çift bağları temsil ederken, pimarik tip reçine

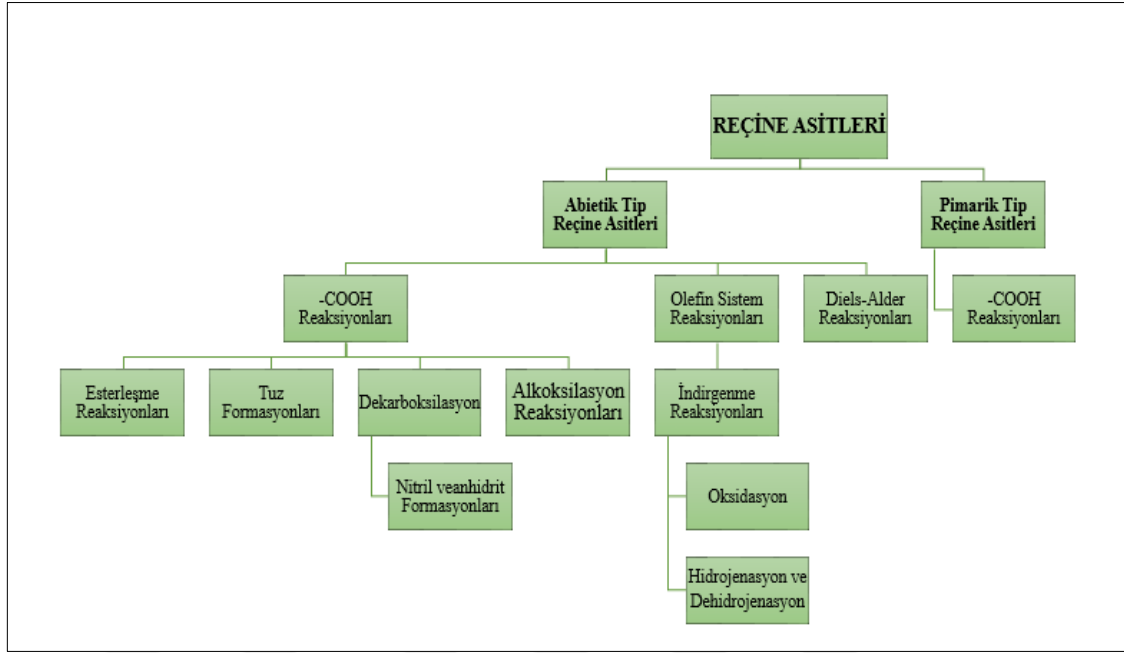
asitlerinde çifte bağlarının yeri ve 7. ci karbona bağlı alkil grubunun konumu abietik tip reçine asitlerinden farklılık göstermektedir. Çifte bağların ve alkil gruplarının konumlarının farklı olması modifikasyon reaksiyonlarında farklı özellikler göstermelerine sebebiyet vermektedir. Abietik tip asitlerin dehidrojenasyon reaksiyonu ile tamamen dehidrojene olup retene dönüşürken, pimarik asitler aynı muamele ile penantrene dönüşür. Ayrıca abietik tip reçine asitleri izomerizasyona ve ortamda bulunan oksijen sebebi ile oksidasyona karşı hemen tepki verirken pimarik tip reçine asitleri, çifte bağlarının konjuge olmayışı 7. ci karbonun dörtlü bağ yapması sebebi ile bu durumlarda daha stabildir.

Reçine asitleri, serbest bir karboksil grubu ve karbon-karbon çift bağları içerir. Kimyasal yapıdaki bu oluşum, çeşitli ara ürünler elde etmek için diğer reaktiflerle kolayca reaksiyona girme olanağı sağlar. Abietik asit, levopimarik asit, pimarik asit ve izopimarik asit gibi yaygın olarak bilinen reçine asit izomerleri polimer değildir. Bu izomerler, daha yüksek sıcaklıklarda izomerizasyona uğrama ve yapısal düzenlerini değiştirme eğilimindedir, örneğin abietik asit, daha yüksek sıcaklıkta levopimarik asit olarak yeniden düzenlenmektedir

1.13. Kolofan Türevleri

Kolofanın diğer asidik bileşenleri, hidrofenantren halkalarında farklı konumlarda çift bağlara sahip olan abietik asit izomerleri olmaları bakımından esas olarak abietik asitten farklıdır ve bunlar genellikle endüstride daha fazla hidrojene edilir veya hidrojeni (dehidrojenasyon) giderilir. Bu nedenle, hidrofenantren halkalarının sikloalifatik ve aromatik yapılara sahip olduğu düşünülmektedir. Diğer kimyasal özelliklerle birlikte içsel asitlik ve rijitlik, reçine asitlerinin çok sayıda alt türevlere dönüştürülmesini sağlar (Wang vd., 2012).

Reçine asitlerinin kimyasal reaktivitesi hem çift bağ sistemine hem de COOH grubunun varlığına bağlıdır. Her iki fonksiyon grubunun genel reaksiyonları Şekil 20'de verilmiştir. Kolofan türevleri bu reaksiyonlar sonucu elde edilmekte ve elde edilen türevlenmiş ürünler farklı endüstriyel alanlarda kullanım alanı bulmaktadır.



Şekil 20. Reçine asitlerinin verdiği reaksiyonlar (Abdel-Raouf ve Abdul-Raheim, 2018)

1.13.1. Karboksilik Asit Grubu Reaksiyonları

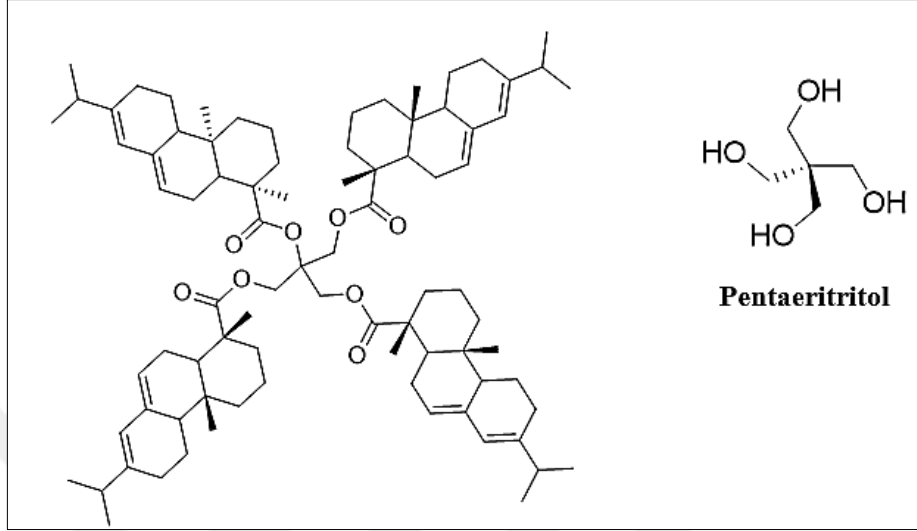
1.13.1.1. Kolofan Sabunları (Tuz Formasyonları)

Na, Mg, Ca, Zn, Al gibi çok sayıda metal reçine asit tuzu bilinmektedir. Bu tuzlar endüstriyel olarak üretilmektedir. Na, K ve amonyum tuzları kısmen suda çözünürler ve geçmişte sabun olarak kullanım alanı bulmuşlardır. Son zamanlarda, reçine asitleri sodyum tuzları esas olarak kağıt boyutlandırmada (paper sizing) ara ürün olarak kullanılmaktadır. Ayrıca bu tuzlar boya sanayinde kurutucu olarak kullanılmaktadır (Zinkel, 1989).

1.13.1.2. Kolofan Esterleri (Reçine Asitlerinin Esterifikasyonu)

Reçine asitlerinin esterleşmesi endüstriyel olarak yüksek sıcaklıklarda (260–300°C) ve çeşitli katalizörler varlığında (örn. metal oksitler) gerçekleştirilir. Ticari olarak temin edilebilen en yaygın esterler, metanol ve etilen glikol (Kanlaya vd., 2016), pentaeritritol (Pathak ve Dorle, 1987), dietilen glikol ve gliserol (Yadav vd., 2016) gibi polioller içeren esterlerdir. Pentaeritritol esterler vernikler için daha sert ve daha dayanıklı olmasına rağmen, koruyucu kaplamalarda ilk uygulamalar reçine asitlerinin gliserol esterleri ile

gerçekleştirilmiştir. Pentaeritritol ester kolofan üretiminde reaksiyon mekanizması Şekil 21’de görülmektedir.



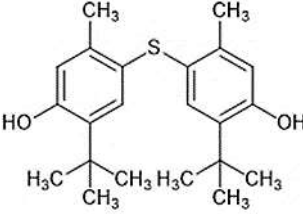
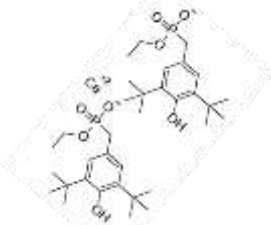
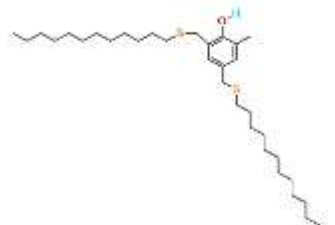
Şekil 21. Kolofanın (abietik asit) pentaeritritol alkol ile esterleşme reaksiyonu (Ladero vd., 2012)

Ester kolofanlardan özellikle pentaeritritol ester kolofanlar yol çizgi boyası üretiminde kullanılan diğer girdilerin fiziksel olarak bağlanmalarını sağlamak amacıyla bağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Metil esterler de genellikle plastikleştirici maddeler olarak kullanılmaktadır.

Doğal kolofanların esterleştirilmesinde özellikle kullanım yeri için modifiye kolofandan beklenen özelliklere göre kullanılacak olan diğer girdiler belirlenmektedir. Özellikle son ürün rengi önemli ise reaksiyon içerisinde mutlaka antioksidan görevi görecektir katkıların kullanılması gerekmektedir. Kullanılan antioksidan özellikteki bileşiklerin, ürünü sadece reaksiyon anında değil ürünün kullanım ömrü içerisinde de oksidasyona karşı koruyucu özelliği devam edecek olan antioksidanların kullanılmasına özen gösterilmelidir.

Tez çalışmasında doğal kolofanların gliserol ve pentaeritritol esterleri yol çizgi boyası üretiminde bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Yol çizgi boyası üretiminde kullanılacak olan ester kolofanlarda renk parametrelerinin önemli olması reaksiyon içerisinde kullanılacak olan reaksiyon girdilerini seçerken çok dikkatli olmayı gerektirmektedir. Sektörde modifiye kolofan sentezinde antioksidan/katalizör olarak kullanılan kimyasalların bazılarının molekül çizimleri Tablo 14’de yer almaktadır.

Tablo 14. Modifiye kolofan sentezinde antioksidan ve katalizör olarak kullanılan kimyasallar

Modifiye Kolofan Sentezinde Antioksidan/Katalizör Olarak Kullanılan Kimyasallar		
4,4'-Tiobis(2-t-butil-5-metilfenol)	(1,1-Di-tert.-butil)-4-hidroksifenil)metil) etilfosfonat	2,4-Bis(dodesiltiyometil)-6-metilfenol
		

1.13.1.3. Alkoksilasyon Reaksiyonları

Serbest reçine asitlerinin alkoksilasyon reaksiyonu, etilen oksit gibi belirli reaktiflerin mevcudiyetinde gerçekleşir. Farklı zincir uzunluklarına sahip polieterler üretmek için fazla etilen oksit ile kolayca polimerizasyona uğrayabilen hidroksil uçlu esterler verir (Portugal vd.,1992). Bu rosin türevleri, poliüretan köpük endüstrisinde zincir uzatıcılar olarak kullanılabilir (Stirna vd., 2006).

1.13.1.4. Anhidrit ve Nitrit Formasyonları

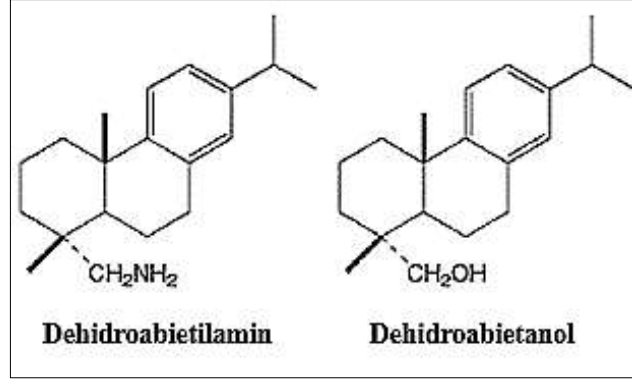
Anhidritler, analog asitlerin asetik anhidrit içerisinde reflux edilmesi ile hazırlanabilmektedir. Bu türevlerden, nitrojen türevlerinin öncüleri olarak da faydalandığı gibi kağıt boyutlandırmada (paper sizing) da kullanılmaktadır (Zinkel, 1989).

Ayrıca, eriyik haldeki kolofanın yüksek sıcaklıkta amonyak ile reaksiyonu, kolayca kolofan aminlerine dönüştürülebilen nitrilleri verir:



Dehidroabietilamin ve benzer amonyum tuzları katyonik flotasyon ajanlarından antioksidanlara, fungusitlere ve korozyon önleyici malzemelere kadar geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Metil dehidroabietatın yüksek sıcaklıkta indirgenmesi, açık rengi ve yüksek stabilitesi onu koruyucu kaplamalarda, yapıştırıcılarda ve plastikleştiricilerde

kullanılan çeşitli esterlerin sentezi için uygun bir ara ürün haline getiren dehidroabietanol türevini verir (Şekil 22).



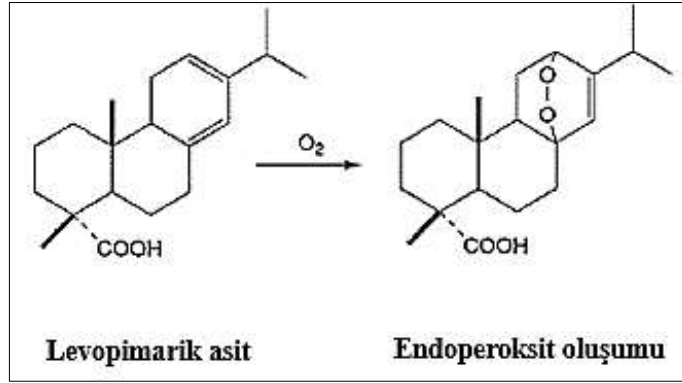
Şekil 22. Dehidroabietilamin ve dehidroabietanol (Abdel-Raouf ve Abdul-Raheim, 2018)

1.13.2. Olefin Sistem Reaksiyonları

Reçine asitlerinin (abietadienoik asitler) konjuge çift bağ sistemi yapının kolayca oksidasyonuna sebep olmasına rağmen ek modifikasyonlar için çekici bir reaktif merkez olmalarını sağlamaktadır.

1.13.2.1. Oksidasyon Reaksiyonları

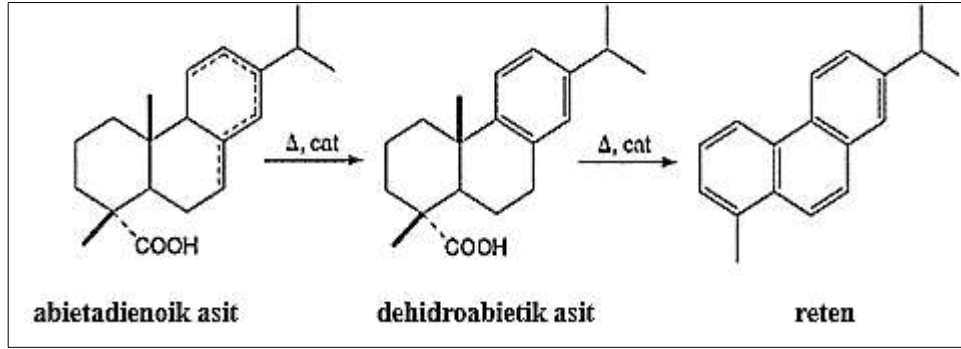
Konjuge çift bağ, oksidasyon, izomerizasyon ve diğer reaksiyonlar nedeniyle kolofan renginin değişmesinden sorumludur. Birçok uygulamada bu renklenme, ürün kalitesindeki kaybı yansıtır. Oksidasyon reaksiyonu normalde fotokimyasal olarak indüklenir ve epoksitlerin, hidroksillenmiş türevlerin ve endoperoksitlerin oluşumuna yol açar (Şekil 23).



Şekil 23. Levopimarik asitin oksidasyonu ile endoperoksit oluşumu
(Abdel-Raouf ve Abdul-Raheim, 2018)

1.13.2.2. Hidrojenasyon ve Dehidrojenasyon Reaksiyonları

Hidrojenasyon, kolofan stabilizasyonu için etkili bir metodolojidir. Metal katalizörlerin mevcudiyetinde abietadienoik asitlerin hidrojen ile ilk (konjuge) çift bağının indirgenmesi nispeten karmaşık değildir ve elde edilen dihidro-türevler çoğu uygulama için yeterince kararlıdır. Kalan çift bağın indirgenmesi daha zor koşullar gerektirir. Dehidrojenasyon reaksiyonu, hidrojenin ortadan kaldırılmasıyla sonuçlanır. Böylece abietadienoik asitlerin, çift bağın yeniden düzenlenmesinden sonra dehidroabietik aside dönüştürülmesi sağlanmış olur (Coppen ve Hone, 1995). Bu reaksiyonlar normalde yüksek sıcaklıklarda (200-300°C), metal katalizörler (örn. Pd, Ni), kükürt veya iyot varlığında gerçekleşir. Ortadan kaldırılan hidrojen daha sonra pimaradienoik asitlere ve abietadienoik asitlere eklenir. Her iki reaksiyon da kolofan stabilizasyonu ile sonuçlanır ve stabilize edilmiş ürünler orantısız kolofonlar (disproportionated rosin) olarak bilinir. Nötr aromatik bileşik üretmek için uzun reaksiyon süreleri boyunca aşırı sıcaklıklarda dehidrojenasyon yapılması durumunda dekarboksilasyon reaksiyonu gerçekleştirilebilir (Şekil 24) (Zinkel, 1989).



Şekil 24. Abietik asidin dehidroabietik asit ve reten'e katalitik dönüşümü (Abdel-Raouf ve Abdul-Raheim, 2018)

1.13.2.3. Kolofanın Disproporsiyonlanması

Kolofan ısıtılırken kolofan asitlerinin orantısızlaşması ve izomerleşmesi birlikte gerçekleşir (Soltes ve Zinkel, 1989). Orantısızlığın, asit molekülleri arasında bir hidrojen değişimi olduğu düşünülse de, genellikle %50'den daha yüksek dehidroabietik asit yüzdelere ulaşılır (Souto vd., 2011).

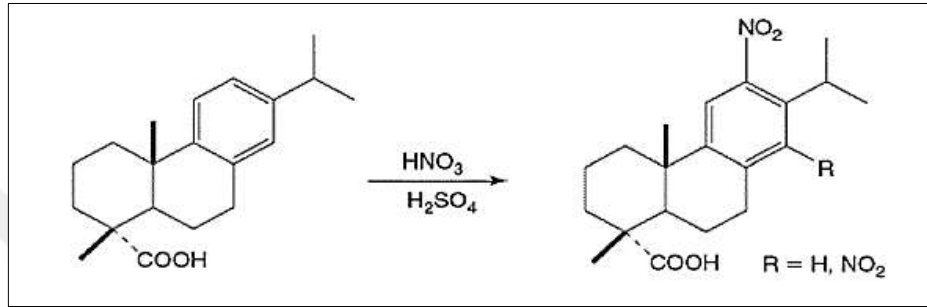
Bu reaksiyon geleneksel olarak tek başına kükürt veya bazı organik kükürt bileşikleri (sülfidler ve disülfürler gibi), demir tuzları, iyodür ve iyodür alkali metal tuzları ve lityum tuzları ile katalize edilmiştir (Soltes ve Zinkel, 1989).

Nikel ve selenyum, paladyum katalizörlerinin yerini alacak katalizörler olarak test edilmiştir, bu alandaki en ilginç araştırma kollarından biri soy olmayan bir metal katalizör arayışıdır (Soltes ve Zinkel, 1989). Bu nedenle, günümüzde, Pd katalizörleri, orantısız reçine özelliğinin iyi özelliklerinden dolayı (renk, yumuşama noktası, düşük metal konsantrasyonu ve oksidasyona karşı direnç ile ilgili olarak) büyük ilgi görmektedir.

Disproporsiyonlanmış kolofan iyi oksidasyon direncine, düşük kırılgenliğe, yüksek termal stabiliteye ve açık renge sahiptir. 200-240°C'de orantısızlık sırasında terebentin'in ortadan kaldırılması nedeniyle başlangıç kolofandan daha yüksek bir yüksek yumuşama noktasına sahip olmaktadır. Orantısız kolofan birkaç endüstride kullanım alanı bulmaktadır: yapıştırıcılar (hotmelt ve basınca duyarlı yapıştırıcılar), lehim flaksı, baskı mürekkepleri, nötr kağıt sizing - sabunlaştırmadan sonra vb (Soltes ve Zinkel, 1989).

1.13.2.4. Dehidroabietik Asit Aromatik Halkasının İşlevselleştirilmesi

Dehidroabietik asit, daha reaktif 12 pozisyonunun tercihli işlevselleştirilmesiyle klasik aromatik ikame reaksiyonlarına (örn. açılasyon, klorosülfonasyon, sülfonasyon ve nitrasyon) girebilir, Kısaca, dehidroabietik asidin nitrasyon reaksiyonu (Şekil 25)'de verilmiştir.



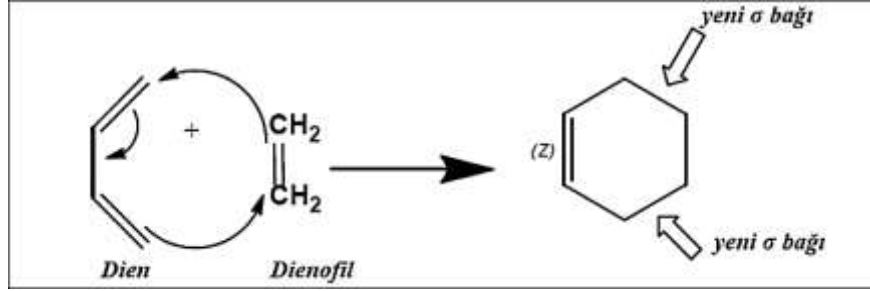
Şekil 25. Dehidroabietik asidin nitrasyon reaksiyonu (Abdel-Raouf ve Abdul-Raheim, 2018)

1.13.2.5. İzomerizasyon

Abietik tip asitler, yapılarında bulunan konjuge çift bağ sistemi sebebi ile termal izomerizasyona uğrayabilir. İzomerizasyon sonucunda, abietik asit (% 80), palustrik (% 14) ve neoabietik asitlerden (% 5) oluşan bir denge karışım oluşmaktadır İzomerizasyon sonucu levopimarik asit sadece eser miktarlarda oluşmaktadır (Kundu vd., 1986).

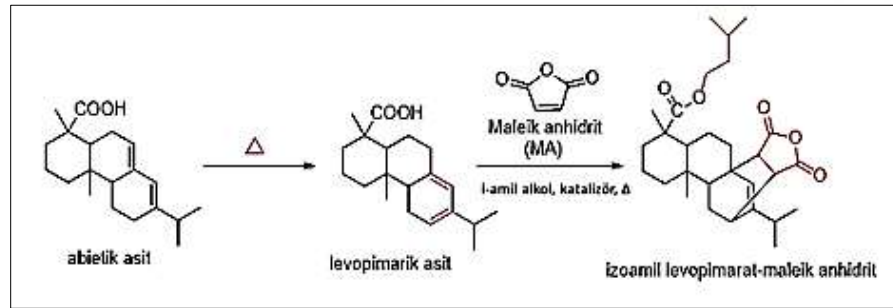
1.13.3. Diels-Alder Reaksiyonları

Reçine asitleri, çam reçinelerinin uçucu olmayan bileşenleridir ve kimyasal olarak birbiri içinde kaynaşmış halka sistemi içerirler. Bununla birlikte, ılıman koşullar altında reaksiyona girmelerini kolaylaştıran anti-aromatik özelliklere de sahiptirler. Reçine asitleri, yüksek sıcaklıklarda izomerizasyona uğrayarak mekanik özelliklerini ve kristalleşme davranışlarını manipüle etmek için alifatik polyesterlerin ana zincirinde rijit bir yapı taşı olarak kullanılabilen levopimarik asit formuna dönüşürler. Levopimarik asit dönüşümleri Diels-Alder reaksiyonu ile (Şekil 26) gerçekleşmektedir (Lloyd ve Hedrick, 1961).



Şekil 26. Diels-Alder reaksiyonu (Mahendra, 2019)

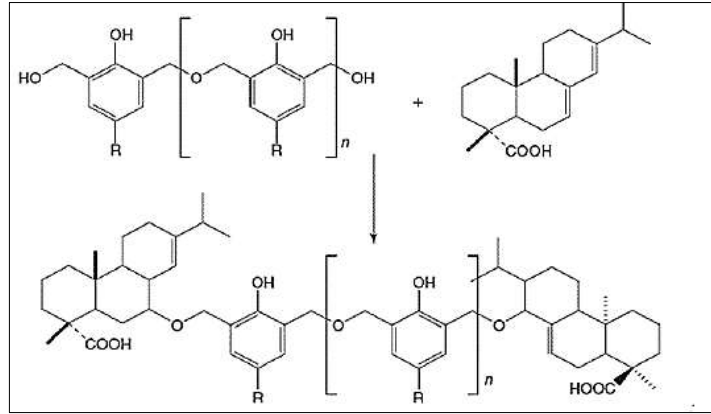
Levopimarik asit ve maleik anhidrit arasındaki Diels-Alder adducts oluşumu sonucu oluşan, maleopimarik anhidrit ve ilgili diasit, geniş uygulamaları nedeniyle kesinlikle en önemli kolofan türevlerindendir. Ayrıca levopimarik asit ayrıca fumarik asit, akrilonitril, akrilik asit ve vinil asetat gibi çok çeşitli dienofillerle diğer adductların hazırlanmasında da kullanılabilir (Zinkel, 1989). Şekil 27’de abietik asidin levopimarik aside dönüşümü ve levopimarik asidin, izoamil alkol ile sıcaklık altında ve katalizör ilavesi ile izoamil levopimarata dönüşümü sonrasında reaksiyona maleik anhidrit eklenmesi ile oluşan izoamil levopimarata –maleik anhidrit türevi görülmektedir.



Şekil 27. Abietik asidin maleopimarik aside dönüşümü ve i-amil ester türevi bileşiğinin sentezi

1.13.4. Formaldehit ve Fenol Reaksiyonları

Reçine asitlerinin formaldehit ve/veya fenollere ilave reaksiyonu alkali veya asidik ortam altında elde edilebilir. Kolofan, formaldehit ve fenol ile benzer şekilde reaksiyona girebildiğinden, kolofan bileşikleri (reçine asitleri), baskı mürekkebi formülasyonları için kolofan-fenol-formaldehit reçinelerinin hazırlanmasında kullanılmaktadır (Şekil 28).



Şekil 28. Kolofan ile modifiye edilmiş fenol formaldehit reçinelerinin oluşumu (Abdel-Raouf ve Abdul-Raheim, 2018)

1.14. Kolofan Türevlerinin Kullanım Alanları

Kolofanların bazı uygulamalarda kullanabilmeleri için istenen ürün kalitesinde olmaları gerekmektedir. Bu sebeple kolofanlar modifiye edilerek kolofan türevleri geliştirilmektedir. Gerçekleştirilen bir dizi modifikasyon uygulamaları ile reçine asitlerinin oksidasyona karşı kararlı olmalarını sağlamakla birlikte renginin de korunması sağlanmış olur ki bu özellik kolofan ve kolofan türevli ürünlerde istenen ve aranan en önemli özelliklerden biridir.

Naval stores industry olarak adlandırılan reçine endüstrisinin bir dalı olan kolofan kullanımı, ahşap askeri gemilerin inşası kadar eskidir. Ancak bu doğal kaynağın kimyası üzerine yapılan araştırmalar yirminci yüzyılın ilk yarısında başlamıştır. O zamandan beri, daha bilimsel bir temelde yeni dönüşümler ve uygulamalar geliştirilmiştir. Kolofan, polimerik malzemeler için bir monomer veya katkı maddesi kaynağı olmaktadır.

Kolofan, farklı izomerlerden oluşan küçük moleküllerin bir karışımıdır. Bu izomerler genellikle reçine asitleri olarak bilinir. Bir reçine asidinin kimyasal yapısı tipik olarak siklik yapıda, konjuge çift bağlardan ve bir karboksilik gruptan oluşmaktadır. Bu özellikler kolofana yapısal değişiklikler için birçok potansiyel sağlar. Döngüsel halka yapılarından oluşmalarına rağmen, anti-aromatiklerdir. Bu özellik, kolofanın kimyasal reaksiyonlara elverişli olmasını dolayısıyla modifikasyon kolaylığı sağlamaktadır. Bu değişiklikler, çeşitli uygulamalarda kullanımlarını kolaylaştırmaktadır (Mitchell vd., 1028). Modifiye kolofanlar, çeşitli uygulamalarda kullanımları için farklı yumuşama noktaları ve asit değerleri sağlamaktadır.

1.14.1. Kolofan Türevlerinin Kürleme Ajanlarının Sentezinde Kullanımları

Literatürde, farklı fonksiyonel gruplar içeren kolofan türevleri sentezlenmiş ve epoksilerin kürlenmesi için çalışılmıştır. Liu vd. (2010), kolofan bazlı kürleme ajanları ile kürlenen epoksilerin ve bunların petrokimyasal eşdeğerlerinin dinamik mekanik özelliklerini ve termal stabilitesini karşılaştırmış ve petrol türevli analogları ile benzer kürleme reaktivitesi ve kürleme sıcaklıkları sergilediklerini raporlamışlardır.

Kolofan türevli anhidrit halkanın epoksiye ya da kürleme molekülüne dahil edilmesi ile camsı geçiş sıcaklığı (T_g) bir miktar artarken, termal stabilite düşmektedir. Siklik yapıda çoğunlukla aromatik veya sikloalifatik anhidritler, kürlenmiş reçinelere yüksek mekanik ve fiziksel özellikler kazandırırken düşük tokluk vermektedir. Bunlara karşılık alifatik dikarboksilik asit anhidritler ile geliştirilmiş olanlar yüksek tokluk sağlamaktadır. Bununla birlikte, benzer şekilde, kolofan bazlı sertleştirme maddeleriyle sertleştirilen epoksinin termal kararlılığı, sertleştirme maddesinin molekülüne imid birimlerinin eklenmesiyle büyük ölçüde iyileştirilmiş ve imit yapısı içeren kolofan türevli diasit, petrol türevli hammaddelere alternatif olarak geliştirilmiştir (Mahendra, 2019).

1.14.2. Kolofan Türevlerinin Epoksi Reçine Üretiminde Kullanımları

Yapısal olarak reçine asitleri hidrofobik bir iskelet içerir ve hidrofilik karboksilik grubu ile modifiye edildiklerinde birçok kaplama (coating) uygulamasında kullanılabilirler. Kolofanın kaplama için verniklere doğrudan uygulanması, uygun bağlama özelliklerinin olmaması nedeniyle ilk etapta başarısız olacaktır ve dolayısıyla ilave işlem gerektirmektedir (Stonecipher ve Turner, 1970). Epoksi reçine bazlı boyalar genellikle mükemmel korozyon koruma özellikleri sunar ve farklı uygulamalar için yaygın olarak kullanılır. Ester kolofanlar, maleik modifiye kolofan, fenolik modifiye kolofan reçineler, kimyasal olarak iyileştirilmiş kolofonların en önemli türlerinden bazılarıdır ve hidrojenasyon, polimerizasyon ve disproporsiyonlanması yoluyla elde edilen çeşitli işlenmiş kolofonlardır (Mahendra, 2019).

Maleik anhidrit ile modifiye edilmiş kolofanlar, epoksi reçine için bir kürleme maddesi olduğu rapor edilmiştir (Penczek, 1975). Polipropilen glikol veya polioksi propilen diamin, reçine ve maleik anhidrit ile 300 °C'de ısıtılarak, epoksi reçine için bir plastikleştirici ve çapraz bağlama maddesi olarak kullanılmak üzere, terminal anhidrit

grupları içeren bir abietik asit-levopimarik asit-maleik anhidrit-polipropilen glikol/polioksipropilen diamin kopolimeri elde edilmiştir. Vinil ester reçineleri gibi modifiye kolofan epoksi bağlayıcılar, çok çeşitli kimyasal koşullara karşı mükemmel dirençli malzemeler olarak kabul edilmiştir. Borular, tanklar, yıkayıcılar ve kanallar vb. gibi çeşitli takviyeli yapıların imalatında kullanılabilirler (Mahendra, 2019).

1.14.3. Kolofan Türevlerinin Biyokompozit Üretiminde Kullanımları

Son zamanlarda çevre ve iklim değişikliği üzerindeki farkındalıkların artması ve fosil kaynakların sınırlı olabileceği gerçeği, fosil bazlı polimerlere alternatiflerin yoğun bir şekilde araştırılmasına yol açmıştır.

Gennusa vd. (2017), kolofan ve bitkisel liflerden (saman) oluşan bir biyokompozit malzemenin yapısal davranışını analiz etmişler. Basma testleri ve üç nokta eğilme testleri yapmışlardır. Analiz sonuçlarında, daha az miktarda lif içeren numunelerin daha dirençli olduğu ancak, gerilme-uzama eğrisinde plastik bir davranışın olmamasıyla gösterilen kırılğan davranışın da arttığını saptamışlardır.

1.14.4. Kolofanın Türevlerinin Sağlık Alanında Kullanımları

Kolofan ve türevleri, sürekli ve kontrollü bir ilaç salınımı için film kaplama ve mikrokapsülleme malzemeleri olarak eczacılıkta kapsamlı bir şekilde incelenmiştir (Lumar ve Gupta, 2013).

Nande vd. (2006), kolofanı polietilen glikol 200 ve maleik anhidrit ile reaksiyona sokarak kolofan türevleri hazırlamışlar ve bu türevlerin matris tabletlerde ve peletlerde ilaç salımını sürdürmek için uygun olduğunu kanıtlamışlardır.

Morkhade vd. (2007), kolofanı PEG 400 ve maleik anhidrit ile yüksek sıcaklıklarda reaksiyona sokarak kolofan türevleri elde ettiler ve türevlerin sürekli ilaç iletiminde uygulanabilirliğini test ettiler. Literatürde birçok farklı modifiye kolofanlar sentezlenerek ilacın salınım mekanizmalarının düzenlenmesinde ve ilaç etkinliğinin artırılmasındaki katkıları araştırılmışlar ve elde ettikleri sonuçlar umut vadetmektedir.

1.14.5. Kolofan Türevlerinin Kağıt Endüstrisinde Kullanımları

Reçine asitleri, oda sıcaklığında yapışkan katılardır. Reçineyi baz ekleyerek sabunlaştırıldığında, suda çözünür hale gelir ve daha sonra etkili bir şekilde bir kağıt üretimine katılabilir. Sabunlaştırılmış kolofanlar kağıt ve sentetik kauçuk endüstrisi için çok önemli bir hammaddedir (Zhaobang, 1995).

Kolofan sabunlarının çoğu suyu seven karboksilat gruplarına sahiptir ve kolofan molekülünün geri kalanı sudan nefret eden bir hidrokarbon grubuna sahiptir. Rosin sabunu, çözelti içinde miseller olarak bulunur ve sabun molekülü grupları, su ile temastan kaçınmak için sudan nefret eden kısımlar birbirine bakacak şekilde birbirleriyle birleşir. Kağıt yapımı için alüminyum bileşikler gereklidir. Alüminyum iyonları reçinedeki karboksilat grupları ile reaksiyona girerek reçinenin lif yüzeyinde çökmesine neden olur (Rao, 2012).

Selüloz liflerine içsel hidrofilik karakterini vermek ve aynı zamanda bu eğilimi özel kullanıma uyacak şekilde farklı boyutlara küçültmek için çoğu kağıda özel katkı maddeleri eklenmektedir. Örneğin, sulu sıvıların penetrasyonunu veya belirli baskı işlemleriyle ilişkili aşırı ıslanmayı azaltmak için bu katkı maddeleri kullanılmaktadır (Neimo, 1999). Kolofan ve alüminyum sülfat, alkenil süksinik anhidritler (ASA) ve alkil keten dimerler (AKD) bu amaçla uygulanan en önemli reaktiflerdir (Strazdins, 1989).

Kolofan, kağıt endüstrisinde sodyum tuzları (nötr kolofan olarak bilinir), serbest reçine asitleri ve modifiye kolofan ürünleri olmak üzere üç şekilde kullanılabilir. Bu bağlamdaki en önemli kolofan türevlerinden biri, kolofan maleopimarik adducts eklentisidir. Modifiye kolofanın %8-15 oranında dahil edilmesi ile verimlilikte belirgin bir gelişme sağlamaktadır (Neimo, 1999). Maleopimarik asit eklentisi bu ajan ailesinin endüstriyel uygulamalarına hakim olmasına rağmen, diğerlerinin yanı sıra fumarik veya itakonik asit eklentileri ile benzer modifikasyonlara ulaşılabilir.

Maleopimarik asit eklentisinin eklenmesi iki ana değişikliğe neden olur:

- Maleopimarik asit eklentisinin trikarboksilik işlevselliği ile kolofan türevinde hidrofiliklik özelliğinin artması
- Eşdeğer artırılmış anyoniklik, boyutlandırma ajanının topaklanma eğilimini azaltır ve yüzey üzerinde daha iyi bir dağılım sağlamasına yardımcı olur. Aynı zamanda alüminyum ile asıl boyutlandırma ajanı alüminyum rosinatı oluşturur.

Levopimarik asit ve izopimarik asit, selüloz hamuru üretimi ve kağıt endüstrisi için çok önemli adjuvanlardır (Kjellin ve Johansson. 2010).

1.14.6. Kolofan Türevlerinin Baskı Mürekkepleri Endüstrisinde Kullanımları

Genel olarak, reçinenin kendi özellikleri, onu herhangi bir baskı mürekkebi formülasyonunun bir bileşeni olarak kullanımını imkansız kılar. Bununla birlikte, türevlerinin birçoğu, her tür baskı mürekkebinin imalatında geniş çapta kullanım alanı bulmaktadır. Bu amaçla kullanılan en yaygın kolofan türevleri, kolofan oligomerleri ve esterleri, metal reçineleri, modifiye fenol formaldehit ve alkid reçineleri, ester sakızları, maleik ve fumarik asit adüktleri ve bunların esterleridir (Pekarovicova vd., 2003). Temel olarak, kolofan bazlı bileşenler, çoğu film oluşturu ve diğer mürekkep katkı maddeleri ile iyi karışabilirlik ve uyumluluk sağladıkları için her tür baskı mürekkebinin imalatında kullanılabilir. Baskı mürekkeplerinde kullanılan çok sayıda kolofan bazlı esterlerden en geneli, kolofan veya oligomerlerinin gliserol ve pentaeritritol ile yüksek sıcaklıkta doğrudan yoğunlaştırma reaksiyonu ile oluşmuşlardır (Comyn, 1995).

1.14.7. Kolofan Türevlerinin Yapıştırıcı Endüstrisinde Kullanımları

Yapıştırıcı, yapışkanın bir yüzeye temas ettirildiğinde ani bağlanma kabiliyetini ifade eder (Fattah, 1996). Terpenler, hidrokarbon reçineleri ile karşılaştırıldığında, kolofan esterlerinin üstün yapışkan özelliklere sahip olduğu bulunmuştur. Bu nedenle, çeşitli polimer substratlara dahil edildiklerinde, yapışmalarını artırır.

Termoplastik yol çizgi boyalarının formülasyonlarında ester kolofan türevlerinin kullanılması, boyanın uygulandığı yüzeye tutunumunu arttırmakta ve ayrıca boya içeriğine katılan diğer katkıların da birbirleri ile fiziksel bir bağlanma meydana getirmesine olanak sağlamaktadır. Yapıştırıcı endüstrisinde kullanılan kolofan türevleri: etilen-vinil asetat kopolimerleri (Barrueso-Martínez, 2003), doğal kauçuk (Fujita vd., 1998) ve termoplastik elastomerler (Yang vd., 2006), kolofan türevlerinin polimer büyümesine kimyasal olarak katıldığı poliüretanlar (Arán-Aís vd., 2005) ve su emülsiyonları (Kim vd., 2007) olarak sayılabilmektedir.

1.14.8. Kolofan Türevlerinin Kaplama Uygulamalarında Kullanımları

Literatürde yapılan çalışmalarda, kolofan veya kolofan adducts'ların alkidlere ve verniklere dahil edilmesi ile malzemenin kurutma özelliklerini ve farklı kimyasallara karşı direnci değiştirdiği sonucuna varılmıştır (Aigbodion vd., 2003). Ayrıca, epoksi reçineleri hazırlamak için maleik anhidrit ve akrilik asitlerle reçine asit dimer aduktleri de kullanılmıştır (Atta vd., 2004). Epoksi öncülleri, Diels Alder adducts'ların di(etanol)amin ile reaksiyona sokulmasının ardından alkalın koşullar altında epiklorohidrin ile işlenmesiyle akrilik asit adducts'ları elde edilmektedir. Kürleme gerçekleşikten sonra, elde edilen malzemeler yüksek stabiliteye sahip kaplamalar oluşturmuştur. Abietik asit gibi reçine asitleri ester kolofanlara dönüştürülebilir ve cila yapımında kullanılabilir. Ayrıca müzik aletlerinin daha az kaygan olması için üzerlerine sürülür ve boya yapımında kullanılır (Osete-Cortina vd., 2004).

Uygulamaların geliştirilmekte olduğu yeni alanlar, iyonik olmayan yüzey aktif maddelerin sentezini (Hu vd., 2006), çürüme engelleyici boyalarda, kaplama endüstrisindeki uygulamaları ve yeni polimerlerin sentezini içerir (Duan vd., 2009).

1.14.9. Kolofan Türevlerinin Korozyon İnhibitörü Olarak Kullanımları

Boru hatları ve üretim ekipmanlarının korozyonu, petrol üretimi ve aramaları sırasında karşılaşılan en önemli sorunlardan biridir. Doğal malzemelerden türetilen veya bunlara dayanan korozyon inhibitörlerinin sentezi son zamanlarda büyük ilgi çekmektedir (Chirkunov vd., 2007). Atta vd. (2007), çelik için korozyon inhibitörleri olarak maleik anhidrit modifiye kolofan türevleri eklentisi ile yeni doymamış polyesterler sentezlemişlerdir.

Ayrıca, Dehidroabietilamin ve karşılık gelen amonyum tuzları, katyonik flotasyondan antioksidanlar, mantar öldürücüler ve korozyon önleyici maddeler vb. gibi çok çeşitli kullanım alanları bulmaktadır (Zinkel, 1989). Literatürde yapılan çalışmalar ile suda çözünür poliamidler ve poli (amid-imidler) ve polihidroksiimidler karbon çeliği için korozyon inhibitörleri olarak önerilmiştir (Mustafa ve Bicu, 2000).

Bunun ile birlikte literatürde altı adet suda çözünür kolofan türevli formülasyonların, deniz suyunda alüminyum ve çeliğin korozyon oranları üzerindeki korozyon önleme etkinliği araştırılmıştır. Korozyon oranları, geliştiricinin önerdiği dozlarda inhibitör içeren

yapay deniz suyuna uzun süre batırıldıktan sonra numunelerin ağırlık kaybıyla ölçülmüştür (Lambrakos vd., 2004).

1.14.10. Kolofan Türevlerinin Emülgatör Olarak Kullanımları

Kolofan ve türevleri, farklı kimyasal yapılara sahip yüzey aktif maddeler olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Literatürde kolofan, rosinil amin tuzu yüzey aktif maddesi hazırlamak için hammadde olarak kullanılmıştır. Hazırlanan sürfaktan, güçlü emülsifikasyon aktivitesine ve yüksek köpük stabilitesine sahip olarak sentezlenmiştir (Jin vd., 2011).

Kolofan akrilik asit adductlardan elde edilen bazı polimerler, yeniden oluşturulmuş petrol emülsiyonlarını stabilize etmek için emülgatör olarak kullanılmıştır (Roy vd., 1990). Warwel vd. (2001), selüloz ve kolofan gibi doğal ürünlere dayalı çeşitli yüzey aktif maddeler sentezleyebildiler ve sentezlenen bileşikler, petrol ham petrolü için emülsifiye ediciler olarak değerlendirilmiştir. Son zamanlarda, bazı kolofan bazlı iyonik olmayan yüzey aktif maddeler sentezlendi ve yüksek iç fazlı emülsiyonlar için emülgatör olarak uygulandılar (Lim vd., 2009).

1.15. Yol İşaretleme Malzemeleri

Trafik işaretleri, yol/kaldırım işaretleri ve yol/trafik işaretleri olarak da adlandırılan yatay ve dikey işaretleri içermektedir. İşaretleme aynı zamanda ulaşım altyapısının yüzeyindeki enine ve boyuna işaretler, çizgiler, kelimeler ve semboller seti olarak da tanımlanabilir. Yol işaretleri, genel trafik sinyalizasyonunun en önemli kısımlarından biridir. Çünkü konumları sürücülerin görüş alanındadır ve sürücülerin sürekli trafik bilgilerini almak için dikkatlerini yol güzergâhından başka bir yere kaydırmaması gerekmektedir (Ozelim ve Turochy, 2014). Ana işlevleri, sürücüleri trafik koşulları hakkında bilgi iletmek ve kendilerinin ve diğer araçların yanal veya çapraz konumlarını belirli bir dil olarak dikkate almalarına yardımcı olmaktır. Ayrıca durma ve park etme yönetmeliğini de belirtmişlerdir. Yol işaretleri olmayan halka açık trafik bölgeleri, özellikle yüksek trafik hacmine sahip yollar için, trafik kaosa hatta kazalara neden olma eğilimindedir.

Bu nedenle, yol işaretleri, trafik sinyalizasyonunun gerekli bir bileşenini ve trafik sistemindeki güvenlik özelliklerinden en önemlisini temsil etmektedir. Yapılan araştırmalar, trafik kazalarını ve ölümleri azaltmada işaretlemelerinin önemini kabul edilmiştir (Craig vd., 2007; Lee vd., 2015). Gece meydana gelen trafik kazaları, toplam trafik kazaları sayısı içindeki en yüksek yüzdeyi işgal etmektedir ve bu, sürücülerin doğru yönlendirilmesi için trafik işaretlerinin karanlıkta geri yansıtması gerektiğinin ana nedenlerinden biridir.

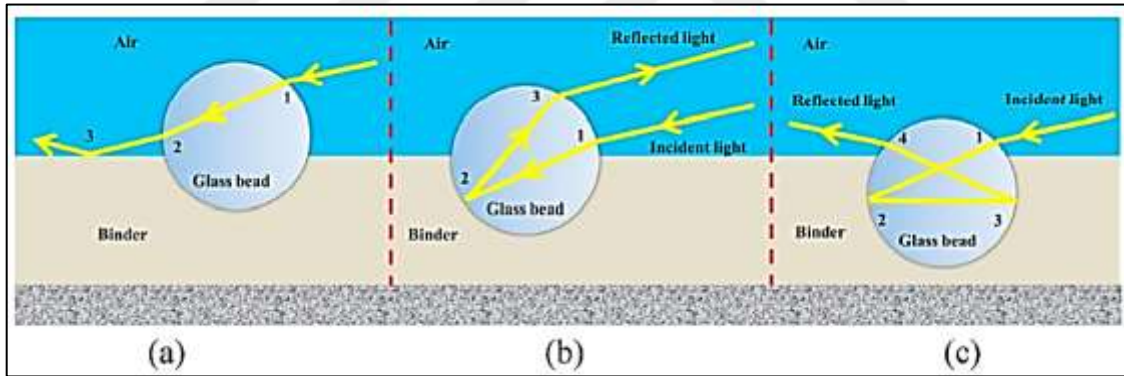
Bu nedenle, retro-reflektif özelliği olan trafik işaretleri, özellikle karanlık, yağmurlu veya karlı hava koşullarında kaza sayısını azaltmak için oldukça avantajlı olacaktır (Migletz vd., 2001; Migletz ve Graham, 2002). Trafik işaretlerini iyileştirmenin, sinyalizasyon ve ilgili bakımların gece kazalarının %50'sini ve karanlık koşullarda ölümlerin yaklaşık %28'ini önleyebileceği raporlanmıştır (Hussein vd., 2020). Bu nedenle, etkili bir trafik işaretleme sistemi trafik güvenliğini artırabilir, sürücü rehberliğini kolaylaştırabilir, sürüş konforunu iyileştirebilir. Dolayısıyla, etkili bir trafik işaretleme sistemi trafik güvenliğini artırabilir, sürücü rehberliğini kolaylaştırabilir, sürüş konforunu ve trafik akışını iyileştirebilir (Fu ve Wilmot, 2013). Ancak yetersiz bakım ve yetersiz trafik işaretleri trafik kazalarına neden olabilmektedir. Trafik işaretleri sistemi üzerinde belirli bir kontrol derecesine sahip olan yol yetkilileri, trafik kazalarının potansiyel bir nedeni olarak kusurlu trafik işaretlerini ortadan kaldırmak için trafik işaretleri sisteminin gerekli standartlarda sürekli olarak sürdürülmesini garanti etme sorumluluğuna sahiptir.

İşaretleme malzemelerinin etkinliği ve dayanıklılığı yol yetkilileri tarafından istenmiştir. Kaplama işaretlemelerinin uyması gereken renk, parlaklık, kayma direnci vb. gibi birçok spesifikasyon parametresi vardır. Termoplastik, soğuk plastik, solvent bazlı, su bazlı işaretlemeler ve önceden şekillendirilmiş bant gibi farklı kaplama işaretleme malzemeleri yol işaretlemede kullanılan malzemelerdir. Ancak, işaretleme malzemeleri konusunda yetersiz standartlar nedeniyle düşük kaliteli işaretleme malzemeleri uygulanabilmektedir. Ek olarak, gerekli görüş mesafesi, trafik hacmi, kabul edilebilir fiyat ve proje süresi gibi çeşitli faktörler yol yetkilileri tarafından kaldırım işaretleme malzemelerinin nihai seçimini etkilemektedir (Songchitruksa vd., 2011).

1.15.1. Yol İşaretleme Malzemelerinin Hammaddeleri

1.15.1.1. Cam Kürecikler (Glass beads)

Geriye yansımali parlaklık katsayısı (RL), yol işaretleme için en sık kullanılan geri yansıtma ölçümüdür. Amerikan Test ve Malzeme Derneği (ASTM) tarafından bir yüzeyin parlaklığının, gelen ışığa göre normal olan yüzeyin normal parlaklığına oranı olarak tanımlanmıştır (ASTM E1710-97). Kaplama işaretleme malzemelerinin yansıtma performansı, yansıtıcı ortamla elde edilmektedir ve işaretleme malzemeleri için en yaygın kullanılan yansıtıcı ortam, Şekil 32'de gösterildiği gibi cam boncuklardır. Cam boncukların verimliliği; boyut ve yoğunluk, küresel varsayılanlar ve boyanın batma derinliği gibi birkaç parametreye bağlıdır. Genel olarak, en iyi geri yansıtmanın, cam boncukların %60'ının işarete gömülmesi ve %40'ının işaretin üzerinde açığa çıkması durumunda sağlanabileceği kabul edilmiştir (Şekil 29) (Migletz vd., 1999).



Şekil 29. Yol işaretlerinde cam boncukların geriye yansımaları: (a) çok sık; (b) uygun; (c) çok derin (Grosge, 2008).

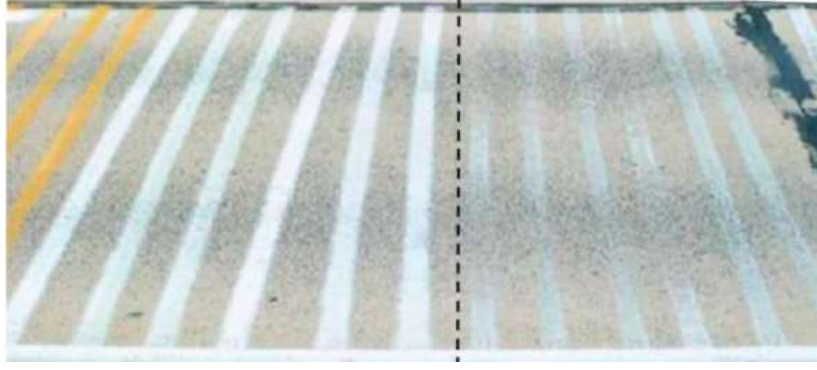
Kaldırım işaretleme malzemelerinin üzerinden geçen araçların tekerlekleri ile işaretleme malzemelerinde birbirine karışan cam boncuklar zamanla açığa çıkar ve RL'ye olumlu katkı sağlar. Ek bir avantaj olarak, cam boncuklar yol işaretleme için kaymaya karşı direnci de sağlamaktadır. Yol işaretleri için cam boncuklar, farklı kullanım koşullarına göre yüzeye serpiştirilmiş cam boncuklar ve önceden karıştırılmış cam boncuklar olarak ayrılabilir. Yüzeye serpiştirilen cam boncuklar, boya püskürtücünün bir boncuk dağıtıcısı yoluyla ıslak işaretlerin yüzeyine yayılan cam boncuklara karşılık gelirken;

önceden karıştırılmış cam boncuklar, işaretleme malzemesi uygulanmadan önce boyaya eşit şekilde karıştırılan cam boncukları ifade etmektedir (Xu vd., 2021).

Cam kürecikler; yol yüzeyine uygulanan boyalar, termoplastikler, soğuk uygulama plastikleri ve sıvı halde uygulanan diğer işaretleme ürünleri üzerine, yol yüzeyine uygulandıktan sonra dökülerek uygulanan malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Cam kürecikler, aracın farlarından gelen ışık demetini sürücüye doğru geri yansıtarak yol işaretlerinin gece görünürlüğünü sağlamak için kullanılan şeffaf, küresel tane şeklinde malzemelerdir. Malzeme, TS EN 1423 / Nisan 2003 Yol İşaretleme Malzemeleri- Dökülerek Uygulanan Malzemeler- Cam Kürecikler, Kayma Önleyici Agregalar ve bunların karışımları”, TCK “Teknik Şartnamesi” ve TS EN 1423/A1 Mart 2006 standartlarında tanımlanan cam kürecik özelliklerine uygun olmalıdır. Cam kürecikleri, şeffaf, temiz, renksiz, düzgün yüzeyli ve küresel biçimde olmalı, çatlak veya kırıklı cam küreciği bulunmamalıdır. Cam kürecik içerisine herhangi bir nedenle başka bir malzeme katılmamalıdır. (KGM, 2013).

1.15.1.2. Bağlayıcı

Etkili bir yol işaretleme sistemi için uygun bir bağlayıcının seçimi çok önemlidir. Reçine olarak da adlandırılan bağlayıcı, kaplama yüzeyine gerekli yapışmayı sağlayan bileşendir. Düzgün bir kaplama veya film oluşturmak için işaretlerin bileşenlerini birbirine bağlamaktadır. Kaplama filmi oluşumu karmaşık bir süreçtir. İşaretlerin çoğu sıvıdan katı kaplamaya dönüştürülmektedir. Termoplastik yol işaretlerinde boya sıvı bir film eritilip sıcak halde yola sürülmekte ve ardından yol yüzeyinde soğumakta ve katılaşmaktadır. Kimyasal bileşim ve yapı, moleküler ağırlık ve dağılım, çözünürlük parametresi, polar ve polar olmayan grubun içeriği ve dağılımı, yüzey aktivitesi, camsı geçiş sıcaklığı (T_g) gibi temel özellikler bağlayıcının performansını doğrudan belirlemektedir. Uygun bir film oluşturuca bağlayıcı seçmek ve özelliklerini tam olarak anlamak, yol işaretleme ürünlerinin kalitesini sağlamanın anahtarıdır. Geçtiğimiz yarım yüzyılda, kimya endüstrisi ve malzeme biliminin hızla gelişmesi ile film oluşturuca reçinelerin ve kaplama endüstrisinin sürekli olarak iyileştirilmesi sağlandı. Yol işaretleme bağlayıcıları için, ana film oluşturuca madde türleri arasında petrol, kolofan, alkid, modifiye alkid, epoksi, akrilik, poliüretan, polyester ve ester reçine vb. sayılabilmektedir (Şekil 30) (Xu vd., 2021).

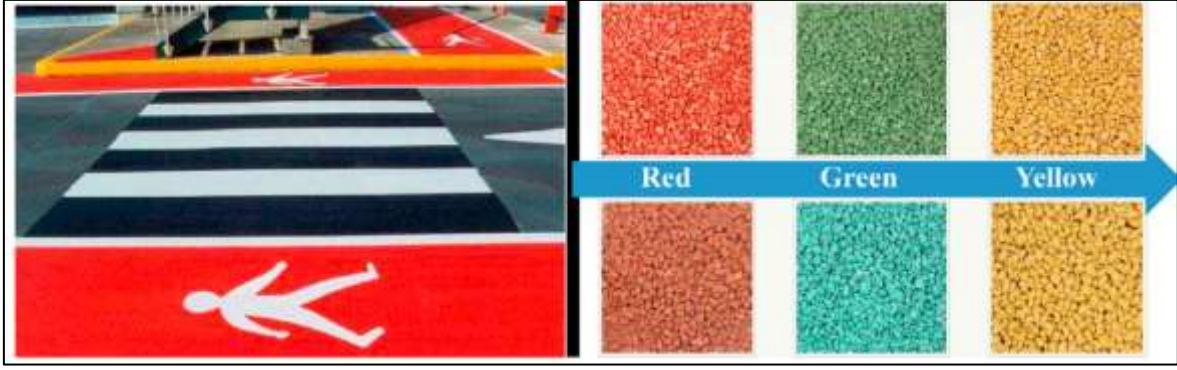


Şekil 30. Yol işaretleme uygulamaları (Xu vd., 2021).

1.15.1.3. Pigment

Pigmentlerin kimyasal bileşimleri açısından inorganik pigmentler ve organik pigmentler olarak iki kategoriye ayrılabilirler. Organik pigmentler, inorganik pigmentlere göre daha iyi renklendirme gücüne, canlılığa ve dekoratif etkilere sahip olma eğiliminde olmalarına rağmen hava koşullarına ve ısıya karşı dirençleri inorganik pigmentler kadar iyi değildir. Kaynağına göre pigmentler, doğal ve sentetik pigmentler olarak ikiye ayrılabilir. Uygulama açısından, boyalar, mürekkepler, plastikler, kauçuklar, seramikler ve emayeler, farmasötikler ve kozmetikler, sanat boyaları vb. olarak sınıflandırılabilir. Yol işaretleme boyaları ağırlıklı olarak beyaz ve sarı pigmentleri içermektedir ve ayrıca kırmızı, turuncu, sarı, yeşil, mavi vb. gibi özel işaretleme pigmentleri de bulunmaktadır (Şekil 31) (Xu vd., 2021).

Titanyum dioksit (TiO_2) beyaz kaplama işaretlerinde yaygın olarak kullanılan bir pigmenttir ve sarı yol işaretleme boyaları için kurşun kromat (PbCrO_4) kullanılmaktadır. TiO_2 ilavesinin iyileştirilmesiyle daha yüksek bir RL seviyesi elde edilebilir (Smadi vd., 2014).



Şekil. 31. Yaygın olarak kullanılan yol işaretleme pigmentleri (Xu vd., 2021).

1.15.1.4. Dolgu Maddesi

Dolgu maddelerinin ortak bileşimleri, kalsiyum karbonat, kalsine kum killeri, silikatlar, mika, baryum sülfat ve diğer inert malzemelerinin karışımı olarak karşımıza çıkmaktadır. Dolgu maddeleri genellikle yol işaretleme malzemelerinde büyük bir ağırlık oranına karşılık gelir. Örneğin termoplastik işaretlerdeki dolgular toplam ağırlığın %40-60'ını, solvent bazlı boya malzemelerindeki dolgular ise toplam ağırlığın %30-40'ını oluşturmaktadır.

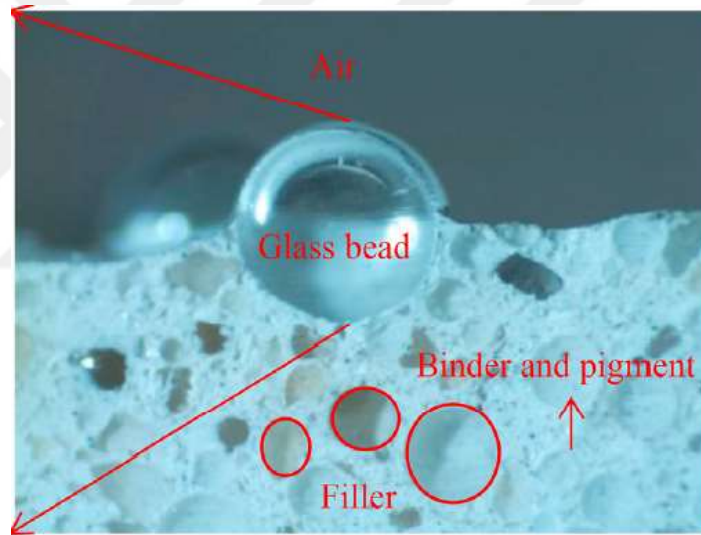
Geleneksel olarak, genişletici pigmentlere dolgu maddeleri de denir. Dolgu maddeleri, yol işaretleme sisteminin sadece pigment hacim konsantrasyonu (PVC) değerini arttırmakla kalmaz, aynı zamanda sarkmayı önleme, nem hassasiyeti, aşınma direnci ve sıcaklık stabilitesi gibi işaretleme performansını da iyileştirir. Dolgu maddesi aynı zamanda, ulaşılan RL 'yi sağlamak ve yol işaretlerinin görünümünü sağlamak için önemli bir bileşendir (Xu vd., 2021).

1.15.1.5. Dispersiyon Ortamı

Dispersiyon ortamı, film oluşturuca bağlayıcıyı seyreltebilen veya çözebilen ve işaretlemelerin performansını iyileştirebilen uçucu karakterde bir sıvıdır. Dispersiyon ortamının işlevi, işaretleme sisteminin stabilitesini ve reolojisini sağlamaktır. Aynı zamanda film oluşturma sürecinde önemli bir rol oynamaktadır (Xu vd., 2021). Termoplastik reçineler herhangi bir uçucu içermez. Bu tür işaretler %100 katıdır. Solvent bazlı yol işaretleme boyalarında (klorlu kauçuk, alkidler, vb.) solventler veya su bazlı işaretlemelerde (polivinil asetat, akrilikler, kopolimer emülsiyon, vb.) su gibi uçucu

bileşenler içerir. Dispersiyon ortamı, bağlayıcının çözünmüş halde homojen olarak dağılmış olduğu çözülme ortamıdır. Yalnız bu durum su bazlı boyalarda farklı olmaktadır. Su bazlı boyalarda dispersiyon ortamı, genellikle film oluşturucu bağlayıcıyı çözmemektedir. Su bazlı boyalarda film oluşturulduktan sonra su; toksik olmayan, zararsız ve çevreyi kirletmeyecek bir şekilde atmosfere dağılmaktadır. Su bazlı boyaların kuruma süresi, solvent bazlı boyalara göre sıcaklık, nem ve havalandırma gibi çevresel koşullardan daha fazla etkilenmektedir.

Özetle, yol işaretleri, geri-yansıtıcı katmandan oluşmaktadır (cam boncuklar ve bağlayıcı reçine). Yalnızca bu iki bileşenin etkili bir işbirliği ile işlevsel bir yol işaretleme işlemi yapılabilir (Pocock ve Rhodes, 1952). Ayrıca, temel hammaddeler arasında pigmentler, dolgu maddesi ve dispersiyon ortamı da bulunmaktadır (Şekil 32).



Şekil 32. Cam kürecik, bağlayıcı, pigment ve dolgu maddesinin boya yüzeyinde görünümü (Babić vd., 2015).

1.15.2. Termoplastik Yol Çizgi Boyaları

Termoplastik yol çizgi boyaları (TYÇB) ilk kez 1958 yılında Amerika Birleşik Devletlerinde uygulandı ve sonuçlarının mükemmel olması giderek daha fazla ülkeyi bu tür işaretlemeyi kullanmaya çekmiştir (Mirabedini vd., 2012). Termoplastik yol çizgi boyaları, en başarılı işaretleme malzemelerinden biridir ve hala birçok ülkede yaygın olarak uygulanmaya devam etmektedir.

Uygulanışı sırasında ekstrüzyon içerisinde boya karışımı 180-200 °C sıcaklıkta ısıtılmakta ve yol yüzeyine sıcak halde uygulanmaktadır. TYÇB, soğuyup katılaştıktan sonra yol yüzeyine yapışmasını tamamlar. Düşük yüzey kayması ve gerekli ilk geri yansıma elde etmek için ek kaymaz malzemeler ve cam boncuklar boya yüzeyine serpiştirilir. Son derece dayanıklı termoplastik işaretlemeler sayesinde, yoğun trafiğin olduğu yaya geçitleri, durma çubukları vb. olan yollarda yaygın olarak uygulanmaktadır. Fonksiyona göre TYÇB' ler normal tip, yansıtıcı tip ve çıkıntılı tip olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Yapım yöntemine göre: sprej tipi, ekstrüde tip, sıva tipi ve önceden şekillendirilmiş tip olmak üzere dörde ayrılmaktadır (Xu vd., 2021).

1.15.2.1. Sprej Tip Termoplastik Yol Çizgi Boyaları

Püskürtme tip termoplastik boyaları, mobil ekipman tarafından hızlı bir uygulama ve kuruma kolaylığı sağlamaktadır. Bu da daha kısa trafik kapatma süreleri ve minimum trafik düzenlemesi veya gecikmelerine karşılık gelmektedir. Püskürtme termoplastiğinin minimum kalınlıkları, Avrupa ülkelerinde 1,5 mm olmaktadır (Xu vd., 2021).

1.15.2.2. Sıva Tipi Termoplastik Yol Çizgi Boyaları

Genel olarak, sıva tipi termoplastik uygulamaları manuel olarak elle itme ekipmanı ile yapılan uygulama ile tatbik edilmektedir. Bu uygulama genelde, oklar, enine kaplama işaretleri, semboller ve kelimeler gibi küçük trafik işaretlerin yazımı için kullanılmaktadır. Sıva yöntemi ile kalınlığın yaklaşık 2 mm'yi geçmemesine dikkat edilmelidir (Xu vd., 2021).

1.15.2.3. Önceden Şekillendirilmiş Termoplastik Yol Çizgi Boyaları

Genellikle 600 mm ve 900 mm olan levhalar halinde üretilen önceden şekillendirilmiş termoplastik boyalar, uygulamadan önce işaretleme için gerekli boyutta kesilmektedir. Parçalara ayrılmış ve şekillendirilmiş termoplastik boya, kaplama yüzeyinde 2 mm kuru film kalınlığında sabitlendikten sonra, ürün, bir üfleme alevi (150-180 °C) ile yeniden ısıtılmaktadır. Üretilen levha ebadı sayesinde, yol işaretleme okları ve

sembollerinde önceden şekillendirilmiş termoplastik kullanmak daha elverişli olmaktadır. (Xu vd., 2021).

1.15.2.4. İz Bırakmayan Termoplastik Yol Çizgi Boyaları

İz bırakmayan termoplastik yol çizgi boyalarının uygulanması sırasında asfalt üzerinden araçlar geçtikçe araç lastiklerinin termoplastik yol çizgi boyalarına teması sonrasında boyaların araç lastiğine yapışması ile TYÇBlerin geri yansıtma özellikleri azalmaktadır. Bu nedenle, yeni kaplanmış kaplama yüzeyine termoplastik işaretler tatbik edildikten sonra asfalt üzerinde boyanın kürlenme süresi boyunca yolun kapatılması gerekir ve bu da kamu trafiğinde önemli gecikmelere neden olmaktadır. Son zamanlarda, “izsiz” termoplastik olarak adlandırılan, geleneksel termoplastik işaretlemenin geliştirilmiş bir alternatifi pratikte uygulanmaya başlamıştır (Liu vd., 2010). İz bırakmayan termoplastik, asfalt izlemeye karşı dirençli olmaktadır. Uygulamada, iz bırakmayan termoplastik işaretlemelerin mevcudiyeti hala belirsizdir ve saha testi prosedürleri açısından hiçbir standart veya yönerge bulunmamaktadır (Xu vd., 2021).

1.15.3. Solvent Bazlı Yol Çizgi Boyaları

Çözücü bazlı boyalarda, dispersiyon ortamı olarak organik çözücüler kullanılmaktadır. Boyalar genellikle ıslak filme önceden karıştırılmış veya enjekte edilmiş veya damlatılmış cam boncuklar için tatmin edici bir afiniteye sahiptir. Uygulamadan sonra çözücünün buharlaşması, polimerin katılaşmasına ve film oluşturması ile sonlanır. Çözücü, yalnızca polimeri sıvı hale getirme işlevini yerine getirir ve tipik bir çözücü bazlı boyada 400-500 g/L'ye (yaklaşık %25) ulaşan uçucu organik bileşikler atmosfere karışmaktadır. Boya malzemelerinin kuruması, hava sıcaklığı, hava hareketi ve yol yüzeyi sıcaklığından güçlü bir şekilde etkilenmektedir. Uygulamadaki sıcaklığa göre normal tip ve ısıtma tipi olmak üzere iki tipe ayrılırlar. Oda sıcaklığında kullanılan solvent bazlı normal boyanın geliştirilmesinde başlıca dört çeşit bağlayıcı kullanılmaktadır: ester yapıştırıcı, epoksi, akrilik ve klorlu kauçuk (Hofland, 2012).

Akrilik reçineler, Çin ve Avrupa'da yaygın olarak uygulanırken, alkid reçineleri en çok Amerika Birleşik Devletleri'nde kullanılmaktadır. Normal solvent bazlı boya

(genellikle organik solvent %30) uygulama sırasında büyük miktarda organik kirleticiyi atmosfere bırakmakta ve bu durum çevrede ve uygulayan personelde belli bir hasara neden olmaktadır. Bununla birlikte, uzun kuruma süresi, zayıf aşınma direnci ve zayıf dayanıklılık gibi dezavantajlara da sahiptir (Babić vd.,2015). Bu nedenle trafik yoğunluğu fazla olan yollar için uygun değildir. Amaç boya içeriğindeki katı içeriği daha kalın bir kaplama filmi oluşturmak için artırmaktır. Solvent bazlı boyaların ısıtılması için gerekli olan inşaat pahalıdır. Bu boyalar daha çok Avrupa ve Amerika'da uygulanmıştır.

Isıtıcı solvent bazlı boya, yüksek viskozite ve kalın kaplama avantajları nedeniyle geniş ilgi görmüştür. Bununla birlikte, boyanın yüksek üretim maliyeti ve işlem sırasında yayılan uçucu organik bileşikler, inşaat maliyetini artırmakla kalmaz, aynı zamanda inşaat personelinin ve çevredeki ortamın sağlığına geri dönüşü olmayan zararlara sebebiyet vermesi nedeni ile kendisinden beklenen gereksinimleri karşılayamaz (Burghardt ve Paškevič, 2018). Çevre koruma bilincinin güçlendirilmesi ve ilgili ulusal politikaların teşvik edilmesi ile boya malzemeleri çevre dostu işaretleme doğruğrultusunda gelişmeye devam edecektir. Solvent bazlı boyaların yerini yavaş yavaş solventsiz ve su bazlı boyalar almıştır (Mouton, 2010).

1.15.4. Su Bazlı Yol Çizgi Boyaları

Su bazlı boyalar ilk olarak 1980'lerde Amerika Birleşik Devletleri'nde geliştirilmiş ve ticarileştirilmiştir, ancak uygulama oldukça sınırlı kalmıştır. Su bazlı boyalar için Clinnin vd. (1994), su bazlı boyaların geliştirilmesi üzere patent çalışması gerçekleştirdikten sonra su bazlı boya pazarı büyük gelişme katetmiştir (Overbeek vd., 2003; Tiarks vd., 2003). Bu teknolojiye sulu ortamda yüksek pH' da askıda kalabilen ve birbirine karışabilen polimerik malzemeler kullanılmıştır. pH'ın düşmesi ile geri dönüşümsüz kimyasal reaksiyon ve kürlenme meydana gelmiştir.

Yıllar ilerledikçe, su bazlı boyalarda çok sayıda modifikasyonlar yapılarak boya dayanıklılığını arttırma, çabuk sertleşme ve kuruma ve istenen diğer özellikleri iyileştirilmiştir. Çevre ve güvenlik gerekliliklerine yanıt olarak, yol işaretleme endüstrisi hızla su bazlı boyalara geçmektedir. Artık su bazlı boyalar, ABD'deki tüm yol işaretleme malzemelerinin neredeyse %90'ını oluşturmaktadır.

Su bazlı boyalar, yansıtıcı tip ve yaygın tip olarak sınıflandırılabilir. Yaygın tip, cam boncuklar içermez ve yansıtıcı tip, ağırlıkça %18-25 cam boncuk içermektedir. Cam

boncuklar, boya uygulandıktan hemen sonra ıslak filmin yüzeyine çekilmelidir (Zhang vd., 2010). Su bazlı boyalar reçine hidrasyon yöntemlerine göre, emülsiyon, misel dispersiyon ve suda çözünür durum olmak üzere üç kategoriye ayrılmaktadır. Pratikte en çok uygulanan emülsiyon tipidir.

Boya malzemelerinden beklenen kullanım ömürleri diğer işaretlemelere göre daha kısa olmasına rağmen, ucuz olmaları nedeniyle kırsal yollarda yaygın olarak uygulanmaktadır. Özellikle su bazlı boyalar, solvent bazlı boyalardan daha az VOC (Volatile Organic Compound-Uçucu Organik Bileşikler) içerdikleri için çevre dostudur (Fatemi vd., 2006).

Ayrıca su bazlı işaretleme boyaları hem asfalt hem de beton kaplama ile uyumlu olmaktadır. Mevcut kaplama işaretlerine, hatta termoplastik işaretlere bile iyi yapışırlar, bu da su bazlı boyaları kaplama işaretlemesinin yenilenmesi için mükemmel bir seçim haline getirmiştir. Uygulamada, su bazlı boyaların kuruma süreleri solvent bazlı boyalardan daha kısadır. Fakat aynı zamanda, ani yağmur durumunda, yüksek nemli koşullarda bile, yıkanma riski vardır. Termal hassasiyet nedeniyle su kaynaklı sistemin dengesi bozulabilir (Mohamed vd., 2019). Ek olarak, su bazlı işaretler, hava ve trafiğe maruz kaldıktan sonra diğer işaretleme malzemelerine göre daha hızlı aşınma ve geri-yansıtıcılıklarını azaltma eğilimindedirler. Bu nedenle, bazı araştırmacılar, ara işaretleme malzemesi olarak su bazlı boyaların seçilmesini veya düşük hacimli yollarda kullanılmasını önermiştir (Ellis vd., 2010).

1.15.5. Soğuk Plastik Yol Çizgi Boyaları

Monomerler (çeşitli akrilatlar) ve oligomerler bağlayıcı olarak kullanılır ve polimerleşmek üzere kaplama yüzeyine uygulanmadan önce bir peroksit başlatıcı ile karıştırılmaktadır. Ayrıca, polimerizasyon, özel ekipman ve özel nakliye gerektirmektedir. Polimerizasyonu başlatmak için az miktarda başlatıcı eklenmelidir. Yanıcı olan ve kontrolsüz polimerizasyona uğrayabilen monomerler ve başlatıcılar ana riskler olarak listelenmektedir.

Soğuk plastik malzemeler sıcaklığa ve neme duyarlı olduğundan, hızlandırıcı veya geciktirici de genellikle eş zamanlı olarak uygulanmalıdır. Bir anlamda çok bileşenli bir sistem olmasına rağmen, soğuk plastik markalamalar daha çok başlı başına bir sınıf olabilmektedir. Soğuk-plastik işaretlemenin stokastik yapısı, özellikle trafiğin yoğun

olduğu yollarda ve yaya geçitlerinde işaretleme için uygun olan elle yayma yoluyla rahatlıkla elde edilebilir (Asdrubali vd., 2013). Uygulama sırasında geri-yansıtma sağlamak için üzerine cam boncuklar serpiştirilir ve tipik kalınlık 2-5 mm'ye ayarlanarak uzun bir hizmet ömrü sağlanır.

1.15.6. Çift Komponentli Yol Çizgi Boyaları

İki bileşenli sistemler ile uygulama alanında kimyasal reaksiyon oluşması ile dayanıklı kaplama işaretlemeleri oluşturulmaktadır. A bileşeni bağlayıcılar, pigmentler ve dolgu maddeleri içerirken, B bileşeni katalizör içermektedir. İki bileşen hacimce uygun bir oranda birleştirildiğinde, kimyasal reaksiyonlarla birlikte çapraz bağlanma ve nihai küreleşme meydana gelmektedir. İki bileşenli sistemlerin tipik film oluşturmaya maddeleri arasında epoksi, poliüretan, üre, metil metakrilat (MMA), üretan ve bunların modifikasyonları yer alır. İki bileşenli kaplama işaretleme malzemelerinin diğer kaplama işaretleme malzemeleri ile arasındaki en temel fark, fiziksel küreleme yerine kimyasal reaksiyon ile kürlenmesidir (Kwon vd., 2012).

MMA bazlı işaretlerin iki bileşiği arasında MMA'nın polar doğası ve plastikleştiricinin polar olmayan davranışı sebebi ile oluşan polar/apolar kutuplaşma sebebi ile faz ayrımı meydana gelme eğilimindedir. Plastikleştiricinin işaretleme yüzeyine doğru göçü, küreleme için kritik bir sürece sebebiyet vermektedir. İşaretlerin yüzeyindeki plastikleştirici bariyer tabakası, işaretleme malzemelerine oksijen difüzyonunu etkili bir şekilde önleyebilir (Lai vd., 2013).

İki bileşenli yol çizgi boyalarının ana dezavantajlarından biri, ultraviyole radyasyona karşı gösterdiği zayıf dirençtir. Yapışkan yapıya sahip plastikleştirici ultraviyole radyasyonuna maruz kaldığında, boya çevredeki ortamından kirleticileri emer, renk bozunmasına neden olur ve sonunda bozulur. Ek olarak, epoksi bazlı sistemlerin tehlikeleri, genel insan toksisitesi ve poliamin bileşeninin aşındırıcı özelliklerinden dolayı alerjik reaksiyon başlatabilir (Xu vd., 2021).

Avrupa Birliği, insan sağlığı ve çevreyi koruma düşüncesi nedeniyle epoksilerin uygulanmasını sınırlamaya çalışmaktadır. Çift komponentli yol çizgi boyalarında şu anda MMA türleri Çin ve Avrupa'da yaygın olarak uygulanırken, epoksi reçineleri çoğunlukla Amerika Birleşik Devletleri'nde kullanılmaktadır (Xu vd., 2021).

1.16. Tez Çalışmasının Odun Dışı Orman Ürünleri Endüstrisine Katkıları

Tez çalışması kapsamında üç farklı doğal reçinenin kolofan kısımları ayrı ayrı modifiye edilmiş ve termoplastik yol çizgi boyası üretiminde değerlendirilmiştir. Tez çalışması kapsamında sentezlenmiş ester kolofanlardan TYÇB üretilmiş ve standart test ve analizleri yapılmıştır. Tez çalışması kapsamında geliştirilmiş olan modifiye kolofanlardan üretilen boyaların neredeyse hepsi standart testlerden geçmiş, yola sürülebilecek özellikte geliştirilmiştir. Bu sonuç, ülkemizde her yıl Milyon Dolarlar yatırılarak ithal edilen modifiye kolofanların ülkemiz içerisinde de üretiminin mümkün olabileceğini kanıtlamıştır. Bu çalışmaların ülkemizde bulunan sanayi kuruluşları tarafından üretime geçilmesi durumunda ülkemizin cari açığının kapatılması noktasında bir fayda sağlanacaktır.

Tez çalışması kapsamında yapılan sentez çalışmaları laboratuvar ortamında geliştirilmiştir. İleriki dönemlerde pilot ortamda denenmesi reaksiyon koşullarının optimize edilmesi açısından faydalı olacaktır. Modifiye kolofanların daha önceki konu başlıklarında da anlatıldığı üzere birçok alanda kullanımları mevcuttur. Geliştirilen modifiye kolofanlar diğer birçok alanda denenerek alternatif ürün üretimi geliştirilebilir. Ülkemizde bulunan kızılçam ve sahil çamı varlığı ile yaklaşık 92400 ton'luk total kolofan üretim kapasitesi teorikte mevcuttur. Yapılan bu çalışmalar, farkındalık oluşturarak mevcut orman varlığımızı sürdürülebilir ormancılık hedefleri doğrultusunda çalıştırmak ve elde ettiğimiz reçineleri katma değerleri ürünlere dönüştürmek için bir fırsat olacaktır.

Tez çalışması kapsamında yapılan çalışmalar farklı modifiye kolofanların sentezlenmesine aracılık edebilecektir. Gliserol ve pentaeritritol'den farklı alkoller ile yapılan ester kolofan çalışmaları ile üretilebilecek olan farklı özellikteki modifiye ürünlerin farklı sektörde kullanımları denenerek özgün çalışmaların gerçekleştirilmesi sağlanabilecektir.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Doğal Reçine Kaynaklarının Temini

Tez çalışmasında kolofan üretiminde iki farklı reçine kaynağı kullanılmıştır. Bu kaynaklardan birincisi doğal çam reçinesidir. Doğal çam reçineleri kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) ve sahil çamı'ndan (*Pinus pinaster* Ait.) üretilmiştir. Ayrıca reçine'nin ham halde ve kolofan elde edildikten sonra çalışmanın ilk aşaması olan kimyasal yapılar arasındaki farkı tespit etmek açısından, kızılçam reçinesinden asit pasta ve oyma delik olmak üzere iki farklı yöntem ile üretilmiş reçineler çalışmada kullanılmış olup, sahil çamından sadece asit pasta yöntemi ile üretilmiş olan reçine kullanılmıştır.

Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.), kuraklığa dayanıklı, hızlı büyüme eğiliminde olan ve özellikle Akdeniz ikliminin hüküm sürdüğü bölgelerde geniş bir yayılım gösteren bir türdür. Ekolojik ve ekonomik olarak ülkenin en önemli orman ağacı türlerinden biridir. Türkiye'nin toplam orman alanının %20,18' ini oluşturmaktadır ve bu değer 3,69 milyon hektarlık bir alana karşılık gelmektedir. Bu alanların 2,15 milyon hektarı üretim açısından verimli olurken, 1,54 milyon hektarlık alan üretim için elverişli değildir. *P. brutia*'nın bulunduğu yükseklik aralığı bulunduğu bölgeye göre değişmekle birlikte Akdeniz bölgesinde, 0–1500 m; Ege Bölgesi 0–1000 m; ve Karadeniz Bölgesi, 0–600 m aralığında değişmektedir (Saatçioğlu, 1976; Atalay vd., 1998; Boydak, 2004).

Sahilçamı (*Pinus pinaster* Ait.), Türkiye'de endüstriyel olarak yapılan ağaçlandırma çalışmalarında sıklıkla kullanılan ağaç türlerinden biridir (Güner vd., 2019). Ağaç türü olarak hızla gelişen bir eğilim göstermekle birlikte tür olarak egzotik ağaç türleri içerisinde yerini almaktadır. Sahilçamı (*Pinus pinaster* Ait.) ile plantasyon anlamında ülkemizde ilk yapılan çalışma, 1880 yılında İstanbul Terkos'da yer alan kumullarının tespiti sırasında başlatılmıştır (Özcan, 2003; Ercanlı vd., 2009). Sahil çamının Türkiye'de toplam 57.837 ha ağaçlandırması bulunmaktadır. Sahil çamı varlığı olarak, 48.104 ha (%83) ile Marmara Bölgesi ilk sırada gelmekte olup sırasıyla, 8.732 ha'sı (%15) Karadeniz Bölgesi ve 1.001 ha'sı ise (%2) Ege ve Akdeniz Bölgelerinde yer almaktadır (OGM, 2019).

Çam reçinesi ile birlikte tez çalışmasında ayrıca ekstraksiyon reçinesi ve tall oil kolofanı da kullanılmıştır. Ekstraksiyon reçinesi, İVA Reçine Biyokütle Sanayi A.Ş.'den

temin edilmiş olup, Tall Oil kolofanı ise Diper Kimya End. Sanayi ve Ticaret A.Ş.'den temin edilmiştir.

2.2. Kullanılan Kimyasallar

2.2.1. GC-FID ve GC-MS Çalışmalarında Kullanılan Kimyasallar

Metil-*tert*-Bütil Eter (MTBE), Heneikosanoik asit, Kolestöril heptadekanoat, 1,3-Dipalmitoil-2-oligliserol (Sigma, St. Louise MO, USA), Betulinol (Åbo Akademi Üniversitesi, Odun ve Kağıt Kimyası Laboratuvarında izole edilmiş), BSFTA (N,O-Bis(trimetilsilil)trifloroasetamid), TMCS (Trimetilklorosilan) ve Piridin.

2.2.2. Esterleşme Reaksiyonlarında Kullanılan Kimyasallar

2.2.2.1. Esterleşme Reaksiyonunda Kullanılan Alkoller

Gliserol (92,09 gr/mol, Sigma-Aldrich) ve Pentaeritritol (136,15 gr/mol, Sigma-Aldrich).

2.2.2.2. Esterleşme Reaksiyonunda Kullanılan Katalizörler ve Antioksidan Katkılar

P-TSA (P-Toluen Sülfonik Asit), H₂SO₄ (Sülfürik asit), Irganox 1425 (1,1-Di-*tert*-butil)-4-hidroksifenil)metil) etilfosfonat), TBM-6 (4,4'-Tiobis (2-*t*-butil-5-metilfenol), Irganox 1010 (Pentaeritritol tetrakis[3-[3,5-di-*tert*-butil-4-hidroksifenil] propionat, Irganox 1726 (2,4-Bis(dodesiltiyometil)-6-metilfenol).

2.2.3. Termoplastik Yol Çizgi Boyası Üretiminde Kullanılan Kimyasallar

Çalışma kapsamında sentezlenen modifiye kolofanlardan Termoplastik Yol Çizgi Boyası üretimleri SİGNATEKMA Boya ve Sinyalizasyon San. ve Tic. A.Ş.'nin desteği ile yapılmıştır. Bu sebeple içeriklerinde kullanılan kimyasallar şirket politikası gereği

paylaşılmamıştır. Genel olarak termoplastik boya üretiminde, TiO_2 (Pigment), Dolgu maddesi (CaCO_3), Plastikleştirici (Vaks), Cam kürecik ve Bağlayıcı (farklı tipte modifiye ester kolofanlar), boya formülasyonu içerisine katılmaktadır.

2.3. Doğal Reçine Kaynaklarından Kolofan Üretiminde Optimizasyon Çalışmaları

Reçine kaynaklarından kolofan üretiminde optimizasyon çalışmaları Åbo Akademi Üniversitesi, Odun ve Kağıt Kimyası Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Abo Akademi Üniversitesinde yapılan çalışmalar 2019 yılı üretimi olan, Kızılçam (asit pasta ve oyma delik yöntemi) ve sahil çamı (asit pasta yöntemi) reçineleri ile 2019 yılı üretimi olan ekstraksiyon reçineleri üzerine yapılmıştır. Doğal çam reçineleri (*P. brutia*, *P. maritima*) ve ekstraksiyon reçinesinden iki farklı destilasyon yöntemi (Vakum ve Hidrodestilasyon) uygulamak suretiyle doğal reçineler terebentin ve kolofan bileşenlerine ayrılmıştır.

Pandemi sebebiyle Abo Akademi Üniversitesinde optimizasyon çalışmaları sonucu üretilen kolofanlar Türkiye'ye getirilememiş, bu sebeple 2015 yılı üretimi kızılçam ve sahil çamı (oyma delik) reçinelerinden basit destilasyon yöntemi ile üretilen kolofanlar ester kolofan üretiminde değerlendirilmiştir.

2.3.1. Doğal Kolofan Üretiminde Vakum Destilasyonu Yöntemi

Kızılçam (*P. brutia*), sahil çamı (*P. maritima*) ve ekstraksiyon reçineleri Heidolph Hei-Vap Presicion ML/G1 Rotary Evaporatör' de herhangi bir çözücü ilave etmeden vakum altında destilasyona tabii tutulmuşlardır.

Vakum destilasyonunda yaklaşık 100 gr doğal reçine örneği, tek boyunlu evapore balonu içerisine yerleştirilmiş ve içerisine su ilave edilmeden içeriğinde bulunan su ve terebentin'in reçine içeriğinden ayrılması hedeflenmiştir. Balonun içerisinde yer aldığı saf su banyosunun içeriğindeki suyun sıcaklığı kademeli olarak arttırılmış, böylece destilasyonun ılımlı geçmesi sağlanmıştır. Çalışmalar destilasyon verimini belirlemek açısından üç tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

2.3.2. Doğal Kolofan Üretiminde Hidrodestilasyon Yöntemi (Clevenger Yöntemi)

Abo Akademi Üniversitesinde, 2019 yılı üretimi yapılan Kızılçam (*P. brutia*), sahil çamı (*P. maritima*) ve ekstraksiyon reçinelerinden, Hidrodestilasyon (Clevenger) metodu ile kolofan elde edilme çalışmaları yapılmıştır. Destilasyona tabii tutulan örnek ağırlıkları destilasyonun ılımlı geçmesi açısından 100 gr örnek olarak belirlenmiştir. Örnekler, 1lt'lik cam balonların içersine yerleştirilerek içersine 500 ml saf su ilave edildi. Kaynamanın homojen gerçekleşmesi için manyetik balık kullanılmıştır. Analiz her reçine türü için üç tekrarlı olacak şekilde çalışıldı.

Reaksiyon balonu mantolu ısıtıcıya yerleştirildi. Mantolu ısıtıcı üzerinde, 1 lt'lik balon ve balon üzerinde buharlaşan su ve terebntin karışımının yoğunlaşarak sistemden ayrı bir yerde toplanacağı, parmak soğutucu ile tertibatlandırılmış clevenger düzeneği tertibatlandırılmıştır. Clevenger düzeneğinde bulunan parmak soğutucu, içerisinde etilen glikol ($C_2H_6O_2$) bulunan soğutucuya bağlanmıştır (Şekil 33).

Destilasyonda ilk önce soğutucular açıldı ve sıcaklığın $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ye gelmesi için beklenildi. Sıcaklık $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye geldikten sonra her bir mantolu ısıtıcının sıcaklığı, artifak oluşmaması ve termal degradasyona sebebiyet vermemek amacıyla düşük sıcaklıklara ayarlanarak açıldı. Zamanla sıcaklıklar yavaş yavaş arttırıldı ve sistem oturduktan sonra sıcak değiştirilmedi. Yaklaşık 1 saatte kaynama başladı ve terebentin gelmeye başladığından itibaren 3 saat kaynama işlemine devam edildi. Destilasyon sonunda soğutucu ve mantolu ısıtıcılar kapatıldı. Reçine'nin içeriğinde bulunan terebentin miktarının yüksek olması sebebi ile clevenger aparatının dereceli kapiler borusunda biriken terebentin, belli aralıklarla alınarak steril cam kaplarda muhafaza edildi.



Şekil 33. Hidrodestilasyon düzeneği (Yılmaz, 2015)

2.3.3. Doğal Kolofan Üretiminde Basit Destilasyon Yöntemi

Doğal kolofan üretiminde basit destilasyon çalışmaları, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Odun Dışı Orman Ürünleri Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Basit destilasyon çalışmaları, 2015 yılı üretimi yapılan kızılçam ve sahil çamı reçinelerine (oyma delik) uygulanmıştır. Basit destilasyon çalışmaları dört boyunlu 1 lt lik balon içerisinde, soğutucu ile tertibatlandırılmış bir sistemde gerçekleştirilmiştir. Destilasyon, sıcaklık kontrollü olarak gerçekleştirilmiştir.

Her bir deney için, 250 şer gram reçine örneği kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan reçineler oyma delik yöntemi ile üretilmiş olmaları dolayısı ile içerisinde safsızlık miktarı yok denecek kadar az bulunmaktadır. Destilasyonda sıcaklık kontrollü balon ısıtıcının sıcaklığı kademeli olarak arttırılmıştır. İlk olarak sıcaklık 100 °C'ye sabitlenmiş, bu sıcaklıkta reçine içerisinde yer alan su ve beraberinde terebentinin uzaklaştırılması sağlanmıştır.

Destilasyonda su ve terebentin gelişi durduğu anda reçine içerisinde yer alan suyun tükenmiş olduğu anlaşılmış olup, sıcaklık kademeli olarak 150 °C'ye çıkartılmıştır. Destilasyon devam ederken, 140 °C ve üzerinde terebentin gelişinin durduğu tespit edilmiş ve bu sıcaklıkta destilasyon işlemi sonlandırılmıştır. Reaksiyon ilk terebentin akışının başlamasından itibaren 3 saat sürmüştür. Üretimi yapılan kolofanlar alüminyum kaplarda ileri analizler yapılmak üzere buzdolabında +8 °C'de muhafaza edilmiştir. Şekil 34 (A)'da basit destilasyon yöntemi ile üretilen kolofanlar görülmektedir.



(A)



(B)

Şekil 34. A: Basit destilasyon ile üretilen kolofan, B: Basit destilasyon düzeneği

Tez çalışması kapsamında yapılan farklı destilasyon çalışmaları ile destilasyon çalışmaları öncesinde ve sonrasında gerçekleştirilen GC-FID/MS çalışmalarında kullanılan reçineler modifiye kolofan üretiminde kullanılmamıştır. Bu çalışmalar Finlandiya’da doğal reçinelerde destilasyon optimizasyonu ile karakterizasyon çalışmalarını gerçekleştirmek amacıyla yapılmıştır. Modifiye kolofan üretimi öncesi ve sonrası yapılan bütün çalışmalar, üniversitemiz laboratuvarlarında basit destilasyon yöntemi ile üretilmiş olan kolofan örnekleri ile gerçekleştirilmiştir.

2.4. Doğal Kolofanlara Uygulanan Analizler ve Standart Testler

Tez çalışması kapsamında üretilen doğal kolofanlara bir takım test ve analizler yapılmıştır. Tez çalışmasında asıl hedef, ülkemizde her yıl yüksek miktarlarda ithale konu olan modifiye çam reçinesi kolofanı ürünlerinin ülkemizde geliştirebilmek olması dolayısıyla, Tablo 16 ‘da görülen analizlerin birçoğu sadece çam reçinesinden elde edilen kolofanlara uygulanmıştır.

Ayrıca TGA, DSC, SEM, MALDİ-TOF-MS, GPC-HPLC ve Islanabilirlik (Wettability) analizleri sadece termoplastik yol çizgi boyası üretiminde değerlendirilen modifiye kolofan ürünlerinin üretildiği kolofanlara uygulanmıştır. Çalışma kapsamında yapılan standart test ve analizler Tablo 15 ve 16’da yer almaktadır.

Tablo 15. Doğal kolofanlara uygulanan standart testler

Standart Test	Test Metodu	KOLOFAN		
		Çam Reçinesi	Ekstraksiyon Reçinesi	Tall Oil
Asit Sayısı Değeri, (mg KOH/gr)	ASTM D 465 – 05	✓	✓	✓
Yumuşama Noktası, (°C)	ASTM E 28 – 99	✓	✓	✓

Tablo 16. Doğal kolofanlara uygulanan analizler

Analiz		Çam Reçinesi Kolofanı	Ekstraksiyon Reçinesi Kolofanı	Tall Oil Kolofanı
Kimyasal Karakterizasyon (Yağ ve Reçine Asitleri)	GC-FID/MS	✓	✓	✓
Kimyasal Yapı	FT-IR	✓	✓	✓
Bozunma Sıcaklığı	TGA	✓	✓	✓
Camsı Geçiş Sıcaklığı	DSC	✓	✓	✓
İç Yapı Analizi	SEM	✓		
Kristalin Yapı Tespiti	XR-D	✓		
Kütle Analizi	LC-MS/MS	✓		
Partikül Boyut Analizi	Mastersizer	✓		
İleri Kütle Analizi 1	MALDI-TOF-MS	✓	✓	✓
İleri Kütle Analizi 2	GPC-HPLC	✓	✓	✓
Malzeme Karakteristiği	Islanabilirlik-Temas Açısı (Wettability)	✓	✓	Sadece modifiye olan ürünlere uygulandı
Oksidasyona Karşı Dayanımı	L*,a*,b* Renk Analizi	✓	✓	✓

2.4.1. Doğal Kolofanlara Uygulanan Analizler

2.4.1.1. Doğal Reçinelerin ve Kolofanların Reçine Asitleri ve Yağ Asitleri İçeriklerinin GC-FID/MS Yöntemi ile Karakterizasyonu

Doğal reçinelerin ve doğal reçinelerden elde edilen kolofanların reçine asitleri ve yağ asitleri profilleri Åbo Akademi Üniversitesi, Odun ve Kağıt Kimyası Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

GC-FID Analizi: Karakterizasyon çalışmaları iki farklı kolonda (uzun kolon ve kısa kolon) yürütülmüştür. Böylece farklı molekül ağırlıklarına sahip olan yağ ve reçine asitlerinin yanı sıra diğer nispeten düşük molar kütleli bileşiklerin de kolay bir şekilde birbirinden ayrılmalrı amaçlanmıştır.

Örnek hazırlama (Sililleme): Doğal reçine örnekleri ve onlardan elde edilen kolofanlar 0,5 ml miktarda ayrı ayrı hava geçirmez şekilde kapanılan teflon kaplı vidalı kapak ile donatılmış 10 ml'lik bir test tüpüne aktarıldı; Metil-tert-bütıl eter (MTBE) çözeltisi içinde 4 mL dahili standart, her biri tam olarak 0,02 mg/mL: heneikosanoik asit, kolestoril heptadekanoat, 1,3-dipalmitoil-2-oligliserol ve betulinol eklenmiştir; tüp içeriği, 40 °C' de bir su banyosu üzerinde azot atmosferinde buharlaştırıldı ve 30 dakika boyunca

40 °C'de bir vakumlu desikatörde ilave kurutmadan sonra, ekstraktifler, gece boyunca karanlıkta ve oda sıcaklığında 200 µL BSFTA: TMCS: Piridin (4:1:1 v/v/v) ile silillenmesi sağlanmıştır.

Cihaz Şartları (Uzun Kolon): GC analizi, kapiler kolonlarla donatılmış Perkin Elmer Auto System XL marka/model GC ile gerçekleştirilmiştir: Cihaz özellikleri Kanal A - HP-1 (25 m x 0.2 mm, film kalınlığı 0.11 µm); Kanal B - HP-5 (25 m x 0,2 mm, film kalınlığı 0,11 µm) dir.

Kolon Fırını için Protokol: Başlangıç sıcaklığı 120 °C ve bu sıcaklıkta bulunma süresi 1 dakika, sıcaklık artış hızı 6 °C/dakika, bitiş sıcaklığı 320 °C ve bu sıcaklıkta bulunma süresi 15 dakika olarak belirlenmiştir.

Enjektör için Protokol: Başlangıç sıcaklığı 160 °C, sıcaklık artış hızı 8 °C/dakika son sıcaklık 260 °C ve bu sıcaklıkta bulunma süresi 15 dakika olarak belirlenmiştir. Taşıyıcı gaz olarak 0.8 ml/dk (split dahil 20 mL/dk) akış hızına sahip hidrojen kullanılmıştır. GC cihazı, 310 °C'de ısıtılan bir Alev İyonizasyon Dedektörü (FID) ile tertibatlandırılmıştır. Numune hacmi 3 µL (split1:24) olarak belirlenmiştir.

Cihaz Şartları (Kısa Kolon): GC analizi, kapiler kolon HP-1 (7 m x 0.53 mm, film kalınlığı 0.15 µm) ile donatılmış Perkin Elmer Clarus 500 marka/model cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

Kolon Fırını için Protokol: Başlangıç sıcaklığı 100 °C ve bu sıcaklıkta kalma süresi, 0,5 dakika, sıcaklık artış hızı 12°C /dakika, bitiş sıcaklığı 340 °C ve bu sıcaklıkta kalma süresi 5 dakika olarak belirlenmiştir.

Enjektör için Protokol: Başlangıç sıcaklığı 80 °C ve bu sıcaklıkta bulunma süresi 0,1 dakika, sıcaklık artış hızı 50 °C/dk ile 110 °C'ye ardından 15 °C/dk artış ile, bitiş sıcaklığı 330 °C ve bu sıcaklıkta bulunma süresi 7 dakika olarak ayarlanmıştır. Taşıyıcı gaz olan hidrojen gazı akış hızı 7 ml/dk olarak kullanılmıştır. GC cihazı, 350 °C'de ısıtılan bir Alev İyonizasyon Dedektörü (FID) ile donatılmıştır. Numune hacmi 3 µl olarak direk kolona enjeksiyon yapılarak uygulanmıştır.

2.4.1.2. Doğal Kolofanların FTIR Analizi

Çalışma kapsamında üretilmiş olan kolofanların her birinin modifikasyon işlemlerine tabii tutulmadan önce FT-IR spektrumu alınmıştır. FT-IR analizi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Kimya bölümünde bulunan Perkin-Elmer (Model, Frontier) marka/model

cihaz ile gerçekleştirilmiştir. IR spektrumları, ATR (azaltılmış toplam yansıma) tekniği uygulanarak gerçekleştirilmiştir. FTIR spektrumları, 4000-400 cm^{-1} dalga boyu aralığında, 4 cm^{-1} çözünürlükte tarama yapılarak gerçekleştirilmiştir.

2.4.1.3. Doğal Kolofanlara Uygulanan Termal Testler

Termal yöntemler ile sıcaklığın kontrollü değişimi sırasında maddenin veya reaksiyon ürününün fiziksel özelliklerinin sıcaklığa bağlı değişimi ölçümlenmektedir. Tez çalışmasında termal testler arasında sıklıkla kullanılan yöntemlerden, TGA ve DSC analizleri kullanılmıştır. Bu analizler “Karadeniz Teknik Üniversitesi, Malzeme Mühendisliği Bölümü” ile Gebze Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

2.4.1.3.1. Termal Kütle Analizi (TGA)

TGA analizi, Perkin Elmer (Model TGA 4000) marka cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizde kolofan numunesinden 4-10 mg alınıp cihazın krozesine yerleştirilmiştir. Analiz azot gazı geçirilerek, 30 $^{\circ}\text{C}$ ile başlanmış 800 $^{\circ}\text{C}$ ’ye dakikada 10 $^{\circ}\text{C}$ artışla gelinmiştir. Sıcaklık 800 $^{\circ}\text{C}$ ’ye geldiğinde kütle kaybı sonlanana dek, örnekler bu sıcaklıkta tutulmuşlardır (Zhou vd., 2020).

2.4.1.3.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

DSC analizi, Gebze Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Kolofanların ve sonrasında sentezlenen ester kolofanların termal özellikleri, Ar gazı akışı altında 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında METTLER TOLEDO STARe yazılımı ile donatılmış diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC822e) ile belirlenmiştir. Kolofan örnekleri 4-10 mg olacak şekilde tartılarak seramik pan ile kaplandıktan sonra cihaz içerisine yerleştirilmiştir. Çalışmada gaz (Argon) akış hızı 200 ml/dk olarak belirlenmiştir. Çalışma -40 $^{\circ}\text{C}$ ile başlanmış 170 $^{\circ}\text{C}$ ’ye dakikada 10 $^{\circ}\text{C}$ artışla gelinmiştir. Ardından 170 $^{\circ}\text{C}$ ’den -40 $^{\circ}\text{C}$ ’ye soğutma işlemi gerçekleştirilmiş ve ikinci ısıtma -40 $^{\circ}\text{C}$ ’den 250 $^{\circ}\text{C}$ aralığında dakikada 10 $^{\circ}\text{C}$ artışla gelinmiştir (Pavon vd., 2021).

2.4.1.4. am Reçinesi Kolofanı SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi

am reçinesi kolofan örneklerinin içyapısını görüntüleme alışmaları, “Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı’nda (MERLAB)” JEOL (Model JSM-6510) marka SEM cihazı ile alınmıştır. Örnekler SEM analizi öncesinde altın kaplanmıştır. Yüzey görüntüleri, 50µm X500, 100µm X200, 100µm X100, 500µm X50 olarak belirlenmiştir.

2.4.1.5. am Reçinesi Kolofanı XRD (X-Işını Difraktometresi) Analizi

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), yapı içerisinde bulunan her bir kristal fazın kendi yapısına özgü atomik dizilişlerine bağlı olarak X-işınlarını bir düzen içerisinde kırması esasına dayanmaktadır. Her bir kristal faz için oluşmuş olan kırınım profilleri parmak izi görevi görür ve sadece o kristale özgüdür. Kolofan rneklerinin XRD Kırınım Analizi “Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı”nda RIGAKU (Model SMARTLAB) marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir (Wadhwa vd., 2020).

2.4.1.6. am Reçinesi Kolofanının LC-MS/MS (Sıvı Kromatografi-Ktle Spektrometresi) ile Ktle Analizi

Analiz, “Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı”nda (MERLAB)” Thermo (Model TSQ Quantum Access) marka LC-MS/MS cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

2.4.1.7. am Reçinesi Kolofanının Partikül Boyut Analizi (Mastersizer)

Partikül boyut analizi, numune içeriğinde yer alan parçacık boyut dağılımını ortaya çıkarma prensibine dayanmaktadır. Partikül boyut analizi, “Ankara Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi” laboratuvarlarında yer alan Malvern (Model Mastersizer 3000) marka cihaz ile ölçümlenmiştir.

2.4.1.8. Doğal Kolofanların MALDI-TOF-MS ile (Matriks ile Desteklenmiş Lazer Desorpsiyon/İyonizasyon Uçuş Zamanı Kütle Spektrometresi) Kütle Analizi

Kolofan örneklerinin ileri kütle analizleri “Gebze Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında” bulunan Bruker (Model Mikroflex LT) marka cihaz ile yapılmıştır. Kolofan örnekleri için tipik olarak, doymuş bir matriks çözeltisi hazırlanmıştır. Matris çözelti hazırlanırken, örnek çözücü TA (%33 Asetonitril, %0,1 TFA) içerisinde çözündürülmüş ve bu matris çözeltisi ile örnek eşit hacimlerde karıştırılmıştır. Karışım hedef (0.5 ila 1 µl) üzerine pipetlenmiş ve ortam sıcaklığında kurutularak analize hazır hale getirilmiştir.

2.4.1.9. Doğal Kolofanların GPC-HPLC ile (Büyükölçek Ayırma Kromatografisi-Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi) Karakterizasyonu

GPC-HPLC yöntemi polimerik yapıların içeriğinde bulunan grupların molekül ağırlıklarına göre ayrılması için uygulanan bir analizdir. Kolofan örneklerine yapılan GPC-HPLC analizi, Åbo Akademi Üniversitesi, Odun ve Kağıt Kimyası Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Analizde kullanılan cihaz ve özellikleri Tablo 17’de yer almaktadır.

Tablo 17. GPC-HPLC cihaz özellikleri

Cihaz Özellikleri	Marka/Model
Degazer	Shimadzu DGU-405
HPLC Gradient Pompası	Shimadzu LG-40D (Solvent dağılım modeli)
Otomatik Örnekleyici	Shimadzu SIL-20A HT
Kolon Fırını	Shimadzu CTO-10ACvp
LT-ELSD Dedektör	SEDERE SEDEX-100 LT-ELSD(Düşük Sıcaklık Evaporatif Işık Saçılma Dedektörü)
Sisitem Kontrol Edici	Shimadzu CBM-40

Analizin amacı, kolofanın ileri modifikasyon işlemleri yapılmadan önce kimyasal içeriğinin aydınlatılması ve modifikasyon sonrasında yapıda oluşan değişikliğin açığa çıkarılmasıdır. Analiz parametreleri Tablo 18’de yer almaktadır. Analiz splitless olarak uygulanmış olup, analiz süresi 28 dakikadır. Analiz edilecek örnekler, 4 mg numunenin, 4 ml çözücü (Tetrahidrofuran) içerisinde çözündürülmesi ile hazırlanmıştır.

Tablo 18. GPC-HPLC analiz parametreleri

Kolon	2 x Jordi Gel DVB 500A (300 mm x 7.8 mm), Koruyucu kolon, 50 x 7.8 mm
Çözücü	THF (1% asetik asit içerisinde çözündürülmüş)
Akış hızı	0.8 ml/min
Sıcaklık	40°C (Kolon fırını)
Enjeksiyon hacmi	30 µl
Dedektör	ELSD, HPLC nebulizer, 40 °C, Hava basıncı: 3.5 bar

2.4.1.10. Doğal Kolofanlarda Islanabilirlik-Temas Açısı Analizi (Wettability)

Temas açısı analizi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Odun Mekaniği ve Teknolojisi Anabilim Dalı'nda bulunan KRÜSS (Model DSA 100) marka cihaz ile yapılmıştır (Şekil 35). Test esterleşme reaksiyonuna tabii tutulacak olan olan kolofan numunelerine uygulanmıştır. Ölçümler 3 tekrarlı olarak alınmıştır. Tall oil kolofanın toz granüller halde olması sebebi ile analizi yapılamamıştır.

Temas açısı analizi, katı bir yüzey ile bu yüzeye temas eden bir sıvının katı yüzey üzerinde oluşturduğu açının derecesini belirleme prensibine dayanmaktadır. Burada temas edilen katı ve katıya temas eden sıvıya göre temas açısı değişmektedir. Temas açısı ıslanabilirlik derecesini ifade etmektedir.



Şekil 35. Islanabilirlik-Temas açısı cihazı

2.4.1.11. Doğal Kolofanlarda Renk Analizi

Kolofan numunelerinde renk tayini, “Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü” Laboratuvarlarında bulunan Konika Minolta (Model CN 2600 D)

marka spektrofotometre cihazı ile ISO 7724 standardına uygun olarak yapılmıştır. Her bir örneğin 3 farklı noktasından ölçümü alınarak değerlerin ortalamaları hesaplanmıştır.

Renk parametreleri CIELAB (Commission International de l'Eclairage) tarafından belirlenmiş olan üç parametreden (L^* , a^* , b^*) meydana gelmektedir. Burada L^* : ışık stabilitesi, a^* ve b^* kromotografik koordinatlarını ($+a^*$ kırmızı, $-a^*$ yeşil, $+b^*$ sarı, $-b^*$ mavi renk) ifade etmektedir. Ortalama L^* , a^* ve b^* değerleri, basit destilasyon yöntemi ile destile edilen doğal reçinelerden üretilen başlangıç kolofanları (çam reçinesi ve ekstraksiyon reçinesi) ve tall oil kolofanında hesaplanmıştır.

2.4.2. Doğal Kolofanlara Uygulanan Standart Testler

Çalışmada, doğal kolofan örnekleri farklı poliol alkoller ile (gliserol ve pentaeritritol) modifiye edilmeden önce farklı standart testlere tabii tutulmuşlardır. Bu standart testler ASTM D 465-05 (Asit Sayısı Değeri, mg KOH/g) ve ASTM E 28 – 99 (Yumuşama Noktası, °C) standart deneyleridir.

2.4.2.1. Doğal Kolofanlarda Asit Sayısı Değeri (ASTM D 465-05)

Çalışma kapsamında üretilen kolofanların, ASTM D 465-05 “Tall Oil Dahil Diğer Reçine Ürünlerinde Asit Sayısının Belirlenmesi Standart Test Metodu” (Standard Test Methods for Acid Number of Naval Stores Products Including Tall Oil and Other Related Products) ile asit sayısı değerleri belirlenmiştir. Kolofan örneklerinden bir beher içerisine $4 \pm 0,05$ gr örnek alınmış ve üzerine ilgili standarda göre, 25 mL Toluen ve ardından 75 mL İzopropil alkol ilave edilmiştir. Bu işlemin ardından, sonik banyo desteği ile homojen bir şekilde numunenin çözünmesi sağlanmıştır. Homojen halde olan örneğin üzerine birkaç damla fenolftalein indikatör solüsyonu (1 gr fenolftalein'in 100 ml CH_3OH 'da çözündürülmesi ile elde edilmiş) eklenmiştir. Ardından önceden hazırlanmış 0,5 N alkali standart çözelti (CH_3OH de çözündürülmüş KOH) ile internal indikatör metodu ile titre edilmiştir. Test düzeneği Şekil 36'da yer almaktadır.



Şekil 36. Asit sayısı değeri belirleme düzeneği

Analit, dereceli bürette bulunan titrasyon çözeltisi ile titre edilirken soluk pembeye doğru sabit bir renk değişimi gözlemlendiğinde titrasyona son verilmiştir. Kolofan örneklerinde asit değeri aşağıda yer alan Eşitlik 1 yardımıyla belirlenmiştir.

$$\text{Asit sayısı: } (A \times N \times 56.1)/B \quad (1)$$

A= Titrasyon sırasında tüketilmiş olan titrasyon çözeltisi miktarı (mL)

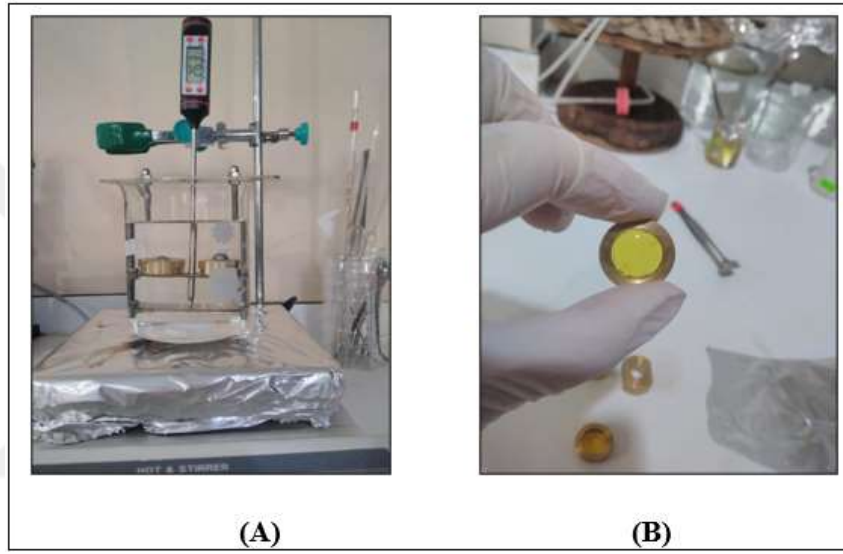
N= Titrasyon çözeltisinin normalitesi (N: g/L)

B= Analit ağırlığı (g)

2.4.2.2. Doğal Kolofanlarda Yumuşama Noktası Tayini (ASTM E 28 – 99)

Kolofanda yumuşama noktası tayini, ASTM E 28 – 99 “ Reçine Ürünlerinde Halka ve Top Metodu ile Yumuşama Noktasının Belirlenmesi Standart Test Metodu” (Standard Test Methods for Softening Point of Resins Derived from Naval Stores by Ring-and-Ball Apparatus) ile belirlendi. Yumuşama noktası tayini için bir miktar kolofan küçük bir beher içerisine alındı ve düz ısıtıcı üzerinde tamamen sıvılaşması sağlandı. Sıvılaşan kolofan numunesi halka şeklinde ve pirinçten yapılmış malzeme içerisine dikkatli bir şekilde aktarıldı ve soğuyarak katılaşana kadar beklenildi. Yumuşama noktası standart testi için numune hazırlamasına ilişkin fotoğraf Şekil 37’de yer almaktadır. Soğuyarak katılaşan numuneler yumuşama noktası düzeneği içerisine üzerlerine toplar konularak yerleştirildi. Ardından düzenek 1000 mL’lik içerisi saf su ile dolu cam beher içerisine aktarıldı.

Cam beher karıştırıcılı düz ısıtıcı üzerine konuldu ve beher içerisinde oluşan sıcaklığı takip etmek için kontakt termometre ile tertibatlandırıldı. Halkalar içerisinde bulunan katılaşmış kolofan numuneleri suyun sıcaklığının yükselmesi ile yumuşamış ve kolofanın yumuşaması ile üzerlerinde yer alan toplar yumuşama noktası düzeneğinin alt kısmında bulunan plakaya düşmüştür. Numunenin plakaya düştüğü an sıcaklık termometre üzerinden kaydedilmiştir. Deneyler iki tekrarlı olarak yapılmış ve ortalama yumuşama noktası (°C) değerleri hesaplanmıştır. Yumuşama noktası tayin düzeneği Şekil 37 (A)'da yer almaktadır.



Şekil 37. A: Yumuşama noktası tayin düzeneği, B: Yumuşama noktası tayininde örnek hazırlama

2.5. Doğal Kolofanların Esterleştirilme (Modifikasyon) Çalışmaları

Kolofanın esterleştirilme çalışmaları, ester kolofanların termoplastik yol çizgi boyası (TYÇB) üretiminde bağlayıcı olarak kullanılmak üzere geliştirilmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Esterleşme reaksiyonu sonucu yapılan test ve analizler neticesinde termoplastik yol çizgi boyalarında bağlayıcı olarak kullanıma uygun olan modifiye kolofanlardan TYÇB üretilmiş ve gerekli standart test ve analizleri yapılmıştır.

Kolofanın esterleştirilmesi, yapılarındaki reçine asitlerinde bulunan $-\text{COOH}$ gruplarının, poliol'ün yapısında bulunan $-\text{OH}$ grupları ile tepkimeye girmesiyle meydana gelmektedir. Reaksiyon sonucunda su (H_2O) açığa çıkmaktadır. Tez çalışmasında doğal kolofanlar, gliserol ve pentaeritritol alkol ile birlikte farklı şartlar (inert ortamı/inert

ortamsız) altında farklı katalizör ve antioksidan katkıları kullanılarak modifiye edilmeye çalışılmıştır.

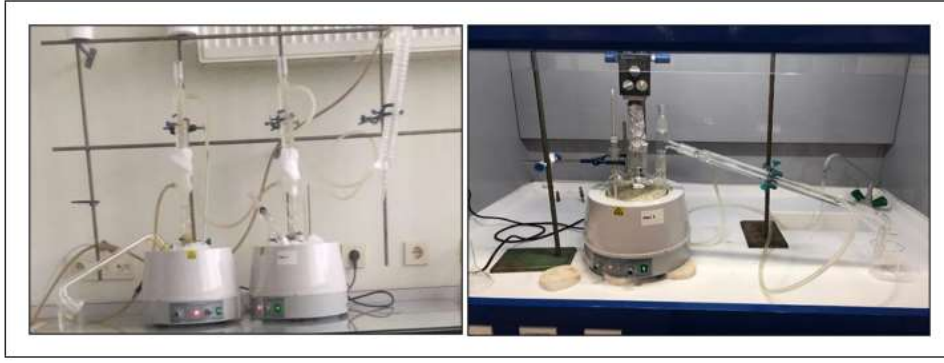
2.5.1. Doğal Kolofanlarda Esterleşme Reaksiyonu Ön Çalışmaları ve Deney Modelleri

Kolofanın esterleştirilmesi çalışmalarında birçok ön deneme gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen ön denemelerde birçok kimyasal katkı kullanılmıştır. Yapılan ön deneme ve diğer ileri çalışmalar, Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü, Prof. Dr. Olcay BEKİRCAN Araştırma Laboratuvarı ve Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Odun Dışı Orman Ürünleri Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Yapılan ön denemeler azotsuz ortamda katalizör katkılı/katkısız, antioksidan katkılı/katkısız olmak üzere birçok modelde gerçekleştirilmiştir. Termoplastik yol çizgi boyası üretiminde bağlayıcı olarak pentaeritritol ester kolofanların tercih edilmesi sebebiyle ön denemelerde pentaeritritol alkol kullanılmıştır. Ön denemelerde kullanılan kimyasal katkı maddeleri Tablo 19’da verilmiştir.

Tablo 19. Ester kolofan üretiminde ön denemelerde kullanılan kimyasal katkıları

Kullanılan Katkılar		
Antioksidan	Katalizör	Antioksidan+Katalizör
Antrokinon (AQ)	H ₂ SO ₄ (H)	4,4'-Tiobis (2-t-butil-5-metilfenol) (T)
Sülfür (S)	P-TSA (P ₁)	Pentaeritritol tetrakis[3-[3,5-di-tert-butil-4-hidroksifenil] propionat (P ₂)
		2,4-Bis(dodesiltiyometil)-6-metilfenol (B)
		(1,1-Di-tert. -butil)-4 hidroksifenil)metil etilfosfonat (D)

Ön denemelerde kurulan reaksiyon düzenekleri Şekil 38’de yer almaktadır. Ön denemelerde kurulan sistemlerde sıcaklığın kontrolü sistem üzerine konumlandırılmış termometre ile takip edilmiştir. Sistemin soğutulmasında, şebeke suyuna bağlanmış düz soğutucudan faydalanılmıştır. Reaksiyon süresince her iki saatte bir FT-IR spektrumları alınmış olup, reaksiyon süresi 8-10 saat aralığında değişmiştir. Ön çalışmalarda yaklaşık 10 g doğal kolofan kullanılmış, reaksiyonda kullanılan alkol miktarları ise literatür ile uyumlu miktarlarda seyretmiştir (Ladero vd., 2012; Xu vd., 2019). Çalışmalar inert ortamda gerçekleşmediğinden son ürün koyu renkli olarak elde edilmiştir.



Şekil 38. Ester kolofan üretiminde ön deneme reaksiyon düzenekleri

Ön çalışmalarda, antioksidan ve katalizör amaçlı reaksiyon içerisinde kullanılan katkı miktarlarında literatürden faydalanılmıştır. Katkılar literatürde belirtilen miktarlarda çalışılmış, son ürünün rengi ve reaksiyon süresi baz alınarak iyi sonuçlar alınan kimyasallar ile ileri reaksiyon modelleri üzerine çalışılmıştır. Yapılan ön çalışmalarda kullanılan katkılar ve miktarları Tablo 20’de yer almaktadır.

Tablo 20. Ön denemelerde kullanılan kimyasallar katkılar ve kullanım miktarları

Katkı Türü	Kullanım Amacı	Miktarı a/a
H	Katalizör	%0,10
H	Katalizör	%0,25
P ₁	Katalizör	%0,10
P ₂	Katalizör	%0,15
T+AQ	Katalizör+Antioksidan	%0,25+%0,10
T+S	Katalizör+Antioksidan	%0,10+%0,10
T	Antioksidan	%0,25
P ₂	Katalizör+Antioksidan	%0,10
D	Katalizör+Antioksidan	%0,25
B	Katalizör+Antioksidan	%0,25

2.5.2. Doğal Kolofanların Gliserol ile Esterleşmesi

Gliserol ester reaksiyonu için ön çalışma sonrasında oluşturulmuş reaksiyon modelleri Tablo 21’de yer almaktadır. Tablo 21’de yer alan deney modelleri çalışma kapsamında yapılan birçok ön deneme sonucunda belirlenmiş deney modelleridir. Reaksiyon modelleri geliştirilirken,

1. Sentezlenen modifiye kolofanların nispeten açık renkli olarak elde edilmesi ve oksidasyona karşı dirençlerinin yüksek olması
2. Kolofanın modifiye edilme süresinin nispeten kısa olması, amaçlanmıştır.

Deney model çalışmalarında ana hedefimizin çam reçinesi kolofanından standartlara uygun gliserol ester kolofan üretmek olması sebebi ile ekstraksiyon ve tall oil kolofanına çam reçinesi kolofanlarına uygulanan deney modellerinden optimum olan model uygulanmıştır.

Tablo 21. Doğal kolofanların gliserol ile esterleşmesinde deney modelleri

Kolofan	Örnek*	nKolofan/nGliserol Oranı	Katkılar (a/a)		
			Katkı 1 (P ₁)	Katkı 2 (T)	Katkı 3 (D)
Çam Reçinesi Kolofanı	GEK1	2,61	%0,10	-	-
	GEK2	2,54	%0,10	-	-
	GEK3	2,54	-	%0,50	-
	GEK4	2,54	%0,15	%0,50	-
	GEK5	2,54	%0,25	%0,50	-
	GEK6	2,54	-	%1,0	%0,50
Ekstraksiyon Kolofanı	WRGE	2,54	-	%1,0	%0,50
Tall Oil Kolofanı	TOGEK	2,54	-	%1,0	%0,50

GEK: Çam reçinesi kolofanı gliserol esteri, WRGE: Ekstraksiyon reçinesi kolofanı gliserol esteri, TOGEK: Tall oil kolofanı gliserol esteri, P₁: P-TSA, T:4,4'-Tiobis (2-t-butil-5-metilfenol), D: (1,1-Di-tert.-butil)-4 hidroksifenil)metil) etilfosfonat.

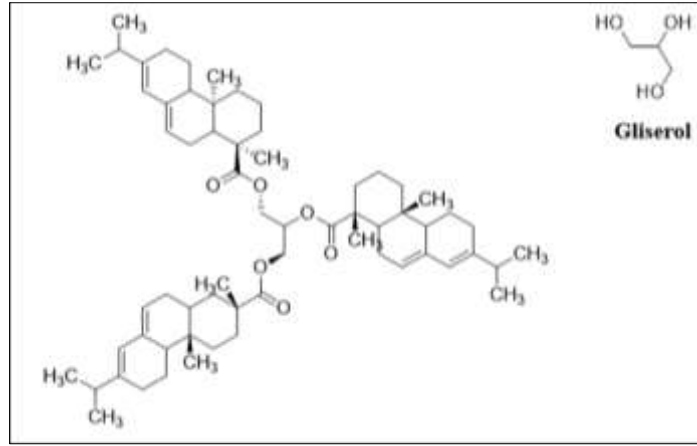
Çalışmada, kolofanın içeriğinde yer alan reçine asitlerinin (abietik ve pimarik tip) gliserol ile esterleştirilmesi amaçlanmıştır. Esterleşme reaksiyonu azot altında gerçekleştirilmiş olup, reaksiyon sırasında su çıkışının sağlanabilmesi için reaksiyon düzeneği, içeriğinde C₂H₆O₂ (etilen glikol) bulunan -20 °C'ye kadar soğutma yapabilen sisteme entegre edilmiştir. Reaksiyonda 4 boyunlu 1 litrelik reaksiyon balonu kullanılmış olup reaksiyon, sıcaklık kontrollü mantolu balon ısıtıcıda gerçekleştirilmiştir (Şekil 39).



Şekil 39. Kolofanların esterleştirilme düzeneği

Sisteme kolofanın eklenmesi, mekanik karıştırıcı ve azot gazının ayarlanması ardından soğutucu sistemin açılması ile reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon cihazda bulunan termometre ile sürekli olarak takip edilmiştir. Sisteme kolofan eklendikten sonra sıcaklık kademeli olarak (yaklaşık 1 saatte) 210 °C'ye arttırılmıştır. Sıcaklık arttırılırken oksidasyonun engellenmesi için karıştırıcının hızı arttırılmıştır. Sıcaklık 120 °C'lere geldiğinde sıcaklık yükselmesi sebebi ile oksidasyona engel olmak açısından antioksidan sisteme ilave edilmiştir. Sıcaklık 210 °C'lere geldiğinde gliserol sisteme eklenmiş, ardından sıcaklık 260-270 °C aralığına çıkartılmıştır. Sıcaklığın yükseltilmesi ile son olarak katalizör reaksiyona eklenmiştir. Ön denemelerde sıcaklık 290 °C'ye kadar çıkılmış fakat son ürünün renginde koyulaşma gözlemlendiğinden gliserol için 260-270 °C ideal sıcaklık olarak saptanmıştır. Reaksiyon süresi, kullanılan katkıları ve kolofan kaynağı türüne bağlı olarak değişmek ile birlikte ortalama 6-8 saat aralığı olarak belirlenmiştir.

Reaksiyon devam ederken, reaksiyon balonu içerisinde yer alan reaksiyon ürününün asit değeri, ASTM D 465-05 (Standard Test Methods for Acid Number of Naval Stores Products Including Tall Oil and Other Related Products) standart yöntemi uygulanmak sureti ile her 2 saatte bir ölçümlenmiştir. Ayrıca her bir reaksiyon örneğinin reaksiyon sonunda FT-IR spektrumları alınarak esterleşme reaksiyonunun hangi aşamada olduğu tespit edilmiştir. Bunun ile birlikte her reaksiyon sonrasında son ürünün yumuşama noktası ASTM E 28 – 99'e (Standard Test Methods for Softening Point of Resins Derived from Naval Stores by Ring-and-Ball Apparatus) göre belirlenmiştir. Esterleşme reaksiyonunda hedeflenen ürünün molekül çizimi Şekil 40'da yer almaktadır.



Şekil 40. Abietik ve pimarik tip reçine asitlerinin gliserol ile birlikte gliseroltriabietat oluşturması (Ladero vd., 2012).

2.5.3. Doğal Kolofanların Pentaeritritol ile Esterleştirilmesi

Doğal kolofanların pentaeritritol esteri, TYÇB üretiminde en çok tercih edilen modifiye ester kolofan ürünlerindendir. Çalışma, ağırlıklı olarak bu kısımda yoğunlaştırılmıştır. Gliserol ester kolofanda yapılan ester reaksiyonların da deney modelleme çalışmaları aynı şekilde pentaeritritol alkol ile de gerçekleştirilmiştir. Pentaeritritol alkol ile esterleşme çalışmalarında da oksidasyon direnci yüksek, termoplastik özellikte modifiye kolofan ürünleri geliştirilmesi amaçlanmıştır. Pentaeritritol alkol ile birlikte doğal kolofanların esterleştirilmesi üzerine geliştirilmiş reaksiyon modelleri Tablo 22’de yer almaktadır.

Tablo 22. Çam reçinesinin pentaeritritol alkol ile esterleşmesinde deney modelleri

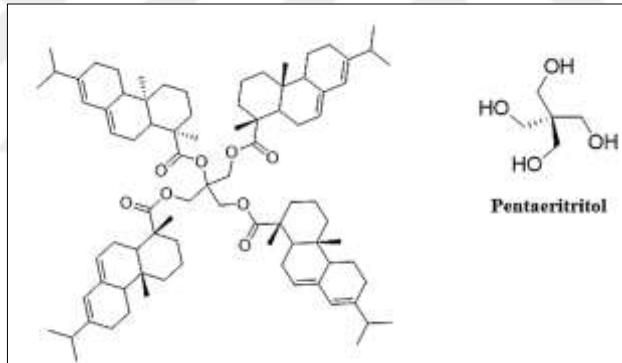
Kolofan	Örnek*	nKolofan/n Pentaeritritol Oranı	Katkılar (% a/a)			
			Katkı 1 (D)	Katkı 2 (T)	Katkı 3 (P ₁)	Katkı 4 (B)
Çam Reçinesi Kolofanı	PEK1	0,83	0,15	-	0,35	-
	PEK2	0,83	0,15	0,35	-	-
	PEK3	1,0	0,50	1,00	-	-
	PEK4	1,28	0,25	0,50	-	0,25
	PEK5	1,28	0,80	1,0	-	-
	PEK6	1,50	0,80	1,0	-	-
	PEK7	1,55	0,50	1,0	-	-
	PEK8	1,60	0,50	1,0	-	-
	PEK9	2,28	0,80	1,0	-	-
	PEK10	3,28	0,80	1,0	-	-
	PEK11	4,28	0,15	0,35	-	-
	PEK12	4,28	0,25	0,50	-	-
	PEK13	4,28	0,50	1,0	-	-
	PEK14	4,28	0,50	1,0	0,20	-
	PEK15	4,28	0,80	1,0	-	-
Ekstraksiyon Reçinesi Kolofanı	WRPE1	1,83	0,50	1,0	-	-
	WRPE2	2,00	0,50	1,0	-	-
Tall Oil Kolofanı	TOPEK	1,83	0,50	1,0	-	-

PEK: Çam reçinesi kolofanı pentaeritritol esteri, WRPE: Ekstraksiyon kolofanı pentaeritritol esteri, TOPEK: Tall oil kolofanı pentaeritritol esteri P₁: P-TSA, T: 4,4'-Tiobis (2-t-butil-5-metilfenol), D: (1,1-Di-tert. -butil)-4 hidroksifenil)metil) etilfosfonat. B: 2,4-Bis(dodesiltiyometil)-6-metilfenol.

Sisteme kolofanın eklenmesi, mekanik karıştırıcı ve azot gazının ayarlanması nedeniyle soğutucu sistemin açılması sonrasında reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon kolofanın gliserol ile meydana getirdiği ester reaksiyonunda da olduğu gibi cihazda bulunan termometre ile sıcaklık sürekli olarak takip edilmiştir. Reaksiyonda 4 boyunlu 1 L'lik reaksiyon balonu ile çalışılmıştır. Sisteme ilk olarak kolofan eklendikten sonra sıcaklık kademeli olarak (yaklaşık 1 saatte) 210 °C'ye arttırılmıştır. Sıcaklık arttırılırken oksidasyonun engellenmesi için karıştırıcının hızı yükseltilmiştir. Sıcaklık 120°C'lere geldiğinde antioksidan katkı sisteme eklenmiş ve sıcaklık 260-270 °C aralığına çıkartılmıştır. Sıcaklığın 218-220 °C'lere ulaşmasının ardından pentaeritritol alkol sisteme eklenmiş ve homojen olarak kolofan ile karışması sağlanmıştır. Pentaeritritol alkol ile kolofan homojen olarak karışmalarının ardından sıcaklık 240 °C lere yaklaştığında sisteme katalizör ilave edilmiştir. Çalışmada, pentaeritritol alkol ile doğal kolofanların

esterleştirilme çalışmaları için 270-275 °C aralığı ideal sıcaklık olarak belirlenmiştir. Reaksiyon süresi, kullanılan katkılar ve kolofan kaynağı türüne bağlı olarak değişmek ile birlikte ortalama 6-8 saat aralığı olarak belirlenmiştir.

Reaksiyon devam ederken reaksiyon balonu içerisinde yer alan reaksiyon ürününün asit değeri, ASTM D 465-05 (Standard Test Methods for Acid Number of Naval Stores Products Including Tall Oil and Other Related Products) standart yöntemi uygulanmak suretiyle, her 2 saatte bir ölçümlenmiştir. Asit değeri 15'in altına inildiğinde reaksiyon sonlandırılmıştır. Ayrıca her bir reaksiyon örneğinin reaksiyon sonunda FT-IR spektrumları alınarak esterleşme reaksiyonunun hangi aşamada olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte her reaksiyon sonrasında son ürünün yumuşama noktası ASTM E 28 – 99'e (Standard Test Methods for Softening Point of Resins Derived from Naval Stores by Ring-and-Ball Apparatus) göre belirlenmiştir. Esterleşme reaksiyonunda hedeflenen ürünün molekül çizimi Şekil 41'de yer almaktadır.



Şekil 41. Reçine asitlerinin penntaeritritol ile birlikte pentaeritritolabietat oluşturma (Ladero vd., 2012)

2.6. Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlara Uygulanan Analizler ve Standart Testler

Tez çalışması kapsamında doğal kolofanlardan gliserol, pentaeritritol ve diğer katkıları ilavesi ile üretilmiş gliserol ve pentaeritritol ester kolofan örneklerine bir takım test ve analizler yapılmıştır.

Gerçekleştirilen her esterleşme reaksiyonu sonrasında modifiye kolofan ürünlerinin her birine FT-IR ve renk analizi yapılmıştır. Bununla birlikte asit sayısı değeri (mg KOH/g) ve yumuşama noktası tayini (°C) standart olarak yapılmıştır. Bu analizler dışında

kalan diğer analizler (Tablo 23’de yer alan analizler) sadece termoplastik yol çizgi boyası üretiminde kullanılan ester kolofanlara uygulanmıştır. Analizlerin ve standart testlerin detaylı açıklamaları 2.4 Kolofanlara Uygulanan Test ve Analizler kısmında yer verilmiştir. Bu bölümde 2.4’de bahsedilip uygulanışı farklı olan ve 2.4’de bahsedilmeyen analizlere yer verilmiştir.

Tablo 23. Gliserol ve pentaeritritol ester kolofanlara uygulanan analizler ve standart testler

Ester Kolofana Uygulanan Analizler ve Standart Testler	
Analiz	Standart Test
FT-IR	Asit Sayısı Değeri, mg KOH/gr ASTM D465 – 05
Renk Analizi	Yumuşama Noktası (°C) ASTM E28 – 99
TGA	Viskozite Tayini (mPa.s) ASTM D2196-10
DSC	
SEM	
MALDI-TOF	
GPC-HPLC	
Islanabilirlik-Temas Açısı (Wettability)	

2.6.1. Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlarda Renk Analizi

Renk analizi yapılarak ortalama L, a ve b değerleri belirlenmiş doğal kolofanlardan gliserol ve pentaeritritol ester kolofanların sentezlenmesi sonrasında tekrardan renk ölçümleri yapılmış ve Eşitlik 2, 3, 4 ve 5’e göre renk değişimleri belirlenmiştir.

$$\Delta L^* = L_f^* - L_i^* \quad (2)$$

$$\Delta a^* = a_f^* - a_i^* \quad (3)$$

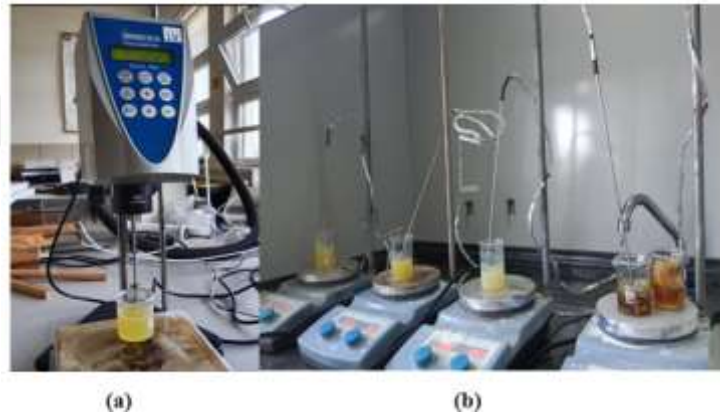
$$\Delta b^* = b_f^* - b_i^* \quad (4)$$

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (5)$$

ΔL^* , Δa^* ve Δb^* başlangıç (i) ve reaksiyon sonucu (f) meydana gelen renk değişikliklerini (ΔE^*) belirtmektedir. Düşük ΔE^* değeri düşük renk değişikliğini ifade ederken, ΔE^* değeri arttıkça örneklerdeki renk değişimi de artmaktadır.

2.6.2. Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlarda Viskozite Tayini (ASTM D2196-10)

Esterleşme reaksiyonu sonrasında termoplastik yol çizgi boyasında kullanıma uygun olduğu belirlenmiş ester kolofan örneklerine viskozite tayini standart testi uygulanmıştır. ASTM D2196-10, (Standard Test Methods for Rheological Properties of Non-Newtonian Materials by Rotational (Brookfield type) Viscometer) Newtonian Dışı Materyallerde Reolojik Özelliklerin Belirlenebilmesi Standart Test Metodu uygulaması, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Orman Ürünleri Kimyası Laboratuvarında bulunan Brookfield (Model DV2+ Pro) marka dijital viskozimetre cihazı ile ölçümlenmiştir (Şekil 42 (a)). Viskozite analizine hazırlanan örnekler Şekil 42 (b)'de yer almaktadır. Ester kolofan örneklerinde viskozite değeri (mPa.s), 135 °C, 150 °C, 180 °C ve 200°C sıcaklık derecelerinde belirlenmiştir.



Şekil 42. (a): Brookfield viskozimetre cihazı, (b): viskozite analizine hazırlanan örnekler

2.7. Termoplastik Yol Çizgi Boyalarının Üretimi

2.7.1. Termoplastik Yol Çizgi Boyaları Üretiminde Boya Formülasyonunun Hazırlanması

Tez çalışması kapsamında geliştirilen ester kolofanlardan termoplastik yol çizgi boyası üretimleri SİGNATEKMA A.Ş. desteği ile İzmir/Torbalı'da bulunan fabrikalarında yerinde yürütülmüştür. Tez çalışması kapsamında birçok modifiye kolofan geliştirilmiş ve zaman zaman TYÇB üretimi ve birtakım testlerinin yapılabilmesi için SİGNATEKMA'ya

numuneler gönderilmiştir. İlk etapta sadece çam reçinesi kolofanının pentaeritritol ester örneği gönderimi yapılmış olup, en son analiz edilen örneklerde tez çalışması kapsamında geliştirilmiş modifiye kolofan ürünlerinin tümü çalışılmıştır.

Tez çalışması kapsamında, ester kolofanlarla birlikte petrokimyasal kaynaklı C9 hidrokarbon reçine (TYÇB üretiminde kullanılan) ve SİGNATEKMA A.Ş.'nin aktif olarak TYÇB üretiminde kullandığı modifiye kolofan reçineden de boya üretimi yapılmış ve üretilen boyalara standart testler uygulayarak sonuçları karşılaştırılmıştır. Tez çalışması kapsamında doğal kolofanlardan sentezlenen ve termoplastik yol çizgi boyası üretiminde kullanılan bağlayıcılar Tablo 24'de yer almaktadır. Termoplastik yol çizgi boyalarının bağlayıcı sistemleri tipik bir termoplastik reçine ve sıvı plastikleştirici/sertleştirme ajanından meydana gelmektedir.

PEK A, PEK B ve PEK C boya örnekleri ticari olarak satışı yapılan pentaeritritol ester kolofan ile tez çalışmasında geliştirilen çam reçinesi pentaeritritol esteri kolofanının belli oranlarda karıştırılması ile geliştirilmişlerdir. Modifiye ürünler, TYÇB üretimi sonrası test sonuçlarında oluşabilecek farklılıkları tespit etmek amacı ile bu çalışma yapılmıştır. Bu sebeple sadece boya analizleri yapılmıştır.

Tablo 24. Termoplastik yol çizgi boyası üretiminde kullanılan bağlayıcılar

No	Bağlayıcı Türü	Bağlayıcı Adı*
1	Çam reçinesi kolofanı gliserol esteri	GEK
2	Çam reçinesi kolofanı pentaeritritol esteri	PEK
3	Çam reçinesi kolofanı modifiye pentaeritritol esteri	PEKA
4	Çam reçinesi kolofanı modifiye pentaeritritol esteri	PEKB
5	Çam reçinesi kolofanı modifiye pentaeritritol esteri	PEKC
6	Tall oil kolofanı gliserol esteri	TOGEK
7	Tall oil kolofanı pentaeritritol esteri	TOPEK
8	Ekstraksiyon reçinesi kolofanı gliserol esteri	WRGE
9	Ekstraksiyon reçinesi kolofanı pentaeritritol esteri	WRPE
10	C9 Hidrokarbon reçine	PK
11	Standard modifiye kolofan	STD

Termoplastik yol çizgi boyası üretiminde baz alınan formülasyon Tablo 25'de yer almaktadır. Formülasyon içeriğinde yer alan girdilerin markası ve cinsi firma bilgileri gizliliği gereği paylaşılmamıştır. Tablo 25'de yer alan TYÇB'nın hazırlama formülasyonu ile hazırlanan toz boyalar manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde homojen bir karışım

oluşturacak şekilde sürekli karıştırılarak sıvı, akışkan bir termoplastik boya haline gelmesi sağlanmıştır. Termoplastik boya sıvı ve akışkan hal alması ile test ve analizler için uygun hale gelmiştir. TYÇB hazırlanması aşamalarına ilişkin görüntüler Şekil 43’de yer almaktadır.

Tablo 25. Termoplastik yol çizgi boyası üretim formülasyonu

TERMOPLASTİK YOL ÇİZGİ BOYASI ÜRETİMİ			
SIRA NO	HAMMADDE	%	HAZIRLANIŞI
1	Pigment (TiO ₂)	10	İlk olarak çalışma kabına belirtilen oranda pigment ilave edildi
2	Dolgu malzemesi (Talk, CaCO ₃)	40	Ardından, belirtilen oranda dolgu malzemesi eklendi
3	Cam Kürecik (Glass Beeds)	20	Çalışma kabına belirtilen oranda cam kürecik eklendi
4	Bağlayıcı (doğal modifiye ester kolofan ve C9 petrokimyasal reçine)	20	Bağlayıcı reçinenin TYÇB formülasyonuna sonlarda eklenmesi ile ısının doğrudan bağlayıcı reçineye temasının engellenmesi sağlandı
5	Plastikleştirici (Vaks)	10	Boya karışımının homojen olabilmesi için en son eklenmiştir.



Şekil 43. TYÇB’lerinin toz ve eriyik haldeki görüntüleri

2.8. Termoplastik Yol Çizgi Boyalarına Uygulanan Testler

Tez çalışması kapsamında SİGNATEKMA A.Ş.’de üretimi yapılan TYÇB’lere standartlar ile belirlenmiş birtakım testler uygulanmıştır. Çalışma kapsamında gerçekleştirilen testler TS EN 1871 Yol İşaretleme Malzemeleri – Fiziksel Özellikler

Standardında belirtildiği şekilde gerçekleştirilmiştir. Standartlar ile belirlenmiş analizler Tablo 26’da yer almaktadır. Ayrıca bu analizlerin dışında TYÇB’lere Sertlik (Shore D) Toz Kuruma ve Dokunma Kuruma Süreleri (dk.) ölçümleri yapılmıştır.

Tablo 26. Termoplastik yol çizgi boyalarına uygulanmış standart testler

Termoplastik Yol Çizgi Boyalarına Uygulanmış Standart Testler	
1.	Isı Kararlılığı Deneyinden Önce ve Isı Kararlılığı Deneyinden Sonra Kromatiklik Koordinatları ve Parlaklık Faktörü (TS EN 1871 EK-E)
2.	UVB ile Yaşlandırma (ISO 4892-3'e göre)
3.	Yumuşama noktası (TS EN 1871)

Tablo 26’da yer alan analizlerden UVB ile Yaşlandırma Analizi için SİGNATEKMA A.Ş.’de metal plakalara çekilerek hazırlanmış örnekler, T.C. Ulaştırma ve Altyapı Bakanlığı, Karayolları Genel Müdürlüğü Araştırma ve Geliştirme Daire Başkanlığı Fizik Laboratuvarına ilgili deney yapılmak üzere gönderilmiştir.

2.8.1. Kromatiklik Kordinatları ve Parlaklık Faktörü (TS EN 1871 EK-E)

Tez çalışmasında SİGNATEKMA A.Ş.’de üretilen TYÇB’lere uygulanan ilgili test TS EN 1871 EK-E’ye göre uygulanmıştır. Beyaz renkteki boyaların standardı gereği istenen kendi renk alanları içinde olup olmadıkları kontrol edilmiştir. Formülasyonu tamamlanmış, toz haldeki küçük boya kabı içerisindeki boya örnekleri ısıtıcı, üzerinde sürekli karıştırmak suretiyle yaklaşık 40 dk. da ve 150 °C sıcaklıkta tamamen eriyik hale gelmiştir. Sıvı hale getirilmiş homojen boya örnekleri yaklaşık 180 °C dolaylarında sıcaklığı sabit tutulacak şekilde spatül yardımı ile 6 saat süre ile sürekli karıştırılmıştır. Sürekli karıştırma işlemi boyunca her 1 saatte bir boya kapları içerisinde bir miktar boya örneği her bir boya için ayrı ayrı alınarak ayrı kauçuk kalıplar üzerine dökülmüştür. Hazırlanan her bir kalıbın ertesi gün x,y koordinatları ve β (parlaklık faktörü) değerleri ölçümlenmiştir. Kromatiklik kordinatları ve parlaklık faktörünün ölçümlenmesi için örneklerin hazırlanma aşamaları Şekil 44’de yer almaktadır.



Şekil 44. TYÇB örneklerinin kromatiklik kordinatları ve parlaklık fakörü ölçümüne hazırlanması

Spektrofotometre ile yapılan ölçümler her bir kalıp üzerinden üç ayrı yerden alınarak ortalama değerler kaydedilmiştir. Spektrofotometre ölçümleri ile ilgili görüntüler Şekil 45’de yer almaktadır.



Şekil 45. TYÇB örneklerinin kromatiklik kordinatları ve parlaklık fakörü ölçümleri

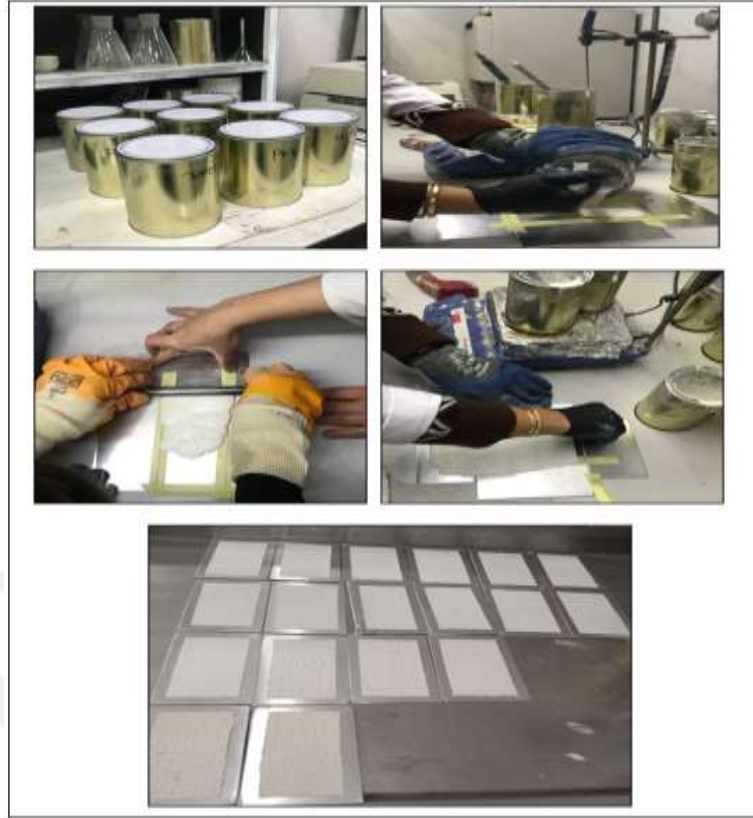
İlk ısıtma sonrasında birinci kalıba dökülen ve ısı kararlılığından sonra (6 saat sonra) kalıba dökülen TYÇB'lerin kalite sınıfını belirleyen çizelge Tablo 27'de yer almaktadır. Beyaz termoplastik yol çizgi boyaları için, ısı kararlılığından önce parlaklık faktörü değeri ($\Delta\beta$) $\geq 0,65$ ise LF3 sınıfı, $\geq 0,70$ ise LF4 ve $\geq 0,80$ ise LF6 sınıfı olmaktadır. Isı kararlılığı deneyinden sonra ilk ısıtma ile aradaki fark değeri 0,10'u geçmemelidir.

Tablo 27. TS EN 1871'e göre parlaklık faktörü değerleri ($\Delta\beta$)

Renk	Sınıf	Parlaklık Faktörü, β
	LF3	$\geq 0,65$
Beyaz	LF4	$\geq 0,70$
	LF6	$\geq 0,80$

2.8.2. UVB ile Yaşlandırma Testi (TS EN 1871 EK-E'ye göre)

UVB Yaşlandırma Testi için Karayolları Genel Müdürlüğüne gönderilecek olan her bir boya örneği yeniden hazırlanarak, TS EN 1871 EK-E'ye göre, 150x75x0,60 ebatlarındaki alüminyum panele $400\mu\text{m} \pm 35\mu\text{m}$ kalınlığında yaş halde bir film oluşturmak üzere termoplastik boya uygulanmıştır. Üzerine boya uygulanmış paneller ve uygulamaya ilişkin fotoğraflar Şekil 46'da yer almaktadır. Numuneler, ISO 4892-3'e göre, lâmba tipi II (UVB-313) altında $60^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 'ta 8 saatlik ısıtma ve $50^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 'ta 4 saatlik yoğunlaştırmadan oluşan döngülerle, 168 saat süreyle deneye tâbi tutulmuşlardır.



Şekil 46. TYÇB'lerin UVB Deneyi için panel örneklerinin hazırlanması

UV ile yaşlandırmadan sonra parlaklık faktöründeki Fark sınıfları Tablo 28'deki gibi olmalıdır.

Tablo 28. UVB yaşlandırmadan sonra parlaklık faktöründeki fark sınıfları

Renk	Sınıf	$\Delta\beta$
Beyaz ve Sarı	UV 0	Aranmaz (Standart dışı)
	UV 1	$\leq 0,05$
	UV 2	$\leq 0,10$

3.8.3. Termoplastik Yol Çizgi Boyalarında Yumuşama Noktası Tayini (TS EN 1871 EK-F)

Yumuşama noktası tayini TS EN 1871 EK-F'ye göre belirlenmiştir. Boyalarda yumuşama noktası tayini, doğal kolofanlar ve ester kolofanlarda da olduğu gibi ASTM D ASTM E 28 – 99'e göre “ Reçine Ürünlerinde Halka ve Top Metodu ile Yumuşama Noktasının Belirlenmesi Standart Test Metodu” (Standard Test Methods for Softening

Point of Resins Derived from Naval Stores by Ring-and-Ball Apparatus) ile belirlenmiştir. Yumuşama noktası ölçümüne ilişkin fotoğraf Şekil 47’de yer almaktadır. TYÇB’nin standarda uygun olabilmesi için yumuşama noktası sınıfı SP3 ($95^{\circ}\text{C} \leq \text{SP3} < 110^{\circ}\text{C}$) olmalıdır.



Şekil 47. TYÇB’lerin yumuşama noktası tayini

2.8.4. Termoplastik Yol Çizgi Boyalarında Sertlik Değeri (Shore D) ile Toz Kuruma ve Dokunma Kuruma Süreleri (dk.)

Çalışma kapsamında üretimi yapılmış olan TYÇB ‘ler ilk ısıtma sonrası birinci saat sonunda kalıba döküldüklerinde Shore D aparatı ile ilk ısıları azalıp sertleştikleri an sertlik değerleri ölçümlenmiştir. Buradaki amaç, üretimi yapılmış TYÇB’lerin uygulama alanlarında sertleşme durumları hakkında bilgi sahibi olmaktır. Shore D sertlik değeri ölçümüne ilişkin fotoğraf Şekil 48’de verilmiştir. Shore D testi 5., 10., 15., 20., 25. ve 30. dk.’da hesaplanıp kaydedilmiştir.

Ayrıca SİGNATEKMA A.Ş.’de boyalar için kalıplar hazırlanırken birinci saat sonunda kalıba dökülen boyanın toz ve dokunma kuruma değerleri kronometre yardımı ile belirlenmiştir. Kalıptan çıkarılan birinci saat dökümü yapılan TYÇB’nin, deneyi gerçekleştiren teknisyen tarafından üzerine parmağı ile bastırmak suretiyle kronometre desteği ile kuruma süreleri belirlenmiştir.



Şekil 48. TYÇB’lerde Shore D ölçümü

2.8.5. Termoplastik Yol Çizgi Boyası Üretiminde Kullanılan Polimerlerin Sıcaklığa Karşı Dayanımları

SİGNATEKMA A.Ş. ‘de üretilen TYÇB’lerde bağlayıcı olarak kullanılan, tez çalışması kapsamında geliştirilen dokuz adet modifiye kolofan ürünü ile SİGNATEKMA A.Ş. ‘de standart olarak kullanılan marka bilgisi paylaşılmayan ester kolofan ve C9 hidro karbon reçineleri metal bir kapak üzerine ortalama 10 gr olacak şekilde tartılmıştır. Tartılan bağlayıcı reçinelerde, herhangi bir kararma ve renk koyuluğu olup olmadığının tespiti için, 200 °C’lik etüvde 2 saat bekletilmiştir. Etüve yerleştirilen örneklerin görüntüleri Şekil 49’da yer almaktadır. İki saat sonunda bağlayıcı reçine örnekleri etüvden çıkartılmış ve reçinelerin eriyik halleri fotoğraflanmıştır.



Şekil 49. Çalışma kapsamında TYÇB üretiminde kullanılan bağlayıcı reçinelerin 200 °C öncesi görünüşü

3. BULGULAR

3.1. Doğal Reçine Kaynaklarından Kolofan Üretiminde Optimizasyon Çalışmalarına Ait Bulgular

Optimizasyon çalışmalarının sonuçlarına ait bulgular Tablo 29’da yer almaktadır. Tablo 29’da yer alan verilere göre, genel itibari ile vakum destilasyonu ile yapılan destilasyon çalışmalarında örnek türleri bazında ortalama olarak en yüksek verim elde edilmiştir. 2019 yılında üretimi yapılmış olan ekstraksiyon reçinesinden (%83,91) vakum destilasyonu metodu ile yapılan destilasyon çalışmasında ortalama en yüksek verim elde edilmiştir. En düşük ortalama verim ise Kızılçam’dan oyma delik yöntemi ile üretilmiş reçineden Hidrodestilasyon metodu ile yapılan destilasyon çalışmasında elde edilmiştir (%75,77).

Grup bazında 2019 yılı üretimli reçinelerinde kızılçam reçinesi üretim yöntemine göre asit pasta yöntemi ile üretilmiş reçinelerde (vakum destilasyonu) ortalama kolofan veriminin (%82,20) en yüksek olduğu tespit edilmiştir. Çam reçineleri destilasyonunda ortalama kolofan verimi en düşük olan oyma delik yöntemi ile üretilmiş kızılçam reçinelerinin hidrodestilasyonu ile elde edilen verim (%79,74) olmuştur.

Tablo 29. Reçine kaynaklarında destilasyon yöntemine bağlı kolofan verimi

Reçine Türü	Kolofan Verimi (%)	
	Hidrodestilasyon	Vakum Destilasyonu
Kızılçam (Oyma Delik)	79,86	80,15
	78,85	79,50
	80,50	80,75
	Ort: 79,74±0,83	Ort: 80,13±0,88
Kızılçam (Asit Pasta)	80,81	81,75
	81,20	82,30
	81,50	82,56
	Ort: 81.17±0,72	Ort: 82,20±0,58
Sahil Çamı (Asit Pasta)	81,50	82,00
	80,80	81,30
	82,12	82,45
	Ort: 81,47±0,62	Ort: 81,92±0,82
Ekstraksiyon Reçinesi	83,20	83,50
	83,50	83,62
	84,40	84,62
	Ort: 83,70±0,62	Ort: 83,91±0,87

Bununla birlikte, 2015 yılında ülkemizde yapılan reçine üretim çalışmalarında üretimi yapılan reçinelerin basit destilasyon sonucu elde edilen destilasyon verimi Tablo 30'da yer almaktadır. Tablo 30'da yer alan verilere göre, 2015 yılında üretimi olan çam reçineleri arasında ise, en yüksek verimin, Silifke bölgesinde oyma delik yöntemi ile üretilmiş kızılçam reçinelerinin basit destilasyon yöntemi ile destilasyonunda (%88,04) tespit edilmiştir. En düşük verim ise, Kefken bölgesinde oyma delik yöntemi ile üretilmiş sahil çamı reçinelerinin basit destilasyon yöntemi ile destilasyonunda (%68,00) tespit edilmiştir.

Tablo 30. Çam reçinelerinden basit destilasyon yöntemine bağlı kolofan verimi

No	Kolofan Türü	Bölge	Verim %	Ortalama Verim
1	Kızılçam (Oyma Delik)	Silifke	75,30	75,22±4,73
2			75,23	
3			88,04	
4			75,98	
5			74,12	
6			74,12	
7			71,23	
8			69,76	
9			75,60	
10		Köyceğiz	72,00	
11			76,08	
12	Sahil çamı (Oyma Delik)	Kefken	68,00	74,98±4,12
13			72,70	
14			75,39	
15		Taşköprü	77,84	
16		Armutlu	76,45	
17		Yalova	79,51	

3.2. Kolofanlara Uygulanan Analizler ve Standart Testlere Ait Bulgular

3.2.1. Kolofanlara Uygulanan Analizlere Ait Bulgular

3.2.1.1. Doğal Reçinelerin ve Kolofanların Reçine Asitleri İçeriklerinin GC-FID/MS ile Analizine Ait Bulgular

Doğal reçinelerin başlangıç içeriklerinde bulunan reçine asitlerinin GC-FID/MS ile analizine ilişkin sonuçlara Tablo 31’de yer verilmiştir. Tablo 31 verilerine göre en yüksek reçine asitleri miktarı 942,7812 µg/mg ile 2019 yılında asit pasta yöntemi ile üretilmiş sahil çamı reçinelerinden elde edilmiştir. En düşük reçine asit miktarı ise, 366,9613 µg/mg ile Tall oil’den elde edilmiştir.

Reçine asit içeriklerine bakıldığında, abietik asit, reçine asitleri içerisinde en yüksek miktarda olan reçine asidi olarak saptanmıştır (209,99-337,27 µg/mg). Abietik asidin en yüksek olduğu reçine türü asit pasta yöntemi ile üretilmiş sahil çamı reçinesi (337,27 µg/mg) olarak tespit edilmiştir. Abietik asidin en az miktarda bulunduğu reçine ekstraksiyon reçinesi olarak tespit edilmiştir (209,99 µg/mg).

En düşük oranda bulunan reçine asidi ise abietatraenoik asit olarak tespit edilmiştir (2,00-4,74 µg/mg). Kızılçam oyma delik reçinesinde pimarik asit miktarı en düşük reçine asidi olarak tespit edilmiştir (1,38 µg/mg). Diğer pimarik grup reçine asitlerine bakıldığında (sandrakopimarik ve izopimarik) oranlarının pimarik asit miktarına göre yüksek olduğu (22,55-114,52 µg/mg) görülmekte ve bu sonuç reçine asitlerinin izomerlerine dönüşebilme gerçeğini doğrulamaktadır.

Tablo 31. Başlangıç örneklerin içeriğinde yer alan reçine asitlerinin GC-FID/MS ile karakterizasyonu

Reçine Asidi	Kızılçam Reçine (µg/mg)		Sahil çamı Reçine (µg/mg) (AP)*	Ekstraksiyon Reçine (µg/mg)	Tall Oil (µg/mg)
	(AP)*	(OD)*			
Pimarik asit	77,07	1,38	71,63	40,54	31,44
Sandarakopimarik asit	12,18	22,55	12,95	11,24	19,05
Izopimarik asit	45,96	114,52	29,89	64,75	20,95
Palustrik asit	85,33	207,51	115,69	92,51	8,15
Dehidroabietik asit	119,23	124,26	198,01	41,31	49,28
Abietik asit	393,84	265,55	337,27	209,99	227,30
Abietatraenoik asit	2,00	2,43	3,77	4,32	4,74
Neoabietik asit	135,09	142,02	173,53	117,16	6,00
TOPLAM	870,74	880,25	942,78	581,86	366,96
AP:asit pasta metodu, OD:oyma delik metodu					

Doğal reçine kaynaklarından hidrodestilasyon yöntemi ile elde edilen kolofanların reçine asitlerinin GC-FID/MS ile analizine ilişkin sonuçlar Tablo 32’de yer almaktadır. Tablo 32. verilerine göre, toplam reçine asitleri miktarı en yüksek olan 1009,75 µg/mg ile sahil çamından asit pasta yöntemi ile üretilmiş reçinelerin hidrodestilasyonu ile elde edilmiş kolofan içeriğinde saptanmıştır. Reçine asit miktarı en düşük olan 735,09 µg/mg ile ekstraksiyon reçinesinin hidrodestilasyonu ile elde edilmiş kolofan içeriğinde saptanmıştır.

Çam reçinesi özelinde, hidrodestilasyon yönteminin reçine asitleri miktarına etkisine bakıldığında 2019 yılı reçine üretiminde sahil çamı reçineleri için asit pasta yöntemi ile üretilen reçinelerde 1009,75 µg/mg ile reçine asitleri miktarının en yüksek miktarda tespit edilmiştir. En düşük reçine asitleri miktarı ise 755,27 µg/mg ile asit pasta yöntemi ile üretilmiş kızılçam reçinelerinde tespit edilmiştir.

Reçine asit içeriklerine bakıldığında, abietik asit, reçine asitleri içerisinde en yüksek miktarda bulunan reçine asidi olarak saptanmıştır (267,28-305,66 µg/mg). Abietik asidin en yüksek olduğu kolofan, asit pasta yöntemi ile üretilmiş sahil çamı reçinesinden hidrodestilasyon ile üretilmiş kolofan (305,66 µg/mg) olarak tespit edilmiştir. Abietik asidin en az miktarda bulunduğu kolofan, oyma delik yöntemi ile üretilmiş kızılçam reçinesinden hidrodestilasyon ile üretilmiş kolofan olarak tespit edilmiştir (267,28 µg/mg).

En düşük oranda bulunan reçine asidinin, abietatraenoik asit olduğu tespit edilmiştir (2,10-4,98 µg/mg). Asit pasta yöntemi ile üretilmiş Sahil çamı reçinesinden

hidrodestilasyon ile üretilmiş olan kolofan özelinde pimarik asitin en düşük miktarda bulunan reçine asidi olarak tespit edilmiştir (1,42 µg/mg).

Tablo 32. Hidrodestilasyon sonrası kolofan örneklerinin içeriğinde yer alan reçine asitlerinin GC-FID/MS ile karakterizasyonu

Reçine Asidi	Kızılçam Kolofanı (µg/mg)		Sahil çamı Kolofanı (µg/mg) AP*	Ekstraksiyon Kolofanı (µg/mg)
	AP*	OD*		
Pimarik asit	47,73	67,43	1,427	70,80
Sandarakopimarik asit	13,37	13,05	34,48	13,02
Izopimarik asit	88,42	23,71	116,29	38,47
Palustrik asit	118,10	106,57	261,61	86,38
Dehidroabietik asit	64,34	176,82	133,57	118,16
Abietik asit	291,39	267,28	305,66	298,97
Abietatraenoik asit	4,33	4,981	2,10	3,04
Neoabietik asit	127,55	146,59	154,59	106,22
TOPLAM	755,27	806,46	1009,75	735,09
AP:Asit pasta metodu, OD:Oyma delik metodu				

Doğal reçine kaynaklarından vakum destilasyonu yöntemi ile elde edilen kolofanların reçine asitlerinin GC-FID/MS ile analizine ilişkin sonuçlar Tablo 33’de yer almaktadır. Tablo 33 verilerine göre, toplam reçine asitleri miktarı en yüksek olan 835,45 µg/mg ile sahil çamından asit pasta yöntemi ile üretilmiş reçinelerin vakum destilasyonu ile elde edilmiş kolofan içeriğinde saptanmıştır. Reçine asit miktarı en düşük olan 530,98 µg/mg ile ekstraksiyon reçinesinin vakum destilasyonu ile elde edilmiş kolofan içeriğinde saptanmıştır.

Çam reçinesi özelinde, vakum destilasyon yönteminin reçine asitleri miktarına etkisine bakıldığında 2019 yılı reçine üretiminde sahil çamı reçineleri için asit pasta yöntemi ile üretilen reçinelerde 835,45 µg/mg ile reçine asitleri miktarının en yüksek olarak saptanmıştır. En düşük reçine asitleri miktarı ise 695,85 µg/mg ile asit pasta yöntemi ile üretilmiş kızılçam reçinelerinde tespit edilmiştir.

Reçine asit içeriklerine bakıldığında, abietik asit miktarının reçine asitleri içerisinde en yüksek miktarda olan reçine asidi olduğu saptanmıştır (211,47-335,39µg/mg). Abietik asidin en yüksek olduğu kolofan, oyma delik yöntemi ile üretilmiş sahil çamı reçinesinden vakum destilasyonu ile üretilmiş kolofan (335,39 µg/mg) olarak tespit edilmiştir. Abietik asidin en az miktarda bulunduğu kolofan, ekstraksiyon reçinesinden vakum destilasyonu

ile üretilmiş kolofan olarak tespit edilmiştir (211,47 $\mu\text{g}/\text{mg}$). En düşük oranda bulunan reçine asidi ise abietatraenoik asit olarak tespit edilmiştir (1,69-4,16 $\mu\text{g}/\text{mg}$).

Tablo 33. Vakum destilasyon sonrası kolofan örneklerinin içeriğinde yer alan reçine asitlerinin GC-FID/MS ile karakterizasyonu

Reçine Asidi	Kızılçam Kolofanı ($\mu\text{g}/\text{mg}$)		Sahil çamı Kolofanı ($\mu\text{g}/\text{mg}$) AP*	Ekstraksiyon Kolofanı ($\mu\text{g}/\text{mg}$)
	AP*	OD*		
Pimarik asit	0,31	57,37	69,34	32,76
Sandarakopimarik asit	12,94	11,60	13,30	8,94
Izopimarik asit	106,02	40,11	23,41	61,70
Palustrik asit	149,34	72,52	100,83	83,68
Dehidroabietik asit	87,36	111,52	160,50	33,29
Abietik asit	231,86	335,39	315,14	211,47
Abietatraenoik asit	1,69	2,35	3,20	4,16
Neoabietik asit	106,28	133,34	149,69	94,95
TOPLAM	695,85	764,23	835,45	530,98
AP: Asit pasta metodu, OD: Oyma delik metodu				

Çalışmada farklı doğal reçine destilasyon türlerinde, toplam reçine asitleri varlığının hidrodestilasyon metodu ile daha iyi korunmuş olduğu saptanmıştır (1009,75-735,09 $\mu\text{g}/\text{mg}$). Her iki yöntemde de abietik asit'in (211,47-335,39 $\mu\text{g}/\text{mg}$) en yüksek miktarda bulunan reçine asidi olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte abietatraenoik asitin de (1,69-4,98 $\mu\text{g}/\text{mg}$) her iki yöntem ile elde edilen kolofanlarda en az miktarda bulunan reçine asidi olarak tespit edilmiştir.

3.2.1.2. Doğal Reçinelerin ve Kolofanların Yağ Asitleri İçeriklerinin GC-FID/MS ile Analizine Ait Bulgular

Doğal reçinelerin ve doğal reçinelerden başlangıç içeriklerinde bulunan yağ asitleri içeriklerinin GC-FID/MS ile analizine ilişkin sonuçlara Tablo 34'de yer verilmiştir. Tablo 34 verilerine göre en yüksek yağ asitleri miktarı 218,09 $\mu\text{g}/\text{mg}$ ile Tall oil'den elde edilmiştir. En düşük yağ asitleri miktarı ise, 9,89 $\mu\text{g}/\text{mg}$ ile kızılçam reçineleri içinde oyma delik yöntemi ile üretilen reçinelerde tespit edilmiştir.

Çam reçinesi özelinde, reçine üretim yöntemlerinin yağ asitleri miktarına etkisine bakıldığında 2019 yılı reçine üretiminde asit pasta yöntemi ile üretilmiş sahil çamı

reçinelerinde 20,31 µg/mg ile yağ asitleri miktarının en yüksek olduğu reçine türü olarak tespit edilmiştir.

Yağ asitleri içeriklerine bakıldığında, lineloik asit miktarının yağ asitleri içerisinde en yüksek miktarda olan yağ asidi olduğu saptanmıştır (2,53-161,06 µg/mg). Lineloik asidin en yüksek miktarda tall oil reçinesinde saptanmıştır (161,06 µg/mg). En düşük oranda bulunan yağ asidin eikosenoik asit olduğu tespit edilmiştir (0,00-2,56 µg/mg).

Tablo 34. Başlangıç örneklerin içeriğinde yer alan yağ asitlerinin GC-FID/MS ile karakterizasyonu

Yağ Asitleri	Kızılçam Reçinesi (µg/mg)		Sahil çamı Reçinesi (µg/mg) AP*	Ekstraksiyon Reçinesi (µg/mg)	Tall Oil (µg/mg)
	AP*	OD*			
Palmitik Asit 16:0	1,74	2,08	1,85	2,79	16,15
Linoleik Asit 18:2	4,82	2,53	10,09	14,08	161,06
Stearik Asit 18:0	1,77	1,80	2,03	3,94	6,55
Eikosenoik Asit 20:1	0,00	0,00	1,12	0,00	2,56
Eikosadienoik Asit 20:2	1,16	1,54	1,01	0,71	4,79
Eikosatrienoik Asit 20:3	0,00	0,68	0,75	1,07	20,59
Behenik Asit 22:0	0,62	0,71	0,74	0,86	3,21
Trikosilik Asit 23:0	0,50	0,51	0,43	0,29	0,41
Lignoserik Asit 24:0	0,77	0,00	2,25	3,42	2,72
TOPLAM	11,42	9,89	20,31	27,20	218,09
AP: Asit pasta metodu, OD: Oyma delik metodu					

Doğal reçine kaynaklarından hidrodestilasyon yöntemi ile elde edilen kolofanların yağ asitlerinin GC-FID/MS ile analizine ilişkin sonuçlar Tablo 35’de yer almaktadır.

Tablo 35 verilerine göre, toplam yağ asitleri miktarı en yüksek olan 28,44 µg/mg ile ekstraksiyon reçinesinden hidrodestilasyonu ile elde edilmiş kolofan içeriğinde saptanmıştır. Yağ asit miktarı en düşük olan 21,28 µg/mg ile asit pasta yöntemi ile üretilmiş kızılçam reçinesinin hidrodestilasyonu ile elde edilmiş kolofan içeriğinde saptanmıştır.

Çam reçinesi özelinde, hidrodestilasyon yönteminin yağ asitleri miktarına etkisine bakıldığında 2019 yılı reçine üretiminde kızılçam reçineleri içerisinde oyma delik yöntemi ile üretilen reçinelerde 22,27 µg/mg ile en yüksek miktarda yağ asitleri tespit edilmiştir. En düşük yağ asitleri miktarı ise 21,28 µg/mg ile asit pasta yöntemi ile üretilmiş kızılçam reçinelerinde tespit edilmiştir.

Yağ asit içeriklerine bakıldığında, linoleik asit yağ asitleri içerisinde en yüksek miktarda bulunan yağ asidi olarak saptanmıştır (8,47-13,62 µg/mg). Linoleik asidin en yüksek olduğu kolofan, ekstraksiyon reçinesinden hidrodestilasyon ile üretilmiş kolofan (13,62 µg/mg) olarak tespit edilmiştir. Linoleik asidin en az miktarda bulunduğu kolofan, oyma delik yöntemi ile üretilmiş kızılçam reçinesinden hidrodestilasyon ile üretilmiş kolofan olarak tespit edilmiştir (8,47 µg/mg). En düşük oranda bulunan yağ asidinin eikosenoik asit olduğu tespit edilmiştir (0,00-1,00 µg/mg).

Tablo 35. Hidrodestilasyon sonrası kolofan örneklerinin içeriğinde yer alan yağ asitlerinin GC-FID/MS ile karakterizasyonu

Yağ Asitleri	Kızılçam Kolofanı (µg/mg)		Sahil çamı Kolofanı (µg/mg) AP*	Ekstraksiyon Kolofanı (µg/mg)
	AP*	OD*		
Palmitik Asit 16:0	1,66	2,17	2,29	3,34
Linoleik Asit 18:2	9,35	8,47	9,82	13,62
Stearik Asit 18:0	2,50	3,05	2,32	3,15
Eikosenoik Asit 20:1	0,00	0,00	1,00	0,48
Eikosadienoik Asit 20:2	1,28	1,40	1,28	1,35
Eikosatrienoik Asit 20:3	0,14	0,58	0,60	1,70
Behenik Asit 22:0	0,72	0,94	0,75	0,68
Trikosilik Asit 23:0	0,96	0,76	0,68	0,59
Lignoserik Asit 24:0	4,64	4,88	3,37	3,50
TOPLAM	21,28	22,27	22,15	28,44
AP: Asit pasta metodu, OD: Oyma delik metodu				

Doğal reçine kaynaklarından vakum destilasyon yöntemi ile elde edilen kolofanların yağ asitlerinin GC-FID/MS ile analizine ilişkin sonuçlar Tablo 36’da yer almaktadır.

Tablo 36 verilerine göre, toplam yağ asitleri miktarı en yüksek olan 26,24 µg/mg ile asit pasta yöntemi ile üretilmiş kızılçam reçinesinin vakum destilasyonu ile elde edilmiş kolofan içeriğinde saptanmıştır. Yağ asit miktarı en düşük olan 18,41 µg/mg ile oyma delik pasta yöntemi ile üretilmiş kızılçam reçinesinin vakum destilasyonu ile elde edilmiş kolofan içeriğinde saptanmıştır.

Çam reçinesi özelinde, vakum destilasyon yönteminin yağ asitleri miktarına etkisine bakıldığında 2019 yılı reçine üretiminde kızılçam reçineleri içerisinde asit pasta yöntemi ile üretilen reçinelerde 26,24 µg/mg ile en yüksek miktarda yağ asitleri tespit edilmiştir. En

düşük yağ asitleri miktarı ise 18,41 µg/mg ile oyma delik yöntemi ile üretilmiş kızılçam reçinelerinde tespit edilmiştir.

Yağ asit içeriklerine bakıldığında, lignoserik asidin en yüksek miktarda bulunan yağ asidi olduğu saptanmıştır (7,25-11,53 µg/mg). Lignoserik asidin en yüksek olduğu kolofan, sahil çamından asit pasta yöntemi ile üretilmiş reçineden vakum destilasyon ile üretilmiş kolofan (11,53 µg/mg) olarak tespit edilmiştir. Lignoserik asidin en az miktarda bulunduğu kolofan, ekstraksiyon reçinesinden vakum destilasyon metodu ile üretilmiş kolofan olarak tespit edilmiştir (7,25 µg/mg). En düşük oranda bulunan yağ asidinin eikosenoik asit olduğu tespit edilmiştir (0,00-0,83 µg/mg).

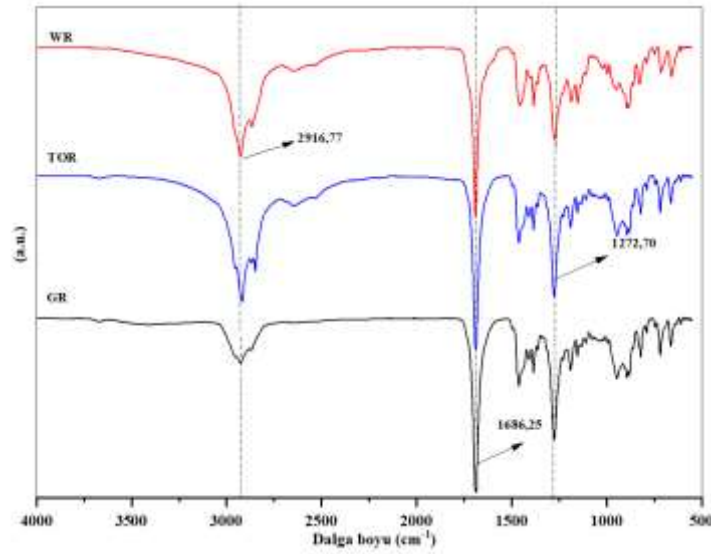
Tablo 36. Vakum destilasyon sonrası kolofan örneklerinin içeriğinde yer alan yağ asitlerinin GC-MS ile karakterizasyonu

Yağ Asitleri	Kızılçam Kolofanı (µg/mg)		Sahil Çamı Kolofanı (µg/mg) AP*	Ekstraksiyon Kolofanı (µg/mg)
	AP*	OD*		
Palmitik Asit 16:0	2,81	3,01	3,37	3,79
Linoleik Asit 18:2	8,09	0,19	1,7	4,1
Stearik Asit 18:0	2,65	1,94	1,73	2,39
Eikosenoik Asit 20:1	0,00	0,00	0,83	0,00
Eikosadienoik Asit 20:2	1,04	1,25	1,06	0,71
Eikosatrienoik Asit 20:3	1,95	0,03	1,20	1,11
Behenik Asit 22:0	0,60	0,86	0,56	1,34
Trikosilik Asit 23:0	0,60	1,10	0,46	0,53
Lignoserik Asit 24:0	8,47	9,99	11,53	7,25
TOPLAM	26,24	18,41	22,54	21,35
AP: Asit pasta metodu, OD: Oyma delik metodu				

3.2.1.3. Doğal Kolofanların FTIR Analizine Ait Bulgular

Tez çalışmasında esterleşme reaksiyonlarında rol alan doğal kolofanların FT-IR spektrumları Şekil 50’de yer almaktadır.

Şekil 50’de 2916.77 cm⁻¹ aralığında görülen pikler yapı içerisindeki alifatik C-H bağları olarak tespit edilmiştir. 1686.25 cm⁻¹’de görülen keskin pik C=O gerilmesi olarak tespit edilmiştir. 1272.70 cm⁻¹’de görülen pik, –COOH grup içerisindeki C-O-C gerilmeleri olarak tespit edilmiştir (Wang vd., 2016; Garcia vd.,2020).



Şekil 50. Doğal kolofanların FT-IR spektrumları

3.2.1.4. Doğal Kolofanların Termal Kütle Analizine (TGA) Ait Bulgular

Örneklerin başlangıç sıcaklık değeri (°C), bozunduğu sıcaklık değeri (°C) ile bozunma basamaklarındaki ağırlık kayıpları (%) Tablo 37’de, bozunma sıcaklıkları (°C) ve ağırlık değişimi (%)’ne ilişkin bilgiler Şekil 51’de yer almaktadır.

TGA sonuçlarına göre, bozunma sıcaklığı en yüksek 335,95 °C ile GR (çam reçinesi kolofanı)örneğinde, en düşük ise 317,35 °C ile TOR (tall oil kolofanı) örneğinde tespit edilmiştir. Ağırlık kaybı (%10) ilk WR (ekstraksiyon reçinesi kolofanı) örneğinde 238,17 °C ile, en geç TOR (270,14°C) örneğinde saptanmıştır.

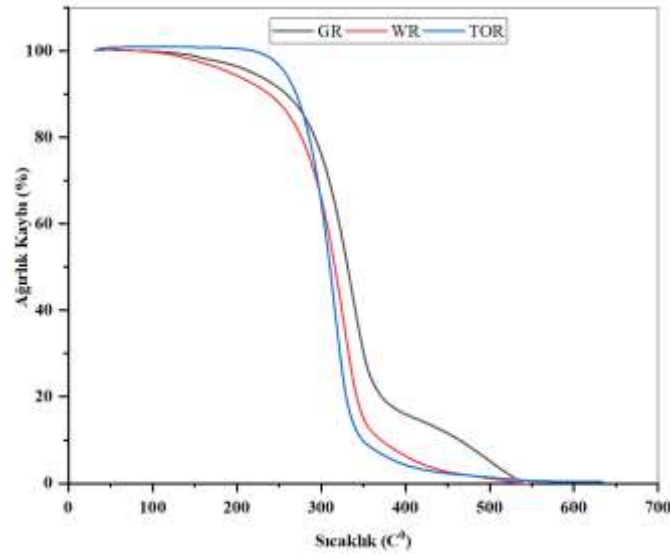
Bozunma sıcaklığı ile ağırlık kayıpları arasındaki ilişkilere bakıldığında, en yüksek bozunma sıcaklığına sahip olan GR örneğinin bozunma sıcaklığında ağırlığının yaklaşık %55’ini kaybettiği saptanmıştır. Bu değer WR örneğinde bu değer ağırlığının yaklaşık %62 sine, TOR örneğinde ise ağırlığının yaklaşık %61,5’una karşılık geldiği tespit edilmiştir.

Şekil 51 (b)’de %50 ağırlık kaybının bulunduğu aralık ve tamamen ağırlık kaybının yaşandığı sıcaklık değeri görülmüştür. Sırasıyla GR örneği için, 540 °C, WR örneği için 538,41 °C ve TOR örneği için 633,72 °C olarak saptanmıştır.

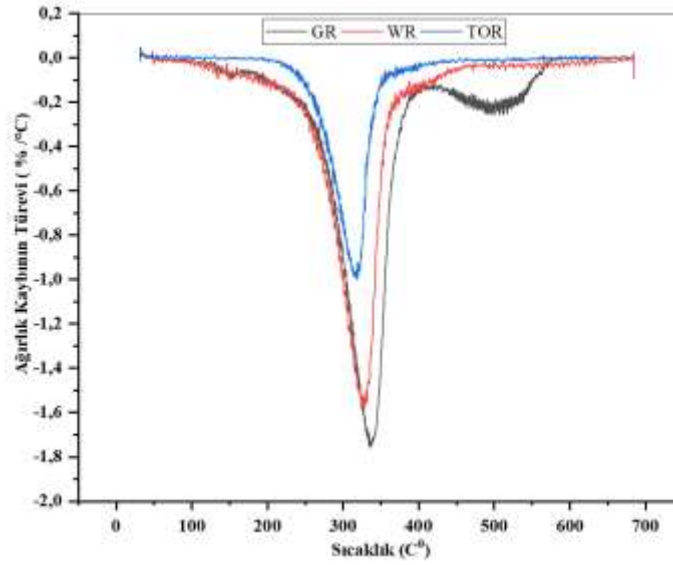
Tablo 37. Doğal kolofanların TGA analizine ait veriler

Kolofan Türü	Başlangıç Sıcaklığı (°C)	Bozunma Sıcaklığı (°C)	TG%						
			%10	%20	%30	%40	%50	%60	%75
GR*	31,64	335,95	258,43	290,14	309,28	321,33	331,37	340,39	357,75
WR*	31,85	326,65	238,17	276,63	294,45	306,87	316,25	324,62	336,97
TOR*	31,89	317,35	270,14	285,64	295,73	303,78	310,14	316,16	325,50

GR:çam reçinesi kolofanı, WR:ekstraksiyon reçinesi kolofanı, TOR:tall oil kolofanı,TG%:%Termal bozunma, ağırlık kaybı



(a)

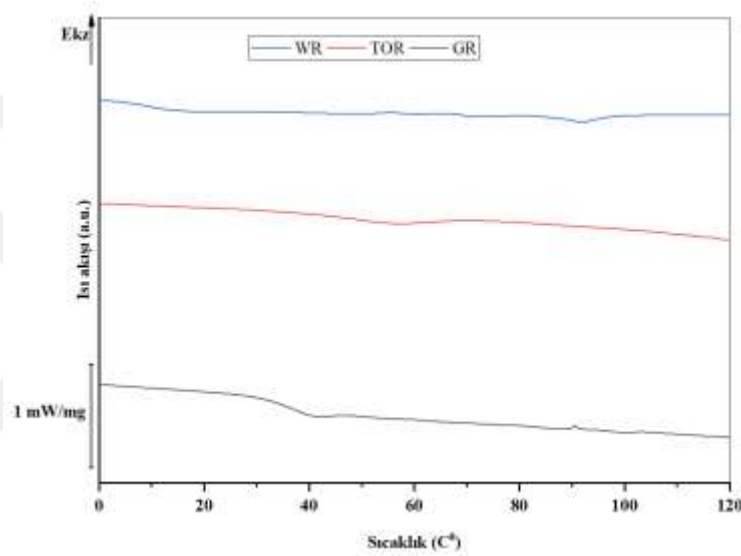


(b)

Şekil 51. Doğal kolofanların TGA analizi (a): bozunma sıcaklığı,°C
b: ağırlık değişimi,%

3.2.1.5. Doğal Kolofanların Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizine (DSC) Ait Bulgular

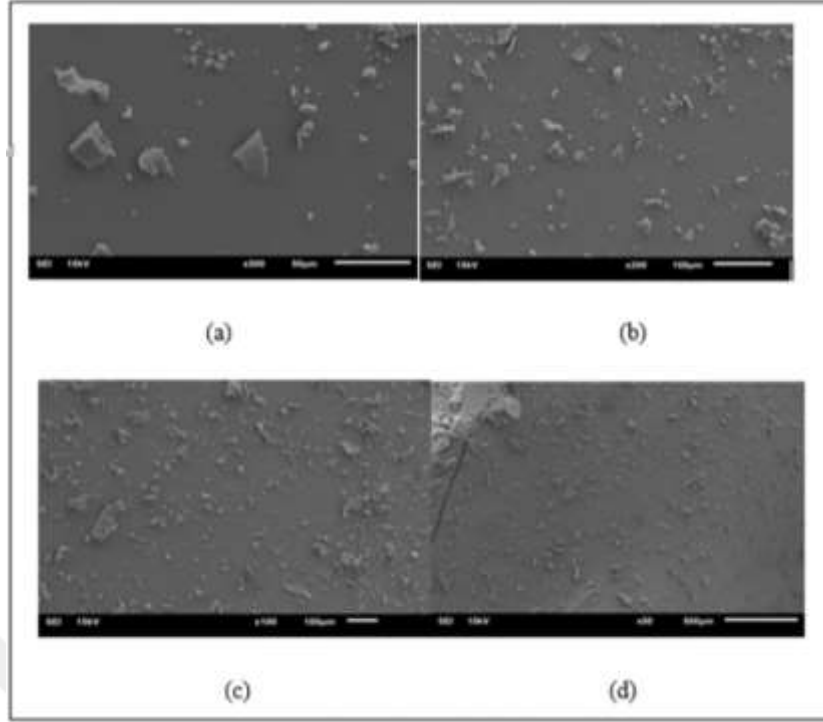
Termoplastik yol çizgi boyası üretiminde kullanılmak üzere esterleştirilen üç farklı kolofan türüne ilişkin DSC sonuçları Şekil 52’de yer almaktadır. DSC sonuçlarına göre, çam reçinesi kolofanı (GR) örneği 40,00°C’de camsı geçiş sıcaklığı vermiştir. Tall oil kolofanı (TOR) ve ekstraksiyon reçinesi kolofanı (WR), camsı geçiş sıcaklığı (T_g) vermemiştir.



Şekil 52. Doğal kolofan örneklerinin DSC grafiği (A:GR, B:TOR ve C:WR)

3.2.1.6 Çam Reçinesi Kolofanının SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizine Ait Bulgular

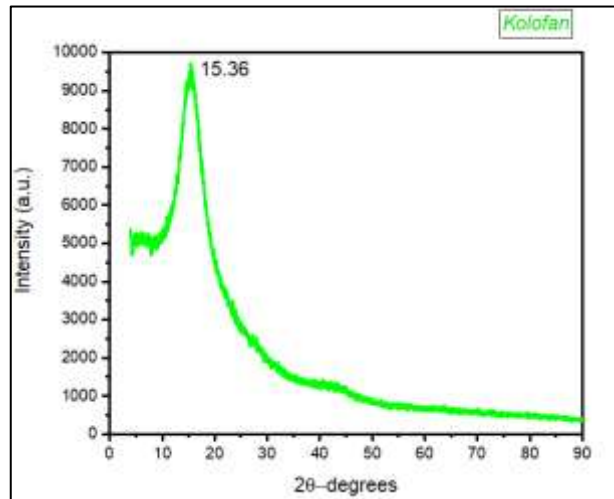
Doğal kolofanların SEM analizine ait bulgular Şekil 53’te yer almaktadır. Şekil 54’de yüzey görüntüleri, sol üsten başlayarak, 50µm X500, 100µm X200, 100µm X100, 500µm X50 olarak ölçümlenmiştir.



Şekil 53. Doğal kolofanların SEM görüntüleri

3.2.1.7. Çam Reçinesi Kolofanının XRD (X-Işını Difraktometresi) Analizine Ait Bulgular

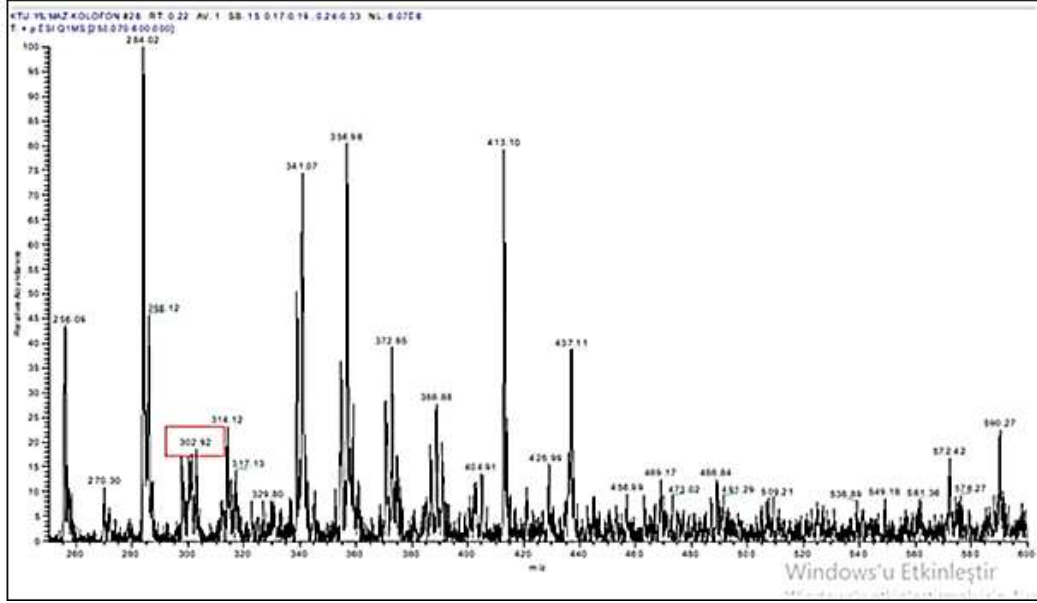
Şekil 54’de X-Ray kırınım deseni görülmektedir. Kırınım desenine göre tepe noktası 15.36° ’da yaygın bir pik görülmektedir. Bu da kolofan asitleri (reçine asitleri)’nin amorf karakterde olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 54. Doğal kolofanın X-RAY kırınım deseni

3.2.1.8. Çam Reçinesi Kolofanının LC-MS/MS (Sıvı Kromatografi-Kütle Spektrometresi) ile Kütle Analizine Ait Bulgular

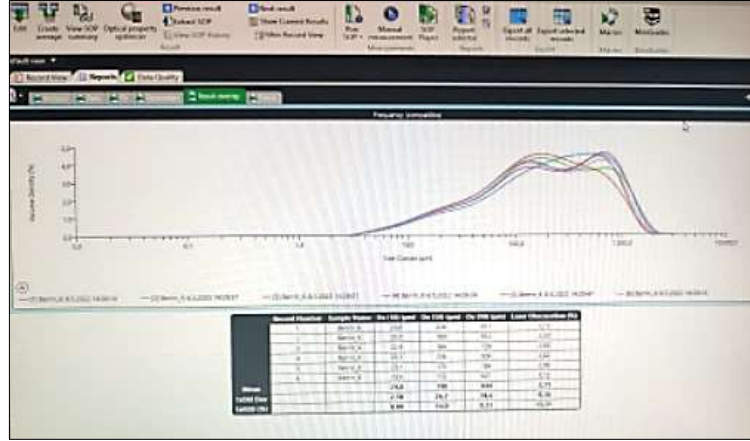
Çam reçinesi kolofanının LC-MS/MS ile alınmış sıvı kromatografi-kütle spektrometresi Şekil 56'da yer almaktadır. Şekil 55'de doğal çam kolofanlarının içerisinde en yüksek oranda bulunan reçine asidi 302,52 m/z ile abietik asit olarak tespit edilmiştir.



Şekil 55. Çam reçinesi kolofanının LC-MS/MS ile analizi

3.2.1.9. Çam Reçinesi Kolofanının Partikül Boyut Analizine (Mastersizer) Ait Bulgular

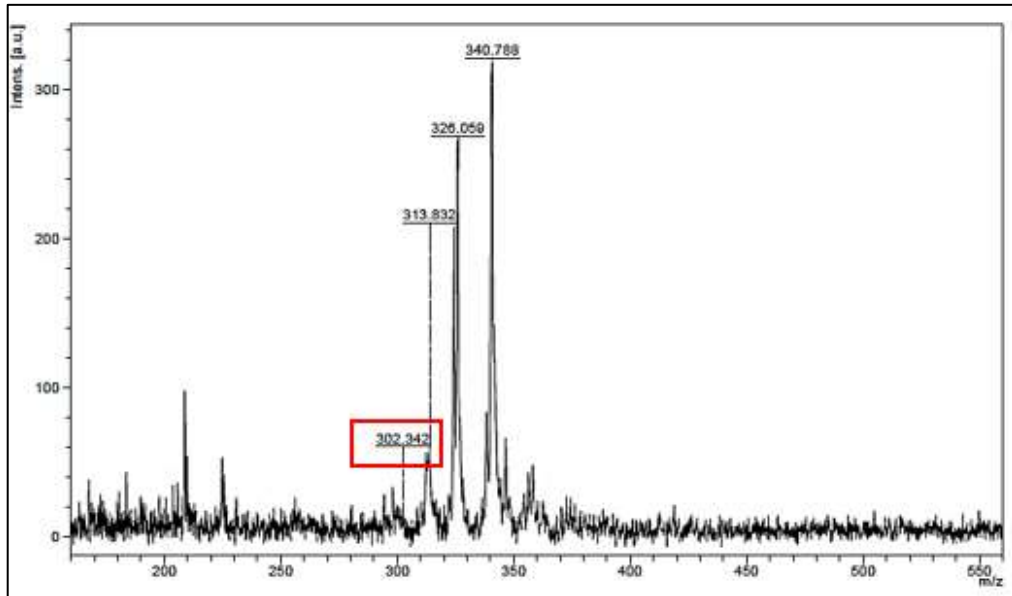
Doğal çam reçinesi kolofanının partikül analizine ilişkin Şekil 56'da parçacık boyut grafiği yer almaktadır. Kolofan etanolde çözündürülüp, homojen bir karışım elde edildikten sonra parçacık boyut ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler 6 tekrarlı yapılmış olup, sırasıyla 236,189,164,206,175,172 μm olarak parçacık boyutları hesaplanmış olup, ortalama parçacık boyutu 188 μm olarak saptanmıştır.



Şekil 56. Kolofanın parçacık boyut analizi

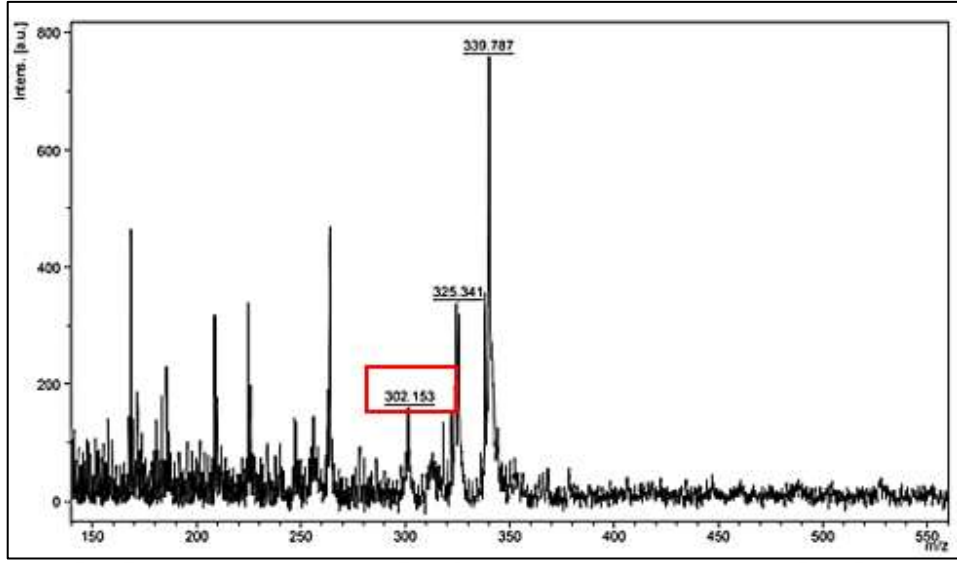
3.2.1.10. Doğal Kolofanların MALDI-TOF -MS ile (Matriks ile Desteklenmiş Lazer Desorpsiyon/İyonizasyon Uçuş Zamanı Kütle Spektrometresi) Kütle Analizine Ait Bulgular

Doğal kolofan örneklerinin her birine MALDI-TOF-MS analizi yapılmıştır. Analize ilişkin sonuçlar Şekil 57’de yer almaktadır. Çam reçinesi kolofanında en yüksek oranda bulunan reçine asidi olan abietik asidin kütlesi 302,342 g/mol olarak tespit edilmiştir.



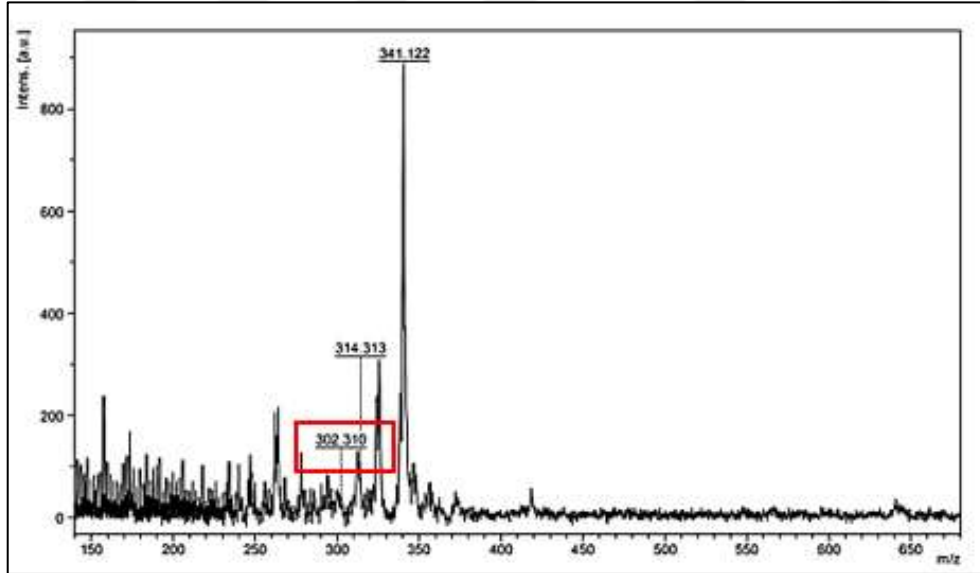
Şekil 57. Çam reçinesi kolofanı MALDI-TOF kütle spektrumu

Şekil 58’de tall oil kolofanı içerisinde en yüksek oranda bulunan reçine asidi olan abietik asidin kütlesi 302,153 g/mol olarak tespit edilmiştir.



Şekil 58. Tall oil kolofanının MALDI-TOF kütle spektrumu

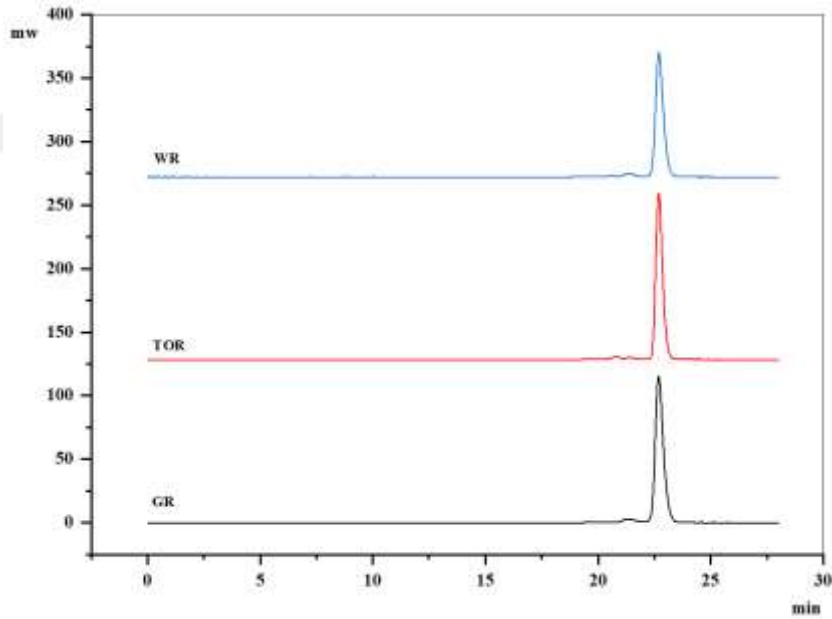
Şekil 59’da ekstraksiyon reçinesi kolofanı içerisinde en yüksek oranda bulunan reçine asidi olan abietik asidin kütlesi 302,310 g/mol olarak tespit edilmiştir.



Şekil 59. Ekstraksiyon reçinesi kolofanının MALDI-TOF kütle spektrumu

3.2.1.11. Doğal Kolofanların GPC-HPLC ile (Büyükölçek Ayırma Kromatografisi-Yüksek Basıncı Sıvı Kromatografisi) Karakterizasyonuna Ait Bulgular

Doğal kolofanların GPC-HPLC analizine ilişkin sonuçlar Şekil 60 ve Tablo 38’de yer almaktadır. Ester kolofan üretiminde kullanılmış olan doğal kolofanların, GPC-HPLC analizi ile ilgili Şekil 60 ve Tablo 38’de veriler yer almaktadır. 22,68-22,70’inci dakika aralığında kolofan içeriğinde en yüksek oranda bulunan reçine asitlerinden, abietik asit ve izomerlerinin tespit edilmiştir. Bu sonuçlara ek olarak, 20,81-21,33’üncü dakika aralığında gelen molekül ağırlığının reçine asitlerinden yüksek olan yapılar olarak kolofan içerisinde tespit edilmiştir. Doğal kolofanlar içerisinde çam reçinesi kolofanı (GR), %96,472 konsantrasyon ile abietik asit varlığının en yüksek olduğu kolofan örneği olarak saptanmıştır. Tall oil kolofanı ise %92,325 ile abietik asit varlığının en az olduğu kolofan örneği olarak saptanmıştır.



Şekil 60. Doğal kolofanların GPC-HPLC kromatogramları

Tablo 38. Doğal kolofanların GPC-HPLC kromatogram analizi

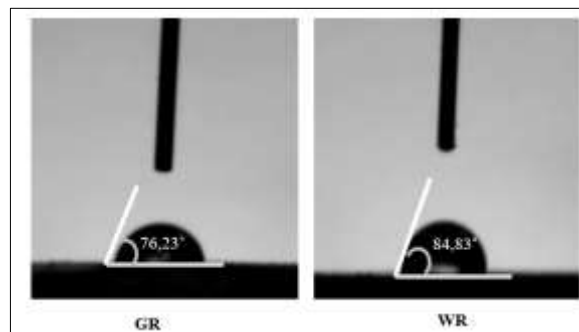
Kolofan	Pik No	Alıkonma Zamanı (dk.)	Konsantrasyon %
GR	1	21,333	3,484
	2	22,684	96,472
WR	1	21,346	3,591
	2	22,701	95,365
TOR	1	20,813	2,308
	2	21,407	1,721
	3	22,700	92,325

3.2.1.12. Doğal Kolofanlarda Islanabilirlik-Temas Açısı Analizine (Wettability) Ait Bulgular

Doğal kolofan türlerinden ekstraksiyon kolofanı ve çam reçinesi kolofanının temas açısı değerleri Tablo 39’da yer almaktadır. Tall oil kolofanı granül halde olması sebebi ile temas açısı değeri ölçümlenememiştir. Başlangıç kolofan ürünlerinin ortalama su temas açısı değerinin $WCA > 65^\circ$ olması ile, hidrofobik karakterde oldukları tespit edilmiştir. Ekstraksiyon reçinesi kolofanı çam reçinesi kolofanına göre daha hidrofobik ($84,83 > 76,23$) olduğusaptanmıştır. Analiz görüntüleri Şekil 61’de yer almaktadır.

Tablo 39. Doğal kolofanlarda su temas açısı (WCA°)

	Kolofan*	
	GR	WR
Temas Açısı (WCA°)	74,5	86,9
	78,6	84,3
	75,6	83,3
Ortalama	76,23	84,83
GR: Çam reçinesi kolofanı, WR: Ekstraksiyon reçinesi kolofanı		

Şekil 61. Doğal kolofanların WCA° analiz görüntüleri

3.2.1.13. Doğal Kolofanlarda Renk Analizine Ait Bulgular

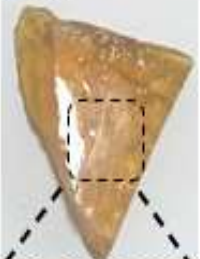
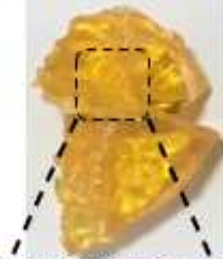
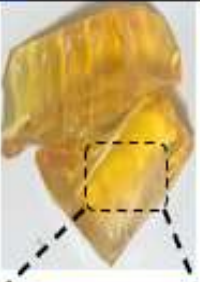
Doğal Kolofan örneklerinde renk ölçümüne ilişkin bulguların ortalama değerleri Tablo 40’ da yer almaktadır. Basit destilasyon yöntemi ile üretimleri yapılmış doğal çam reçinesi kolofanı renk ölçümleri L_{ort} değerine göre, 13 numaralı çam reçinesi kolofan (L_{ort} :36,58) örneğinin en açık renkli kolofan örneği olarak tespit edilmiştir. Bununla birlikte L_{ort} değerinin ≥ 30 olduğu kolofan örneklerinden 10 numaralı (L_{ort} :31,82), 3 numaralı (L_{ort} :31,86), 4 numaralı (L_{ort} :32,22), 6 numaralı (L_{ort} :32,25), 16 numaralı (L_{ort} :32,45), 2 numaralı (L_{ort} :32,78), 8 numaralı (L_{ort} :33,17), 14 numaralı (L_{ort} :35,84) ve 7 numaralı (L_{ort} :35,87) örnekler de açık renkli çam reçinesi kolofan örnekleri olarak saptanmıştır.

Bu örneklerin a_{ort} ve b_{ort} değerleri, 13 numaralı (a_{ort} :5,08, b_{ort} :15,4), 6 numaralı (a_{ort} :5,08 ve b_{ort} :11,74), 16 numaralı (a_{ort} :3,84 ve b_{ort} :11,23), 8 numaralı (a_{ort} :8,24 ve b_{ort} :13,34), 14 numaralı (a_{ort} :8,05 ve b_{ort} :15,84), 7 numaralı (a_{ort} :8,05 ve b_{ort} :15,84), 2 numaralı (a_{ort} :6,27 ve b_{ort} :9,70) ve 4 numaralı (a_{ort} :4,14 ve b_{ort} :7,41) kolofan örneklerinin renkleri sarıya yakın turuncu renk olarak tespit edilmiştir.

Buna karşılık, L_{ort} değerine göre, 9 numaralı çam reçinesi kolofan (L_{ort} :27,97) örneği en koyu renkli kolofan örneği olarak tespit edilmiştir. Diğer L_{ort} değerinin ≤ 30 olduğu kolofan örneklerinden 1 numaralı (L_{ort} :28,31), 18 numaralı (L_{ort} :28,94), 11 numaralı (L_{ort} :29,41), 17 numaralı (L_{ort} :29,54), 5 numaralı (L_{ort} :30,07) ve 12 numaralı (L_{ort} :30,65), örnekler koyu renkli çam reçinesi kolofanı örnekleri olarak tespit edilmişlerdir.

Bu örneklerin a_{ort} ve b_{ort} değerleri, 9 numaralı (a_{ort} :3,06 ve b_{ort} : 3,12), 1 numaralı (a_{ort} :2,85 ve b_{ort} :2,58) , 18 numaralı (a_{ort} :6,07 ve b_{ort} :4,43), 11 numaralı (a_{ort} :3,58 ve b_{ort} :2,45), 17 numaralı (a_{ort} :7,79 ve b_{ort} :6,93) ve 5 numaralı (a_{ort} :5,05ve b_{ort} : 5,57), 12 numaralı (a_{ort} :3,86 ve b_{ort} :8,67) kolofan örneklerinin renkleri turuncuya yakın olarak tespit edilmiştir. Ekstraksiyon reçinesi kolofanı örneğinin L_{ort} , a_{ort} ve b_{ort} değeri, L_{ort} :32,11, a_{ort} :1,01 b_{ort} :0,25, Tall oil kolofan örneğinin ise, L_{ort} :72,23, a_{ort} :1,50 ve b_{ort} :12,18 olarak tespit edilmiştir.

Tablo 40. Doğal kolofanlarda renk analizi

1	2	3	4
$L_{\text{ort}}: 28,31$ $a_{\text{ort}}: 2,85$ $b_{\text{ort}}: 2,58$	$L_{\text{ort}}: 32,78$ $a_{\text{ort}}: 6,27$ $b_{\text{ort}}: 9,70$	$L_{\text{ort}}: 31,86$ $a_{\text{ort}}: 3,61$ $b_{\text{ort}}: 4,89$	$L_{\text{ort}}: 32,22$ $a_{\text{ort}}: 4,14$ $b_{\text{ort}}: 7,41$
			
			
5	6	7	8
$L_{\text{ort}}: 30,07$ $a_{\text{ort}}: 5,05$ $b_{\text{ort}}: 5,57$	$L_{\text{ort}}: 32,25$ $a_{\text{ort}}: 5,08$ $b_{\text{ort}}: 11,74$	$L_{\text{ort}}: 35,87$ $a_{\text{ort}}: 7,14$ $b_{\text{ort}}: 15,95$	$L_{\text{ort}}: 33,17$ $a_{\text{ort}}: 8,24$ $b_{\text{ort}}: 13,34$
			
			

Tablo 40'in devamı.

9	10	11	12
$L_{\text{ort}}:27,97$ $a_{\text{ort}}:3,06$ $b_{\text{ort}}:3,12$	$L_{\text{ort}}:31,82$ $a_{\text{ort}}:1,09$ $b_{\text{ort}}:1,82$	$L_{\text{ort}}:29,41$ $a_{\text{ort}}:3,58$ $b_{\text{ort}}:2,45$	$L_{\text{ort}}:30,65$ $a_{\text{ort}}:3,86$ $b_{\text{ort}}:8,67$
			
			
13	14	15	16
$L_{\text{ort}}:36,58$ $a_{\text{ort}}:5,08$ $b_{\text{ort}}:15,41$	$L_{\text{ort}}:35,84$ $a_{\text{ort}}:8,05$ $b_{\text{ort}}:15,84$	$L_{\text{ort}}:28,82$ $a_{\text{ort}}:3,87$ $b_{\text{ort}}:3,77$	$L_{\text{ort}}:32,45$ $a_{\text{ort}}:3,84$ $b_{\text{ort}}:11,23$
			
			
17	18	TOR	WR
$L_{\text{ort}}:29,54$ $a_{\text{ort}}:7,79$ $b_{\text{ort}}:6,93$	$L_{\text{ort}}:28,94$ $a_{\text{ort}}:6,07$ $b_{\text{ort}}:4,43$	$L_{\text{ort}}:72,23$ $a_{\text{ort}}:1,50$ $b_{\text{ort}}:12,18$	$L_{\text{ort}}:32,11$ $a_{\text{ort}}:1,01$ $b_{\text{ort}}:0,25$
			
			

3.2.2. Doğal Kolofanlara Uygulanan Standart Testlere Ait Bulgular

3.2.2.1. Doğal Kolofanlarda Asit Sayısı Değerine (ASTM D 465-05) Ait Bulgular

Çalışmada üretimi yapılan kolofanların ASTM D 465-05 standardına göre belirlenen asit sayısı değerleri Tablo 41’de verilmiştir.

Tablo 41’de 145,77-176,00 mg KOH/g, doğal kolofanlarda asit değeri değer aralığı olarak tespit edilmiştir. Asit değeri en yüksek olan kolofan örneği tall oil kolofanı olarak tespit edilmiştir. Yapılan çalışmaya göre asit değeri en yüksek olan kolofan örneği çam reçinesi kolofanı olarak 174,65 mg KOH/g ile Silifke yöresinde üretilen Kızılçam (oyma delik) reçinelerinden elde edilen kolofanlarda saptanmıştır. Çalışmada en düşük asit değeri, 145,77 mg KOH/g ile Silifke yöresi Kızılçam (oyma delik) reçinelerinden elde edilmiş kolofanlarda saptanmıştır.

Tablo 41’de yer alan ortalama % asit değerlerinde sahil çamı (oyma delik) kolofanlarının asit değerlerinin kızılçam kolofanlarından daha yüksek olarak tespit edildiği görülmektedir.

Tablo 41. Doğal kolofanların ASTM D 465-05’e göre asit sayısı değerleri (mg KOH/gr)

No	Kolofan Türü	Bölge	Asit Değeri (mg KOH/g)	Ortalama Asit Değeri % mg KOH/g
1	Kızılçam (Oyma Delik)	Silifke	157,44	163,41±8,0
2	Kızılçam (Oyma Delik)	Silifke	176,65	
3	Kızılçam (Oyma Delik)	Silifke	145,77	
4	Kızılçam (Oyma Delik)	Silifke	157,09	
5	Kızılçam (Oyma Delik)	Silifke	166,92	
6	Kızılçam (Oyma Delik)	Silifke	166,17	
7	Kızılçam (Oyma Delik)	Silifke	166,17	
8	Kızılçam (Oyma Delik)	Köyceğiz	165,04	
9	Kızılçam (Oyma Delik)	Silifke	167,77	
10	Kızılçam (Oyma Delik)	Silifke	168,56	
11	Kızılçam (Oyma Delik)	Köyceğiz	161,89	
12	Sahil çamı (Oyma Delik)	Kefken	168,23	169,51±4,24
13	Sahil çamı (Oyma Delik)	Kefken	174,18	
14	Sahil çamı (Oyma Delik)	Kefken	170,75	
15	Sahil çamı (Oyma Delik)	Yalova	171,88	
16	Sahil çamı (Oyma Delik)	Taşköprü	160,82	
17	Sahil çamı (Oyma Delik)	Armutlu	170,11	
18	Sahil çamı (Oyma Delik)	Taşköprü	170,60	
19	Tall Oil Kolofanı	Rusya	176,00	176,00±0,00
20	Ekstraksiyon Reçinesi Kolofanı	Edremit	154,00	154,00±0,00

3.2.2.2. Doğal Kolofanlarda Yumuşama Noktası Tayinine (°C) (ASTM E 28 – 99) Ait Bulgular

Çalışmada üretilen kolofanların ASTM E 28-99'a göre yumuşama noktalarına (°C) ilişkin veriler Tablo 42'de yer almaktadır. Ortalama yumuşama noktası değeri (°C) en yüksek olan doğal kolofan türünün ekstraksiyon reçinesi kolofanı (78,80 °C) olduğu tespit edilmiştir. En düşük yumuşama noktası değeri ise 75,45 °C ile tall oil kolofanı olarak belirlenmiştir.

Tablo 42. Doğal kolofanların ASTM E 28-99'a göre yumuşama noktası (°C) değerleri

No	Kolofan Türü	Bölge	Y.N. (°C)	Ort. YN. (°C)
1	Kızılçam (Oyma Delik)	Silifke	78,15	77,36±1,00
2	Kızılçam (Oyma Delik)	Silifke	75,55	
3	Sahil çamı (Oyma Delik)	Yalova	75,92	
4	Kızılçam (Oyma Delik)	Silifke	78,25	
5	Kızılçam (Oyma Delik)	Köyceğiz	77,77	
6	Kızılçam (Oyma Delik)	Silifke	77,50	
7	Kızılçam (Oyma Delik)	Silifke	77,63	
8	Kızılçam (Oyma Delik)	Silifke	77,65	
9	Kızılçam (Oyma Delik)	Köyceğiz	77,67	
10	Kızılçam (Oyma Delik)	Silifke	77,00	
11	Kızılçam (Oyma Delik)	Silifke	76,23	
12	Kızılçam (Oyma Delik)	Silifke	78,95	
13	Sahil çamı (Oyma Delik)	Kefken	76,25	76,31±0,81
14	Sahil çamı (Oyma Delik)	Kefken	75,72	
15	Sahil çamı (Oyma Delik)	Kefken	75,94	
16	Sahil çamı (Oyma Delik)	Taşköprü	75,92	
17	Sahil çamı (Oyma Delik)	Taşköprü	77,92	
18	Sahil çamı (Oyma Delik)	Armutlu	76,10	
19	Tall Oil Kolofanı	Rusya	75,45	75,45
20	Ekstraksiyon Reçinesi Kolofanı	Edremit	78,80	78,80

3.3. Doğal Kolofanların Esterleştirilme (Modifikasyon) Çalışmalarına Ait Bulgular

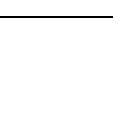
3.3.1. Doğal Kolofanlarda Esterleşme Reaksiyonu Ön Çalışmalarına Ait Bulgular

Doğal kolofanların gliserol ve pentaeritritol alkol ile ester reaksiyonu gerçekleştirilmesi için yapılan ön çalışmalara ait bulgular Tablo 43'de yer almaktadır. Ön çalışmalarda, termoplastik yol çizgi boyalarında daha çok pentaeritritol ester kolofan kullanımı olması sebebi ile öncelikli olarak pentaeritritol alkol kullanılmıştır. TYÇB

üretiminde kullanılan modifiye kolofan ürünlerinin daha çok çam reçinesinden elde edilmesi sebebi ile ön çalışmalarda kolofan olarak çam reçinesi kolofanı kullanılmıştır. Reaksiyonlar inert ortam olmadan gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süreleri 8 ila 10 saat arası değişmiştir. Son ürün rengi nispeten koyu olmuştur. Reaksiyonlar FT-IR analizi ile 2 saatte bir kontrol edilmiştir.

Yapılan ön çalışmalar sonucunda P₁, T, D ve B katkılarının reaksiyon süresi ve son ürün renginde diğer kimyasal katkılara göre daha iyi sonuç verdiği tespit edilmiş olup, ileri analizlerde bu katkılar üzerinden gidilmesi kararlaştırılmıştır.

Tablo 43. Çam reçinesi kolofanının esterleşebilmesi için gerçekleştirilen ön çalışmalar

Kolofan*	Alkol	Katkılar % (a/a), Antioksidan /Katalizör*								Süre (saat)	Ürün
		H	P ₁	P ₂	T	AQ	S	D	B		
GR	P	0,10								10	
		0,25								8, 10	
		0,10								8, 9	
		0,15								8, 9	
					0,25	0,10				8	
					0,10		0,10			8, 9	
					0,25					8	
				0,10						8	
								0,25		8	
									0,25	8, 9	

GR:Çam reçine kolofanı, P:Pentaeritritol alkol H:H₂SO₄,P₁: P-TSA, P₂: Pentaeritritol tetrakis[3-[3,5-di-tert-butil-4-hidroksifenil] propionat,T:4,4'-Tiobis (2-t-butil-5-metilfenol), AQ: Antrokinon, S:Sülfür D: (1,1-Di-tert. -butil)-4 hidroksifenil)metil) etilfosfonat. B: 2,4-Bis(dodesiltiyometil)-6-metilfenol.

3.3.2. Doğal Kolofanların Gliserol ile Esterleştirilmesine Ait Bulgular

Doğal kolofanların gliserol ile esterleşme reaksiyonu sonucu elde edilen sonuçlar Tablo 44’de yer almaktadır. Reaksiyon süresinde, kullanılan katkıların ve doğal kolofan türünün önemli olduğu tespit edilmiştir. En düşük verim (%66,50) ile, P₁ (%0,15) ve T (%0,50) olan reçetelerde tespit edilmiştir.

Tall oil ve ekstraksiyon reçinesi kolofanlarının gliserol ile esterleştirilmesinde en yüksek reaksiyon verimi %75,30 ile ekstraksiyon reçinesi kolofanının gliserol ile esterleştirilmesinde (WRGE) tespit edilmiştir. Tall oil kolofanının gliserol ile esterleştirilmesi (TOGEK) sonrasında reaksiyon verimi % 74,60 olarak saptanmıştır. Doğal kolofanlar arasında gliserol ile esterleşme reaksiyonlarında en yüksek verim çam reçinesi kolofanının gliserol ile esterleştirilmesinde elde edilmiştir (%81,25).

Tablo 44. Gliserol ester kolofana ait bulgular

No	Kolofan*	nKolofan/nGliserol	Asit Değeri T ₀	Katkılar (% a/a)*			Verim %
				P ₁	T	D	
1	GR	2,61	166,92 (5)	0,10	-	-	70,25
2		2,54	166,17(6)	0,10	-	-	69,20
3			166,17(7)	-	0,50	-	69,40
4			165,04(8)	0,15	0,50	-	66,50
5			167,77(9)	0,25	0,50	-	69,20
6			171,88 (15)	-	1,0	0,50	81,25
7	WR	2,54	154,00	-	1,0	0,50	75,30
8	TOR	2,54	176,00	-	1,0	0,50	74,60

GR:Çam reçine kolofanı, WR:Ekstraksiyon reçine kolofanı, TOR:Tall oil kolofanı, P₁: P-TSA,T:4,4'-Tiobis (2-t-butil-5-metilfenol), D: (1,1-Di-tert. -butil)-4 hidroksifenil)metil) etilfosfonat.

3.3.3. Doğal Kolofanların Pentaeritritol ile Esterleştirilmesine Ait Bulgular

Doğal kolofanların pentaeritritol ile esterleşme reaksiyonu sonucu elde edilen sonuçlar Tablo 45’de yer almaktadır. Çalışmalar ile, reaksiyonun gidişatı ve son ürünün rengi üzerine birçok girdinin etklili olduğu tespit edilmiştir. Doğal kolofan kaynaklarına eklenen alkol miktarı arttıkça reaksiyonların daha hızlı ilerlediği tespit edilmiştir. Reaksiyon verimi %70,24 ila % 83,12 aralığında değişmekte olduğu saptanmıştır.

Reaksiyonlar 6 saat sürdürülmüş olup, reaksiyon sırasında her 2 saatte bir ve her reaksiyon sonrasında FT-IR spektrumları alınmıştır. Tablo 45 'de reaksiyon verimi olarak en yüksek verim, %83,12 ile katkı oranları, T (%1,00) ve D (%0,80) olan çam reçine kolofanının modifikasyonu sonucu elde edilmiştir. En düşük verim (%70,24) ile katkı oranları, D (%0,25) ve T (%0,50) olan çam reçine kolofanının modifikasyonu sonucu elde edilmiştir.

Tall oil ve ekstraksiyon reçinesi kolofanlarının pentaeritritol ile esterleştirilmesinde en yüksek reaksiyon verimi %80,25 ile tall oil kolofanının pentaeritritol ile esterleştirilmesinde (TOPEK) tespit edilmiştir. Ekstraksiyon reçinesi kolofanının pentaeritritol ile esterleştirilmesi (WRPE) sonrasında reaksiyon verimi % 75,12-%76,28 olarak saptanmıştır.

Tablo 45. Çam reçinesi kolofanının pentaeritritol alkol ile esterleşmesinde deney modelleri

No	Kolofan*	nKolofan/nPentaeritritol	Asit Değeri T ₀	Katkılar % a/a*				Verim %
				D	T	P ₁	B	
1	GR	0,83	174,65(2)	0,15	-	0,35	-	72,50
2		0,83	145,77 (3)	0,15	0,35	-	-	75,40
3		1,0	157,09 (4)	0,50	1,00	-	-	82,14
4		1,28	166,92 (5)	0,25	-	-	0,25	78,60
5			166,17 (6)	0,80	1,0	-	-	83,12
6		1,50	166,17 (7)	0,80	1,0	-	-	82,80
7		1,55	165,04 (8)	0,50	1,0	-	-	80,20
8		1,60	167,77 (9)	0,50	1,0	-	-	81,18
9		2,28	168,56 (10)	0,80	1,0	-	-	80,20
10		3,28	161,89 (11)	0,80	1,0	-	-	80,13
11		4,28	168,23 (12)	0,15	0,35	-	-	73,21
12			174,18 (13)	0,25	0,50	-	-	70,24
13			170,75 (14)	0,50	1,0	-	-	71,50
14			171,88 (15)	0,50	1,0	0,20	-	75,00
15			160,82 (16)	0,80	1,0	-	-	76,35
16	WR	1,00	154,0	0,50	1,0	-	-	75,40
17		2,00	154,0	0,50	1,0	-	-	76,28
18		3,50	154,0	0,50	1,0	-	-	75,12
19	TOR	1,00	176,0	0,50	1,0	-	-	80,25

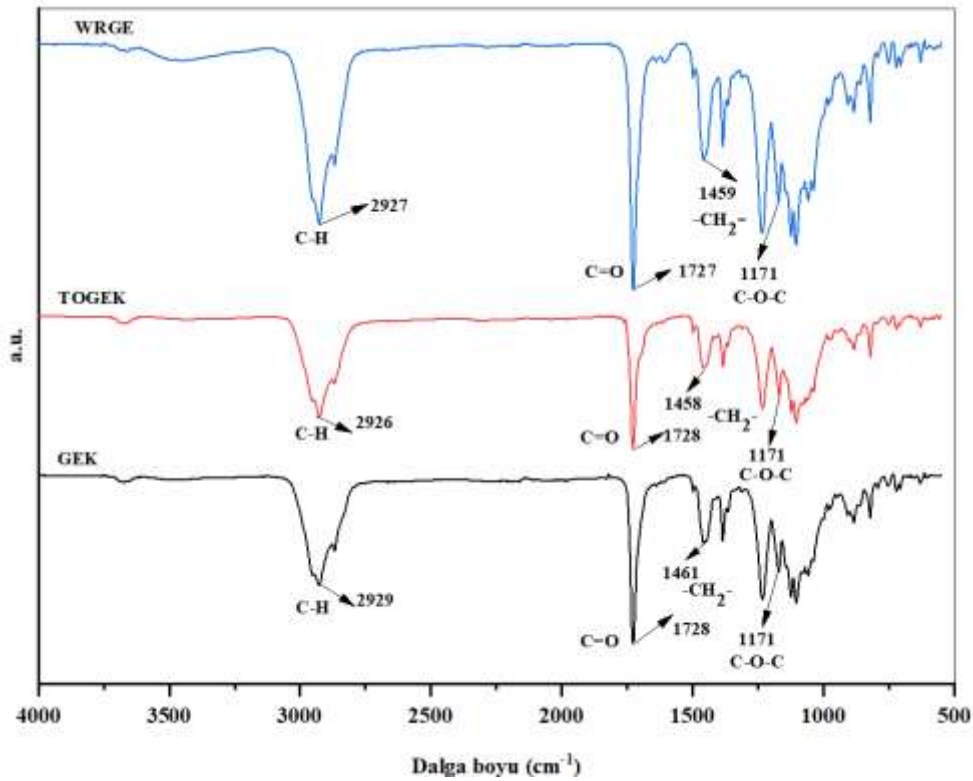
GR:Çam reçine kolofanı, WR:Ekstraksiyon reçine kolofanı, TOR:Tall oil kolofanı, P₁: P-TSA, T:4,4'-Tiobis (2-t-butil-5-metilfenol), D: (1,1-Di-tert. -butil)-4 hidroksifenil)metil) etilfosfonat. B: 2,4-Bis(dodesiltiyometil)-6-metilfenol.

3.4. Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlara Uygulanan Analizler ve Standart Testlere Ait Bulgular

3.4.1. Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlara Uygulanan Analizlere Ait Bulgular

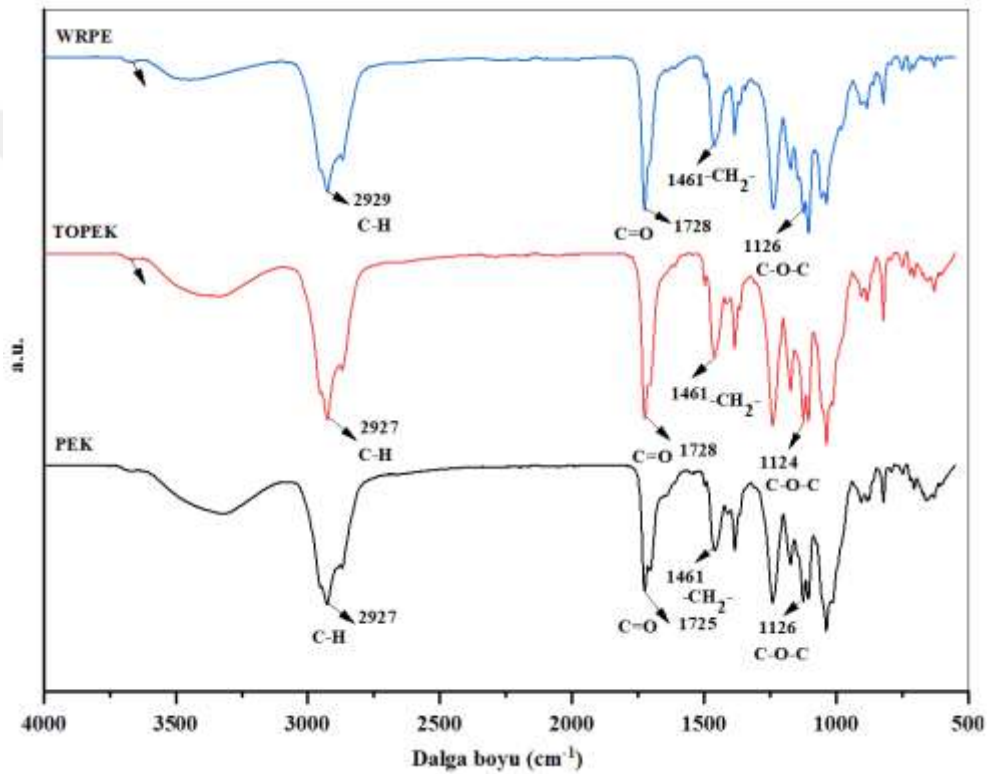
3.4.1.1. Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanların FT-IR Analizine Ait Bulgular

Şekil 62’de WRGE: (Ekstraksiyon reçinesi kolofanı gliserol esteri), GEK(Çam reçinesi kolofanı gliserol esteri) ve TOGEK (Tall oil kolofanı gliserol esteri) örneklerine ait FT-IR spektrumları görülmektedir. 1727 ve 1728 cm^{-1} ’de görülen pik ester kolofan karbonil piki (C=O) olarak tespit edilmiştir. 2926-2929 cm^{-1} aralığında görülen pik yapı içerisindeki C-H bağlarına, 1458-1461 cm^{-1} ’de görülen pikin ester yapı içerisinde bulunan makaslama titreşimine, 1171 cm^{-1} ’de görülen pik ise C-O-C gerilmelerine karşılık geldiği tespit edilmiştir.



Şekil 62. Gliserol ester kolofanlara ait FTIR spektrumları

Şekil 63’de WRPE (Ekstraksiyon reçinesi kolofanı pentaeritritol ester), PEK (Çam reçinesi kolofanı pentaeritritol ester) ve TOPEK (Tall oil kolofanı pentaeritritol ester) örneklerine ait FT-IR spektrumları görülmektedir. 1725 ve 1728 cm^{-1} ’de görülen pik ester kolofan karbonil piki (C=O) olarak tespit edilmiştir. 2927-2629 cm^{-1} aralığında görülen pik yapı içerisindeki C-H bağlarına, 1461 cm^{-1} ’de görülen pikin pentaeritritol ester yapı içerisinde bulunan makaslama titreşimine ve son olarak 1124,1126 cm^{-1} ’de görülen pik ise C-O-C gerilmelerine karşılık geldiği tespit edilmiştir.



Şekil 63. Pentaeritritol ester kolofanlara ait FTIR spektrumları

3.4.1.2. Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanların Termal Kütle Analizine (TGA) Ait Bulgular

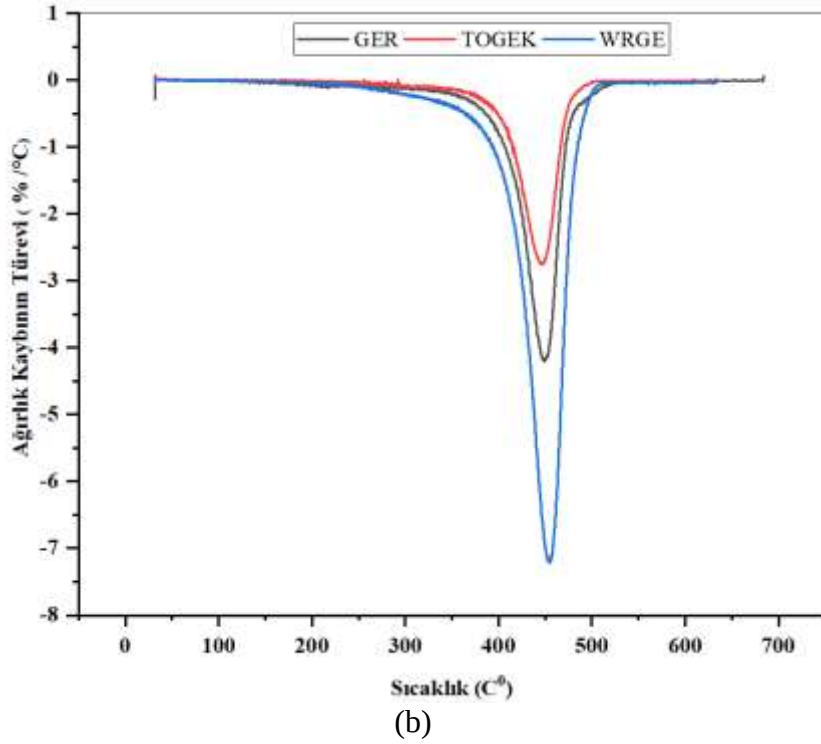
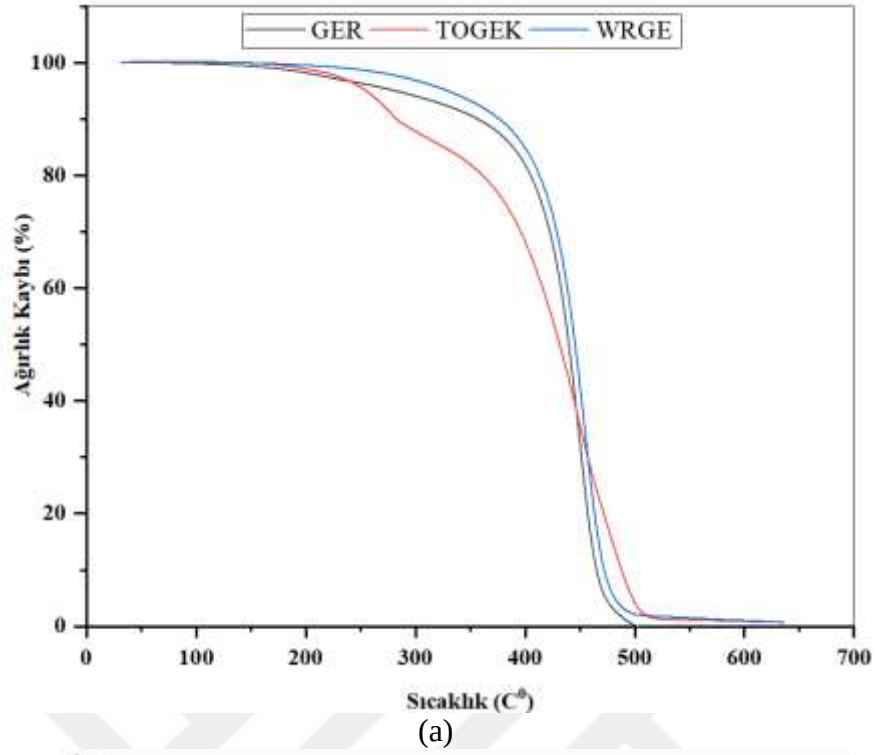
Termoplastik yol çizgi boyası üretmek üzere değerlendirilen, tez çalışması kapsamında doğal kolofanlardan geliştirilmiş gliserol ester kolofanların TGA analizine ilişkin örneklerin başlangıç sıcaklık değeri ($^{\circ}\text{C}$), bozunduğu sıcaklık değeri ($^{\circ}\text{C}$) ile bozunma basamaklarındaki ağırlık kayıpları (%) Tablo 46’ da yer almaktadır. Ağırlık değişimi (%) ve bozunma sıcaklıkları ($^{\circ}\text{C}$)’na ilişkin bilgiler Şekil 64’de yer almaktadır.

Tablo 46’da termoplastik yol çizgi boyası üretiminde değerlendirilen doğal kolofanların gliserol ester örneklerinden en yüksek bozunma sıcaklığı 452,82 °C ile WRGE örneğinde tespit edilmiştir. En düşük bozunma sıcaklığı 444,25 °C ile TOGEK örneğinde tespit edilmiştir. Ağırlık kaybı sonuçları, %10’luk ağırlık kaybı 356,50 °C ile ilk olarak GEK örneğinde başlamasına rağmen %50 ağırlık kaybına karşılık gelen sıcaklık değerine gelindiğinde üç örneğin de sıcaklık noktasında birbirlerine yaklaşmış oldukları tespit edilmiştir (439,78-445,60 °C).

Tablo 46. Gliserol ester kolofanların TGA analizi

Kolofan*	Başlangıç Sıcaklığı (°C)	Bozunma Sıcaklığı (°C)	TG %						
			%10	%20	%30	%40	%50	%60	%75
GEK	31,61	447,50	356,50	404,86	422,33	432,40	439,78	445,48	453,86
WRGE	31,85	452,82	376,38	413,04	428,55	438,32	445,60	451,65	459,88
TOGEK	31,94	444,25	378,60	410,55	423,69	432,12	438,52	444,25	452,32
GEK:Çam reçinesi kolofanı gliserol esteri, WRGE: Ekstraksiyon reçinesi kolofanı gliserol esteri, TOGEK: Tall oil kolofanı gliserol esteri.									

Şekil 64 (a)’da 501,76 °C’de GEK örneğinin tamamen tükenmiş olduğu tespit edilmiştir (% 0,00 kalıntı oranı). WRGE örneği 633,87 °C’de % 0,7 kalıntı oranı verirken TOGEK örneğinde ise 634,66 °C’de %0,61 kalıntı oranı verdiği tespit edilmiştir.



Şekil 64. Gliserol ester kolofanların TGA analizleri (a): ağırlık kaybı (%), (b): bozunma sıcaklığı (°C)

Çalışması kapsamında termoplastik yol çizgi boyası üretiminde değerlendirilen pentaeritritol ester kolofanların örneklerinin başlangıç sıcaklık değeri (°C), bozunduğu sıcaklık değeri (°C) ile bozunma basamaklarındaki ağırlık kayıpları (%) Tablo 47' de yer

almaktadır. Ağırlık değişimi (%) ve bozunma sıcaklıkları (°C)'na ilişkin bilgiler Şekil 65'de yer almaktadır.

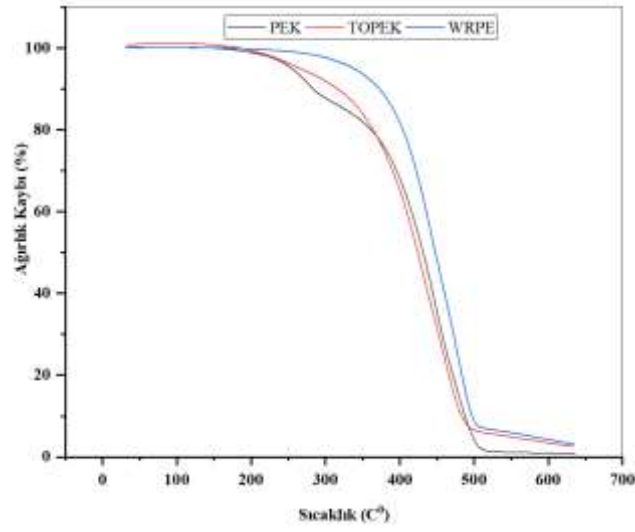
Tablo 47. Pentaeritritol ester kolofanların TGA analizi

Kolofan*	Başlangıç Sıcaklığı (°C)	Bozunma Sıcaklığı (°C)	TG %						
			%10	%20	%30	%40	%50	%60	%75
PEK	31,96	443,24	282,97	361,49	395,68	415,88	431,41	444,25	463,83
WRPE	31,85	İlk:436,01 Son:473,70	376,38	413,04	428,55	438,32	445,60	451,65	459,88
TOPEK	31,94	445,32	378,60	410,55	423,69	432,12	438,52	444,25	452,32
PEK: Çam reçinesi kolofanı pentaeritritol esteri, WRPE: Ekstraksiyon reçinesi kolofanı pentaeritritol esteri, TOPEK: Tall oil kolofanı pentaeritritol esteri.									

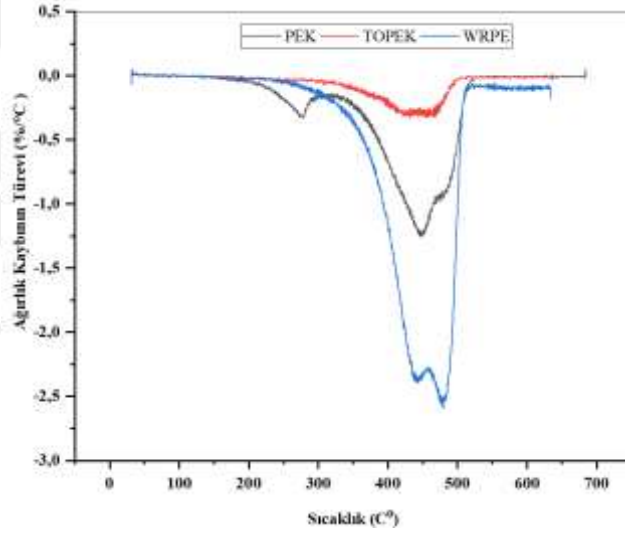
Termoplastik yol çizgi boyası üretiminde değerlendirilmiş olan pentaeritritol ester kolofan örneklerinde en yüksek bozunma sıcaklığı, 445,32 °C ile TOPEK örneğinde en düşük bozunma sıcaklığı ise 443,24 °C ile PEK örneğinde tespit edilmiştir.

Ağırlık kaybı sonuçları, %10'luk ağırlık kaybı 282,97 °C ile ilk olarak PEK örneğinde başlamasına rağmen %50 ağırlık kaybına karşılık gelen sıcaklık değerine gelindiğinde üç örneğin de sıcaklık noktasında birbirlerine yaklaşmış oldukları tespit edilmiştir (431,41-445,60 °C).

Şekil 65 (a)'da, TGA analiz sonuçlarına göre, 634,15 °C'de WRPE örneği % 3,13 ile en yüksek oranda kalıntı miktarı veren örnek olarak tespit edilmiştir. PEK örneği 634,86 °C'de % 0,70 kalıntı oranı verirken, TOPEK ise 634,32 °C'de %2,50 kalıntı oranı verdiği tespit edilmiştir.



(a)



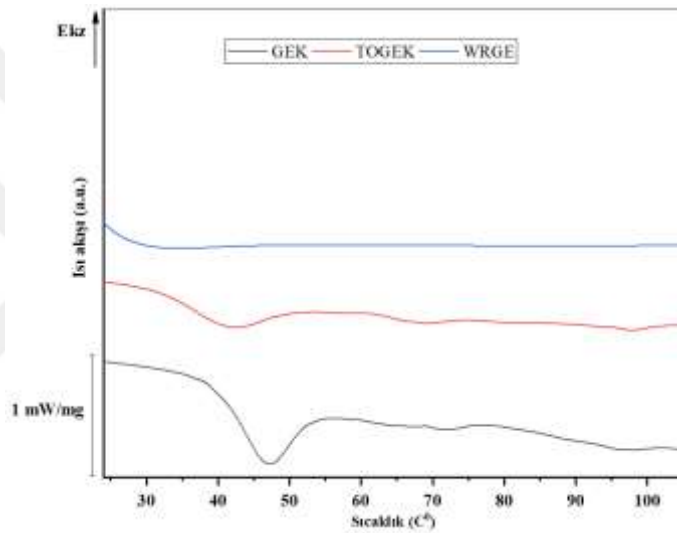
(b)

Şekil 65. Pentaeritritol ester kolofanların TGA analizleri (a): ağırlık kaybı (%), (b): bozunma sıcaklığı (°C)

Şekil 65 (b)'de, TGA analiz sonuçlarına göre, 443,24 °C'de PEK örneği, 445,32 °C'de TOPEK örneği bozunmaya başladığı tespit edilmiştir. WRPE örneği diğer örneklerden farklı olarak 436,01 °C ve 473,70 °C olmak üzere iki aşamada bozunmaya uğradığı tespit edilmiştir.

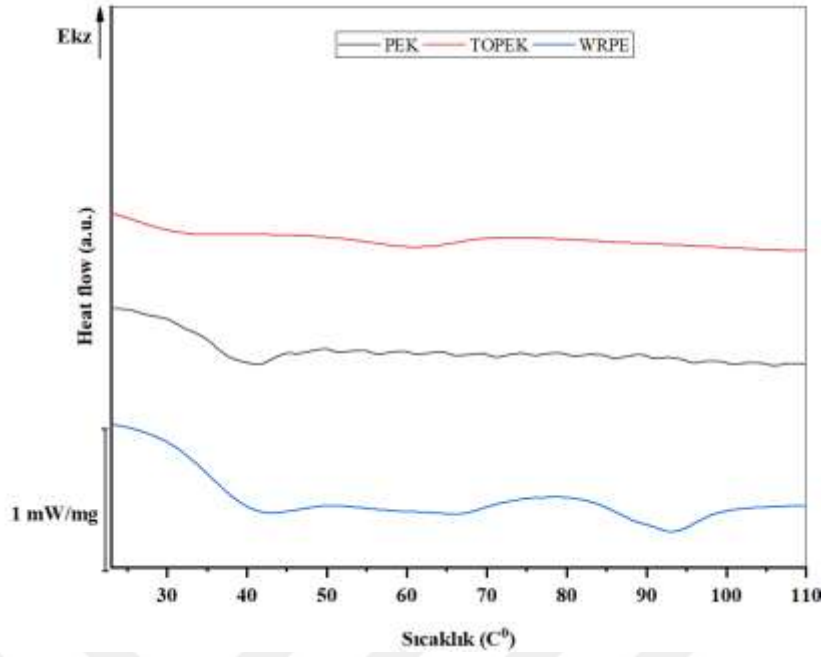
3.4.1.3. Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanların Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizine (DSC) Ait Bulgular

. Gliserol ester kolofanların DSC analiz sonuçları Şekil 66 ‘da yer almaktadır. Çalışma kapsamında termoplastik yol çizgi boyası üretiminde kullanılan gliserol ester kolofanların DSC diyagramlarında, çam reçinesi kolofanı gliserol esteri (GEK) örneğinde 47,00°C’de, tall oil kolofanı gliserol esteri (TOGEK) örneğinde 42,0°C’de ve ekstraksiyon reçinesi kolofanı gliserol esteri (WRGE) örneğinde 30,00 °C’de camsı geçiş sıcaklığı (T_g) tespit edilmiştir.



Şekil 66. Gliserol ester kolofanların DSC grafiği (A: GEK, B: TOGEK ve C: WRGE)

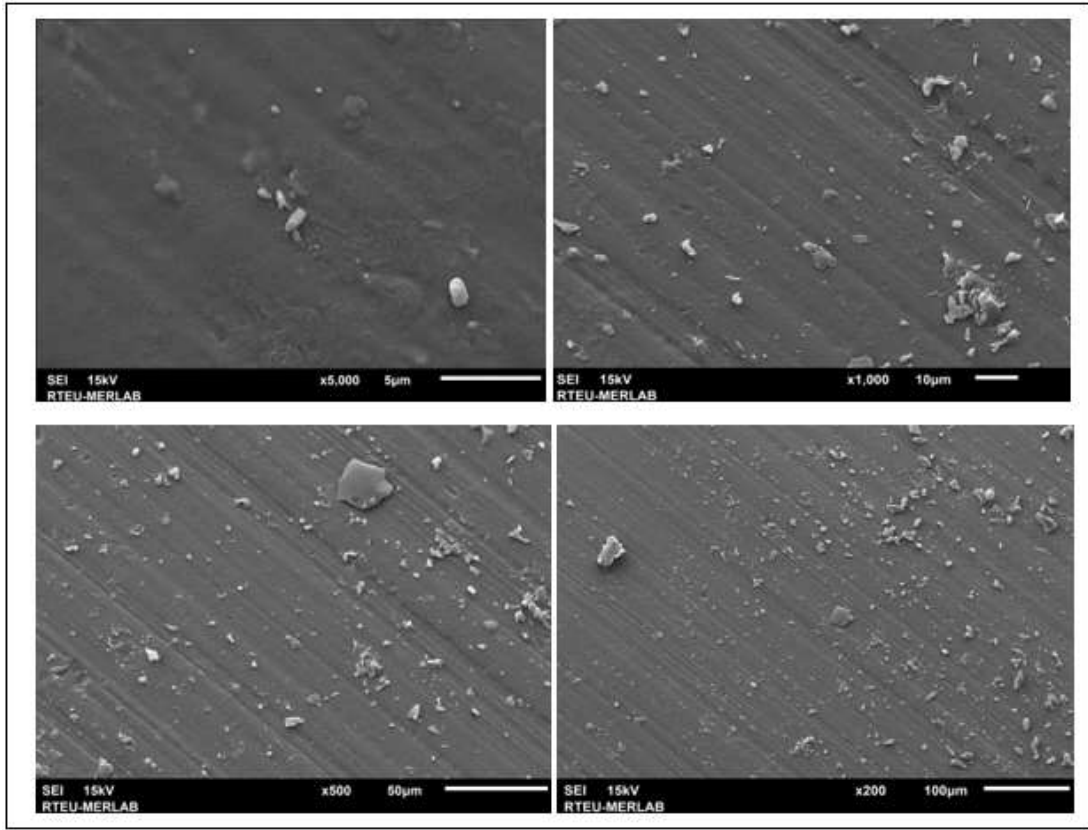
Termoplastik yol çizgi boyası üretiminde değerlendirilen pentaeritritol ester kolofanların DSC analizine ilişkin grafik Şekil 67’de yer almaktadır. Çalışma kapsamında termoplastik yol çizgi boyası üretiminde kullanılan pentaeritritol ester kolofanların (T_g) değerleri, çam reçinesi kolofanı pentaeritritol esteri (PEK) örneğinde 40,0 °C’de, tall oil kolofanı pentaeritritol esteri (TOPEK) örneğinde 34,0 °C’de, ekstraksiyon reçinesi kolofanı gliserol esteri (WRPE) örneğinde 42,0 °C olarak tespit edilmiştir.



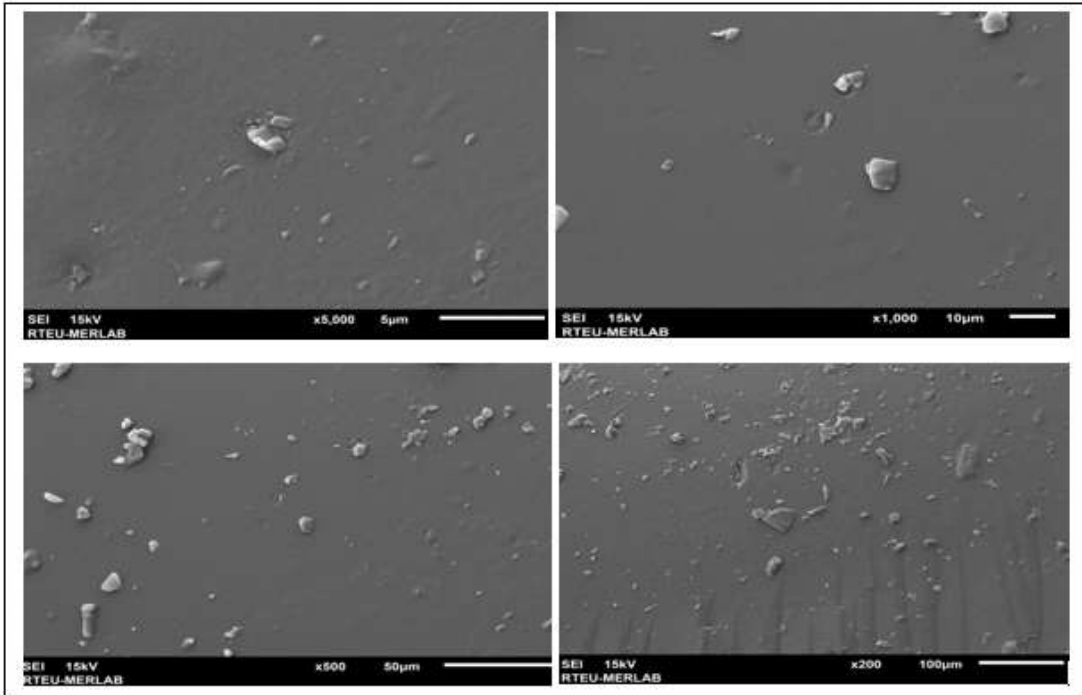
Şekil 67. Pentaeritritol ester kolofanların DSC grafiği (A: PEK, B: TOPEK ve C: WRPE)

3.4.1.4. Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanların SEM Analizine Ait Bulgular

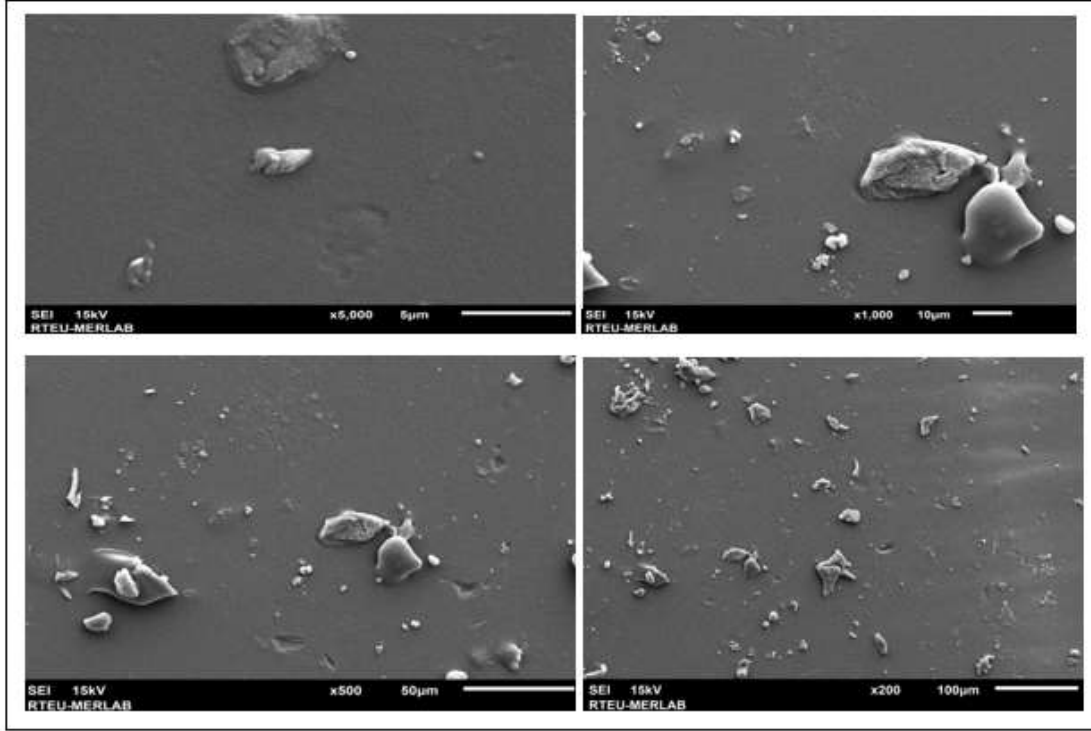
Gliserol ester kolofanlardan çam reçinesi kolofanı gliserol esteri (GEK) örneğine ilişkin SEM görüntüleri Şekil 68’de; tall oil kolofanı gliserol esteri (TOGEK) örneğinin SEM görüntüleri Şekil 69’da; ekstraksiyon reçinesi kolofanı gliserol esteri (WRGE) örneğine ilişkin SEM görüntüleri Şekil 70’de yer almaktadır.



Şekil 68. Çam reçinesi kolofanı gliserol esterine (GEK) ait SEM görüntüleri

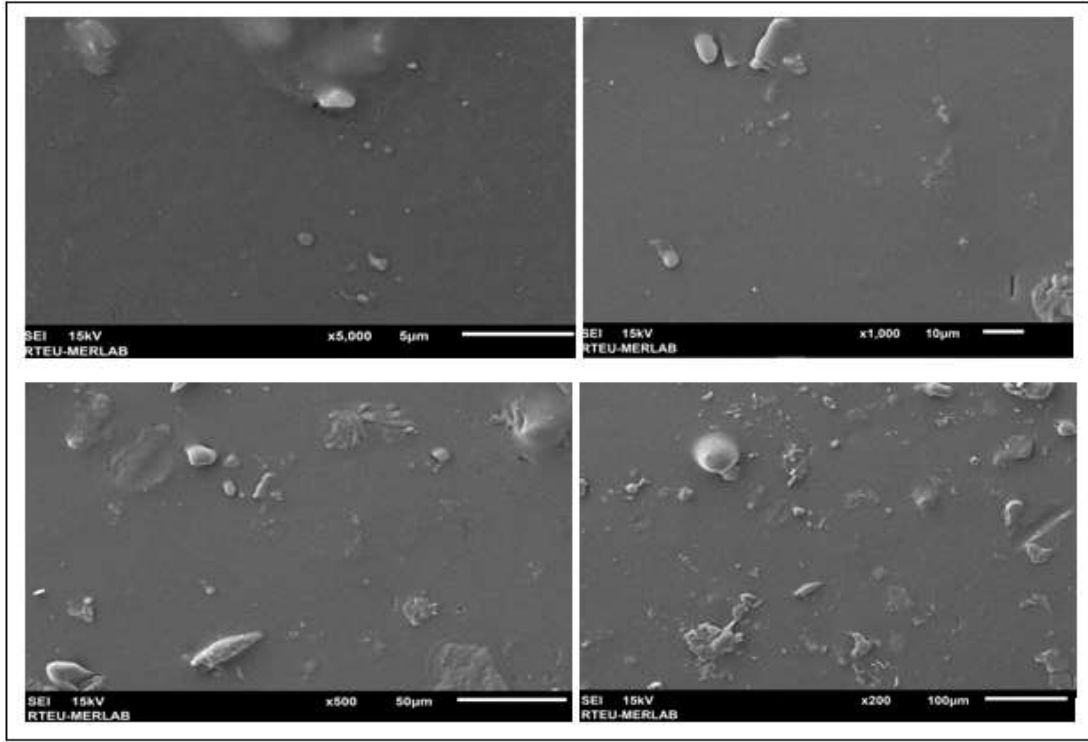


Şekil 69. Tall oil kolofanı gliserol esterine (TOGEK) ait SEM görüntüleri

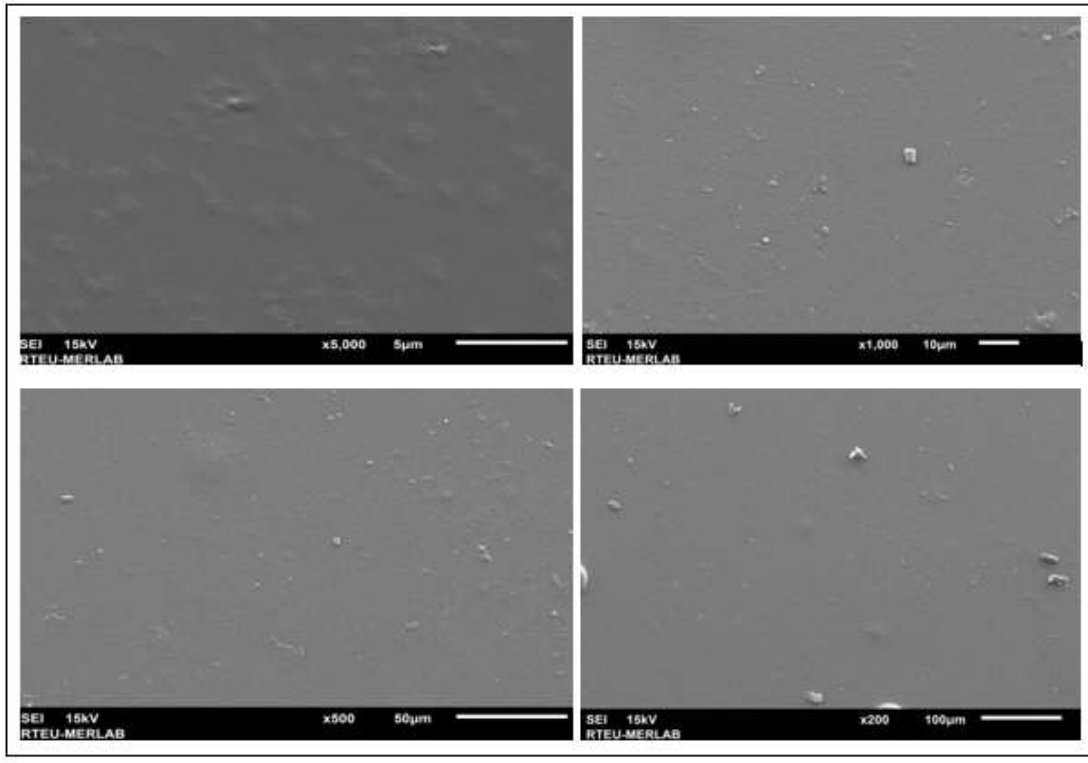


Şekil 70. Ekstraksiyon reçinesi kolofanı gliserol esterine (WRGE) ait SEM görüntüleri

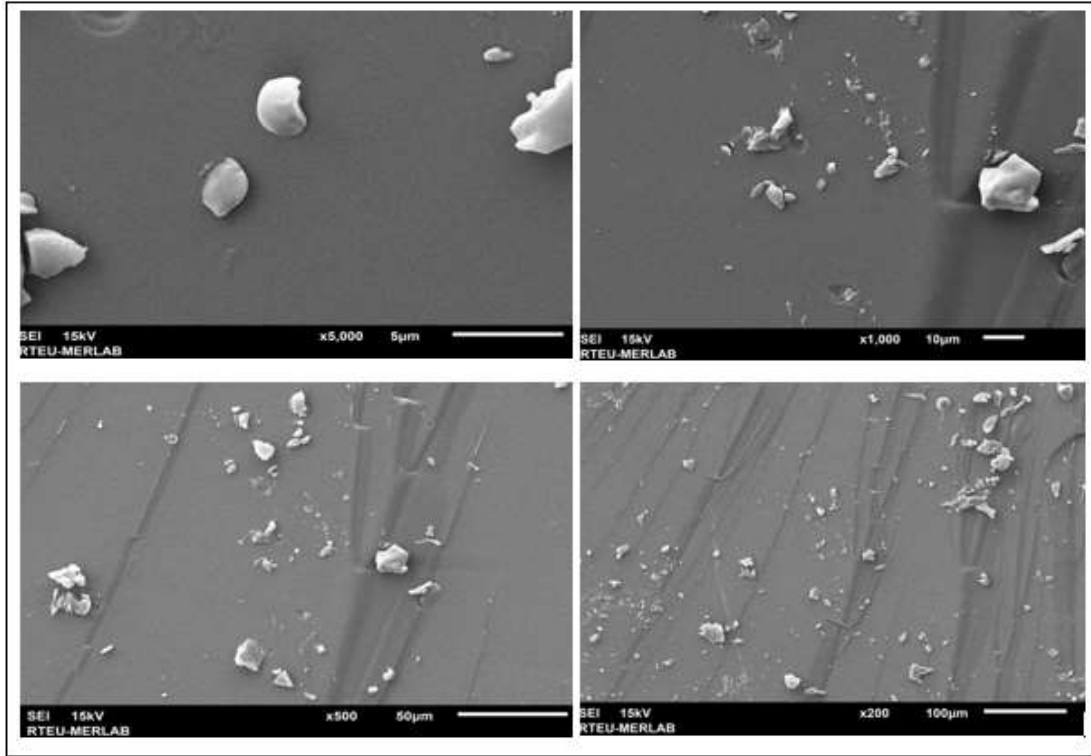
Pentaeritritol ester kolofanlardan çam reçinesi kolofanı pentaeritritol esteri (PEK) örneğine ilişkin SEM görüntüleri Şekil 71’de; tall oil kolofanı pentaeritritol esteri (TOPEK) örneğinin SEM görüntüleri Şekil 72’de; ekstraksiyon reçinesi kolofanı pentaeritritol esteri (WRPE) örneğine ilişkin SEM görüntüleri Şekil 73’de yer almaktadır.



Şekil 71. Çam reçinesi kolofanı pentaeritritol esterine (PEK) ait SEM görüntüleri



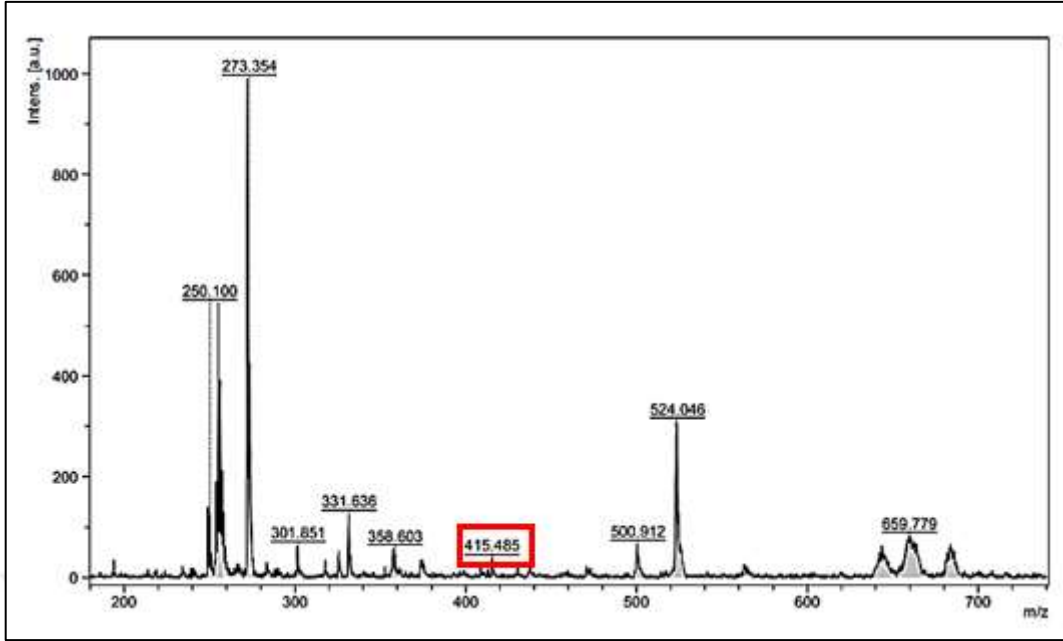
Şekil 72. Tall oil kolofanı pentaeritritol esterine (TOPEK) ait SEM görüntüleri



Şekil 73. Ekstraksiyon reçinesi kolofanı pentaeritritol esterine (WRPE) ait SEM görüntüleri

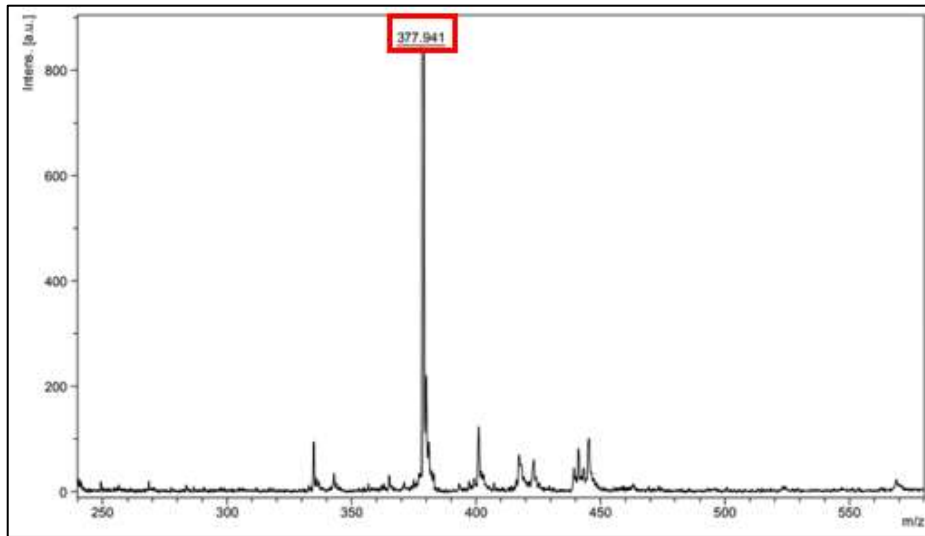
3.4.1.5. Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanların MALDI-TOF –MS ile Kütle Analizine Ait Bulgular

Gliserol ve pentaeritritol ester kolofan örneklerinin her birine MALDI-TOF-MS analizi yapılmıştır. Çam reçinesi kolofanı gliserol esterinin MALDI-TOF-MS analiz sonucu Şekil 74’de yer almaktadır. Doğal çam reçinesi kolofanı içerisinde en yüksek oranda bulunan reçine asitlerinin (abietik ve pimarik tip reçine asitleri) gliserol ile meydana gelen ester reaksiyonu sonucu molekül kütlesi $415,485 \text{ g/mol} + [\text{K}^+]$ olarak tespit edilmiştir.



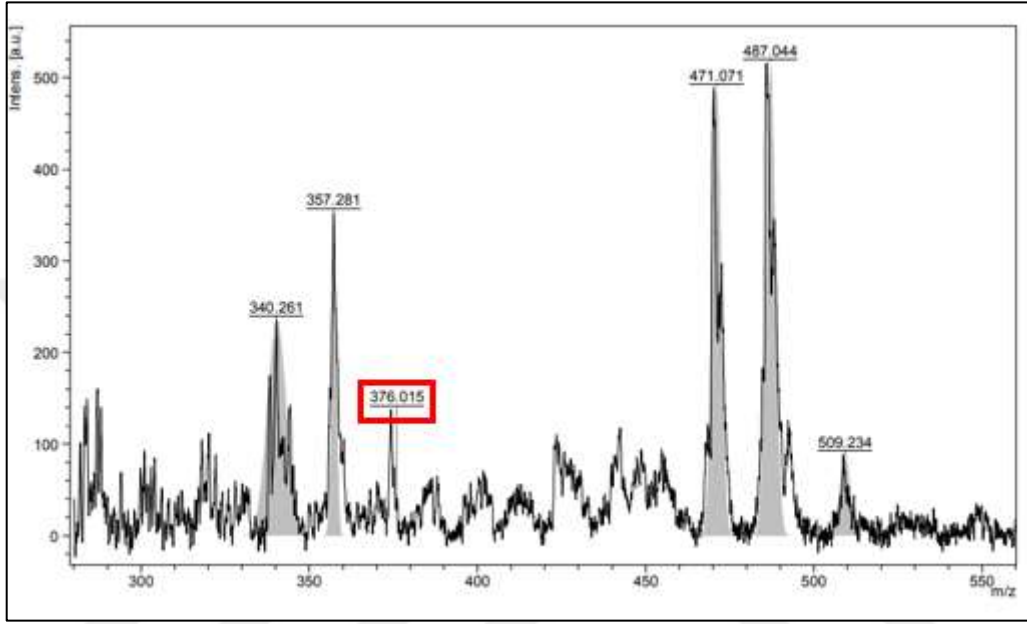
Şekil 74. Çam reçinesi kolofanı gliserol esterinin (GEK) MALDI-TOF-MS ile kütle analizi

Ekstraksiyon reçinesi kolofanı gliserol esterinin MALDI-TOF-MS analiz sonucu Şekil 75’de yer almaktadır. Ekstraksiyon reçinesi kolofanı içerisinde en yüksek oranda bulunan reçine asitlerinin (abietik ve pimarik tip reçine asitleri) gliserol ile meydana gelen ester reaksiyonu sonucu molekül kütlesi $377,941 \text{ g/mol} + [\text{H}^+]$ olarak tespit edilmiştir.



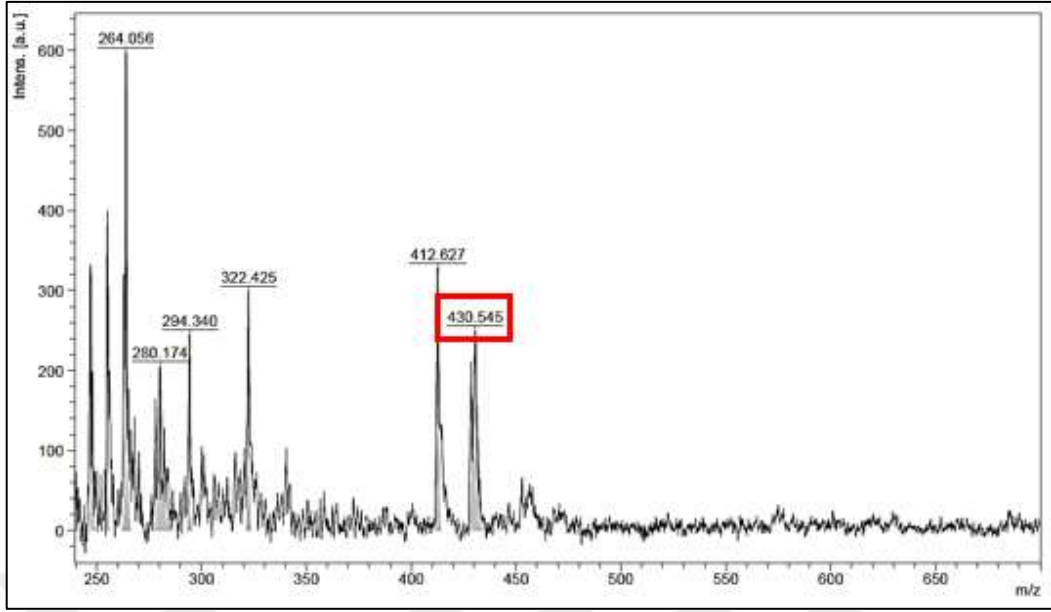
Şekil 75. Ekstraksiyon reçinesi kolofanı gliserol esterinin (WRGE) MALDI TOF-MS ile kütle analizi

Tall oil reçinesi kolofanı gliserol esterinin MALDI-TOF-MS analiz sonucu Şekil 76'da yer almaktadır. Tall oil reçinesi kolofanı içerisinde en yüksek oranda bulunan reçine asitlerinin (abietik ve pimarik tip reçine asitleri) gliserol ile meydana gelen ester reaksiyonu sonucu molekül kütlesi 376,015 g/mol olarak tespit edilmiştir.



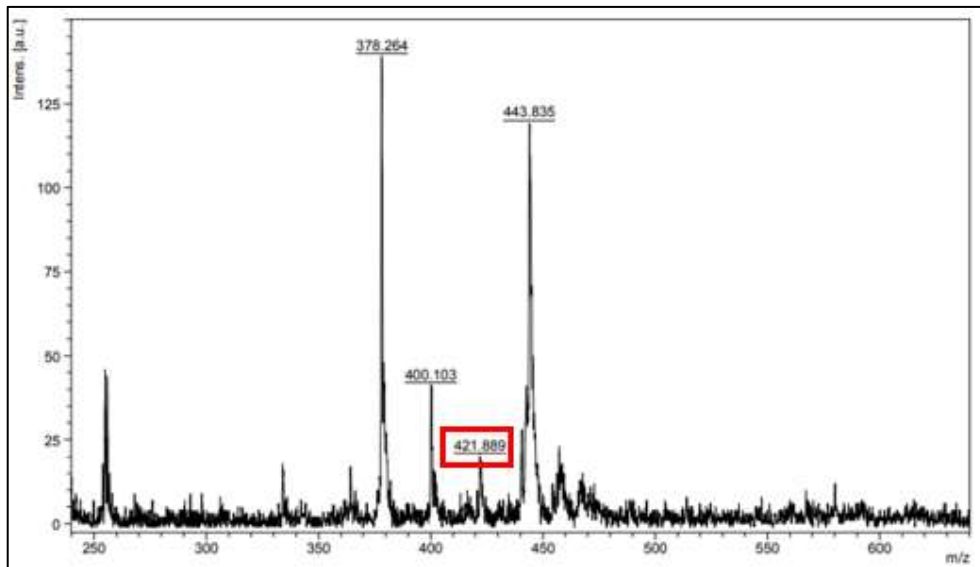
Şekil 76. Tall oil kolofanı gliserol esterinin (TOGEK) MALDI-TOF-MS ile kütle analizi

Çam reçinesi kolofanı pentaeritritol esterinin MALDI-TOF-MS analiz sonucu Şekil 77'de yer almaktadır. Doğal çam reçinesi kolofanı içerisinde en yüksek oranda bulunan reçine asitlerinin (abietik ve pimarik tip reçine asitleri) pentaeritritol ile meydana gelen ester reaksiyonu sonucu molekül kütlesi $430.545 \text{ g/mol} - [-\text{CH}_3] + [\text{Na}^+]$ olarak tespit edilmiştir.



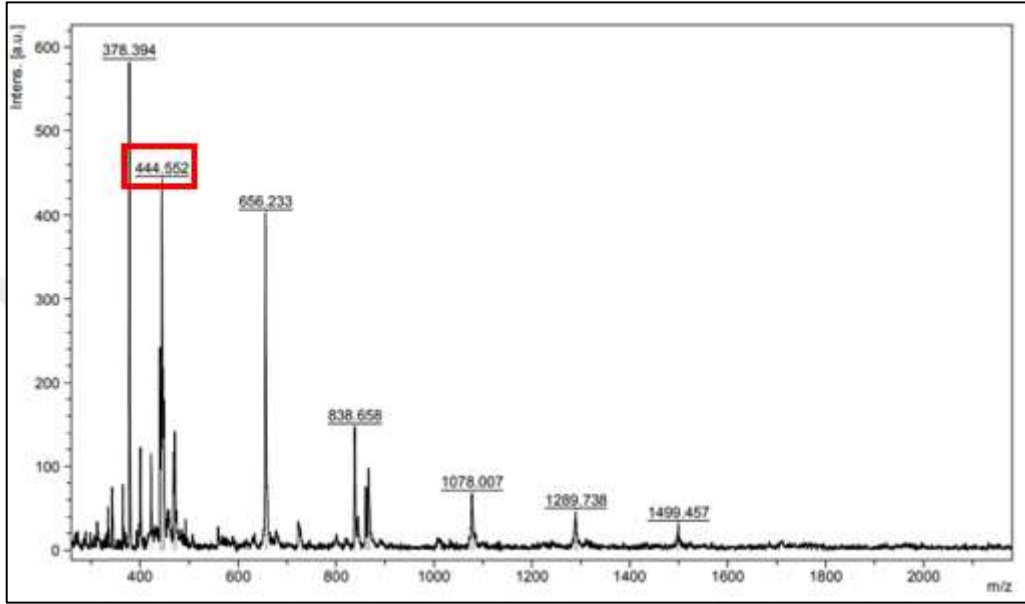
Şekil 77. Çam reçinesi kolofanı pentaeritritol esterinin (PEK) MALDI-TOF-MS ile kütle analizi

Ekstraksiyon reçinesi kolofanı pentaeritritol esterinin MALDI-TOF-MS analiz sonucu Şekil 78’de yer almaktadır. Ekstraksiyon reçinesi kolofanı içerisinde en yüksek oranda bulunan reçine asitlerinin (abietik ve pimarik tip reçine asitleri) pentaeritritol ile meydana gelen ester reaksiyonu sonucu molekül kütlesi $421,889 \text{ g/mol} + [\text{H}^+]$ olarak tespit edilmiştir.



Şekil 78. Ekstraksiyon reçinesi kolofanı pentaeritritol esterinin (WRPE) MALDI-TOF-MS ile kütle analizi

Tall oil reçinesi kolofanı pentaeritritol esterinin MALDI-TOF-MS analiz sonucu Şekil 79’da yer almaktadır. Tall oil reçinesi kolofanı içerisinde en yüksek oranda bulunan reçine asitlerinin (abietik ve pimarik tip reçine asitleri) pentaeritritol ile meydana gelen ester reaksiyonu sonucu molekül kütlesi $444,552 \text{ g/mol} + [\text{Na}^+]$ olarak tespit edilmiştir.



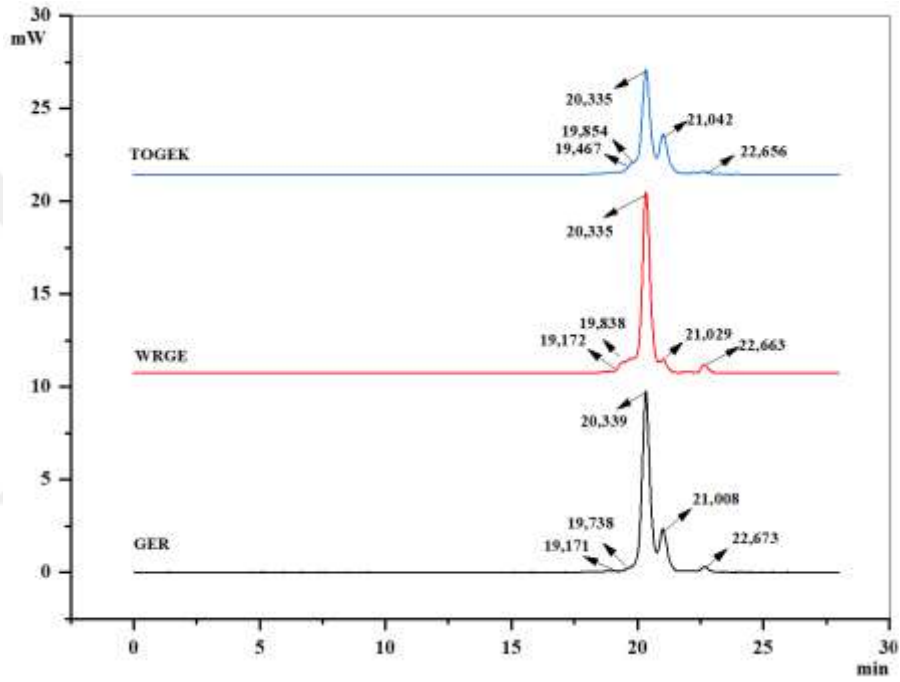
Şekil 79. Tall oil kolofanı pentaeritritol esterinin (TOPEK) MALDI-TOF-MS ile kütle analizi

3.4.1.6. Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanların GPC-HPLC ile Karakterizasyonuna Ait Bulgular

Gliserol ester kolofanların GPC-HPLC analizine ilişkin sonuçlar Tablo 48 ve Şekil 80’de yer almaktadır. Çam reçinesi kolofanı gliserol esterinin GPC-HPLC analizinde tespit edilen yapı içerikleri Tablo 48’de verilmiştir. Çam reçinesi kolofanının gliserol ile oluşturduğu ester yapısı (GEK) gliserolün üç adet -OH grubu, reçine asitleri ile %0,433 ile mono ester, %18,336 ile di ester, %76,676 ile tri esterden oluştuğu tespit edilmiştir (totalde %95,445). Yapı içerisinde %2,189 oranında esterleşmemiş reçine asitleri tespit edilmiştir. Bununla birlikte yapı içerisinde % 2,088’lik oranda tanımlanamamış olası dimerleşmiş esterler, asitler ve polyolden oluşmuş yapılar tespit edilmiştir.

Tablo 48. Çam reçinesi kolofanı gliserol esterinin (GEK) GPC-HPLC analiz sonuçları

	No	Zaman	Yapı	İçerik	% Alan
GEK	1	19,171 19,738	Büyük molekülüler	Tanımlanamayan, büyük moleküllü dimerleşmiş esterler, asitler ve alkol	0,664 1,424
	2	20,339	Tri-ester	Reçine asitlerinin gliserol ile oluşturduğu tri ester	76,676
	3	21,008	Di-ester	Reçine asitlerinin gliserol ile oluşturduğu di ester	18,336
	4	21,650	Mono-ester	Reçine asitlerinin gliserol ile oluşturduğu mono ester	0,433
	5	22,673	Reçine asitleri	Esterleşmemiş reçine asitleri	2,189



Şekil 80. Gliserol ester kolofanların GPC-HPLC analiz sonuçları

Ekstraksiyon reçinesi kolofanı gliserol esterini GPC-HPLC analizine ilişkin sonuçlar Tablo 49 'da yer almaktadır. Ekstraksiyon reçinesi kolofanının gliserol ile oluşturduğu ester yapısı (WRGE) gliserolün üç adet -OH grubu reçine asitleri ile %0,945 ile mono ester, %25,247 ile di ester, %64,515 ile tri ester olduğu tespit edilmiştir (totalde %90,707). Yapı içerisinde %1,713 oranında esterleşmemiş reçine asitleri tespit edilmiş olup ayrıca yapı içerisinde %7,580'lik oranda tanımlanamamış olası dimerleşmiş esterler, asitler ve polyol'den oluşmuş yapılar tespit edilmiştir.

Tablo 49. Ekstraksiyon reçinesi kolofanı gliserol esterinin (WRGE) GPC-HPLC analiz sonuçları

WRGE	No	Zaman	Yapı	İçerik	% Alan
	1	19,172 19,838	Büyük molekülüler	Tanımlanamayan, büyük moleküllü dimerleşmiş esterler, asitler ve alkol	2,017 5,563
	2	20,335	Tri-ester	Reçine asitlerinin gliserol ile oluşturduğu tri ester	64,515
	3	21,029	Di-ester	Reçine asitlerinin gliserol ile oluşturduğu di ester	25,247
	4	22,229	Mono-ester	Reçine asitlerinin gliserol ile oluşturduğu mono ester	0,945
	5	22,663	Reçine asitleri	Esterleşmemiş reçine asitleri	1,713

Tall oil kolofanı gliserol esterleri GPC-HPLC analizine ilişkin sonuçlar Tablo 50 'de yer almaktadır. Tall oil kolofanının gliserol ile oluşturduğu ester yapısı (TOGEK) gliserolün üç adet -OH grubu reçine asitleri ile %0,370 ile mono ester, %4,874 ile di ester, %81,144 ile tri ester olduğu tespit edilmiştir (totalde %86,388). Yapı içerisinde %3,215 oranında esterleşmemiş reçine asitleri tespit edilmiş olup, ayrıca yapı içerisinde % 9,467'lik oranda tanımlanamamış olası dimerleşmiş esterler, asitler ve polyolden oluşmuş yapılar tespit edilmiştir.

Tablo 50. Tall oil kolofanı gliserol esterinin (TOGEK) GPC-HPLC analiz sonuçları

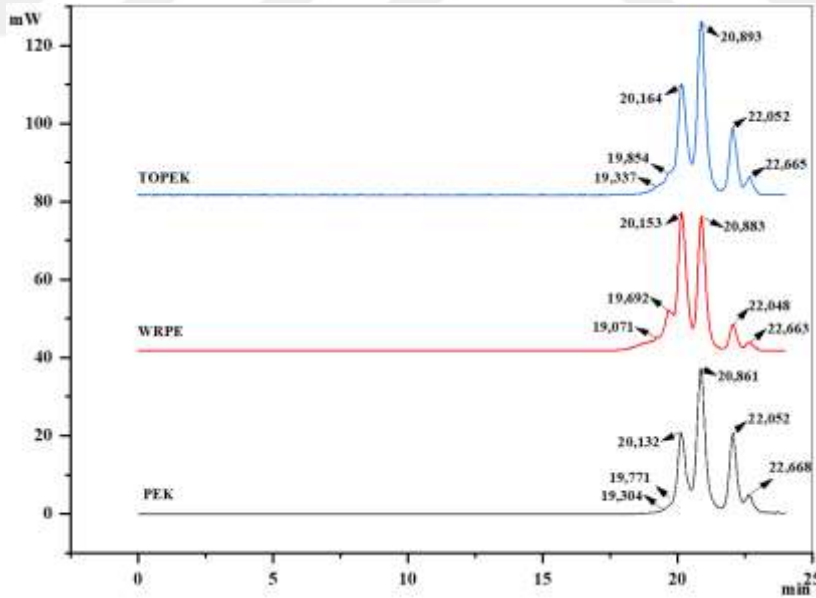
TOGEK	No	Zaman	Yapı	İçerik	% Alan
	1	19,467 19,854	Büyük molekülüler	Tanımlanamayan, büyük moleküllü dimerleşmiş esterler, asitler ve alkol	4,248 5,219
	2	20,335	Tri-ester	Reçine asitlerinin gliserol ile oluşturduğu tri ester	81,144
	3	21,042	Di-ester	Reçine asitlerinin gliserol ile oluşturduğu di ester	4,874
	4	21,650	Mono-ester	Reçine asitlerinin gliserol ile oluşturduğu mono ester	0,370
	5	22,656	Reçine asitleri	Esterleşmemiş reçine asitleri	3,215

Çam reçinesi kolofanı pentaeritritol esterinin GPC-HPLC analizine ilişkin sonuçlar Tablo 51 ve Şekil 81 'de yer almaktadır. Çam reçinesi kolofanının pentaeritriol ile oluşturduğu ester yapısı (PEK) pentaeritriol dört adet -OH grubu reçine asitleri ile %21,155 ile mono ester, %42,134 ile di ester, %25,806 ile tri ester, %3,520 ile tetra esterden olduğu tespit edilmiştir (totalde %92,615). Yapı içerisinde %5,088 oranında

esterleşmemiş reçine asitleri tespit edilmiş olup, bununla birlikte yapı içerisinde % 1,159'luk oranda tanımlanamamış olası dimerleşmiş esterler, asitler ve polyolden oluşmuş yapılar tespit edilmiştir.

Tablo 51. Çam reçinesi kolofanı pentaeritritol esterinin (PEK) GPC-HPLC analiz sonuçları

PEK	No	Zaman	Yapı	İçerik	% Alan
	1	19,304	Büyük moleküllüler	Tanımlanamayan, büyük moleküllü dimerleşmiş esterler, asitler ve alkol	1,159
	2	19,771	Tetra ester	Reçine asitlerinin pentaeritriol ile oluşturduğu tetra ester	3,520
	3	20,132	Tri-ester	Reçine asitlerinin pentaeritriol ile oluşturduğu tri ester	25,806
	4	20,861	Di-ester	Reçine asitlerinin pentaeritriol ile oluşturduğu di ester	42,134
	5	22,052	Mono-ester	Reçine asitlerinin pentaeritriol ile oluşturduğu mono ester	21,155
	6	22,668	Reçine asitleri	Esterleşmemiş reçine asitleri	5,088



Şekil 81. Pentaeritritol ester kolofanların GPC-HPLC analiz sonuçları

Ekstraksiyon reçinesi kolofanı pentaeritritol esterini GPC-HPLC analizine ilişkin sonuçlar Tablo 52’de yer almaktadır. Ekstraksiyon reçinesi kolofanının pentaeritritol ile oluşturduğu ester yapısı (WRPE) pentaeritritolün dört adet -OH grubu reçine asitleri ile

%6,403 ile mono ester, %35,717 ile di ester, %38,215 ile tri ester ve %13,533 ile tetra ester oluşturduğu tespit edilmiştir (totalde %93,868). Yapı içerisinde %2,151 oranında esterleşmemiş reçine asitleri tespit edilmiş olup, bununla birlikte yapı içerisinde % 3,981’lik oranda tanımlanamamış olası dimerleşmiş esterler, asitler ve polyolden oluşmuş yapılar tespit edilmiştir.

Tablo 52. Ekstraksiyon reçinesi kolofanı pentaeritritol esterinin (WRPE) GPC-HPLC analiz sonuçları

WRRE	No	Zaman	Yapı	İçerik	% Alan
	1	19,071	Büyük molekülüler	Tanımlanamayan, büyük molekülü dimerleşmiş esterler, asitler ve alkol	3,981
	2	19,692	Tetra ester	Reçine asitlerinin pentaeritriol ile oluşturduğu tetra ester	13,533
	3	20,153	Tri-ester	Reçine asitlerinin pentaeritriol ile oluşturduğu tri ester	38,215
	4	20,883	Di-ester	Reçine asitlerinin pentaeritriol ile oluşturduğu di ester	35,717
	5	22,048	Mono-ester	Reçine asitlerinin pentaeritriol ile oluşturduğu mono ester	6,403
	6	22,663	Reçine asitleri	Esterleşmemiş reçine asitleri	2,151

Tall oil kolofanı pentaeritritol esteri GPC-HPLC analizine ilişkin sonuçlar Tablo 53 ‘de yer almaktadır. Tall oil kolofanının pentaeritritol ile oluşturduğu ester yapısı (TOPEK) pentaeritritolün dört adet -OH grubu reçine asitleri ile %15,450 ile mono ester, %43,308 ile di ester, %28,385 ile tri ester ve %5,667 ile tetra ester oluşturduğu tespit edilmiştir (totalde %92,810).

Yapı içerisinde %3,757 oranında esterleşmemiş reçine asitleri tespit edilmiştir. Bunun ile birlikte yapı içerisinde % 2,605 ’lik oranda tanımlanamamış olası dimerleşmiş esterler, asitler ve polyolden oluşmuş yapılar saptanmıştır.

Tablo 53. Tall oil kolofanı pentaeritritol esterinin (TOPEK) GPC-HPLC analiz sonuçları

TOPEK	No	Zaman	Yapı	İçerik	% Alan
	1	19,337	Büyük molekülüler	Tanımlanamayan, büyük moleküllü dimerleşmiş esterler, asitler ve alkol	2,605
	2	19,854	Tetra ester	Reçine asitlerinin pentaeritriol ile oluşturduğu tetra ester	5,667
	3	20,164	Tri-ester	Reçine asitlerinin pentaeritriol ile oluşturduğu tri ester	28,385
	4	20,893	Di-ester	Reçine asitlerinin pentaeritriol ile oluşturduğu di ester	43,308
	5	22,052	Mono-ester	Reçine asitlerinin pentaeritriol ile oluşturduğu mono ester	15,450
	6	22,665	Reçine asitleri	Esterleşmemiş reçine asitleri	3,757

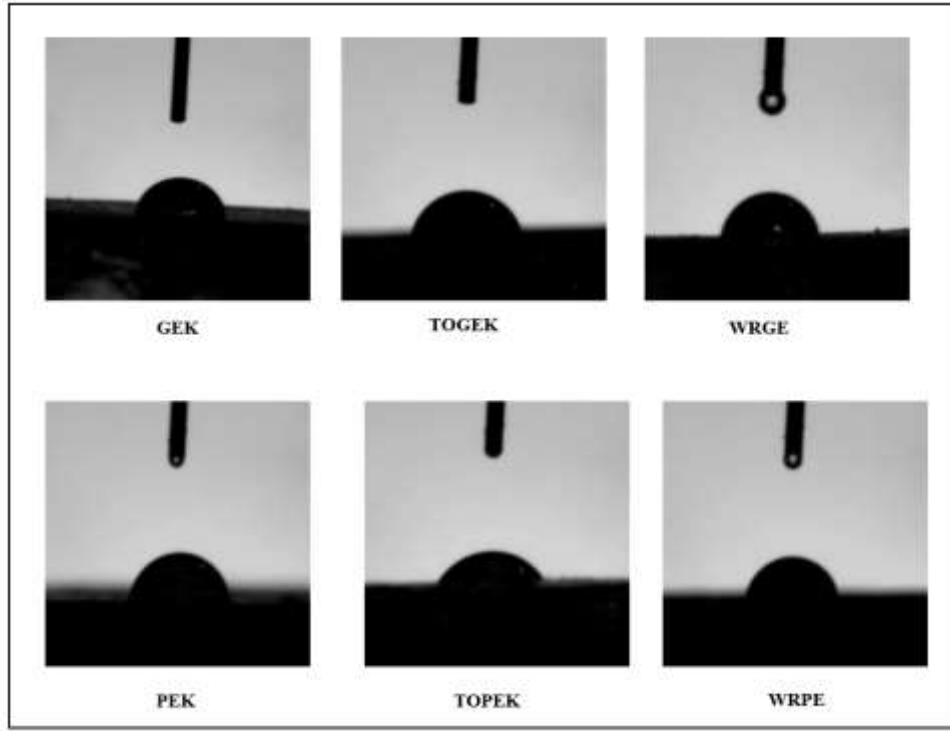
3.4.1.7. Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlarda Islanabilirlik-Temas Açısı Analizine (Wettability) Ait Bulgular

TYÇB üretiminde değerlendirilen gliserol ve pentaeritritol ester kolofanı örneklerinde temas açısı değerleri Tablo 54’te yer almaktadır.

Temas açısı en yüksek 82,53° ile WRGE (ekstraksiyon reçinesi kolofanı gliserol esteri) örneğinde (en hidrofobik), temas açısı en düşük 56,97° ile TOPEK (Tall oil kolofanı pentaeritritol esteri) örneğinde (en hidrofilik) tespit edilmiştir. Temas açısı analizine ilişkin görüntüler Şekil 82’ de yer almaktadır.

Tablo 54. Ester kolofan örneklerinde temas açısı değerleri (WCA°)

	Kolofan					
	GEK	PEK	TOGEK	TOPEK	WRGE	WRPE
Temas Açısı (WCA°)	68	73,8	71,1	58,7	80	73,6
	72,2	73,6	64,5	57,2	84,7	68,3
	69,6	74,1	70,8	55	82,3	70,2
Ortalama	69,93	73,83	69,80	56,97	82,53	70,70



Şekil 82. Ester kolofanlarda temas açısı analizine ilişkin analiz görüntüleri

3.4.1.8. Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlarda Renk Analizine Ait Bulgular

Gliserol ester kolofan örneklerinde renk ölçümüne ilişkin bulguların ortalama değerleri Tablo 55’te yer almaktadır. Başlangıç kolofan numunelerine göre en fazla renk değişimi GEK (6)’da gerçekleştiği tespit edilmiştir ($\Delta E^*=65,32$). Başlangıç kolofan numunelerine göre renk değişimi en az olan örnek ise GEK (2) olarak saptanmıştır ($\Delta E^*=10,00$). Ester kolofan örneklerinde başlangıç örneğine göre a_{ort}^* değerleri eksi yönde olduğu saptanmış bu da örneklerin renginin kırmızıdan çok yeşil renge doğru kaymış olduğunu ortaya çıkarmıştır. b_{ort}^* değerlerinde, değerlerin ≥ 0 olduğu saptanmış ve bu sonuca göre örnek renklerinin maviden çok sarıya yakın olduğu tespit edilmiştir. L_{ort}^* değerleri, GEK (6) örneğinde L_{ort}^* değerinin 100’e en yakın olmasından dolayı örnek rengi gliserol ester kolofan örneklerinde en açık renkli örnek olarak tespit edilmiştir ($L_{ort}^*=82,17$). L_{ort}^* değeri 0’a en yakın olan örnek GEK (1), rengi en koyu renk olan örnek olarak saptanmıştır ($L_{ort}^*=15,70$).

Tablo 55. Gliserol ester kolofanlarda renk değişimine (ΔE^*) ait sonuçlar

Değişken	Gliserol Ester Kolofan							
	GEK 1	GEK 2	GEK 3	GEK 4	GEK 5	GEK 6	WRGE	TOGEK
L_{ort}^*	15,70	28,84	67,27	30,50	80,46	82,17	48,97	33,06
a_{ort}^*	3,21	2,32	6,15	-0,29	-5,88	-8,61	-0,62	-0,72
b_{ort}^*	9,17	2,75	53,60	1,48	35,95	39,33	9,12	5,24
ΔL_{ort}^*	-14,37	-3,41	31,40	-2,67	52,49	53,35	16,86	-39,17
Δa_{ort}^*	1,84	-2,76	-0,99	-8,53	-8,94	-12,48	-1,63	0,78
Δb_{ort}^*	-3,60	-8,99	37,65	11,86	32,83	35,56	8,87	-6,94
ΔE^*	14,93	10,00	49,03	11,86	32,83	65,32	19,12	39,79

Pentaeritritol ester kolofan örneklerinde renk ölçümüne ilişkin bulguların ortalama değerleri Tablo 56’ da yer almaktadır. Başlangıç kolofan numunelerine göre çam reçinesi kolofanlarından üretilen pentaeritritol ester kolofanlarda en fazla renk değişimi PEK (3)’de tespit edilmiştir ($\Delta E^*=29,08$). Başlangıç kolofan numunelerine göre renk değişimi en az olan örnek ise PEK (14) olarak belirlenmiştir ($\Delta E^*=3,06$). Ester kolofan örneklerinde, başlangıç örneğine göre a_{ort}^* değerlerinin sıfıra yakın ve artı yönde tespit edilmiş bu da örneklerin renginin yeşilden çok kırmızıya doğru yaklaşmış olduklarını göstermiştir. b_{ort}^* değerlerine bakıldığında değerlerin ≥ 0 olduğu görülmekte ve bu sonuca göre örnek renklerinin maviden çok sarıya yakın olduklarını göstermiştir. L_{ort}^* değerlerine göre, PEK (3) örneğinin L_{ort}^* değerinin 100’e en yakın değer olmasından dolayı örnek rengi pentaeritritol ester kolofan örneklerinde en açık renkli örnek olarak tespit edilmiştir ($L_{ort}^*=54,84$). L_{ort}^* değeri 0’a en yakın olan örnek PEK (4) olmuş, sonuca göre, rengi en koyu olan örnek olarak belirlenmiştir ($L_{ort}^*=22,10$).

WRPE ve TOPEK örneklerine bakıldığında ΔE^* değeri WRPE için 41,41 iken TOPEK için 1,87 olarak belirlenmiştir. WRPE örneğinde ciddi bir renk değişimi söz konusu iken TOPEK örneğinde renk değişimi, başlangıç tall oil kolofanına göre fazla gerçekleşmemiştir. Ayrıca WRPE örneğinde a_{ort}^* ve b_{ort}^* değerleri 10,54 ve 7,81 olarak belirlenmiş ve son ürün renginin kırmızı ve sarıya yakın olduğu saptanmıştır. Bununla birlikte L_{ort}^* değeri (32,85) ile WRPE, TOPEK ($L_{ort}^*=31,22$) örneğine göre rengi beyaza daha yakın olarak saptanmıştır. TOPEK örneğinin a_{ort}^* ve b_{ort}^* değerleri (-0,64 ve 1,25) ile son ürün renginin yeşil ve sarıya yakın olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 56. Pentaeritritol ester kolofanlarda renk değişimine (ΔE^*) ait sonuçlar

Değişken	Pentaeritritol Ester Kolofan								
	PEK 1	PEK 2	PEK 3	PEK 4	PEK 5	PEK 6	PEK 7	PEK 8	PEK 9
L_{ort}^*	27,56	28,72	54,84	22,10	24,81	34,88	24,82	48,94	34,88
a_{ort}^*	0,48	0,04	8,27	1,66	0,41	0,11	-0,41	-0,26	0,11
b_{ort}^*	3,64	2,22	29,77	0,94	3,42	7,99	3,42	9,63	7,99
ΔL_{ort}^*	-5,22	-3,14	22,59	-7,97	7,41	-0,99	-8,35	20,97	3,06
Δa_{ort}^*	-5,79	-3,57	3,19	-3,39	4,55	-7,03	-8,65	-3,32	0,98
Δb_{ort}^*	-6,06	-7,48	18,03	-4,63	3,99	-7,96	-9,92	6,51	6,17
ΔE^*	9,87	8,86	29,08	9,82	9,57	10,67	15,87	22,21	6,96
	PEK 10	PEK 11	PEK 12	PEK 13	PEK 14	PEK 15	WRPE	TOPEK	
L_{ort}^*	33,42	30,48	30,36	33,57	26,98	30,06	32,85	31,22	
a_{ort}^*	2,99	2,08	1,25	4,31	1,78	1,31	10,54	-0,64	
b_{ort}^*	5,92	3,71	2,35	9,66	2,51	2,26	7,81	1,25	
ΔL_{ort}^*	4,01	-0,17	-6,22	-2,27	-1,84	-2,39	-39,38	-0,89	
Δa_{ort}^*	0,59	-1,78	-3,83	-3,74	-2,09	-2,53	12,04	-1,65	
Δb_{ort}^*	3,47	-4,96	13,06	-6,18	-1,26	8,97	-4,37	1,00	
ΔE^*	5,34	5,72	14,96	7,57	3,06	9,62	41,41	1,87	

Üretimi yapılmış olan gliserol ve pentaeritritol ester kolofanların görselleri Şekil 83’ de yer almaktadır. Çalışma kapsamında geliştirilen modifiye kolofan örneklerinin renklerinde kullanılan kimyasal katkı ve alkol miktarının değişmesi ile renk açılımları tespit edilmiştir.



Şekil 83. Çalışma kapsamında geliştirilen gliserol ve pentaeritritol ester kolofanlar

Çalışma kapsamında gliserol ve pentaeritritol ester kolofanlardan, renk, asit sayısı, reaksiyon süresi vb. parametrelerde en optimum olan yöntem ile termoplastik yol çizgi boyası üretiminde değerlendirilen gliserol ve pentaeritritol ester kolofanlar tekrar üretilmiş ve termoplastik yol çizgi boyası üretiminde değerlendirilmiştir. Bu modifiye kolofanların başlangıç kolofanına göre renk değişimine ilişkin ΔE^* sonuçları Tablo 57’de yer almaktadır.

Termoplastik yol çizgi boyası üretiminde değerlendirilen ester kolofanlarda renk ölçüm değerlerine göre rengi en açık (100’e yakın) olan örnek, GEK ($L_{ort}^*=48,97$) ve WRGE ($L_{ort}^*=48,96$) olarak belirlenmiştir. L_{ort}^* değeri sıfıra en yakın (siyaha yakın) olan örnek PEK ($L_{ort}^*=24,82$) olarak tespit edilmiştir.

Gliserol ester kolofan örneklerinde en fazla renk değişimi TOGEK ($\Delta E^*=39,84$) ve en az renk değişimi ise WRGE ’ ($\Delta E^*=19,08$) örneklerinde gerçekleşmiştir. Pentaeritritol ester kolofan örneklerinde en fazla renk değişimi TOPEK ($\Delta E^*=42,51$) ve en az renk değişimi ise PEK ’ ($\Delta E^*=4,67$) örneklerinde tespit edilmiştir.

Tablo 57. TYÇB üretiminde değerlendirilen ester kolofanların renk değişimine (ΔE^*) ait sonuçlar

Değişken	Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofan					
	GEK	PEK	TOGEK	TOPEK	WRGE	WRPE
L_{ort}^*	48,97	24,82	33,06	31,22	48,96	32,85
a_{ort}^*	0,14	-0,41	-0,72	-0,86	-0,21	10,54
b_{ort}^*	9,12	3,42	5,24	1,25	9,12	7,81
ΔL_{ort}^*	20,15	-3,15	-39,17	-41,01	16,85	0,74
Δa_{ort}^*	-3,73	-3,47	-2,22	-2,36	-1,22	9,53
Δb_{ort}^*	5,35	0,30	-6,94	-10,93	8,87	7,56
ΔE^*	21,18	4,67	39,84	42,51	19,08	12,19

Termoplastik yol çizgi boyası üretiminde değerlendirilen gliserol ve pentaeritritol ester kolofanların a_{ort} ve b_{ort} değerlerine bakılarak belirlenen renk skalaları görselleri ile Tablo 58’de yer almaktadır. Tablo 58’de termoplastik yol çizgi boyası üretiminde değerlendirilen ester kolofan örneklerinin, başlangıç kolofan örnekleri ile karşılaştırılması görsel olarak sunulmuştur.

Tablo 58. TYÇB üretiminde değerlendirilen gliserol ve pentaeritritol ester kolofanlar ve başlangıç örnekleri

TYÇB Üretiminde Yer Alan Ester Kolofanlar ve Başlangıç Örnekleri											
GEK		WRGE		TOGEK		PEK		WRPE		TOPEK	
a _{ort}	b _{ort}	a _{ort}	b _{ort}	a _{ort}	b _{ort}	a _{ort}	b _{ort}	a _{ort}	b _{ort}	a _{ort}	b _{ort}
0,14	9,12	-0,21	9,12	-0,72	5,24	-0,41	3,42	10,54	7,81	-0,86	1,25
											
GR		WR		TOR		(GR)		WR		TOR	
a _{ort}	b _{ort}	a _{ort}	b _{ort}	a _{ort}	b _{ort}	a _{ort}	b _{ort}	a _{ort}	b _{ort}	a _{ort}	b _{ort}
3,87	3,77	1,01	0,25	1,50	12,80	3,06	3,12	1,01	0,25	1,50	12,80
											

3.4.2. Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlara Uygulanan Standart Testlere Ait Bulgular

3.4.2.1. Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlarda Asit Sayısı Değerine (ASTM D 465-05) Ait Bulgular

Gliserol ester kolofanlarda asit sayısı değerine (ASTM D 465-05) ait bulgular Tablo 59'da yer almaktadır. Termoplastik yol çizgi boyası üretiminde değerlendirilmek amacı ile geliştirilen gliserol ester kolofanların her reaksiyonunda, reaksiyon süresince, 2., 4., ve 6. saatlerde sistemden örnek alınarak ASTM D 465-05 standardına uygun olarak asit sayısı değeri standart testi uygulanmıştır. Altıncı saatin sonunda geliştirilen formüllere göre asit sayısı değeri 8,14-22,25 mg KOH/g aralığında değişiklik gösterdiği tespit edilmiştir. Başlangıç asit değerine göre, dördüncü saatin sonunda 8,14 mg KOH/g ile GEK (6) örneği en iyi sonucu veren örnek olarak tespit edilmiştir.

Buna karşılık olarak geliştirilen dördüncü örnekte dördüncü ve altıncı saatin sonunda asit sayısı değerinin 22,25 mg KOH/g olması ile, 6. saatin sonunda asit değeri en yüksek kalmış olan örnek olarak tespit edilmiştir. WRGE 6. saatin sonunda 8,31 mg KOH/g asit

sayısı değeri tespit edilmiştir. TOGEK de ise, 6. saatin sonunda asit sayısı değeri 12,24 mg KOH/g olarak saptanmıştır.

Tablo 59. Gliserol ester kolofanların asit sayısı değerlerine (mg KOH/gr) ilişkin bulgular

No	Kolofan*	nKolofan/ nGliserol	Asit Değeri T ₀	Katkılar* (% a/a)			Reaksiyon Sırası Asit Değeri (mgKOH/g)		
				P ₁	T	D	T ₂	T ₄	T ₆
1	GEK	2,61	166,92 (5)	0,10	-	-	35,23	22,78	14,20
2		2,54	166,17(6)	0,10	-	-	37,21	24,60	14,58
3			166,17(7)	-	0,50	-	64,09	56,80	-
4			165,04(8)	0,15	0,50	-	31,61	27,66	22,25
5			167,77(9)	0,25	0,50	-	25,49	20,33	-
6			171,88 (15)	-	1,0	0,50	15,60	8,14	-
7	WRGE	2,54	154,00	-	1,0	0,50	30	16,40	8,31
8	TOGEK	2,54	176,00	-	1,0	0,50	23	16,87	12,24

GEK:Çam reçine kolofanı gliserol esteri, WRGE:Ekstraksiyon reçine kolofanı gliserol esteri, TOGEK:Tall oil kolofanı gliserol esteri, P₁: P-TSA,T:4,4'-Tiobis (2-t-butil-5-metilfenol), D: (1,1-Di-tert. -butil)-4 hidroksifenil)metil etilfosfonat.

Pentaeritritol ester kolofanlarda asit sayısı değerine (ASTM D 465-05) ait bulgular Tablo 60'da yer almaktadır. Termoplastik yol çizgi boyası üretiminde değerlendirilmek amacı ile geliştirilen pentaeritritol ester kolofanların her reaksiyonunda, reaksiyon süresince, 2.,4. ve 6. saatlerde sistemden örnek alınarak ASTM D 465-05 standardına uygun olarak asit sayısı değeri standart testi uygulanmıştır. Altıncı saatin sonunda geliştirilen formüllere göre asit sayısı değeri 4,26-23,80 mg KOH/g aralığında tespit edilmiştir. Başlangıç asit değerine göre, dördüncü saatin sonunda 4,26 mg KOH/g ile PEK (5) örneği en iyi sonucu verdiği tespit edilmiştir.

Buna karşılık olarak, geliştirilen 11. formülasyonda örneğin altıncı saatin sonunda asit sayısı değerinin 23,80 mg KOH/g olması ile, 6. saatin sonunda asit değeri en yüksek kalmış olan örnek olarak tespit edilmiştir.

WRPE ve TOPEK örnekleri PEK çalışmalarında en iyi sonucu vermiş formülasyonlar üzerinden devam etmiştir. WRPE için üç ayrı formülasyon denenmiş olup, WRPE (18) 6. saatin sonunda 7,77 mg KOH/g asit sayısı değeri tespit edilmiştir. TOPEK de ise, 6. saatin sonunda asit sayısı değeri 11,24 mg KOH/g olarak saptanmıştır.

Tablo 60. Pentaeritritol ester kolofanların asit sayısı değerlerine (mg KOH/g) ilişkin bulgular

No	Kolofan*	nKolofan/ nPentaeritritol	Asit Değeri T ₀	Katkılar % a/a*				Reaksiyon Sırası Asit Değeri (mgKOH/g)		
				D	T	P ₁	B	T ₂	T ₄	T ₆
1	PEK	0,83	174,65 (2)	0,15	-	0,35	-	46,10	39,25	17,94
2		0,83	145,77 (3)	0,15	0,35	-	-	34	27	6,5
3		1,0	157,09 (4)	0,50	1,00	-	-	33,20	24	12,69
4		1,28	166,92 (5)	0,25	-	-	0,25	24,12	12,51	9,70
5		1,28	166,17 (6)	0,80	1,0	-	-	20,12	4,26	-
6		1,50	166,17 (7)	0,80	1,0	-	-	24,13	12,07	8,13
7		1,55	165,04 (8)	0,50	1,0	-	-	34,15	31,02	16,44
8		1,60	167,77 (9)	0,50	1,0	-	-	35,20	30,0	13,54
9		2,28	168,56 (10)	0,80	1,0	-	-	30,15	16,83	12,25
10		3,28	161,89 (11)	0,80	1,0	-	-	32,21	21,4	14,35
11		4,28	168,23 (12)	0,15	0,35	-	-	46,21	37,0	23,80
12		4,28	174,18 (13)	0,25	0,50	-	-	48,12	38,53	18,3
13		4,28	170,75 (14)	0,50	1,0	-	-	48,14	37	18,4
14		4,28	171,88 (15)	0,50	1,0	0,20	-	47,23	33	22
15		4,28	160,82 (16)	0,80	1,0	-	-	34,30	25	17
16	WRPE	1,83	154,0	0,50	1,0	-	-	11,88	-	-
17		2,00	154,0	0,50	1,0	-	-	21,87	11,31	-
18		3,50	154,0	0,50	1,0	-	-	20,12	7,77	-
19	TOPEK	1,83	176,0	0,50	1,0	-	-	68,0	20,84	11,24

PEK: Çam reçinesi kolofanı pentaeritritol esteri, WRPE: Ekstraksiyon reçinesi kolofanı pentaeritritol esteri, TOPEK: Tall oil kolofanı pentaeritritol esteri P₁: P-TSA, T:4,4'-Tiobis (2-t-butil-5-metilfenol), D: (1,1-Di-tert. -butil)-4 hidroksifenil)metil) etilfosfonat. B: 2,4-Bis(dodesiltiyometil)-6-metilfenol.

3.4.2.2. Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlarda Yumuşama Noktası Tayinine (°C) (ASTM E 28 – 99) Ait Bulgular

Çalışmada farklı reçeteler ile geliştirilmiş olan gliserol ester kolofanlarda yumuşama noktası değerine (°C) ilişkin veriler Tablo 61’de yer almaktadır. Yumuşama noktası değeri (°C), gliserol ester kolofanlarda pentaeritritol esterlere nazaran daha yüksek olarak tespit edilmiştir. Yumuşama noktasının en yüksek olduğu örnek, çam reçinesi kolofanları için 97 °C ile (GEK (1))örneği olarak tespit edilmiştir. Çam reçinesi kolofanları ile yapılan gliserol ester çalışmalarında oluşan son üründe en düşük yumuşama noktası 73,30 °C ile (GEK (6)) örneğinde tespit edilmiştir. Bununla birlikte ekstraksiyon reçinesi kolofanı ile yapılan

esterleşme çalışmalarında yumuşama noktası 67,60 °C, tall oil kolofanı ile yapılan esterleşme çalışmalarında ise 78,50°C olarak tespit edilmiştir.

Tablo 61. Gliserol ester kolofanlarda yumuşama noktası değerine (°C) ait sonuçlar

No	Kolofan*	nKolofan/nGliserol	Asit Değeri T ₀	Katkılar (% a/a)*			Yumuşama Noktası °C
				P ₁	T	D	
1	GR	2,61	166,92 (5)	0,10	-	-	97,00
2		2,54	166,17(6)	0,10	-	-	91,00
3			166,17(7)	-	0,50	-	92,60
4			165,04(8)	0,15	0,50	-	75,25
5			167,77(9)	0,25	0,50	-	88
6			171,88 (15)	-	1,0	0,50	73,30
7	WR	2,54	154,00	-	1,0	0,50	67,60
8	TOR	2,54	176,00	-	1,0	0,50	78,50

GR:Çam reçine kolofanı, WR:Ekstraksiyon reçine kolofanı, TOR:Tall oil kolofanı, P₁: P-TSA,T:4,4'-Tiobis (2-t-butil-5-metilfenol), D: (1,1-Di-tert. -butil)-4 hidroksifenil)metil) etilfosfonat.

Çalışmada farklı reçeteler ile geliştirilmiş olan pentaeritritol ester kolofanlarda yumuşama noktası değerine (°C) ilişkin veriler Tablo 62’de yer almaktadır. Yumuşama noktasının en yüksek olduğu örnek, çam reçinesi kolofanları için 93,75 °C ile (PEK (9)) örneğinde tespit edilmiştir. Çam reçinesi kolofanları ile yapılan pentaeritritol ester çalışmalarında oluşan son üründe en düşük yumuşama noktası 77,25 °C ile (PEK (5)) örneğinde tespit edilmiştir. Bununla birlikte ekstraksiyon reçinesi kolofanı ile yapılan esterleşme çalışmalarında yumuşama noktası 77,40-78,0°C aralığında, tall oil kolofanı ile yapılan esterleşme çalışmalarında ise 76 °C olarak tespit edilmiştir.

Tablo 62. Pentaeritritol ester kolofanlarda yumuşama noktası değerine (°C) ait sonuçlar

No	Kolofan*	nKolofan/ nPentaeritritol	Asit Değeri T ₀	Katkılar % a/a*				Yumuşama Noktası (°C)
				D	T	P ₁	B	
1	PEK	0,83	174,65 (2)	0,15	-	0,35	-	88,30
2		0,83	145,77 (3)	0,15	0,35	-	-	80,55
3		1,0	157,09 (4)	0,50	1,00	-	-	81,0
4		1,28	166,92 (5)	0,25	-	-	0,25	78,50
5		1,28	166,17 (6)	0,80	1,0	-	-	77,25
6		1,50	166,17 (7)	0,80	1,0	-	-	82,50
7		1,55	165,04 (8)	0,50	1,0	-	-	80,00
8		1,60	167,77 (9)	0,50	1,0	-	-	81,00
9		2,28	168,56 (10)	0,80	1,0	-	-	93,75
10		3,28	161,89 (11)	0,80	1,0	-	-	88,60
11		4,28	168,23 (12)	0,15	0,35	-	-	95,0
12		4,28	174,18 (13)	0,25	0,50	-	-	88,10
13		4,28	170,75 (14)	0,50	1,0	-	-	89,25
14		4,28	171,88 (15)	0,50	1,0	0,20	-	88,75
15		4,28	160,82 (16)	0,80	1,0	-	-	87,10
16	WRPE	1,83	154,0	0,50	1,0	-	-	77,40
17		2,00	154,0	0,50	1,0	-	-	77,60
18		3,50	154,0	0,50	1,0	-	-	78,00
19	TOPEK	1,83	176,0	0,50	1,0	-	-	76,00

PEK: Çam reçinesi kolofanı pentaeritritol esteri, WRPE: Ekstraksiyon reçinesi kolofanı pentaeritritol esteri, TOPEK: Tall oil kolofanı pentaeritritol esteri P₁: P-TSA, T:4,4'-Tiobis (2-t-butil-5-metilfenol), D: (1,1-Di-tert. -butil)-4 hidroksifenil)metil) etilfosfonat. B: 2,4-Bis(dodesiltiyometil)-6-metilfenol.

3.4.2.3. Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlarda Viskozite Tayinine (ASTM D2196-10) Ait Bulgular

Tez çalışmasında, sadece Termoplastik yol çizgi boyası üretiminde değerlendirilen gliserol ve pentaeritritol ester kolofanlara viskozite tayini gerçekleştirilmiştir. Gliserol ve pentaeritritol ester kolofanların sıcaklık değişimine bağlı viskozite değerleri Tablo 63'de yer almaktadır. Termoplastik yol çizgi boyası üretiminde değerlendirilen tez çalışması kapsamında sentezlenmiş olan gliserol ester kolofan örneklerinin 135 °C'de viskozite değerleri, çam reçinesi kolofanı gliserol esteri örneği (GEK) için 4879 maks. mPa.s, tall oil kolofanı gliserol esteri örneği (TOGEK) için 5190 maks. mPa.s ve ekstraksiyon reçinesi kolofanı gliserol esteri örneği (WRGE) için 4750 maks. mPa.s olarak tespit edilmiştir.

Gliserol ester kolofan örneklerinin 150 °C'de viskozite değerleri, çam reçinesi kolofanı gliserol esteri örneği (GEK) için 1200 maks. mPa.s, tall oil kolofanı gliserol esteri örneği (TOGEK) için 1250 maks. mPa.s ve ekstraksiyon reçinesi kolofanı gliserol esteri

örneği (WRGE) için 1200 maks. mPa.s olarak tespit edilmiştir. Gliserol ester kolofan örneklerinin 180 °C’de viskozite değeri, çam reçinesi kolofanı gliserol esteri örneği (GEK) için 210 maks. mPa.s, tall oil kolofanı gliserol esteri örneği (TOGEK) için 217 maks. mPa.s ve ekstraksiyon reçinesi kolofanı gliserol esteri örneği (WRGE) için 200 maks. mPa.s olarak tespit edilmiştir. Gliserol ester kolofan örneklerinin 200 °C’de viskozite değeri, çam reçinesi kolofanı gliserol esteri örneği (GEK) için 100 maks. mPa.s, tall oil kolofanı gliserol esteri örneği (TOGEK) için 150 maks. mPa.s ve ekstraksiyon reçinesi kolofanı gliserol esteri örneği (WRGE) için 120 maks. mPa.s olarak tespit edilmiştir.

Termoplastik yol çizgi boyası üretiminde değeriendirilen tez çalışması kapsamında sentezlenmiş olan pentaeritritol ester kolofan örneklerinin 135 °C’de viskozite değeri, çam reçinesi kolofanı pentaeritritol esteri örneği (PEK) için 7250 maks. mPa.s, tall oil kolofanı pentaeritritol esteri örneği (TOPEK) için 7250 maks. mPa.s ve ekstraksiyon reçinesi kolofanı pentaeritritol esteri örneği (WRPE) için 7500 maks. mPa.s olarak tespit edilmiştir. Pentaeritritol ester kolofan örneklerinin 150 °C’de viskozite değeri, çam reçinesi kolofanı pentaeritritol esteri örneği (PEK) için 1500 maks. mPa.s, tall oil kolofanı pentaeritritol esteri örneği (TOPEK) için 1500 maks. mPa.s ve ekstraksiyon reçinesi kolofanı pentaeritritol esteri örneği (WRPE) için 1750 maks. mPa.s olarak tespit edilmiştir. Pentaeritritol ester kolofan örneklerinin 180 °C’de viskozite değeri, çam reçinesi kolofanı pentaeritritol esteri örneği (PEK) için 210 maks. mPa.s, tall oil kolofanı pentaeritritol esteri örneği (TOPEK) için 250 maks. mPa.s ve ekstraksiyon reçinesi kolofanı pentaeritritol esteri örneği (WRPE) için 270 maks. mPa.s olarak tespit edilmiştir. Pentaeritritol ester kolofan örneklerinin 200 °C’de viskozite değeri, çam reçinesi kolofanı pentaeritritol esteri örneği (PEK) için 100 maks. mPa.s, tall oil kolofanı pentaeritritol esteri örneği (TOPEK) için 120 maks. mPa.s ve ekstraksiyon reçinesi kolofanı pentaeritritol esteri örneği (WRPE) için 150 maks. mPa.s olarak tespit edilmiştir.

Tablo 63. Gliserol ve pentaeritritol ester kolofanların viskozite değeri (mPa.s)

Ürün	Viskozite (maksimum mPa.s)			
	135 °C	150 °C	180°C	200 °C
PEK	7250	1500	220	100
GEK	4879	1200	210	100
WRGE	4750	1200	200	120
WRPE	7500	1750	270	150
TOGEK	5190	1250	217	150
TOPEK	7250	1500	250	120
PEK: Çam reçinesi kolofanı pentaeritritol esteri, GEK: Çam reçinesi kolofanı gliserol esteri, WRGE: Ekstraksiyon reçinesi kolofanı gliserol esteri, WRPE: Ekstraksiyon reçinesi kolofanı pentaeritritol esteri, TOGEK:Tall oil kolofanı gliserol esteri TOPEK: Tall oil kolofanı pentaeritritol esteri.				

3.5. Termoplastik Yol Çizgi Boyalarına Uygulanan Testlere Ait Bulgular

3.5.1. Kromatiklik Kordinatları ve Parlaklık Faktörü'ne (TS EN 1871 EK-E) Ait Bulgular

Tez çalışması kapsamında geliştirilen modifiye kolofan ürünlerin kromatiklik koordinatları (x,y) ve parlaklık faktörü (β) değerlerine ilişkin sonuçları Tablo 64'de yer almaktadır.

Birinci kalıp sonrasında β değerleri TOPEK, TOGEK, GEK, PEK A ve WRGE bağlayıcı reçineleri ile üretilmiş TYÇB'lerin β değerleri, standart bağlayıcı reçine ile üretilmiş TYÇB'den daha yüksek olarak ($\geq 80,40$) tespit edilmiştir. Tez çalışması kapsamında geliştirilen modifiye ester kolofan örneklerinde 1. Kalıp en yüksek β değeri, 81,84 ile PEK A ile üretilmiş TYÇB'de, en düşük β değeri ise 77,41 ile WRPE ile üretilmiş TYÇB'de tespit edilmiştir. Petrokimyasal reçine ile üretilmiş TYÇB 1. kalıpta standart bağlayıcı reçineden üretilmiş TYÇB'ye göre daha yüksek β değeri vermiştir (83,46).

İkinci kalıp sonrasında, β değerlerinde TOPEK ve TOGEK bağlayıcı reçineleri ile üretilmiş TYÇB'lerin β değerlerinin, standart bağlayıcı reçine ile üretilmiş TYÇB'den daha yüksek olarak tespit edilmiştir ($\geq 80,08$). Tez çalışması kapsamında geliştirilen modifiye ester kolofan örneklerinde 2. kalıp en yüksek β değeri, TOGEK (80,74) ile üretilmiş TYÇB'de, en düşük β değeri ise 75,65 ile WRPE ile üretilmiş TYÇB'de tespit edilmiştir. Petrokimyasal reçine ile üretilmiş TYÇB 2. kalıpta standart bağlayıcı reçineden üretilmiş TYÇB'ye göre daha yüksek β değeri vermiştir (82,02).

Üçüncü kalıp sonrası, β değerlerinde TOGEK ve GEK bağlayıcı reçineleri ile üretilmiş TYÇB'lerin β değerlerinin, standart bağlayıcı reçine ile üretilmiş TYÇB'den daha yüksek olarak tespit edilmiştir ($\geq 78,33$). Tez çalışması kapsamında geliştirilen modifiye ester kolofan örneklerinde 3. kalıp en yüksek β değeri, TOGEK (78,69) ile üretilmiş TYÇB'de, en düşük β değeri ise 72,49 ile WRPE ile üretilmiş TYÇB'de tespit edilmiştir. Petrokimyasal reçine ile üretilmiş TYÇB 3. kalıpta standart bağlayıcı reçineden üretilmiş TYÇB'ye göre daha yüksek β değeri vermiştir (81,99).

Tablo 64. TYÇB'lerin kromatiklik koordinatları (x,y) ve parlaklık faktörü (β) değerleri

D*	STD	TOPEK	TOGEK	GEK	PEK	PEK A	PEK B	PEK C	WRGE	WRPE	PK
1.KALIP											
x	0,3292	0,3272	0,3246	0,3264	0,3434	0,3253	0,3251	0,3261	0,3310	0,3383	0,3271
y	0,3465	0,3450	0,3433	0,3445	0,3427	0,3441	0,3439	0,3452	0,3502	0,3557	0,3456
β	80,40	80,49	81,45	81,12	79,25	81,84	79,85	79,53	81,35	77,41	83,46
2.KALIP											
x	0,3269	0,3252	0,3245	0,3265	0,3257	0,3247	0,3263	0,3257	0,3312	0,3391	0,3289
y	0,3453	0,3446	0,3435	0,3449	0,3445	0,3440	0,3453	0,3446	0,3503	0,3560	0,3462
β	80,08	80,09	80,74	78,62	77,61	77,22	75,44	78,66	75,84	75,65	82,02
3.KALIP											
x	0,3283	0,3282	0,3246	0,3263	0,3268	0,3254	0,3252	0,3261	0,3302	0,3403	0,3274
y	0,3468	0,3471	0,3437	0,3452	0,3459	0,3446	0,3444	0,3450	0,3496	0,3570	0,3454
β	78,33	75,94	78,69	78,39	77,01	76,56	75,23	76,63	74,72	72,49	81,99
4.KALIP											
x	0,3269	0,3281	0,3263	0,3269	0,3255	0,3262	0,3265	0,3264	0,3312	0,3401	0,3275
y	0,3456	0,3480	0,3453	0,3458	0,3521	0,3456	0,3457	0,3455	0,3507	0,3571	0,3454
β	75,68	74,71	74,85	75,99	73,50	76,62	72,62	75,55	72,28	71,69	80,24
5.KALIP											
x	0,3288	0,3290	0,3266	0,3277	0,3316	0,3271	0,3281	0,3284	0,3311	0,3406	0,3289
y	0,3471	0,3491	0,3457	0,3467	0,3528	0,3465	0,3474	0,3474	0,3505	0,3576	0,3466
β	74,41	74,48	73,01	73,71	72,77	76,36	70,21	72,52	72,44	69,59	78,07
6.KALIP											
x	0,3276	0,3307	0,3291	0,3289	0,3307	0,3282	0,3294	0,3295	0,3315	0,3405	0,3276
y	0,3468	0,3509	0,3480	0,3480	0,3513	0,3476	0,3487	0,3485	0,3511	0,3575	0,3455
β	71,85	73,01	70,98	70,51	72,54	75,69	69,97	71,01	68,44	68,49	77,38

Dördüncü kalıp sonrasında, β değerlerinde GEK ve PEK A bağlayıcı reçineleri ile üretilmiş TYÇB'lerin β değerlerinin, standart bağlayıcı reçine ile üretilmiş TYÇB'den daha yüksek olarak tespit edilmiştir ($\geq 75,68$). Çalışma kapsamında geliştirilen modifiye

ester kolofan örneklerinde 4. kalıp en yüksek β değeri, 76,62 ile PEK A ile üretilmiş TYÇB'de, en düşük β değeri ise 71,69 ile WRPE ile üretilmiş TYÇB'de tespit edilmiştir. Petrokimyasal reçine ile üretilmiş TYÇB 4. kalıpta standart bağlayıcı reçineden üretilmiş TYÇB'ye göre daha yüksek β değeri vermiştir (80,24).

Beşinci kalıp sonrasında, β değerlerinde TOPEK ve PEK A bağlayıcı reçineleri ile üretilmiş TYÇB'lerin β değerlerinin, standart bağlayıcı reçine ile üretilmiş TYÇB'den daha yüksek olarak tespit edilmiştir ($\geq 74,41$). Tez çalışması kapsamında geliştirilen modifiye ester kolofan örneklerinde 5. kalıp en yüksek β değeri, 76,36 ile PEK A ile üretilmiş TYÇB'de, en düşük β değeri ise 69,59 ile WRPE ile üretilmiş TYÇB'de tespit edilmiştir. Petrokimyasal reçine ile üretilmiş TYÇB 5. kalıpta standart bağlayıcı reçineden üretilmiş TYÇB'ye göre daha yüksek β değeri vermiştir (78,07).

Altıncı kalıp sonrasında, β değerlerinde TOPEK, PEK ve PEK A bağlayıcı reçineleri ile üretilmiş TYÇB'lerin β değerlerinin, standart bağlayıcı reçine ile üretilmiş TYÇB'den daha yüksek olduğu tespit edilmiştir ($\geq 71,85$). Tez çalışması kapsamında geliştirilen modifiye ester kolofan örneklerinde 6. kalıp en yüksek β değeri, 75,69 ile PEK A ile üretilmiş TYÇB'de, en düşük β değeri ise 68,44 ile WRGE ile üretilmiş TYÇB'de tespit edilmiştir. Petrokimyasal reçine ile üretilmiş TYÇB 6. kalıpta standart bağlayıcı reçineden üretilmiş TYÇB'ye göre daha yüksek β değeri vermiştir (77,38).

Isı kararlılığı deneyinden önce ve ısı kararlılığı deneyinden sonra elde edilen parlaklık faktörü değerleri (β) ve parlaklık faktörü sınıflarına ilişkin sonuçlar Tablo 65'de yer almaktadır. Sonuçlara göre, çalışma kapsamında geliştirilen GEK ve WRGE ile üretilen TYÇB ler başlangıç parlaklık faktörü değerleri $\geq 0,80$ (LF6) olmalarına rağmen, 6 saatlik ısıtmanın sonrasında β değerleri farkı $\geq 0,10$ olarak tespit edilmiştir. Diğer TOPEK, TOGEK, PEK A, PEK B, PEK C ile üretilmiş TYÇB'ler SİGNATEKMA AŞ.'nin standart olarak kullandığı bağlayıcı reçine ile aynı sınıfta (LF6) olma özelliği gösterirken, PEK ve WRPE ile üretilmiş TYÇB'ler LF4 sınıfı özellik gösterdiği saptanmıştır.

Tablo 65. TYÇB'lerin ısı kararlılığı deneyinden önce ve ısı kararlılığı deneyinden sonra $\Delta\beta^*$ değerleri ve sınıfları

TYÇB	Isı Kararlılığından Önce		Isı Kararlılığından Sonra	
	β^*	β^* Sınıfı	β^*	β^* Sınıfı
TOPEK	0,80	LF6	0,73	LF6 (Uygundur)
TOGEK	0,81	LF6	0,71	LF6 (Uygundur)
GEK	0,81	LF6	0,70	0,11 $\geq$ 0,10
PEK	0,79	LF4	0,73	LF4 (Uygundur)
PEK A	0,82	LF6	0,76	LF6 (Uygundur)
PEK B	0,80	LF6	0,70	LF6 (Uygundur)
PEK C	0,80	LF6	0,71	LF6 (Uygundur)
WRGE	0,81	LF6	0,68	0,13 $\geq$ 0,10
WRPE	0,77	LF4	0,68	LF4 (Uygundur)
STD	0,80	LF6	0,72	LF6 (Uygundur)
PK	0,83	LF6	0,77	LF6 (Uygundur)

3.5.2. UVB ile Yaşlandırma Testine (TS EN 1871 EK-E'ye göre) Ait Bulgular

Tez çalışması kapsamında geliştirilmiş kolofanlardan üretilen TYÇB'lerin UV Yaşlandırma Testi sonuçları Tablo 66'da yer almaktadır. UV Yaşlandırma testi sonucuna göre tez çalışması kapsamında geliştirilen polimerlerden üretilmiş olan boyaların hepsinin UV sınıfı, standart UV sınıfları içerisinde tespit edilmiştir. Tez çalışması kapsamında geliştirilmiş modifiye kolofanlardan üretilen boyaların UV sınıfları, gliserol ile esterleştirilmiş olanlardan (GEK, TOGEK ve WRGE) üretilen örneklerin UV1, pentaeritritol ile esterleştirilmiş olanlardan (PEK, PEK A, PEK B, PEK C, WRPE, TOPEK) üretilen örneklerin UV2 sınıfı olarak belirlenmiştir. Petrokimyasal reçineden üretilmiş olan TYÇB'nin UV sınıfı UV1 olarak belirlenmiştir.

Tablo 66. TYÇB'lerin UV yaşlandırma testi sonuçları

TYÇB	UV Yaşlandırma Öncesi			UV Yaşlandırma Sonrası			$\Delta\beta$
	x	y	β	x	y	β	
TOPEK	0,3182	0,3373	0,8316	0,3336	0,3552	0,7562	$0,08 \leq 0,10$, UV2
TOGEK	0,3188	0,3379	0,8518	0,3340	0,3566	0,8158	$0,04 \leq 0,05$, UV1
GEK	0,3200	0,3388	0,8277	0,3338	0,3560	0,8010	$0,03 \leq 0,05$, UV1
PEK	0,3199	0,3391	0,8187	0,3352	0,3573	0,7357	$0,08 \leq 0,10$, UV2
PEK A	0,3200	0,3390	0,7842	0,3373	0,3592	0,7219	$0,06 \leq 0,10$, UV2
PEK B	0,3196	0,3386	0,8077	0,3339	0,3562	0,7374	$0,07 \leq 0,10$, UV2
PEK C	0,3194	0,3384	0,8088	0,3353	0,3570	0,7392	$0,07 \leq 0,10$, UV2
WRGE	0,3231	0,3429	0,8410	0,3372	0,3580	0,7883	$0,05 \leq 0,05$, UV1
WRPE	0,3320	0,3514	0,7172	0,3378	0,3588	0,6478	$0,07 \leq 0,10$, UV2
PK	0,3212	0,3400	0,8285	0,3282	0,3495	0,8069	$0,02 \leq 0,05$, UV1

3.5.3. Termoplastik Yol Çizgi Boyalarında Yumuşama Noktası Tayinine (TS EN 1871 EK-F) Ait Bulgular

Tez çalışmasında geliştirilen ester kolofanlar ve diğer polimerler (STD ve PK) ile SİGNATEKMA AŞ.'de üretilmiş olan TYÇB'lerin yumuşama noktaları değerleri Tablo 67'de yer almaktadır. Çalışma kapsamında geliştirilmiş olan modifiye kolofan ürünlerinin yumuşama noktası değerleri standartlar ile uyumlu olarak tespit edilmiştir. Yumuşama noktası değeri en yüksek olan 110 °C ile WRPE, en düşük yumuşama noktası değeri 100 ile TOGEK örneği ile üretilmiş TYÇB'lerde tespit edilmiştir.

Gliserol ester kolofanlar ile geliştirilmiş TYÇB'lerin yumuşama noktası değerleri (°C) pentaeritritol ester kolofanlar ile geliştirilmiş TYÇB'lere göre daha düşük olarak saptanmıştır. Diğer standart ve petrokimyasal reçinelerin yumuşama noktası değerleri (°C) standart ile uyumlu olarak tespit edilmiştir.

Tablo 67. TYÇB'lerin yumuşama noktası değeri (°C) sonuçları

Yumuşama Noktası (°C)	STD	TOPEK	TOGEK	GEK	PEK	PEK A
	104	106	100	102	108	102
	PEK B	PEK C	WRGE	WRPE	PK	
	103	104	102	110	105	

3.5.4. Termoplastik Yol Çizgi Boyalarında Sertlik Değeri (Shore D) ile Toz Kuruma ve Dokunma Kuruma Sürelerine (dk.) Ait Bulgular

Termoplastik yol çizgi boyalarının Sertlik değerleri Tablo 68’de yer almaktadır. Termoplastik yol çizgi boyalarının sertlik değerlerinde, çalışma kapsamında geliştirilen modifiye kolofanlardan WRPE ve petrokimyasal kaynaklı PK reçinesi ile üretilmiş TYÇB’ler standart reçineden üretilmiş TYÇB’ye göre sertlik değeri çok yüksek olarak tespit edilmiştir (70 ve 68).

Pentaeritritol ile esterleşmiş olan kolofan örneklerinden PEK, PEK A, PEK B ve PEK C örnekleri ile üretilmiş TYÇB’ler 30 dk. sonunda belirlenen sertlik değerleri kendi aralarında ve standart reçine ile üretilmiş TYÇB’ler ile de uyumluluk göstermiştir. TOPEK örneği ile üretilmiş TYÇB’lerin sertlik değeri bir miktar standarda göre düşük çıkmıştır fakat SİGNATEKMA A.Ş. ‘de çalışan teknik personeller tarafından oluşan farkın önem arz etmediği belirtilmiştir.

Gliserol ile esterleşmiş olan kolofan örnekleri GEK, TOGEK ve WRGE ile üretilmiş TYÇB’lerin sertlik değerleri hem kendi içlerinde hem de standart reçine ile üretilmiş TYÇB ‘ler ile uyumluluk göstermiştir.

Tablo 68. TYÇB’lerin sertlik değeri sonuçları

SHORE D	STD	TOPEK	TOGEK	GEK	PEK	PEK A
10.DK	45	35	32	38	30	40
15.DK	55	48	50	55	50	50
20.DK	60	52	60	60	58	57
25.DK	62	52	60	60	60	62
30.DK	62	52	60	60	60	62
SHORE D	PEK B	PEK C	WRGE	WRPE	PK	
10.DK	41	34	45	58	58	
15.DK	50	48	58	67	62	
20.DK	57	55	60	70	68	
25.DK	60	56	60	70	68	
30.DK	60	58	60	70	68	

Ayrıca SİGNATEKMA A.Ş.’de ilk birinci saat sonunda kalıba dökülen TYÇB’lerin kronometre yardımı ile toz ve dokunma kuruma süreleri belirlenmiştir. Çalışma

kapsamında üretilen TYÇB'lerin toz kuruma ve dokunma kuruma süreleri Tablo 69'da yer almaktadır.

Çalışma kapsamında geliştirilen ester kolofanlardan üretilen TYÇB'lerin toz kuruma süreleri (dk.) standart bağlayıcı reçine ile üretilmiş TYÇB'ler ile uyumluluk göstermiştir. TOPEK (2,30 dk.), PEK A (2,10 dk.), WRGE (2,35 dk.) örnekleri ile üretilen TYÇB'ler neredeyse standart bağlayıcı reçine ile üretilen TYÇB (2,40 dk.) ile aynı dakikada toz kurumaları tamamlandığı tespit edilmiştir.

TOGEK (2,0 dk.), PEK B (1,30 dk.), PEK C (1,40 dk.), WRPE (1,20 dk.) ile üretilmiş TYÇB'ler standart bağlayıcı reçine ile üretilmiş TYÇB'den (2,40 dk.) daha evvel toz kurumaları tamamlandığı tespit edilmiştir. GEK (3,10 dk.) ve PEK (3,10 dk.) ile üretilmiş TYÇB'ler standart bağlayıcı reçine ile üretilmiş TYÇB'den yaklaşık 30 sn. daha geç toz kurumaları tamamlandığı tespit edilmiştir. Petrokimyasal reçine ile üretilmiş TYÇB ise 1,30 dk'da toz kurumasını tamamladığı tespit edilmiştir.

Çalışma kapsamında geliştirilen ester kolofanlardan üretilen TYÇB'lerin dokunma kuruma süreleri (dk.) standart reçineden üretilmiş TYÇB'ye göre daha geç olarak saptanmıştır. Standart bağlayıcı reçine ile üretilen TYÇB 8,40 dk.'da dokunma kurumasını tamamladığı tespit edilmiştir. TOPEK (9,0 dk.) ile üretilen TYÇB örneğinin dokunma kuruma süresi (dk.) standart bağlayıcı reçine ile üretilmiş TYÇB'nin dokunma kuruma süresine (8,40 dk.) en yakın değerde tespit edilmiştir. TOGEK (7,50 dk.), WRGE (8,0 dk.) ve WRPE (5,0 dk.) ile üretilmiş TYÇB örnekleri standart bağlayıcı reçine ile üretilmiş TYÇB'ye göre daha erken sürelerde dokunma kurumalarını tamamladıkları tespit edilmiştir. GEK (9,40 dk.), PEK (10,30 dk.), PEK A (10,10 dk.), PEK B (9,40 dk.) ve PEK C (10,0 dk.) örnekleri ile üretilmiş TYÇB'ler standart bağlayıcı reçine ile üretilmiş TYÇB'ye göre daha geç sürelerde dokunma kurumalarını tamamladıkları tespit edilmiştir. Petrokimyasal reçineden üretilen TYÇB ise 5,0 dk.'da dokunma kurumasını tamamladığı saptanmıştır.

Tablo 69. TYB'lerin toz kuruma ve dokunma kuruma süresi sonuçları

	STD	TOPEK	TOGEK	GEK	PEK	PEK A
Toz Kuruma (dk.)	2,40	2,50	2,0	3,10	3,10	2,30
Dokunma Kuruma (dk.)	8,40	9,0	7,50	9,40	10,30	10,10
	PEK B	PEK C	WRGE	WRPE	PK	
Toz Kuruma (dk.)	1,30	1,40	2,35	1,20	1,30	
Dokunma Kuruma (dk.)	9,40	10,0	8,0	5,0	5,0	

3.5.5. Termoplastik Yol Çizgi Boyası Üretiminde Bağlayıcı Olarak Kullanılan Polimerlerin Sıcaklığa Karşı Dayanımlarına Ait Bulgular

Çalışma kapsamında SİGNATEKMA A.Ş.’de TYÇB üretiminde bağlayıcı olarak kullanılan, tez çalışması kapsamında geliştirilmiş dokuz adet modifiye kolofan ürünü, SİGNATEKMA A.Ş. ‘de standart olarak kullanılan marka vs. bilgisi paylaşılmayan ester kolofan ve C9 hidrokarbon reçinelerin sıcaklık dayanımlarına ilişkin sonuçlar Şekil 84’de yer almaktadır.

Çalışma kapsamında geliştirilmiş GEK, PEK, PEK A, PEK B, PEK C, TOGEK ve TOPEK polimerlerinin standart bağlayıcı reçineden daha açık renkli olduğu saptanmıştır. Ayrıca çalışma kapsamında geliştirilen WRGE, standart bağlayıcı ile aynı görünümde oldukları tespit edilmiştir. Çalışma kapsamında geliştirilmiş WRPE renk olarak en koyu rengi veren ester kolofan olarak tespit edilmiştir. Diğer analizlerde iyi sonuç vermesine rağmen sıcaklık etkisi ile petrokimyasal reçinenin 200 °C’de 2 saat bekletilmesinin ardından rengi ciddi oranda karardığı tespit edilmiştir.



(a)

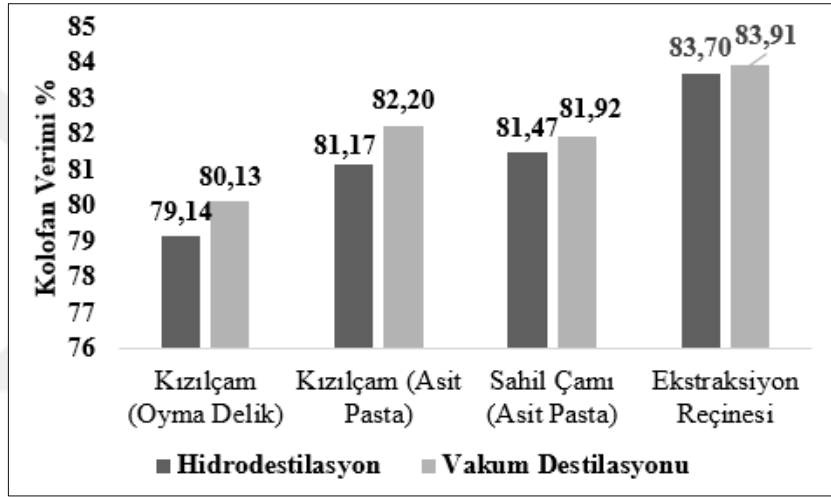
(b)

Şekil 84. Bağlayıcı polimerlerin sıcaklığa karşı (200 °C’de 2 saat) dayanımı (a: 200 °C öncesi, b: 200°C, 2 saat sonrası)

4. İRDELEME

4.1. Doğal Reçine Kaynaklarından Kolofan Üretiminde Optimizasyon Çalışmalarına Ait Bulguların İrdelenmesi

Abo Akademi Üniversitesi, Finlandiya ‘da doğal reçine kaynaklarından kolofan üretiminde yapılan optimizasyon çalışmalarının sonuçlarına ait grafik Şekil 85’de yer almaktadır.



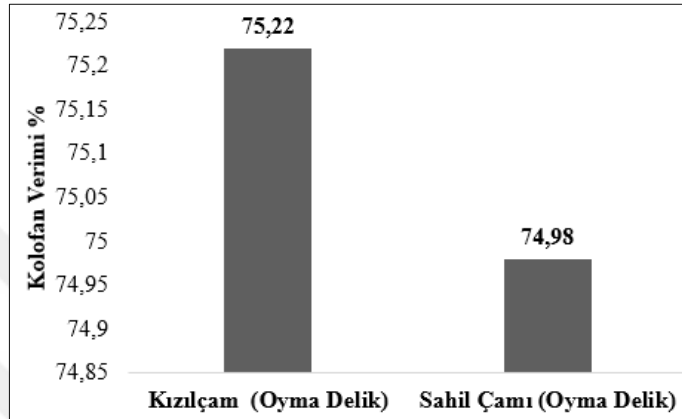
Şekil 85. Doğal reçinelerde hidrodestilasyon ve vakum destilasyon yöntemlerinin uygulanması sonrası kolofan verimi (%)

Hidrodestilasyon yönteminde başlangıç reçine miktarına göre ortalama kolofan verimi en yüksek %83,70 ile ekstraksiyon reçinesinde, en düşük ortalama kolofan verimi ise % 79,14 ile Kızılçam (Oyma delik) reçinesinde elde edilmiştir.

Oyma delik yönteminde reçine, nispeten kapalı bir sistem içerisinde toplanmaktadır. Bu durum reçine içeriğinde bulunan uçucu karakterdeki terebentinin uzaklaşmasını zorlaştırmaktadır. Bu sebeple reçine içeriğindeki terebentin miktarının fazla olması kolofan veriminin düşük elde edilmesi sonucunu doğurmaktadır.

Vakum destilasyon yönteminde başlangıç reçine miktarına göre ortalama kolofan verimi en yüksek %83,91 ile ekstraksiyon reçinesinde, en düşük ortalama kolofan verimi ise % 80,13 ile Kızılçam (Oyma delik) reçinesinde elde edilmiştir.

Angın (2020), çalışmasında ekstraksiyon reçinesinde, adi destilasyon ile kolofan verimini %83,35, hidrodestilasyon ile kolofan verimini %78,85 olarak belirlemiştir. KTÜ, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Odun Dışı Orman Ürünleri Laboratuvarında gerçekleştirilen basit destilasyon yönteminde kolofan verimine (%) ilişkin sonuç grafiği Şekil 86’da yer almaktadır.



Şekil 86. Kızılçam ve sahil çamı (oyma delik) reçinelerinde basit destilasyon yönteminde kolofan verimi

Basit destilasyon yöntemi ile elde edilen kolofanın ortalama verim sonuçları incelendiğinde sonuçların birbirine yakın olduğu görülmektedir. Basit destilasyonda Kızılçam (Oyma delik) reçinesinde ortalama kolofan verimi Sahil çamı reçinesine (Oyma Delik) göre daha yüksek miktarda tespit edilmiştir. Basit destilasyonda kullanılan reçineler 2015 yılı üretimidir. Reçine üretim yılının eski olmuş olması destilasyon sonrası kolofan veriminin düşmesine sebebiyet vermiştir. Reçine destilasyonu sonucu kolofan veriminde, destilasyon metodunun yanı sıra, reçine üretim zamanı (yılı ve ayı), reçine üretim metodu, reçine üretim yeri ve reçine üretiminde ağaç türü çok önemli parametreler olarak ortaya çıkmaktadır.

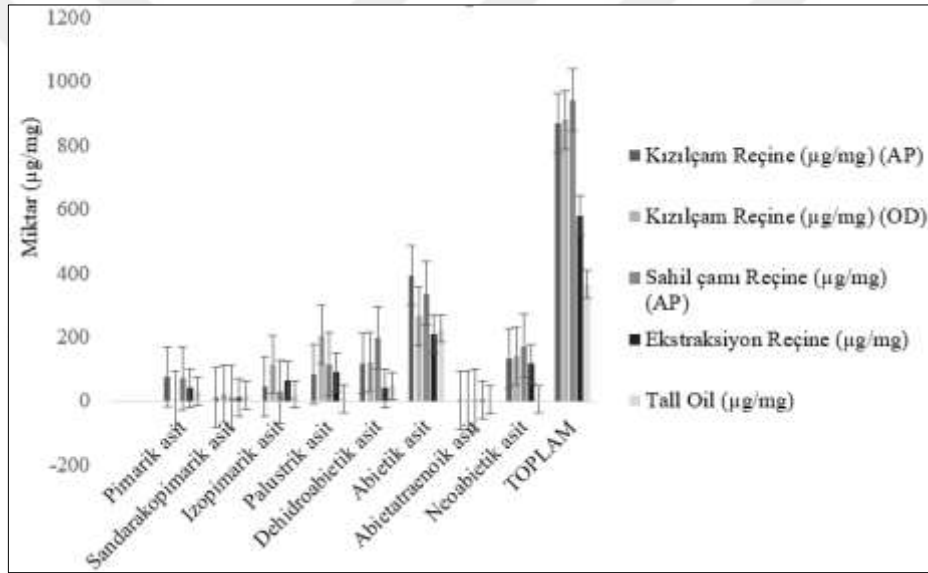
Ulukanlı vd. (2014) *Pinus pinea* ve *Pinus brutia* reçinelerini terebentinlerini elde etmek için hidrodestilasyon yöntemi ile bileşenlerine ayırmışlardır. Sırasıyla %7,6 v/w ve %6,4 v/w oranda terebentin elde etmişlerdir. Bu da yaklaşık %7 lik bir terebentin verimine karşılık gelmektedir. Deniz ve Hafizoğlu (1989), yaptıkları çalışmada kızılçam reçinesinin buhar destilasyonu yöntemi ile destilasyonu sonucu reçine asitleri miktarını % 68.44 –78.75 aralığında tespit etmişlerdir.

4.2. Kolofanlara Uygulanan Analizler ve Standart Testlere Ait Bulguların İrdelenmesi

4.2.1 Kolofanlara Uygulanan Analizlere Ait Bulguların İrdelenmesi

4.2.1.1. Doğal Reçinelerin ve Doğal Reçinelerden Elde Edilen Kolofanların Reçine Asitleri İçeriklerinin GC-FID/MS ile Analizine Ait Bulguların İrdelenmesi

Doğal reçine kaynakları destilasyona tabii tutulmadan önce, başlangıç halleri ile içeriğinde bulunan reçine asitlerinin GC-FID/MS ile karakterizasyon sonuçlarını veren grafik Şekil 87’de yer almaktadır.



Şekil 87. Doğal reçinelerin başlangıçta içeriklerinde yer alan reçine asitlerinin GC FID/MS ile karakterizasyonu

Doğal reçine içeriklerinde en yüksek toplam reçine asitleri miktarı 942,78 µg/mg ile 2019 yılında asit pasta yöntemi ile üretilmiş sahil çamı reçinelerinden elde edilmiştir. En düşük reçine asit miktarı ise, 366,96 µg/mg ile Tall oil reçinesinden elde edilmiştir. Tall oil, kağıt üretim prosesinde eğer reçineli ağaçların kullanımı ile üretilmiş bir hamur ise, hamur başına yaklaşık 30-50 kg aralığında elde edilir. Geri kazanılan tall oil, içeriğinin %30-60 aralığında reçine asitleri içermektedir (Veveve, 2020). Bu sebeple reçine asitleri miktarı diğer kolofan kaynağı olan reçine türlerine göre düşük kalmaktadır. Çalışma bu yönüyle literatür bilgilerini desteklemektedir.

Çam reçinesi özelinde, reçine üretim yöntemlerinin reçine asitleri miktarına etkisine bakıldığında 2019 yılı reçine üretiminde kızılçam reçineleri için oyma delik yöntemi ile üretilen reçinelerde 880,25 µg/mg ile reçine asitleri miktarının en yüksek olarak tespit edilmiştir.

Doğal reçine içeriklerine bakıldığında, abietik asit miktarının reçine asitleri içerisinde en yüksek miktarda olan reçine asidi olduğu saptanmıştır (209,99-337,27 µg/mg). Abietik asidin en yüksek asit pasta yöntemi ile üretilmiş sahil çamı reçinesinde tespit edilmiştir (337,27 µg/mg). En az miktarda bulunduğu reçine türü ekstraksiyon reçinesi olarak tespit edilmiştir (209,99 µg/mg). Doğal reçine içeriğinde yüksek miktarlarda bulunan abietik asit çalışma kapsamında esterleşme reaksiyonlarında kilit rol üstlenmiştir.

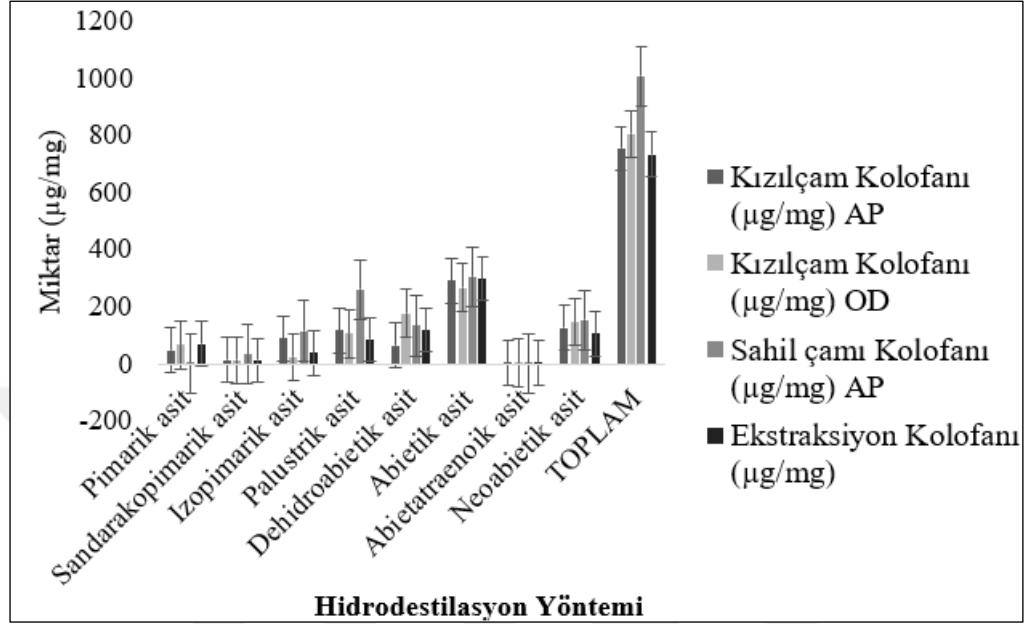
En düşük oranda bulunan reçine asidi ise abietatraenoik asit olduğu tespit edilmiştir (2,00-4,74 µg/mg). Kızılçam oyma delik reçinesi özelinde pimarik asit en düşük reçine asidi olarak tespit edildi (1,38 µg/mg). Diğer pimarik grup reçine asitlerine bakıldığında (sandrakopimarik ve izopimarik) oranlarının pimarik asit miktarına göre yüksek olduğu (22,55-114,52 µg/mg) görülmekte ve bu sonuç reçine asitlerinin izomerlerine dönüşebilme gerçeğini doğrulamaktadır.

Söderberg vd. (1996), yaptıkları çalışmada *Pinus merkusii* reçinesi içeriğinde bulunan reçine asitlerini GC-FID yöntemi ile analiz etmiş ve reçine içeriğinde en yüksek oranda bulunan reçine asidini levopimarik/palustrik asit (%29,10) en az bulunan reçine asidini ise %2,6 olarak pimarik ve dehidroabietik asit olarak tespit etmişlerdir.

Anas vd. (1983), yaptığı çalışmada ladin ve sarıçam odunlarının kabuklarında bulunan reçine ve yağ asitlerini GC ile analiz etmişler. Analiz sonuçlarında ladin odununun iç kabuğunda 6,26 mg/g, dış kabuğunda 1,94 mg/g miktarda toplam reçine asidi tespit ederlerken, sarıçam odununun iç kabuğunda 7,16 mg/g, dış kabukta ise 2,39 mg/g miktarda toplam yağ asidi tespit edilmiştir.

Sonuçlar irdelendiğinde reçine içeriklerinde bulunan reçine asitlerinin destilasyon öncesinde daha az olduğu görülmektedir. Bu durum, reçineler destile edilmeden önce içeriğinde bir miktar terebentin, su ve nötral bileşikler içermesinden ve total içerik içerisinde reçine asitleri miktarının az miktarda olmasından ileri gelmektedir. Sonuçlara bakıldığında reçine üretim yöntemi, reçinenin üretildiği ağaç türü ve reçine türünün sonuçları çok fazla etkilediği görülmektedir.

Doğal reçine kaynaklarından hidrodestilasyon yöntemi ile elde edilen kolofanların reçine asitlerinin GC-FID/MS ile analizine ilişkin sonuçlar Şekil 88’de yer almaktadır.



Şekil 88. Hidrodestilasyon yönteminin kolofanda reçine asitleri miktarına etkisi

Toplam reçine asitleri miktarında 1009,75 µg/mg ile en yüksek miktarda reçine asidi Sahil çamından asit pasta yöntemi ile üretilmiş reçinelerin hidrodestilasyonu ile elde edilmiş kolofan içeriğinde saptanmıştır. Reçine asit miktarı en düşük olan 735,09 µg/mg ile ekstraksiyon reçinesinin hidrodestilasyonu ile elde edilmiş kolofan içeriğinde saptanmıştır. Ekstraksiyon reçinesi üretim proseslerinde farklı türde çam odunu köklerinin Hekzan ile ekstraksiyonu sonucu elde edilmesi, ekstraksiyon reçinesinin kimyasal içeriğinde ve reçine asitleri miktarında diğer doğal reçine türlerine göre farklılık oluşturmasına sebebiyet vermektedir. Ekstraksiyon reçinesi içeriğinde farklı tipte reçineli odun köklerinin olması da reçine asitlerinin türlerinde ve miktarında farklılık oluşturmaktadır.

Angın (2020), yaptığı çalışmada ekstraksiyon reçinesini farklı yöntemler ile destile etmiştir (Adi Distilasyon, Vakumlu Distilasyon, Azot altında Vakumlu Distilasyon ve Su Buharı altında Vakumlu Distilasyon). Elde edilen kolofanların içeriğinde bulunan reçine asitlerinin %65-70 oranında değişiklik gösterdiği belirtilmiştir.

Çam reçinesi özelinde, hidrodestilasyon yönteminin reçine asitleri miktarına etkisine bakıldığında 2019 yılı reçine üretiminde sahil çamı reçineleri için asit pasta yöntemi ile

üretileen reşinelerde 1009,75 µg/mg ile reşine asitleri miktarının en yüksek olduğu görölmektedir. En düşük reşine asitleri miktarı ise 755,27 µg/mg ile asit pasta yöntemi ile üretilmiş Kızılçam reşinelerinde tespit edilmiştir.

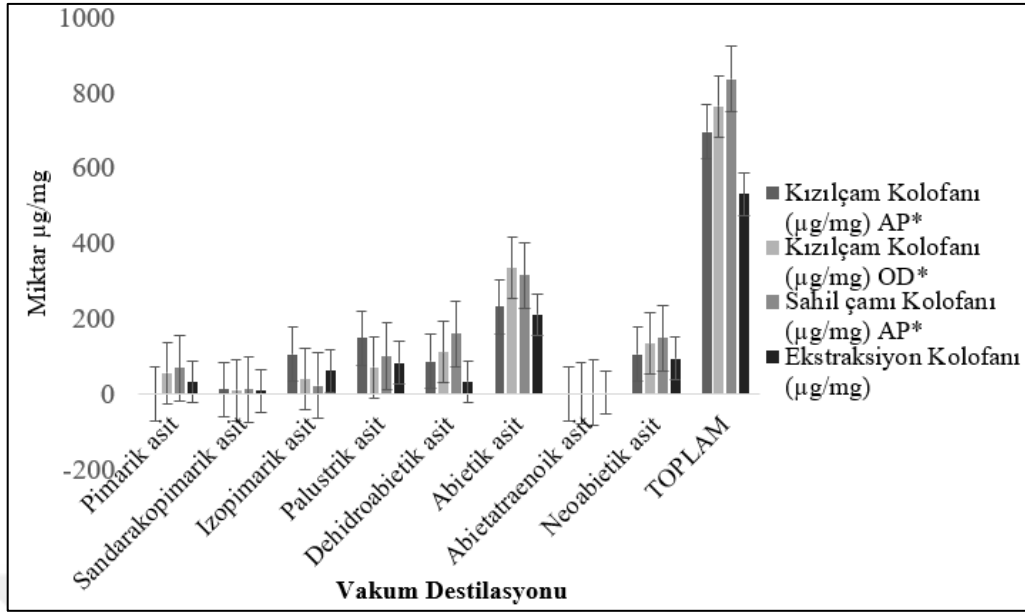
Reşine asit içeriklerine bakıldığında, abietik asit miktarının reşine asitleri içerisinde en yüksek miktarda olan reşine asidi olduğu saptanmıştır (267,28-305,66 µg/mg). Abietik asidin en yüksek olduğu kolofan, asit pasta yöntemi ile üretilmiş sahil çamı reşinesinden hidrodestilasyon ile üretilmiş kolofan (305,66 µg/mg) olarak tespit edilmiştir. Abietik asidin en az miktarda bulunduğu kolofan, oyma delik yöntemi ile üretilmiş kızılçam reşinesinden hidrodestilasyon ile üretilmiş kolofan olarak tespit edilmiştir (267,28 µg/mg). Acar, (1987) kızılçam reşinesinden elde etmiş olduğu kolofanının kimyasal analizi ile ilgili çalışmasında, pimarik asit, %0; levopimarik ve palustrik asit, %34,8 izopimarik asit, %10,8; abietik asit, % 35,6; dehidroabietik asit ve sandrakopimarik asit, %2,5; neoabietik asit, %14,9 ve nötral bileşenler %0 olarak saptamıştır.

Çalışmada en düşük oranda bulunan reşine asidi ise abietatraenoik asit olarak tespit edilmiştir (2,10-4,98 µg/mg). Asit pasta yöntemi ile üretilmiş sahil çamı reşinesinden hidrodestilasyon ile üretilmiş olan kolofanda pimarik asit miktarının en düşük olarak saptanmıştır (1,42 µg/mg). Diğer pimarik grup reşine asitlerine bakıldığında (sandrakopimarik ve izopimarik) oranlarının pimarik asit miktarına göre yüksek olarak (34,48-116,29 µg/mg) tespit edilmiş ve bu sonuç reşine asitlerinin hidrodestilasyon sırasında sıcaklığın etkisi ile izomerlerine dönüşebilme gerçeğini doğrulamıştır.

Wiyono vd. (2006) *Pinus merkusii* reşinesinin içeriğindeki kolofanı çözücü ekstraksiyonu ile yapı içerisinde ekstrakte ettikten sonra içeriğinde bulunan reşine asitlerini GC analizi ile kolofan içerisinde en yüksek oranda dehidroabietik asit metil esteri (%27-28,1), en düşük oranda ise neoabietik asit metil esteri (%1,3-3,8) tespit etmişlerdir.

Dal vd. (2020), yaptıkları çalışmada ekstraksiyon reşinesi kolofanını GC-MS yöntemi ile analiz etmiş ve analiz sonucunda içeriğinin %84 reşine asitlerinin metil esterlerinden meydana geldiğini saptamışlardır (metil abietat, metil dehidroabietat ve metil pimarat vb.).

Doğal reşine kaynaklarından vakum destilasyonu yöntemi ile elde edilen kolofanların reşine asitlerinin GC-FID/MS ile analizine ilişkin sonuçlar Şekil 89'da yer almaktadır.



Şekil 89. Vakum destilasyon yönteminin kolofanda reçine asitleri miktarına etkisi

Vakum destilasyonu sonrasında toplam reçine asitleri miktarı en yüksek 835,45 µg/mg ile sahil çamından asit pasta yöntemi ile üretilmiş reçinelerin vakum destilasyonu ile elde edilmiş kolofan içeriğinde saptanmıştır. Reçine asit miktarı en düşük 530,98 µg/mg ile ekstraksiyon reçinesinin vakum destilasyonu ile elde edilmiş kolofan içeriğinde saptanmıştır.

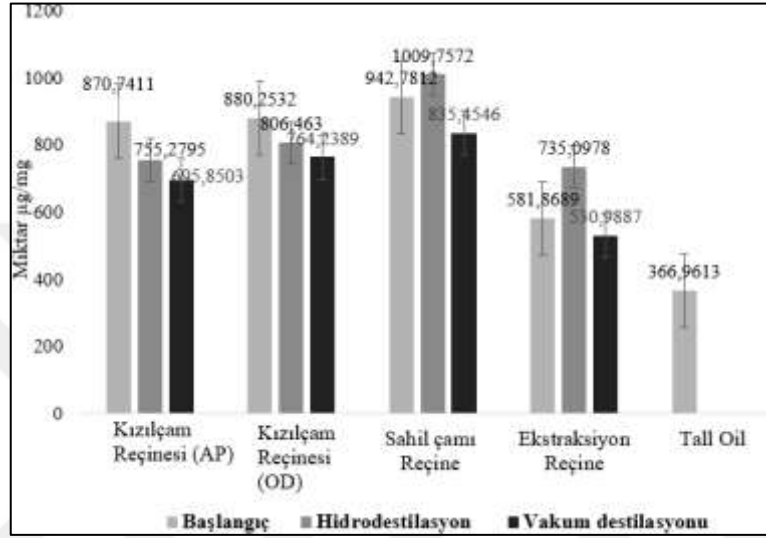
Çam reçinesi özelinde, vakum destilasyon yönteminin reçine asitleri miktarına etkisine bakıldığında 2019 yılı reçine üretiminde sahil çamı reçineleri için asit pasta yöntemi ile üretilen reçinelerde 835,45 µg/mg ile reçine asitleri miktarının en yüksek olduğu görülmektedir. En düşük reçine asitleri miktarı ise 695,85 µg/mg ile asit pasta yöntemi ile üretilmiş kızılçam reçinelerinde tespit edilmiştir.

Reçine asit içeriklerine bakıldığında, abietik asit miktarının reçine asitleri içerisinde en yüksek miktarda olan reçine asidi olduğu saptanmıştır (211,47-335,39µg/mg).

Abietik asidin en yüksek olduğu kolofan, oyma delik yöntemi ile üretilmiş sahil çamı reçinesinden vakum destilasyonu ile üretilmiş kolofan (335,39 µg/mg) örneklerinde tespit edilmiştir. Abietik asidin en az miktarda bulunduğu kolofan, ekstraksiyon reçinesinden vakum destilasyonu ile üretilmiş kolofan olarak tespit edilmiştir (211,47 µg/mg).En düşük oranda bulunan reçine asidi abietatraenoik asit olarak tespit edilmiştir (1,69-4,16 µg/mg).

Vakum destilasyonunda, destilasyon balonu saf su içerisine sabit hızla döndürülerek evaporasyon mantığı ile çalışan bir sistem meydana getirmektedir. Burada reaksiyon

balonunun içerisinde bulunan saf suyun 100 °C üzerine çıkamamasından kaynaklı olarak reçine içeriğinde buharlaşma sıcaklığı 100 °C üzerinde olan bileşiklerin reçine içerisinde uzaklaştırılması mümkün olamamıştır. Başlangıç reçine, hidrodestilasyon ve vakum destilasyon yöntemlerinden elde edilen kolofanların içeriğindeki reçine asitlerinin toplam miktarı Şekil 90'da verilmektedir.



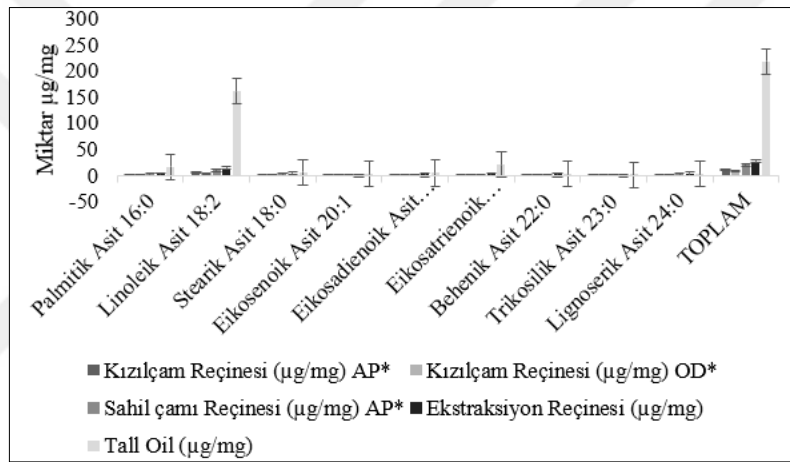
Şekil 90. Başlangıç reçine, hidrodestilasyon ve vakum destilasyon yöntemlerinden elde edilen kolofanlarda toplam reçine asitleri

Kızılçam reçinesinde başlangıçta 870,74-880,25 µg/mg aralığında değişen reçine asitleri miktarı, hidrodestilasyon sonrasında 755,27-806,4 µg/mg aralığında, vakum destilasyon sonucunda 695,85-764,23 µg/mg aralığında tespit edilmiştir. Sahil çamı reçinesinde, başlangıçta 942,78 µg/mg reçine asitleri miktarı, hidrodestilasyon sonrasında 1009,75 µg/mg, vakum destilasyon sonucunda 835,45 µg/mg tespit edilmiştir. Ekstraksiyon reçinesinde başlangıçta 581,86 µg/mg reçine asitleri miktarı, hidrodestilasyon sonrasında 735,09 µg/mg, vakum destilasyon sonucunda 530,98 µg/mg tespit edilmiştir. Tall oil sadece ilk hali ile analiz edilmiştir ileri modifikasyon çalışmalarında ithal Tall oil kolofanı kullanılmıştır. Tall oil başlangıç hali içerisinde 366,96 µg/mg reçine asidi tespit edilmiştir. Sonuçlar, reçine içeriğindeki reçine asitlerinin türü ve miktarında birçok parametrenin etkili olduğunu göstermektedir. Sadece farklı reçinelerde değil, aynı tür reçinede bile reçine asitleri içeriklerinde farklılıklar oluşabilmektedir. Burada da reçine üretim yeri, reçine üretim yöntemi, reçine üretilen ağacın özellikleri (yaşı, çapı, herhangi

bir hastalık içerip içermemesi), bakısı ve reçine üretimi yapan işçinin reçine üretimi konusundaki bilgisi de reçine üretiminde çok önemli olmaktadır (Deniz, 2022).

4.2.1.2. Doğal Reçinelerin ve Doğal Reçinelerden Elde Edilen Kolofanların Yağ Asitleri İçeriklerinin GC-FID/MS ile Analizine ait Bulguların İrdelenmesi

Doğal reçine kaynakları destilasyona tabii tutulmadan önce, başlangıç halleri ile içeriğinde bulunan yağ asitlerinin GC-FID/MS ile karakterizasyon sonuçlarını veren grafik Şekil 91’de yer almaktadır.



Şekil 91. Doğal reçinelerin başlangıçta içeriklerinde yer alan yağ asitlerinin GC FID/MS ile karakterizasyonu

Şekil 91’de en yüksek yağ asitleri miktarı 218,09 µg/mg ile tall oil’den elde edilmiş olduğu görülmektedir. En düşük yağ asitleri miktarı ise, 9,8951 µg/mg ile kızılçam reçineleri içinde oyma delik yöntemi ile üretilen reçinelerde tespit edilmiştir. Tall oil, tipik olarak tarıma elverişli olmayan arazilerde yetiştirilen yenilenebilir odunsu biyokütleden elde edilen yenilebilir olmayan bir yağdır. Tall oil içeriğinde yer alan yağ asitleri esas olarak kurutma yağları, sabunlar, yağlayıcılar, boyalar ve verniklerin üretiminde kullanılmaktadır (Temiz vd., 2008).

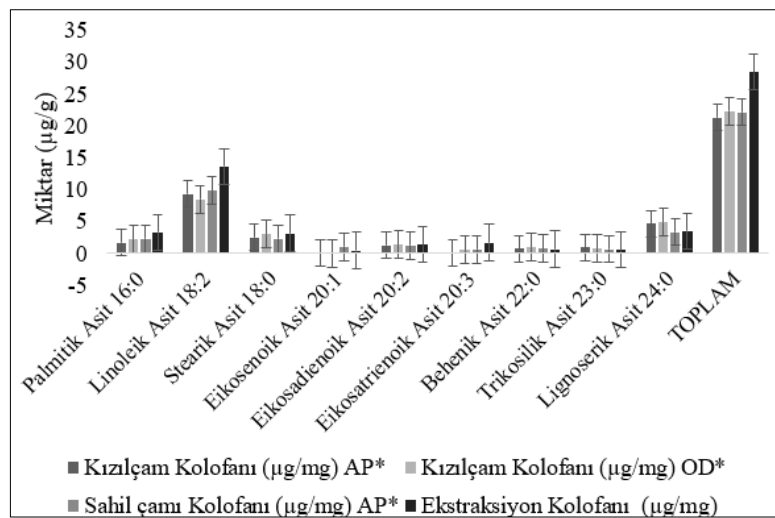
Çam reçinelerinde yağ asitleri miktarında en yüksek miktar 2019 yılı reçine üretiminde asit pasta yöntemi ile üretilmiş sahil çamı reçinelerinde 20,31 µg/mg ile tespit edilmiştir. Yağ asitlerinden lineloik asit miktarının yağ asitleri içerisinde en yüksek miktarda olan yağ asidi olduğu saptanmıştır (2,53-161,06 µg/mg). Lineloik asidin en

yüksek olduğu reçine türü tall oil reçinesidir (161,06 µg/mg). Uusi-Kyyny vd. (2017) ve Biermann (1996) Tall oil yağ asitlerinin %30-60 oranının başlıca oleik asit ve linoleik asitden meydana geldiğini, %5-10 luk kısmının yüksek moleküler, alkoller, steroller ve diğer alkil hidrokarbon türevlerinden ve geriye kalan kısımlarının da sabunlaştırılmayan maddelerden meydana geldiğini çalışmalarında belirtmişlerdir. Linoleik asidin en az miktarda bulunduğu reçine oyma delik yöntemi ile üretilmiş kızılçam reçinesi olarak tespit edilmiştir (2,53 µg/mg). En düşük oranda bulunan yağ asidi ise eikosenoik asit (0,00-2,56 µg/mg) olmuştur.

Arshadi vd. (2013), Sarıçam ve Kontorta çamı ile yaptıkları biorefineri çalışmalarında odunların GC-MS analizinde sırasıyla 21 ve 30 adet farklı yağ asidi ve reçine asidi tespit etmişlerdir. Bu yapıların toplam miktarı sarıçam içerisinde 2,4-41,4 mg/g, kontorta çamı içerisinde ise 2,3 mg/g-26,0 mg/g olarak tespit edilmiştir. Yağ asitleri içerisinde en yüksek miktarda stearik asit tespit etmişlerdir (1,43 mg/g). Tez çalışmasında 1,77-6,55 µg/g stearik asit tespit edilmiştir.

Anas vd. (2007), yaptıkları çalışmada ladin ve sarıçam odunlarının kabuklarında bulunan yağ asit miktarını GC ile tespit etmişlerdir. Ladin odununun iç kabuğunda 7,57 mg/g, dış kabuğunda 6,36 mg/g miktarda toplam yağ asidi tespit ederlerken, sarıçam odununun iç kabuğunda 37,83 mg/g, dış kabukta ise 9,04 mg/g miktarda toplam yağ asidi tespit edilmiştir.

Reçinelerin hidrodestilasyonu sonrasında kolofan içeriklerinde bulunan yağ asitleri profili Şekil 92’de yer almaktadır.



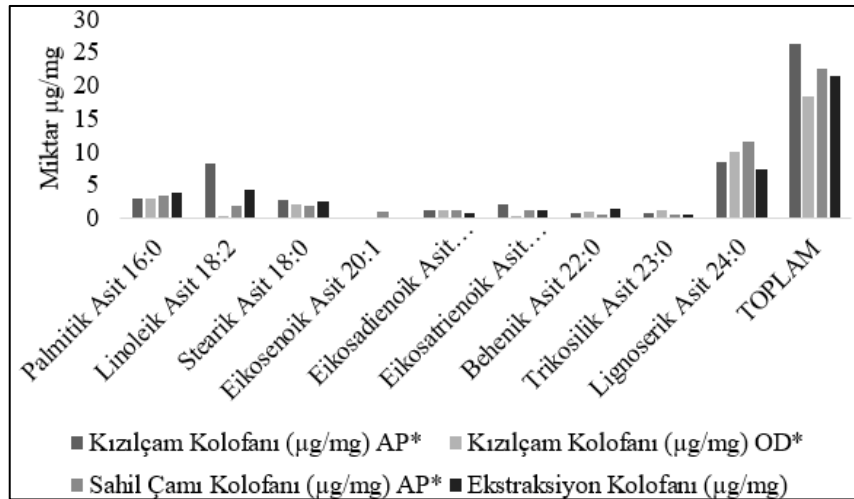
Şekil 92. Doğal reçinelerde hidrodestilasyon sonrası yağ asitleri profili

Şekil 92’de toplam yağ asitleri miktarı en yüksek 28,44 $\mu\text{g}/\text{mg}$ ile ekstraksiyon reçinesi kolofanının içeriğinde saptanmış olup en düşük yağ asitleri miktarı 21,28 $\mu\text{g}/\text{mg}$ ile asit pasta yöntemi ile üretilmiş kızılçam reçinesinin kolofan içeriğinde saptanmış olduğu görülmektedir.

Yağ asit içeriklerinde linoleik asit, en yüksek miktarda bulunan yağ asidi olarak saptanmıştır (8,47-13,62 $\mu\text{g}/\text{mg}$). Linoleik asit ekstraksiyon reçinesi hidrodestilasyonu ile üretilmiş kolofanda (13,62 $\mu\text{g}/\text{mg}$) en yüksek miktarda tespit edilirken, en az miktarda ise, oyma delik yöntemi ile üretilmiş kızılçam reçinesi hidrodestilasyonu ile üretilmiş kolofanda tespit edilmiştir (8,47 $\mu\text{g}/\text{mg}$). En düşük miktarda bulunan yağ asidi eikosenoik asit (0,00-1,00 $\mu\text{g}/\text{mg}$) tespit edilmiş olup, kızılçam reçinelerinden hidrodestilasyon ile üretilmiş olan kolofanda eikosenoik asit tespit edilememiştir.

Xu vd. (2019), çam reçine kolofanının yağ asitlerinin GC-FID analizinde %71 oranında oleik asit, %18,27 oranında linoleik asi,%5,61 palmitik asit,%2,55 stearik asit ve %0,73 oranında eikosenoik asit tespit etmişlerdir.

Reçinelerin vakum destilasyonu sonrasında kolofan içeriklerinde bulunan yağ asitleri profili Şekil 93’de yer almaktadır.



Şekil 93. Doğal reçinelerde vakum destilasyon sonrası yağ asitleri profili

Şekil 93’de toplam yağ asitleri miktarı en yüksek 26,24 $\mu\text{g}/\text{mg}$ ile asit pasta yöntemi ile üretilmiş kızılçam reçinesi kolofan içeriğinde saptanmış olup, en düşük yağ asidi miktarı 18,41 $\mu\text{g}/\text{mg}$ ile oyma delik pasta yöntemi ile üretilmiş kızılçam reçinesi kolofanında tespit edilmiş olduğu görülmektedir.

Bütün kolofan örneklerinde lignoserik asidin yağ asitleri içerisinde en yüksek miktarda olan yağ asidi olduğu saptanmıştır (7,2587-11,5388 $\mu\text{g}/\text{mg}$). Lignoserik asidin en yüksek olduğu kolofan, sahil çamından asit pasta yöntemi ile üretilmiş reçine kolofanı (11,53 $\mu\text{g}/\text{mg}$) olmuştur.

Eikosenoik asit en az miktarda tespit edilmiştir (0,00-0,83 $\mu\text{g}/\text{mg}$). Kızılçam reçinelerinde ve sahil çamı reçinelerinden vakum destilasyon metodu ile üretilmiş olan kolofan örneklerinde eikosenoik asit tespit edilememiştir.

Sonuçlar irdelendiğinde, kolofan üretim yöntemleri değiştikçe kolofan içeriğinde bulunan kimyasal bileşiklerin miktarlarının da değiştiği görülmektedir. Hidrodestilasyon yöntemi uygulanması sonrasında kolofanda linoleik asit en yüksek miktarda bulunan yağ asidi olarak tespit edilirken, vakum destilasyonu sonrasında lignoserik asidin en yüksek miktarda bulunan yağ asidi olduğu tespit edilmiştir. Kolofanın kullanım amacına göre destilasyon yöntemi seçimine dikkat edilmelidir.

4.2.1.3. Doğal Kolofanların FTIR Analizine Ait Bulguların İrdelenmesi

Kolofan örneklerine uygulanan FTIR analizi 4000-400 cm^{-1} dalga boyu aralığında, 4 cm^{-1} çözünürlükte tarama yapılarak gerçekleştirilmiştir.

Bulgular 3.2.1’de detaylı olarak açıklandığı üzere doğal reçine kaynaklarının FT-IR analizinde 2916.77 cm^{-1} aralığında görülen pikler yapı içerisindeki alifatik C-H bağlarına karşılık gelmektedir. Tüm kolofan türlerinde 2900 cm^{-1} ’de maksimum bir tepe ve 2800 cm^{-1} ’de küçük bir ek tepe noktası saptanmıştır. Bu diterpenlere özgü üç halkalı hidrokarbon yapılar nedeniyle metil ve metilen grubunun C-H güçlü gerilme titreşim modlarını göstermektedir (Favvas vd., 2015).

Ayrıca, doğal kolofanları tanımlayan karakteristik bant, 2500 cm^{-1} ’de zirveleri olan geniş, çift yapılu bir bant olarak tespit edilmiştir. Bu bant, karboksil grubunun yüksek tonlu gerilmesine karşılık gelmektedir. 1686.25 cm^{-1} ’de görülen keskin pikler C=O gerilmesine işaret etmektedir. 1272.70 cm^{-1} ’de görülen pik, -COOH grup içerisindeki C-O-C gerilmelerinin varlığını göstermektedir. 1200-800 cm^{-1} ’de yer alan pikler diterpenik reçine asitlerinin karakteristik pikleridir (Azemard vd., 2014).

Doğal kolofanların FTIR analizinde spektrumlar, (a) 3700 ve 3200 cm^{-1} arasında yer alan OH bölgesi; (b) 1800 ve 1550 cm^{-1} arasında bulunan karbonil bölgesi; (c) 3200 ile

2400 cm^{-1} arasında bulunan CH bölgesi ve (d) 1550 ile 600 cm^{-1} arasında bulunan parmak izi bölgesi olmak üzere dört bölgeye ayrılmalıdır (Kızıl vd., 2002; Azemard vd., 2014).

Azemard vd. (2014), çalışmalarında kolofan örneklerinin FT-IR analiz sonuçlarında 2936 cm^{-1} ve 2870 cm^{-1} 'de alifatik (C-H) bağlarını, 1610, 1615 ve 1697 cm^{-1} (C=O) gerilmelerini; 1496, 1365, 1275, 1239, 1151, 1130, 1107, 980, 910, 823, 707, 652 cm^{-1} 'de yer alan pikleri parmak izi bölgesi piklerini tespit etmişlerdir.

Ma vd. (2013), çalışmalarında kolofan örneğinin FT-IR analiz sonuçlarını 2940 cm^{-1} alifatik (C-H) (CH_3) bağına, 1650 cm^{-1} 'de görülen pikin C=O gerilmesine, 1150 cm^{-1} C-O bağına karşılık geldiği şeklinde rapor etmiştir.

Derdar vd. (2020), çalışmalarında kolofan ile yaptıkları nanokompozitlerde 1690 cm^{-1} 'deki adsorpsiyon bandı ve reçine asidinin C=O bağına karşılık gelen metil ve metilen grubunun C-H simetrik ve asimetrik gerilmelerini 2922 ve 2935 cm^{-1} 'de tespit etmişlerdir.

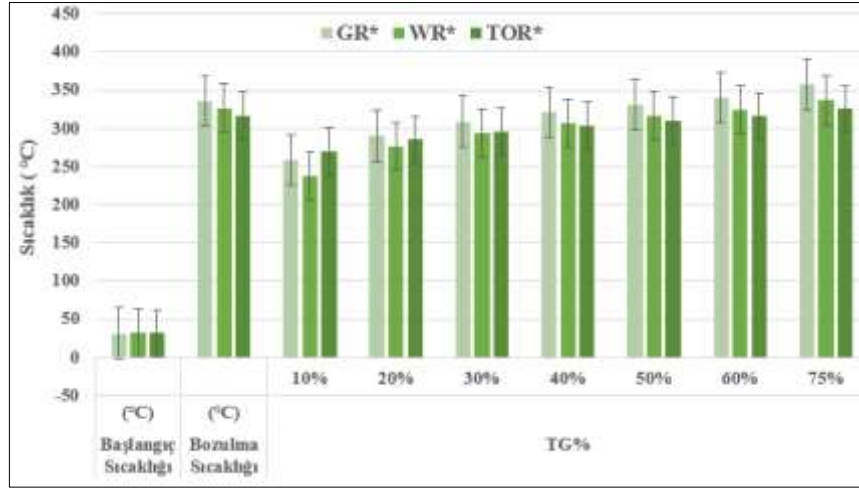
Ren vd. (2015), çalışmalarında kolofan örneklerinde 2985 cm^{-1} 'de $-\text{CH}_2-$ germe titreşimi, 1690 cm^{-1} C=C konjuge gruplarda germe titreşimi, 1660 cm^{-1} C=C germe titreşimleri, 1278 cm^{-1} karboksil grubundaki karbon-oksijen bağının C-O germe titreşimini tespit etmişlerdir.

De Souza Correa vd. (2018), *Pinus elliottii* ağacının reçinesinden destile ettiği kolofanın FTIR spektrumunda, karboksilik asitlerin bağlanmasının bir özelliği olan $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1694 cm^{-1} 'de bir bant tespit etmişler. Ayrıca, fonksiyonel gruba ($-\text{COOH}$) ait başka bir bant 3362 cm^{-1} 'de tespit ederek bu bandın gerilme bağını $\nu(\text{O}-\text{H})$ karşılık geldiğini ifade etmişlerdir. Tüm spektrumlarda 2928 ve 2870 cm^{-1} 'de alifatik C-H uzama bantları saptamışlar ve böylelikle diterpen karboksilik asitlerin varlığını tespit etmişlerdir. 1100 ile 600 cm^{-1} arasında, kolofan içerisinde $\nu(\text{C}-\text{C})$ bağlarını tespit etmişlerdir.

Yapılan literatür araştırması ile kolofanın kimyasal yapısına ilişkin yapılan çalışmaların sonuçları tez çalışması ile uyumluluk göstermektedir.

4.2.1.4. Doğal Kolofanların Termal Kütle Analizine (TGA) Ait Bulguların İrdelenmesi

Çalışma kapsamında doğal reçinelerden elde edilen çam reçinesi kolofanı ve ekstraksiyon reçinesi kolofanı ile ithal ürün olan Tall oil kolofanının TGA analizine ilişkin grafik Şekil 94'de verilmiştir.



Şekil 94. Doğal kolofanların TGA analizi

Çalışma kapsamında yapılmış olan TGA analizi sonucu elde edilen termogravimetrik eğriler ile bu eğrilerin derivatif eğrileri (DTG) 3.2.1.4.'de detaylı olarak açıklanmıştır. TGA analizi sonucunda ağırlık kaybı (%10) ilk olarak WR' de (ekstraksiyon reçinesi kolofanı) 238,17 °C ile başlamış olup ağırlık kaybı en geç TOR' da (270,14°C) tespit edilmiştir (Şekil 94).

Kolofan örneklerinde oluşan ilk ağırlık kayıpları öncelikle absorplanmış olan nemin kolofan içeriğinden uzaklaşması dolayısıyla gerçekleşmektedir (Cruz vd.,2020). Tez çalışmasında, kolofan örneklerinde ağırlık kayıplarının başlama sıcaklığı 200 °C'lerde tespit edilmiştir. 200 ile 350 °C arasında, tüm numunelerde %70'lik bir kütle kaybı ile organik bileşenlerin ayrışması gerçekleşmiş olduğu tespit edilmiştir (de Souza Correa vd., 2018; Pavon vd., 2022). Bu aşama, minimum DTG eğrileri ile doğrulanan maksimum ayrışma sıcaklığına karşılık gelmektedir. Bu aralıkta reçine içeriğinde var olan ve kolofan içeriğinde de kalabilen seskiterpenlerin buharlaşmasının da gerçekleştiği tespit edilmiştir (kaynama noktası 272 °C olan).

3.2.1.4.'de yer alan Şekil 51'de görülen egride 538 C'ye kadar tespit edilen oluşumlar, bir faz geçişine, reçine bileşiklerinin buharlaşmasına ve ön karbon oluşumuna bağlanabilmektedir (Tsanaktsidis vd., 2013; Favvas vd., 2015). Bu adımda, çalışılan tüm numunelerde %90'dan fazla kütle kaybı tespit edilmiştir. Ayrışmanın son aşaması (538 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda) yapının bozunması ile açıklanmaktadır. Çalışılan kolofan örneklerinde tall oil kolofanı başlangıç ağırlığına göre %0,39 ile en yüksek oranda kalıntı

ürün bıraktığı tespit edilmiştir. Diğer doğal kolofanlarda TGA analizinde kalıntı ürün tespit edilmemiştir.

Çalışılan kolofanların TGA sonuçları ile kolofanların termal kararlılık göstermiş olduğu tespit edilmiştir. Organik materyalin ayrışması (%10 ağırlık kaybı başlangıcı) 238 °C dolaylarında başlamış olup materyallerin toplam ayrışması en son yaklaşık 634°C'de tamamladığı tespit edilmiştir.

Pavon vd., (2022), farklı kaynaklardan elde ettiği beş farklı kolofan örneğinin TGA analizi sonucunda, 105 °C'lerde rutubete bağlı ağırlık kaybının başladığı ve 200 ila 350 °C aralığında kolofan örneklerinin başlangıç ağırlıklarının %70'ini kaybettiklerini tespit etmişlerdir.

De Souza Correa vd. (2018), *Pinus elliottii* reçinesinden elde ettiği kolofanın TGA analizinde, kolofanın TG eğrisinin üç ayrı ayrışma evresinden meydana geldiğini , toplam bozunmanın 500 °C üzerinde gerçekleştiğini raporlamışlardır.

De La Rosa-Ramírez vd. (2020), çam reçinesi kolofanı ve PLA ile enjeksiyon kalıplama metodu uygulayarak farklı oranlarda ürünler üretmiş ve kolofanın son ürüne farklı açıdan etkilerini incelemişlerdir. PLA içerisine %5 oranında kolofan eklenen örneğin TGA analizinde $T_{5\%}$ değeri 13 °C azaldığı raporlanmıştır. Bu değer %15 oranında kolofanın eklenen örnekte 34 °C azalmış olarak raporlanmıştır. Çalışmada doğal kolofanın PLA içerisine eklenmesi ağırlık kaybının daha düşük sıcaklıklarda başlamasına sebebiyet verdiğini tespit etmişlerdir.

Pavon vd. (2020), çalışmalarında polikaprolakton'a farklı oranlarda çam reçinesi kolofanı ve balmumu ekleyerek filamentler elde etmiş ve bu filamentler ile 3D yazılım ile yeni materyal üretmişlerdir. Yapıya farklı oranlarda katılmış olan kolofan ile geliştirilmiş ürünün TGA analizinde $T_{5\%}$ değeri 15 °C azaldığı raporlanmıştır. Buna karşılık, kolofan eklenmesi ile PCL-GR materyalin $T_{90\%}$ değerinin 100°C yükselmiş olduğu tespit edilmiştir.

Yapılan literatür araştırmaları ile doğal kolofan türlerinin içerdiği rutubet miktarı ve içeriğinde uçucu bileşiklerin bulunma durumlarına göre ağırlık kaybının başlama ve bitiş sıcaklıklarının (T_0 ve T_{maks}) değişebildiği kanıtlanmıştır. Bununla birlikte bozunma sıcaklıklarının kolofan kaynağına göre değişebileceği literatür bilgisi ile desteklenmiştir.

4.2.1.5. Doğal Kolofanların Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizine (DSC) Ait Bulguların İrdelenmesi

Çalışma kapsamında doğal reçinelerden elde edilen çam reçinesi kolofanı, ekstraksiyon reçinesi kolofanı ve ithal ürün olan Tall oil kolofanının DSC analizleri gerçekleştirilmiştir.

DSC diyagramlarında, aşağıya doğru yumuşak bir geçiş ile seyreden pikler camsı geçiş sıcaklığını (T_g) göstermektedir. Çalışma kapsamında geliştirilecek modifiye kolofanların başlangıç ürünü olan çam reçinesi kolofanı, 40,00 °C’de camsı geçiş sıcaklığı vermiştir. Tall oil kolofanı ve ekstraksiyon reçinesi kolofanı, camsı geçiş sıcaklığı (T_g) vermediği tespit edilmiştir.

DSC’ de camsı geçiş bölgesinde endotermik bir tepe noktası görülmüştür. Bu endotermik zirve, entalpi gevşeme etkisi olarak bilinmektedir (Groenewoud, 2001; Runt ve Huang, 2002). Entalpi gevşeme etkisi, malzeme T_g boyunca ısıtıldığında ve moleküler stresle ilişkili aşırı entalpiyi azaltmak sırasında ortaya çıkmaktadır (Runt ve Huang, 2002).

Cabaret vd. (2018), çalışmalarında endüstriyel olarak üretilmiş çam reçinesi kolofanlarının DSC analizinde kolofanların elde edilmiş oldukları kaynakların T_g değerini etkilediğini raporlamış, endüstriyel kolofan örneklerinde genel itibari ile T_g değerinin 40 ile 50 °C aralığında değiştiğini, aseton ile ekstrakte edilen örneklerde faz değişiminin 60 ile 70 °C aralığında değiştiğini raporlamıştır. Çalışmamızda doğal kolofanların T_g değeri literatür ile uyumluluk göstermektedir.

4.2.1.6. Çam Reçinesi Kolofanının SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) Analizine Ait Bulguların İrdelenmesi

Doğal kolofanlardan sadece çam reçinesi kolofanının SEM analizi yapılmıştır. Doğal kolofan yapısı içerisinde nispeten kırılğan olmayan düz bir yüzey görülmekle birlikte düz yüzey üzerinde granül halde parçalar görülmektedir. Granül halde görülen bu parçalar yapının kırılğan özellikte olduğunu ortaya koymaktadır (De La Rosa-Ramírez vd., 2020).

De La Rosa-Ramírez vd. (2020), PLA ile farklı oranlarda GR karıştırarak farklı özellikte malzemeler üretmişler ve bu malzemelerin morfolojik özelliklerini belirlemek amacı ile SEM görüntülerini almışlardır. SEM görüntülerine göre PLA içerisine farklı oranlarda GR katılması ile sade PLA’ya göre daha az pürüzlü bir yüzey oluşturmaya

rağmen mekanik test sonuçlarına göre nispeten daha kırılğan bir yapı oluşturduğu tespit edilmiştir. Bu bilgilere ek olarak PLA matrisi içerisinde nispeten dağınık halde granül formda GR'ye ait yapıların bulunduğu saptanmıştır.

Lin vd., (2015), çalışmalarında doğal kolofanı reaktant olarak kullanarak (abietik asit), Cassava nişastası ile direkt olarak esterleşme reaksiyonuna tabii tutmuşlardır. Nişasta ve GR 'nin reaksiyonu sonucu oluşan son ürünün SEM görüntüsünde, esterleşme reaksiyonunun sadece nişastanın kalıplaşmış olmayan alanlarında meydana gelmediğini, aynı zamanda kristalin içinde de meydana geldiğini raporlamışlardır.

Pavon vd., (2020), çalışmalarında polikaprolakton ve GR ile oluşturduğu filamentlerin SEM görüntülerinde PCL-GR'deki yüzeyin, görünür faz ayrımı olmadan homojen ve pürüzsüz olduğunu raporlamış, bu homojen morfoloji durumunu, malzemelerin uyumluluğunu artıran GR' nin PCL ile yakınlığından ileri geldiğini tespit etmişlerdir.

De La Rosa-Ramírez vd., (2020) çalışmasında GR' yi yapıya katılmış olması ya da bireysel bulunması durumunda yapıya bir pürüzsüzlük özelliği katmış olması ile ayrıca yapının yüzeyi üzerinde granül yapılar oluşturması sonucu tez çalışmasının sonuçlarının literatür ile uyumlu olduğunu ortaya koymaktadır.

4.2.1.7. Çam Reçinesi Kolofanının XRD (X-Işını Difraktometresi) Analizine Ait Bulguların İrdelenmesi

Doğal kolofanlardan sadece çam reçinesi kolofanının XRD analizi yapılmıştır. XRD sonucu, doğal kolofanların amorf yapıda olduklarını kristal yapı göstermediklerini ortaya çıkarmıştır.

De Castro vd. (2016), selüloz nanokristali ile çam reçine kolofanını çevre dostu bir yöntem ile esterleşme reaksiyonuna sokarak malzeme yüzeyini geliştirmişlerdir. Reaksiyon sonucu oluşan ürünün XRD analizinde, asidik kolofanın kullanılması, reaksiyonun yüksek sıcaklıkta ve uzun süre gerçekleşmiş olması (130 °C ve 10 saat) nanokristallerin kristallliğini değiştirmediğini, daha yüksek sıcaklıkların uygulanması halinde nanokristallerin kristal yapıların değişebileceğini raporlanmıştır (Rosa vd., 2010; Yang vd., 2012).

Zhu vd. (2021), bambu tozlarını hidrotermal bir ön işlemin ardından kolofan ile modifiye etmişler ve modifiye edilmiş malzemenin XRD analizi sonrasında, Tip 1

selülozun kırınım piki $2\theta=21,7^\circ$ olarak tespit etmişlerdir. Bu da modifiye edilen ürünün hem amorf hem de kristal yapıda olduğunu göstermektedir.

Wadhera vd. (2020), çalışmalarında çam reçinesi kolofanı XRD analizinde kırınım açısını $2\theta=15,87^\circ$ (geniş) olarak tespit etmiştir. Bu pik genişliğinin malzemenin amorf karakterinden ileri geldiğini belirtmişlerdir.

Dong vd. (2016), çalışmasında çam reçine kolofanın XRD analizi sonucu kırınım açısını $2\theta= 15.6^\circ$ olarak tespit etmişlerdir.

Dardar vd. (2020), GR ve limonen kopolimeri ile Cezayir kilinden nanokompozit çalışması gerçekleştirmişler. GR ile limonenin oluşturduğu kopolimer'in XRD analiz sonucunda keskin bir pikin oluşmadığını daha geniş spektrumlu bir pikin meydana geldiğini bu özelliğin GR-Lim kopolimerinin amorf karakter olmasının sonucu olduğunu belirtmişlerdir.

Literatür çalışmaları doğal kolofanların biyopolimer özellikte olmaları sebebi ile malzeme yapılarının amorf karakteri gösterdiği, modifiye edilmeleri amacı ile reaksiyona sokuldukları malzemelerin de nispeten kristalin yapılarını değiştirdiği saptanmıştır. Tez çalışması analiz sonucu literatür ile uyumluluk göstermektedir.

4.2.1.8. Çam Reçinesi Kolofanının LC-MS/MS (Sıvı Kromatografi-Kütle Spektrometresi) ile Kütle Analizine Ait Bulguların İrdelenmesi

Doğal kolofanlardan sadece çam reçinesi kolofanının LC-MS/MS analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda çam reçinesi kolofanı içerisinde $302,52 \text{ m/z}$ ile reçine asitlerinden abietik asit varlığı tespit edilmiştir.

GR'ler %90-95 oranında reçine asitlerinden ve %5-10 oranında ise alkoller, aldehit ve hidrokarbonlardan meydana gelmektedir (Karlberg, 2000; Wiyono vd., 2006). Çam reçinesi kolofanında en yaygın olarak bulunan reçine asitleri abietadienler (abietik, levopimarik, palustrik ve neoabietik) ve pimaradienlerdir (pimarik, isopimarik, and sandarakopimarik asit) (Valto vd., 2012; Cabaret vd., 2018).

Abietadienler, üç kaynaşmış, altı karbonlu halka ve konjuge çifte bağlara sahip karboksilik asitlerden oluşmaktadır. Abietadien asitler arasındaki fark, konjuge çifte bağların konumlarından ileri gelmektedir. Abietadien grubunda olan dört reçine asidi, bir denge karışımında ısıtıldıklarında birbirine dönüştürülebilirler, bu dönüşümde ana bileşik abietik asit ve az miktarda levopimarik asit olmaktadır. Öte yandan, pimaradienler

abietadienlere benzer bir yapıya sahip olsalar bile, çift bağlardan biri alkil grubunda meydana gelir ve siklik çift ile konjuge edilemez. Bu nedenle pimaradienlerdeki çift bağlar reaktif değildir (Mills ve White, 1977; Valto vd., 2012).

Böylelikle doğal reçineye sıcaklık desteği ile gerçekleştirdiğimiz destilasyon ile kolofan oluşumu sırasında abietadien grubu reçine asitleri sıcaklık etkisiyle yoğun olarak abietik aside dönüşmüş ve LC-MS/MS analizinde abietik asit 302,52 m/z molekül ağırlığı ile tespit edilmiştir.

4.2.1.9. Çam Reçinesi Kolofanının Partikül Boyut Analizine (Mastersizer) Ait Bulguların İrdelenmesi

Doğal kolofanlardan sadece çam reçinesi kolofanının partikül boyut analizi yapılmıştır. Analiz, 6 tekrarlı yapılmış olup, sırasıyla 236,189,164,206,175,172 µm olarak parçacık boyutları hesaplanmış olup, ortalama parçacık boyutu 188 µm olarak belirlenmiştir.

Xu vd. (2011) maleopimarik asit ile çam reçinesi kolofanı reaksiyona sokarak poliester polyol sentezlemiş ve sentezlediği polimerin partikül boyutlarını analiz etmiştir. Analiz sonucunda partikül boyutlarının 142 ila 204 nm aralığında değiştiğini raporlamıştır.

Wang vd. (2018), çalışmalarında dehidroabietik asidi kullanarak miniemülsiyon polimerizasyonu ile bir dizi kolofan ile stabilize edilmiş nanoparçacık sentezlemiştir. Çalışmada dehidroabietik asit ile birlikte monomer miniemülsiyonlarını stabilize etmek için akrilik monomer kullanılmıştır. Çalışma sonucunda sentezlenen ürünün partikül boyut analizinde dehidroabietik asit içeren monomer mini emülsiyonların 5 dakikalık mini polimerizasyon performansı incelendiğinde, partikül boyutlarında sırasında 240 ila 345 nm aralığında değişiklik oluştuğunu ve partikül değişiminin stabil olmadığı raporlanmıştır.

4.2.1.10. Doğal Kolofanların MALDI-TOF -MS ile (Matriks ile Desteklenmiş Lazer Desorpsiyon/İyonizasyon Uçuş Zamanı Kütle Spektrometresi) Kütle Analizine Ait Bulguların İrdelenmesi

Kolofanlar, farklı izomerlerden oluşan küçük moleküllerin bir karışımıdır. Bu izomerler genellikle reçine asitleri olarak bilinir. Bir reçine asidinin kimyasal yapısı tipik olarak siklik halkalardan, konjuge çift bağlardan ve bir karboksilik gruptan oluşur. Bu özellikler kolofanlara yapısal değişiklikler için birçok potansiyel yol sağlar. Döngüsel

halka yapılarından oluşmalarına rağmen, anti-aromatik kalırlar, bu da kimyasal reaksiyonlara elverişli olmalarını dolayısıyla da modifikasyon kolaylığı sağlamaktadır (Mitchell vd., 2018).

Çam reçinesinde bulunan en yaygın reçine asitleri: abietan, pimarın ve izopimarın gibi üç temel trisiklik karbon iskeletinden ve daha az yaygın olan bisiklik labdan iskeletinden türetilmiştir (Abdel-Raouf ve Abdul-Raheim, 2018).

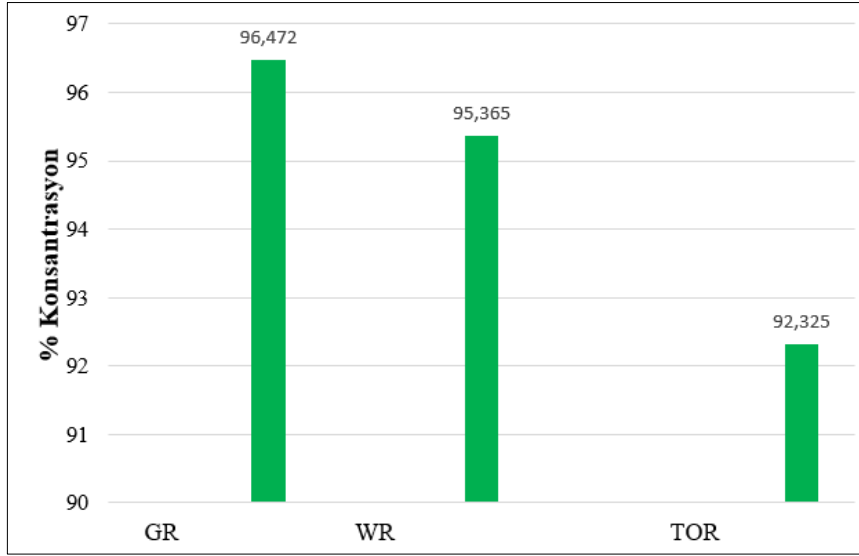
Abietik asit, levopimarik asit, pimarik asit ve izopimarik asit gibi yaygın olarak bilinen reçine asidi izomerleri vardır. Doğal kolofanlar polimer değildir. Bu izomerler, daha yüksek sıcaklıklarda izomerizasyona uğrama ve yapısal düzenlerini değiştirme eğilimindedir, örneğin abietik asit, daha yüksek sıcaklıkta levopimarik asit olarak yeniden düzenlenmektedir (Mitchell vd., 2018).

Pimarın tipi asitlerin en yaygın olanları pimarik, izopimarik ve sandarakopimarik asitlerdir. İki tür arasında karşılaştırma yapıldığında, iki büyük fark algılanmaktadır. Bu farklar, temel iskelet farklı ve daha da önemlisi, çift bağ sistemi artık konjuge halde olmamış olmasıdır. Bu durum bu bileşiklerin olası kimyasal yönetimini önemli ölçüde azaltmaktadır. Abietik tip asitler çoğu kolofondaki başlıca yapılardır ve kolofan içerisinde bulunma miktarları çam türüne ve çam türlerinin coğrafi kökenine bağlı olarak oldukça değişkendir. Ayrıca, işleme ve taşıma koşulları izomerizasyonu indükleyebilmektedir (Maiti vd., 1989, Zinkel, 1989).

Çalışma kapsamında doğal kolofan örneklerinin her birine MALDI-TOF-MS analizi yapılmıştır. Kolofan içerisinde en yüksek oranda bulunan abietadien reçine asitlerinden abietik asit (302,45 g/mol) varlığı çalışma ile ispatlanmıştır.

4.2.1.11. Doğal Kolofanların GPC-HPLC ile (Büyükölçek Ayırma Kromatografisi-Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi) Karakterizasyonuna Ait Bulguların İrdelenmesi

Termoplastik yol çizgi boyası üretiminde değerlendirmek üzere geliştirilen modifiye kolofan ürünlerinin başlangıç ürünleri olan GR, TOR ve WR 'nin GPC-HPLC analizi yapılmıştır. Analiz sonuçlarına ilişkin grafik Şekil 95'de yer almaktadır.



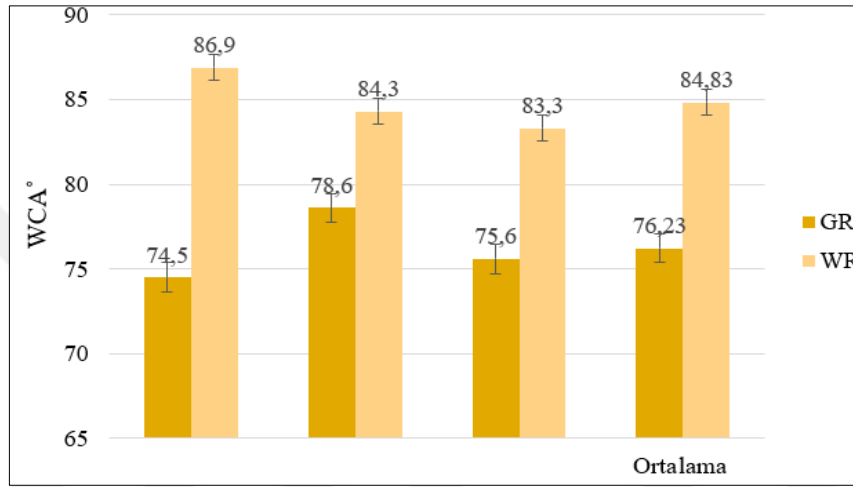
Şekil 95. Doğal kolofanların GPC-HPLC analizi

GPC-HPLC sonuçlarında doğal kolofan içeriğinde en yüksek oranda abietik asit, pimarik tip reçine asitleri ve bunların izomerleri tespit edilmiştir. Kolofan türüne göre değişmek ile birlikte % konsantrasyon olarak %92,325 ila %96,472 aralığında bu oran değişmektedir. Tall oil kolofanının diğer kolofan türlerine göre daha az miktarda reçine asidi içerdiği literatürel bilgiler ile de desteklenmektedir (Vevere vd., 2020). Tall oil içeriğinde %30-60, başlıca abietik tip asitler ve daha küçük miktarlarda pimarik tip asitler, yağ asitleri (%30-60, esas olarak oleik asit ve linoleik asit) ve az miktarda sabunlaştırılmayan maddeler (%5-10, yüksek moleküler alkoller, steroller ve diğer alkil hidrokarbon türevleri) bulunmaktadır (Biermann, 1996; Uusi-Kyyny vd., 2017).

GPC' deki piklerin analiz sonrasında entegre edilmesi gerekmekte ve nispi yüzey alanları nicelleştirme amaçları için belirlenmelidir. GPC analizi, daha çok doğal kolofanların modifikasyonu sonrasında oluşan son ürünün analizi ile reaksiyon sonrasında oluşmaları muhtemel olan esterleşmede kullanılan alkole göre ester sayıların değişebilmesi ile mono-, di-, tri- ve olası tetra esterlerin oranı hakkında bilgi vermektedir. Bu nedenle, esterler arasında ayırım yapmak ve poliolün esterleşme derecesini ölçmek mümkün olabilmektedir. Bu sebeple doğal kolofanlarda reçine asitlerini tek bir noktada saptarken, modifiye kolofanların farklı ester yapılarını % konsantrasyon olarak belirlemesi açısından GPC-HPLC önemli bir kromatografik yöntem olmaktadır.

4.2.1.12. Doğal Kolofanlarda Islanabilirlik-Temas Açısı Analizine (Wettability) Ait Bulguların İrdelenmesi

Doğal kolofanlardan çam reçinesi kolofanı ile ekstraksiyon reçinesi kolofanının Wettability analizi yapılmıştır. Tall oil kolofanının granül halinde olması düz bir yüzeye sahip olmaması sebebi ile analiz yapılamamıştır. Analiz sonuçlarına göre temas açılarına ilişkin grafik Şekil 96'da yer almaktadır.



Şekil 96. Doğal kolofanların WCA° değerleri

Analiz sonuçlarına göre ortalama WCA° açısı en büyük olan WR (84,83°) olarak saptanmıştır. GR için bu değer ortalama olarak 76,23° olarak tespit edilmiştir.

Temas açısı, katı-sıvı yüzey birleşimi ile yüzey enerjisi ve sadece sıvının yüzey geriliminin bir fonksiyonu olarak meydana gelmektedir. Temas açısı, sırasıyla sıvı içinde ve sıvı ile katı arasında var olan kohezif ve adhesif moleküler kuvvetlerin nispi büyüklüğüne bağlıdır. Bir su damlasının birikmesinden sonra elde edilen temas açısı değeri h , yüzey hidrofobikliğini gösterir. Pratik olarak, büyük bir temas açısı (veya küçük $\cos h$) hidrofobik bir yüzeyi temsil ederken, küçük bir temas açısı (veya büyük $\cos h$) hidrofilik bir yüzeyi ifade eder. "Hidrofobik" ve "hidrofilik" yüzeyler arasındaki kantitatif ayrım, sırasıyla su temas açısına ($h > 65$ veya $h < 65$) bağlıdır: (Vogler, 1998; Hambleton vd., 2009; Pavon vd., 2021).

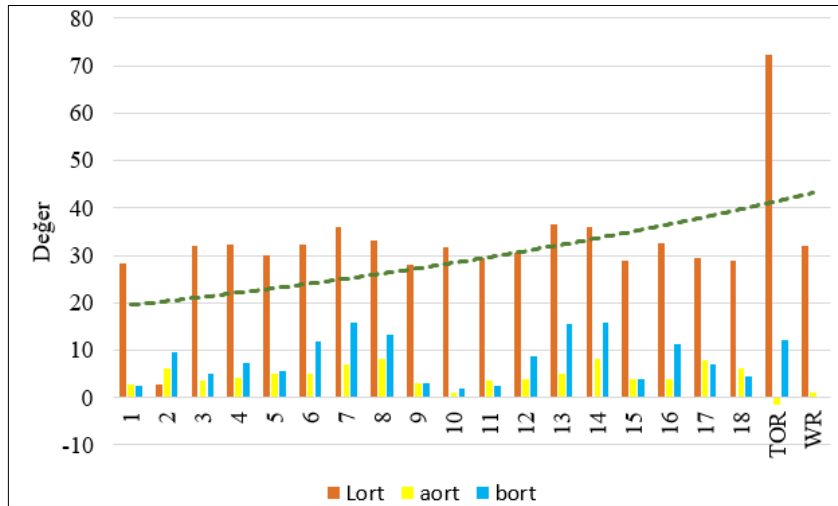
De La Rosa-Ramírez vd. (2020), PLA ile farklı oranlarda GR karıştırarak farklı özellikte malzemeler üretmişler ve ürettikleri malzemelerin Islanabilirlik analizi sonucu PLA içerisine katılan GR oranı arttıkça malzemenin temas açısının GR miktarına bağlı

olarak azaldığı raporlanmıştır. Bunun sebebinin ise GR içerisinde bulunan reçine asitlerinde bulunan $-COOH$ gruplarında bulunan $-OH$ iyonlarının su ile H bağı oluşturabilmelerinden ileri gelebileceği belirtilmiştir.

Pavon vd. (2021) çalışmalarında polipropilen mikroliflerine GR ilave ederek yüz maskelerinin hidrofobik davranışlarına olan etkilerini araştırmışlardır. Islanabilirlik analizi sonucunda GR'nin yüz maskesi üzerine mikroküre kaplaması, cerrahi yüz maskesinin hidrofobikliğini iyileştirdiği ve bu da iyileşmeye uzun süre kullanım ömrü ve korumanın da eklendiğini raporlamışlardır. Literatür bilgilerine bakıldığında, tez çalışması kapsamında doğal reçinelerden üretilmiş olan kolofanların WCA° değerlerinin $h>65$ olması sebebi ile hidrofobik bir yüzeye sahip olduklarını desteklemektedir.

4.2.1.13. Doğal Kolofanlarda Renk Analizine Ait Bulguların İrdelenmesi

Tez çalışmasında 2015 yılında üretimleri yapılmış çam reçine kolofanları modifikasyon çalışmalarının hem hazırlık hem de ileri çalışmalarında değerlendirilmiştir. Çam ve ekstraksiyon reçinesinden basit destilasyon yöntemi ile üretilmiş olan kolofan örnekleri ve ithal Tall oil kolofan örneklerinin renk analizleri yapılmıştır. Renk analizine göre kolofanların CIEL* a* b* değerlerini gösteren grafik Şekil 97'de yer almaktadır.



Şekil 97. Doğal kolofanların L*, a* ve b* değerleri

Basit destilasyon yöntemi ile üretimleri yapılmış doğal çam reçinesi kolofanı renk ölçümleri L_{ort} değerine göre, 13 numaralı çam reçinesi kolofanı (L_{ort} :36,58) en açık renkli kolofan olmuştur. L_{ort} değerinin ≥ 30 olduğu kolofan örneklerinden 10 numaralı (L_{ort} :31,82), 3 numaralı (L_{ort} :31,86), 4 numaralı (L_{ort} :32,22), 6 numaralı (L_{ort} : 32,25), 16 numaralı (L_{ort} :32,45), 2 numaralı (L_{ort} :32,78), 8 numaralı (L_{ort} :33,17), 14 numaralı (L_{ort} :35,84) ve 7 numaralı (L_{ort} :35,87) örnekler açık renkli çam reçinesi kolofan örnekleri olarak tespit edilmiştir. Basit destilasyon işleminde sıcaklıkların çam reçinesinde oksidasyona sebebiyet vermemek adına kontrollü gidilmesi son ürünün renginde olumlu bir etki oluşturmaktadır.

Tez çalışmasında üretilen doğal çam reçine kolofan örneklerinin a_{ort} ve b_{ort} değerleri, 13 numaralı ($a_{ort}=5,08$, $b_{ort}=15,4$), 6 numaralı ($a_{ort}=5,08$, $b_{ort}=11,74$), 16 numaralı ($a_{ort}=3,84$, $b_{ort}=11,23$), 8 numaralı ($a_{ort}=8,24$, $b_{ort}=13,34$), 14 numaralı ($a_{ort}=8,05$, $b_{ort}=15,84$) ve 7 numaralı ($a_{ort}=8,05$, $b_{ort}=15,84$), 2 numaralı ($a_{ort}=6,27$, $b_{ort}=9,70$) ve 4 numaralı ($a_{ort}=4,14$, $b_{ort}=7,41$) kolofanların renkleri, $a_{ort} \geq 0$ değerinin kırmızı rengi, $b_{ort} \geq 0$ değerinin sarı rengi vermesi ile örneklerin renkleri sarıya yakın turuncu renkli (açık turuncumsu sarı renkli) olarak saptanmıştır.

Buna karşılık, L_{ort} değerine göre, 9 numaralı çam reçinesi kolofan (L_{ort} :27,97) örneğinin en koyu renkli kolofan olarak belirlendi. Bununla birlikte L_{ort} değerinin ≤ 30 olduğu kolofan örneklerinden 1 numaralı ($L_{ort}=28,31$), 18 numaralı ($L_{ort}=28,94$), 11 numaralı ($L_{ort}=29,41$), 17 numaralı ($L_{ort}=29,54$), 5 numaralı ($L_{ort}=30,07$) ve 12 numaralı ($L_{ort}=30,65$), örnekler koyu renkli çam reçinesi kolofanı örnekleri olarak saptanmıştır. Basit destilasyon yapılan örneklerde, her örnek için aynı şartlar ve aynı koşullar uygulanmıştır. Bu durum reçinenin başlangıçtaki rengi ile doğrudan ilişkili olduğu renk analizi ile tespit edilmiştir.

Bu örneklerin a_{ort} ve b_{ort} değerleri, 9 numaralı ($a_{ort}=3,06$, $b_{ort}=3,12$), 1 numaralı ($a_{ort}=2,85$, $b_{ort}=2,58$), 18 numaralı ($a_{ort}=6,07$, $b_{ort}=4,43$), 11 numaralı ($a_{ort}=3,58$, $b_{ort}=2,45$), 17 numaralı ($a_{ort}=7,79$, $b_{ort}=6,93$) ve 5 numaralı ($a_{ort}=5,05$, $b_{ort}=5,57$), 12 numaralı ($a_{ort}=3,86$, $b_{ort}=8,67$) $a_{ort} \geq 0$ değerinin kırmızı rengi, $b_{ort} \geq 0$ değerinin sarı rengi vermesi ile bu örneklerin turuncuya yakın renkli olduğu tespit edilmiştir.

Ekstraksiyon reçinesi kolofanın L_{ort} , a_{ort} , b_{ort} değeri, $L_{ort}=32,11$, $a_{ort}=1,01$, $b_{ort}=0,25$ olarak saptandı. Ekstraksiyon reçinesi kolofanı renginin L değeri >30 olması diğer a^* ve b^* değerlerinin sıfıra yakın olması örneğin renginin kırmızıya yakın olduğunu göstermektedir. Ekstraksiyon reçinesi başlangıç rengi itibari ile yeşile dönük kahverengi rengindedir. Bu

bilgiler başlangıç reçine renginin son ürün rengini etkilemede çok önemli bir faktör olduğunu göstermektedir.

Tall oil kolofanının ise, $L_{ort}=72,23$, $a_{ort}=1,50$, $b_{ort}=12,18$ olarak belirlenmiştir. Tall oil kolofanı ithal olarak gelmiştir ve diğer doğal kolofan örneklerinden renk olarak en açık renkli kolofandır.

Doğal reçineler oksidasyona açık olan biyo bazlı malzemelerdir. Sıcaklık ve ısıdan kolayca etkilenirler, bu durum yapı içerisinde izomerleşmeye giderek yapıda bileşiklerin birbiri içinde dönüşmesine ortam hazırlayabilmektedir. Bu faktöre ek olarak çam reçinelerinde reçinenin toplanma şekli ve reçine toplamasında görevli işçilerin tutumları da hem reçinenin hem de kolofanın rengini etkilemektedir. Çam reçinesinin içerisinde bulunan safsızlıklar (dal, yaprak ve böcek ölüleri vs.) eğer yapı içerisinde uzaklaştırılmadıkları takdirde destilasyon sırasında kolofan renginde koyulaşmaya sebebiyet vermektedir. Üretimde çam reçineleri destile edilmeden önce safsızlıklarından arındırılma amacı ile su ile yıkanıp süzme işleminden geçirilmektedirler.

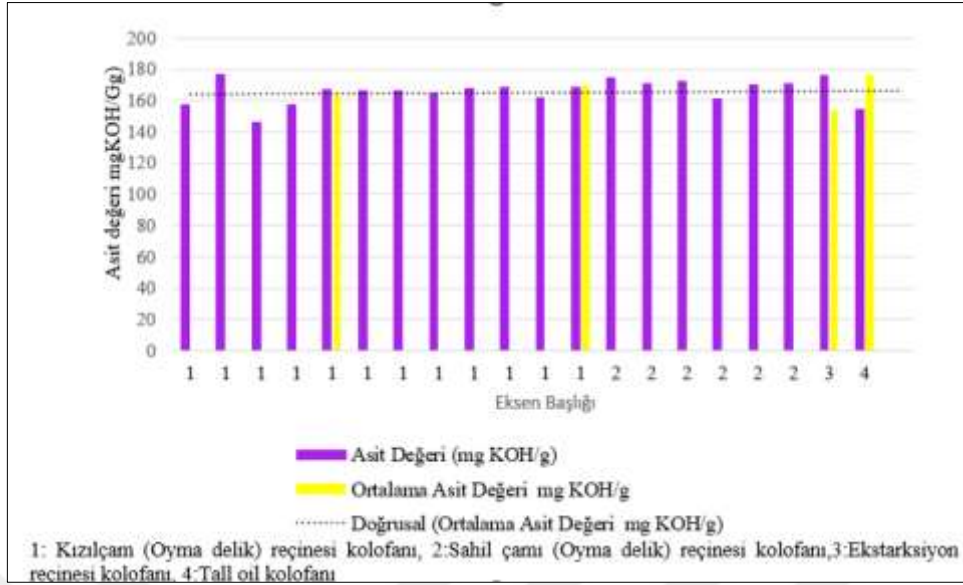
De La Rosa-Ramírez vd. (2020), PLA ile farklı oranlarda GR karıştırarak farklı özellikte malzemeler üretmişler ve ürettikleri malzemelerin CIEL* a* b* renk sisteminde PLA'ya GR katıldıkça L değerlerinde yükselme olduğunu (30-47,5) ve malzemenin sarıya dönük bir malzeme olduğu sonucunu raporlamışlardır.

Pavon vd. (2021), beş farklı firmadan temin ettiği farklı özellikteki çam reçinesi kolofanlarının renk özelliklerini CIEL* a* b* sistemini kullanarak raporlamışlardır. Rapor sonucunda, Endonezya'dan gelen kolofan örneklerinin renk değerlerinin daha çok kırmızıya yakın olduğunu diğer kolofan örneklerinin renk değerlerinin sarıya yakın olduğunu raporlamışlardır.

4.2.2. Doğal Kolofanlara Uygulanan Standart Testlere Ait Bulguların İrdelenmesi

4.2.2.1. Doğal Kolofanlarda Asit Sayısı Değerine (ASTM D 465-05) Ait Bulguların İrdelenmesi

Gliserol ve pentaeritritol ester kolofan üretimine katılan her bir kolofanın reaksiyona girmeden önce asit değerleri (mg KOH/g) ASTM D 465-05 standart test metoduna göre belirlenmiştir. Modifikasyon çalışmalarında kullanılan kolofanların asit değerlerini gösteren grafik Şekil 98'de yer almaktadır.



Şekil 98. Doğal kolofanların asit değerleri (mg KOH/g)

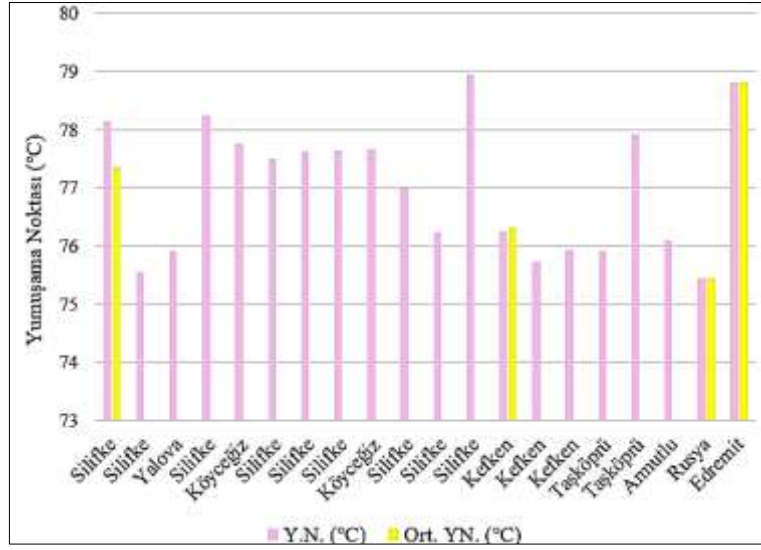
Modifikasyon çalışmalarında çalışılan kolofanların asit değerleri 145,77-176,00 mg KOH/gr aralığında değişmektedir. Kolofanların içeriğinde bilindiği üzere yüksek miktarda reçine asitlerinin ihtiva etmesi sebebi ile yapının asit sayısı değeri yüksektir.

Doğal reçinelerden üretilen kolofanların asit sayıları (mg KOH/gr), reçine üretim yöntemi, reçine veya kolofanların depolama koşulları, ağaç türü, destilasyon yöntemi vb. özelliklerden etkilenmektedir.

Natsir vd. (2021) çalışmalarında *Pinus merkusii* reçinesini standart destilasyon metodu ile destile etmiş ve kolofan üretmiştir. Üretmiş oldukları kolofanın asit değerini 175,3125 mg KOH/g olarak raporlamışlardır.

4.2.2.2. Doğal Kolofanlarda Yumuşama Noktası Tayinine (°C) (ASTM E 28 – 99) Ait Bulguların İrdelenmesi

Gliserol ve pentaeritritol ester kolofan üretimine katılan her bir kolofanın reaksiyona girmeden önce yumuşama noktası değerlerini (°C) ASTM E 28-99 standart test metoduna göre belirlenmiştir. Modifikasyon çalışmalarında kullanılan kolofanların yumuşama noktası değerlerini gösteren grafik Şekil 99’da yer almaktadır.



Şekil 99. Doğal kolofanların yumuşama noktası değerleri (°C)

Yumuşama noktası değeri analizi 2 şer tekrarlı yapılmıştır. Yumuşama noktası en yüksek olan doğal kolofan türünün ekstraksiyon reçinesi kolofanı (78,80 °C) olduğu tespit edilmiştir. En düşük yumuşama noktası değeri ise 75,45 °C ile tall oil kolofanı olarak belirlenmiştir.

Çam reçine kolofanlarında, ortalama yumuşama noktası değerlerine göre (°C), sahil çamı reçinelerinden (oyma delik) elde edilen kolofanların ortalama yumuşama noktası değerlerinin kızılçam reçine (oyma delik) kolofanlarından daha düşük olduğu saptanmıştır.

Çalışmada, genel itibari ile yumuşama noktası (°C) değeri, asit sayısı değeri (mg KOH/g) ile ters orantılı olarak değişmiş olduğu saptanmış olup, asit sayısı değeri arttıkça yumuşama noktası (°C) değeri azalmış, asit sayısı değeri azaldıkça ise yumuşama noktası değeri (°C) yükselmiştir.

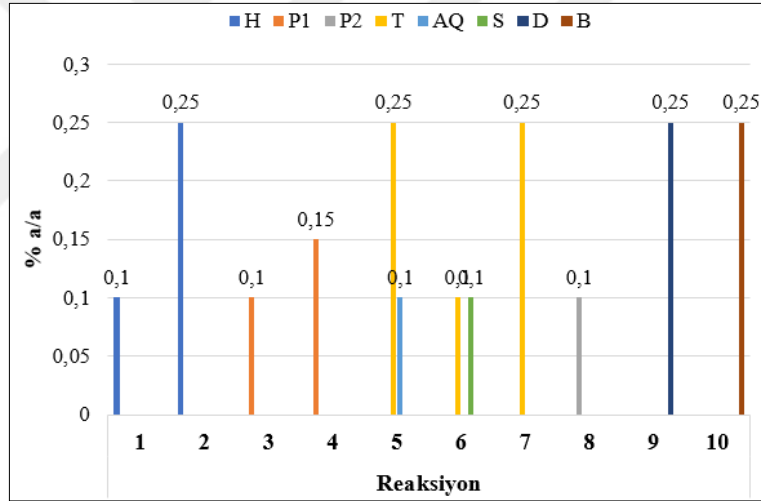
Kanerva vd. (2019), doğal kolofanlar ile antibakteriyel özellikle polimer lifler geliştirmişler, kullandıkları çam reçinesi kolofanının yumuşama ve erime sıcaklıklarını DSC analizi ile 40 ila 90 °C aralığında tespit etmişlerdir.

Natsir vd. (2021) çalışmalarında *Pinus merkusii* reçinesini standart destilasyon metodu ile destile etmiş ve kolofan üretmiştir. Üretmiş oldukları kolofanın yumuşama noktası değerini 78,8 °C olarak raporlamışlardır.

4.3. Doğal Kolofanların Esterleştirilme (Modifikasyon) Çalışmalarına Ait Bulguların İrdelenmesi

4.3.1. Doğal Kolofanlarda Esterleşme Reaksiyonu Ön Çalışmalarına Ait Bulguların İrdelenmesi

Doğal kolofanların gliserol ve pentaeritritol alkol ile ester reaksiyonu gerçekleştirilmesi için birçok ön deneme çalışmaları yapılmıştır. Ön deneme çalışmalarında literatür destekli, termoplastik yol çizgi boyası üretiminde daha çok tercih edilen pentaeritritol ester kolofan üzerinden deneme çalışmaları yapılmıştır. Ön deneme çalışmalarında 8 adet farklı özellikte kimyasal antioksidan ve/veya katalizör katkı maddesi ve çam reçine kolofanı kullanılmıştır. Ön denemelerde kullanılan katkı maddelerinin oranları Şekil 100’de yer alan grafikte verilmiştir.



Şekil 100. Ester kolofan üretiminde ön deneme çalışmaları

Reaksiyonlarda kullanılan antioksidan ve/veya katalizör özellikteki katkılardan yapılan ön çalışma sonuçlarına göre, P₁, T, D ve B (P-TSA, 4,4'-Tiobis (2-t-butil-5-metilfenol), (1,1-Di-tert. -butil)-4 hidroksifenil)metil) etilfosfonat ve 2,4-Bis(dodesiltiyometil)-6-metilfenol) katkılarının reaksiyon süresi ve son ürün rengine diğer katkılara göre daha iyi sonuç alınmış olması sebebi ile ileri analizlerde bu katkılar üzerinden ürün geliştirme çalışmaları yapılmıştır. Ön çalışmalarda inert ortam kullanılmamış olup reaksiyon süreleri 8 ila 10 saat aralığında değişmiştir. Reaksiyon süresince her 2 saatte bir reaksiyon

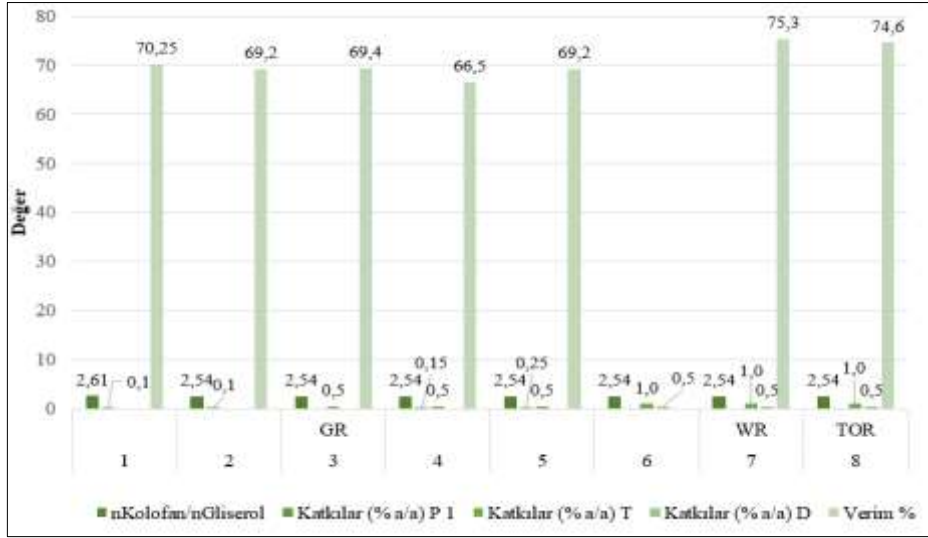
ortamından örnek alınarak FTIR spektrumlarına bakılmış reaksiyon gidişatı kontrol edilmiştir.

Esterler, karboksilik asit türevi bileşiklerdir. Esterler bir alkolle bir karboksilik arasında denge tepkimesinde oluşurlar. Esterlerin yaygın sentez yöntemi, karboksilik asit ve bir alkolün asit katalizli ortamda kondenzasyon reaksiyonu sonucunda meydana gelmesidir. Reaksiyon bir denge reaksiyonudur. Dengeye çabuk erişebilmek için genellikle kuvvetli anorganik asitlerden faydalanılmaktadır. Bu asitlerden en bilinenleri sülfürik asit ve p-toluensülfonik asit dir.

Ön çalışmalarda kullanılan H_2SO_4 (H) katkısı, kolofanın esterleşme reaksiyonunda sıcaklık değerlerinin 270-290 °C aralığında gerçekleşmesinden dolayı son ürün renginde koyulaşmaya sebebiyet vermiştir. Yapılan ön deneme çalışmalarında ayrıca reaksiyonun hızını yavaşlattığı tespit edilmiştir. Antrokinon (AQ) ve Sülfür (S) kimyasal katkıları reaksiyon içerisine antioksidan etki yapmaları açısından eklenmiştir. Fakat reaksiyonların ön çalışmalarda inert ortamda gerçekleşmemiş olması bu bileşiklerin kolofanın oksidasyonuna oluşturabilecek olan olumlu etkisini ortadan kalkmasına sebebiyet vermiş olabileceği düşünülmektedir (Wang, 2007). Beraberinde kullanılan 4,4'-Tiobis (2-t-butil-5-metilfenol) (T) katkısı reaksiyonu hem hızlandırmış hem de son ürün renginin korunmasına destek olmuştur (Wang, 2007; Mota vd., 2016). P_2 (Pentaeritritol tetrakis[3-[3,5-di-tert-butil-4-hidroksifenil] propionat) katkısı reaksiyonu hem hızlandırma hem de oksidasyonu engellemek adına reaksiyonda kullanılmış, reaksiyon hızında olumlu etki göstermiş fakat oksidasyona karşı olumlu etki gösterememiştir.

4.3.2. Doğal Kolofanların Gliserol ile Esterleştirilmesine Ait Bulguların İrdelenmesi

Doğal kolofanların esterleşmesi üzerine yapılan ön çalışmalar sonrasında gliserol ester kolofan üzerine metot ve reaksiyon girdilerini geliştirme çalışmaları yapılmıştır. Gliserol ester kolofan reaksiyonlarında kullanılan alkol (nkolofan/ngliserol) ve katkı miktarları (%a/a) ile % reaksiyon verimini gösteren grafik Şekil 101'de yer almaktadır.



Şekil 101. Gliserol ester kolofan reaksiyonlarında alkol (nkolofan/nglisierol), katkı miktarları (% a/a) ve % reaksiyon verimi

İleri gliserol ester kolofan çalışmaları ön çalışma sonuçlarına göre şekillendirilmiştir. Başlangıç kolofan miktarına göre gliserol miktarı (nkolofan/nglisierol) öncelikle 2,61 ile başlamıştır. Kolofan miktarına göre gliserol miktarının az olması durumunda reaksiyonun yavaşladığı tespit edilmiştir. Bu sebeple gliserol mol oranı bir miktar arttırılmıştır. Gliserol mol oranı için, 2,54 (nkolofan/nglisierol oranı) optimum oran olarak belirlenmiştir. Reaksiyon ortamında olması gerekenden yüksek miktarda gliserol bulunduğunda reaksiyon sonucu oluşan son üründe renk koyulukları ve yüzeyinde yağimsi bir tabaka tespit edilmiştir. Bu durumun kolofan içeriğinde yüksek oranda bulunan abietik asidin -COOH gruplarının gliserol ile doymuş olması ve ortamda reaksiyona girmemiş gliserol bulunmasından kaynaklanmış olabileceği söylenebilir.

Alkol dışında reaksiyon girdilerine bakılacak olunursa hem reaksiyon verimi hem de son ürün renginde yapmış olduğu olumlu katkılar sebebi ile T katkısı %1,0 a/a ve D katkısı %0,5 a/a eklenmiş olan reaksiyon modeli ile optimum sonuç elde edilmiştir. Reaksiyonlar azot ortamında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sırasında sıcaklık sürekli kontrol edilmiş, sıcaklık değerinde 270 °C aşılmamaya çalışılmıştır. Kullanılan T katkısı örneği oksidasyona karşı yüksek oranda koruduğu tespit edildiğinden reaksiyon başlamadan T₀ dakikada reaksiyona dahil edilmiştir (doğal kolofanlar erirken). Reaksiyon süresince reaksiyon ortamından her 2 saatte bir örnek alınarak ASTM D465-05'e göre asit değerleri kontrol edilmiştir. Reaksiyon süresi ortalama 6 saat sürmüştür. Reaksiyon sonunda her örneğin FTIR spektrumları ve ASTM E 28-99'a göre yumuşama noktası değerleri

belirlenmiştir. Ekstraksiyon reçinesi ve Tall oil kolofan örnekleri için de bu metot kullanılmıştır. Reaksiyon verimleri sırasıyla %75,30 ila %74,60 olarak saptanmıştır.

Zhou vd. (2018), doğal kolofanların gliserol ile esterleşmesi üzerine çalışma yapmışlardır. Çalışmayı yaparken doğal kolofanların gliserol esterlerinin sakız ve içecek dengeleyicileri olarak yaygın şekilde kullanılmalarına dikkat çekerek reaksiyonlarında yeşil asit katalizörü olarak Süper/kritik altı CO₂ açısından zenginleştirilmiş yüksek sıcaklıkta sıvı su kullanılarak kolofanın gliserol ile esterleşme reaksiyonu araştırılmışlardır. Çalışmada, kolofan-gliserol molar oranı 1,32 ve sıcaklık 269°C oranı ile %94,74 verim elde edildiği raporlanmıştır.

Ladero vd. (2011), doğal kolofanın gliserol ile esterleştirilmesinde nkolofan/ngliserol oranını 2-4 reaksiyon sıcaklığını da 240-280°C aralığında çalışarak hem endüstriyel ortamda hem de laboratuvar ortamında reaksiyon gerçekleştirmişler, reaksiyon anında gliserolün direkt olarak trigliserite dönüşme durumunu dikkate alarak yaptıkları GPC analizi ile mono ve di ester miktarlarının düşük olduğunu raporlamışlardır.

Ito ve Folmer (2013), çalışmalarında ekstraksiyon reçinesi kolofanının gliserol esterini geliştirmişler ve numuneyi katı faz ekstraksiyonu ile fraksiyonlarına ayırmışlar, ardından trigliseritler için belirlenmiş bir kılcal kolon kullanılarak yüksek sıcaklık/yüksek çözünürlüklü GC analizi ile kimyasal yapıyı analiz etmişlerdir. Analiz sonucunda, ekstraksiyon reçinesi kolofanı gliserol esterinin esas olarak di- ve tri gliserol esterler (%78,3-83,9), nötral bileşiklerden (%11,4-17,6) ve az miktarda gliserol monoester'den (%1,5-3,2) meydana geldiğini raporlamışlardır.

Ladero vd. (2007), gliserol ester kolofan çalışmasında asit katalizörü olarak P-TSA ve yüzey aktifleştirici olarak P-TSC kullanmışlardır. Reaksiyon şartları, kolofan ağırlığına oranla %9-15 oranında gliserol, %0-0,1 oranında P-TSA ve P-TSC, reaksiyon sıcaklığını da 240-280 °C olarak belirlenmişler. Reaksiyon sıcaklığının 240°C sıcaklığın üzerinde gliserol'ün kolofan içerisinde çözünürlüğünün arttığını raporlamışlar ve gliserol miktarının kolofan ağırlığına oranla optimum % 4 olarak saptamışlardır.

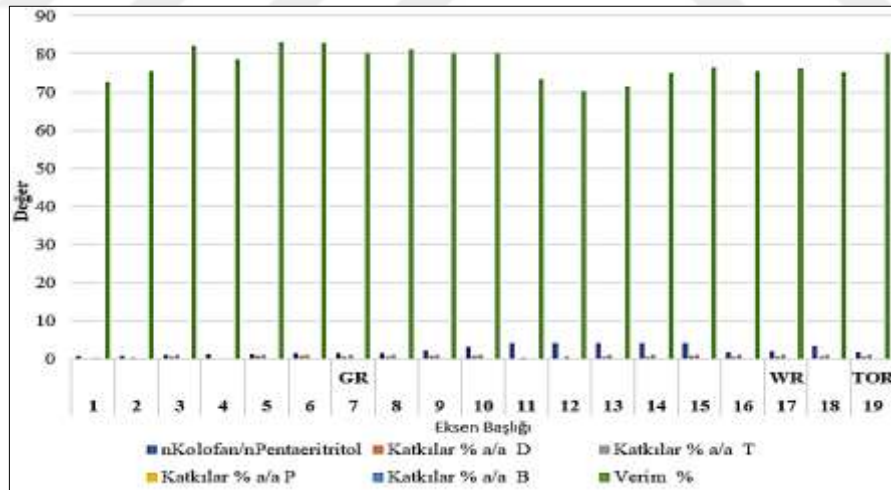
Wang vd. (2016), heterojen özellikte (ZnO/FC3R) katalizörü sol-jel yöntemiyle sentezleyerek kolofan ile gliserolü esterleştirmek için kullanılmışlar. Reaksiyon şartları, nkolofan/ngliserol 2/1, reaksiyon sıcaklığını 270 °C olarak belirlemişler. Reaksiyon süresi sonunda (5 saat) reaksiyon verimini %94,76 olarak raporlamışlar.

Tez çalışmasında gliserol ester kolofan verimi ortalama %70 dolaylarında gerçekleşse de son yapılan reaksiyonlarda verim %80-85 aralığında gerçekleşmiştir.

Esterleşme reaksiyonunda her reaksiyonda olduğu gibi verim çok önemli olmakla birlikte tez çalışmasının hedefi olan Termoplastik Yol Çizgi Boyası üretiminde değerlendirmek üzere bağlayıcı geliştirmek olması sebebi ile, reaksiyon verimine ek olarak son ürünün rengi ve reaksiyon süresi çalışma için önem arz etmektedir. Kullanılan reaksiyon girdilerinde özellikle kolofanın oksidasyonunu engelleyici girdilerin kullanılmasına önem gösterilmiştir.

4.3.3. Doğal Kolofanların Pentaeritritol ile Esterleştirilmesine Ait Bulguların İrdelenmesi

Doğal kolofanların gliserol ile ester kolofan üretimi üzerine yapılan çalışmaların ardından pentaeritritol ester kolofan üzerine metot geliştirme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Metot geliştirirken reaksiyon süresi ve son ürün rengi (oksidasyon direnci) ön planda olmuştur. Pentaeritritol ester kolofan reaksiyonlarında kullanılan alkol (nkolofan/npentaeritritol) ve katkı miktarları (%a/a) ile % reaksiyon verimini gösteren grafik Şekil 102’de yer almaktadır.



Şekil 102. Pentaeritritol ester kolofan reaksiyonlarında alkol (nkolofan/ ngliserol), katkı miktarları (%a/a) ve % reaksiyon verimi

Pentaeritritol ester kolofan çalışmalarını yürütmeye ön çalışmalar ile elde ettiğimiz sonuçlar ışığında reaksiyon girdileri planlanmıştır. Başlangıç kolofan miktarına göre pentaeritritol miktarı (nkolofan/npentaeritritol) öncelikle 0,83 ile başlanmış 4,28’e kadar çıkmıştır. Pentaeritritol ester kolofan çalışmalarında 4 adet katalizör/antioksidan

karakterde reaksiyon girdisi ile çalışılmıştır. Önceki reaksiyonlarda P-TSA ile olumlu sonuçlar alındığı için öncelikle P-TSA'nın (P_1) 4,4'-Tiobis (2-t-butil-5-metilfenol) (T) ve (1,1-Di-tert. -butil)-4 hidroksifenil)metil) etilfosfonat (D) ile karışım formları denenmiş fakat reaksiyon süresi beklenenden yüksek meydana geldiği tespit edilmiştir.

Normal şartlarda kolofan esterleşmesi sırasında ilk iki saat sonunda uygun reaksiyon girdileri eklendiği takdirde başlangıç asit değerinin yüzde 20'sine kadar asit değerinin düşebildiği tespit edilmiştir. Fakat P-TSA eklenmiş reaksiyon ortamlarında esterleşme reaksiyon hızının yavaş olduğu tespit edilmiştir. Diğer girdiler beraberinde kullanıldığında reaksiyon hızlanırken P-TSA ilavesi ile reaksiyonun yavaşladığı gözlemlenmiştir. Bu durumun oluşmasında reaksiyonda kullanılan katkıların birbirlerine yapmış oldukları sterik engelden söz edilebilmektedir.

Reaksiyonda kullanılan nkolofan/n alkol mol oranında kolofan mol oranı arttırıldığında ortamda daha az alkol var olduğu için reaksiyon hızının yavaşlamasına sebep olmuştur. Pentaeritritol ester kolofan üretiminde nkolofan/npentaeritritol oranı optimum n/n 1,0 olarak saptanmıştır.

Şekil 104' de görüleceği üzere n/n oranı 1,0 olduğunda, D katkısı a/a oranı %0,50 ve T katkısının a/a oranı %1,0 olan grup en optimum sonucu vermiştir (3. reaksiyon). Burada yüksek reaksiyon verimi saptanmıştır (%82,14). Genel olarak reaksiyon verimlerinde %70'in altına inilmemiştir. Reaksiyon süresi ve son ürün rengi baz alınarak reaksiyon girdileri modifiye edilmeye çalışılmıştır.

Zhou vd. (2020), yüksek sıcaklıktaki su içerisine yoğunlaştırılmış CO_2 kullanarak pentaeritritol ester kolofan üretimi üzerine çalışma yapmışlardır. Çalışmalarında reaksiyon sıcaklığının 290 °C'ye çıkıldığında reaksiyon veriminin arttığını fakat sıcaklık yükselmesine bağlı olarak kolofanın dekarboksilasyonunun oluşması gibi ciddi yan reaksiyonların meydana geldiği raporlamışlardır.

Liv vd. (2018), çalışmalarında UV ışıması altında pentaeritritol ester kolofanın oksidasyon özelliklerini ve kinetiğini araştırmak için kendi tasarladıkları bir reaksiyon cihazı kullanmışlardır. Foto-oksidasyon reaksiyonunun ilk oksidasyon ürünü olan peroksit, iyodimetri ile analiz edilmiş ve peroksit konsantrasyonunun, ışık yoğunluğu ve sıcaklık ile ilişkili olduğunu, artan bu değerlerin peroksit oluşumunu hızlandırarak pentaeritritol ester kolofanı kararsız hale getireceği raporlanmıştır.

Tez çalışmasındaki ön denemelerde 290 °C'lere kadar çıkılmıştır. Reaksiyon veriminde ve reaksiyon hızında artım olmasına rağmen son ürün renginde koyulaşma meydana gelmiştir. O sebeple reaksiyon sıcaklıklarında 280 °C'nin üzerine çıkılmamıştır.

Xu vd. (2019), çalışmalarında pentaeritritol ester kolofan üreterek üretmiş oldukları pentaeritritol ester kolofanı biyobazlı endüstriyel yağ (gres yağı) olarak kullanmışlardır. Reaksiyon şartlar, 200 gr çam reçinesi kolofanı 22 g pentaeritritol ve 0,2 g P-TSA katalizör olarak kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 275 °C ve reaksiyon süresi 10 saat sürmüştür. Reaksiyon süresi sonucunda ester kolofanın asit değeri 20 mg KOH⁻¹'a kadar inilmiştir.

Yu ve Zang (2020), çalışmalarında kolofan pentaeritritol esterinin sentezi sırasında katalizörlerin kullanımına bağlı oluşan yüksek maliyetinin üstesinden gelmek için, Fe₃O₄ destekli Fe₃O₄@ZnO ve Fe₃O₄@SiO₂-ZnO tasarlanmış ve sentezlenmiştir. Malzemelerin yapıları, morfolojileri ve bileşimleri TEM, XRD ve XPS ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen katalizörler ile yürütülmüş pentaeritritol ester kolofan çalışmalarında %87,90 verim elde edilmiştir.

Tez çalışmasında, doğal çam reçine kolofanlarında optimum olarak belirlenen yöntem ile ekstraksiyon reçine kolofanı ve tall oil kolofanının pentaeritritol ester kolofan sentez çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlarda kimyasal antioksidan/katalizör olarak kullanılan, 4,4'-Tiobis (2-t-butil-5-metilfenol) (T) ve (1,1-Di-tert. -butil)-4 hidroksifenil)metil) etilfosfonat (D) katkıları reaksiyon sonrasında son ürün içeriğinden geri kazanılmamıştır. Bunun sebebi ise esterleşme reaksiyonu sırasında kullanılan katkıların sadece reaksiyon içerisinde değil polimerlerin kullanım sırasında ve/veya depolama süresi içerisinde oluşabilecek muhtemel bir oksidasyonu engelleme vazifeleri göstermeleridir.

4.4. Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlara Uygulanan Analizler ve Standart Testlere Ait Bulguların İrdelenmesi

4.4.1. Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlara Uygulanan Analizlere Ait Bulguların İrdelenmesi

4.4.1.1. Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanların FT-IR Analizine Ait Bulguların İrdelenmesi

Ester kolofan örneklerine uygulanan FTIR analizi, 4000-400 cm⁻¹ dalga boyu aralığında, 4 cm⁻¹ çözünürlükte tarama yapılarak gerçekleştirilmiştir. Bulgular 3.4.1.1.'de

detaylı olarak açıklandığı üzere doğal reçine kaynaklarının FT-IR analizinde, öncelikle gliserol ester kolofan örneklerinde (GEK, TOGEK ve WRGE) 1727 ve 1728 cm^{-1} 'de görülen pikin ester kolofan karbonil piki ($\text{C}=\text{O}$) saptanmıştır. Doğal kolofanların esterleşmesi öncesinde 1686,25 cm^{-1} 'de görülen pikin 1700 cm^{-1} 'lere doğru kaydığı tespit edilmiştir. Bu durum esterleşme reaksiyonunun gerçekleşmiş olduğunun bir göstergesidir. Tez çalışması kapsamında çalışılmış doğal kolofanların hepsinde karboksilik asidin karbonil piki'nin ester karbonil pikine dönüşümünde başarılı olmuştur. Bu da esterleşme reaksiyonlarının başarılı bir şekilde gerçekleşmiş olduğunun bir göstergesidir.

2926-2629 cm^{-1} aralığında görülen pik yapı içerisindeki C-H bağlarına, 1458-1461 cm^{-1} 'de görülen pik gliserol ester yapı içerisinde bulunan makaslama titreşimine, 1171 cm^{-1} 'de görülen pik ise C-O-C gerilmelerine karşılık geldiği tespit edilmiştir.

Wang vd. (2016) sentezledikleri kolofan gliseridin FTIR spektrumunda, 2945,3 cm^{-1} 'deki yoğun keskin tepenin, C-H gerilme titreşimlerine karşılık geldiğini, kolofanın esterleşmesine bağlı olarak 1731,50 cm^{-1} 'deki pikin ester kolofan karbonil piki olduğu, 1144,2 ve 1129,0 cm^{-1} 'deki omuz zirveleri de C-O-C'nin esneme titreşimlerine karşılık gelebileceğinden bahsedilmiştir.

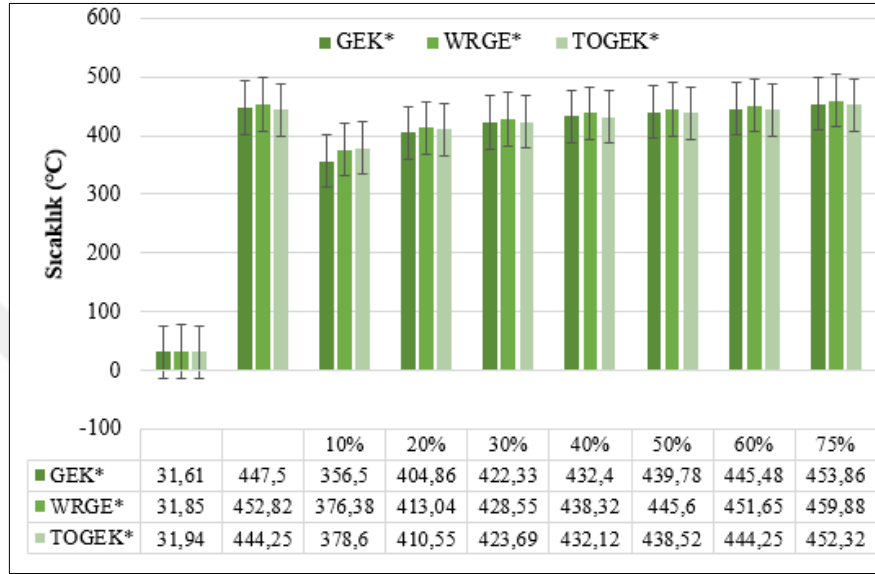
Tez çalışması kapsamında pentaeritritol ester kolofanların (PEK, TOPEK ve WRPE) FTIR spektrumunda ise, 1725,1728 cm^{-1} 'de görülen pikin ester karbonil piki ($\text{C}=\text{O}$) olarak saptanmıştır. Doğal kolofanların içerisinde 1686,25 cm^{-1} 'de görülen pikin 1700 cm^{-1} 'lere kaymıştır. 2927-2629 cm^{-1} aralığında görülen pik yapı içerisindeki C-H bağlarına karşılık gelmektedir. 1461 cm^{-1} 'de görülen pik, pentaeritritol ester yapı içerisinde bulunan makaslama titreşiminden ileri gelmekte olup, 1124,1126 cm^{-1} 'de görülen pik ise C-O-C gerilmelerine karşılık geldiği tespit edilmiştir.

Xu vd. (2019), pentaeritritol ester kolofan spektrumlarında, 2940 cm^{-1} 'deki zirve, C-H'nin gerilme titreşimlerine bağlanmış, 1460 cm^{-1} 'deki zirve, pentaeritritol esterdeki -CH₂'nin makaslama titreşimine bağlanmıştır. 1740 cm^{-1} 'de C=O ester karbonil piki ve sırasıyla 3500 cm^{-1} ve 1130 cm^{-1} 'de -OH ve C-O-C'ye atfedilen yaklaşık iki güçlü yeni tepe saptanmıştır.

Tez çalışması kapsamında geliştirilen modifiye kolofan örneklerinde en önemli piklerden biri olan reçine asidinde bulunan karboksilik asit karbonil piki reaksiyonlar sonrasında ester karbonil pikine dönüşmüş olup, reaksiyonlar başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

4.4.1.2. Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanların Termal Kütle Analizine (TGA) Ait Bulguların İrdelenmesi

Çalışma kapsamında doğal kolofanlardan elde edilen gliserol ester kolofanların TGA analizine ilişkin grafik Şekil 103’de verilmiştir.



Şekil 103. Gliserol ester kolofanların TGA analizi

Çalışma kapsamında yapılmış olan TGA analizi sonucu elde edilen termogravimetrik eğriler ile bu eğrilerin derivatif eğrileri (DTG) 3.4.1.2.’de detaylı olarak açıklanmıştır.

Şekil 105’de kolofan örneklerinin TGA analizine başlama ve bozunma sıcaklıkları (°C) ve sıcaklığa bağlı olarak farklı yüzdelerdeki (%10-75) ağırlık kayıplarının karşılık geldiği sıcaklık değerleri görülmektedir. TGA analizi sonucunda ağırlık kaybı (%10) ilk olarak GEK’de 356,50 °C’de başlamış olup, bu değer doğal çam reçinesi kolofanında 258,43 °C olarak saptanmıştır. Malzeme içerisinde bulunan serbest -OH’in H⁺ bağı yapma eğilimi kolofanların polioller ile bağ oluşturması sonrasında neredeyse azalmış olduğu ağırlık kaybının başladığı sıcaklıklarının yükselmesi sonrasında saptanmıştır.

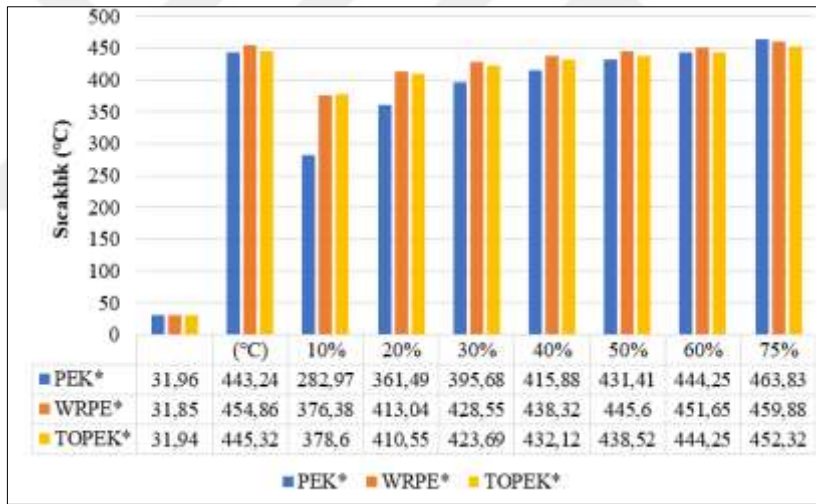
Gliserol ester kolofan ürünlerinde bozunma sıcaklıkları başlangıç kolofan örneklerinde 317,35 °C’lerde (TOR) başlamışken, bu değer 444,25 °C’ye kadar yükselmiştir (TOGEK). Maksimum bozunma sıcaklığı 452,82 ile WRGE’de saptanmıştır. Gliserol ester kolofanlarda başlangıç maddesine göre bozunma sıcaklıklarının yükselmiş olması reaksiyonların başarılı bir şekilde gerçekleşmesi sonucunu ortaya çıkarmıştır.

Soliman vd. (2021), maleik modifiye gliserol ester sentez çalışması ürünü TGA analizinde sentez örneğinin 407,81 °C’de başlamak üzere 3 aşamada 584,35 °C’ye kadar bozunmanın devam ettiğini raporlamıştır.

3.4.1.2.’de Şekil 64 (a)’da 501,76 °C’de GEK örneğinin tamamen tükenmiş olduğu saptanmıştır. WRGE örneği 633,87 °C’de %0,7 kalıntı oranı verirken TOGEK ise 634,66 °C’de %0,61 kalıntı oranı vermektedir.

Çalışma kapsamında doğal kolofanlardan elde edilen pentaeritritol ester kolofanların TGA analizine ilişkin grafik Şekil 104’de verilmiştir.

Pentaeritritol ester kolofan örneklerinde bozunma sıcaklığı en yüksek, 445,32 °C ile TOPEK olarak tespit edilmiştir. Bozunma sıcaklığı en düşük olan örnek ise 443,24 °C ile PEK olarak tespit edilmiştir. Bozunma sıcaklığı en düşük olan örnek ise 443,24 °C ile PEK olmuştur. Başlangıç kolofan örneklerinde 317,35 °C’lerde (TOR) bozunmanın başlamış olduğu raporlanmıştır.



Şekil 104. Pentaeritritol ester kolofanların TGA analizi

Xu vd. (2019), çalışmalarında sentezledikleri pentaeritritol ester kolofanların %46,66’sını ilk 425 °C’de kaybettiklerini belirtmişlerdir. Çalışmada sentezlenen pentaeritritol ester kolofanlar ağırlıklarının yaklaşık %40’ını ortalama 428,77 °C’lerde kaybetmiş olduğu raporlanmıştır.

Soliman vd. (2021), maleik modifiye pentaeritritol ester kolofan sentez çalışması ürünü TGA analizinde sentez örneğinin 338,00 °C’de başlamak üzere 3 aşamada 554 °C’ye kadar bozunmanın devam ettiğini raporlamıştır.

Ağırlık kaybı sonuçları, %10'luk ağırlık kaybı 282,97 °C ile ilk olarak PEK örneğinde başlamasına rağmen %50 ağırlık kaybına karşılık gelen sıcaklık değerine gelindiğinde üç örneğin de bu değerde birbirlerine yaklaştıkları sonuçlar ile desteklenmiştir (431,41-445,60 °C).

3.4.1.2.'de Şekil 66 (a)'da , TGA analiz sonuçlarına göre, 634,15 °C'de WRPE örneği %3,13 ile en yüksek oranda kalıntı miktarı veren örnek olarak saptanmıştır. PEK örneği 634,86 °C'de %0,70 kalıntı oranı verirken, TOPEK ise 634,32 °C'de %2,50 kalıntı oranı vermiş olduğu belirlenmiştir.

4.4.1.3. Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanların Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizine (DSC) Ait Bulguların İrdelenmesi

Tez çalışması kapsamında termoplastik yol çizgi boyası üretiminde kullanılan gliserol ester kolofanların DSC diyagramlarında, başlangıç ürünleri; çam reçinesi kolofanı (GR), 40,00°C'de camsı geçiş sıcaklığı verdiği saptanmıştır. TOR ve WR örneklerinde camsı geçiş sıcaklığı tespit edilmemiştir.

Çam reçinesi kolofanı gliserol esteri (GEK) 47,00°C'de, tall oil kolofanı gliserol esteri (TOGEK) 42,0°C'de ve ekstraksiyon reçinesi kolofanı gliserol esteri (WRGE) 30,00 °C'de camsı geçiş sıcaklığı (T_g) verdiği tespit edilmiştir.

Pentaeritritol esterlere bakıldığında, T_g değeri, çam reçinesi kolofanı pentaeritritol esteri (PEK) 40,0 °C'de, tall oil kolofanı pentaeritritol esteri (TOPEK) 34,0 °C'de, ekstraksiyon reçinesi kolofanı gliserol esteri (WRPE) 42,0 °C olarak tespit edilmiştir.

GR'ye göre, gliserol ester kolofanda T_g değeri artma eğilimi gösterirken pentaeritritol ester kolofanda T_g değeri değişmemiştir. TOR ve WR'de camsı geçiş sıcaklıkları tespit edilmemiş, gliserol ve pentaeritritol ester üretiminden sonra T_g değeri saptanmıştır.

Doğal kolofanların kimyasal yapılarında bulunan bileşik türleri (abietik ve pimarik tip reçine asitleri) aynı olsalar bile başlangıç ürünlerinin üretilme şekilleri ve üretildikleri kaynakların farklı olması, modifikasyon öncesi ve sonrasında oluşan camsı geçiş sıcaklık değerinde türe ve yapıya göre farklılık oluşmasına sebebiyet vermiştir.

Soliman vd. (2021), çalışmalarında çam reçinesi kolofanından geliştirdikleri gliserol ve pentaeritritol ester kolofanların T_g değerlerini maleik modifiye gliserol ester kolofan için 75 °C, maleik modifiye pentaeritritol ester kolofan için ise 63 °C olarak raporlamıştır.

De La Rosa-Ramírez vd. (2020), çalışmalarında çam reçinesi kolofanından geliştirdikleri pentaeritritol ester kolofan ürününün T_g değerini 50,64 °C olarak raporlamıştır. Pentaeritritol ester kolofanın değişen oranlarda PLA içerisine eklenmesinde PLA'nın T_g değerini düşürdüğü belirtilmiştir.

4.4.1.4. Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanların SEM Analizine Ait Bulguların İrdelenmesi

Tez çalışması kapsamında geliştirilen gliserol ve pentaeritritol modifiye kolofan ürünlerinin 5 µm x5000, 10 µm x1000, 50 µm x500 ve 100 µm x200 boyutlarında SEM görüntüleri alınmıştır.

Modifiye kolofan ürünlerinin biyobazlı olmaları ve modifiye kolofan ürününe herhangi bir metal vb. grup bağlanmadığı için esterleşme sonrası ve öncesinde malzeme yüzeylerinde herhangi bir farklılık saptanmamıştır. Malzemelerin başlangıç ürünlerinden biri olan doğal çam reçine kolofanın SEM görüntülerinde yapıda nispeten kırılğan olmayan düz bir yüzey görülmekle birlikte düz yüzey üzerinde granül halde parçalar görülmektedir. Aynı durum tüm modifiye kolofanlar için de geçerli olmuştur (gliserol ve pentaeritritol ester kolofanlar). Granül halde görülen bu parçalar yapının kırılğan özellikte olduğunu göstermektedir (De La Rosa-Ramírez vd., 2020).

Ladero vd. (2007), çam reçinesinden gliserol ester kolofan sentezi sırasında yapı içerisinde meydana gelen değişimleri raporlamak için reaksiyon içerisinde örnek olarak SEM analizlerini gerçekleştirmiştir. SEM analizi ile reaksiyonda ilk iki saat içerisinde alınan örneklerin yapılarında nokta nokta görünen oluşumların gliserol'ün yapı içerisinde dağılmış olarak bulunduğunu ifade ettiğini belirtmişlerdir. Reaksiyon sonlarına doğru yapıda düz pürüzsüz yüzeylerin oluştuğunu raporlamışlardır.

Çalışması kapsamında sentezlenen modifiye kolofanların SEM görüntülerinde düz pürüzsüz bir yüzey görülmesi ile, modifikasyon işleminde poliol'ün doğal kolofanların içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı, yapı içerisindeki reçine asitleri ile (abietik/pimarik asit ve türevleri ile) düzgün ester bağları oluşturduğu ispatlanmıştır.

De La Rosa-Ramírez vd. (2020), PLA'yı çam reçinesi pentaeritritol esteri ile modifiye çalışmaları gerçekleştirmişler. Modifikasyon sonrasında çekilen SEM görüntülerinde PLA/PEGR karışımları, PEGR'nin doygunluğu nedeniyle oluşan dağılmış fazın granül boyutunda net bir artış gözlemlendiği raporlanmıştır.

4.4.1.5. Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanların MALDI-TOF –MS ile Kütle Analizine Ait Bulguların İrdelenmesi

Tez çalışması kapsamında termoplastik yol çizgi boyası üretiminde değerlendirilen gliserol ester kolofanlardan çam reçinesi kolofanı gliserol esteri (GEK), tall oil kolofanı gliserol esteri (TOGEK) ve ekstraksiyon reçinesi kolofanı gliserol esteri (WRGE)’nin MALDI-TOF-MS ile analizinde kütleler sırasıyla; 415,485 g/mol + [K⁺], 376,015 g/mol ve 377,941 g/mol + [H⁺] olarak tespit edilmiştir. Doğal kolofanların içeriğinde en yüksek oranda bulunan abietik asidin gliserol ile ester reaksiyonu sonrasında yapının molekül ağırlığı 302,45 g/mol’ den yaklaşık 376,53 g/mol ‘e yükselmiştir. MALDI-TOF-MS analizi sonucunda 376,53 g/mol ‘e karşılık gelen yapı araştırılmış ve analiz sonucunda yapılar net olarak tespit edilmiştir.

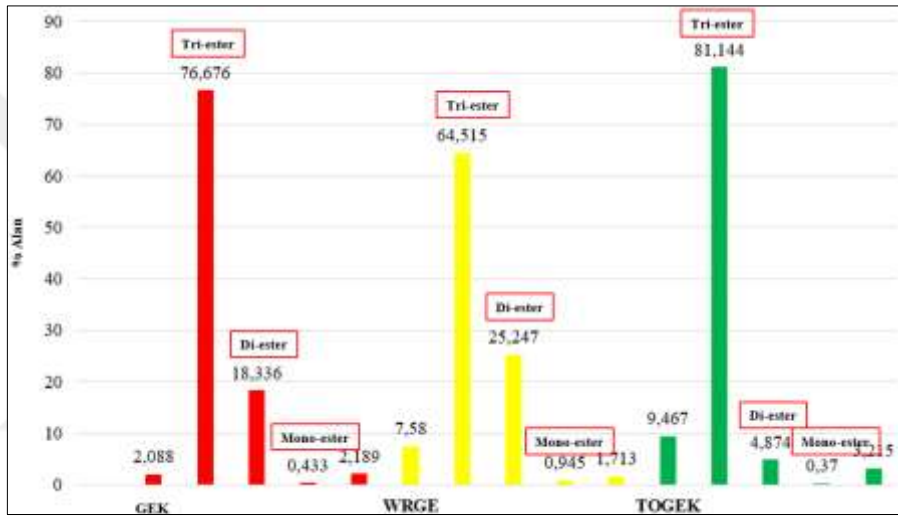
Pentaeritritol ester kolofanlar; çam reçinesi pentaeritritol esteri (PEK), tall oil kolofanının pentaeritritol esteri (TOPEK) ve ekstraksiyon reçinesi kolofanı pentaeritritol esteri (WRPE)’nin MALDI-TOF-MS ile analizinde kütleleri sırasıyla; 430.545g/mol - [-CH₃] + [Na⁺], 444,552 g/mol + [Na⁺] ve 421,889 g/mol + [H⁺] olarak tespit edildi. Doğal kolofanların içeriğinde bulunan abietik asidin pentaeritritol ile ester reaksiyonu sonrasında yapının molekül ağırlığı 302,45 g/mol’ den yaklaşık 420,58 g/mol ‘e yükselmiştir. MALDI-TOF-MS analizi sonucunda 420,58 g/mol ‘e karşılık gelen yapı araştırılmış ve analiz sonucunda yapılar net olarak tespit edilmiştir.

MALDI-TOF-MS yöntemi ile kütle analizinde yapı içerisinde bulunan gruplar iyon tutabilir ve/veya yapı içerisinden bir grup veya gruplar ayrılabilir. Modifiye kolofanların analiz sonuçları irdelendiğinde bazı grupların hiç iyon tutmadığı, bazı grupların Na⁺ (PEK ve TOPEK), bazı grupların K⁺ (GEK), bazı grupların da H⁺ (WRGE ve WRPE) iyonu tuttukları tespit edilmiştir. Sadece çam reçinesi kolofanının pentaeritritol esterinde -CH₃ grubunun yapıdan ayrıldığı tespit edilmiştir.

4.4.1.6. Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanların GPC-HPLC ile Karakterizasyonuna Ait Bulguların İrdelenmesi

Tez çalışması kapsamında termoplastik yol çizgi boyası üretiminde değerlendirilen gliserol ve pentaeritritol ester kolofanların GPC-HPLC analiz sonuçlarını gösteren grafikler Şekil 105 ve 106’da yer almaktadır. Gliserol oldukça higroskopik bir polialkoldür (1,2,3- propanetriol), yüksek viskoziteye ve nispeten yüksek yoğunluğa sahiptir. Gliserol,

doğal kolofanlarda bulunan karboksilik asit ile (özellikle abietik asit) esterleşme reaksiyonuna girdiğinde kolofan trigliseridleri oluşmaktadır. Esterleşme üç parçalı bir şekilde gerçekleşmektedir. Tez çalışmasında gerçekleştirilen analizlerde % alan olarak %64,515-81,144 aralığında tri ester oluşumu gerçekleştiği saptanmıştır. Bunlara ek olarak %4,874-25,247 aralığında di ester oluşumu, 0,37-0,945 aralığında mono ester oluşumu tespit edilmiştir. Esterleşen yapıları toplam olarak ele alındığında GEK için % 95,445, WRGE için %90,707 ve TOGEK için %86,388 oranında esterleşmenin gerçekleşmiş olduğu saptanmıştır.

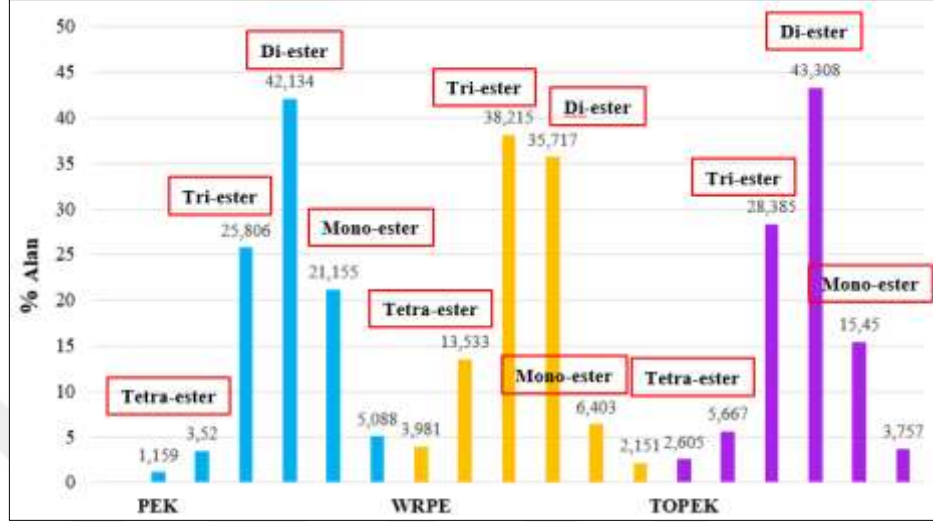


Şekil 105. GEK, WRGE ve TOGEK'in GPC-HPLC analizi

Şekil 105'da esterleşmiş yapılara ek olarak modifiye kolofanlar içerisinde mono, di ve tri ester yapılarından daha büyük molekül ağırlığına sahip dimerleşmiş yapılar da görülmektedir. Ayrıca esterleşmeyen reçine asitleri de analizde tespit edilmiş olup, % alan olarak %,1,713-3,215 aralığında esterleşmeden yapı içerisinde kalmış abietik/pimarik tip reçine asitleri ve/veya bu reçine asitlerinin türevleri tespit edilmiştir.

Pentaeritritol, genellikle reçine asitleri ile reaksiyona girebilen , dört hidroksil grubu içeren ve yüksek yumuşama noktasına sahip esterlere yol açan diğer bir polihidrik alkoldür. Bu tetraol, poliüretan sentezinde, patlayıcı, kaplama, yağlayıcı ve gıda endüstrilerinde yüksek oranda uygulamalarda kullanılmaktadır. Çalışmada doğal kolofanların pentaeritritol ile esterleşmesi sonrasında mono, di, tri ve tetra ester yapılar oluştuğu tespit edilmiştir (Şekil 106). Bu ester yapıların % alanlarına bakıldığında ester

yapıların daha çok di ve tri ester olarak yoğunlaşmış olduğu görülmekte ve ayrıca tetra ve mono ester yapıların da varlığı saptanmıştır.



Şekil 106. PEK, WRPE ve TOPEK'in GPC-HPLC analizi

Toplam esterleşme oranına bakıldığında % alan olarak PEK; %92,615, WRPE; %93,868, TOPEK; %92,810 olarak saptandı. Ayrıca yapıda gliserol ester kolofan ürünlerinde de olduğu gibi %1,159-5,667 oranında ester yapılarından büyük molekül ağırlığına sahip türevlerin olduğu saptanmıştır (alkolatlar, dimerleşmiş reçine asitleri vb.). %2,151-5,088 oranlarında yapı içerisinde esterleşmeden kalan abietik/pimarik tip reçine asitleri ve/veya bu reçine asitlerinin türevleri tespit edilmiştir.

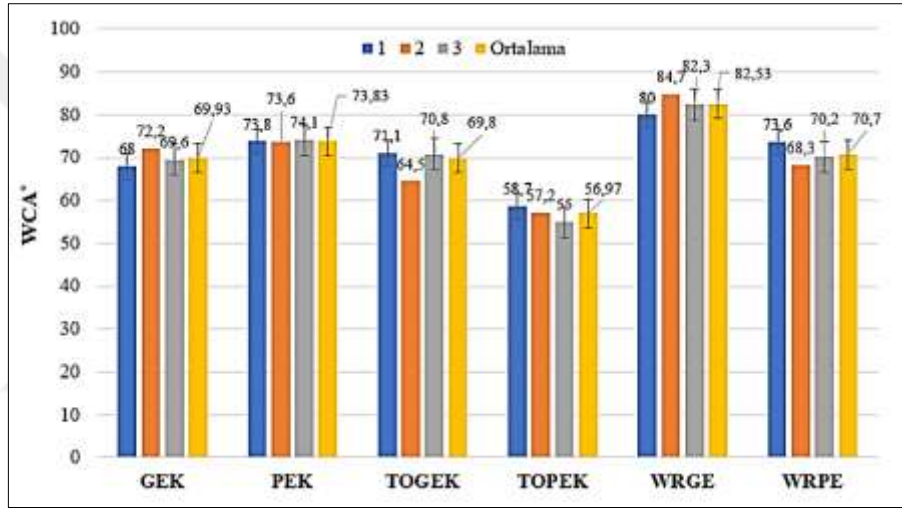
Ladero vd. (2012), hem gliserol hem de pentaeritritol alkol ile ürettikleri ester kolofanları reaksiyon sırasında reaksiyon ortamından örnek alarak hem GPC analizi ile hem de ASTM D 465-05'e göre asit sayısı tayini yaparak reaksiyon gidişatını takip etmiştir. GPC analizinde poliollerin reçine asitleri içerisindeki çözünürlüklerinin on-line olarak takibini sağlaması açısından önemli bir analiz yöntemi olduğunu belirtmişlerdir.

MALDI-TOF-MS analizine ek olarak GPC analizinin de yapılması ile esterleşme reaksiyonu sonrasında yapının ne oranda modifiye edilmiş olduğu ortaya çıkarılmıştır. MALDI-TOF-MS ile ispat edilen kütlelerin toplam ürün içerisinde ne kadarlık bir yüzdeye karşılık geldiği ortaya çıkarılmıştır. Gliserol ve pentaeritritol ester kolofanlar karşılaştırıldığında esterleşme oranı pentaeritritol ester kolofanlarda % alan olarak daha yüksek oranda tespit edilmiştir. Buna karşılık esterleşme sonrası türevleşmiş yapılar

pentaeritritol ester kolofanda daha yüksek oranda saptanmıştır. Pentaeritritol alkol'ün kaynama noktasının gliserolden yüksek olması sebebi ile reaksiyon sıcaklığının bir miktar yüksek olması bu yapıların oluşmasına neden olduğu söylenebilir.

4.4.1.7. Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlarda Islanabilirlik-Temas Açısı Analizine (Wettability) Ait Bulguların İrdelenmesi

Tez çalışmasında sentezlenen gliserol ve pentaeritritol ester kolofanların ıslanabilirlik analizine ilişkin sonuçları içeren grafik Şekil 107'de yer almaktadır.

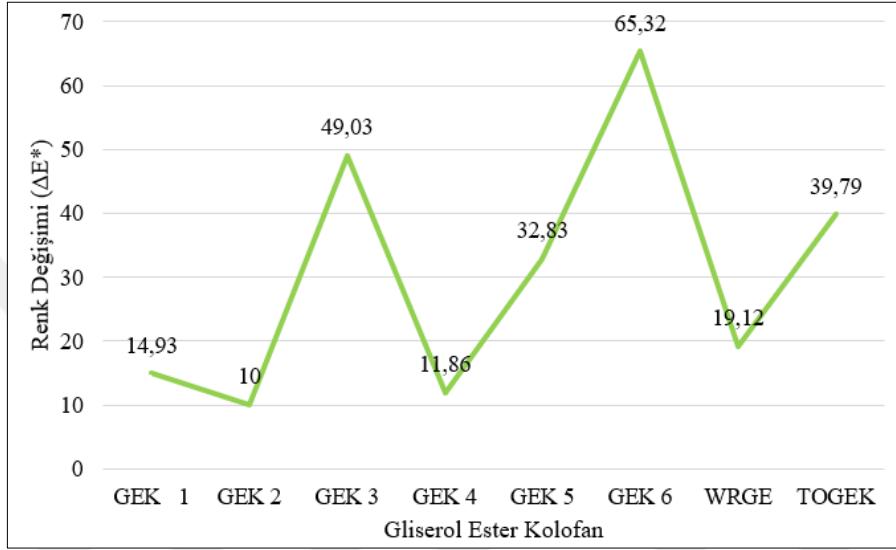


Şekil 107. Ester kolofanların ıslanabilirlik-temas açısı analizi

Islanabilirlik-Temas açısı analiz sonuçları TOPEK haricinde $WCA^{\circ} > 65^{\circ}$ olarak saptanmıştır. Bu sonuç malzemelerin hidrofobik olduğunu göstermektedir. TOPEK'in başlangıç ürününün granül halde olması sebebi ile Tall oil kolofanının temas açısını ölçümlenememiştir. WCA° ölçülebilmesi için malzemenin yüzeyin düz ve pürüzsüz olması gerekmektedir. Tez çalışmasında esterleşme reaksiyonlarından sonra sıcak ve sıvı haldeki modifiye kolofan ürünleri ayrı ayrı alüminyum kaplara boşaltılıp muhafaza edilmiştir. Wettability analizi öncesinde malzeme alüminyum kabın şeklini aldığı için yüzeyleri zımparalanmıştır. Zımparalamada düzgün yüzey oluşumu amaçlansa da kısmen pürüzlü yüzeyler elde edilmiştir. TOPEK'de muhtemelen temas yüzeyini düzleştirmek için yapılan zımpara yüzeyde pürüzlülük yaparak temas açısının daha küçük çıkmasına sebep olmuştur.

4.4.1.8. Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlarda Renk Analizine Ait Bulguların İrdelenmesi

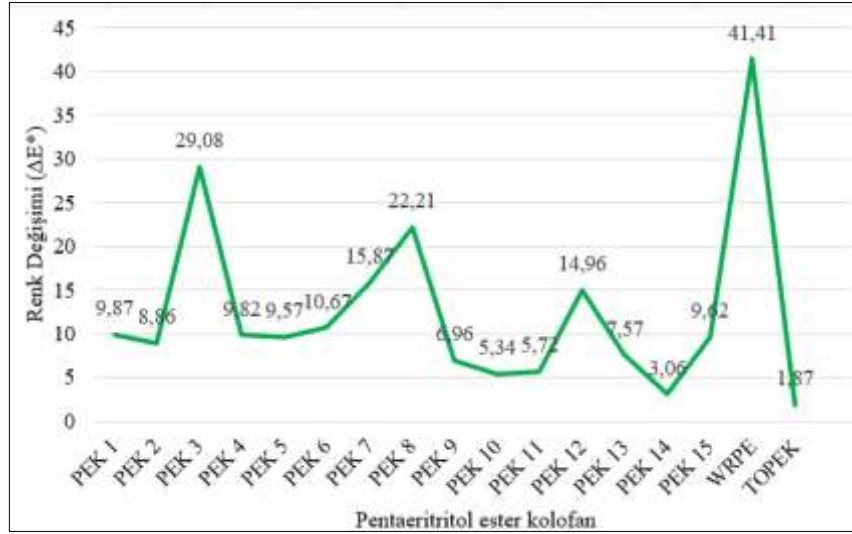
Tez çalışması kapsamında geliştirilen gliserol ve pentaeritritol ester kolofanların başlangıç kolofana göre renk farklılıklarını gösteren grafik Şekil 108 ve 109’da yer almaktadır.



Şekil 108. Gliserol ester kolofanlarda renk değişimi (ΔE*)

Şekil 108’ de gliserol ester kolofanlarda başlangıç kolofan numunelerine göre en fazla renk değişimi GEK (6)’da gerçekleştiği görülmektedir ($\Delta E^*=65,32$). Başlangıç kolofan numunelerine göre renk değişimi en az olan örnek ise GEK (2) olmuştur ($\Delta E^*=10,00$).

Çalışma kapsamında termoplastik yol çizgi boyası üretiminde değerlendirilmek üzere geliştirilen doğal çam reçinesi kolofanında reaksiyon girdileri GEK 6’ya göre gerçekleştirilmiştir. GEK 6’nın reaksiyon girdileri 2.5.2.’de detaylı olarak verilmiştir. GEK 6 en açık renkli elde edilen çam reçinesi kolofanı gliserol esteridir. Diğer doğal kolofan türlerinin gliserol esterleri (WRGE $\Delta E^*:19,12$ ve TOGEK $\Delta E^*:39,79$) GEK 6’nın reaksiyon girdilerine göre geliştirilmiştir.



Şekil 109. Pentaeritritol ester kolofanlarda renk değişimi (ΔE*)

Şekil 109’da pentaeritritol ester kolofanlarda başlangıç kolofan numunelerine göre en fazla renk değişimi PEK (3)’de gerçekleştiği görülmektedir (ΔE*=54,84). Başlangıç kolofan numunelerine göre renk değişimi en az olan örnek ise PEK (4) olmuştur (ΔE*=10,00). Çalışma kapsamında termoplastik yol çizgi boyası üretiminde değerlendirilmek üzere geliştirilen doğal çam reçinesi kolofanında reaksiyon girdileri PEK 3’e göre gerçekleştirilmiştir. PEK 3’ün reaksiyon girdileri 2.5.3.’de detaylı olarak verilmiştir.

Reaksiyonda kullanılan girdilerin türü ve miktarı ve başlangıç ürünü olan kolofanın renk değeri (L*, a* ve b*) son ürünün rengini etkilemektedir. Ayrıca reaksiyon ortamının inert ortam olup olmaması da reaksiyon ürünün renk değerlerinde çok önemli bir parametredir. Tez çalışmasında, ön çalışmada sonrasında yapılan bütün esterleşme sentez çalışmaları N₂ gazı bulunan inert ortamda gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmaları ile PEK (3) en açık renkli elde edilen çam reçinesi kolofanı pentaeritritol esterleri olarak tespit edilmiştir. Diğer doğal kolofan türlerinin pentaeritritol esterleri (WRPE ΔE*:41,41 ve TOPEK ΔE*:1,87) PEK 3’ün reaksiyon girdilerine göre geliştirilmiştir.

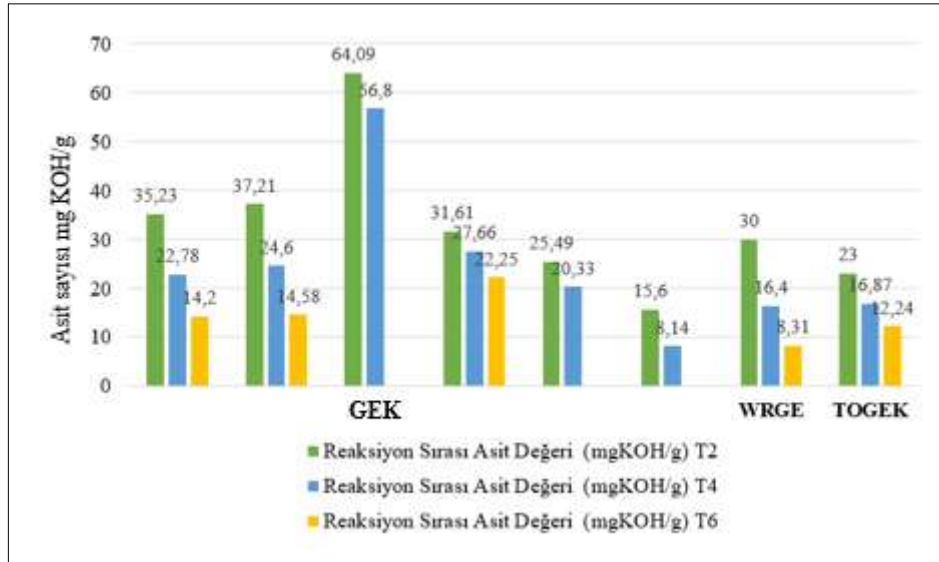
Renk analizi yapılırken gerek doğal kolofanların gerekse gliserol ve pentaeritritol ester kolofan örneklerinin, camsı yapıda ve kristal özellik göstermeleri sebebi ile ışık yansımaları malzemelerde çok olmaktadır. Renk ölçümü yapılırken bu özellik çok daha fazla gözlemlenebilmiştir. Analiz yapılırken ortamdaki ışık kaynağının açık/kapalı olmasına ve örnek üzerinde ölçüm yapılan yerin konumuna göre renk ölçümlerinde ciddi

farklılıklara sebebiyet vermektedir. Bu sebeple ölçümler malzemenin üç tarafından alınarak ortalamalar kayıt edilmiştir.

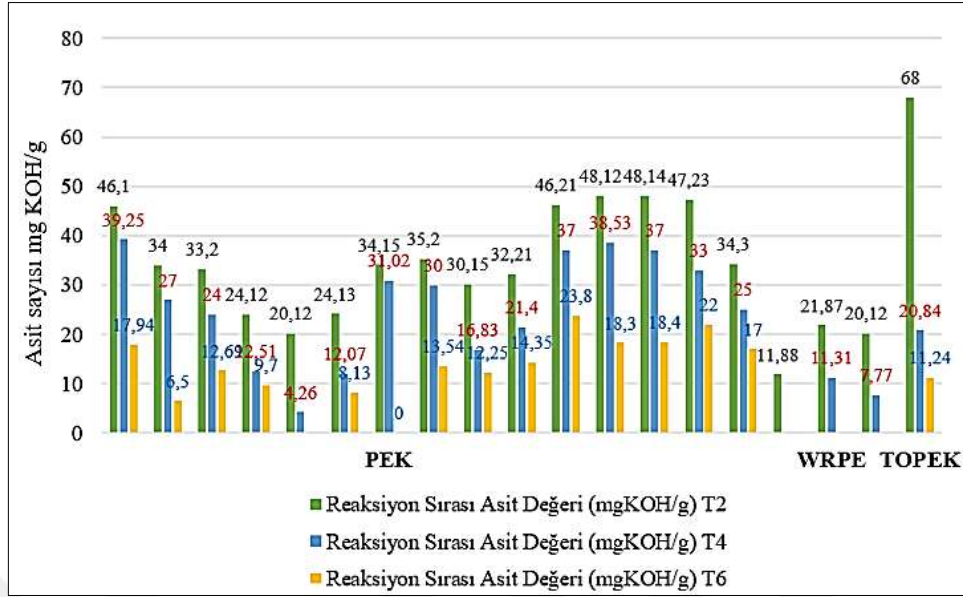
4.4.2. Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlara Uygulanan Standart Testlere Ait Bulguların İrdelenmesi

4.4.2.1. Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlarda Asit Sayısı Değerine (ASTM D 465-05) Ait Bulguların İrdelenmesi

Tez kapsamında geliştirilen gliserol ve pentaeritritol ester kolofanların ikinci, dördüncü ve altıncı saat asit değerlerini gösteren grafik Şekil 110 ve 111 'de yer almaktadır. Şekiller incelendiğinde modifiye ester kolofan üretimlerinde reaksiyon süresi arttıkça asit sayısı değerinin de doğrusal olarak azaldığı görülmektedir. Modifiye ester kolofan çalışmalarında reaksiyon ürününün rengini koyulaştırmadan ve reaksiyon süresini de kısa tutacak şekilde reaksiyon modelleri literatür desteği ile kurgulandı. Her sentez reaksiyonunda reaksiyon sırasında, reaksiyon ortamından 2.,4. ve 6. saatlerde örnekler alınarak ASTM D 465-05'e göre asit sayısı değeri (mgKOH/g) standart tayini gerçekleştirilmiştir.



Şekil 110. Gliserol ester kolofanlarda 2.,4. ve 6. saat asit değerleri (mg KOH/g)



Şekil 111. Pentaeritritol ester kolofanlarda 2.,4. ve 6. saat asit değerleri (mg KOH/g)

Gerçekleştirilen çam reçinesi gliserol ester kolofanı sentez reaksiyonlarında reaksiyon süresi ile ilişkili olarak asit sayısı (mg KOH/g) değeri optimum olan 6 numaralı reaksiyon olmuştur. İlgili reaksiyon girdileri nkolofan/n gliserol:2,54, reaksiyon girdileri: T:%1,0 ve D:%0,5 a/a olarak belirlenmiştir. Gliserol miktarı arttıkça reaksiyonun hızlandığı 2.,4. ve 6. saat standart asit sayısı tayini ile belirlenmiştir. Ayrıca poliol miktarının yanında katalizör/antioksidan türü ve miktarı da asit sayısı değerini etkileyen parametreler olarak belirlenmiştir. Nkolofan/ngliserol mol oranı aynı olan reaksiyonlarda farklı oranlarda P₁ ve T katkıları ile reaksiyon yavaş ilerlerken P₁ katkısının yerine D katkısı %0,5 a/a olarak eklendiğinde reaksiyonun 2. saatinin sonunda asit sayısının 15,60'lara kadar indiği önceki reaksiyonların iki katı kadar reaksiyonu hızlandırdığı tespit edilmiştir. Tall oil ve ekstraksiyon reçinesi kolofanlarında gerçekleştirilen gliserol ester kolofan çalışmalarında çam reçinesi kolofanlarında uygulanan optimum şartlar uygulanmıştır. WRGE için 4. saatin sonunda 16,4 mgKOH/g, TOGEK için ise 16,87 mgKOH/g olarak asit sayısı belirlenmiştir.

Wang (2007) gerçekleştirdiği çam reçinesi kolofanından gliserol ester kolofan sentez çalışmasında farklı katkıları kullanmış ve bu katkıların asit sayısı değerine (mgKOH/g) etkilerini incelemiş, KI+Antrokinon+ZnO karışımının 270 °C ve reaksiyon süresi 6-8 aralığında 6,4 mg KOH/g'a kadar asit sayısı değerinin düştüğünü raporlamıştır.

Soliman vd. (2021) maleik modifiye gliserol ester sentez reaksiyon çalışmalarını 220°C’de çinko katalizörlüğünde 5 saat sürdürmüş ve ardından 2 saat 160 °C’de maleik anhidrit ile reaksiyonu devam ettirmiş ve son ürünün asit değerini 40 mgKOH/g olarak raporlamıştır.

Zhang vd. (2017), gliserol ester sentez reaksiyonlarında gliserol miktarı arttıkça reaksiyonun hızlandığını raporlamışlardır.

Pentaeritritol ester kolofan çalışmaları irdelendiğinde gliserol ester kolofan sentez çalışmalarında da olduğu gibi poliol miktarı arttıkça reaksiyonun hızlandığı tespit edilmiştir. Reaksiyon çalışmalarında, ön çalışmalarda iyi sonuç alınan katkıları kullanılmış olup reaksiyon süresi ile ilişkili olarak asit sayısı (mg KOH/g) değeri 15,00 mg KOH/g değerinin altında olan reaksiyonlar (1, 7, 11, 12, 13, 14 ve 15. reaksiyonlar hariç) asit sayısı değeri bakımından optimum reaksiyonlar olarak belirlenmiştir. Tall oil ve ekstraksiyon reçine kolofanlarında çam reçine kolofanlarının modifiye edilme koşulları dikkate alınarak reaksiyon girdi oranları belirlenmiş ve maksimum 6 saatte WRPE’de 7,77, TOPEK’de 11,24 mgKOH/g’a kadar modifiye kolofanlarda asit değeri elde edilmiştir.

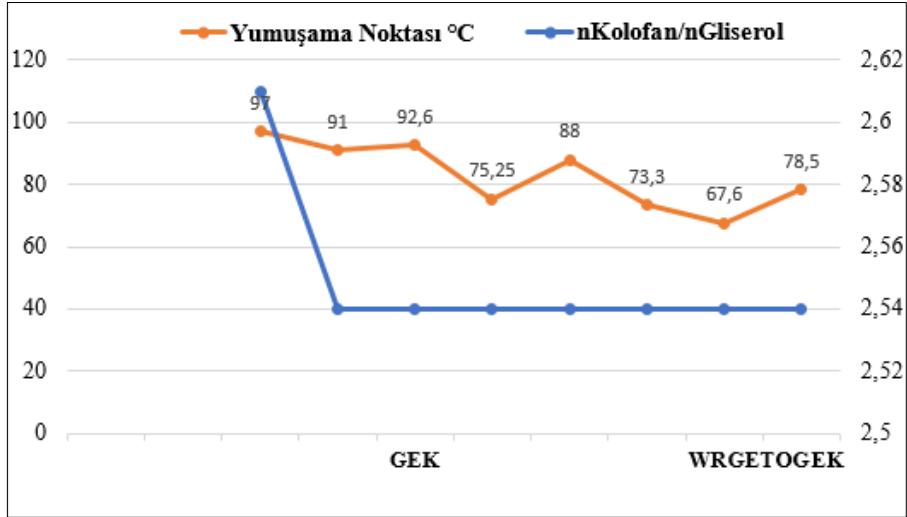
Mota vd. (2016) , çam reçinesi kolofanından pentaeritritol ester kolofan sentez çalışmalarında farklı katkıları kullanarak katkıların asit sayısı değerine etkilerini incelemişler, tez çalışmasında da kullanılan %0,15 D a/a ve %0,35 a/a T katkısı kullandıklarında inert ortamda 6 saatin sonunda 33,8 mg KOH/g olarak asit değerini raporlamışlardır.

Hardhianti vd. (2022), pentaeritritol ester kolofanların sentezi ile ilgili kinetik çalışmalar gerçekleştirmiş, reaksiyon içerisinde pentaeritritol alkol’ün mol miktarının 0,8’den 1,2 ‘ye çıkarılması ile reaksiyonun ciddi miktarda hızlandığı raporlanmıştır.

Reaksiyonlarda asit sayısı değeri kadar termoplastik yol çizgi boyası üretiminde değerlendirilecek olan modifiye kolofanlarda renk değerinin de çok önemli bir parametre olması dolayısı ile optimum reaksiyon girdi miktarlarını belirlemede son ürünlerdeki renk değerleri çok daha belirleyici olmuştur.

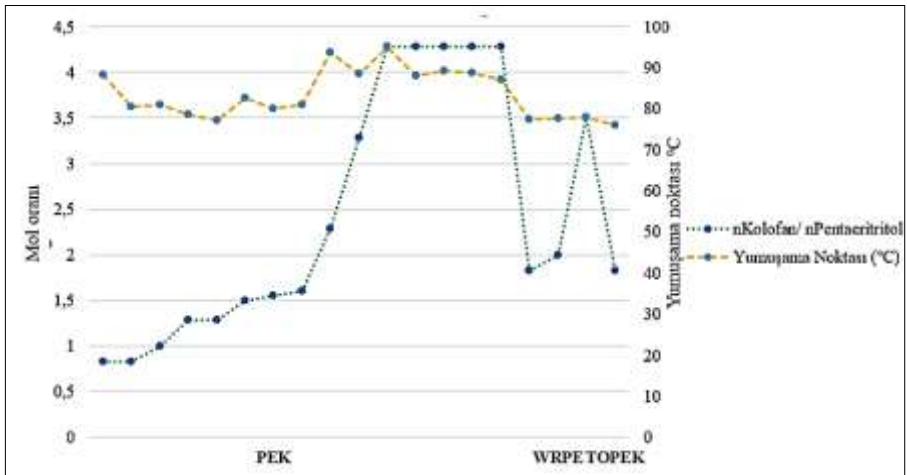
4.4.2.2. Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlarda Yumuşama Noktası Tayinine (°C) (ASTM E 28 – 99) Ait Bulguların İrdelenmesi

Gliserol ve pentaeritriyol ester kolofanlarda özellikle nkolofan/npoliol mol oranının yumuşama noktasına etkisini gösteren grafikler Şekil 112 ve 113’ de yer almaktadır.



Şekil 112. Gliserol ester kolofanlarda n kolofan/n poliol oranının yumuşama noktasına (T_s) etkisi

Şekil 112’de gliserol ester kolofan içerisinde poliol miktarı arttıkça yumuşama noktalarında azalma meydana geldiği görülmektedir. Zhang vd. (2017),çam reçinesi kolofanının gliserol esteri sentezi üzerine yaptığı çalışmada reaksiyon ortamında gliserol miktarı arttıkça reaksiyon hızının arttığı buna bağlı yumuşama noktasının da azaldığını rapor etmiştir.



Şekil 113. Pentaeritritol ester kolofanlarda n/kolofan/npoliol oranının yumuşama noktasına (T_s) etkisi

Şekil 113’de pentaeritritol ester kolofanlarda özellikle poliol miktarı arttıkça reaksiyonun hızında ciddi miktarda artış gözlemlendiği görülmektedir. Buna ek olarak

nkolofan/npentaeritritol oranı azaldıkça yani alkol oranı arttıkça son ürünün yumuşama noktasında bir miktar azalma meydana gelmiştir (Hardhianti vd., 2022). Bu azalma çok önem arz edecek şekilde gerçekleşmemektedir. Modifiye kolofan ürünlerinde yapının molekül ağırlığının artması ve malzemenin yapısının değişmesi ile yumuşama noktası (T_s), camsı geçiş noktası (T_g), asit değeri vb. birçok parametre değerinde değişimlerin gerçekleşmesi kaçınılmazdır.

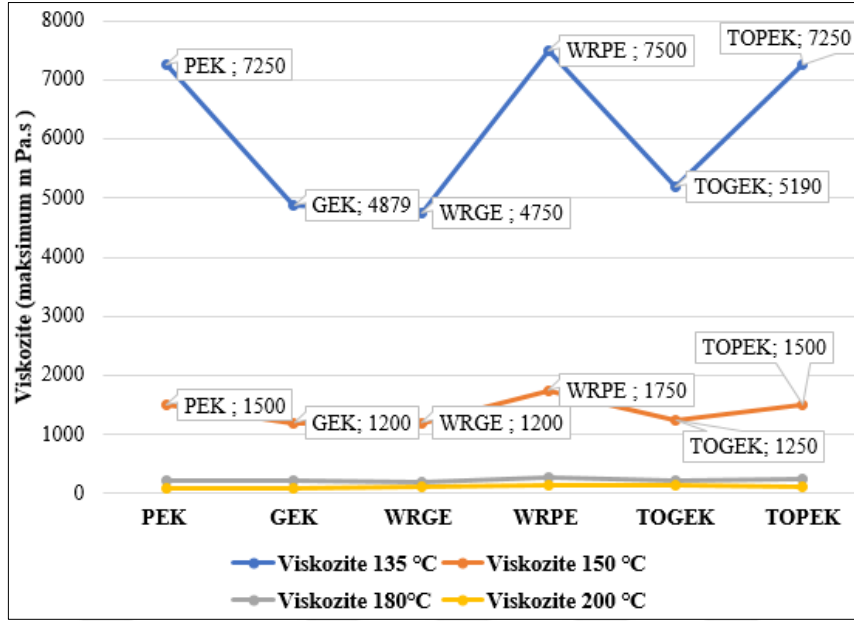
Zhou vd. (2020), pentaeritritol ester kolofan çalışmasında, poliol- kolofan kütle oranında poliol miktarı arttıkça ester reaksiyonundaki dönüşümün %56,3'den % 86,3'e kadar yükseldiğini bunun yanında poliol miktarı arttıkça son ürünün yumuşama noktasında düşüş gözlemlediklerini raporlamışlardır.

Ma vd. (2013), Tung yağı ile modifiye edilmiş olan kolofanı gliserol ile esterleşmişlerdir. Öncelikle tung yağı ile kolofanın modifikasyonunda Tung yağının artışına bağlı olarak modifiye kolofanın yumuşama noktasında düşme gözlemlendiğini raporlamışlardır.

Gliserol ve pentaeritritol ester kolofanların sentezlenmesinde alkol'ün haricinde reaksiyonu hızlandırıcı ve ürünün oksidasyonunu engelleyici katkıları da kullanılmaktadır. Dolayısı ile bu katkıların da muhtemel olarak son üründe yumuşama noktası değerine etkisi bulunmaktadır. Her iki ester kolofan ürünlerinin (gliserol ve pentaeritritol ester kolofanlar) yumuşama noktaları irdelendiğinde, başlangıç kolofan örneklerinin yumuşama noktalarından daha yüksek bir yumuşama noktası değerine erişmiş oldukları görülmektedir. Ayrıca pentaeritritol ester kolofanların ortalama yumuşama noktası değerlerinin gliserol ester kolofanların yumuşama noktalarından daha yüksek olduğu saptanmıştır.

4.4.2.3. Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlarda Viskozite Tayinine (ASTM D2196-10) Ait Bulguların İrdelenmesi

Viskozite tayini, sadece tez çalışması kapsamında termoplastik yol çizgi boyası üretiminde değerlendirilecek olan gliserol ve pentaeritritol ester kolofan örneklerinde gerçekleştirilmiştir. Gliserol ve pentaeritritol ester kolofanların dört farklı sıcaklıktaki (135°C, 150°C, 180°C ve 200°C) viskozite ölçümü değerlerini gösteren grafik Şekil 114'de yer almaktadır.



Şekil 114. Gliserol ve pentaeritritol ester kolofanlarda viskozite (mPa.s)

Termoplastik yol çizgi boyası üretiminde değerlendirilen tez çalışması kapsamında sentezlenmiş olan gliserol ve pentaeritritol ester kolofan örneklerinin viskozite değerleri incelendiğinde sıcaklık artımına bağlı olarak viskozitenin azalmış olduğu görülmektedir. 135 °C’de viskozite değeri en yüksek olan WRPE örneği olmuştur (7500 mPa.s). En düşük viskozite ise, reçinesi kolofanı gliserol esteri GEK için 4879 mPa.s, olarak raporlanmıştır. 150 °C’de sıcaklığın artışına bağlı olarak büyük oranda viskozite azalış eğilimi göstermiştir.

Bu sıcaklıkta en yüksek viskoziteyi gösteren örnek WRPE (1750 mPa.s) olmuştur. En düşük viskozite ise GEK ve WRGE’de (1200 mPa.s) gözlemlenmiştir. 180 °C’de ise sıcaklık yükselmesine bağlı olarak viskozite değerleri azalış göstermeye devam etmiştir. 180 °C’de en yüksek viskozite değeri, WRPE (270 mPa.s)’de, en düşük viskozite değeri ise WRGE (200 mPa.s)’de tespit edildi. 200 °C’de viskozite değeri en yüksek WRPE (150 mPa.s), en düşük viskozite değeri ise GEK ve PEK (100 mPa.s)’de tespit edilmiştir.

Dhanorkar vd. (2002), modifiye kolofan ürünleri sentezleyerek (gliserol ve pentaeritritol ester kolofan), bu ürünlerin krem bazı olarak kullanılabilmesi üzerine çalışmalar yapmışlardır. Çalışmada krem bazı olarak kullanılan modifiye kolofan örneklerin viskozite değerinin 5600-6400 mPa.s aralığında değiştiğini depolama koşullarında gerçekleşen sıcaklık artışına bağlı olarak viskozitenin azaldığını raporlamışlardır.

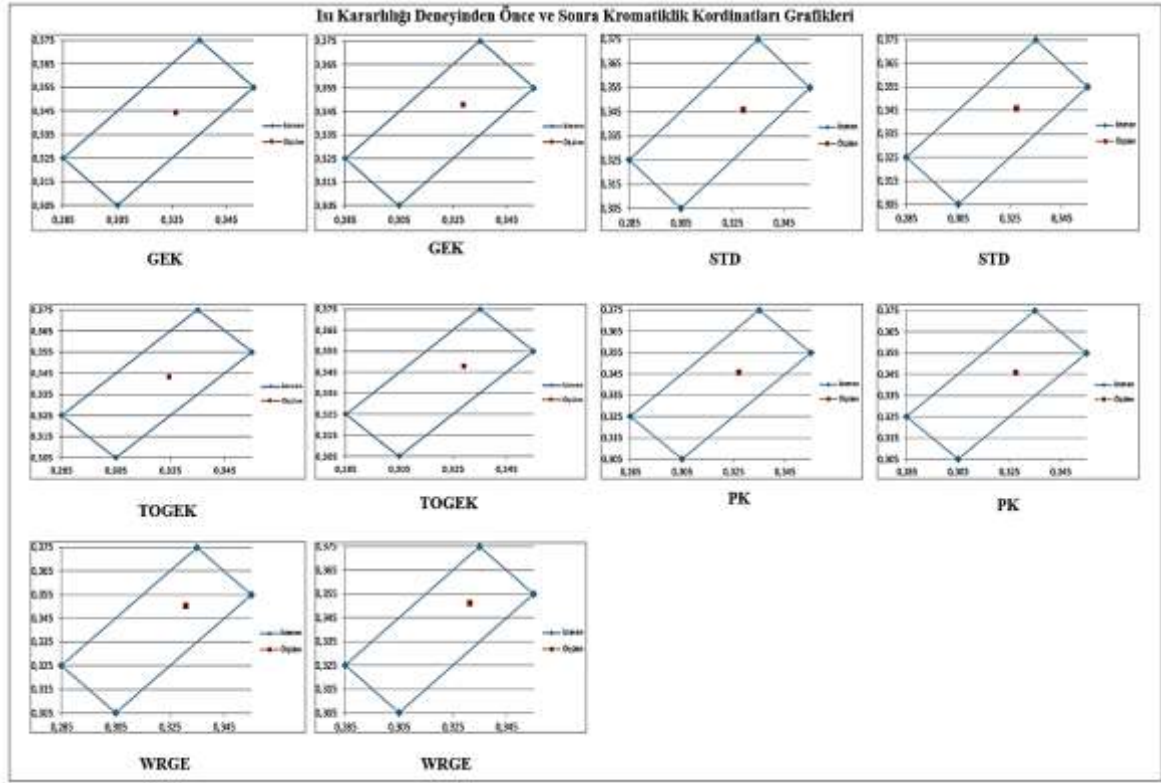
Ma vd. (2013), tung oil ile modifiye ettikleri doğal kolofanı sonrasında gliserol ile esterleştirerek esneklik özelliklerini araştırmışlardır. Araştırmada, viskozite değerlerinin kolofanın tung yağı ile modifiye edilmesi aşamasında kullanılan tung yağının miktarının artması ile düştüğünü belirtmişlerdir.

Sonuçlar irdelendiğinde viskozitenin sıcaklık ile doğrudan bağlantılı olduğu görülmektedir. Sıcaklık artışına bağlı olarak malzemeler sıvılaşma eğilimi gösterdiklerinden viskozite değerleri de düşme eğilimi göstermiştir. Pentaeritritol ester kolofanların viskozite değerleri gliserol ester kolofanlardan daha yüksek değerlerde saptanmıştır. Burada viskoziteyi etkileyen faktörler olarak esterleşme sırasında kullanılan alkol'ün türü ve miktarından da söz etmek mümkündür. Gliserol oda koşullarında sıvı halde bulunan, yüksek viskoziteye sahip bir polioldür. Pentaeritritol ise oda koşullarında toz halde bulunan bir polioldür. Gliserol ile esterleşme reaksiyonu gerçekleştirilirken reaksiyonun daha hızlı homojen hale gelerek reaksiyonun daha hızlı ilerlediği raporlanmıştır. Pentaeritritol esterlerde ise, poliol'ün katı olması öncelikle reaksiyon ortamının viskozitesini arttırmış, reaksiyon sırasında bir miktar sıcaklık artımı ile viskozitenin dengelenmesi sağlanmıştır.

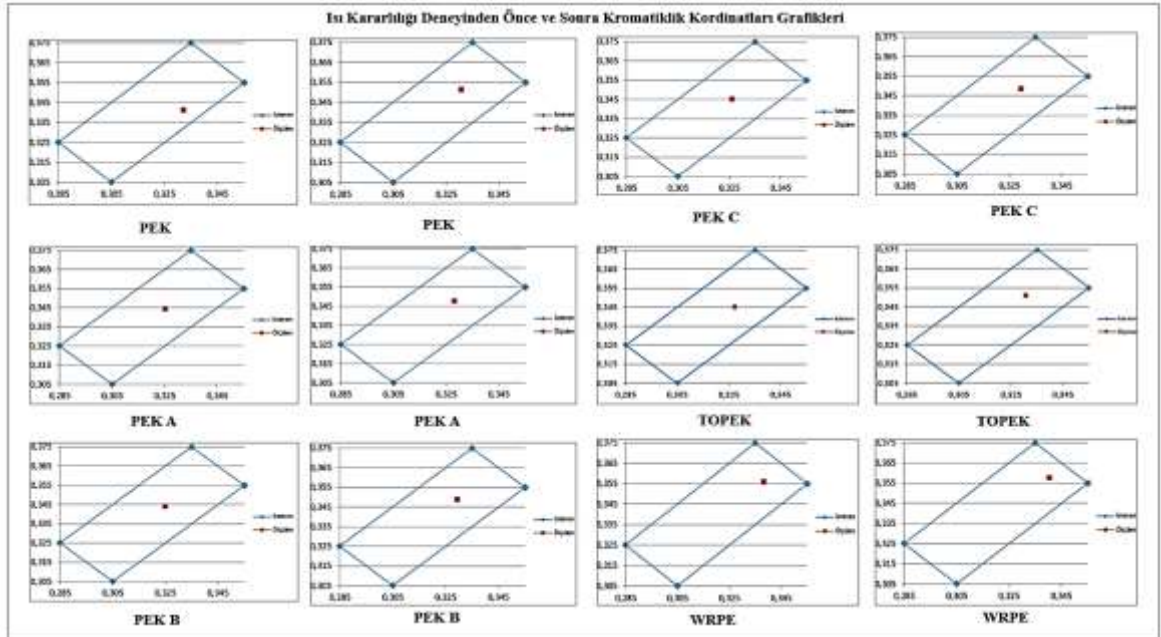
4.5. Termoplastik Yol Çizgi Boyalarına Uygulanan Testlere Ait Bulguların İrdelenmesi

4.5.1. Kromatiklik Kordinatları ve Parlaklık Faktörü'ne (TS EN 1871 EK-E) Ait Bulguların İrdelenmesi

Tez çalışması kapsamında geliştirilen modifiye kolofan ürünlerin kromatiklik koordinatları (x, y) ve parlaklık faktörü (β) değerlerine ilişkin grafikler Şekil 115 ve 116'da yer almaktadır. Tez kapsamında geliştirilen gliserol ester kolofanlardan üretilen TYÇB'lerin hepsinin kromatiklik kordinatları değerleri (x, y değerleri) TS EN 1871 EK-E'ye uygun olarak raporlanmıştır. Kromatiklik kordinatları deneyi ısı kararlılığı deneyinden önce ve sonra olmak üzere iki kez ölçümlenmiştir.



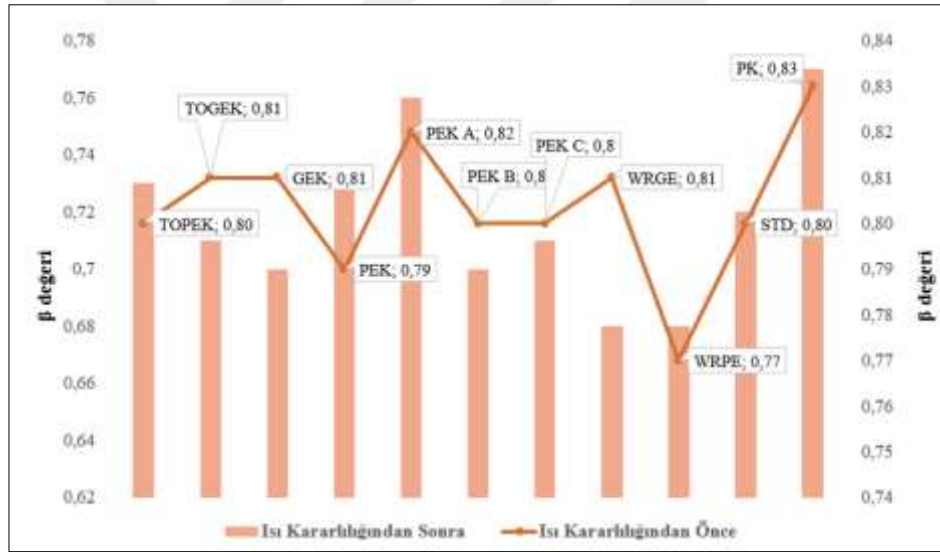
Şekil 115. Gliserol ester kolofanlar, standart ve petrokimyasal reçine ile üretilmiş TYÇB'lerin ısı kararlılığı deneyinden önce ve sonra kromatiklik kordinatları grafikleri



Şekil 116. Pentaeritritol ester kolofanlar ile üretilmiş TYÇB'lerin ısı kararlılığı deneyinden önce ve sonra kromatiklik kordinatları grafikleri

Çalışmada geliştirilen farklı tipteki gliserol ve pentaeritritol ester kolofanlardan üretilen TYÇB'lerde de TS EN 1871 EK-E' ye uygun olarak spektrofotometre ile x, y koordinat değerleri belirlenmiştir. Geliştirilen bütün modifiye kolofan ürünleri ile üretilmiş TYÇB'lerin x, y değerleri ile çizilmiş grafikler, grafik üzerinde mavi renk ile çevrelenmiş dikdörtgenin içerisinde kalması ile TS EN 1871 EK-E'ye uygun sonuç verdiği ispatlanmıştır. Bu sonuç sentezlenmiş olan modifiye ester kolofanların TYÇB üretimi için uygun olduğunu göstermektedir.

Gliserol ve pentaeritritol ester kolofanlar ile üretilmiş olan TYÇB'lerin β değerlerini gösteren grafik Şekil 117'de yer almaktadır. TS EN 1871'e göre termoplastik özellikteki yol çizgi boyalarına uygulanacak olan parlaklık faktörü değeri (β) kromatiklik koordinatları (x, y) deneyinde olduğu gibi Isı Kararlılığı Deneyinden önce ve sonra olmak üzere iki aşamalı olarak belirlenmiştir.



Şekil 117. TYÇB'lerin ısı kararlılığından önce ve ısı kararlılığından sonra β değerleri

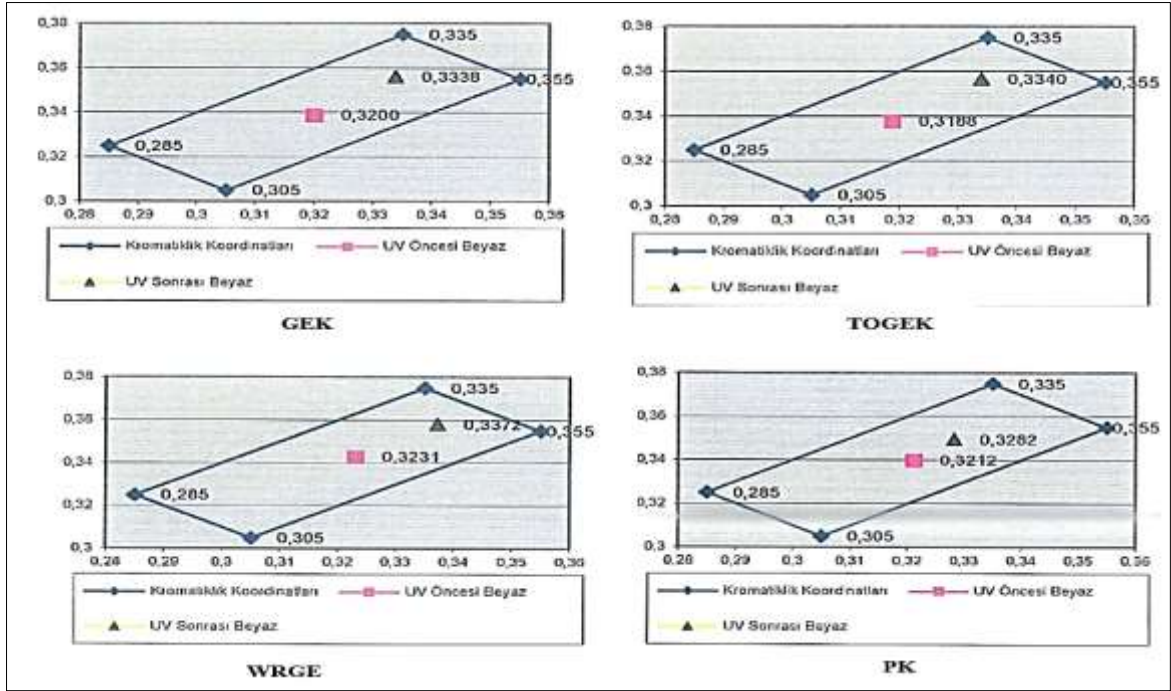
Tez çalışması kapsamında geliştirilen modifiye kolofanlardan geliştirilen TYÇB'lerin β değerleri ısı kararlılığından önce (TYÇB'ler hazırlandığı ilk an yaklaşık 200 °C'de eriyik halde iken) ve ısı kararlılığından sonra (TYÇB'ler yaklaşık 200 °C'de 6 saat boyunca homojen şekilde sürekli karıştırıldıktan sonra) β değerleri spektrofotometre ile ölçümlenmiştir. Ayrıca altı saat boyunca homojen olarak karıştırılan TYÇB'lerin her saat sonunda β değerleri ölçümlenmiştir.

TS EN 1871'e göre ısı kararlılığından önce ve ısı kararlılığından sonra β değeri farkı 0,10'u geçmemelidir. Çalışma kapsamında WRGE ve GEK ile üretilmiş TYÇB örneklerinde β faktörü farkının çok az farkla (0,3 ve 0,01) $> 0,10$ çıkması sebebi ile standart dışı kalmışlardır. TYÇBlerin standart dışında kalmış olmaları hazırlanan TYÇB'lerin test sırasında homojen bir şekilde karıştırılmamasından kaynaklandığı söylenebilir. Bu örneklerin dışında kalan örneklerde standart değerler elde edilmiştir. Standard olarak kullanılan modifiye reçineden ve petrokimyasal reçineden elde edilen β değerleri standart değerler aralığında çıkmıştır.

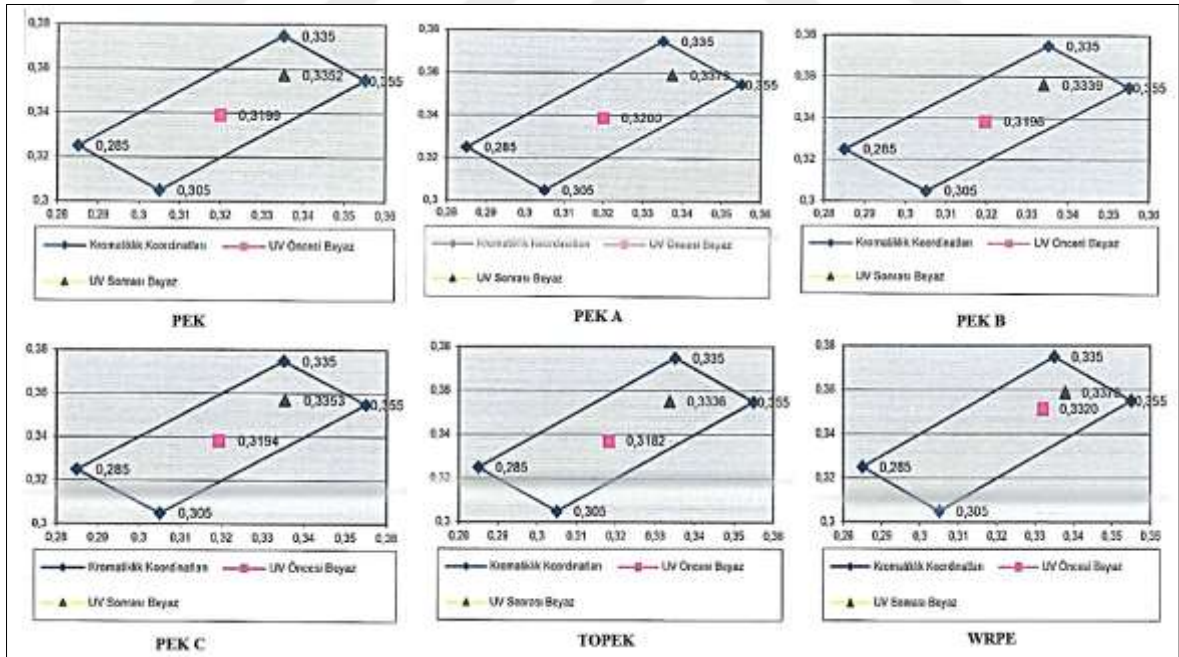
Mirabedini vd. (2020), farklı özellikte kolofan esterler sentezlemiş ve sentezledikleri modifiye ester kolofanlar ile farklı oranlarda karışımlar hazırlayarak TYÇB üretmişlerdir. Ürettikleri TYÇB'lerin β değeri standard değerleri sağlamıştır. β faktörünün genellikle kaplamadaki TiO_2 içeriğinden ve 45° 'lik açı altında düzgün yansıtma için yüzey kapasitesinden etkilendiğini raporlamıştır.

4.5.2. UVB ile Yaşlandırma Testine Ait Bulguların İrdelenmesi

Çalışma kapsamında geliştirilmiş modifiye kolofanlar ile ticari petrokimyasal reçine ile üretilmiş TYÇB'lerin UV yaşlandırma testi öncesi ve sonrası kromatiklik koordinatları (x,y) değerlerine göre çizilmiş grafikler Şekil 118 ve 119 'da yer almaktadır. Gliserol ester kolofanlardan üretilen TYÇB'lerin kromatiklik kordinatları değerleri (x,y değerleri) TS EN 1871'e göre uygun olarak raporlanmıştır. Kromatiklik kordinatları UV yaşlandırma testi öncesi ve sonrası ölçümlenmiştir.



Şekil 118. Gliserol ester kolofanlar ve petrokimyasal reçine ile üretilmiş TYÇB'lerin kromatiklik kordinat grafikleri (UVB ile yaşlandırma testi öncesi ve sonrası)

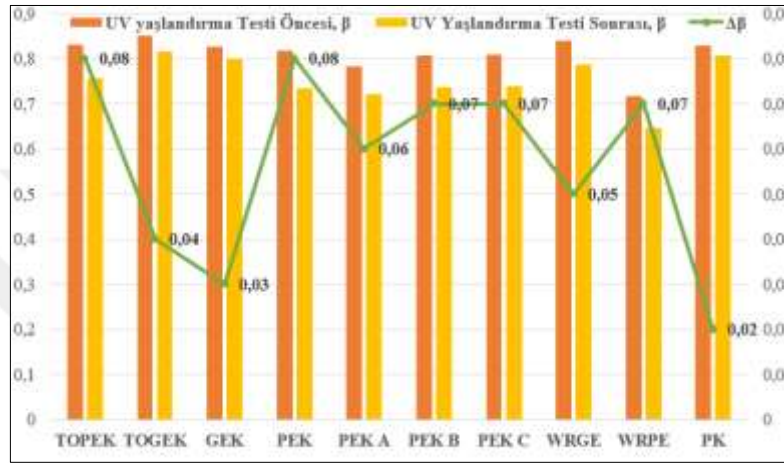


Şekil 119. Pentaeritritol ester kolofanlar ile üretilmiş TYÇB'lerin kromatiklik kordinat grafikleri (UVB ile yaşlandırma testi öncesi ve sonrası)

Çalışma kapsamında geliştirilen modifiye kolofan ürünleri ve petrokimyasal reçine ile geliştirilmiş TYÇB'lerin x,y değerleri ile çizilmiş grafikler, grafik üzerinde mavi renk

ile çevrelenmiş dikdörtgenin içerisinde kalması ile TS EN 1871 'e göre uygun sonuç verdiği ispatlanmıştır. Bu sonuç sentezlenmiş olan modifiye ester kolofanların TYÇB üretimi için uygun olduğunu göstermektedir.

Tez kapsamında geliştirilmiş modifiye kolofanlar ile ticari petrokimyasal reçine ile üretilmiş TYÇB'lerin UV yaşlandırma testi öncesi ve sonrası β değerlerini gösteren grafik Şekil 120'de yer almaktadır.



Şekil 120. TYÇB'lerin UVB ile yaşlandırma testi sonucu β değerleri

TS EN 1871'e göre UV yaşlandırma testi öncesi ve sonrası β değeri farkı 0,10'u geçmemelidir. Çalışma kapsamında geliştirilen modifiye kolofanlar ve ticari petrokimyasal reçineden üretilmiş TYÇB'lerin $\Delta\beta$ değerleri 0,10'dan küçük olarak saptanmıştır. Boyaların UV sınıfları, gliserol ile geliştirilen modifiye kolofanlardan ve petrokimyasal reçineden üretilmiş TYÇB'lerde UV1, pentaeritritol ile geliştirilmiş modifiye kolofanlardan üretilmiş TYÇB'lerde UV2 olarak standart değerlerde belirlenmiştir.

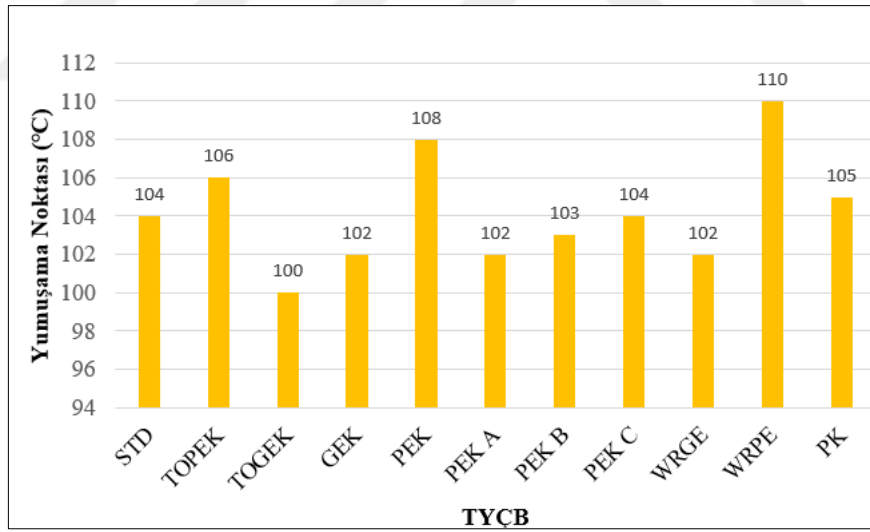
Mirabedini vd. (2012), ticari olarak satın aldıkları hidrokarbon ve ester kolofanlardan ayrı ayrı formülasyonlar geliştirerek TYÇB'nı üretmişler ve standard testlerini gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları hızlandırılmış UVB yaşlandırma testi sonucu bütün örnekleri standard aralıkta tespit edilmiştir. Çalışma sonucunda kolofan esterlerden üretilen TYÇB'lerin yüksek sıcaklığının hakim olduğu iklim koşullarına sahip bölgelerde, hidrokarbon bazlı formülasyonların ise günlük ortalama trafiğin daha yüksek olduğu yollarda kullanımının uygun olduğunu raporlamışlardır.

Mirabedini vd. (2020), ticari olarak satın aldıkları maleik modifiye gliserol ester kolofan, hidrokarbon reçine ve %10 epoksi soya yağı ile modifiye ettiği maleik modifiye

gliserol ester kolofan ile ayrı ayrı formüllerde TYÇB'ler üretmiştir. Ester kolofanların birleşiminde oksiran ve/veya hidroksil gruplarının varlığı ile epoksi soya yağının alifatik zincirlerinin metilen grupları sebebi ile foto oksidatif bozunmaya yatkınlıkları dolayısıyla; UVB sonuçlarının hidrokarbon reçinelerden üretilen TYÇB'lerde daha iyi geldiğini raporlamıştır.

4.5.3. Termoplastik Yol Çizgi Boyalarında Yumuşama Noktası Tayinine (TS EN 1871 EK-F) Ait Bulguların İrdelenmesi

Çalışmada geliştirilen ester kolofanlar ve diğer polimerler (STD ve PK) ile SİGNATEKMA AŞ.'de üretilmiş olan TYÇB'lerin yumuşama noktaları değerlerini içeren grafik Şekil 121'de yer almaktadır. Tez kapsamında geliştirilmiş modifiye kolofanlar ile üretilmiş TYÇB'lerin yumuşama noktası sınıfı SP3 ($95^{\circ}\text{C} \leq \text{SP3} \leq 110^{\circ}\text{C}$) aralığında çıkmış olup, sonuçlar standard değerler aralığındadır.



Şekil 121. TYÇB'lerin yumuşama noktası değerleri ($^{\circ}\text{C}$)

Termoplastik yol çizgi boyaları için T_{sp} değeri en önemli parametrelerdendir. Öncelikli olarak bu değer belirlenmelidir. AASHTO M 249-12 standart teste göre T_{sp} değeri $93-112^{\circ}\text{C}$ aralığında olmalıdır (Akdoğan vd., 2019).

Mirabedini vd. (2020), farklı özellikte kolofan esterler sentezlemiş ve sentezledikleri modifiye ester kolofanlar ile farklı oranlarda karışımlar hazırlayarak TYÇB üretmişlerdir. Ürettikleri TYÇB'lerin T_{sp} değerleri 92-100 °C aralığında saptamışlardır.

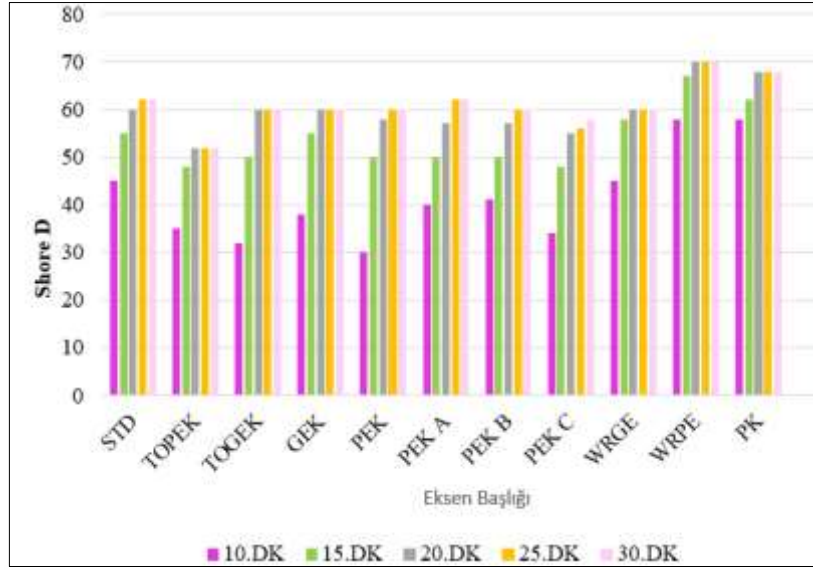
Mirabedini vd. (2012), maleik modifiye gliserol ester kolofan ve hidrokarbon reçine ile farklı formülasyonlarda TYÇB'ler üretmişlerdir. Üretmiş oldukları TYÇB'lerin T_{sp} değerlerini 92-121 °C aralığında tespit etmişlerdir. Isı kararlılığı deneyinden sonra T_{sp} değerleri 101-124,5 °C aralığında raporlamışlardır.

TYÇB'lerin T_{sp} değerlerinde kullanılan plastikleştiricinin özelliği çok önemlidir. 200 °C'de deney anında boyaların ısıtılması sırasında eğer plastikleştirici sıcaklık etkisi ile uçar ise bu durum T_{sp} değerinin artmasına sebebiyet verebilir (Mirabedini vd., 2012).

Tez çalışması kapsamında geliştirilen TYÇB'lerin genelinde T_{sp} değerinin $\geq 100^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiştir. Bu değerler TS EN 1871 EK-F için uygun değer aralığındadır ve literatür ile uyumlu sonuçlar elde edilmiştir.

4.5.4. Termoplastik Yol Çizgi Boyalarında Sertlik Değeri (Shore D) ile Toz Kuruma ve Dokunma Kuruma Sürelerine (dk.) Ait Bulguların İrdelenmesi

Termoplastik yol çizgi boyalarının Sertlik değerlerini gösteren grafik Şekil 122'de yer almaktadır. TYÇB'lerin Shore D sertlik değeri TS standartlarında uygulanan bir test değildir. Tamamen SİGNATEKMA A.Ş.'nin reçine deneme analizlerinde rutinde uyguladıkları bir testtir. Bu sebeple firmada tez kapsamında üretimi bütün TYÇB'lerin Shore D sertlik değerleri hesaplanmıştır.

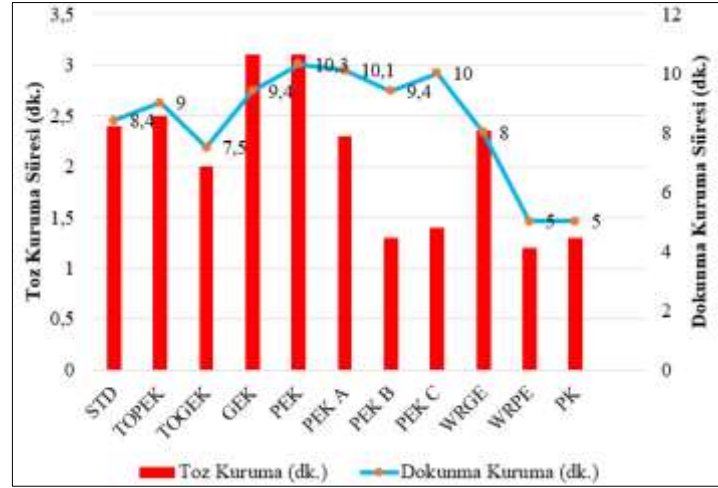


Şekil 122. TYÇB’lerin Shore D sertlik değerleri

Termoplastik yol çizgi boyalarının sertlik değerleri incelendiğinde, WRPE ve petro kimyasal kaynaklı PK reçineleri ile üretilmiş TYÇB’ler standart reçineden üretilmiş TYÇB’ye göre yüksek sertlik değeri verdiği (70 ve 68) görülmektedir. WRPE’nin yüksek viskozite değerine sahip olması sertlik değerinin yüksek olmasına sebep olduğu söylenebilmektedir. WRPE’den TYÇB hazırlandığında homojen bir karışım elde edebilmek için karıştırma işlemi sırasında diğer TYÇB’lere göre daha fazla güç sarf edilmiştir. Bu durum WRPE modifiye kolofanının viskozitesinin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

Pentaeritritol ile esterleşmiş olan kolofan örneklerinden PEK, PEK A, PEK B ve PEK C örnekleri ile üretilmiş TYÇB’ler 30 dk. sonunda belirlenen sertlik değerleri kendi aralarında ve standart reçine ile üretilmiş TYÇB’ler ile de uyumluluk göstermiştir. TOPEK örneği ile üretilmiş TYÇB’lerin sertlik değeri bir miktar standarda göre düşük çıkmış olup, oluşan bu fark önem arz etmemektedir. Gliserol ile esterleşmiş olan kolofan örnekleri GEK, TOGEK ve WRGE ile üretilmiş TYÇB’lerin sertlik değerleri hem kendi içlerinde hem de standart reçine ile üretilmiş TYÇB ‘ler ile uyumluluk göstermektedir.

Ayrıca SİGNATEKMA A.Ş.’de birinci saat sonunda kalıba dökülen TYÇB’lerin kronometre yardımı ile toz ve dokunma kuruma süreleri belirlenmiştir. Şekil 123’de TYÇB’lerin toz kuruma ve dokunma kuruma süreleri yer almaktadır. Bu deney de TS standardında bulunan bir deney değildir.



Şekil 123. TYÇB'lerin toz ve dokunma süreleri (dk.)

Çalışma kapsamında geliştirilen ester kolofanlardan üretilen TYÇB'lerin toz kuruma süreleri (dk.) standart bağlayıcı reçine ile üretilmiş TYÇB'ler ile uyumluluk göstermektedir. TOPEK (2,30 dk.), PEK A (2,10 dk.), WRGE (2,35 dk.) örnekleri ile üretilen TYÇB'ler neredeyse standart bağlayıcı reçine ile üretilen TYÇB (2,40 dk.) ile aynı dakikada toz kurumaları tamamlanmıştır.

Dokunma kuruma süresi (dk.), kalıplara dökülmüş olan boyaların kurumaları tamamlandıktan sonra parmak yardımı ile boya kalıplarının üzerine baskı uygulanması sırasında kuruma süresinin takip edilmesi ile belirlenmektedir. Üretilen TYÇB'lerin dokunma kuruma süreleri (dk.), standart reçineden üretilmiş TYÇB'ye göre daha uzun olarak tespit edilmiştir. TOPEK (9,0 dk.) ile üretilen TYÇB örneğinin dokunma kuruma süresi (dk.) standart bağlayıcı reçine ile üretilmiş TYÇB'nin dokunma kuruma süresine (8,40 dk.) en yakın değerdedir.

TOGEK (7,50 dk.), WRGE (8,0 dk.) ve WRPE (5,0 dk.) ile üretilmiş TYÇB örnekleri standart bağlayıcı reçine ile üretilmiş TYÇB'ye göre daha erken sürelerde dokunma kurumalarını tamamlamışlardır. GEK (9,40 dk.), PEK (10,30 dk.), PEK A (10,10 dk.), PEK B (9,40 dk.) ve PEK C (10,0 dk.) örnekleri ile üretilmiş TYÇB'ler standart bağlayıcı reçine ile üretilmiş TYÇB'ye göre daha geç sürelerde dokunma kurumalarını tamamlamışlardır. Petrokimyasal reçineden üretilen TYÇB ise 5,0 dk.'da dokunma kurumalarını tamamlamıştır.

Dokunma ve toz kuruma sürelerinin (dk.) belirleyen önemli parametrelerden biri sertlik değerinde de olduğu gibi viskozitedir. Dokunma ve toz kuruma sürelerinin fazla

olması, firmanın TYÇB üretiminde kullandığı reçineden viskozitesinin düşük olmasından kaynaklanabilmektedir. Firma standart olarak kullandığı ester kolofanın türü ile ilgili hiçbir bilgi paylaşmamıştır. O sebeple reçinelerin standart dışı testlerden almış olduğu sonuçlar görecelidir. Ayrıca modifiye kolofanların depolama koşulları da dokunma ve toz kuruma sürelerini etkileyebilmektedir. Modifiye kolofanların hangi koşullarda depolandığı, depolanması sırasında ısı, ışık vs. maruz kalıp kalmama durumları malzemenin özelliklerini etkileyen parametreler olarak sıralanabilmektedir.

4.5.5. Termoplastik Yol Çizgi Boyası Üretiminde Bağlayıcı Olarak Kullanılan Polimerlerin Sıcaklığa Karşı Dayanımlarına Ait Bulguların İrdelenmesi

Bağlayıcı polimerler iki saat 200 °C’lik etüvde bekletilmelerinden sonraki renkleri göz ile kontrol edilerek değerlendirilmiştir. 2 saat sonrasında alınan görüntüde çalışma kapsamında geliştirilmiş GEK, PEK, PEK A, PEK B, PEK C, TOGEK ve TOPEK polimerlerinin standart bağlayıcı reçineden daha açık renkli olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç, çalışma kapsamında sentezlenmiş bağlayıcı reçinelerin oksidasyon direncinin yüksek olduğunu göstermektedir. WRGE, standart bağlayıcı ile aynı görünümündedir. Çalışma kapsamında geliştirilmiş WRPE renk olarak en koyu rengi veren ester kolofan olmuştur. Diğer analizlerde iyi sonuç elde edilmesine rağmen petrokimyasal reçinenin sıcaklık etkisi ile 200 °C’de 2 saat bekletilmesinin ardından renginde koyulaşma meydana gelmiştir.

Hidrokarbon reçinelerin mekanik özelliklerinin iyi olması sebebi ile birçok ester kolofana göre aşınma dirençleri iyidir. Fakat buna karşılık, ısı kararlılığından sonra yapılan ölçümler sonucunda ΔE sonuçları değerlendirildiğinde ester kolofanların sıcaklığa karşı stabilitesinin hidrokarbon reçinelere göre daha yüksek olduğu saptanmıştır. Ester kolofanlar daha çok yüksek sıcaklık koşullarının hâkim olduğu yerlerde kullanıma uygundur. Hidrokarbon reçineler ise günlük trafikte kullanılan caddelerde kullanıma uygundur (Mirabedini vd., 2012).

5. SONUÇLAR

“Doğal Kolofan ve Petrokimyasal Reçineden Termoplastik Yol Çizgi Boyası Üretimi” adlı bu tez çalışmasında üç farklı doğal reçine kaynağından (çam reçinesi, ekstraksiyon reçinesi ve tall oil) elde edilen doğal kolofanların polioller (gliserol ve pentaeritritol) ile esterleştirilmesinin ardından modifiye ester kolofanlar Termoplastik Yol Çizgi Boyası üretiminde kullanılmış ve TYÇB’lerin gerekli standart test ve analizleri gerçekleştirilmiştir. Doğal reçinelerden TYÇB üretimine giden bu yolda yapılmış olan test ve analizlerden elde edilen önemli sonuçlar aşağıda maddeler halinde yer almaktadır.

5.1. Reçine Kaynaklarından Kolofan Üretiminde Optimizasyon Çalışmalarına Ait Sonuçlar

- Reçine Destilasyonu Optimizasyonuna Ait Sonuçlar
 - Reçine destilasyonu optimizasyonunda ekstraksiyon reçinesi ve çam reçinesine vakum destilasyonu ile hidrodestilasyon yöntemleri uygulanmıştır. Destilasyon verimleri reçine türüne ve yöntemine göre değişmekle birlikte, vakum destilasyonu ile yapılan destilasyon çalışmalarında örnek türleri bazında ortalama olarak en yüksek verim elde edilmiştir. 2019 yılında üretimi yapılmış olan ekstraksiyon reçinesi’nden ($83,91 \pm 0,87$) vakum destilasyonu metodu ile yapılan destilasyon çalışmasında ortalama en yüksek verim elde edilmiştir. En düşük ortalama verim ise Kızılçam’dan oyma delik yöntemi ile üretilmiş reçineden Hidrodestilasyon metodu ile yapılan destilasyon çalışmasında elde edilmiştir ($79,74 \pm 0,83$).
 - 2015 yılında üretimi olan çam reçinelerinden basit destilasyon yöntemi ile kolofan elde edilmiştir. En yüksek verimin, Silifke bölgesinde oyma delik yöntemi ile üretilmiş kızılçam reçinelerinin basit destilasyon yöntemi ile destilasyonunda ($88,04$) tespit edildi. En düşük verim ise, Kefken bölgesinde oyma delik yöntemi ile üretilmiş sahil çamı reçinelerinin basit destilasyon yöntemi ile destilasyonunda ($68,00$) elde edildi.

5.2. Kolofanlara Uygulanan Analizler ve Standart Testlere Ait Sonuçlar

5.2.1. Kolofanlara Uygulanan Analizlere Ait Sonuçlar

- Doğal Reçinelerin ve Doğal Reçinelerden Elde Edilen Kolofanların Reçine Asitleri İçeriklerinin GC-FID/MS ile Analizine Ait Sonuçlar
- Doğal Reçinelerin Başlangıçta İçerdiği Reçine Asitleri Analiz Sonucu
 - En yüksek reçine asitleri miktarı 942,78 µg/mg ile 2019 yılında asit pasta yöntemi ile üretilmiş sahil çamı reçinelerinden elde edilmiştir. En düşük reçine asit miktarı ise, 366,96 µg/mg ile Tall oil'den elde edilmiştir.
 - Abietik asit, reçine asitleri içerisinde en yüksek miktarda bulunan reçine asidi olarak belirlenmiştir (209,99-337,27 µg/mg). Abietik asidin en yüksek olduğu reçine türü asit pasta yöntemi ile üretilmiş sahil çamı reçinesidir (337,27 µg/mg). Abietik asidin en az miktarda bulunduğu reçine ekstraksiyon reçinesi olarak tespit edilmiştir (209,99 µg/mg). En düşük oranda bulunan reçine asidi ise abietatraenoik asit olarak tespit edilmiştir (2,00-4,74 µg/mg).
- Hidrodestilasyon Sonrası Doğal Kolofanların Reçine Asitleri Analiz Sonucu
 - Toplam reçine asitleri miktarı en yüksek olan 1009,75 µg/mg ile sahil çamından asit pasta yöntemi ile üretilmiş reçinelerin kolofan içeriğinde saptanmıştır. Reçine asit miktarı en düşük olan 735,09 µg/mg ile ekstraksiyon reçinesinin kolofan içeriğinde saptanmıştır.
 - Abietik asit miktarının reçine asitleri içerisinde en yüksek miktarda bulunan reçine asidi olarak belirlenmiştir (267,28-305,66 µg/mg). En düşük oranda bulunan reçine asidi ise abietatraenoik asit olarak tespit edilmiştir (2,10-4,98 µg/mg).
- Vakum Destilasyonu Sonrası Doğal Kolofanların Reçine Asitlerinin Analiz Sonucu
 - Toplam reçine asitleri miktarı en yüksek olan 835,45 µg/mg ile sahil çamından asit pasta yöntemi ile üretilmiş reçinelerin kolofan içeriğinde saptanmıştır. Reçine asit miktarı en düşük olan 530,98 µg/mg ile ekstraksiyon reçinesinin vakum destilasyonu ile elde edilmiş kolofan içeriğinde saptanmıştır.

- Abietik asit miktarının reçine asitleri içerisinde en yüksek miktarda bulunan reçine asidi olarak saptanmıştır (211,47-335,39 $\mu\text{g}/\text{mg}$). En düşük oranda bulunan reçine asidi ise abietatraenoik asit olarak tespit edilmiştir (1,69-4,16 $\mu\text{g}/\text{mg}$).
- Doğal Reçinelerin ve Doğal Reçinelerden Elde Edilen Kolofanların Yağ Asitleri İçeriklerinin GC-FID/MS ile Analizine Ait Sonuçlar
- Doğal Reçinelerin Başlangıçta İçerdiği Yağ Asitlerinin Analiz Sonucu
 - En yüksek yağ asitleri miktarı 218,09 $\mu\text{g}/\text{mg}$ ile Tall oil'den elde edilmiştir. En düşük yağ asitleri miktarı ise, 9,89 $\mu\text{g}/\text{mg}$ ile kızılçam reçineleri içinde oyma delik yöntemi ile üretilen reçinelerde tespit edilmiştir.
 - Lineloik asit miktarının yağ asitleri içerisinde en yüksek miktarda bulunan yağ asidi olduğu saptanmıştır (2,53-161,06 $\mu\text{g}/\text{mg}$). Lineloik asit en yüksek miktarda tall oil reçinesinde saptanmıştır (161,06 $\mu\text{g}/\text{mg}$).
- Hidrodestilasyon Sonrası Doğal Kolofanların Yağ Asitlerinin Analiz Sonucu
 - Toplam yağ asitleri miktarı en yüksek olan 28,44 $\mu\text{g}/\text{mg}$ ile ekstraksiyon reçinesinden elde edilmiş kolofan içeriğinde saptanmıştır. Yağ asit miktarı en düşük olan 21,28 $\mu\text{g}/\text{mg}$ ile asit pasta yöntemi ile üretilmiş kızılçam reçinesinin elde edilmiş kolofan içeriğinde saptanmıştır.
 - Linoleik asit yağ asitleri içerisinde en yüksek miktarda bulunan yağ asidi olarak tespit edilmiştir (8,47-13,62 $\mu\text{g}/\text{mg}$). En düşük oranda bulunan yağ asidinin eikosenoik asit olduğu tespit edilmiştir (0,00-1,00 $\mu\text{g}/\text{mg}$).
- Vakum Destilasyonu Sonrası Doğal Kolofanların Yağ Asitlerinin Analiz Sonucu
 - Toplam yağ asitleri miktarı en yüksek olan 26,24 $\mu\text{g}/\text{mg}$ ile asit pasta yöntemi ile üretilmiş kızılçam reçinesinin kolofan içeriğinde saptanmıştır. Yağ asit miktarı en düşük olan 18,41 $\mu\text{g}/\text{mg}$ ile oyma delik pasta yöntemi ile üretilmiş kızılçam kolofan içeriğinde saptanmıştır.
 - Lignoserik asidin yağ asitleri içerisinde en yüksek miktarda olan yağ asidi olduğu saptanmıştır (7,25-11,53 $\mu\text{g}/\text{mg}$). En düşük oranda bulunan yağ asidi ise eikosenoik asit olarak tespit edildi (0,00-0,83 $\mu\text{g}/\text{mg}$).
- Doğal Kolofanların FTIR Analizine Ait Sonuçlar
 - 2916.77 cm^{-1} aralığında alifatik C-H bağları tespit edildi.
 - 1686.25 cm^{-1} 'de pik C=O gerilmesi tespit edildi.
 - 1272.70 cm^{-1} 'de, -COOH grup içerisindeki C-O-C gerilmeleri tespit edildi.

- Doğal Kolofanların Termal Kütle Analizine (TGA) Ait Sonuçlar
 - Bozunma sıcaklığı en yüksek 335,95 °C ile GR' de, en düşük 317,35 °C ile TOR'da tespit edildi.
 - Ağırlık kaybı (%10) ilk olarak WR'de 238,17 °C ile başlamış olup ağırlık kaybı en geç TOR' da (270,14°C) başlamıştır.
 - GR, bozunma sıcaklığında, ağırlığının yaklaşık %55'ini kaybetmiştir. WR ise bozunma sıcaklığında ağırlığının yaklaşık %62 sini, TOR ise ağırlığının yaklaşık %61,5'unu kaybetmiş olduğu saptanmıştır.
 - Doğal kolofanların ağırlıklarını tamamen kaybettikleri sıcaklık değerleri, GR için, 540 °C, WR için 538,41 °C ve TOR için 633,72 °C olarak saptanmıştır.
- Doğal Kolofanların Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizine (DSC) Sonuçlar
 - Çam reçinesi kolofanı (GR), 40,00 °C'de camsı geçiş sıcaklığı vermiştir. Tall oil kolofanı (TOR) ve ekstraksiyon reçinesi kolofanı (WR), camsı geçiş sıcaklığı vermemiştir (T_g).
- Çam Reçinesi Kolofanının SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizine Ait Sonuçlar
 - Kolofan örneklerinden sadece çam reçinesi kolofanının SEM görüntüsü alınmıştır. Doğal kolofanın SEM görüntüsünde, nispeten kırılğan olmayan düz bir yüzey tespit edilmiş ve bu düz yüzey üzerinde granül halde parçalar görülmüştür. Granül halde görülen bu parçalar yapının kırılğan özellikte olduğunu göstermektedir.
- Çam Reçinesi Kolofanının XRD (X-Işını Difraktometresi) Analizine Ait Sonuçlar
 - Doğal kolofanlardan sadece çam reçinesi kolofanının XRD analizi yapılmıştır. XRD sonucunda kırınım desenine göre tepe noktası 15.36°'da yaygın bir pik tespit edilmiştir. Bu da kolofan asitleri (reçine asitleri)'nin amorf karakterde olduğunu açıklamakta ve sonuç literatürle uyumluluk göstermektedir. Böylece, doğal kolofanların amorf yapıda oldukları, kristal yapı göstermediklerini ispatlanmıştır.
- Çam Reçinesi Kolofanının LC-MS/MS (Sıvı Kromatografi-Kütle Spektrometresi) ile Kütle Analizine Ait Sonuçlar

- LC-MS/MS sonucuna göre, doğal çam reçine kolofanının içerisinde 302,52 g/mol molekül ağırlığı ile kolofan içerisinde en yüksek oranda abietik asit varlığı tespit edilmiştir.
- Çam Reçinesi Kolofanının Partikül Boyut Analizine (Mastersizer) Ait Sonuçlar
 - Doğal çam reçine kolofanının partikül boyut analizi 6 tekrarlı yapılmıştır. Parçacık boyutları sırasıyla 236,189,164,206,175,172 μm olarak hesaplanmış olup, ortalama parçacık boyutu 188 μm olarak belirlenmiştir.
- Doğal Kolofanların MALDI-TOF -MS ile (Matriks ile Desteklenmiş Lazer Desorpsiyon/İyonizasyon Uçuş Zamanı Kütle Spektrometresi) Kütle Analizine Ait Sonuçlar
 - Çalışma kapsamında doğal kolofan örneklerinin her birine MALDI-TOF-MS analizi yapılmıştır. MALDI-TOF-MS sonuçları GR için 302,342 g/mol, TOR için 302,153 g/mol ve WR için 302,310 g/mol olarak tespit edilmiştir. Kolofan içerisinde en yüksek oranda bulunan abietadien reçine asitlerinden abietik asit (302,45 g/mol) varlığı çalışma ile ispatlanmıştır.
- Doğal Kolofanların GPC-HPLC ile (Büyükölçek Ayrırma Kromatografisi-Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi) Karakterizasyonuna Ait Sonuçlar
 - GPC-HPLC sonuçlarında doğal kolofan içeriğinde en yüksek oranda, reçine asitlerinden, abietik asit, pimarik tip reçine asitleri ve bunların izomerleri tespit edilmiştir. Kolofan türüne göre değişmek ile birlikte % konsantrasyon olarak %92, 325 (TOR) ile %96,472 (GR) aralığında bu oran değişmektedir.
- Doğal Kolofanlarda Islanabilirlik-Temas Açısı Analizine (Wettability) Ait Sonuçlar
 - Doğal kolofan türlerinden ekstraksiyon reçinesi çam reçinesi kolofanının temas açıları ölçümlenmiş, Tall oil kolofanının granül halde olması sebebi ile temas açısı değeri ölçümlenememiştir. Başlangıç kolofan ürünlerinin ortalama $\text{WCA} > 65^\circ$ olması ile, hidrofobik karakterde oldukları saptanmıştır. Tez çalışmasında ekstraksiyon reçinesi kolofanının çam reçinesi kolofanına göre daha hidrofobik (84,83 > 76,23) karakterde olduğu tespit edilmiştir.
- Doğal Kolofanlarda Renk Analizine Ait Sonuçlar
 - Renk ölçümleri, L_{ort} değerine göre, 13 numaralı çam reçinesi kolofan (L_{ort} :36,58) örneğinin en açık renkli kolofan olarak saptanmıştır. Bununla birlikte L_{ort} değerinin ≥ 30 olan kolofan örnekleri; 10 numaralı (L_{ort} :31,82), 3

numaralı (L_{ort} :31,86), 4 numaralı (L_{ort} :32,22), 6 numaralı (L_{ort} :32,25), 16 numaralı (L_{ort} :32,45), 2 numaralı (L_{ort} :32,78), 8 numaralı (L_{ort} :33,17), 14 numaralı (L_{ort} :35,84) ve 7 numaralı (L_{ort} :35,87) örnekler açık renkli olarak saptanmıştır.

- Açık renkli elde edilen kolofanlarda a_{ort} ve b_{ort} değerleri, 13 numaralı (a_{ort} :5,08, b_{ort} :15,4), 6 numaralı (a_{ort} :5,08 ve b_{ort} :11,74), 16 numaralı (a_{ort} :3,84 ve b_{ort} :11,23), 8 numaralı (a_{ort} :8,24 ve b_{ort} :13,34), 14 numaralı (a_{ort} :8,05 ve b_{ort} :15,84), 7 numaralı (a_{ort} :8,05 ve b_{ort} :15,84), 2 numaralı (a_{ort} :6,27 ve b_{ort} :9,70) ve 4 numaralı (a_{ort} :4,14 ve b_{ort} :7,41) kolofanların renkleri sarıya yakın turuncu renk olarak tespit edilmiştir.
- Buna karşılık, L_{ort} değerine göre, 9 numaralı çam reçinesi kolofan (L_{ort} :27,97) örneğinin en koyu renkli kolofan örneğidir. L_{ort} değerinin ≤ 30 olduğu kolofan örneklerinden 1 numaralı (L_{ort} :28,31), 18 numaralı (L_{ort} :28,94), 11 numaralı (L_{ort} :29,41), 17 numaralı (L_{ort} :29,54), 5 numaralı (L_{ort} :30,07) ve 12 numaralı (L_{ort} :30,65), örnekler koyu renkli çam reçinesi kolofanı örnekleri olarak tespit edilmişlerdir.
- Bu örneklerin a_{ort} ve b_{ort} değerleri, 9 numaralı (a_{ort} :3,06 ve b_{ort} : 3,12), 1 numaralı (a_{ort} :2,85 ve b_{ort} :2,58) , 18 numaralı (a_{ort} :6,07 ve b_{ort} :4,43), 11 numaralı (a_{ort} :3,58 ve b_{ort} :2,45), 17 numaralı (a_{ort} :7,79 ve b_{ort} :6,93) ve 5 numaralı (a_{ort} :5,05ve b_{ort} : 5,57), 12 numaralı (a_{ort} :3,86 ve b_{ort} :8,67) kolofanların renkleri turuncuya yakın olarak tespit edilmiştir. Ekstraksiyon reçinesi kolofanın L_{ort} , a_{ort} ve b_{ort} değeri, L_{ort} :32,11, a_{ort} :1,01 b_{ort} :0,25, Tall oil kolofanının ise, L_{ort} :72,23, a_{ort} :1,50 ve b_{ort} :12,18 olarak belirlenmiştir.

5.2.2. Doğal Kolofanlara Uygulanan Standart Testlere Ait Sonuçlar

- Doğal Kolofanlarda Asit Sayısı Değerine (ASTM D 465-05) Ait Sonuçlar
 - Tez çalışmasında çalışılan kolofanların asit değerleri 145,77-176,00 mg KOH/gr aralığında tespit edilmiştir. Kolofanların içeriğinde bulunan reçine asitlerinin yapılarında serbest -COOH grubu içermeleri kolofanların asit değerinin yüksek seviyelerde olmasına sebebiyet vermektedir.
 - Asit değeri en yüksek olan kolofan türü Tall oil kolofanı olarak tespit edilmiştir. Asit değeri en yüksek olan çam reçinesi kolofanı 174,65 mg

KOH/g ile Silifke yöresinde üretilen Kızılçam (oyma delik) reçinesinde tespit edilmiştir. En düşük asit değeri, 145,77 mg KOH/g ile Silifke yöresinde üretilen Kızılçam (oyma delik) reçinelerinde saptanmıştır.

- Doğal Kolofanlarda Yumuşama Noktası Tayinine (°C) (ASTM E 28 – 99) Ait Sonuçlar
 - Yumuşama noktası en yüksek olan doğal kolofan türü ekstraksiyon reçinesi kolofanı (78,80 °C) olmuştur. En düşük yumuşama noktası değeri ise 75,45 °C ile Tall oil kolofanı olarak tespit edilmiştir.
 - Çam reçine kolofanlarında ortalama yumuşama noktası (°C), sahil çamı reçinelerinden (oyma delik) elde edilen kolofanlarda, kızılçam reçine (oyma delik) kolofanlarından daha düşük olarak tespit edilmiştir.

5.3. Doğal Kolofanların Esterleştirilme (Modifikasyon) Çalışmalarına Ait Sonuçlar

- Doğal Kolofanlarda Esterleşme Reaksiyonu Ön Çalışmalarına Ait Sonuçlar
 - Ön deneme çalışmalarında sekiz adet farklı özellikte antioksidan ve/veya katalizör, kimyasal katkı maddesi ve çam reçinesi kolofanı kullanılmıştır.
 - Ön çalışmalarda, H_2SO_4 (H), kullanımında reaksiyonun hızlanması için sıcaklık değerleri 270-290 °C aralığına yükseltilmiş, bu durum son ürün renginin koyu olmasına sebep olduğu tespit edilmiştir. Reaksiyonun hızında olumlu yönde katkı yapmadığı, reaksiyonun nispeten yavaş ilerlediği tespit edilmiştir.
 - Antrokinon (AQ) ve Sülfür (S) reaksiyon içerisine antioksidan etki yapması açısından eklenmiştir. Fakat reçine asitlerinin oksidasyonuna karşı herhangi bir olumlu etkisi görülmemiştir. Bu durum ön çalışmalarda reaksiyonların N_2 (inert) ortamda gerçekleşmemiş olmasından kaynaklanmış olduğu söylenebilmektedir.
 - P_2 (Pentaeritritol tetrakis[3-[3,5-di-tert-butyl-4-hidroksifenil] propionat) katkısı reaksiyonu hem hızlandırma hem de oksidasyonu engellemek adına reaksiyonda kullanılmış, reaksiyon hızında olumlu etki göstermesine rağmen oksidasyona karşı olumlu etki göstermemiştir.

- Reaksiyonlarda kullanılan antioksidan ve/veya katalizör özellikteki katkılardan yapılan ön çalışma sonuçlarına göre, P₁, T, D ve B (P-TSA, 4,4'-Tiobis (2-t-butil-5-metilfenol), (1,1-Di-tert. -butil)-4 hidroksifenil)metil) etilfosfonat ve 2,4-Bis(dodesiltiyometil)-6-metilfenol) katkılarının reaksiyon süresi ve son ürün renginde diğer katkılara göre daha iyi sonuç alınmış olması sebebi ile ileri analizlerde bu katkılar üzerinden geliştirme çalışmalar yapılmıştır.
- Ön çalışmalarda inert ortam kullanılmamış olup reaksiyon süreleri 8 ila 10 saat aralığında değişmiştir.
- Doğal Kolofanların Gliserol ile Esterifikasyonuna Ait Sonuçlar
 - Nkolofan/ngliserol oranı 2,54 optimum oran olarak belirlenmiştir. Bu oran bir miktar aşıldığında son üründe renk koyulukları, malzeme yüzeyinde yağmsı bir yapı olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun kolofan içeriğinde yüksek oranda bulunan abietik asidin -COOH gruplarının gliserol ile doymuş olması ve ortamda reaksiyona girmemiş gliserol bulunmasından kaynaklanmış olabileceği söylenebilmektedir.
 - Hem reaksiyon verimi hem de son ürün renginde yapmış olduğu olumlu katkılar sebebi ile T katkısı %1,0 a/a ve D katkısı %0,5 a/a eklenmiş olan reaksiyon modeli ile optimum sonuç elde edilmiştir. Reaksiyonlar yaklaşık 6 saat sürmüş olup, N₂ ortamında gerçekleşmiştir.
 - Gliserol ester kolofan verimi en yüksek, T (%1,00) a/a ve D (%0,50) a/a olan çam reçine kolofanının modifikasyonu sonucu elde edilmiştir (%81,25). En düşük verim (%66,50) ile, P₁ (%0,15) ve T (%0,50) olan reaksiyonda tespit edilmiştir.
 - Tall oil ve ekstraksiyon reçinesi kolofanlarının gliserol ile esterleştirilmesinde en yüksek reaksiyon verimi %75,30 ile ekstraksiyon reçinesi kolofanının gliserol ile esterleştirilmesinde tespit edilmiştir. Tall oil kolofanının gliserol ile esterleştirilmesi sonrasında reaksiyon verimi % 74,60 olarak belirlenmiştir.
- Doğal Kolofanların Pentaeritritol ile Esterifikasyonuna Ait Sonuçlar
 - Kolofan esterleşmesi sırasında ilk iki saat sonunda uygun reaksiyon girdileri eklendiği taktirde başlangıç asit değerinin yüzde 20'sine kadar asit değerinin inilmesi sağlanmıştır.

- Reaksiyonda kullanılan poliol mol oranının azalması, ortamda daha az alkol var olduğu için reaksiyon hızlarının ağır seyretmesine sebebiyet vermiştir. Pentaeritritol ester kolofan üretiminde nkolofan/npentaeritritol oranı optimum n/n 1,0 olarak saptanmıştır. D katkısı a/a oranı %0,50 ve T katkısının a/a oranı %1,0 olan grup en optimum sonucu vermiştir.
- En yüksek verim, %83,12 ile katkı oranları, T (%1,00) ve D (%0,80) olan çam reçine kolofanının modifikasyonu sonucu elde edilmiştir. En düşük verim (%70,24) ile katkı oranları, D (%0,25) ve T (%0,50) olan çam reçine kolofanının modifikasyonu sonucu elde edilmiştir.
- Tall oil ve ekstraksiyon reçinesi kolofanlarının pentaeritritol ile esterleştirilmesinde en yüksek reaksiyon verimi %80,25 ile tall oil kolofanının pentaeritritol ile esterleştirilmesinde tespit edilmiştir. Ekstraksiyon reçinesi kolofanının pentaeritritol ile esterleştirilmesi sonrasında reaksiyon verimi % 75,12-%76,28 olarak belirlenmiştir.

5.4. Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlara Uygulanan Analizler ve Standart Testlere Ait Sonuçlar

5.4.1. Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlara Uygulanan Analizlere Ait Sonuçlar

- Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanların FT-IR Analizine Ait Sonuçlar
 - FT-IR analizinde, öncelikle gliserol ester kolofan örneklerinde (GEK, TOGEK ve WRGE) 1727 ve 1728 cm^{-1} 'de görülen pik ester kolofan karbonil piki ($\text{C}=\text{O}$) olarak saptanmıştır. Doğal kolofanların esterleşmesi öncesinde 1686,25 cm^{-1} 'de görülen pik 1700 cm^{-1} 'lere kaymıştır. Bu durum esterleşme reaksiyonunun gerçekleşmiş olduğunun bir göstergesidir.
 - 2926-2629 cm^{-1} aralığında C-H bağları tespit edilmiştir. 1458-1461 cm^{-1} 'de görülen pik, gliserol ester yapı içerisinde bulunan makaslama titreşiminden ileri gelmiş olduğu tespit edilmiştir.
 - 1171 cm^{-1} 'de görülen pik ise C-O-C gerilmelerine karşılık gelmektedir.
 - Pentaeritritol ester kolofanların FTIR spektrumunda ise, 1725,1728 cm^{-1} 'de görülen pik, ester kolofan karbonil piki ($\text{C}=\text{O}$) olarak saptanmıştır. Doğal kolofanların içerisinde 1686,25 cm^{-1} 'de görülen pik, 1700 cm^{-1} 'lere

kaymıştır. Bu sonuç her doğal kolofan türünde gerçekleşmiştir. 2927-2629 cm^{-1} aralığında görülen pik yapı içerisindeki C-H bağlarına karşılık geldiği tespit edilmiştir.

- 1461 cm^{-1} 'de görülen pik, pentaeritritol ester yapı içerisinde bulunan makaslama titreşiminden ileri gelmekte olup, 1124,1126 cm^{-1} görülen pik ise C-O-C gerilmelerine karşılık geldiği saptanmıştır.
- Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanların Termal Kütle Analizine (TGA) Ait Sonuçlar
 - Gliserol ester kolofanlarda, TGA analizi sonucu ağırlık kaybı (%10) ilk olarak GEK'de (çam reçine kolofanı gliserol esteri) 356,50 $^{\circ}\text{C}$ 'de başlamış olup, bu değer doğal çam reçinesi kolofanında 258,43 $^{\circ}\text{C}$ olarak saptanmıştır.
 - Gliserol ester kolofan ürünlerinde bozunma sıcaklıkları başlangıç kolofan örneklerinde 317,35 $^{\circ}\text{C}$ 'lerde (TOR) başlamışken, 444,25 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar yükselmiştir (TOGEK). Maksimum bozunma sıcaklığı 452,82 ile WRGE'de saptanmıştır. Gliserol ester kolofanlarda başlangıç maddesine göre bozunma sıcaklıklarının yükselmiş olması reaksiyonların başarılı bir şekilde gerçekleşmesi sonucudur.
 - Pentaeritritol ester kolofan örneklerinde bozunma sıcaklığı en yüksek, 445,32 $^{\circ}\text{C}$ ile TOPEK, en düşük olan örnek ise 443,24 $^{\circ}\text{C}$ ile PEK olmuştur. Başlangıç kolofan örneklerinde 317,35 $^{\circ}\text{C}$ 'lerde (TOR) bozunmanın başlamış olduğu raporlanmıştır. Bu da malzemelerin iyileştirildiğini göstermektedir.
 - Ağırlık kaybı sonuçları, %10'luk ağırlık kaybı 282,97 $^{\circ}\text{C}$ ile ilk olarak PEK örneğinde başlamasına rağmen %50 ağırlık kaybına karşılık gelen sıcaklık değerine gelindiğinde üç örneğin de sıcaklık noktasında birbirlerine yaklaşmış oldukları sonuçlar ile desteklenmiştir (431,41-445,60 $^{\circ}\text{C}$).
 - WRPE örneği diğer ester kolofanlara göre farklılık göstererek iki aşamada bozunmaya uğramıştır.
- Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanların Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizine (DSC) Ait Sonuçlar
 - Gliserol ester kolofanı (GEK) 47,0 $^{\circ}\text{C}$ 'de, tall oil kolofanı gliserol esteri 42,0 $^{\circ}\text{C}$ 'de, ekstraksiyon reçinesi kolofanı gliserol esteri 30 $^{\circ}\text{C}$ 'de camsı geçiş sıcaklığı (T_g) vermiştir.

- Pentaeritritol ester kolofanları camsı geçiş sıcaklıkları (T_g), çam reçinesi kolofanı pentaeritritol esteri 40,0 °C’de, tall oil kolofanı pentaeritritol esteri 34,0 °C’de, ekstraksiyon reçinesi kolofanı 42,0°C’de camsı geçiş sıcaklığı (T_g) vermiştir.
- Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanların SEM Analizine Ait Sonuçlar
 - Modifiye kolofan ürünlerinin biyobazlı olmaları ve modifiye kolofan ürününe herhangi bir metal vb. grup bağlanmadığı için esterleşme sonrası ve öncesinde malzeme yüzeylerinde herhangi bir farklılık gözlemlenmemiştir.
 - Malzemelerin başlangıç ürünlerinden biri olan doğal çam reçine kolofanın SEM görüntülerinde yapıda nispeten kırılkan olmayan düz bir yüzey görülmekle birlikte düz yüzey üzerinde granül halde parçalar görülmekteydi. Aynı durum tüm modifiye kolofanlar için de geçerli olmuştur (gliserol ve pentaeritritol ester kolofanlar). Granül halde görülen bu parçalar yapının kırılkan özellikte olduğunu göstermektedir.
- Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanların MALDI-TOF –MS ile Kütle Analizine Ait Sonuçlar
 - Tez çalışması kapsamında termoplastik yol çizgi boyası üretiminde değerlendirilen gliserol ester kolofanlardan çam reçinesi kolofanı gliserol esteri, tall oil kolofanı gliserol esteri ve ekstraksiyon reçinesi kolofanı gliserol esteri ’nin MALDI-TOF-MS ile analizinde kütleler sırasıyla; 415,485 g/mol + [K⁺], 376,015 g/mol ve 377,941 g/mol + [H⁺] olarak tespit edilmiştir.
 - Pentaeritritol ester kolofanlar; çam reçinesi pentaeritritol esteri, tall oil kolofanı pentaeritritol esteri ve ekstraksiyon reçinesi kolofanı pentaeritritol esteri’nin MALDI-TOF-MS ile analizinde kütleleri sırasıyla; 430.545g/mol - [-CH₃] + [Na⁺], 444,552 g/mol + [Na⁺] ve 421,889 g/mol + [H⁺] olarak tespit edilmiştir.
- Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanların GPC-HPLC ile Karakterizasyonuna Ait Sonuçlar
 - Gliserol, doğal kolofanlarda bulunan karboksilik asit ile (özellikle abietik asit) esterleşme reaksiyonuna girdiğinde kolofan trigliseridleri oluşmaktadır. Esterleşme sırasında üç parçalı bir esterleşme gerçekleşmektedir. Tez çalışmasında gerçekleştirilen analizlerde % alan olarak %64,515-81,144 aralığında tri ester oluşumu gerçekleşmiştir. Bunlara ek olarak %4,874-

25,247 aralığında di ester oluşumu, 0,37-0,945 aralığında mono ester oluşumu gerçekleşmiştir. Esterleşen yapıları toplam olarak ele alındığında GEK için % 95,445, WRGE için %90,707 ve TOGEK için %86,388 oranında esterleşmenin gerçekleşmiş olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca esterleşmeyen reçine asitleri de analizde tespit edilmiş olup, % alan olarak ,%1,713-3,215 aralığında esterleşmeden yapı içerisinde kalmış abietik/pimarik tip reçine asitleri ve/veya bu reçine asitlerinin türevleri tespit edilmiştir.

- Doğal kolofanların pentaeritritol ile esterleşmesi sonrasında mono, di, tri ve tetra ester yapılar oluşmuştur. Bu ester yapıların % alanlarına bakıldığında ester yapıların daha çok di ve tri ester olarak yoğunlaşmış olduğu görülmekte ve ayrıca tetra ve mono ester yapıların da varlığı saptanmıştır.
- Toplam esterleşme oranına bakıldığında % alan olarak PEK; %92,615, WRPE; %93,868, TOPEK; %92,810 olarak saptanmıştır. Ayrıca gliserol ester kolofan ürünlerinde de olduğu gibi %1,159-5,667 oranında ester yapılarından büyük molekül ağırlığına sahip türevlerin yapıda olduğu görülmektedir (alkolatlar, dimerleşmiş reçine asitleri vb.).
- Gliserol ve pentaeritritol ester kolofanlar karşılaştırıldığında esterleşme oranı pentaeritritol ester kolofanlarda % alan olarak daha yüksek oranda tespit edilmiştir.
- Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlarda Islanabilirlik-Temas Açısı Analizine (Wettability) Ait Sonuçlar
 - Islanabilirlik-Temas açısı analizi her bir modifiye kolofana üç tekrar şekilde yapılmış ve sonuçlar TOPEK haricinde $WCA^{\circ} > 65^{\circ}$ saptanmıştır. Bu sonuç malzemelerin hidrofobik olduğunu göstermektedir. TOPEK'in başlangıç ürününün granül halde olması sebebi ile Tall oil kolofanının temas açısını ölçümlenememiştir. WCA° ölçülebilmesi için malzemenin yüzeyin düz ve pürüzsüz olması gerekmektedir.
 - GR'nin WCA° açısı ortalama $76,23^{\circ}$, WR'nin ise $84,83^{\circ}$ çıkmıştır. Esterleşme reaksiyonu sonrasında GR' nin modifiye ürünlerinin açıları $< 76,23^{\circ}$ çıkmıştır. WR için de durum aynıdır. WR' nin başlangıç maddesi olarak yer aldığı reaksiyonların ürünlerinin de $WCA^{\circ} < 84,83^{\circ}$ çıkmıştır.
 - Wettability analizi öncesinde malzemelerin yüzeylerinin düzgünleştirilmesi için yüzeyler zımparalanmıştır. Ester kolofanlarda WCA° değerlerinin

beklenenden düşük çıkmış olması esterleşme reaksiyonu sonrasında yüzeye yapılan zımparanın yüzeyi düzleştirmesine rağmen pürüzlülük katması sonucu oluşmuş olduğu söylenebilmektedir.

- Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlarda Renk Analizine Ait Sonuçlar
 - Gliserol ester kolofanlarda başlangıç kolofan numunelerine göre en fazla renk değişimi GEK (6)'da gerçekleşmiştir ($\Delta E^*=65,32$). Başlangıç kolofan numunelerine göre renk değişimi en az olan örnek ise GEK (2) olmuştur ($\Delta E^*=10,00$).
 - Tez çalışması kapsamında termoplastik yol çizgi boyası üretiminde değerlendirilmek üzere geliştirilen doğal çam reçinesi kolofanında reaksiyon girdileri GEK 6'ya göre gerçekleştirilmiştir.
 - Diğer doğal kolofan türlerinin gliserol esterlerinde renk değişimleri WRGE için $\Delta E^*:19,12$, TOGEK için $\Delta E^*:39,79$ olarak belirlenmiştir.
 - Pentaeritritol ester kolofanlarda başlangıç kolofan numunelerine göre en fazla renk değişimi PEK (3)'de gerçekleşmiştir ($\Delta E^*=54,84$). Başlangıç kolofan numunelerine göre renk değişimi en az olan örnek ise PEK (4) olmuştur ($\Delta E^*=10,00$). Tez çalışması kapsamında termoplastik yol çizgi boyası üretiminde değerlendirilmek üzere geliştirilen doğal çam reçinesi kolofanında reaksiyon girdileri PEK 3'e göre gerçekleştirilmiştir.
 - Diğer doğal kolofan türlerinin pentaeritritol esterleri (WRPE $\Delta E^*:41,41$ ve TOPEK $\Delta E^*:1,87$) PEK 3'ün reaksiyon girdilerine göre geliştirilmiştir.

5.4.2. Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlara Uygulanan Standart Testlere Ait Sonuçlar

- Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlarda Asit Sayısı Değerine (ASTM D 465-05) Ait Sonuçlar
 - Tez kapsamında gerçekleştirilen çam reçinesi gliserol ester kolofanı sentez reaksiyonlarında reaksiyon süresi ile ilişkili olarak asit sayısı (mgKOH/g) değeri optimum olan 6 numaralı reaksiyon olmuştur. İlgili reaksiyon girdileri nkolofan/n gliserol:2,54, reaksiyon girdileri: T:%1,0 ve D:%0,5 a/a olarak belirlenmiştir. Gliserol miktarı arttıkça reaksiyonun hızlandığı 2.,4. ve 6. saat standart asit sayısı tayini ile belirlenmiştir. Ayrıca poliöl miktarının yanında

katalizör/antioksidan türü ve miktarı da asit sayısı değerini etkileyen parametrelerden olduğu saptanmıştır.

- Aynı nkolofan/ngliserol mol oranı ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda farklı oranlarda P₁ ve T katkıları ile reaksiyon yavaş ilerlerken P₁ katkısının yerine D katkısı %0,5 a/a olarak eklendiğinde reaksiyonun 2. saatinin sonunda asit sayısının 15,60'lara kadar indiği nerdeyse önceki reaksiyonların iki katı kadar reaksiyonu hızlandırdığı tespit edilmiştir.
- Tall oil ve ekstraksiyon reçnesi kolofanlarında gerçekleştirilen gliserol ester kolofan çalışmalarında çam reçnesi kolofanlarında uygulanan optimum şartlar uygulanmış ve olumlu sonuçlar alınmıştır. WRGE için 4. saatin sonunda 16,4 mgKOH/g, TOGEK için ise 16,87 mgKOH/g olarak asit sayısı belirlenmiştir.
- Pentaeritritol ester kolofan çalışmaları, gliserol ester kolofan sentez çalışmalarında da olduğu gibi poliol miktarı arttıkça reaksiyonun hızlandığı tespit edilmiştir.
- Reaksiyon çalışmalarında, ön çalışmalarda iyi sonuç alınan katkılar kullanılmış olup reaksiyon süresi ile ilişkili olarak asit sayısı (mg KOH/g) değeri 15,00 mg KOH/g değerinin altında olan reaksiyonlar (1,7,11,12,13,14 ve 15. reaksiyonlar hariç) asit sayısı değeri bakımından optimum reaksiyonlar olmuştur.
- Tall oil ve ekstraksiyon reçne kolofanlarında çam reçne kolofanlarının modifiye edilme koşulları dikkate alınarak reaksiyon girdi oranları belirlenmiş ve maksimum 6 saatte WRPE'de 7,77, TOPEK'de 11,24 mgKOH/g'a kadar modifiye kolofanlarda asit değeri elde edilmiştir.
- Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlarda Yumuşama Noktası Tayinine (°C) (ASTM E 28 – 99) Ait Sonuçlar
 - Gliserol ester kolofan içerisinde poliol miktarı arttıkça yumuşama noktalarında azalma meydana geldiği tespit edilmiştir.
 - Pentaeritritol ester kolofanlarda özellikle poliol miktarı arttıkça reaksiyonun hızında artış gözlemlenmiştir. Buna ek olarak nkolofan/npentaeritritol oranı azaldıkça yani reaksiyon ortamında alkol oranı arttıkça son ürünün yumuşama noktasında bir miktar azalma meydana gelmiştir.

- Gliserol ve pentaeritritol ester kolofanların sentezlenmesinde poliol'ün haricinde reaksiyonu hızlandırıcı ve ürünün oksidasyonunu engelleyici katkıları da katılmıştır. Dolayısı ile bu katkıların da son ürünün yumuşama noktası değerine muhtemel etkisi olduğu söylenebilir. Her iki ester kolofan ürünlerinin (gliserol ve pentaeritritol ester kolofanlar) yumuşama noktaları, başlangıç kolofan örneklerinin yumuşama noktalarından daha yüksek bir yumuşama noktası değerinde saptanmıştır. Ayrıca pentaeritritol ester kolofanların ortalama yumuşama noktası değerlerinin gliserol ester kolofanların yumuşama noktalarından daha yüksek olarak belirlenmiştir.
- Gliserol ve Pentaeritritol Ester Kolofanlarda Viskozite Tayinine (ASTM D2196-10) Ait Sonuçlar
 - Termoplastik yol çizgi boyası üretiminde değerlendirilen tez çalışması kapsamında sentezlenmiş olan gliserol ve pentaeritritol ester kolofan örneklerinin viskozite değerleri sıcaklık artımına bağlı olarak viskozitenin azalmış olduğu tespit edilmiştir.
 - 135 °C'de viskozite değeri en yüksek olan WRPE örneği olmuştur (7500 mPa.s). En düşük viskozite ise, reçinesi kolofanı gliserol esteri GEK için 4879 mPa.s, olarak raporlanmıştır.
 - 150 °C'de sıcaklığın artışına bağlı olarak büyük oranda viskozite azalış eğilimi göstermiştir. Bu sıcaklıkta en yüksek viskoziteyi gösteren örnek WRPE (1750 mPa.s) olmuştur. En düşük viskozite ise GEK ve WRGE'de (1200 mPa.s) gözlemlenmiştir.
 - 180 °C'de ise sıcaklık yükselmesine bağlı olarak viskozite değerleri azalış göstermeye devam etmiştir. 180 °C'de en yüksek viskozite değeri, WRPE (270 mPa.s)'de, en düşük viskozite değeri ise WRGE (200 mPa.s)'de tespit edildi.
 - 200 °C'de viskozite değeri en yüksek WRPE (150 mPa.s), en düşük viskozite değeri ise GEK ve PEK (100 mPa.s)'de tespit edilmiştir.
 - Sıcaklık artışına bağlı olarak malzemeler sıvılaşma eğilimi gösterdiklerinden viskozite değerleri de düşme eğilimi göstermiştir. Pentaeritritol ester kolofanların viskozite değerleri gliserol ester kolofanlardan daha yüksek değerlerde saptanmıştır.

5.5. Termoplastik Yol Çizgi Boyalarına Uygulanan Testlere Ait Sonuçlar

- Kromatiklik Kordinatları ve Parlaklık Faktörü'ne (TS EN 1871 EK-E) Ait Sonuçlar
 - Tez kapsamında geliştirilen gliserol ester kolofanlardan üretilen TYÇB'lerin hepsinin kromatiklik kordinatları değerleri (x,y değerleri) TS EN 1871 EK-E'ye göre spektrofotometre ile belirlenmiş ve grafikleri çizilmiştir. Isı kararlılığından önce ve ısı kararlılığından sonra olmak üzere iki kez yapılan Kromatiklik kordinatları deneyi sonuçları standart ile uyum göstermiştir.
 - Tez çalışması kapsamında geliştirilen bütün modifiye kolofan ürünleri ile geliştirilmiş TYÇB'lerin x,y değerleri ile çizilmiş grafikler, grafik üzerinde mavi renk ile çevrelenmiş dikdörtgenin içerisinde kalması ile TS EN 1871 EK-E'ye uygun sonuç verdiği ispatlanmıştır.
 - TS EN 1871'e göre termoplastik özellikteki yol çizgi boyalarına uygulanacak olan parlaklık faktörü değeri (β) kromatiklik kordinatları (x,y) deneyinde olduğu gibi Isı Kararlılığı Deneyinden Önce ve Isı Kararlılığı Deneyinden sonra olmak üzere iki aşamalı olarak belirlenmiştir.
 - Çalışmamız kapsamında WRGE ve GEK ile üretilmiş TYÇB örneklerinde β faktörü farkının çok az farkla (0,03 ve 0,01) $> 0,10$ çıkması sebebi ile standart dışı kalmışlardır. Bu örneklerin dışında kalan örneklerde standart değerler elde edilmiştir. Standart olarak kullanılan modifiye reçineden ve petrokimyasal reçineden elde edilen β değerleri standart değerler aralığında çıkmıştır.
- UVB ile Yaşlandırma Analizine (TS EN 1871) Ait Sonuçlar
 - Karayolları Genel Müdürlüğünde yapılan UVB Yaşlandırma Testi sonucuna göre tez çalışması kapsamında sentezlenmiş bütün polimerlerden üretilen boyalar standart değerler aralığında çıkmıştır. Gliserol ile esterleştirilmiş kolofanlardan üretilen boyalar UV1 sınıfı çıkmıştır (GEK, TOGEK ve WRGE). Pentaeritritol ile esterleştirilmiş kolofanlardan üretilmiş boyaların UV sınıfı UV2 çıkmıştır (PEK, PEK A, PEK B, PEK C, TOPEK, WRPE). Petrokimyasal reçineden üretilmiş termoplastik yol çizgi boyasının UV sınıfı UV1 çıkmıştır.

- Termoplastik Yol Çizgi Boyalarında Yumuşama Noktası Tayinine (TS EN 1871 EK-F) Ait Sonuçlar
 - Tez kapsamında geliştirilmiş modifiye kolofanlar ile üretilmiş TYÇB'lerin yumuşama noktası sınıfı SP3 ($95^{\circ}\text{C} \leq \text{SP3} \leq 110^{\circ}\text{C}$) aralığında çıkmış olup, sonuçlar standart değerler aralığındadır.
- Termoplastik Yol Çizgi Boyalarında Sertlik Değeri (Shore D) ile Toz Kuruma ve Dokunma Kuruma Sürelerine (dk.) Ait Sonuçlar
 - WRPE ve petro kimyasal kaynaklı PK reçineleri ile üretilmiş TYÇB'ler standart reçineden üretilmiş TYÇB'ye göre çok yüksek oranda sertlik değeri vermişlerdir (70 ve 68). WRPE'nin yüksek viskozite değerine sahip olması bu sonuca sebebiyet vermiş olabileceği söylenebilir.
 - Pentaeritritol ile esterleşmiş olan kolofan örneklerinden PEK, PEK A, PEK B ve PEK C örnekleri ile üretilmiş TYÇB'lerin 30 dk. sonunda belirlenen sertlik değerleri kendi aralarında ve standart reçine ile üretilmiş TYÇB'ler ile de uyumluluk göstermiştir.
 - Gliserol ile esterleşmiş olan kolofan örnekleri GEK, TOGEK ve WRGE ile üretilmiş TYÇB'lerin sertlik değerleri hem kendi içlerinde hem de standart reçine ile üretilmiş TYÇB 'ler ile uyumluluk göstermektedir.
 - Çalışma kapsamında geliştirilen ester kolofanlardan üretilen TYÇB'lerin toz kuruma süreleri (dk.) standart bağlayıcı reçine ile üretilmiş TYÇB'ler ile uyumluluk göstermektedir. TOPEK (2,30 dk.), PEK A (2,10 dk.), WRGE (2,35 dk.) örnekleri ile üretilen TYÇB'ler neredeyse standart bağlayıcı reçine ile üretilen TYÇB (2,40 dk.) ile aynı dakikada toz kurumaları tamamlanmıştır.
 - Üretilen TYÇB'lerin dokunma kuruma süreleri (dk.) ortalama olarak, standart reçineden üretilmiş TYÇB'ye göre daha geç olarak saptanmıştır. TOPEK (9,0 dk.) ile üretilen TYÇB örneğinin dokunma kuruma süresi (dk.) standart bağlayıcı reçine ile üretilmiş TYÇB'nin dokunma kuruma süresine (8,40 dk.) en yakın değerdedir.
 - TOGEK (7,50 dk.), WRGE (8,0 dk.) ve WRPE (5,0 dk.) ile üretilmiş TYÇB örnekleri standart bağlayıcı reçine ile üretilmiş TYÇB'ye göre daha erken sürelerde dokunma kurumalarını tamamlamışlardır. GEK (9,40 dk.), PEK (10,30 dk.), PEK A (10,10 dk.), PEK B (9,40 dk.) ve PEK C (10,0 dk.)

örnekleri ile üretilmiş TYÇB'ler standart bağlayıcı reçine ile üretilmiş TYÇB'ye göre daha geç sürelerde dokunma kurumalarını tamamlamışlardır. Petrokimyasal reçineden üretilen TYÇB ise 5,0 dk.'da dokunma kurumasını tamamlamıştır.

- Termoplastik Yol Çizgi Boyası Üretiminde Bağlayıcı Olarak Kullanılan Polimerlerin Sıcaklığa Karşı Dayanımlarına Ait Sonuçlar
 - Bağlayıcı polimerler iki saat 200 °C'lik etüvde bekletilmelerinden sonraki renkleri göz ile kontrol edilerek değerlendirilmiştir. Çalışma kapsamında geliştirilmiş GEK, PEK, PEK A, PEK B, PEK C, TOGEK ve TOPEK polimerlerinin 2 saat sonrasında alınan görüntüde, standart bağlayıcı reçineden çok daha açık renkli olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç, çalışma kapsamında sentezlenmiş bağlayıcı reçinelerin oksidasyon direncinin yüksek olduğunu göstermektedir.
 - Çalışma kapsamında geliştirilmiş WRPE renk olarak en koyu rengi veren ester kolofan olmuştur.
 - Diğer analizlerde iyi sonuç vermesine rağmen sıcaklık ile petrokimyasal reçinenin 200 °C'de 2 saat bekletilmesinin ardından rengi ciddi oranda kararmıştır.

6. ÖNERİLER

Petrokimyasal ürünlerin fosil kaynaklı yani tükenebilir olmaları ve özellikle doğaya zarar vermeleri sebebiyle üretilecek ürünlerin ekolojik kaynaklı olmalarına olan özen ve dikkat son yıllarda oldukça artmıştır. Böylelikle doğal kaynaklı ürünlerin üretilmesi ve sentezlenmesi yönünde teşvikler gün geçtikçe artmaktadır. Doğal kaynakların sürdürülebilir şekilde kullanımı da günümüz yüzyılı için önem arz etmektedir. Bu hedefle çıkılan yolda, tez çalışması kapsamında doğal reçine kaynaklarının termoplastik yol çizgi boyası üretiminde kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Tez çalışmasında üç farklı doğal reçine kaynağından elde edilen/edilmiş doğal kolofanlara farklı test ve analizler uygulandıktan sonra modifikasyon çalışmalarına uygun olanlar farklı polioller (gliserol ve pentaeritritol) ile esterleşme sentez reaksiyonuna sokularak farklı özelliklerde ester kolofanlar üretilmiştir. Üretilmiş olan ester kolofanlara farklı standart test ve analizler yapılarak fiziksel ve kimyasal karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Gerek karakterizasyon çalışmaları (GPC-HPLC, MALDI-TOF-MS, TGA, DSC vb.), gerekse standart testlerin (yumuşama noktası (°C), asit sayısı değeri (mgKOH/g), viskozite değeri (mPa.s) vb.) uygulanmasının ardından TYÇB üretimi için uygun olan ester kolofanlardan TYÇB üretimi gerçekleştirilmiştir.

TYÇB üretimi SİGNATEKMA A.Ş.'nin AR-GE laboratuvarlarında gerçekleşmiş olup, üretimi yapılan, tez kapsamında geliştirilmiş 9 farklı boya örneğine, TYÇB içerisinde yer alan bağlayıcı malzemenin özelliklerini ortaya çıkarabilecek standart testler ve diğer analizler gerçekleştirilmiştir (kromatiklik koordinatları ve parlaklık faktörü (ısı kararlılığından önce ve ısı kararlılığından sonra), yumuşama noktası (T_{sp}), sertlik değeri (Shore D), dokunma ve toz kuruma süreleri (dk.)). Ayrıca TC. Karayolları Genel Müdürlüğünde analiz edilmek üzere metal plakalara numuneler çekilmiş ve UV Yaşlandırma deneyi gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmasında TYÇB üretiminde en çok tercih edilen gliserol ve pentaeritritol alkoller kullanılmıştır. TYÇB üretiminde bağlayıcı olarak kullanılacak olan ester kolofanların üretiminde mannitol, sorbitol, ksilitol gibi farklı alkoller de denenebilir.

Esterleşmiş kolofanların oksidasyona karşı daha kararlı olmaları için izomerizasyon, hidrojenasyon veya dehidrojenasyon gibi farklı ön işlemler uygulanabilir. Maleik anhidrit

veya fumarik asit ile modifiye edilmiş ester kolofanlar üretilebilir ve üretilmiş olan farklı tipte kolofanlar TYÇB üretiminde değerlendirilebilir.

TYÇB üretiminde vaks ve eva gibi maddeler boyaya plastikleştirici özellik katmak için eklenmektedir. Bu maddelerin yerine esterleştirilmiş kolofan ürünleri, biyo bazlı, ucuz ve bol bulunabilen bitkisel yağlar ile ikincil bir reaksiyona sokulması ile bağlayıcı özelliğinin yanında plastikleştirici özellikte modifiye kolofan ürünleri geliştirilebilir.

Tez çalışmasında TYÇB üretiminde sentezlenen doğal ester kolofanlar sentezlendikleri hali ile TYÇB üretiminde değerlendirilmişlerdir. Farklı özellikte ticari olarak satın alınan ester kolofanlar ve/veya hidrokarbon reçinelerle birlikte farklı oranlarda harmanlanarak üretilen TYÇB'lere standart testler uygulanarak belli başlı özelliklerde nasıl değişimler gerçekleşmiş bunların tespiti yapılabilir.

7. KAYNAKLAR

- Abdel-Raouf, M. E. ve Abdul-Raheim, A. R. M., 2018. Rosin: Chemistry, Derivatives, and Applications: A review. BAOJ Chem. Manar, 4(1), 1-16.
- Acar, İ., 1978. Kızılçam Akma Reçinesinin Endüstriyel İşlenmesiyle Üretilen Kolofan'ın Fiziko-Kimyasal Özellikleri ve Ticari Değeri. Ormancılık Araştırma Enstitüsü Yayınları, Teknik Bülten, Seri No:34, 41.
- Adams, T. B., Gavin, C. L., McGowen, M. M., Waddell, W. J., Cohen, S. M., Feron, V. J. ve Smith, R. L., 2011. The FEMA GRAS Assessment of Aliphatic and Aromatic Terpene Hydrocarbons Used as Flavor Ingredients. Food and Chemical Toxicology, 49(10), 2471-2494.
- Adorjan, B. ve Buchbauer, G., 2010. Biological Properties of Essential Oils: An Updated Review. Flavour and Fragrance Journal, 25(6), 407-426.
- Akdogan, O. K., Zareanshahraki, F. ve Mannari, V., 2019. Dual-cure Polyurethane Coatings from Soybean Oil and Their Film Properties as a Function of Cure Sequence. J. Lipid Sci. Technol., 50, 112-122.
- Akyol, A. ve Tolunay, A., 2006. Türkiye’de Sürdürülebilir Orman Kaynakları Yönetimi, İlkeleri, Göstergeleri ve Uygulamaları. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 10(2), 221-234.
- Anas, E., Ekman, R. ve Holmbom, B., 1983. Composition of Nonpolar Extractives in Bark of Norway Spruce and Scots Pine [*Picea abies*, *Pinus silvestris*]. Journal of Wood Chemistry and Technology, 3(2), 119-130.
- Angın, N., 2020. Çam Kökü Ekstraksiyon Reçinesinin Distilasyonu ve Kimyasal Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, B.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Anonim, 2022. Global Pine-Derived Chemicals Market (Royal Intelligence) 2019-2029.
- Aro, T. ve Fatehi, P., 2017. Tall oil Production from Black Liquor: Challenges and Opportunities. Separation and Purification Technology, 175, 469-480.
- Arshadi, M., Backlund, I., Geladi, P. ve Bergsten, U., 2013. Comparison of Fatty and Resin Acid Composition in Boreal Lodgepole Pine and Scots Pine for Biorefinery Applications. Industrial Crops and Products, 49, 535-541.
- Asdrubali, F., Buratti, C., Moretti, E., D’Alessandro, F. ve Schiavoni, S., 2013. Assessment of the performance of road markings in urban areas: the outcomes of the CIVITAS Renaissance Project. The Open Transportation Journal, 7(1), 7-19.

- Asfaw, A., Lemenih, M., Kassa, H., Ewnetu, Z., 2013. Importance, Determinants and Gender Dimensions of Forest Income in Eastern Highlands of Ethiopia: The Case of Communities Around Jelo Afromontane Forest. Forest Policy Econ., 28, 1–7.
- ASTM D 465, 2005. Standard Test Methods for Acid Number of Naval Stores Products Including Tall Oil and Other Related Products. ASTM, Philadelphia.
- ASTM D2196, 2010. Standard Test Methods for Rheological Properties of Non-Newtonian Materials by Rotational (Brookfield type) Viscometer, ASTM, Philadelphia.
- ASTM E 28, 1999. Standard Test Methods for Softening Point of Resins Derived from Naval Stores by Ring-and-Ball Apparatus. ASTM, Philadelphia.
- Atalay, İ., Sezer, İ. ve Çukur, H., 1998. Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) Ormanlarının Ekolojik Özellikleri ve Tohum Nakli Açısından Bölgelere Ayrılması. Orman Ağaçları ve Tohumları Islah Araştırma Müdürlüğü, Yayın No. 6, İzmir.
- Avé, D. A., Gregory, P. ve Tingey, W. M., 1987. Aphid Repellent Sesquiterpenes in Glandular Trichomes of *Solanum berthaultii* and *S. tuberosum*. Entomologia Experimentalis et Applicata, 44(2), 131-138.
- Azemard, C., Vieillescazes, C. ve Ménager, M., 2014. Effect of Photodegradation on the Identification of Natural Varnishes by FT-IR Spectroscopy. Microchemical Journal, 112, 137-149.
- Babić, D., Burghardt, T. E. ve Babić, D., 2015. Application and Characteristics of Waterborne Road Marking Paint. International Journal for Traffic and Transport Engineering, 5(2), 150-169.
- Babulo, B., Muys, B., Nega, F., Tollens, E., Nyssen, J., Deckers, J. ve Mathijs, E., 2009. The Economic Contribution of Forest Resource Use to Rural Livelihoods in Tigray, Northern Ethiopia. Forest Policy Econ., 11 (2), 109–117.
- Barnard, D. R. ve Xue, R. D., 2004. Laboratory Evaluation of Mosquito Repellents Against *Aedes albopictus*, *Culex nigripalpus*, and *Ochlerotatus triseriatus* (Diptera:Culicidae). Journal of Medical Entomology, 41(4), 726-730.
- Baumassy, M., 2014. The Tall Oil Industry: 100 Years of Innovation. PCA International Conference, Vancouver, BC, Canada.
- Baumassy, M., 2021. Pine Chemicals Industry Global Overview and Trends PCA International Conference, Vancouver, BC, Canada.
- Bessou, C., Ferchaud, F., Gabrielle, B. ve Mary, B., 2011. Biofuels, Greenhouse Gases and Climate Change. Sustainable Agriculture, 2, 365-468.
- Bhatia, S. P., Letizia, C. S. ve Api, A. M., 2008. Fragrance Material Review on Borneol. Food and Chemical Toxicology, 46(11), 77-80.

- Bhatia, S. P., Letizia, C. S. ve Api, A. M., 2008. Fragrance Material Review on Alpha-Terpineol. Food And Chemical Toxicology, 46(11), 280-285.
- Bhatia, S. P., Letizia, C. S. ve Api, A. M., 2008. Fragrance Material Review on B-Caryophyllene Alcohol. Food And Chemical Toxicology, 46(11), 95-96.
- Biermann, C. J., 1996. Handbook of Pulping and Papermaking. Elsevier.
- Bohlmann, J. ve Keeling, C. I., 2008. Terpenoid Biomaterials. Plant J., 54, 656–669.
- Boydak, M., 2004. Silvicultural Characteristics and Natural Regeneration of *Pinus brutia* Ten A Review. Plant Ecology, 171,153-163.
- Burghardt, T.E. ve Pashkevich, A., 2018. Emissions of Volatile Organic Compounds from Road Marking Paints. Atmos. Environ., 193, 153-157.
- Cabaret, T., Boulicaud, B., Chatet, E. ve Charrier, B., 2018. Study of Rosin Softening Point Through Thermal Treatment for a Better Understanding of Maritime Pine Exudation. European Journal of Wood and Wood Products, 76(5), 1453-1459.
- Cannac, M., Barboni, T., Ferrat, L., Bighelli, A., Castola, V., Costa, J. ve Pasqualini, V., 2009. Oleoresin Flow and Chemical Composition of Corsican Pine (*Pinus nigra* subsp. *laricio*) in Response to Prescribed Burnings. Forest Ecology and Management, 257(4), 1247-1254.
- Celedon, J.M. ve Bohlmann, J., 2019. Oleoresin Defenses in Conifers: Chemical Diversity, Terpene Synthases and Limitations of Oleoresin Defense Under Climate Change. New Phytol., 224, 1444–1463.
- Clinnin, D. D., Heiber, W. G. ve Lewarchik, R. J., 1994. U.S. Patent No. 5,340,870. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Coll, R., Udas, S. ve Jacoby, W. A., 2011. Conversion of the Rosin Acid Fraction of Crude Tall Oil into Fuels and Chemicals. Energy & Fuels, 15(5), 1166-1172.
- Conyne, R. F. ve Yehle, E. A., 1955. Plasticization of Polyvinyl Chloride with Alkyl Esters of Pinic Acid. Industrial & Engineering Chemistry, 47(4), 853-855.
- Coppen, J. J. W. ve Hone, G. A., 1995. Non-wood Forest Products, Vol 2. Natural Resources Institute, FAO, Rome.
- Coppen, J. J., Robinson, J. M. ve Kaushal, A. N., 1988a. Composition of Xylem Resin from *Pinus wallichiana* and *P. roxburghii*. Phytochemistry, 27(9), 2873-2875.
- Coppen, J. J., Robinson, J. M. ve Mullin, L. J., 1988b. Composition of Xylem Resin from Five Mexican and Central American *Pinus* Species Growing in Zimbabwe. Phytochemistry, 27(6),1731-1734.

- Craig III, W. N., Sitzabee, W. E., Rasdorf, W. J. ve Hummer, J. E., 2007. Statistical Validation of the Effect of Lateral Line Location on Pavement Marking Retroreflectivity Degradation. Public Works Management & Policy, 12(2), 431-450.
- Croteau, R., Kutchan, T. M. ve Lewis, N. G., 2000. Natural Products (Secondary Metabolites). Biochemistry and Molecular Biology of Plants, 24, 1250-1319.
- Cruz, A. G., Mtz-Enríquez, A. I., Díaz-Jiménez, L., Ramos-González, R., Valdés, J. A. A., Flores, M. E. C. ve Ilyina, A., 2020. Production of Fatty Acid Methyl Esters and Bioactive Compounds from Citrus Wax. Waste Management, 102, 48-55.
- Cunningham, A., 2012. Pine Resin Tapping Techniques. In: Fett-Neto AG, Rodrigues-Correia KCS (eds) Pine Resin: Biology, Chemistry and Applications. Research Signpost, Kerala-India.
- Çorakçı, B., 1989. Ortak Geleceğimiz, Türkiye Çevre Sorunları Vakfı, Tçsv Yayınları, Ankara.
- Da Silva Rodrigues, K. C., Apel, M. A., Henriques, A. T. ve Fett-Neto, A. G., 2011. Efficient Oleoresin Biomass Production in Pines Using Low Cost Metal Containing Stimulant Paste. Biomass And Bioenergy, 35(10), 4442-4448.
- Da Silva Rodrigues-Corrêa, K. C., De Lima, J. C. ve Fett-Neto, A. G., 2013. Oleoresins from Pine: Production and Industrial Uses. Natural Products, 4037-4060.
- Dal, A. E. B., Hubbe, M. A., Pal, L. ve Gule, M. E., 2020. Crude Wood Rosin and its Derivatives as Hydrophobic Surface Treatment Additives for Paper and Packaging. ACS Omega, 5(49), 31559-31566.
- De Castro, D. O., Bras, J., Gandini, A. ve Belgacem, N., 2016. Surface Grafting of Cellulose Nanocrystals with Natural Antimicrobial Rosin Mixture Using a Green Process. Carbohydrate Polymers, 137, 1-8.
- De La Rosa-Ramírez, H., Aldas, M., Ferri, J. M., López-Martínez, J. ve Samper, M. D., 2020. Modification of Poly (Lactic Acid) Through the Incorporation of Gum Rosin and Gum Rosin Derivative: Mechanical Performance and Hydrophobicity. Journal of Applied Polymer Science, 137(44), 43-46.
- De Souza Correa, J., Dos Santos, R. R. ve Anaissi, F. J., 2018. Purification and Characterization of Colophony Extracted of *Pinus elliottii* (Engelm, var. elliottii). Orbital: The Electronic Journal of Chemistry, 10, 200-203.
- Deniz, İ. ve Hafizoğlu, H., 1989. Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) Reçinesinin Kimyasal Özellikleri. Doğa Tr.J.of Agriculture and Forestry, 13, 515-522.
- Deniz İ., 2022. Odun Dışı Orman Ürünleri Endüstrisi, Ders Notları, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalı, Orman Endüstri Mühendisliği, Orman Fakültesi, K.T.Ü, Trabzon.

- Deniz İ., Altıntaş K., Serdar B., Yıldırım İ., Öztürk M. ve Aydın İ., 2017. The Effect of Resin Production by The Acid Paste Method from Red Pine and Maritime Pine on The Amount of Resin in The Trunk, International Symposium on Medicinal, Aromatic and Dye Plants, Malatya, 224-238.
- Derdar, H., Mitchell, G. R., Mahendra, V. S., Benachour, M., Haoue, S., Cherifi, Z. ve Meghabar, R., 2020. Green Nanocomposites from Rosin-Limonene Copolymer and Algerian Clay. Polymers, 12(9), 1971.
- Deniz, İ., Pekgözlü, A., Dönmez, İ. E., Karaoğlu, E., Yılmaz, B., Ceylan, E. ve Aydın, İ., 2019. Ülkemizde Üretilen Kolofanların Kimyasal Özellikleri, I. Kolofan ve Türevleri Çalıştayı, İstanbul.
- Dhanorkar, V. T., Gawande, R. S., Gogte, B. B. ve Dorle, A. K., 2002. Development and Characterization of Rosin-Based Polymer and its Application as a Cream Base. Journal Of Cosmetic Science, 53(4), 199-208.
- Diesen, M., 2007. Future Strategies for the Nordic Pulp and Paper Industry. Economics of the Pulp and Paper Industry, 2nd Ed., Finnish Paper Engineers' Association/Paperi ja Puu Oy, Helsinki, Finland.
- Domanski, J. W., Zinkel, D. F. ve Russell, J., 1989. Naval Stores: Production, Chemistry, Utilization. Toxicology, 895-941.
- Dong, Y., Yan, Y., Wang, K., Li, J., Zhang, S., Xia, C. ve Cai, L., 2016. Improvement of Water Resistance, Dimensional Stability, and Mechanical Properties of Poplar Wood by Rosin Impregnation. European Journal Of Wood And Wood Products, 74(2), 177-184.
- Duan, W., Shen, C., Fang, H. ve Li, G.H., 2009. Synthesis of Dehydroabietic Acid Modified Chitosan and its Drug Release Behavior. Carbohydrate Research, 344 (1), 9–13.
- Ellis, R.D., Pyeon, J.H., Lee, S. H. ve Kim, B., 2010. Evaluation of Seal Coating Treatments to Manage Temporary Pavement Paint Markings During Highway Construction. KSCE J Civ Eng, 14, 461-471.
- Ercanlı, İ., Güvendi, E., Güney, D., Günlü, A. ve Altun, L., 2008. Sinop Yöresi Sahilçamı (*Pinus pinaster* Ait.) ağaçlandırmalarına İlişkin Tek ve Çift Girişli Ağaç Hacim Tablolarının Düzenlenmesi. Kastamonu University Journal of Forestry Faculty, 8(1),14-25.
- Fatemi, S., Varkani, M.K., Ranjbar, Z. ve Bastani, S., 2006. Optimization of the Waterbased Road-Marking Paint by Experimental Design, Mixture Method. Prog. Org. Coating, 55, 337-344.
- Favvas, E. P., Kouvelos, E. P., Papageorgiou, S. K., Tsanaktsidis, C. G. ve Mitropoulos, A. C., 2015. Characterization of Natural Resin Materials Using Water Adsorption and Various Advanced Techniques. Applied Physics A, 119(2), 735-743.

- Ferreira, A. G., Fior, C. S. ve Gualtieri, S. C. J., 2011. Oleoresin Yield of *Pinus elliottii* Engelm Seedlings. Brazilian Journal of Plant Physiology, 23, 313-316.
- Fiebach, K. ve Grimm, D., 2000. Resins, Natural Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Willy Weinheim.
- Fonseca, T., Gigante, B., Marques, M.M., Gilchrist, T.L. ve De Clercq, E., 2004. Synthesis and Antiviral Evaluation of Benzimidazoles, Quinoxalines and Indoles from Dehydroabietic Acid. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 12 (1), 103–112.
- Franceschi, V.R., Krokene, P., Christiansen, E. ve Krekling, T., 2005. Anatomical and Chemical Defenses of Conifer Bark Against Bark Beetles and Other Pests. New Phytol., 167,353–376.
- Fu, H. ve Wilmot, C. G., 2013. Evaluating Alternative Pavement Marking Materials. Public Works Management & Policy, 18(3), 279-297.
- González, M.A., Pérez-Guaita, D., Correa-Royero, J., Zapata, B., Agudelo, L., Mesa-Arango, A. ve Betancur-Galvis, L., 2010. Synthesis and Biological Evaluation of Dehydroabietic Acid Derivatives. European Journal of Medicinal Chemistry, 45 (2), 811–816.
- Grace, T. M., 1975. A Survey of Evaporator Scaling in the Alkaline Pulp Industry. Project 3234, Report One: A Progress Report to Members of the Institute of Paper Chemistry.
- Grissino-Mayer, H. D., Blount, H. C. ve Miller, A. C., 2001. Tree-ring Dating and the Ethnohistory of the Naval Stores Industry in Southern Georgia. Tree-Ring Res., 57, 3.
- Groenewoud, W. M., 2001. Characterisation of Polymers by Thermal Analysis. Elsevier.
- Gülçin, İ., Büyükokuroğlu, M. E., Oktay, M. ve Küfrevioğlu, Ö. İ., 2003. Antioxidant and Analgesic Activities of Turpentine of *Pinus nigra* Arn. subsp. *pallsiana* (Lamb.) Holmboe. Journal of Ethnopharmacology, 86(1), 5 1-58.
- Güner, Ş. T., Cezmi, Ö.Z.E.L., Türkan, M. ve Akgül, S., 2019. Türkiye'deki Sahilçamı Ağaçlandırmalarında Ağaç Bileşenlerine Ait Karbon Yoğunluklarının Değişimi. Ormancılık Araştırma Dergisi, 6(2), 167-176.
- Hafizoğlu, H., 1983. Wood Extractives of *Pinus sylvestris* L., *Pinus nigra* Arn. and *Pinus brutia* Ten. with Special Reference to Nonpolar Components, Holzforschung 37, 321-326
- Hafizoğlu, H. ve Deniz İ., 2012. Odun Kimyası Ders Notları, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalı, Orman Endüstri Mühendisliği, Orman Fakültesi, Trabzon.
- Hagedorn, S. ve Kaphammer, B., 1994. Microbial Biocatalysis in the Generation of Flavor and Fragrance Chemicals. Annu Rev Microbiol, 48, 773–800.

- Hambleton, A., Fabra, M. J., Debeaufort, F., Dury-Brun, C. ve Voilley, A., 2009. Interface and Aroma Barrier Properties of Iota-Carrageenan Emulsion-Based Films Used for Encapsulation of Active Food Compounds. Journal of Food Engineering, 93(1), 80-88.
- Hardhianti, M. P. W. ve Azis, M. M., 2022. Kinetic Studies of Esterification of Rosin and Pentaerythritol. Processes, 10(1), 39.
- Hiki, N., Kaminishi, M., Hasunuma, T., Nakamura, M., Nomura, S., Yahagi, N. ve Suzuki, H., 2011. A Phase I Study Evaluating Tolerability, Pharmacokinetics, and Preliminary Efficacy of L-Menthol in Upper Gastrointestinal Endoscopy. Clinical Pharmacology & Therapeutics, 90(2), 221-228.
- Hofland, A., 2012. Alkyd Resins: from Down and Out to Alive and Kicking. Prog. Org. Coating, 73, 274-282.
- Hu, L. H., Zhou, Y. H. ve Song, Z. Q., 2006. Synthesis and Properties of Rosin-Based Polyglucoside. Linchan Huaxue Yu Gongye, 26(1), 11-14.
- Hussein, M., Sayed, T., El-Basyouny, K. ve De Leur, P., 2020. Investigating Safety Effects of Wider Longitudinal Pavement Markings. Accident Analysis & Prevention, 142, 105.
- Hwang, K. H., Ahn, J. Y., Kim, S., Park, J. H. ve Ha, T. Y., 2011. Abietic Acid has an Anti-Obesity Effect in Mice Fed a High-Fat Diet. Journal of Medicinal Food, 14(9), 1052-1056.
- Ito, Y. ve Folmer, D., 2013. Glycerol Ester of Wood Rosin-Chemical and Technical Assessment (CTA).
- Janse, G. ve Ottitsch, A., 2005. Factors Influencing the Role of Non-Wood Forest Products and Services. Forest Policy and Economics, 7(3), 309-319.
- Jantam, I. ve Ahmad, A. S., 1999. Oleoresins of Three Pinus Species from Malaysian Pine Plantations. ASEAN Review of Biodiversity and Environmental Conservation, 1-9.
- Kanerva, M., Puolakka, A., Takala, T. M., Elert, A. M., Mylläri, V., Jönkkäri, I. ve Vuorinen, J., 2019. Antibacterial Polymer Fibres by Rosin Compounding and Melt-Spinning. Materials Today Communications, 20, 100527.
- Karlberg, A. T., 2000. Colophony. In *Handbook of Occupational Dermatology*, Springer, Berlin, Heidelberg.
- Keeling, C. I. ve Bohlmann, J., 2006. Genes, Enzymes and Chemicals of Terpenoid Diversity in the Constitutive and Induced Defence of Conifers Against Insects Andpathogens. New Phytologist, 170, 657-675.
- KGM, 2013. Karayolları Teknik Şartnamesi, Karayolları Genel Müdürlüğü, Ankara.

- Kim, J. C., Kim, K. J., Kim, D. S. ve Han, J. S., 2005. Seasonal Variations of Monoterpene Emissions from Coniferous Trees of Different Ages in Korea. Chemosphere, 59(11), 1685–1696.
- Kim, Y. S. ve Shin, D. H., 2004. Volatile Constituents from the Leaves of *Callicarpa japonica* Thunb. and Their Antibacterial Activities. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52(4), 781-787.
- Kizil, R., Irudayaraj, J. ve Seetharaman, K., 2002. Characterization of Irradiated Starches by Using FT-Raman and FTIR Spectroscopy. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 50(14), 3912-3918.
- Kjellin, M. ve Johansson, I., 2010. Surfactants from Renewable Resources. John Wiley & Sons.
- Knowles, J. R., Roller, S., Murray, D. B. ve Naidu, A. S., 2005. Antimicrobial Action of Carvacrol at Different Stages of Dual-Species Biofilm Development by *Staphylococcus aureus* and *Salmonella enterica* serovar Typhimurium. Applied and Environmental Microbiology, 71(2), 797-803.
- Komut, O., 2019. Odun Dışı Orman Ürünlerine İlişkin Paydaş Farkındalığı: Orman Köylüsü Örneği. Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi, 20(1), 110-117.
- Kouisni, L., Holt-Hindle, P., Maki, K. ve Paleologou, M., 2012. The Lignoforce System: A New Process for the Production of High-Quality Lignin from Black Liquor. J. Sci. Technol. For. Prod. Processes, 2(4), 6-10.
- Koukios, E., Monteleone, M., Texeira Carrondo, M.J., Charalambous, A., Girio, F., Hernández, E.L., Mannelli, S., Parajó, J.C., Polycarpou, P. ve Zabaniotou, A., 2017. Targeting sustainable bioeconomy: A New Development Strategy for Southern European Countries. The Manifesto of the European Mezzogiorno. Journal of Cleaner Production, 172, 3931–3941.
- Kumar, S. ve Gupta, S. K., 2013. Rosin: a Naturally Derived Excipient in Drug Delivery Systems. Polim. Med., 43(1), 45-48.
- Kurose, K., Okamura, D. ve Yatagai, M., 2007. Composition of the Essential Oils from the Leaves of Nine Pinus Species and the Cones of Three Of Pinus Species. Flavour and Fragrance Journal, 22(1), 10-20.
- Kwon, T.Y., Bagheri, R., Kim, Y.K., Kim, K. H. ve Burrow, M.F., 2012. Cure Mechanisms in Materials for Use in Esthetic Dentistry. Journal of Investigative and Clinical Dentistry, 3, 3-16.
- La Gennusa, M., Llorach-Massana, P., Montero, J. I., Peña, F. J., Rieradevall, J., Ferrante, P. ve Sorrentino, G., 2017. Composite Building Materials: Thermal and Mechanical Performances of Samples Realized with Hay and Natural Resins. Sustainability, 9(3), 373.

- Ladero, M., de Gracia, M. M. ve Trujillo, M. F., 2007. Process Intensification in the Esterification of Rosin with Glycerol. In Proceeding of European Congress of Chemical Engineering (ECCE-6), Cophanegen.
- Ladero, M., de Gracia, M., Tamayo, J. J., de Ahumada, I. L., Trujillo, F. ve Garcia-Ochoa, F., 2011. Kinetic Modelling of the Esterification of Rosin and Glycerol: Application to Industrial Operation. Chemical Engineering Journal, 169(1-3), 319-328.
- Ladero, M., de Gracia, M., Trujillo, F. ve Garcia-Ochoa, F., 2012. Phenomenological Kinetic Modelling of the Esterification of Rosin and Polyols. Chemical Engineering Journal, 197, 387-397.
- Lai, P.-L., Chen, L.H., Chen, W.J. ve Chu, I.M., 2013. Chemical and Physical Properties of Bone Cement for Vertebroplasty. Biomed. J., 36, 162-167.
- Lainez, M., González, J.M., Aguilar, A. ve Vela, C., 2017. Spanish Strategy on Bioeconomy: Towards a Knowledge Based Sustainable Innovation. New Biotechnol., 40, 87-95.
- Langenheim, J. H., 2003. Plant Resins: Chemistry, Evolution, Ecology, and Ethnobotany. Timber Press, Portland/Cambridge.
- Langenheim, J. H., 1994. Higher Plant Terpenoids: A Phytocentric Overview of Their Ecological Roles. Journal of Chemical Ecology, 20, 1223-1280.
- Lee, M., Choi, K., Oh, I. S. ve Kim, J., 2015. Analysis of Traffic Accident Reduction Performance of High-Quality and Long-Life Pavement Marking Materials. KSCE Journal of Civil and Environmental Engineering Research, 35(4), 921-929.
- Lewinsohn, E., Gijzen, M., Muzika, R. M., Barton, K. ve Croteau, R., 1993. Oleoresinosis in Grand Fir (*Abies grandis*) Saplings and Mature Trees (Modulation of This Wound Response by Light and Water Stresses). Plant Physiol, 101(3), 1021-1028.
- Li, Y., Liu, X., Zhang, Q., Wang, B., Yu, C., Rashid, H. U. ve Lai, F., 2018. Characteristics and Kinetics of Rosin Pentaerythritol Ester Via Oxidation Process Under Ultraviolet Irradiation. Molecules, 23(11), 2816.
- Limberger, R. P., Schuh, R. S. ve Henriques, A. T., Pine Terpene Biotransformation. In: Fett-Neto AG, Rodrigues-Correia KCS (ed) Pine Resin: Biology, Chemistry and Applications. Research Signpost, Kerala-India, 2012.
- Lin, R., Li, H., Long, H., Su, J. ve Huang, W., 2015. Structure and Characteristics of Lipase-Catalyzed Rosin Acid Starch. Food Hydrocolloids, 43, 352-359.
- Liu, P., Lu, J.J., Wang, Q. ve Vinik, P., 2010. Performance Evaluation of No Track Thermoplastic Traffic Markings. J. Transport. Eng., 136, 8-1007.
- Liu, X., Xin, W. ve Zhang, J., 2010. Rosin-Derived Imide-Diacids as Epoxy Curing Agents for Enhanced Performance. Bioresource Technology, 101(7), 2520-2524.

- Lloyd, W. D. ve Hedrick, G. W., 1961. The Diels-Alder Reaction of Levopimaric Acid and Its Use in Quantitative Determinations2. The Journal of Organic Chemistry, 26(6), 2029-2032.
- Lombardero, M. J., Ayres, M. P., Lorio Jr, P. L. ve Ruel, J. J., 2000. Environmental Effects on Constitutive and Inducible Resin Defences of *Pinus taeda*. Ecology Letters, 3(4), 329-339.
- Lovrić, M., Da Re, R., Vidale, E., Prokofieva, I., Wong, J., Pettenella, D. ve Mavsar, R., 2020. Non-Wood Forest Products in Europe–A Quantitative Overview. Forest Policy and Economics, 116, 102175.
- Ma, G., Zhang, T., Wu, J., Hou, C., Ling, L. ve Wang, B., 2013. Preparation and Properties of Glycerin Ester of Tung Oil Modified Rosin. Journal of Applied Polymer Science, 130(3), 1700-1706.
- Ma, Q., Liu, X., Zhang, R., Zhu, J. ve Jiang, Y., 2013. Synthesis and Properties of Full Bio-Based Thermosetting Resins from Rosin Acid and Soybean Oil: The Role of Rosin Acid Derivatives. Green Chemistry, 15(5), 1300-1310.
- Macchioni, F., Cioni, P. L., Flamini, G., Morelli, I., Maccioni, S. ve Ansaldi, M., 2003. Chemical Composition of Essential Oils from Needles, Branches and Cones of *Pinus pinea*, *P. halepensis*, *P. pinaster* and *P. nigra* from Central Italy. Flavour and Fragrance Journal, 18(2), 139-143.
- Mahendra, V., 2019. Rosin product review. Applied Mechanics and Materials, 890, 70-91.
- Maiti, S., Ray, S. S. ve Kundu, A. K., 1989. Rosin: a Renewable Resource for Polymers and Polymer Chemicals. Progress in Polymer Science, 14(3), 297-338.
- Marques, F. A., Frensch, G., Zaleski, S. R., Nagata, N., Maia, B. H., Lazzari, S. ve Corrêa, A. G., 2012. Differentiation of Five Pine Species Cultivated in Brazil Based on Chemometric Analysis of Their Volatiles Identified by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. Journal of the Brazilian Chemical Society, 23, 1756-1761.
- Mayer, M.J.J., Meuldijk, J. ve Thoenes, D., 1995. Influence of Disproportionated Rosin Acid Soap on the Emulsion Polymerization Kinetics of Styrene. Journal of Applied Polymer Science, 56 (2), 119–126.
- Merev, N., 2003. Odun Anatomisi Ders Notları, K.T.Ü., Trabzon.
- Mess, A., Vietzke, J. P., Rapp, C. ve Francke, W., 2011. Qualitative Analysis of Tackifier Resins in Pressure Sensitive Adhesives Using Direct Analysis in Real Time Time-of-Flight Mass Spectrometry. Analytical Chemistry, 83(19), 7323-7330.
- Migletz, J. ve Graham, J., 2002. Long-term Pavement Marking Practices. A synthesis of highway practice. Transportation Research Board, Washington, DC.
- Migletz, J., Graham, J.L., Bauer, K.M. ve Harwood, D.W., 1999. Field Surveys of Pavement-Marking Retroreflectivity. Transport. Res. Rec., 1657, 71-78.

- Migletz, J., Graham, J.L., Harwood, D.W. ve Bauer, K.M., 2001. Service Life of Durable Pavement Markings. Transport. Res. Rec., 1749, 13-21.
- Migliorini, A. J., Brito, J. O. ve Barrichelo, L. E. G., 1980. Qualidade da Resina de Espe'cies de *Pinus implantadas* no Estado de Minas Gerais: Ana'Lise do Breu E da Terebintina. IPEF, Circular Tecnica, 105, 01-04.
- Mills, J. S. ve White, R., 1977. Natural Resins of Art and Archaeology Their Sources, Chemistry and Identification. Studies in Conservation, 22(1), 12-31.
- Mirabedini, S. M., Jamali, S. S., Haghayegh, M., Sharifi, M., Mirabedini, A. S. ve Hashemi-Nasab, R., 2012. Application of Mixture Experimental Design to Optimize Formulation and Performance of Thermoplastic Road Markings. Progress in Organic Coatings, 75(4), 549-559.
- Mitchell, G. R., 2017. Climate Change and Manufacturing. Procedia Manufacturing, 12, 298-306.
- Mitchell, G. R., Mahendra, V. ve Sousa, D., 2018. Biopolymers Based on Rosin. Curr. Res. Biopolym, (6), 1-6.
- Mitić-Ćulafić, D., Žegura, B., Nikolić, B., Vuković-Gačić, B., Knežević-Vukčević, J. ve Filipič, M., 2009. Protective Effect of Linalool, Myrcene and Eucalyptol Against T-Butyl Hydroperoxide Induced Genotoxicity in Bacteria and Cultured Human Cells. Food and Chemical Toxicology, 47(1), 260-266.
- Mohamed, M., Skinner, A., Abdel-Rahim, A., Kassem, E. ve Chang, K., 2019. Deterioration Characteristics of Waterborne Pavement Markings Subjected to Different Operating Conditions. J. Transport. Eng., Part B: Pavements, 145(2), 04019003.
- Morkhade, D. M., Nande, V. S., Barabde, U. V., Patil, A. T. ve Joshi, S. B., 2007. PEGylated Rosin Derivatives: Novel Microencapsulating Materials for Sustained Drug Delivery. AAPS PharmSciTech, 8, 134-142.
- Morris, C. W. ve Watkins, G. S., 1971. Tall Oil Recovery. Patent US, (3575952).
- Mota, R. F. G., Bordado, J. C. M. ve Goncalves, J. F. D., 2016. Increase of Rosin Ester Shelf Life: Improvement of Oxidative Stability. University of Lisbon.
- Mouton, Y., 2010. Organic Materials in Civil Engineering. John Wiley & Sons, Hoboken.
- Nande, V. S., Barabde, U. V., Morkhade, D. M., Patil, A. T. ve Joshi, S. B., 2006. Synthesis and Characterization of PEGylated Derivatives of Rosin for Sustained Drug Delivery. Reactive and Functional Polymers, 66(11), 1373-1383.
- Natsir, M., Nurdin, M., Ansharullah, A., Muzakkar, M. Z., Trimutia, E., Irwan, I. ve Maulidiyah, M., 2021. The Technique for Separation and Purification of Gondorukem (Gum Rosin) from Pine Gum (*Pinus merkusii*) with a Simple Distillation Method. In Journal of Physics: Conference Series, 1899(1), 012038.

- Neis, F. A., de Costa, F., de Araujo Jr, A. T., Fett, J. P. ve Fett-Neto, A. G., 2019. Multiple Industrial Uses of Non-Wood Pine Products. Industrial Crops and Products, 130, 248-258.
- Nerio, L. S., Olivero-Verbel, J. ve Stashenko, E., 2010. Repellent Activity of Essential Oils: A Review. Bioresource Technology, 101(1), 372-378.
- OGM., 1995. Orman Tali Ürünlerinin Üretim ve Satış Esasları, T.C. Orman Bakanlığı, İşletme ve Pazarlama Dairesi Başkanlığı, Tebliğ No:283, Ankara.
- OGM., 2016. Odun Dışı Orman Ürünlerinin Envanter ve Planlaması İle Üretim ve Satış Esasları, Tebliğ No 302, Ankara.
- OGM., 2017. Reçine Eylem planı, Orman Genel Müdürlüğü, 2017-2021, Ankara.
- OGM., 2019. Türkiye’deki Sahil çamı Ağaçlandırmaları. Orman Genel Müdürlüğü, Orman İdaresi ve Planlama Dairesi Başkanlığı’nın 05.04.2019 tarih ve 98851831-604.99-E.702649 sayılı yazısı. Ankara.
- Ohwada, T., Nonomura, T., Maki, K., Sakamoto, K., Ohya, S., Muraki, K. ve Imaizumi, Y., 2003. Dehydroabietic Acid Derivatives as a Novel Scaffold for Large-Conductance Calcium-Activated K⁺ Channel Openers. Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters, 13 (22), 3971–3974.
- OK, K. ve Koç, M., 2018. Türkiye’de Odun Dışı Orman Ürünlerinin Planlanmasında Yöntem ve Yaklaşım Sorunu. Turkish Journal of Forestry, 19(4), 391-402.
- Orellana-Paucar, A. M., Serruys, A.S.K., Afrikanova, T., Maes, J., De Borggraeve, W., Alen, J. ve Esguerra, C. V., 2012. Anticonvulsant Activity of Bisabolene Sesquiterpenoids of *Curcuma longa* in Zebrafish and Mouse Seizure Models. Epilepsy & Behavior, 24(1), 14-22.
- Osete-Cortina, L., Doménech-Carbó, M. T., Mateo-Castro, R., Gimeno-Adelantado, J. V. ve Bosch-Reig, F., 2004. Identification of Diterpenes in canvas Painting Varnishes by Gas Chromatography–Mass Spectrometry with Combined Derivatisation. Journal of Chromatography A, 1024 (1-2), 187-194.
- Overbeek, A., Bückmann, F., Martin, E., Steenwinkel, P. ve Annable, T., 2003. New Generation Decorative Paint Technology. Prog. Org. Coating, 48, 125-139.
- Ozelim, L. ve Turochy, R. E., 2014. Modeling Retroreflectivity Performance of Thermoplastic Pavement Markings in Alabama. Journal of Transportation Engineering, 140(6), 05014001.
- Özcan, B. G., 2003. Sahil Çamı (*Pinus pinaster* Ait.) Ağaçlandırmalarında Artım ve Büyüme, Doktora Tezi, İ. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Panten, J., Bertram, H. J. ve Surburg, H., 2005. New Woody And Ambery Notes From Cedarwood and Turpentine Oil. Perspectives in Flavor and Fragrance Research, 105-117.

- Pardo-de-Santayana, M., Tardío, J., Blanco, E., Carvalho, A.M., Lastra, J.J., San Miguel, E. ve Morales, R., 2007. Traditional Knowledge of Wild Edible Plants Used in the Northwest of the Iberian Peninsula (Spain and Portugal): A Comparative Study. J. Ethnobiol. Ethnomed., 3 (1), 1–27.
- Paul, I. M., Beiler, J. S., King, T. S., Clapp, E. R., Vallati, J. ve Berlin Jr, C. M., 2010. Vapor Rub, Petrolatum, and No Treatment For Children with Nocturnal Cough and Cold Symptoms. Pediatrics, 126(6), 1092-1099.
- Pavon, C., Aldas, M., Hernández-Fernández, J. ve López-Martínez, J., 2022. Comparative Characterization of Gum Rosins for Their Use as Sustainable Additives in Polymeric Matrices. Journal of Applied Polymer Science, 139(9), 51734.
- Pavon, C., Aldas, M., López-Martínez, J. ve Ferrándiz, S., 2020. New Materials for 3D-Printing Based on Polycaprolactone with Gum Rosin and Beeswax as Additives. Polymers, 12(2) 334.
- Pavon, C., Aldas, M., Rayón, E., Arrieta, M. P. ve López-Martínez, J., 2021. Deposition of Gum Rosin Microspheres on Polypropylene Microfibres Used in Face Masks to Enhance Their Hydrophobic Behaviour. Environmental Technology & Innovation, 24, 101812.
- Penczek, P., 1975. Synthesis And Properties of Polymers Prepared from The Products of Maleic Anhydride Addition to Resin Acid from Rosin. Polimery, 20(8), 371-6.
- Peñuelas, J. ve Llusia, J., 1999. Short-term Responses of Terpene Emission Rates to Experimental Changes of PFD in *Pinus halepensis* and *Quercus ilex* in Summer Field Conditions. Environmental and Experimental Botany, 42(1), 61-68.
- Peralta-Yahya, P. P., Ouellet, M., Chan, R., Mukhopadhyay, A., Keasling, J. D. ve Lee, T. S., 2011. Identification and Microbial Production of A Terpene-Based Advanced Biofuel. Nature Communications, 2(1), 483.
- Pettenella, D., Secco, L. ve Maso, D., 2007. NWFPS Marketing: Lessons Learned and New Development Paths from Case Studies in Some European Countries. Small-scale Forestry, 6, 373–390.
- Pfeifhofer, H. W., 2000. Composition of The Essential Oil of *Pinus canariensis* Sweet ex Sprengel. Flavour and Fragrance Journal, 15(4), 266-270.
- Phillips, M.A. ve Croteau, R. B., 1999. Resin-based Defenses in Conifers. Trends in Plant Science, 4, 184–190.
- Porsuk, T., 2000. Sürdürülebilir Ormancılık İçin Kriterler, Göstergeler ve Türkiye’deki Durum, İ. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Rajendran, V. K., Breitkreuz, K., Kraft, A., Maga, D. ve Brucart, M., 2016. Analysis of the European Crude Tall Oil Industry—Environmental Impact, Socioeconomic

Value & Downstream Potential. Fraunhofer Institute for Environmental, Safety and Energy Technology UMSICHT: Oberhausen, Germany, 3-77.

- Rao, X., 2012. Synthesis and Application of Rosin-Based Surfactants. Rosinbased Chemicals and Polymers. Smithers Rapra Publishing, Shrewsbury, Shropshire, UK.
- Reinsvold, R. E., Jinkerson, R. E., Radakovits, R., Posewitz, M. C. ve Basu, C., 2011. The Production of the Sesquiterpene B-Caryophyllene in a Transgenic Strain of the *Cyanobacterium synechocystis*. Journal Of Plant Physiology, 168(8), 848-852.
- Ren, F., Zheng, Y. F., Liu, X. M., Yue, X. Y., Ma, L., Li, W. G. ve Guan, W. L., 2015. An investigation of the oxidation mechanism of abietic acid using two-dimensional infrared correlation spectroscopy. Journal of Molecular Structure, 1084, 236-243.
- Rezzi, S., Bighelli, A., Castola, V. ve Casanova, J., 2005. Composition and Chemical Variability of the Oleoresin of *Pinus nigra* ssp. *laricio* from Corsica. Industrial Crops and Products, 21(1), 71-79.
- Roberds, J. H., Strom, B. L., Hain, F. P., Gwaze, D. P., McKeand, S. E. ve Lott, L. H., 2003. Estimates of Genetic Parameters for Oleoresin and Growth Traits in Juvenile Loblolly Pine. Can J Forest Res, 33(12), 2469–2476.
- Rodrigues, K. C. S., Apel, M. A., Henriques, A. T. ve Fett-Neto, A. G., 2011. Efficient Oleoresin Biomass Production in Pines Using Low Cost Metal Containing Stimulant Paste. Biomass Bioenerg, 35(10), 4442–4448.
- Rodrigues-Corrêa, K. C. D. S., de Lima, J. C. ve Fett-Neto, A. G., 2012. Pine Oleoresin: Tapping Green Chemicals, Biofuels, Food Protection, and Carbon Sequestration From Multipurpose Trees. Food and Energy Security, 1(2), 81-93.
- Rosa, M. F., Medeiros, E. S., Malmonge, J. A., Gregorski, K. S., Wood, D. F., Mattoso, L. H. C. ve Imam, S. H., 2010. Cellulose Nanowhiskers From Coconut Husk Fibers: Effect of Preparation Conditions on Their Thermal and Morphological Behavior. Carbohydrate Polymers, 81(1), 83-92.
- Runt, J. ve Huang, J., 2002. Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 3 Elsevier, New York.
- Saatçioğlu, F., 1976. Silvikültürün Biyolojik Esasları ve Prensipleri (Silvikültür I). İ.Ü. Orman Fakültesi Yayınları No. 2187/222, İstanbul.
- Santos, A. M., Vasconcelos, T., Mateus, E., Farrall, M. H., da Silva, M. G., Paiva, M. R. ve Branco, M., 2006. Characterization of the Volatile Fraction Emitted by Phloems of Four *Pinus* Species by Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography–Mass Spectrometry. Journal of Chromatography A, 1105(1-2), 191-198.

- Scarlat, N., Dallemand, J.-F., Monforti-Ferrario, F. ve Nita, V., 2015. The Role of Biomass and Bioenergy in a Future Bioeconomy: Policies and Facts. Environmental Development, 15, 3–34.
- Seeland, K. ve Staniszewski, P., 2007. Indicators for a European Cross-Country State-of-the Art Assessment of Non-Timber Forest Products and Services. Small Scale Forestry, 6, 411–422.
- Sills, E., Shanley, P., Paumgarten, F., de Beer, J. ve Pierce, A., 2011. Evolving Perspectives on Non-timber Forest Products. In *Non-timber Forest Products in the Global Context*. Springer, Berlin.
- Silvestre, A. J. ve Gandini, A., 2008. Rosin: Major Sources, Properties and Applications. In *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Elsevier.
- Sixta, H., 2006. Handbook of Pulp, Volume 2, Wiley-Vch Verlag.
- Smith, E., Williamson, E., Zloh, M. ve Gibbons, S., 2005. Isopimaric Acid from *Pinus nigra* Shows Activity Against Multidrug-Resistant and EMRSA Strains of *Staphylococcus aureus*. Phytotherapy Research, 19(6), 538-542.
- Soliman, A. A., Alian, N. A., Elsayy, M. M. ve Shaker, N. O., 2021. Characterization and Evaluation of Novel Sustainable Polymers Derived from Renewable Rosin. Pigment & Resin Technology, 51(6), 600-608,
- Soltes, E.J. ve Zinkel, D.F., 1989. Chemistry of rosin. In: Zinkel, D.F., Russell, J. (Eds.), *Naval stores: Production, Chemistry, and Utilization*. Pulp Chemical Association, New York.
- Song, Z., Liang, Z. ve Liu, X., 1995. Chemical Characteristics of Oleoresins from Chinese Pine. Biochem. Syst. Ecol., 23, 517–522.
- Songchitruksa, P., Ullman, G.L. ve Pike, A.M., 2011. Guidance for Cost-Effective Selection of Pavement Marking Materials for Work Zones. J. Infrastruct. Syst., 17, 55-65.
- Sonibare, O. O. ve Olakunle, K., 2008. Chemical Composition and Antibacterial Activity of the Essential Oil of *Pinus caribaea* from Nigeria. African Journal of Biotechnology, 7(14), 2462-2464.
- Souto, J. C., Yustos, P., Ladero, M. ve Garcia-Ochoa, F., 2011. Disproportionation of Rosin on an Industrial Pd/C Catalyst: Reaction Pathway and Kinetic Model Discrimination. Bioresource Technology, 102(3), 3504-3511.
- Söderberg, T. A., Johansson, A. ve Gref, R., 1996. Toxic Effects of Some Conifer Resin Acids and Tea Tree Oil on Human Epithelial and Fibroblast Cells. Toxicology, 107(2), 99-109.

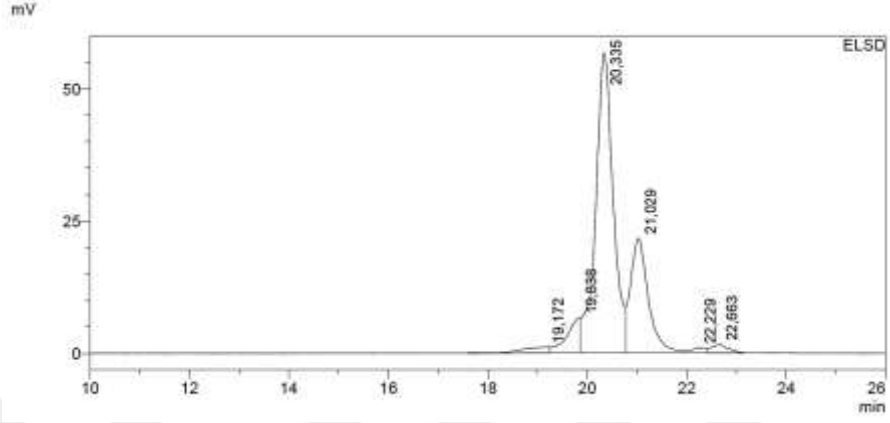
- Steele, C. L., Katoh, S., Bohlmann, J. ve Croteau, R., 1998. Regulation of Oleoresinosis in Grand Fir (*Abies grandis*). Differential Transcriptional Control of Monoterpene, Sesquiterpene, and Diterpene Synthase Genes in Response to Wounding. Plant Physiol, 116(4), 1497–1504.
- Stonecipher, W. D. ve Turner, R. W., 1970. In *Encyclopaedia of Polymer Science and Technology*, Ed., N M Bikales, Interscience, NY, USA.
- Swift, K.A.D., 2004. Catalytic Transformations of the Major Terpene Feedstocks. Top Catal, 27(14), 143–155.
- Tanaka, R., Tokuda, H. ve Ezaki, Y., 2008. Cancer Chemopreventive Activity of Rosin Constituents of *Pinus spez.* and Their Derivatives in Two-Stage Mouse Skin Carcinogenesis Test. Phytomedicine, 15 (11), 985–992.
- Temiz, A., Alfredsen, G., Eikenes, M. ve Terziev, N., 2008. Decay Resistance of Wood Treated with Boric Acid and Tall Oil Derivates. Bioresource Technology, 99(7), 2102-2106.
- Teshome, T., 2011. Analysis of Resin and Turpentine Oil Constituents of *Pinus patula* Grown in Ethiopia. Ethiopian E-Journal for Research and Innovation Foresight (Ee-JRIF), 3(1), 38-48.
- Tiarks, F., Frechen, T., Kirsch, S., Leuninger, J., Melan, M., Pfau, A., Richter, F., Schuler, B. ve Zhao, C. L., 2003. Formulation Effects on the Distribution of Pigment Particles in Paints. Prog. Org. Coating, 48, 140-152.
- Tingey, D. T., Manning, M., Grothaus, L. C. ve Burns, W. F., 1980. Influence of Light and Temperature on Monoterpene Emission Rates from Slash Pine. Plant Physiology, 65(5), 797-801.
- TS EN 1871, 2021. Yol çizgi malzemeleri - Boya, Termoplastik ve Soğuk Plastik Malzemeler - Fiziksel Özellikler, T.S.E., Ankara.
- Tsanaktsidis, C. G., Favvas, E. P., Scaltsoyiannes, A. A., Christidis, S. G., Katsidi, E. X. ve Scaltsoyiannes, A. V., 2013. Natural Resins and Their Application in Antifouling Fuel Technology: Part I: Improving the Physicochemical Properties of Diesel Fuel Using Natural Resin Polymer as a Removable Additive. Fuel Processing Technology, 114, 135-143.
- Turtola, S., Manninen, A. M., Rikala, R. ve Kainulainen, P., 2003. Drought Stress Alters the Concentration of Wood Terpenoids in Scots Pine and Norway Spruce Seedlings. Journal of Chemical Ecology, 29, 1981-1995.
- Tümen, İ. ve Reunanen, M., 2010. A comparative Study on Turpentine Oils of Oleoresins of *Pinus sylvestris* L. from Three Districts of Denizli. Records of Natural Products, 4(4), 224.
- Türker, M. F., Öztürk, A. ve Tiryaki, E., 2002. Ülkemiz Ormancılık Sektöründe Odun Dışı Orman Ürünleri Kapsamında Değerlendirilen Odun Dışı Bitkisel Ürünlerin İşletmeciliği. II.Ulusal Karadeniz Ormancılık Kongresi, Artvin, Kafkas Üniversitesi Artvin Orman Fakültesi Bildiriler Kitabı Cilt I, 25-40.

- Uloth, V. C. ve Wong, A., 1986. The Effect of Black Liquor Soap Content on Evaporator Capacity. I: Na_2CO_3 - Na_2SO_4 Scaling. Pulp & paper Canada, 87(7), 47-53.
- Ulukanli, Z., Karabörklü, S., Bozok, F., Ateş B., Erdogan, S., Cenet, M. ve Karaaslan, M. G., 2014. Chemical composition, antimicrobial, insecticidal, phytotoxic and antioxidant activities of Mediterranean *Pinus brutia* and *Pinus pinea* resin essential oils. Chinese Journal of Natural Medicines, 12(12), 901-910.
- Uusi-Kyyny, P., Pakkanen, M., Linnekoski, J. ve Alopaeus, V., 2017. Hydrogen Solubility Measurements of Analyzed Tall Oil Fractions and a Solubility Model. The Journal of Chemical Thermodynamics, 105, 15-20.
- URL-1, <http://www.atilimmakina.com.tr/hizmetlerimiz-17-kolofon-recine-tesisi.html>, 04.04.2023.
- Vázquez-González, C., Zas, R., Erbilgin, N., Ferrenberg, S., Rozas, V. ve Sampedro, L., 2020. Resin Ducts as Resistance Traits in Conifers: Linking Dendrochronology and Resin-Based Defenses. Tree Physiol., 40(10), 1313-1326.
- Valto, P., Knuutinen, J. ve Alén, R., 2012. Overview of Analytical Procedures for Fatty and Resin Acids in the Papermaking Process. BioResources, 7(4), 6041-6076.
- Van Heiningen, A., 2006. Converting A Kraft Pulp Mill into An Integrated Forest Biorefinery. Pulp and Paper Canada, 107(6), 38-43.
- Vantomme, P., 2003. Compiling Statistics on Non-Wood Forest Products as Policy and Decision-Making Tools at the National Level. Int. For. Rev., 5 (2), 156–160.
- Vevere, L., 2020. Fridrihsone, A., Kirpluks, M. ve Cabulis, U., A Review of Wood Biomass-Based Fatty Acids and Rosin Acids Use in Polymeric Materials. Polymers, 12(11), 1-17.
- Vogler, E. A., 1998. Structure and Reactivity of Water at Biomaterial Surfaces. Advances in Colloid and Interface Science, 74(1-3), 69-117.
- Wadhera, P., Jindal, R. ve Dogra, R., 2020. Insight into Adsorption Kinetics and Isotherms for Adsorption of Methylene Blue Using Gum Rosin Alcohol/Psyllium-Based Green Adsorbent. Iranian Polymer Journal, 29(6), 501-514.
- Wahlén, C. B., 2017. Opportunities for Making the Invisible Visible: Towards an Improved Understanding of the Economic Contributions of NTFPs. Forest Policy and Economics, 84, 11-19.
- Wang, J., Yao, K., Wilbon, P., Wang, P., Chu, F. ve Tang, C., 2012. Rosin-Derived Polymers and Their Progress in Controlled Polymerization. Rosin-based Chemicals and Polymers, 85-127.

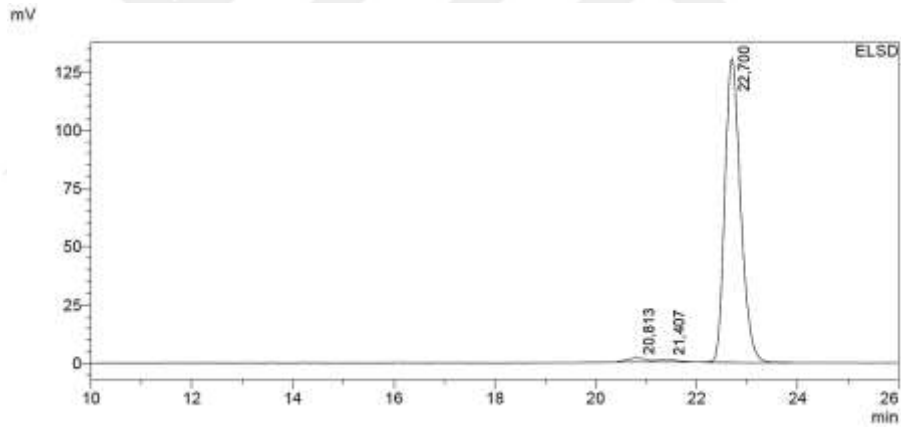
- Wang, L., Ding, S., Gan, P., Chen, X., Zhang, D., Wei, X. ve Wang, X., 2016. A Supported Nano ZnO Catalyst Based on a Spent Fluid Cracking Catalyst (FC₃R) for the Heterogeneous Esterification of Rosin. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 119(1), 219-233.
- Wang, S., 2007. Synthesis of Light-Colored Rosin Glycerol Ester, Holzforshung, 61, 499-503.
- Wang, Z., Calderon, M. M. ve Carandang, M. G., 2006. Effects of Resin Tapping on Optimal Rotation Age of Pine Plantation. Journal of Forest Economics, 11(4), 245-260.
- Wattiau, P., Boland, C. ve Bertrand, S., 2011. Methodologies for *Salmonella enterica* subsp. *enterica* subtyping: Gold Standards and Alternatives. Applied and Environmental Microbiology, 77(22), 7877-7885.
- W.H.O., 2002. Traditional Medicine Strategy 2002–2005, Geneva.
- Wiyono, B., Tachibana, S. ve Tinambunan, D., 2006. Chemical Compositions of Pine Resin, Rosin and Turpentine Oil from West Java. Indonesian Journal of Forestry Research, 3(1), 7-17.
- Xia, X., Hopke, P. K., Holsen, T. M. ve Crimmins, B. S., 2011 Modeling Toxaphene Behavior in the Great Lakes. Science of the Total Environment, 409(4), 792-799.
- Xu, L., Chen, Z., Li, X. ve Xiao, F., 2021. Performance, Environmental Impact and Cost Analysis of Marking Materials in Pavement Engineering, the-State-of-Art. Journal of Cleaner Production, 294, 1-8.
- Xu, X., Shang, S., Song, Z., Cui, S., Wang, H. ve Wang, D., 2011. Preparation and Characterization of Rosin-Based Waterborne Polyurethane from Maleopimaric Acid Polyester Polyol. Bioresources, 6(3), 2460-2470.
- Xu, Z., Lou, W., Zhao, G., Zhang, M., Hao, J. ve Wang, X., 2019. Pentaerythritol Rosin Ester as an Environmentally Friendly Multifunctional Additive in Vegetable Oil-Based Lubricant. Tribology International, 135, 213-218.
- Yang, H., Wang, K., Song, X., Xu, F. ve Sun, R. C., 2012. Enhanced Enzymatic Hydrolysis of Triploid Poplar Following Stepwise Acidic Pretreatment and Alkaline Fractionation. Process Biochemistry, 47(4), 619-625.
- Yao, S. S., Guo, W. F., Lu, Y. ve Jiang, Y. X., 2005. Flavor Characteristics of Lapsang Souchong and Smoked Lapsang Souchong, a Special Chinese Black Tea with Pine Smoking Process. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 53(22), 8688-8693.
- Yılmaz, B., 2015. Abhazya (Rusya), Karadeniz ve Akdeniz Bölgesinde Yetişen Defne (*Laurus nobilis* L.)’nin Yaprak ve Meyvelerinin Kimyasal Bileşiminin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

- Yirga, G., 2010. Use of Traditional Medicinal Plants by Indigenous People in Mekele Town, Capital City of Tigray Regional State of Ethiopia. J Med Plants Res, 4(17), 1799-1804.
- Yu, S. ve Zhang, H., 2020. Preparation of Rosin Pentaerythritol Ester over an Fe₃O₄-Supported ZnO Catalyst. Catalysis Letters, 150(11), 3359-3367.
- Zhang, D., Zhou, D., Wei, X., Liang, J., Chen, X. ve Wang, L., 2017. Green Catalytic Conversion of Hydrogenated Rosin to Glycerol Esters Using Subcritical CO₂ in Water and the Associated Kinetics. The Journal of Supercritical Fluids, 125, 12-21.
- Zhang, G., Hummer, J. E. ve Rasdorf, W., 2010. Impact of Bead Density on Paint Pavement Marking Retroreflectivity. Journal of Transportation Engineering, 136(8), 773-781.
- Zhang, J., 2012. Rosin-based Chemicals and Polymers. Smithers Rapra.
- Zhaobang, S., 1995. Production and Standards for Chemical Non-Wood Forest Products in China (No. CIFOR Occasional Paper no. 6). CIFOR.
- Zhou, D., Wang, L., Chen, X., Wei, X., Liang, J., Tang, W. ve Yin, L., 2020. Formation Regulation of Various Rosin Esters and Intensification Mechanism Using Pressurized CO₂. Journal of Wood Chemistry and Technology, 40 (6), 382-395.
- Zhou, D., Wang, L., Chen, X., Wei, X., Liang, J., Zhang, D. ve Ding, G., A., 2018. Novel Acid Catalyst Based on Super/Subcritical CO₂-Enriched Water for the Efficient Esterification of Rosin. Royal Society Open Science, 5(7), 1-14.
- Zhu, E. Q., Xu, G. F., Sun, S. F., Yang, J., Yang, H. Y., Wang, D. W. ve Deng, J., 2021. Rosin Acid Modification of Bamboo Powder and Thermoplasticity of its Products Based on Hydrothermal Pretreatment. Advanced Composites and Hybrid Materials, 4(3), 584-590.
- Zinkel, D. F., 1989. Naval Stores. In Natural Products of Woody Plants, Springer, Berlin, Heidelberg.
- Zulak, K. G. ve Bohlmann, J., 2010. Terpenoid Biosynthesis and Specialized Vascular Cells of Conifer Defense. Journal of Integrative Plant Biology, 52, 86-97.

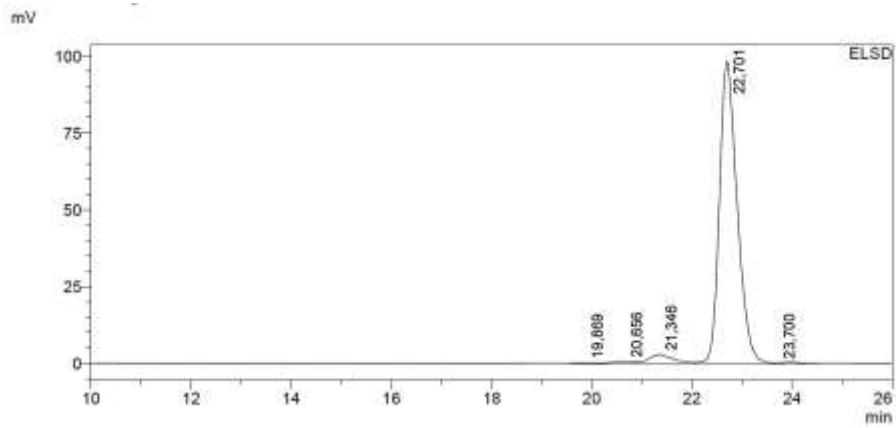
8. EKLER



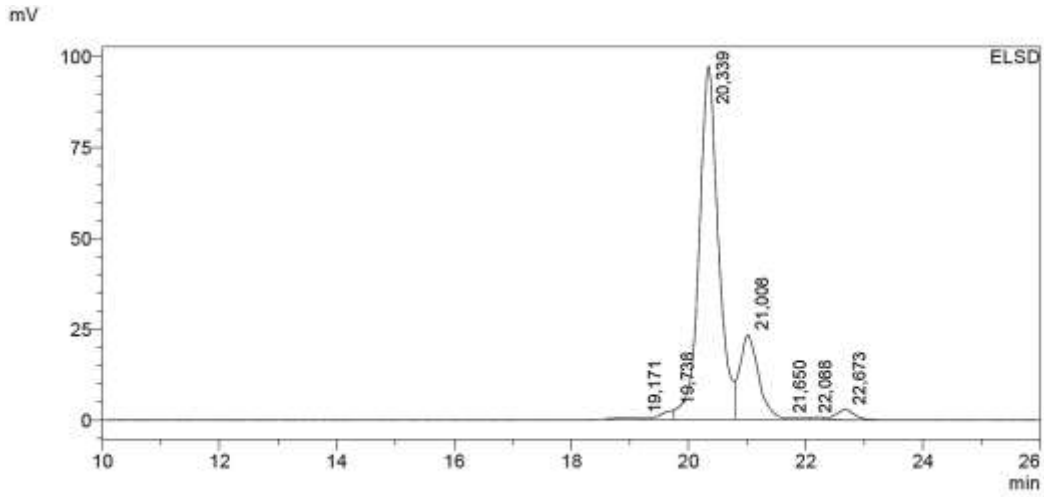
Ek Şekil 1. Çam reçinesi kolofanı GPC-HPLC kromatogramı



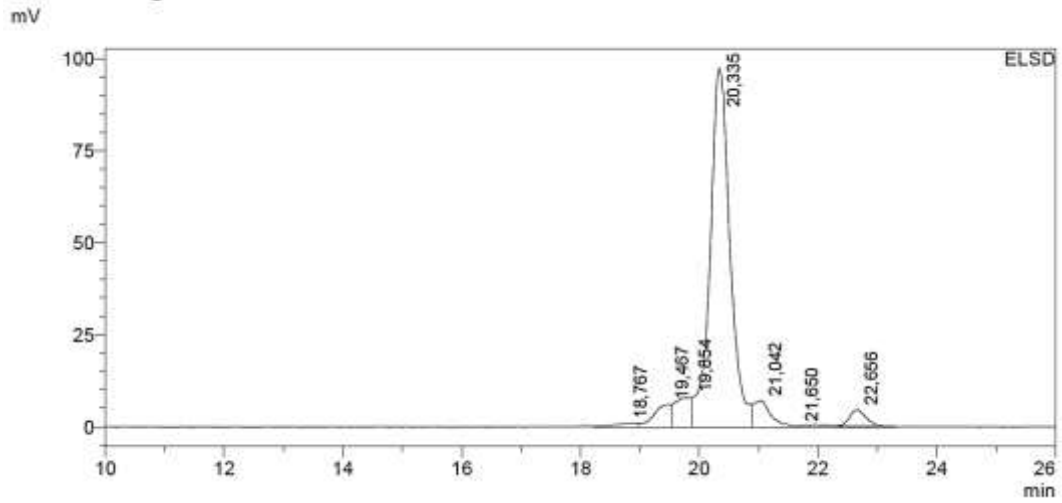
Ek Şekil 2. Tall oil kolofanı GPC-HPLC kromatogramı



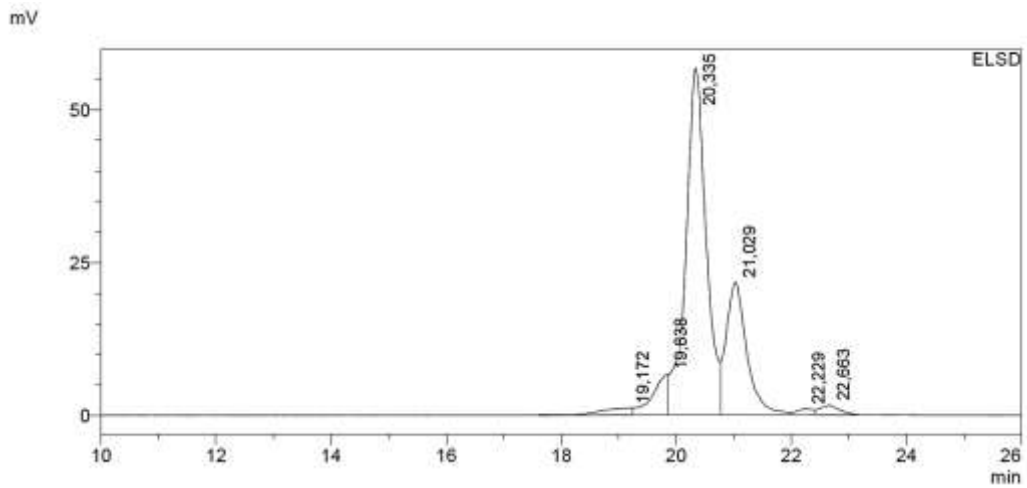
Ek Şekil 3. Ekstraksiyon reçinesi kolofanı GPC-HPLC kromatogramı



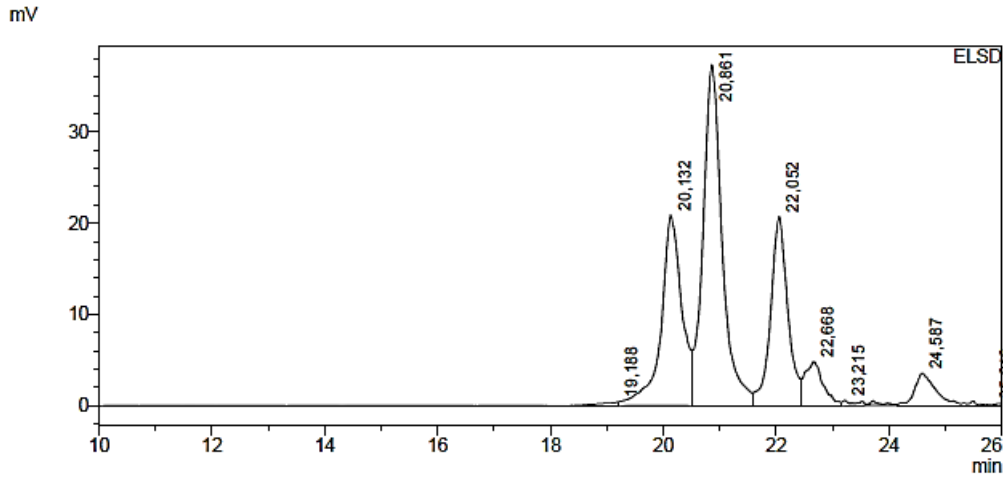
Ek Şekil 4. Çam reçinesi kolofanı gliserol esterleri GPC-HPLC kromatogramı



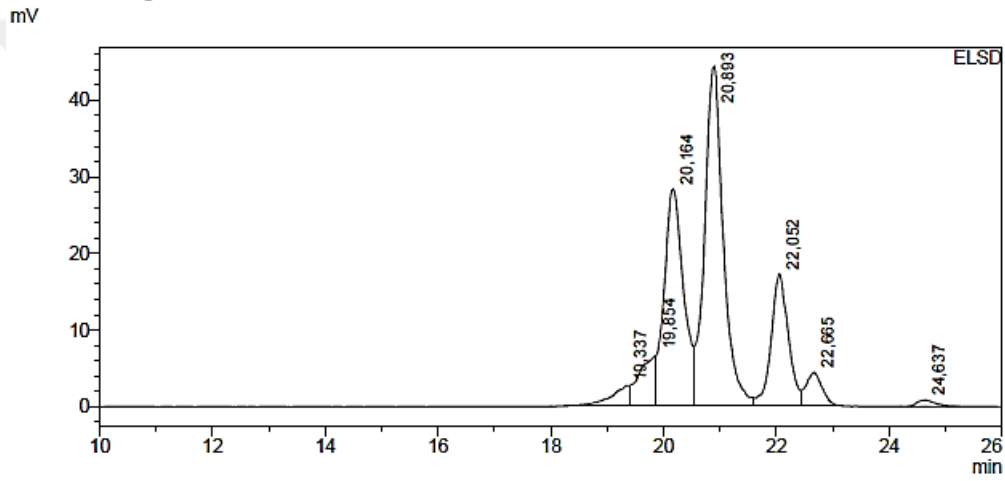
Ek Şekil 5. Tall oil kolofanı gliserol esterleri GPC-HPLC kromatogramı



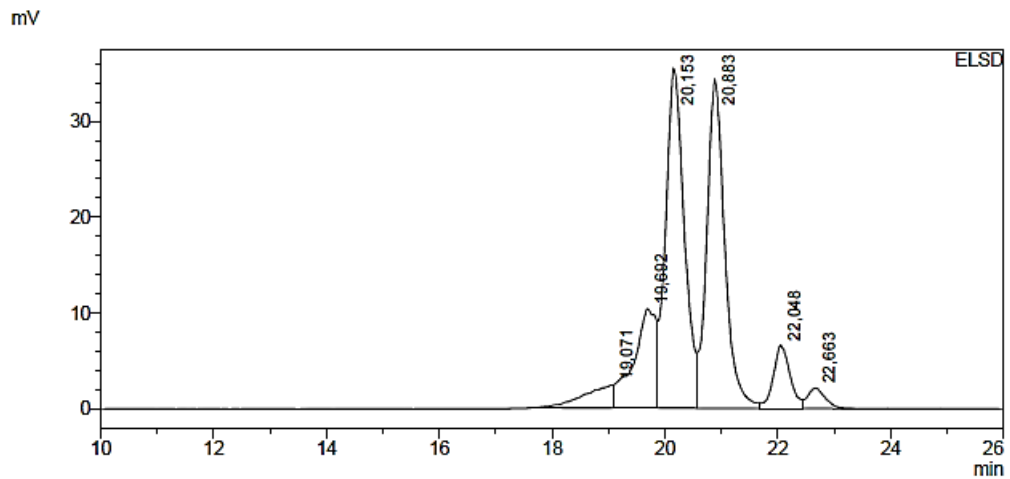
Ek Şekil 6. Ekstraksiyon reçinesi kolofanı gliserol esterleri GPC-HPLC kromatogramı



Ek Şekil 7. Çam reçinesi kolofanı pentaeritritol ester GPC-HPLC kromatogramı



Ek Şekil 8. Tall oil kolofanı pentaeritritol ester GPC-HPLC kromatogramı



Ek Şekil 9. Ekstraksiyon reçinesi kolofanı pentaeritritol ester GPC-HPLC kromatogramı

ÖZGEÇMİŞ

Lise öğrenimini 2002 yılında Cibali Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi'nde tamamladı. 2007 yılında İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği bölümünden Fakülte 1.si olarak mezun oldu. 2012 yılında, KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Lif ve Kağıt Teknolojisi Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. 2015 yılı Haziran ayında yüksek lisans eğitimini başarı ile tamamlamış aynı yıl Eylül ayında doktora eğitimine başlamıştır. 2020 yılı Ocak- Mart ayları arasında Erasmus Staj Hareketliliği kapsamında burslu olarak Abo Akademi Üniversitesi, Doğal Malzemeler Teknolojileri Laboratuvarında tez çalışması kapsamında araştırma çalışmalarında bulunmuştur. Doktora eğitimi sırasında TÜBİTAK 1512 BİGG programı kapsamında "Çam Reçinesinden Fuzel Yağı Modifikasyonu İle Biyopolimer Üretimi" isimli projede yürütücülük yapmış ve proje başarı ile tamamlanmıştır. Proje kapsamında yürütülen çalışmalarda sentezlenen modifiye kolofan ürününe ait değerlendirme aşamasında bulunan 1 adet patent başvurusu bulunmaktadır. 2011 yılından bu yana KTÜ, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalı'nda Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır. İyi derecede İngilizce bilmektedir. Evli ve iki çocuk annesidir.

Yayınları:

- SCI, SCI-Exp kapsamında yayınlanmış makaleleri 1 adet
- Uluslararası Hakemli Dergilerde basılmış makaleleri 3 adet
- Uluslararası Hakemli Kongre ve Sempozyumlarda özet metin bildirileri 14 adet
- Proje Görevlendirmeleri;
 - Araştırmacı 4 adet (3 adet tamamlandı, 1 adet değerlendirmede)
 - Proje Yürütücüsü 1 adet (tamamlandı)