

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ENDÜSTRİYEL ODUNLARIN POLİMERİZASYONU İLE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN MODİFİKASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burak AKKAYA

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA
Tez Danışmanı : Dr. Öğr. Üyesi Murat TUNA

Şubat 2020

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ENDÜSTRİYEL ODUNLARIN POLİMERİZASYONU
İLE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN MODİFİKASYONU**

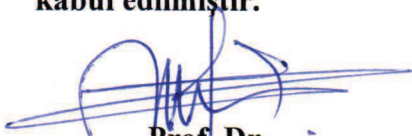
YÜKSEK LİSANS TEZİ

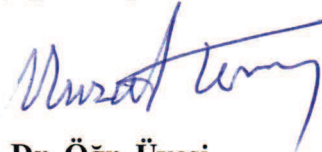
Burak AKKAYA

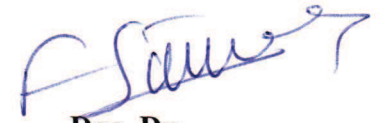
Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA

Bu tez 03/02/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr.
Salih Zeki YILDIZ
Jüri Başkanı


Dr. Öğr. Üyesi
Murat TUNA
Üye


Doç. Dr.
Fatih SÖNMEZ
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar içinde elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallarının uygun olduğunu kullanılan yerlerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.


Burak AKKAYA

03.02.2020

TEŞEKKÜR

Çalışmamı yöneten, tezin hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen tecrübelerinden ve bilgilerinden yararlandığım saygıdeğer danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Murat TUNA' ya ve Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ' a sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen öncelikle bölüm başkanımız Prof. Dr. Abdil ÖZDEMİR olmak üzere Kimya bölümü öğretim üyelerine ve araştırma görevlilerine teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvardaki çalışmalarım esnasında kendi çalışmalarından fedakarlık ederek benden desteğini esirgemeyen doktora öğrencisi Ertuğ YILDIRIM, yüksek kimyager Talha AKKUŞ, yüksek kimyager Seçkin DERİN'e ayrı ayrı teşekkür ederim.

Ayrıca eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi yardımlarını benden esirgemeyen sevgili aileme en içten şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Polimerlerin Yapısı.....	3
2.1.1. Polimerlerin sınıflandırılması	3
2.1.2. Polimerlerin bileşenleri.....	4
2.1.3. Üretan polimerlerin elde edilişleri ve kullanım alanları	5
2.1.4. Poliüretanların kullanım yerleri	7
2.2. Ağaç Kimyası	8
2.2.1. Ağaçta bulunan bileşikler	8
2.2.2. Kimyasal maddelerin ağaç üzerinde etkileri	10
2.2.3. Nötral organik çözücülerin etkisi	10
2.2.4. Asitlerin etkisi	11
2.2.5. Bazların etkisi	12
2.2.6. Tuzların etkisi	12

2.2.7. Yükseltgen maddelerin etkisi	12
2.2.8. İndirgen maddelerin etkisi.....	13
2.3. Odun Polimer Üretan Maddeler	13
2.3.1. Odun üretan maddelerin kullanım yerleri	14
 BÖLÜM 3.	
LİTERATÜR ÇALIŞMALARI	15
 BÖLÜM 4.	
MATERYAL VE YÖNTEM	19
4.1. Materyal	19
4.2. Yöntem	19
4.2.1. Kullanılan araç-gereçler	19
4.2.2. Kullanılan kimyasal çözeltiler	19
4.3. Deneysel Çalışmalar	20
4.3.1. Modifiye edilmemiş odunların polimerizasyonu.....	20
4.3.2. Modifiye odunların polimerizasyonu	21
4.3.2.1. Su modifiyeli huş ağacı (SMHA) numunelerinin hazırlanması	21
4.3.2.2. Asidik modifiyeli huş ağacı (AMHA) numunelerinin hazırlanması	22
4.3.2.3. Baz modifiyeli huş ağacı (BMHA) numunelerinin hazırlanması	22
4.3.4. Yoğunluk belirlenmesi	24
4.3.5. Odun polimerlerin sertliklerinin belirlenmesi	25
 BÖLÜM 5.	
ARAŞTIRMA BULGULARI	26
5.1. Materyalların Yapısal Analizi	26
5.1.1. FT-IR karakterizasyonu	26
5.1.2. SEM karakterizasyonu	31

5.1.3. Yoğunluk karakterizasyonu	33
5.1.4. Sertlik tayini	34
BÖLÜM 6.	
TARTIŞMA VE SONUÇ	36
KAYNAKLAR	38
ÖZGEÇMİŞ	41



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AMHA	: Asit modifiyeli huş ağacı
BMHA	: Baz modifiyeli huş ağacı
°C	: Santigrat derece (Celsius)
FT-IR	: Furier transform infrared spektroskopisi
g	: Gram
HHA	: Ham huş ağacı
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
mmol	: Milimol
nm	: Nanometre
NaClO ₂	: Sodyum Klorit
OPK	: Odun Polimer Kompozit
OP	: Odun Polimer
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
SMHU	: Sulu modifiye huş ağacı
TDI	: Toluen Diizosiyanat
TEA	: Tri Etanol Amin

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Poliüretan reaksiyon mekanizması	7
Şekil 3.1. PMDI reçinesinin odunla genelleştirilmiş reaksiyonu	16
Şekil 4.1. Odunda hedef alınan selüloz ve reaktif olan TDI kimyasal reaksiyonu	20
Şekil 4.2. AMHA ve AMHA ağartma işlemi	24
Şekil 4.3. BMHA ve BMHA polimerizasyonu	24
Şekil 5.1. Kavak odunu ham ve polimerizasyonu FT-IR spektrumu	26
Şekil 5.2. HHA FT-IR spektrumu, huş ağacı polimerizasyon FT-IR spektrumu, huş ağacı polimerizasyonu basınç altındaki FT-IR spektrumu	27
Şekil 5.3. HHA, huş ağacı piridin solventi ile polimerizasyon, huş ağacı piridin solventi ile basınç altında polimerizasyon FT-IR spektrumları	28
Şekil 5.4. HHA, AMHA, AMHA polimerizasyonu FT-IR spektrumları.....	29
Şekil 5.5. HHA FT-IR spektrumu, BMHU FT-IR spektrumu, BMHU polimerizasyon FT-IR spektrumları	29
Şekil 5.6. HHA FT-IR spektrumu, SMHU FT-IR spektrumu, SMHU polimerizasyonu FT-IR spektrumu	30
Şekil 5.7. HHA, AMHA ve AMHA polimerizasyonu SEM görüntüleri	31
Şekil 5.8. HHA, BMHA ve BMHA polimerizasyonu SEM görüntüleri	32
Şekil 5.9. HHA, SMHA ve SMHA polimerizasyonu SEM görüntüleri	33

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Ağaç muhteviyatında bulunan bileşik grupları ve özellikleri	9
Tablo 4.1. Modifiye edilmemiş odunların polimerizasyon uygulamaları	21
Tablo 4.2. Odunların modifiye şartları ve modifiye edilmiş OPK'ların polimerizasyon şartları.....	23
Tablo 4.3. Modifiye odunların polimerizasyon şartları	23
Tablo 5.1. OPK yoğunlukları	33
Tablo 5.2. OPK SHORE D sertlik analizi	34

ÖZET

Anahtar kelimeler: Odun polimer (OP), odun ağartma, odun polimer fiziksel özellikleri, endüstriyel polimer, odun polimer kompozit (OPK)

Ağaç kullanımı, insanlık tarihiyle beraber ortaya çıkmış ve günümüzde de aktif olarak günlük yaşantımızda giderek artmaktadır. Ancak günümüzde dünyada artan ağaç malzeme kullanımı ve azalan ormanlar ağaç ile ilgili yeni çalışmalar ortaya koyma konusunda teşvik edilmektedir.

Bu çalışmada çeşitli yollarla polimerleşmesi istenen endüstriyel odun numunelerinin fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Kavak, ham huş ağacı ve modifiye edilmiş huş ağacı örneklerinin tolüen diisosiyanat ile, 2,4 dioksan ve piridin çözücü sistemlerinde reaksiyona sokulmuştur. Hazırlanan kompozit yapıları materyallerin yapısal analizlerindeki değişim FT-IR spektroskopisi yöntemiyle incelenmiştir. Polimerizasyon sonucunda örneklerin fiziksel yapılarındaki değişim ise SEM, yoğunluk ve sertlik tayinleri ile ortaya konmuştur.

POLYMERIZATION OF INDUSTRIAL WOODS AND MODIFICATION OF THEIR PHYSICAL PROPERTIES

SUMMARY

Keywords: Wood polymer (WP), wood bleaching, wood polymer physical properties, industrial polymer, wood polymer composite (WPC)

use of wood has emerged with the history of humanity and is increasingly increasing in our daily lives. Increasing use of wood material in the world and declining forests are encouraged to make new studies on woodThe.

In this study, it is aimed to improve the physical properties of industrial wood samples which are desired to polymerize in various ways. Poplar, crude birch and modified birch samples were reacted with Toluene diisocyanate (TDI) in 2,4 dioxane and pyridine solvent systems. The change in the structural analysis of the prepared composite materials was investigated by FT-IR spectroscopy.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Odun, maliyeti düşük, kullanımı kolay olduğundan endüstride ve günlük yaşantımızda en çok kullanılan maddelerin başında gelir. Geniş bir kullanım alanına sahip olan odunun, diğer yapı malzemelerinden daha kolay ve hızlı kullanılabilirliği avantajlı hale getirmektedir [1]. Biyolojik faktörlerin yanı sıra, nem alımı, güneş ışınları gibi çevresel etkiler odunun özelliklerini olumsuz yönde etkileyen diğer faktörlerdir [2]. Bilindiği üzere dünya nüfusu ve buna bağlı olarak da odun tüketim miktarı hızla artmaktadır. Yılda 3,5 milyar ton odun kullanılmakta ve zaman içerisinde yetiştirilen odun ile talep edilen odun arasında büyük bir dengesizlik giderek artmaktadır. Orman miktarları her yıl %0,2 oranında azalmakta olduğu düşünüldüğünde kullanılabilecek ağaçların en iyi şekilde değerlendirilmesi gerekmektedir. Diğer taraftan odun bazlı polimer üretimi ve kullanımının artışı, plastik kullanımını düşüreceği gibi, atık probleminin de önemli ölçüde azalmasını sağlayacaktır [3]. Endüstride odun bazlı polimer diye bilinen bu yapı en çok odun polimer kompozit (OPK) olarak karşımıza çıkar. Odun polimer kompozitler endüstrinin birçok alanında kullanılmaktadır. Kompozitler; fiziksel ve kimyasal özellikleri aynı olmayan iki veya daha fazla maddenin birleşerek oluşturduğu ve kendisini oluşturan maddelerden daha üstün özelliklere sahip yapı olarak açıklanmaktadır [4]. Odun polimer kompozitler, özel uygulamalar için ahşabın monomerik yapıları ile uygun, farklı monomerler kullanılarak polimerleşmesi sonucunda elde edilen hedeflenen özelliklere haiz malzemedir. Odun polimer kompozitlerin yapıları itibariyle hafiflik, mekanik özellik ve dayanıklılık gibi özellikleri nedeniyle endüstride farklı birçok alanda kullanılmaya başlanmıştır [5]. Odunda birçok hidroksil grupları olduğu için odun hidrofiliktir ve hidrofilik olan -OH grupları büyük bir hidrofobik gruplara dönüştürülmesiyle odunun fiziksel özellikleri iyileştirilebilir. Bu da hidrofobik olan polimer yapılar ile etkileşimi kolaylaştırır. Hidrofobik yapıya dönüşen odun polimerler, hücre duvarlarının

kalınlığı artacağından daha kararlı bir yapıya dönüşecektir [6]. Yapılan bu çalışmada odunu polimerleştirilerek yeni bir malzeme meydana getirmek ve bu malzemenin endüstrinin çeşitli kollarında kullanımına sunmak amaçlanmaktadır. Çalışmada hedeflenen, polimer odun kompozit olarak değil, odunun kimyasal yapısını polimer reaktifi ile modifiye ederek mukavemeti daha yüksek yeni bir materyal geliştirmek amaçlanmaktadır. Çalışmada odun ve polimer arasındaki koordinasyon için TDI ile üretilen türevi polimerik yapıların oluşması hedeflenmiştir.

Bu kapsamda odunu polimerizasyon ile mekanik özelliklerini artırıp ve yeni bir materyal geliştirmek, odunun içinde bulunan ve zor çözünen hidroksil gruplarını yeniden düzenlenmesi amaçlanarak kurulan reaksiyonlarla mekanik özellikleri sağlam endüstriyel olarak daha kullanışlı daha çevreye duyarlı bir polimer kompozit hedeflenmiştir.

BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Polimerlerin Yapısı

Polimerler, çeşitli birimlerle birleşmiş büyük moleküller oluşturmaya yatkın fonksiyonel grupları olan, monomer adlı bileşiklerin kimyasal tepkimesi ile oluşan yapılardır. Polimerler birbirine kimyasal bağlarla bağlanmış fazla sayıda monomerik birimleri içerir. Bu monomerlerden başlayarak polimerik yapının elde edilmesine yol açan kimyasal tepkimelerin hepsine polimerleşme tepkimeleri denir [7].

Polimerde yer alan monomer veya ‘mer’ yani küçük birim sayısı en az iki en fazla sonsuz olabilir. Birim sayısı aralıkları 10^2 - 10^5 olduğu görülmektedir. Birim sayısının az olduğu alt sınırdaki yapılar küçük molekül ağırlıklı olup ‘oligomer’, düzenli ve büyük molekül ağırlıklı yapıda olanlar ise genellikle ‘makromoleküller’ olarak isimlendirilir. Genel bir ifadeyle, oligamerlerden makromoleküllere kadar olan sınırdaki yer alan tüm yapılara polimer adı verilmiştir [8].

2.1.1. Polimerlerin sınıflandırılması

Polimerlerin üretilmesinde, özellikleri incelenmesinde, işlenmesinde önemli olan çeşitli kriterlere göre sınıflandırılarak belli gruplara ayrılırlar.

Polimerler;

- molekül ağırlığına göre,
- oluşumuna göre,
- kaynağına göre,
- zincirin fiziksel ve kimyasal yapılarına göre (doğrusal, dallanmış, çapraz bağlı, kristal amorf vb.),

- ısıya karşı gösterdiği davranışa göre,
- sentezleme tepkimesine göre

çeşitli gruplara göre sınıflandırılmaktadır [9].

2.1.2. Polimerin bileşenleri

Carothers tarafında ilk kez 1929 yılında yapılmış olan polimerlerin oluş mekanizmalarına göre sınıflandırılması, polimerin yapısını ve kimyasal özellikleri farklılıklarına bağlı kalarak kondenzasyon ve katılma polimerleri olarak ayrılmıştır. Kondenzasyon polimerleri, genellikle çok fonksiyonlu monomerlerden oluşup ve polimerizasyon sırasında su vb. gibi küçük gruplar tepkimede oluşmaktadır. Basamaklı polimerlere verilebilecek en tipik örnek diasit ve diamin türevli monomerlerden basamaklı şekilde oluşan poliamittir [10].

Basamaklı polimerler fonksiyonel gruplar arasında gerçekleşen tepkimelerle oluşmaktadır. Polimer zincirleri yavaş hızda basamaklı olarak oluşmaktadır. Monomer diğer monomerlerle tepkiyerek dimer, trimer, tetramer ve en sonunda polimere dönüşmektedir.

Monomer + monomer $\rightarrow$ dimer

Dimer + monomer $\rightarrow$ trimer

Dimer + dimer $\rightarrow$ tetramer

m-mer + n-mer $\rightarrow$ polimer

Katılma polimerleşmesinde ise başlatıcı ile başlatılan tepkime, başlama, ilerleme ve sonlanma basamakları içerir. Başlama basamakları radikalik, anyonik, katyonik, vb. gibi kimyasal yollarla veya ısı, ışık gibi kaynaklarla olabilir [11].

Atomik yapı; fiziksel, kimyasal, ısısal, elektriksel, manyetik ve optik özellikleri doğrudan etkiler. Mikro ve makro yapı ise bu özellikleri nispi anlamda da etkiler ancak söz konusu yapı daha çok mekanik özellikler üzerinde ve kimyasal tepkime hızında etkili olur.

Bir polimerde atomik yapıyı oluşturan elementler ve bağ oluşumları son ürünün muhtemel özellikleri hakkında bilgi verir. Bu nedenle polimerizasyonda kullanılan kimyasal bileşiklerin yapısı ve özellikleri ile oluşturulan bağlar ve bu bağların kalıtsal özellikleri polimer yapısının tasarlamasında önemli olduğu gibi fiziksel özelliklerin değişmesinde önemli bir rol oynayan moleküller arası düzenlenmeyi de etkiler.

Polimerlerin yapısını oluşturan bağlar iki sınıfta incelenmektedir; birinci derece bağlar; kovalent bağlar, koordine kovalent bağlar ve iyonik bağlar içerir. İkinci derece bağlar ise; dipol-dipol etkileşimleri, dipol-uyarılmış dipol etkileşimleri, London dispersiyon kuvvetleri ve hidrojen bağları [8].

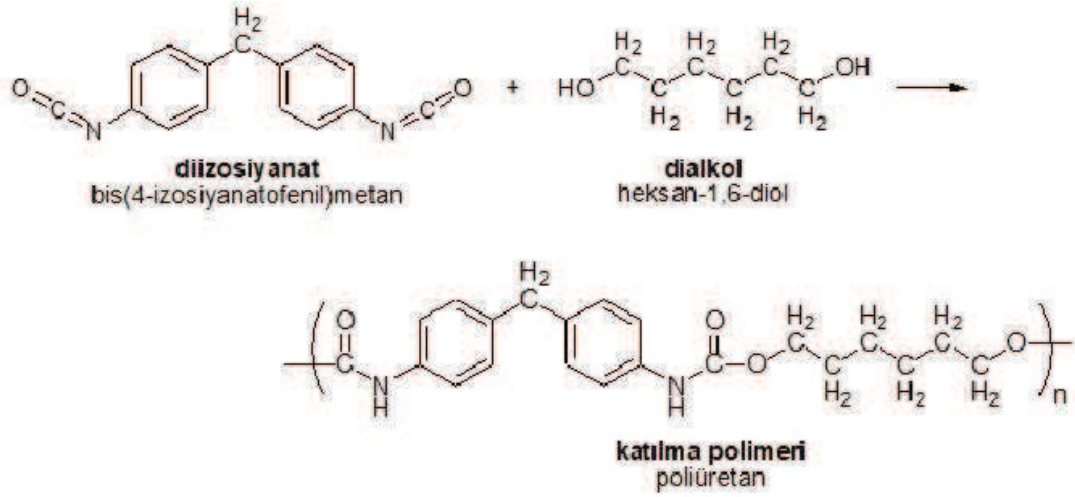
Polimerlerin kullanım alanlarını belirleyen faktörler birincil bağlar ve ikincil bağlardır. Zincirler arası etkileşim, yapılandırma ve konformasyonları da polimerlerin son kullanım alanını etkiler. Bu özelliklerin bazen hepsinin bazen bir kısmının bir araya gelmesiyle polimerin özelliğine göre kullanım alanını belirler. Polimerler bu etkileşimlerin bütünsel davranışı ile kimyasal, elektriksel kararlı, gaz geçirgen veya kendiliğinden yapılanma özellikleri gösterebilir. Ancak polimerlerde, son kullanım alanını belirleyen en önemli faktör, mekanik özellikleridir. Bu özellik polimerde gerilme-uzama ile tanımlanır. Sonuçlar genellikle gerilme-uzama grafikleri olarak verilir. Gerilmenin birimi N/cm^2 veya mega paskal (MPa); $1\text{MPa}=100 \text{ N/cm}^2$ dir. Gevşeme ise, polimer örneğin kesirsel uzamasıdır, $\Delta L/L$ formülü verir [7].

2.1.3. Üretan polimerlerin elde edilişleri ve kullanım alanları

1937 yılında Alman bilim adamı Otto Bayer ve çalışma arkadaşları tarafından keşfedilen poliüretanlar, diizosiyanatlar ve diollerin kimyasal reaksiyonu ile elde edilmiştir. Poliüretanlar, bir diol grubuyla diizosiyanat grubunun kondezasyon polimerizasyonu ile art arda tepkimesinden oluşurlar. Monomerler dioller ve diizosiyanatların katılma polimerizasyonu ile elde edilen bu ürün lineer yapıdadır [12]. Triol grupları ve triizosiyanat gruplarının kullanımında ise dallanmış ve çapraz bağlı yapılar oluşmaktadır. Reaktanların kullanımındaki esneklik farklı mekanik

yeteneklere sahip poliüretan polimerler sentezlenmesi sağlanmıştır. [13]. Bu farklılık ile poliüretanlar, endüstride büyük bir paya sahiptir. Poliüretan tüketimi her yıl yaklaşık %5 civarında artmaktadır. Poliüretan reaksionlarında reaktif $-N=C=O$ grubu içeren ve petrolden üretilen izosiyanatlar kullanılır. İzosiyanatlar içerisinde bulundukları NCO yüzdesine göre adlandırılırlar [14]. Poliüretanların üretiminde reaktif olarak toluendiizosiyanat (TDI) ve metilendifenil diizosiyanat (MDI) kullanılmaktadır. Genel olarak aromatik izosiyanatlar, alifatik izosiyanatlardan daha reaktiftir [15]. Poliüretanların üretiminde polioller olarak genellikle dört yüz ile beş bin arasında molekül ağırlığı olan polieter ve poliester bazlı bileşikler kullanılır. Ana zinciri hidrokarbon yapısında olan bileşikler de polioller olarak kullanılmaktadır. Polioller ana zincire esneklik sağlarlar dolayısıyla yumuşak segment olarak adlandırılırlar [14]. İlk olarak gerçekleştirilen poliüretan üretiminde poliester polioller hammadde olarak seçilmiştir. 1990’larda poliester poliollere göre düşük bütçeli olan polieter polioller, endüstrideki poliüretan piyasasında daha çok kullanılmaya başlamıştır. Poliüretanların endüstrisinde kullanılan poliester polioller düşük molekül ağırlığına sahiptir. Daha pahalı olan aromatik poliesterler sert köpük üretilmesinde kullanılmaktadır. Poliüretan üretiminde polimerler bir ön polimer prosesinden geçer. Bu proseste, polioller diizosiyanatın fazlasıyla reaksiyona girer. İlk adımda, bu ön polimer akışkan, düşük erime noktalı katı halde sentezlenir. Sonraki adımda ön polimer, molekül ağırlığı yüksek olan polimer elde etmek için zincir uzatıcı olarak diol veya diamin ile reaksiyona sokulur. Bu adıma “zincir uzatma” adıyla da bilinir [16]. Düşük molekül ağırlıklı reaktif olan bu fonksiyonel yapılar, izosiyanatlar ile beraber kullanıldıklarında çapraz bağlayıcılar veya zincir uzatıcılar olarak adlandırılırlar. İki adımda elde edilen poliüretanın yapısı, tek adımda elde edilenden daha düzenlidir. Bunun sebebi, poliollerle, diizosiyanatın reaksiyona girerek oligomerleri oluşturması ve daha sonra zincir uzatmanın olmasıdır. Bu yüzden polimer zincirleri “sert segment-yumuşak segment-sert segment” olarak dizilirken, tek adımda gelişigüzel dağılım gözlenebilir. Bu yüzden iki adımlı bu prosesde sert segmentteki boyut dağılımı, tek adımdakinden daha dardır. Bu yapısal düzenlilik, poliüretana fiziksel özellikler kazandırır [17]. Sentezde kullanılan zincir uzatıcılar düşük molekül ağırlıklı diol ve diaminlerdir. Zincir uzatıcı kullanılmadan sentezlenen poliüretanlar, genellikle daha düşük fiziksel özellikler göstermektedir.

Alifatik zincir uzatıcıların kullanımı, aromatik zincir uzatıcıların kullanımına göre daha elastik poliüretan elde edilmesi sağlanmaktadır. Zincir uzatıcılar ayrıca, hidrojen bağı yoğunluğunu ve molekül ağırlığını arttırmak içinde kullanılır. Endüstriyel üretim olarak zincir uzatıcıların bazıları; 1,4-bütandiol, etilen daimin ve etilen glikoldür [18].



Şekil.2.1. Poliüretan reaksiyon mekanizması

2.1.4. Poliüretanların kullanım alanları

Poliüretanlar endüstriyelleşen dünyanın pek çok yerinde kullanılmaktadır. Poliüretanlar otomotiv sektöründen tıp sektörüne kadar oldukça geniş bir yelpazede yer almaktadır. Poliüretanlar, yapıştırıcı, yapı malzemesi, kaplama, boya, fiber, elastomer, sentetik organ ve birçok tıbbi malzeme üretiminde faydalanılmaktadır [19]. Yapısından ötürü birçok polimer malzemenin yerine kullanılmaktadır. Örnek olarak otomotiv sanayinde düşük yoğunluğu ve yüksek esneklik özelliği sebebiyle araç konsolları, koltukları ve son zamanlarda şaselerinde poliüretan köpükler kullanılmaktadır. Su, yağ ve çözücü direncinin iyi olması nedeniyle birçok plastik malzemeye alternatif olarak kullanılmaktadır [20]. Yapısal özelliklerinden dolayı poliüretanlar geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Poliüretan sentezinde kullanılan reaktiflerde yapılan farklılıklar ile istenilen fiziksel ve kimyasal özelliklerde malzemeler üretilebilmektedir. Bunun yanı sıra yapı olarak değişik şekillerde (film, hidrojel, köpük vs) ve farklı su geçirgenliği, şişme oranı özelliklerinde poliüretan üretimi yapılabilmektedir. Poliüretanlar bu özelliklerinin yanı sıra, vücut ile de

uyumlu olması sebebiyle tıpta da oldukça önemli bir yere sahiptir. [21]. Poliüretan maddeler günümüzde oldukça kullanılan malzemelerin başında gelip, poliüretanlara olan ilgi giderek artmaktadır.

2.2. Ağaç Kimyası

Kendini yenileyebilen az sayıdaki doğal kaynaktan biri olan ağaç endüstriyel bir hammaddedir. Ağaç dünyanın sanayileşmemesinden önce ve endüstriyelleşmemiş ülkelerde yakıt olarak kullanılması söz konusu iken, endüstrileşmiş ülkelerdeyse selülozun en önemli kaynaklarından. Bu nedenle doğal koşullarda oluşan ağaç insanlar için her geçen gün ihtiyacı artarak daha fazla önem taşımaktadır. Günümüzde sanayileşmenin artmasıyla doğal polimer olan selüloz gereksinimi de artmaktadır. Endüstrinin birçok alanında ağacın hamurlaştırılması ile selülozu kullanılmaktadır. Bu endüstrilerin her biri üretimlerinde başarılı olabilmeleri ve üretimlerini verimli şekilde yapabilmeleri için ağaç kimyasına oldukça fazla ihtiyaç duymaktadırlar [22].

2.2.1. Ağaçta bulunan bileşikler

Karbon, hidrojen ve oksijen gibi organik maddeler ağacın başlıca bileşiklerini oluştururlar. Ağacın organik yapısı sebebiyle, ağaç dokusunu oluşturan bu bileşikler düzensiz biçimde bulunurlar. Basit fiziksel karışımlarla bu organik maddeleri ve bileşikleri bulmak oldukça zordur. Bu nedenle, teker teker bileşiklerin özelliklerinden yararlanarak ağacın kimyasal davranışı hakkında derinlemesine bilgi elde etmek mümkün değildir [23]. Ağacın büyük bir bölümü yüksek molekül ağırlıklı yapılardan meydana gelmiştir. Bu özelliklerine uygun olarak ağaç, iç içe geçmiş yüksek polimer sistemi olarak tanımlanmıştır [24]. Bu polimerleri önemli bir değişikliği uğratmadan ayırabilmek oldukça zor ve güç bir uğraştır. Genel olarak ağaç muhteviyatında bulunan bileşik grupları Tablo 2.1.'de özetlenmiştir.

Tablo 2.1. Ağaç muhteviyatında bulunan bileşik grupları ve özellikleri

Bileşik Grubu	Özellikleri
Karbonhidratlar	Ağaç yapısının yaklaşık dörtte birini oluşturan polisakkaritlerle karbonhidratlar temsil edilirler. Polisakkaritler başlıca, hemiselülozlar olarak tanımlanan çözünmeyen, selülozik olmayan polisakkaritleri, nişastayı pektik maddeleri, galakturonan ve arabino galaktanlar gibi suda çözünen polisakkaritleri içerirler. Bunlardan selüloz ağacın en başta gelen bileşenidir ve ağaç ağırlığının yaklaşık %50'sini bu madde oluşturur. Şekerler ise ağacın özsuyunda ve genç dokularda bulunur, ancak olgun ağaç dokularında ihmal edilebilecek derecede az miktarda bulunur [25].
Fenolik maddeler	Kısmen metillenmiş fenil hidroksit gruplarıyla nitelenen aromatik maddeler ağaç ağırlığının %20-%30'unu meydana getiren farklı yapı maddeleri içerir. Fenolik maddelerin en büyük kısmını lignin sistemi oluşturur. Ligninin molekül ağırlığı çok yüksektir ve alışlagelmiş çözücülerde çözünmez. Taneler, renk verici maddeler, lignanlar gibi bazı fenolik maddeler su ve organik çözücülerde çözünürler. Diğerleri ise ağacın asitli veya hidrolizi ile ayrıştırılabilir [23].
Terpenler	Ağacın kimyasal yapısında terebentin gibi uçucu maddeler ve reçine asitleri çok az miktarda bulunmaktadır. Yumuşak ağaçlarda %5' kadar çıksa da sert ağaçlarda hemen hemen hiç bulunmazlar [25].
Alkoller	Ağaç yapısında alifatik alkoller ve steroller çok fazla bulunmamaktadırlar. Hem serbest olarak bulunabilirler hem de esterleşmiş olarak odun yapısında yer alırlar.
Proteinler	Ağaç yetişirken önemli bir bölümünü oluştururlar ancak tam yetişkin ağaçta %1'den fazla bulunmaz.
İnorganik maddeler	Genellikle ılıman yerlerdeki ağaçların genelinde inorganik madde %1'den daha azdır. Fakat daha tropikal bölgelerde oluşan ağaçlarda miktarı %5'e kadar çıkabilir. Bunlardan başka, ağaç farklılıklarına göre daha başka inorganik maddelerde rastlanabilir.
Özütlenebilen maddeler	Özütlenebilen maddeler suda çözülen ve uçucu olan maddelerdir. Özütlenebilen maddeler odunda bulunan hemen hemen tüm kimyasal bileşiklerin içerisinde bulunurlar.

Tablo 2.1. (Devamı)

İnorganik ve proteinli maddeler	İnorganik pektik ve proteinli maddeler yetişkin ağaçta fazla miktarda bulunmamalarına rağmen suda çözülen maddeleri ayırmada kullanılan ancak tümüyle çözünmeyen maddelerdir. Bu maddeleri yabancı bileşen grubunda saymak daha uygundur. Fakat proteinli maddeler ağacın büyümekte olan dokusunda fizyolojik faaliyetinde oldukça gereklidir ve olgun dokuda ağaç yapısının bir kısmını meydana getirirler [22].
Polisakkaritler grubu	Lignininin ağaçtan en az polisakkarit kaybıyla ayrılmasından sonra geri kalan kısmına holoselülöz adı verilir. Holoselülözün yalnız olarak eldesi için başlıca iki çeşit yonteme başvurulur. Önce klorlama daha sonra monoetanolamin gibi bir bazın alkollü çözeltisiyle özütleme. İkinci yöntem ise Sodyum Kloritin asitleştirilmiş sulu çözeltisi uygulayarak klorit holoselülözün elde edilmesidir [22]. Holoselülözün yalnız bırakılması için birinci yöntem tercih edilen yöntemdir. Holoselülözün ligninden ayrılırken polisakkarit kaybına yol açmaması veya bileşikleri üzerinde herhangi bir kimyasal değişikliğin olmaması istenir.
Lignin	Belli bir kompozisyona sahip saf bir madde halinde ayrıştırılamaz. Aromatik bir yapıya sahiptir. Büyük bir bölümünün yapısı fenil propan (C_6C_3) birimleri üzerine kurulmuştur [26].

2.2.2. Kimyasal maddelerin ağaç üzerinde etkileri

Ağaç, kimyasal maddelere ve çözücülerin etkisine karşı direnci oldukça yüksektir. Çözücüler kimyasal bir etki olmaksızın ağacı çözmeye yeterli değildir. Bu direnci ağaçtaki yüksek polimerlerin yapısına bağlayabiliriz. Bir çözücü veya kimyasal madde ağaç bileşenlerinin birini çözerken, diğerini üzerinde etkisiz kalabilir. Bu seçicilik özelliği sayesinde karbonhidrat ve lignin sistemlerinin davranışlarında gözlemlenir. Bileşenlerden biri ayrışırken diğeri etkilenmeden kalabilir.

2.2.3. Nötral organik çözücülerin etkisi

Normal sıcaklıkta nötral organik çözücüler ağacın sadece özütlenebilen maddeler diye nitelendirilen bölümünü çözerler. Eğer ağaç küçük parçalar halinde ayrılmışsa özütleme işlemi hızlıdır. Sıcaklığın 100 °C'a çıkarılması nötral organik çözücülerin

etkisini değiştirmez. Sıcaklığın 150-170 °C'a çıkarılması alkollerin ligninle reaksiyona girmesine neden olur ve ligninin bir kısmı çözünür.

Normal sıcaklıkta su ağacın sadece özütlenebilen maddeler diye nitelendirilen bölümünü çözer. Suyun sıcaklığı arttıkça çözünen madde miktarı belirgin bir şekilde artar. Bu olay çözünürlüğün sıcaklıkla ilgisine bağlı değildir. Çözücünün miktarı genellikle doymuşluğa erişilemeyecek oranda fazla tutulur. Çözünme olayı daha çok ortamda asitlik derecesinin artırılmasına bağlıdır. Sıcak suda asetil grupları hidrolize uğrayarak asetik asit meydana getirirler, bu da ortamın pH değerini 3,5 ila 4,5 arasında bir değer oluşturur. Sonuç olarak, bu olay zayıf asit bir çözeltiyle özütleme metoduyla özdeş tutulabilir. Ligninin hidroliz ürünleri olan organik maddeler ve polisakkaritlerin hidroliz ürünleri suda belirir. Meydana gelen çözünmüş madde miktarının bir kısmı lignin-karbonhidrat kompleksi halindedir [26].

Suyun sıcaklığı 150-170 °C'a ulaştığında çözünen madde miktarı da artar. Karbonhidratların degradasyon ürünleri olan şekerler, üronik asitler, furfural ve uçucu olmayan organik asitler meydana gelir. Ligninin degradasyon ürünleri olan koniferil aldehit, vanilin, vanilik asit ve diğer aldehitler, ketonlar ve asitler gibi aromatikler maddeler meydana gelir.

Suyun sıcaklığı 170-200 °C'a ulaştığında çözünen ağaç miktarı hızla artar. Karbonhidratlar bu işlemden daha fazla etkilenirler. Çözünmemiş lignin özelliklerinde ise değişmeler gözlenir ve diokzan ve alkol gibi çözücülerde kısmen çözünür hale gelir [22].

2.2.4. Asitlerin etkisi

Normal sıcaklıklarda seyreltik asitlere karşı ağaç büyük bir direnç gösterir. Derişik asitler (%60'lık H_2SO_4 , %37'lik HCl gibi) ise polisakkaritlerin hidrolizine yol açarlar [26]. 100 °C gibi yüksek sıcaklıklarda seyreltik mineral asitler (%2-3'lük H_2SO_4 , HCl) hemisölülozların önemli bir bölümünü hidrolize uğrattırır. Selüloz kısmen kristal bir yapıya sahip oluşu nedeniyle daha yavaş etkilenir [22].

2.2.5. Bazların etkisi

Normal sıcaklıklarda NaOH, KOH, Ca(OH)_2 gibi kuvvetli bazlar ağaç yapısındaki maddeleri önemli derecede çözerler. En önemli etki karbonhidratlar üzerinde gözlenir. Karbonhidratların nispeten dirençsiz olanları hemen çözünürler. Ligninin bir kısmı da çözünerek aromatik maddelerin meydana gelmesine yol açar. Çözelti genellikle çok heterojendir, çünkü ağaç bileşenlerinden sadece birinin bulunduğu bir çözelti elde etmek mümkün değildir [22].

100 °C-180 °C sıcaklıkta ligninin ve karbonhidratların çok büyük bir bölümü çözünür. Bazlı hidroliz sonrasında glikozid bağları kırılıp yapıda çözülme ortaya çıkar.

2.2.6. Tuzların etkisi

Normal sıcaklıktan 100 °C kadar nötral tuzların etkisi pek fazla değildir. Kalsiyum klorür ve çinko klorür gibi hidroliz neticesinde asit meydana getiren tuzlar ağacın hidrolitik çözünmesini meydana getirirler [22].

2.2.7. Yükseltgen maddelerin etkisi

Atmosferdeki oksijen normal sıcaklıklarda ağacı etkilemez. Klor, hipokloritler, klor dioksit gibi yükseltgen maddeler, öncelikle ligninle tepkimeye girerek çözünebilir klorlu ve yükseltgenme ürünleri meydana getirirler.

Potasyum permanganat, kromik asit, klorik asit, hidrojen peroksit, sodyum peroksit ve nitrik asit gibi kuvvetli yükseltgenler ağaç ile reaksiyona girer. Bu gibi reaksiyonlar sadece ligninin reaksiyonlarıyla sınırlı değildir. Karbonhidratlarda yükseltgenerek karbonil ve karboksil gruplarını meydana getirir ve bunu takiben depolimerizasyona uğrarlar [22].

Yüksek sıcaklıkta ve yükseltgenin derişik olduğunda bütün ağaç kimyasal yapısı bozulmaya başlar ve basit bileşikler oluşur. Sonunda karbondioksit, oksalik asit, uçucu asitler ve diğer ürünleri meydana gelir.

2.2.8. İndirgen madde etkisi

Ağaçtaki karbonil gruplarının indirgenmesine Sodyum bor hidrür (NaBH_4) sebep olur ve hamurlama işlerinde kullanılır. Sodyum hidrosülfat (NaHS) elde edilen hamurların ağartma işlemlerinde kullanılır.

2.3. Odun Polimer Üretan Maddeler

Petrol kaynaklı monomerlerden başlayarak yapılan polimerik malzemelerin kararlılığı, çok sayıda uygulama alanını beraberinde getirmiştir. Ancak endüstriyelleyen dünyada polimer madde kullanımı ve buna bağlı olarak artan atık miktarları çevreye oldukça zarar vermekte ve beraberinde büyük problemler oluşturmaktadır. Kimyasal olarak kararlı, mekanik olarak sağlam ve biyolojik olarak polimerik sistemlerin tercih edilmesi ve geleneksel yöntemlerle petrol kaynaklı ürünlerle bu malzemelerin sentezlenmesi günümüzde yerini sürdürülebilir ve geri dönüşümü olan kaynaklara bırakmak zorunda bırakmıştır [7]. Yenilenebilir ve sürdürülebilir kaynaklardan yola çıkarak hazırlanan polimerler bozulmaya uğramamakta ve petrol kaynaklı diğer polimer türevleri gibi atık problemi oluşturmamaktadır. Doğal kaynaklardan yola çıkarak elde edilen bu tür polimerlerin 'Yeşil Kimya' kavramına uygun çevreye zararlı olmaması istenmektedir. Temel tanım olarak odun doğada bulunabilen, yapısında selüloz, lignin, karbonhidrat bulunan bir polimerik maddedir. Varoluştan itibaren odun birçok alanda yardımcı olmuş, kolay işlenebilirliği sayesinde tercih edilmiştir. Eski çağlardan itibaren yapılarda, ev aletlerinde, ev eşyalarında, tarla işlerinde vazgeçilmez olan odun, günümüzde sanayileşen dünya ile hala kullanılabilirliği çok yüksek bir maddedir.

Günümüzde odunun daha elverişli bir şekilde kullanılması dezavantajlarının giderilmesi için odun polimerleri araştırılması ve geliştirilmesi için çalışmalar yapılmaktadır. Yapılan odun polimerlerin en önemli özellikleri çevreye zarar vermemesidir.

2.3.1. Odun üreten maddelerin kullanım yerleri

Odun polimerlerin suya neme dayanımı yüksektir. Yüzeyi düzgündür ve atıkların kullanımı gibi özellikleri vardır. Günümüzde de hala odun temel yaşam gereçlerimizden en önemli materyaller arasında yer almaktadır. Odun üzerine çalışmalar devam edip farklı kullanım alanları üzerinde çalışılmaktadır. Son olarak odun polimer kompozit maddeler üretilmekte ve kullanılmaktadır [5]. Endüstriyelleşen dünyada çevre kirliliğini, sağlığımız ve geleceğimiz için büyük problemler oluşturmaktadır. Sera gazları, endüstriyel atıklar dünya için büyük bir sorun haline gelmiştir. Bilindiği üzere polimer atıkları dünya üzerinde çok uzun sürede kaybolmaktadır. Miktarları zamanla artan polimer atıkların yerini çevreci kimya olan geri dönüştürülmesi mümkün yeni materyaller almak zorundadır. Birçok yapılan çalışmalarda odun modifiyeli polimer (OMD) geliştirilerek kullanımı yaygın hale getirilmesi hedeflenmektedir.

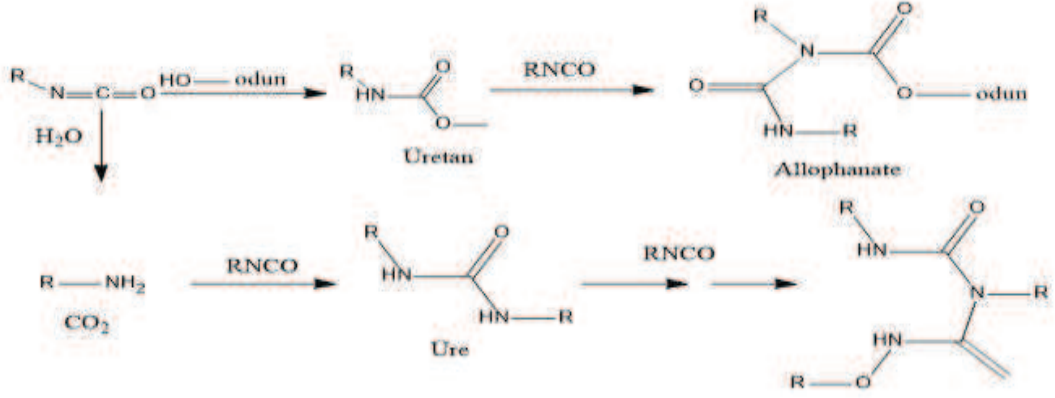
BÖLÜM 3. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Gerek işlenmemiş gerekse modifiye ağaçlardan polimerizasyon yoluyla kompozit materyal üretiminde kullanımı son yıllarda farklı sebeplerden (çevresel, ekonomik v.b.) dolayı araştırmacılar için giderek ilgi çeken araştırma konularından biridir. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Balçık ve arkadaşları 2017 yılında perasetik asit oranı işlevi olarak, selülozik verniğe sahip odunlardan perasetik asit ile ağartılan numunelerin bazı yüzey özelliklerini belirlememişler ve bu amaçla, yapraklı ağaç türlerinden bazılarını ağartma maddelerinden Sodyum hidroksit- hidrojen peroksit, okzalik asit, üç farklı oranda perasetik asit (seyreltilmemiş, 1/3 oranında seyreltilmiş ve 1/6 oranında seyreltilmiş) kullanılmışlardır. Yaptıkları çalışmada örneklerinin yüzey pürüzlülük oranları ve değişen renk değişimi farklılıklarını belirlenmişlerdir. Sonuç olarak, perasetik asitin kullanımının numunelerin yüzey pürüzlülüğünü arttırdığı belirlenmişlerdir [27].

Das ve arkadaşları 2007 yılında yaptıkları çalışmada polimerik izosiyanat reçinesinin (PMDI) ağaç cinsine bağlı, kırılma analizi ve katı-hal NMR ile incelemişlerdir. PMDI ile bağlanmış iki farklı ağaç türünün kırılma direncini, mod-I farklılaşması kullanılarak değerlendirdiler. Çam ağacı türünde kırılma direnci, karşılık gelen sarı kavak ağacı örneklerinden daha büyük oran bulmuşlardır. Odun/PMDI kimyasal bağlarının sertleşmesi, azot işaretli reçine NMR ile protonlanmış çekirdeklerden kaynaklanan kompleks rezonansın spektral ayrıştırılması kullanılarak araştırmışlardır. Hem kütleme kimyasında hem de düşük sıcaklıklarda kürlen numuneler için proton dönen çerçeve gevşemesinde küçük fakat istatistiksel olarak anlamlı bir tür etkisi bulmuşlardır. Bu farklılıklar yüksek kür sıcaklıklarında bulunmamıştır. Bu, daha düşük sertleşme sıcaklıklarının bulunduğu ticari ahşap

esaslı kompozit panellerin çekirdeğinde bir tür etkisinin ortaya çıkabileceğini gösterdiler [28].



Şekil 3.1. PMDI reçinesinin odunla genelleştirilmiş reaksiyonu [28].

Kılıç ve Hafizoğlu yaptıkları çalışmada, sarıçam (*Pinus sylvestris* L.), batı karadeniz göknarı (*Abies bormülleriana* M.), kızılğaç (*Alnus glutinosa*) ve kavak (*Populus tremula* L.) odun örnekleri metil metakrilat (MMA) ile polimerleştirdiler. Odun örneklerine kütle, su alma kapasitesi ve boyunda herhangi hacimsel uzama genişleme değerleri incelenmiştir. Genel olarak polimerleşme reaksiyonunda çıkarılan sonuçlarda artış gözlemlenmiştir. Özgül kütle ve su itici etkinlik en yüksek sarıçam ve kızılğaçtaki çalışmalarında gözlemleyip, su alma oranı ise göknar ve kavak'ta daha fazla bulurken, reaksiyon süresi uzatılmış uygulamalarda daha etkin olduğunu ortaya koydular. Boyuna yönde belirtilen değişimler en yüksek kızılğaç'ta tayin edilmiştir [29].

Fornasieri ve arkadaşları Poliüretan-ağaç esaslı kompozitleri, endüstriyel olarak kullanılan tahta atıklar ile kimyasal olarak geri dönüştürülmüş poli (etilen tereftalat) (PET) ve ticari poliollerden elde edilen poliollerle sentezlediler. Ağabın, faz adezyonunu sağlamak için kimyasal yapısını değiştirmişlerdir. Kompozitler, öğütölmüş tahta atığı, sabit miktarda poliöl ve toluen diizosiyanat (TDI) ile hazırlamışlar. FT-IR ve SEM analizi ile ağabın polimer yapıyla birleştirmesini göstermişlerdir. Kompozitlerin kısmi çekme direnci bu sonucu onaylamıştır, bu da polimer yapı-tahta unu karışımını dağınık faza etkili yük transferi olduğunu kanıtlamıştır. Kompozitlerin termal stabilitesinde artış gözlemlenmişlerdir. Ağabın

asit ortamında peroksit ile kimyasal işlem görmesini elyaf-polimer yapışmasını iyileştirmek için hidroksil gruplarının TDI ile reaksiyonunu kullandılar. Bu işlem, yağlar, hemiselüloz ve ligninin bir kısmını elyaf yüzey maddelerini odun yapısından ayırdılar. SEM görüntüleriyle, TDI ve ahşap yüzey arasındaki reaksiyondan dolayı lif yapısındaki değişiklikleri ortaya koydular. Lif yüzeyindeki parçacıklar, TDI ile tepkimeye girmiş ahşabın reaksiyonundan sonra gözlemlendiler [30].

Diestel ve arkadaşları çalışmasında, termoplastik poliüretanın (TPU) fiziksel yapısını, ahşap dolgunun bir fonksiyonu olarak etkisi üzerine çalışmışlardır. Odun, kimyasal bazlı termoplastik poliüretan ile karıştırılıp, birleştirme işlemi sırasında nem içeriği ve nemin kaynağı üzerine çalışmalar yapmışlardır. Kompozit hazırlama kademeli olarak gerçekleştirmişler. Sonuçlar olarak odunun %70'i kompozit üretime dahil olacağını göstermiştir. Kompozitlerin mekanik ve fiziksel yapısı esas olarak odun ve TPU oranı tesir etmiştir. Odun, mekanik dayanımı ve aşınma direncinde bir azalma ile yoğunluğu, sertliği, su emilimini ve gerilme özelliklerini arttırdı. %35 olan çekme mukavemetinde azalma olduğu gözlemlenmiştir. Nem içeriğinin, TPU'nun fazla olan nem hassasiyetine rağmen, mekanik özelliklerde genellikle azalmaya sebep olmuştur, mekanik ve su emme özelliklerinde ise sadece azalma etkisi olmuştur [31].

Bana ve arkadaşları, odun ve PVA kullanarak bu karışımdan odun kompozitler sentezlemişlerdir. Yaptıkları bu çalışmada glutaraldehit kullanılmışlardır. Sentezlenen odun kompozitlerin fiziksel özellikleri, kimyasal yapısı su alma ve çürüme zamanı üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Odun türünün ve miktarının fiziksel özellikleri üzerinde etkili olduğunu göstermişlerdir. Odun numunelerinde bulunan boşlukların mekanik özelliklerini olumsuz olarak etkilemiştir. Kullandıkları çapraz bağlama reaktifi mekanik mukavemetini artırmışlardır. Çalışmada üretilen filmlerin yeşil kimyaya uygun olarak çevreye zarar vermediğini göstermişlerdir [32].

Akbaş ve arkadaşları yaptıkları bu çalışmada polipropilen (PP) ve fındık kabuklarını ince şekilde övüterek bunları farklı oranda reaksiyona sokarak bir polimer kompozit sentezlemişlerdir. Ekstrüzyon ve pres kalıplama yöntemleriyle sentezlenen bu

polimer kompozitlerin, fiziksel ve kimyasal özellikleri değerlendirilmiştir. Sonuç olarak %30 fındikkabuğu ile polimer kompozitlerde sentezlenmiştir. Üretilen bu polimer kompozitlerin mekanik mukavemet değerlerine bakıldığında ASTM D6662 standardının değerleri karşıladığı elde edilmiştir. Bu sonuçlar ile fındık üreticisi olan ülkelerde, bir kısmı atık olan fındikkabukları, polimer kompozit üretiminde değerlendirilebilmesi için yol göstermiştir. Atık kabul edilen fındikkabuğunun sanayide farklı alanlarda kullanılarak endüstriyelmesi hedeflenmiştir [33].

Çetin ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, hidrofil olan odun lifleri ile hidrofob olan polimer kompozitlerin arasını birleştirici maddeleri ve bunların odunla ilişkisini odun lifi ve polimerlerin karışım üzerine çalışmışlardır. Polimerleşme için kullanılan maddeler, izosiyanatlar, anhidritler, silanlar ve anhidritler ile modife edilmiş kopolimerlerdir. Çalışmalarında odun polimer kompozitleri sentezlemek için üç proses kullanmışlardır. Sentez sırasında kaplama, sentez öncesi tam kaplama ve sentez öncesi kısmi kaplama. Kaplama yöntemiyle odun polimerlerin ön çalışmaları kompozitlerinin mekanik mukavemetini artırmak için yapılan çalışma olmuştur. Organik çözücüler ile ara yüzeylerde kuvvetli bir adhezyon oluşturduklarından dolayı inorganik çözücülerden faydası daha çok gözlemlenmiştir. Sentez ve araştırmalarda birçok organik ve inorganik çözücü ve reaktif kullanılmasına rağmen, en iyi sonuçları izosiyanatlar ile modifiye edilmiş kopolimer olduğunu göstermişlerdir [34].

Fornasiere ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, poliüretan / ahşap esaslı kompozitler, mobilya sanayisinden aldıkları atık tahta parçalarını ve poli (etilen tereftalat) (PET) ve endüstriyel poliollerden sağlanan poliollerle sentezlenmiştir. Tahta atıklar, faz adezyonunu karşılamak için kimyasal olarak dönüştürülmüştür. Kompozitler, boylarıyla orantılı olarak hazırlanmış odun atıklarını (% 0-25 m / m) belirlenen miktarda poliöl ve tolüen diizosiyanat (TDI) ile hazırlamışlardır. FTIR ve SEM analizi ahşabın polimer matris ile uyumunu göstermiştir. Kompozitlerin çekme dayanımı ile sonuçlarını teyit edilmiş ayrıca kompozitlerin termal stabilitesinde önemli bir gelişme gözlenmiştir [30].

BÖLÜM 4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Materyal

Sakarya bölgesinden alınan kavak ağacı (populus) ve Erzincan bölgesinden Huş ağacı (betula) kullanılmıştır.

4.2. Yöntem

4.2.1. Kullanılan araç gereçler

Yapılan çalışmalarda Heidolph MR Hei-Standart manyetik karıştırıcılar, Perkin-Elmer Spektrum-Two infrared spektrometresi, İnsize marka kalibresi yapılmış SHORE D sertlik cihazı, JEOL JSM marka (model no: 6060LV) SEM taramalı elektron mikroskobu, Precisa XB 220A hassas terazi, WTW 7110 Ph metresi, Blulab etüv cihazları kullanılmıştır.

4.2.2. Kullanılan kimyasal çözeltiler

Tolüen-2,4-diizosiyanat ($C_9H_6N_2O_2$), 1-4 dioksan ($C_4H_8O_2$), sodyum hidroksit (NaOH), hidroklorik asit (HCl), sodyum klorit ($NaClO_2$), sülfirik asit (H_2SO_4), piridin (C_5H_5N), trietanolamin ($C_6H_{15}NO_3$) ağırlıklı kimyasal olarak kullanılmıştır.

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler analitik saflıkta olup Merck ve Sigma Aldrich firmalarından satın alınarak, yüksek saflıkta olmaları nedeniyle temin edildikleri şekilde reaksiyonlarda kullanılmıştır.

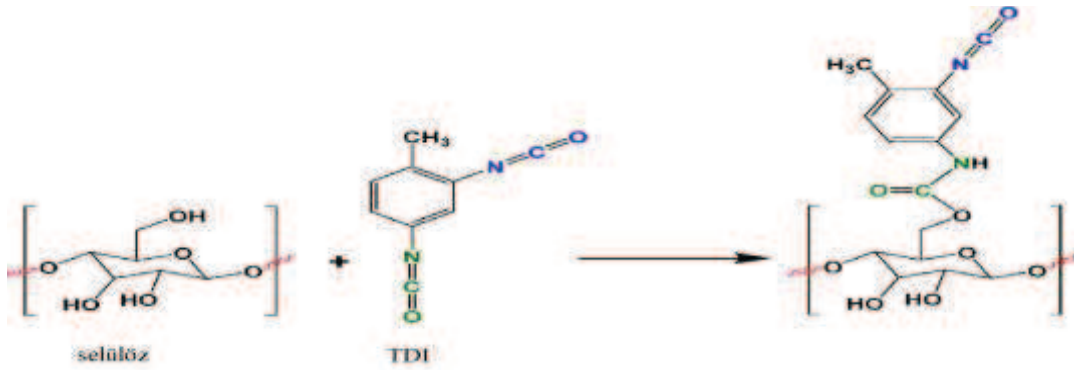
4.3. Deneysel Çalışmalar

Pamukova bölgesinden temin edilen kavak ağacı ve Erzincan bölgesinden temin edilen huş ağacının gövdesinden alınan numuneler ile yapılan denemelerden elde edilen kompozit yapılı odun polimer kompozitler (OPK)' ların FT-IR spektroskopik ölçümlerinin yanı sıra su alma ve yoğunluk testi ile yapısal değişiklikleri fiziksel özelliklerine etkisi incelenmiştir.

4.3.1. Modifiye edilmemiş odunların polimerizasyonu

Yapılan çalışmalarda 1'er gram, (5x1x2) cm boyutunda alınan kavak ve huş ağacı gövdelerinden alınan numuneleri seçilen çözücü ve reaktif ile belirlenen reaksiyon ortamında polimerizasyon işlemine tabi tutulmuştur. 70 °C'de sıcaklık ve 24 saat süre şartıyla reaksiyon gerçekleştirip reaksiyon sonrası saf su ile numuneler yıkanarak 95-100 °C'deki etüvde kurutulmuştur. Söz konusu polimerizasyon şartları tablo 4.1.'de açıklanmıştır.

Numunelerin yapısal özelliklerini belirlemek için FT-IR analizleri yapılmıştır. Ayrıca fiziksel özelliklerini belirlemek için su alma oranları, yoğunluk tayini yapılmıştır.



Şekil.4.1. Odunda hedef alınan selülöz ve reaktif olan TDI'in kimyasal reaksiyonu

Tablo 4.1. Modifiye edilmemiş odunların polimerizasyon uygulamaları

Numune	Çözücü ve miktarı	Reaktif ve miktarı	Reaksiyon ortamı	Reaksiyon sonrası kütle	Kütle değişim oranı
Kavak	1,4-Dioksan 91,20 ml	TDI 8,20 ml	Oda Koşulları	1,2500 g	0,25 g artış
Kavak	1,4-Dioksan 91,20 ml	TDI 8,20 ml	Basınçlı çelik kap	1,2800 g	0,28 g artış
Huş	1,4-Dioksan 20,00 ml	TDI 2,00 ml	Oda Koşulları	1,2500g	0,25 g artış
Huş	1,4-Dioksan 20,00 ml	TDI 2,00 ml	Basınçlı çelik kap	1,2700g	0,27 g artış
Huş	Piridin 2,000 ml	TDI 2,00 ml	Oda Koşulları	1,2900g	0,29 g artış
Huş	Piridin 10,00 ml	TDI 2,00 ml	Argon atmosferi	1,3200g	0,32 g artış

4.3.2. Modifiyeli odunların polimerizasyonu

Modifiye edilmemiş odun numunelerinden elde edilen sonuçlardan yola çıkarak kurutulmuş huş ağacı numunelerinin nötral, bazik ve asidik ortamlarda modifikasyonu sonucu elde edilen modifiye ağaç numunelerinin polimerizasyona etkisini ve ürün karakteristiğini ortaya koymak için bir dizi denemeler yapılmıştır. Bu denemeler için yapılan modifikasyon işlemleri aşağıda açıklanmıştır. Söz konusu modifikasyon şartları Tablo 4.2.'de açıklanmıştır.

4.3.2.1. Su modifiyeli huş ağacı (SMHA) numunelerinin hazırlanması

Kurutulmuş huş ağacından alınan 1 gram numune 100 ml saf su içine katılarak manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde kapalı çelik kapta 180 °C'de 60 dakika kaynatıldı [22]. Oda sıcaklığında soğutulan numune daha sonra 95-100 °C'deki etüvde kurutularak polimerizasyon reaksiyonlarında kullanılmak üzere desikatörde saklanmıştır.

SMHA numunelerinin yapısal özelliklerini belirlemek için FT-IR ve SEM analizleri yapılmıştır. Ayrıca SMHA'nın fiziksel özelliklerini belirlemek için su alma oranları, yoğunlukları ve sertlik tayinleri yapılmıştır.

4.3.2.2. Asidik modifiye huş ağacı (AMHA) numunelerinin hazırlanması

Huş ağacı örneklerinin asidik modifikasyonunda %37'lik derişik HCl asit kullanılmıştır. Ancak yapılan ilk denemelerde ağacın renk değişimine uğrayarak siyahlaşması lignin yapısından kaynaklandığı düşünülerek sonrasında $\text{NaClO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ karışımı ile ağartma işlemine tabi tutulmuştur.

Huş ağacı numunelerinin asidik modifikasyonu için alınan 1 gramlık örnekler 100 ml %37'lik HCl asit çözeltisine ilave edilerek 90 °C'de 30 dakika boyunca ısıtılmıştır. Reaksiyon sonucunda siyahlaşan odun numuneleri Şekil 4.1.'de gösterilmiştir. Reaksiyon sonunda oda sıcaklığında soğutulan AMHA numuneleri saf su ile yıkandıktan sonra etüvde kurutulmuştur.

Ağartma işlemi için huş ağacı numuneleri %10 NaClO_2 ve %10 H_2SO_4 içeren çözelti içerisinde 90 °C'de 180 dakika karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Siyahlaşan odun numunelerinin ağartılıp polimerizasyonlaştırılması Şekil 4.1.'de gösterilmiştir. Reaksiyon sonrasında saf su ile yıkanan numuneler daha sonra etüvde kurutulmuştur ve polimerizasyon için desikatörde saklanmıştır.

AMHA numunelerinin yapısal özelliklerini belirlemek için FT-IR ve SEM analizleri yapılmıştır. Ayrıca fiziksel özelliklerini belirlemek için SMHA'nın su alma oranları, yoğunlukları ve sertlik tayinleri yapılmıştır.

4.3.2.3. Baz modifiye huş ağacı (BMHA) numunelerinin hazırlanması

Kurutulmuş huş ağacı numunelerinden alınan 1 gramlık örnekler 100 ml %4'lük NaOH çözeltisi ile karıştırıldıktan sonra 70 °C'de 180 dakika ısıtılmıştır. Isıtma işleminin ardından oda sıcaklığında saf su ile yıkanarak temizlenmiş ve ardından

etüvde kurutulmuştur. Elde edilen BMHA numuneleri (Şekil.4.2) polimerizasyon işlemleri için desikatörde saklanmıştır.

BMHA numunelerinin yapısal özelliklerini belirlemek için FT-IR ve SEM analizleri yapılmıştır. Ayrıca fiziksel özelliklerini belirlemek için BMHA'nın su alma oranları, yoğunlukları ve sertlik tayinleri yapılmıştır.

Modifiye edilmiş huş ağacı numunelerinden polimerizasyon ile OPK'ların elde edilmesi için Tablo 4.2. ve Tablo 4.3.'de verilen reaksiyon şartları uygulanmıştır.

Tablo 4.2. Odunların modifiye şartları ve modifiye edilmiş OPK'ların polimerizasyon şartları

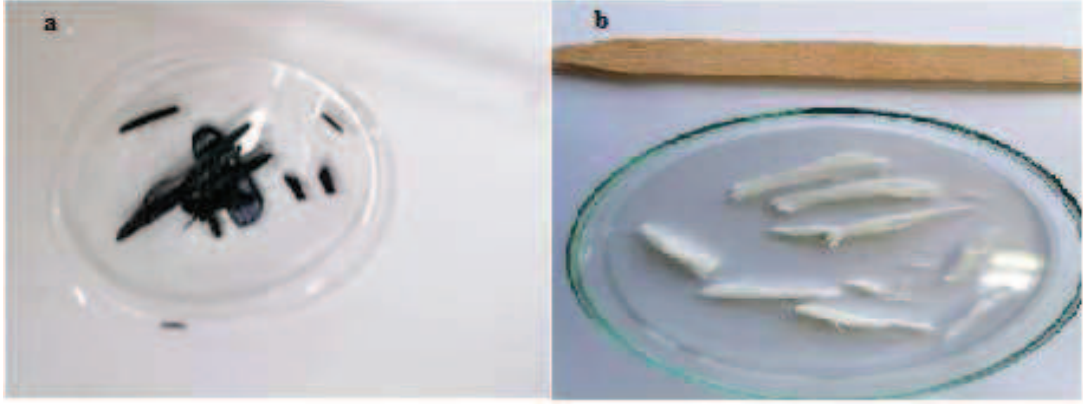
Modifiye adı	Modifikasyon ajanı	Sıcaklık °C (modifikasyon)	Reaksiyon süresi	Modifikasyon sonrası kütle	Kütlesel değişim
BMHA	%4 NaOH	70 °C	180 dk	0,4300 g	0,57 g kayıp
AMHA	%37 HCl + %10 NaClO ₂ %10 H ₂ SO ₄	90 °C	210 dk	0,2700 g	0,73 g kayıp
SMHA	Saf su	180 °C	60 dk	0,6900 g	0,31 g kayıp

1 gram huş ağacının modifiye reaksiyonları için şartları

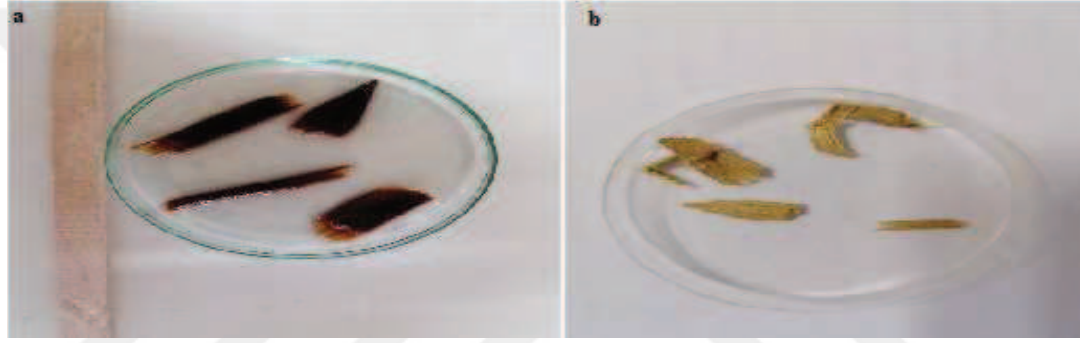
Tablo 4.3. Modifiye odunların polimerizasyon şartları

Numune	Numene miktarı (gram)	TDI miktarı	1,4-dioksan miktarı	Reaksiyon süresi	Reaksiyon sıcaklığı	Reaksiyon sonrası kütle (gram)	Kütlesel değişim (gram)
BMHA	0,4300	2 ml	20 ml	24 saat	70 °C	0,5800 g	0,15 g artış
AMHA	0,2700	2 ml	20 ml	24 saat	70 °C	0,3800 g	0,11 g artış
SMHA	0,6900	2 ml	20 ml	24 saat	70 °C	0,8500 g	0,16 g artış

BMHA, AMHA ve SMHA polimerizasyon şartları



Şekil 4.2. a-Asidik modifikasyon sonrası huş açanında meydana gelen renk değişimi, b- asidik modifikasyon sonrası ağartma işlemi ile elde edilen AMHA'dan elde edilen OPK



Şekil 4.3. a- Bazik modifikasyon sonrası huş ağacı numuneleri, b- bazik modifikasyon sonrası elde edilen BMHA'dan elde edilen OPK

4.3.4. Yoğunluk belirlenmesi

Yoğunluk tayini ASTM D 792 standardına göre belirlenmiştir. Reaksiyon sonrası etüvde kurutulmuş odunların ağırlıkları alındı ve odun numunelerin tüm kenarları ölçülerek aşağıdaki formüle göre yoğunlukları saptandı.

$$d_0 = W_0 / V_0$$

Buradaki d_0 yoğunluğu ifade etmektedir. W_0 odun numunesinin ağırlığıdır.

V_0 ise hacimdir.

4.3.5. Odun polimerlerin sertliklerinin belirlenmesi

Odun polimerlerinde yapılan sertlik tayini İnsize marka kalibresi yapılmış SHORE D ile yapılmıştır. Ölçüm genel olarak ASTM D 2240 standardına göre yapılmıştır. Shore; polimer yada esnek olan malzemelerin sertliğini belirlemek için kullanılan cihazdır. Polimerlerin, elastomerlerin ve kauçukların sertliğini belirtmek için kullanılmaktadır. Ölçümlerde en sık shore-d kullanılmaktadır. Shore-a genel itibari ile yumuşak malzemelerin sertliğini, shore-d ise daha sert-katı malzemelerin sertliğini ölçmede kullanılmaktadır. Aynı zamanda farklı ölçüm kısımları olarak Shore b,c,d,e,m gibi kullanılan birimler vardır. Bu birimler ölçülecek malzemenin yapısına bağlı olarak değişmektedir. Ölçü aletinin uç kısmındaki iğnenin sivrilik açısına, iğne kalınlığına, yay kuvvetine göre birimler değişmektedir.

Genel olarak ürünün sertlik değerine 15 sn boyunca, düz zemine, ~3mm kalınlığında, numunenin zemini sert bir yüzeye yapışırken uygulandıktan sonra ucu derinliğine bağlıdır. Shore'un birimi yoktur, boyutsuzdur. Yapılan OPK'lerde sertlik tayini ham odun numunesini referans olarak seçilmiş olup modifiye odunun sertlik değişimleri incelenmiştir.

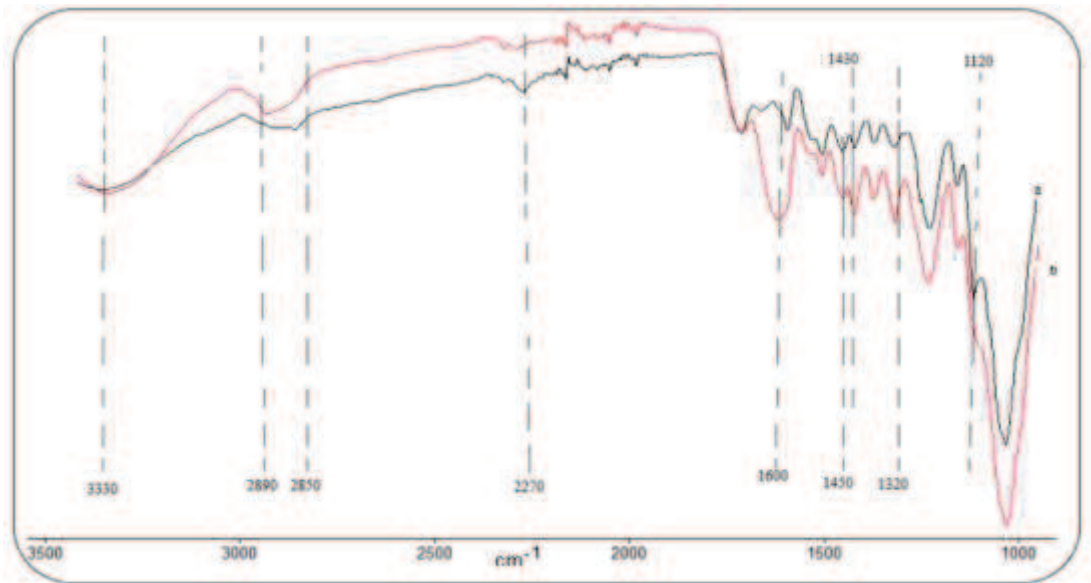
Bilindiği üzere odunda ligninin birkaç farklı rolü olsa da temel rolü bitkilerin mukavemetini ve sertliklerini artıran bir maddedir. Bitkilerde %15-%40 gibi yüksek miktarda bulunur. Elde edilen odun polimer maddelerin sertlik analiziyle ligninde ne gibi değişikliklerin olduğu polimerizasyon sonrası sertliklerin ne yönde değiştiği gözlemlenmiştir.

BÖLÜM 5. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

5.1. Materyallerin Yapısal Analizleri

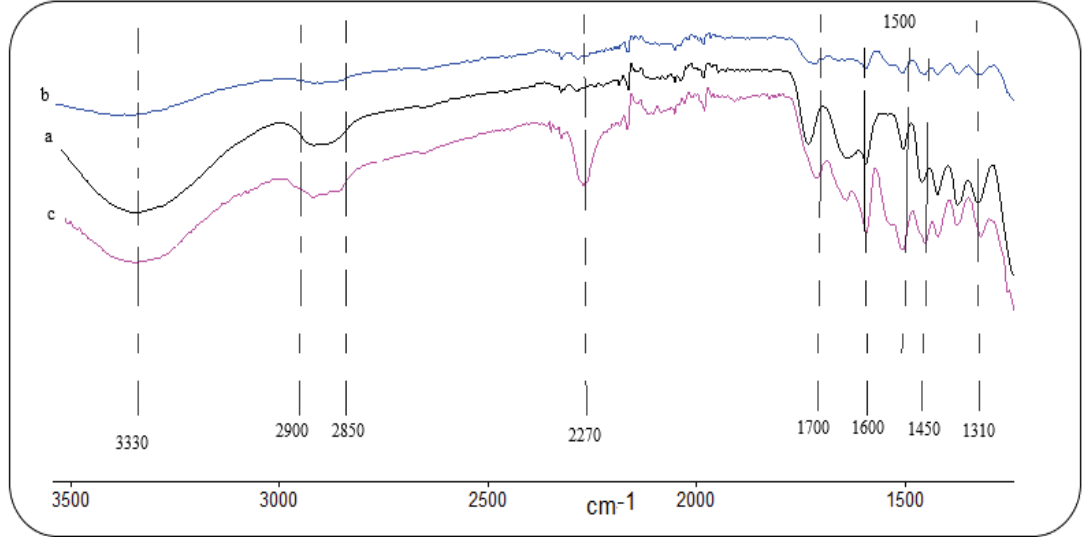
5.1.1. FT-IR karakterizasyonu

Bu çalışmada yapılan işlemler esnasında ağaç numuneleri ve bu numunelerden elde edilen gerek modifiye ağaç örnekleri gerekse polimerizasyon sonucunda elde edilen odun polimer kompozitlerin yapısal değişimlerin belirlenmesi için FTIR spektroskopisinden yararlanılmıştır. Bildiği gibi FTIR spektroskopisi örnek üzerinde bulunan -OH, NH₂ vb. fonksiyonel grupların varlığını gösteren fonksiyonel grup analizin yapılabildiği en güvenli spektroskopik yöntemlerden biridir. Bu çalışmada söz konusu bu yapıda bulunan serbest hidroksil grupları hedef alınarak tolüen-di-izosiyanat yardımıyla üretan kopolimerlerine dönüşümleri hedeflenmiştir. Bu nedenle FTIR analizlerinde bu gruplara ait fonksiyonel gruplar olan OH, NH, CO gruplarına ait piklerdeki değişimler incelenmiştir.



Şekil 5.1. (a) kavak odunu ham FT-IR spektrumu, (b)kavak odunu polimerizasyonu FT-IR spektrumu

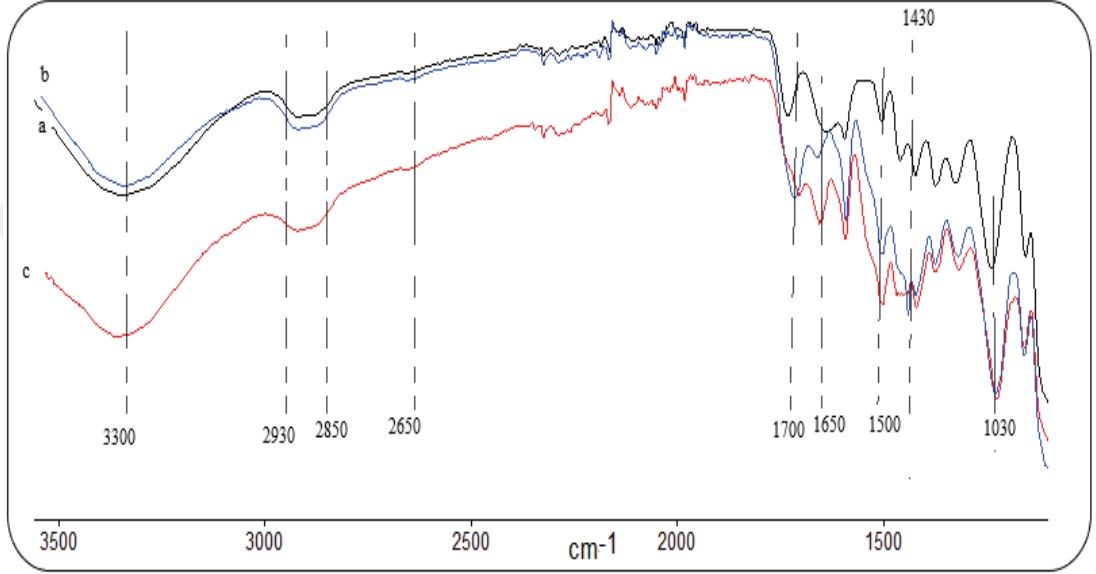
Elde edilen OPK'ların yüzeylerinden toz şeklinde törpülenerek alınan numunelerin FTIR spektrumları karşılaştırıldığında (Şekil 5.1.) 3330 cm^{-1} de görülen -OH gruplarına ait piklerde nispi bir değişim meydana gelse de bütün hidroksil gruplarının serbest olmaması nedeniyle halen OH gerilimlerinin görüldüğü kanaatine varılmasına neden olmuştur. Literatürde daha önceki çalışmalarda $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ de üretan pikleri gösterilmiştir [35]. Bu doğrultuda ham odun numunesinin FTIR spektrumunda görünmeyen ve 1600 cm^{-1} 'de görünen yayvan pikin üretan polimerlerinin karakteristik pikleri arasında bulunan NHCOO ya ait gerilme olarak değerlendirilmiştir. Ayrıca 2270 cm^{-1} de görülen karmaşık piklerin de serbest izosiyanatlardan kaynakladığı düşünülmüştür.



Şekil 5.2. (a) HHA FT-IR spektrumu, (b) HA polimerizasyon FT-IR spektrumu, (c) HA basınç altındaki FT-IR polimerizasyonu spektrumu

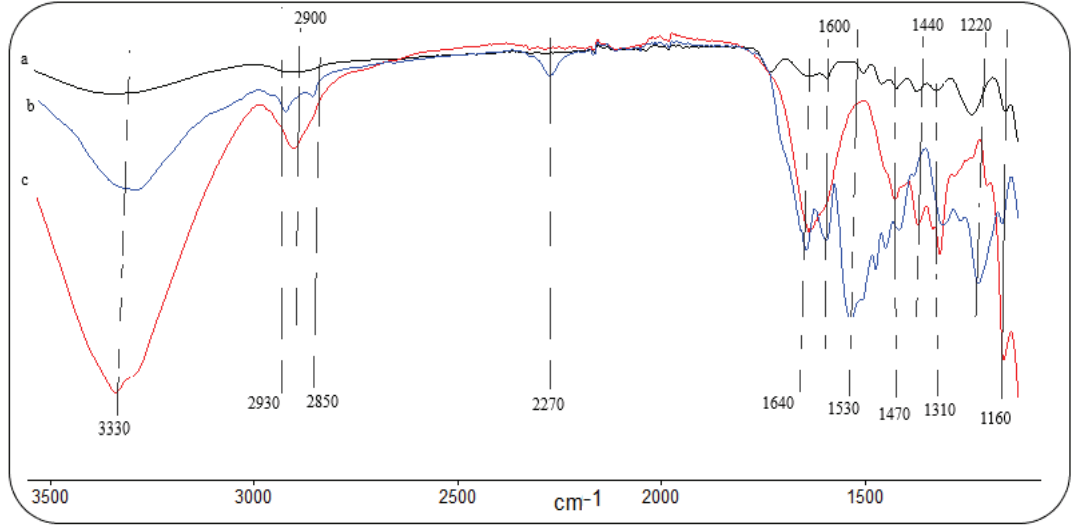
Kurutulmuş ham huş ağacı numunelerinin TDI ile polimerizasyonu sonucu elde edilen OPK'ların yüzeylerinden toz şeklinde törpülenerek alınan numunelerin FTIR spektrumları karşılaştırıldığında (Şekil 5.2) 3330 cm^{-1} 'de görülen -OH gruplarına ait piklerde az bir değişim meydana gelse de bütün hidroksil gruplarının serbest olmaması nedeniyle OH gerilimlerinin değişim olmadığı kanaatine varılmasına neden olmuştur. HHA ve HA polimerizasyonu diyagramlarında karakteristik piklerinde herhangi bir değişim olmadığı görülmüştür. Basınç altında HA polimerizasyonunda ise reaksiyon başlamadan önce FTIR spektrumunda 2260 cm^{-1} de görülmeyen izosiyanat piki, reaksiyon sonunda görülmekte ve bu pikin

üretan grubunun karakteristik bantlarından olduğu değerlendirilmektedir. Aynı zamanda 1700 cm^{-1} de pikin odunun yapısındaki karbonil grupları ile birleşmiş NHCOO gerilmesinden ve 1600 cm^{-1} de C-N gerilmesinden oluşan pikler görülmektedir. Elde edilen bu sonuçlar basınç altında OPK yapısında polimerizasyon sonrasında yapısal değişikliklerin olduğu kanaatine varılmasına neden olmuştur.



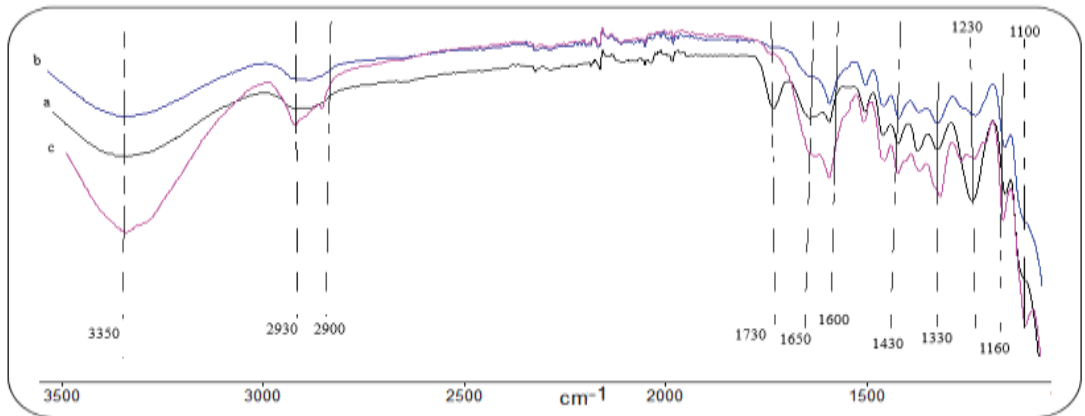
Şekil 5.3. (a) HHA FT-IR spektrumu, (b) huş ağacı piridin solventi ile polimerizasyon FT-IR spektrumu, (c) huş ağacı piridin solventi ile basınç altında polimerizasyon FT-IR spektrumu

Şekil 5.3.'de gösterilen FTIR spektrumlarında kurutulmuş huş ağacının TDI reaktifi ve piridin solventiyle reaksiyonu sonucu elde edilen OPK törpülenerek FT-IR analizi yapılmıştır. Görülen 1700 cm^{-1} dalga boylarında C=O gerilim pikleri nispi bir değişim olarak görülmektedir. HHA ile piridin solventli polimerizasyon numunelerinin dalga boylarında çok büyük değişim görülmemiştir. Bu nedenle söz konusu reaksiyon şartlarında beklenen değişikliklerin oluşmadığı kanaatine varılmıştır öte yandan 1650 cm^{-1} 'de bulunan pik C-N gerilmesine ait pik olduğu ve $2900\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen piklerin ise C-CH₃ yapısına ait olduğu düşünülmüştür.



Şekil 5.4. (a) HHA FT-IR spektrumu, (b) huş ağacı ağartılmış modifiyeli FT-IR spektrumu, (c) AMHA polimerizasyonu FT-IR spekturumu

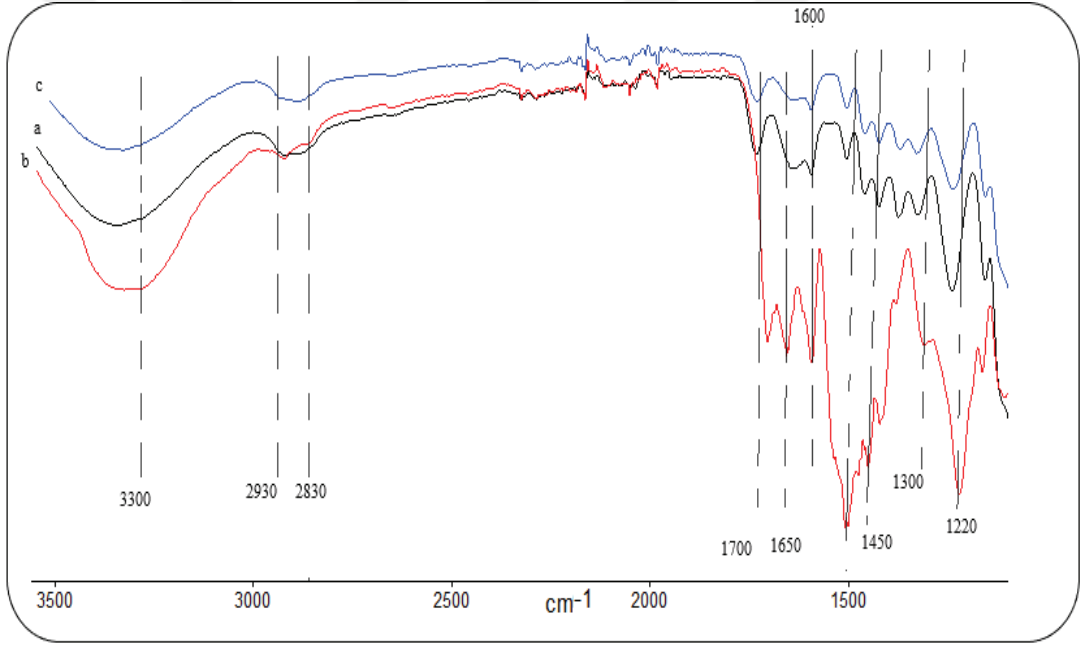
HHA, AMHA TDI ile polimerizasyonu sonucu elde edilen OPK'ların yüzeylerinden toz şeklinde alınan numunelerin Şekil 5.4.'deki FTIR spektrumları karşılaştırıldığında OPK'nın (c) FT-IR spektrumunda 2260 cm^{-1} de görülen pik reaksiyon ortamında kalan serbest izosiyanat gruplarına [36], 1530 cm^{-1} de görülen pikin ise poliüretana ait NH titreşimlerine ait olduğu düşünülerek kısmen de olsa polimerizasyon sonrası belirlenen yapısal değişikliklerin olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.5. (a) HHA FT-IR spektrumu, (b) BMHU FT-IR spektrumu, (c) BMHU polimerizasyon FT-IR spektrumu

Şekil 5.5.'de BMHA numulerinin TDI ile polimerizasyonu sonucu elde edilen OPK'ların yüzeylerinden toz şeklinde törpülenerek alınan numunelerin FTIR spektrumları karşılaştırıldığında, 3300 cm^{-1} 'de $-\text{NH}$, 2900 cm^{-1} 'de $-\text{CH}_2$

aromatik halkaya ait C=C pikleri verilmektedir[35]. Literatürde daha önceki çalışmalarda da bu piklerin yüksekliğinin değişmesi polimerizasyon öncesi uygulanan modifikasyon farklılıklarından dolayı olduğuna kanaat getirilmiştir. Ancak bazik ortamda yapılan modifikasyon sonucu elde edilen BMHA numunesinde FT-IR spektrumunda (b) 1730 cm^{-1} 'de nispeten zayıflayan C=O gruplarına ait olduğu düşünülen pikin nispeten görülmesinin yanı sıra OPK'nın FT-IR spektrumunda, (c) 1600 cm^{-1} 'de görülen pikin N-H ve C=O grupları arasında hidrojen bağlarına ait olduğu önceki çalışmalarda da görülmüştür[36]. Ayrıca $1450\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ 'de meydana gelen pikin NH vibrasyonuna ait olduğu düşünülmüştür. OPK'nın FT-IR spektrumunda oluşan bu yapısal değişimler hedeflenen kompozitin oluştuğu kanaatine varılmasına neden olmuştur.

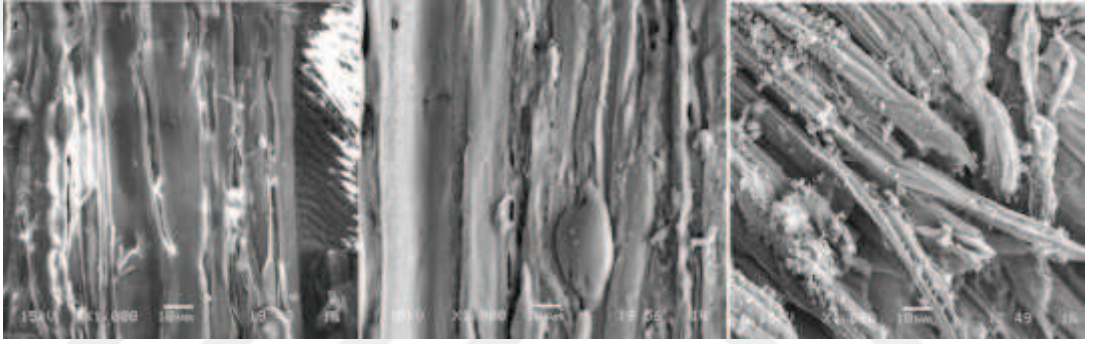


Şekil 5.6. (a) HHA FT-IR spektrumu, (b) SMHU FT-IR spektrumu, (c) SMHU polimerizasyonu FT-IR spektrumu

Şekil 5.6.'daki FT-IR spektrumunda da SMHU ve OPK'lar aynı şekilde numunelerin yüzeyinden törpülenerek alınıp analizi yapılmıştır. Elde edilen verilere bakıldığında modifiye ve OPK'nın görülen dalga boylarında fark görülmemiştir. Bu reaksiyon ile istenilen sonuçlara varılamadığı kanaatine varılmıştır. (c) $1450\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ 'de meydana gelen pikin NH titreşimine aittir. 1650 cm^{-1} 'de görülen pik C-N gerilmesine aittir. 1700 cm^{-1} 'de görülen pik ise C=O amid grubuna ait pik olduğu kanaatine varılmıştır.

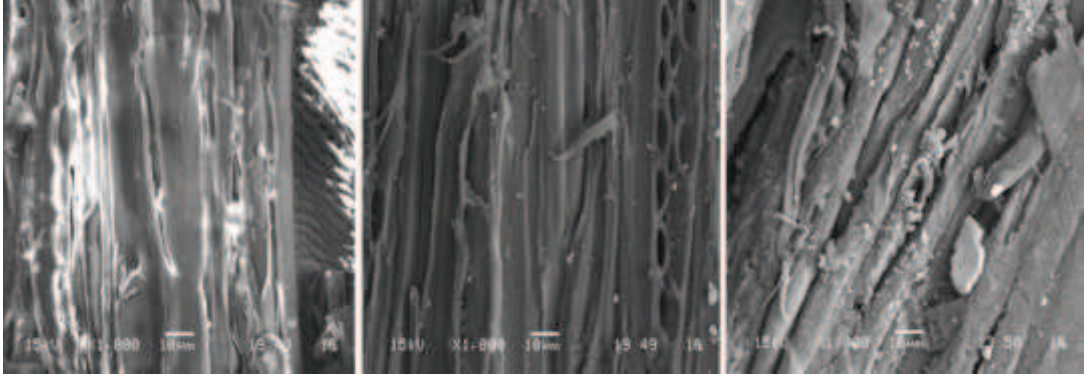
5.1.2. SEM karakterizasyonu

Çalışmada yapılan işlemler esnasında ağaç numuneleri ve bu numunelerden elde edilen gerek modifiye ağaç örnekleri gerekse polimerizasyon sonucunda elde edilen odun polimer kompozitlerin dış morfolojisi (doku) ve kimyasal bileşim belirlenmesinde için SEM analizinden yararlanılmıştır. Bilindiği üzere SEM analizinde, elektron-numune etkileşimlerinden elde edilen sinyaller, dış morfoloji (doku), kimyasal bileşim ve numuneyi oluşturan kristal yapı ve oryantasyon da dahil olmak üzere numune hakkında bilgi verir.



Şekil 5.7. (a) HHA SEM görüntüsü, (b), AMHA SEM görüntüsü, (c) AMHA polimerizasyonu SEM görüntüsü

Ham numune Şekil 5.7.'de, AMHA ve AMHA polimerizasyonunun yüzeylerinden SEM analizi yapıldı. SEM analizinden elde edilen görüntüler ile ham numune ve OPK'ların arasındaki farklar incelendiğinde OPK'ların ara yüzey bağlarının kuvvetli olduğu kanaatine varılmıştır. OPK'ların ham hali ile modifiyeli polimerizasyon hali arasında ara yüzey bağlarında yıpranma meydana geldiği görülmektedir. Bu yıpranmalar daha sonra polimerizasyon işlemi, TDI ile yıpranmaların odun yüzeyinde etkileşime girdiği kanaatine varılmıştır. Sonuç olarak, OPK'larda modifikasyon işleminden sonra polimerizasyonun etkili olduğu görülmüştür. FTIR analizi (bkz. Şekil 5.4.) ile elde edilen bilgiler SEM analizi ile desteklenmektedir.

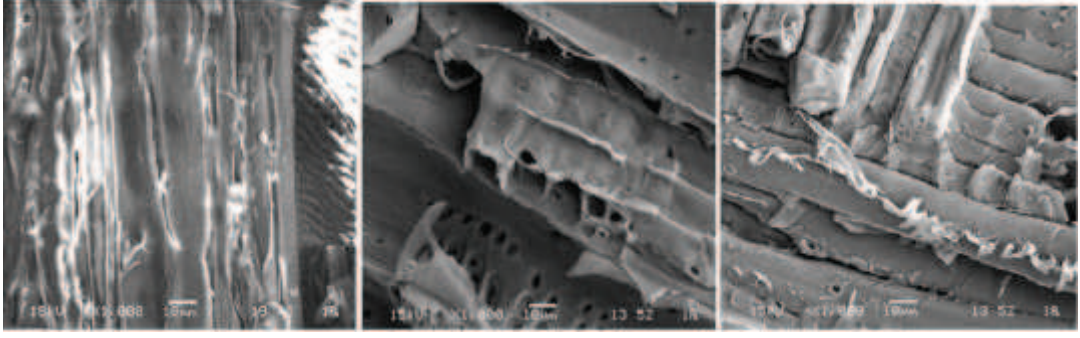


Şekil 5.8. (a) HHA SEM görüntüsü, (b) BMHA SEM görüntüsü, (c) BMHA polimerizasyonu SEM görüntüsü

Yapılan SEM analizinde (şekil 5.8.) Ham numune ile BMHA arasında yüzeysel olarak çok büyük değişimler görülmemiştir. Ancak polimerizasyon işlemi sonrasında dikey odun çizgilerinde bozulmalar olduğu kanaatine varılmıştır.

Şekil.5.5.'deki BMHA FT-IR analizi ile de modifikasyondaki farkta SEM görüntüsünü desteklemektedir ve polimerizasyonda fark olduğu düşünülmektedir. Şekil.5.5.'deki 1600 cm^{-1} 'de görülen pikin N-H ve C=O grupları arasında hidrojen bağlarına ait olduğu görülmüştü. Ayrıca 1500 cm^{-1} 'de meydana gelen pikin NH vibrasyonuna ait olduğu düşünülmüştür. OPK'nın FT-IR spektrumunda oluşan bu yapısal değişimler hedeflenen kompozitin oluştuğu kanaatine SEM görüntüleriyle desteklenmiştir.

SEM görüntüsündeki modifiye işleminden sonra ağaç yüzeyinde yıpranma olduğu ve bu yıpranmalar ile polimerizasyon işleminde yüzeyde oluşan boşluklar sayesinde polimerizasyonun kolaylaştığına kanaat getirilmiştir. Modifikasyon sırasında kullanılan NaOH'ın odunun yüzey morfolojisiyle etkileşime girdiği düşünülmektedir ve sonrasındaki polimerizasyonda reaktif olarak kullanılan TDI'in odundaki organik bağlarla etkileşime girerek polimerizasyon işlemini gerçekleştirdiği düşünülmektedir.



Şekil 5.9. (a) HHA SEM görüntüsü, (b) SMHA SEM görüntüsü, (c) SMHA polimerizasyonu SEM görüntüsü

Şekil 5.9.'da verilen SMHA ve polimerizasyonu sonucunda elde edilen OPK'nın SEM analizi görüntüleri karşılaştırıldığında çok büyük fark görünmemiştir. Modifiye olarak saf suyun içinde 180°C 'de kaynatılan odunun yüzey yapısında fark oluşmuştur ancak istenilen derecede oluşmadığına kanaat getirilmiştir. Polimerizasyon görüntüsünde ise (c) istenilen fark oluşmadığı görülmüştür. FT-IR spektrumu da (bkz. Şekil 5.6.) SEM analizini desteklemektedir.

5.1.3. Yoğunluk karakterizasyonu

ASTM D 792 standardına göre belirlenen yoğunluk tayini odun, modifiye odun ve OPK'lar için denklem 4.1 formülüne göre belirlenmiştir. Ham halde yoğunluğu tespit edilen odunun kütlesi ve hacmi her numunede aynı olduğu için $0,1000 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ alınıp, modifiye ve polimerizasyon reaksiyonlarından sonra tekrar yoğunlukları aşağıda Tablo 5.1.'de gösterildiği gibi yapılmıştır.

Tablo 5.1. OPK yoğunlukları

Numune adı	Kendi yoğunluğu	Polimerizasyon yoğunlukları	yoğunluk değişimi
Kavak ağacı	$0,100 \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$0,120 \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$0,02 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ artış
Kavak ağacı basınç altında	$0,100 \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$0,120 \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$0,02 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ artış
Huş ağacı	$0,100 \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$0,150 \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$0,05 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ artış

Tablo 5.1. (Devamı)

Huş ağacı piridin solventli	0,100 (g/cm ³)	0,120 (g/cm ³)	0,02 (g/cm ³) artış
SMHA	0,100 (g/cm ³)	0,090 (g/cm ³)	0,01 (g/cm ³) azalma
BMHA	0,100 (g/cm ³)	0,080 (g/cm ³)	0,02 (g/cm ³) azalma
AMHA	0,100 (g/cm ³)	0,080 (g/cm ³)	0,02 (g/cm ³) azalma

Yoğunluk tablosu incelendiğinde en fazla artış Huş ağacı polimerizasyonu sonucunda elde edilen OPK da olduğu görülmüştür. Bunun sebebi polimerizasyon sonrası hacimsel değişiklik olmamasına rağmen kütle artışı olduğu içindir. En fazla azalma BMHA, AMHA ve piridin solventli huş ağacında meydana gelmiştir. Bunun sebebi, odun kütlesinin modifiye sonrası azalması ancak hacim olarak değişmesidir. Tablo 5.1.'de görüldüğü üzere direk polimerizasyonda odun numunelerinin yoğunluğunda bir artış görülmekte ve modifiye sonrası odun polimerizasyonunda yoğunluk azalması görülmektedir. Modifiye işlemi sırasında kaybolan kütle miktarı yoğunlukta azalmayı açıklamaktadır. Aynı şekilde direk polimerizasyon işleminde artan kütle miktarı ile yoğunlukta artmıştır. Yoğunluğun artmasının sebebi odun içindeki hücreler arası boşlukların artması ve reaksiyon sonucunda bu boşlukların doldurulması ile kütle artarak yoğunlukları da artmıştır.

5.1.4. Sertlik tayini

ASTM D 2240 standardına göre yapılan sertlik ölçümleri sonucunda çeşitli OPK'lara ait SHORE D sertlik değerleri Tablo 5.2.'de verilmiştir.

Tablo 5.2. Hazırlanan odun polimerlerin SHORE D sertlik tayini tablosu

Numune Adı	Sertlik
HHA	55 N
SMHA polimerizasyonu	55 N
AMHA polimerizasyonu	60 N
BMHA Polimerizasyonu	75 N

Tablo 5.2.'deki sonuçlar incelendiğinde ham huş ağacına göre yapılan asidik ve bazik modifikasyon sonrasındaki polimerizasyon sonucunda elde edilen OPK larda

sertliklerinde artış gözlenmiş olup en sert olan OPK, BMHA polimerizasyonu olduğu görülmektedir. Tablo 5.1.'de gösterilen yoğunluk testlerinde en fazla yoğunluğu düşen BMHA olduğu görülmüştür. Bu tezat durum dikkate alındığında; Tablo 5.1.'de yapılan yoğunluk testleri ve Tablo 5.2.'de SHORE D sertlik testleri sonuçları arasında ters orantı olduğu görülmektedir. Yoğunluk kaybının en çok gözlemlediklerimizden biri olan BMHA polimerizasyonunda olduğu görülüp en az kaybın ise SMHA'da görülmüştür. Sertlik tayininde en yüksek değere sahip olan BMHA FT-IR karakterizasyonunda poliüretana ait pikler gözlemlenmiştir ve SEM görüntüleride bu durumu desteklediği kanaatine varılmıştır. Bu durumlar göz önüne alındığında poliüretan olarak ham hali ile polimerizasyon sonrasındaki durumu açıklamaktadır.

BÖLÜM 6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada endüstriyel anlamda sık kullanılan ve bu nedenle endüstriyel ağaç olarak ifade edilen ağaç örneklerinin polimerizasyon işleminde ham madde olarak değerlendirilmesi ve bu işlem sonucunda elde edilecek olan kompozit yapılara benzer yapıli materyallerin fiziksel özelliklerini ham odun numunelerine göre iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla kavak ve huş ağacı örneklerindeki selülozik yapıda bulunan serbest hidroksil fonksiyonel grupları yardımıyla poliüretan türevi kompozit yapıların eldesi çalışmaları yapılmıştır.

Yapısal değışiklik anlamında FT-IR spektrumunda istenen değışikliklerin net şekilde gözlemlenmemesinin ham madde ve ürünlerin polimerik yapıli olduğundan kaynaklandığı düşünülerek selüloz yapı üzerindeki hidroksillerin tam anlamıyla serbest olmadığı düşünülüp asit, baz ve nötral olarak ön işleme tabi tutulmuştur. Direk polimerizasyon kavak ağacı ile reaksiyona başlanmıştır. Ancak istenilen değışimler gözlenmemiş ve ağaç türünün değışimi ile polimerizasyon denemesi tekrar yapılmıştır. Bu denemede huş ağacı kullanılmıştır. İstenilen sonuçlar FT-IR’da değışimler az olarak gözlemlenmiştir. Bu nedenle çözücü değıştirilip dioksan yerine piridinde kullanılmıştır. FT-IR diyagramında da görülen bkz. Şekil 5.3.’de 1700 cm⁻¹ dalga boylarında C=O gerilim pikleri nispi bir değışim olarak görölmektedir. Ancak HHA ile piridin solventli polimerizasyon numunelerinin dalga boylarında çok büyük değışim görölmemiştir. Poliüretan/ahşap kompozitlerde genel olarak FT-IR analizleri reaktif olarak TDI ile reaksiyonunu bize göstermiştir. Polimer kompozit kısmen ağaç yüzeyine kovalent olarak bağlanıp, ağaç liflerine etkileşim olduğundan polimer ve ağaç arasında bir yapışma gerçekleşmektedir. Ağaç-NCO ve polioller arasında kovalent bağlar, modifiyeli NaOH’da sertlikteki değeri yüksek mekanik performansı için oldukça iyidir. Poliüretan-ağaç arasında mukavemet gözlemlenmiştir.

Bu nedenle HHA örnekleri nötral, asidik ve bazik ortamda modifikasyona tabi tutulmuş olup asidik modifikasyonu sonucunda meydana gelen kararmanın ürün üstünde istenmeyen etki bırakacağı düşünülerek ağartma işlemine tabi tutulmuştur. Bu nedenle ayrıca yukarıda ifade edilen hidroksil grupları serbestlik özelliği artması da beklenmektedir. Bu işlemler sonucunda elde edilen modifiye huş ağacı örnekleri dioksan çözücü sisteminde TDI ile polimerizasyona tabi tutulmuştur. Bazik modifikasyon sonucunda elde edilen huş ağacından üretilen OPK'nın yapısal karektarizasyonunda beklenen değişiklikler gözlemlenmiştir. Bu durum modifiye ağaç örneklerinden elde edilen OPK'ların SEM görüntüleri sertlik ve yoğunluk testlerinde de gözlemlenmiştir. Özellikle sertlikteki artış oldukça dikkat çekicidir. Yapılan reaksiyonlarda odunda hidroksil gruplarına bağlı selülozun kimyasal değişikliklerle değişime uğradığı kanaatine varılmıştır. Yapılan reaksiyonlarda kullanılan TDI'in odun ile polimerizasyonunda kütle artışı olduğu görülmüştür. Bunun sebebi odunda bulunan bileşiklerden karbon, azot gibi içeriklerin arttığı düşünülmüştür. Alkollerin TDI'in orto-izosiyanatlar ile reaksiyonu alkolün zincir uzunluğuna bağlı olarak artan karbon içeriği ile açıklanmıştır.

Yapılan bu çalışma sonucunda elde edilen sonuçlar bazik şartlarda modifiye edilen huş ağacının oda şartlarındaki polimerizasyonunda sertlik başta olmak üzere fiziksel özelliklerinde değişim göstermiş olup bundan sonraki çalışmalarda farklı reaksiyon şartları (çözücü, sıcaklık, basınç) ve monomerik ajanlarla etkin kompozitlerin eldesi için yeni çalışmalara örnek teşkil edeceği ve çalışmaların fazlalaştırılacağı düşünülmüştür.

KAYNAKÇA

- [1] Kurtoğlu A., Mobilya ve Ağaç İşlerinde Kullanılan Ahşap Malzemeler, Mobilya Sektöründe Ağaç Malzeme Seçimi ve Kullanımı, İzmir, 2007.
- [2] Feist W., Weathering Performance of Painted Wood Pretreated with Water-Repellent Preservatives, Materials Science, pp. 21-22, 1990.
- [3] Rowell R. M., Chemical Modification of Wood: A Short Review, Wood Material Science and Engineering, pp. 29-33, 2007.
- [4] Mengelöglu F. ve Alma M., Buğday Saplarının Kompozit Levha Üretiminde Kullanılması, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen ve Mühendislik Dergisi, pp. 37-48, 2002.
- [5] Niska K. O. ve Sain M., Wood-Polymer Composites, Boston: Elsevier, 2008.
- [6] Homan W. J. ve Jorissen A. J., Wood Modification Developments, Heron, cilt 49, no. 4, pp. 360-363, 2004.
- [7] Seçkin T., Polimer Kimyası Fonksiyonel Yaklaşım ve Uygulamaları, Ankara: Seçkin Yayıncılık, 2015.
- [8] Akovalı G., Polimer Ders Notları, Ankara: ODTÜ yayınları, 1993.
- [9] Hazer B., Genel Kimya, Trabzon: K.T.Ü Basımevi, 1991.
- [10] Pişkin E., Polimer Teknolojisine Giriş, İstanbul: İnkılap Kitabevi, 1987.
- [11] Saçak M., Polimer Kimyası, Ankara: Gazi Kitabevi, 2012.
- [12] Ebewele R. O., Polymer Science and Technology, New York: CRC press, 2000.
- [13] Özdemir Y., Surface Modification and Biocompatibility Studies of Polyurethane Membranes, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri, 116388, Ankara, 2001.

- [14] Saunders J. H. ve Frisch K. C., Polyurethanes: chemistry and technology. Part I, Chemistry, New-York: Interscience Publishers, 1962.
- [15] Othmer K., Encyclopedia of Chemical Technology, New York: John Wiley & Sons Inc, 2005.
- [16] Wang H., Sun X. ve Seib P. A., Strengthening blends of poly(lactic acid) and starch with methylenediphenyl diisocyanate, Journal of Applied Polymer Science, cilt 82, no. 7, pp. 1761-1767, 2001.
- [17] Ashida K., Polyurethane and Related Foams, New York: CRC Press is an imprint of Taylor & Francis Group, 2006.
- [18] Petrović Z. S. ve Ferguson J., Polyurethane elastomers, Progress in Polymer Science, cilt 16, no. 5, pp. 695-836, 1991.
- [19] Lee J. S., Cho S. Y., Lee J. W., Kim H. J., Pyun D. G., Park M. H., Yoon T. R., Lee H. J ve Kuroyanagy Y., Preparation Of Wound Dressing Using Hydrogel Polyurethane Foam, Trends in Biomaterials & Artificial Organs, cilt 15, no. 1, pp. 0971-1198, 2001.
- [20] Howard G. T., Biodegradation of polyurethane: a review, International Biodeterioration, Biodegradation, cilt 49, p. 245 – 252, 2002.
- [21] Lamba N. M., Woodhouse K. A. ve Cooper S. L., Polyurethanes in Biomedical Applications, New York: CRC Press, 1997.
- [22] Alemdaroğlu T., Ağaç Kimyası, Ankara: Gazi Büro Kitabevi, 1998.
- [23] Fengel D. ve Wegener G., Wood Chemistry Ultrastructure Reactions, Berlin-New York: Walter de Gruyter, 1984.
- [24] Lopes C. M. ve Felisberti M. I., Mechanical Behaviour and Biocompatibility of Poly(1-vinyl-2-pyrrolidinone)-Gelatin IPN Hydrogels, Biomaterials, cilt 24, no. 7, pp. 1279-1284, 2003.
- [25] Rowell R., Handbook of wood chemistry and wood composites, Madison: CRC Press, 2012.
- [26] Lin S. ve Dence C., Methods in Lignin Chemistry, New York: Springer Science Business Media, 2012.

- [27] Bozdoğan B. Ö. ve Özdemir T, Gökner ve Kızılağaç Odunlarında Ağartma Maddelerin Yüzey Pürüzsüzlük ve Renk Değişimi Üzerine Etkisi, İleri teknoloji Bilimleri Dergisi, cilt 6, no. 3, pp. 1214-1222, 2017.
- [28] Das S., Malmberg M. J. ve Frazier C. . E., Cure Chemistry of Wood/Polymeric İsocyanate (PMDI) Bonds:Effect of Wood Species, International Journal of Adhesion, Adhesives, cilt 27, no. 3, pp. 250-257, 2007.
- [29] Kılıç A. ve Hafizoğlu H, Metil Metakrilat ile Muamele Edilen Bazı Ağaç, ZKÜ Bartın Orman Fakültesi Dergisi , cilt 4, no. 4, pp. 20-24, 2002.
- [30] Fornasieri M., Alves J. W., Muniz E. C., Ruvolo-Filho A., Otaguro H., Rubira A. F. ve Maria de Carvalho G, Synthesis and characterization of polyurethane composites of wood waste and polyols from chemically recycled pet, Composites: Part A, cilt 42, p. 189–195, 2011.
- [31] Diestel S., ve Krause A., Wood-based composites with thermoplastic polyurethane as matrix polymer, Journal of Applied Polymer Science, cilt 135, no. 25, 2018.
- [32] Bana R. ve Banthia A. K., Green Composites: Development of Poly(Vinyl Alcohol)-Wood Dust Composites, Polymer-Plastics Technology and Engineering, cilt 46, no. 9, pp. 821-829 , 2007.
- [33] Akbaş S., Güleç T., Tufan M., Taşcıoğlu C. ve Peker H., Fındık Kabuklarının Polipropilen Esaslı Polimer Kompozit Üretiminde Değerlendirilmesi, Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi, cilt 14, no. 1, pp. 50-56, 2013.
- [34] Çetin S. N., Alma H. M., ve Baştürk A. M., Yeni Kompozitler Üretmek Amacıyla Doğal Lignoselülozik Lifler İle Sentetik Polimerler Arasında Uyum Sağlayan Birleştirici Maddeler Ve Metotlar, Fen ve Mühendislik Dergisi, cilt 3, no. 2, p. 58, 2000.
- [35] He A., Blank W., ve Picci M., A Selective Catalyst For Two Component Waterborne Polyurethane Coatings, Journal Of Coatings Technology, Pp. 31-36, 2002.
- [36] Asefnejad A., Khorasani M. . T., Behnamghader A., Farsadzadeh B. ve Bonakdar S., Manufacturing of biodegradable polyurethane scaffolds based on polycaprolactone using a phase separation method: physical properties and in vitro assay, International Journal of Nanomedicine, cilt 6, p. 2375–2384, 2011.

ÖZGEÇMİŞ

Burak AKKAYA, 05.01.1989'da Bolu' da doğdu. İlköğretimini Sakarya'da Ahmet Akkoç İlköğretim okulunda ve lise eğitimini Sakarya 80. Yıl Cumhuriyet Lisesi'nde tamamladı. 2012 yılında; Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde lisans eğitimine başladı. 2016 yılında lisans eğitimini tamamladı. Şu anda Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya anabilim dalında yüksek lisans yapmaktadır.