



**T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**HİBRİT TUTKAL FORMÜLASYONLARININ GELİŞTİRİLMESİ VE
YONGA LEVHADA PERFORMANS ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Hasan IŞIK

Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Orman Endüstri Mühendisliği Doktora Programı

HAZİRAN 2025

**T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**HİBRİT TUTKAL FORMÜLASYONLARININ GELİŞTİRİLMESİ VE
YONGA LEVHADA PERFORMANS ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Hasan IŞIK

(19261345003)

ORCID: 0000-0003-4847-227X

**Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı
Orman Endüstri Mühendisliği Doktora Programı**

Danışman: Prof. Dr. Oktay GÖNÜLTAŞ

ORCID: 0000-0002-2132-4667

HAZİRAN 2025

BTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 19261345003 numaralı Doktora Öğrencisi Hasan IŞIK, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “HİBRİT TUTKAL FORMÜLASYONLARININ GELİŞTİRİLMESİ VE YONGA LEVHADA PERFORMANS ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Oktay GÖNÜLTAŞ**
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Mualla BALABAN UÇAR**
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

.....
Prof. Dr. Murat ERTAŞ
Bursa Teknik Üniversitesi

.....
Prof. Dr. Mahmut Ali ERMEYDAN
Bursa Teknik Üniversitesi

.....
Prof. Dr. Alperen KAYMAKCI
Kastamonu Üniversitesi

Teslim Tarihi : 2025
Savunma Tarihi : 25 Haziran 2025



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Bursa Teknik Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, TÜBİTAK BİDEB 2244 Sanayi Doktora Programı kapsamında 118C102 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Hasan IŞIK

İmzası:

(Faint signature watermark)



Eşime ve çocuklarıma,

ÖNSÖZ

“Endüstriyel Atık Olan Kızılçam Kabuklarından Elde Edilen Tanenlerden Hibrit Tutkal Elde Edilmesi” konulu bu tez çalışması Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak hazırlanmıştır.

Tez konusunun belirlenmesi, laboratuvar çalışmaları ve yazım aşamasına kadar her aşamada bilgi birikimiyle bana ışık tutan ve yol gösteren danışman hocam Prof. Dr. Oktay GÖNÜLTAŞ’a içtenlikle teşekkürü bir borç bilirim.

Doktora tezine başlamam konusunda beni her zaman teşvik eden ve destekleyen Kastamonu Entegre Ağaç Sanayi ve Ticaret A.Ş (KEAS) Global Teknik Direktörü Yusuf İLERİ Bey’e teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca her aşamada desteklerini esirgemeyen KEAS çalışanlarından; Ramazan ÇARDAK, Onur AYKANAT, Özkan CİRRIK, Tugay YARICI, Recep ÇAKAN ve tüm yöneticilerime teşekkürü bir borç bilirim.

Haziran 2025

Hasan IŞIK
(Orman Endüstri
Yüksek Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
KISALTMALAR.....	x
SEMBOLLER.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvi
ÖZET.....	xix
SUMMARY.....	21
1. GİRİŞ	23
1.1 Ahşap Panel Sektöründe Kullanılan Tutkallar.....	25
1.1.1 Formaldehit bazlı tutkallar.....	25
1.1.2 Diğer sentetik tutkallar	30
1.1.3 Doğal tutkallar.....	31
1.1.4 Tutkal bileşenleri.....	36
1.2 Ahşap Panel Sektöründe Kullanılan Hibrit Tutkallar ve Özellikleri.....	38
1.3 Tanen	40
1.4 Yonga Levha.....	45
2. LİTERATÜR ÖZETİ	48
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	51
3.1 Malzeme Temini	51
3.1.1 Tanen üretimi	51
3.2 Tanen Karakterizasyonu	54
3.2.1 Stiasny sayısı tayini	54
3.2.2 Ekstaksiyon verimi	54
3.2.3 Kül tayini	55
3.3 Hibrit Tutkalların Üretilmesi	55
3.3.1 Tutkal formülasyonlarının hazırlanması.....	58
3.4 Hibrit Tutkalların Özelliklerinin Belirlenmesi.....	62
3.4.1 pH değerinin belirlenmesi.....	62
3.4.2 Viskozite değerinin belirlenmesi.....	62
3.4.3 Katı madde oranının belirlenmesi	63
3.4.4 Jel süresinin belirlenmesi.....	63
3.4.5 Tutkal yoğunluğunun belirlenmesi.....	64
3.4.6 FTIR analizi	64
3.4.7 TGA.....	65
3.4.8 DSC	65
3.4.9 Reometri.....	65
3.4.10 Lap shear testlerinin yapılması.....	65
3.4.11 XRD analizi.....	67
3.5 Levha Üretimi	68

3.5.1 Yongaların kurutulması	68
3.5.2 Tutkallama	69
3.5.3 Serme işlemi.....	71
3.5.4 Presleme.....	72
3.5.5 Test numunelerinin hazırlanması	72
3.6 Fiziksel Testler.....	72
3.6.1 Yoğunluk.....	72
3.6.2 Su alma ve kalınlığına şişme oranı.....	73
3.6.3 Rutubet.....	73
3.7 Mekanik Testler.....	74
3.7.1 Yüzeye dik çekme direnci.....	74
3.7.2 Eğilme dayanımı ve elastikiyet modülü	74
3.7.3 Vida tutma direnci	74
3.8 Formaldehit Emisyon Testi (Perforatör Metodu).....	74
3.9 Yanma Testi	74
3.10 SEM Analizi.....	75
3.11 Işık Mikroskobu Analizi	75
3.12 Yüzey Gerilimi Testi	75
3.13 İstatistiksel Analiz	76
4. BULGULAR.....	77
4.1 Tutkal Formülasyonlarının Özellikleri	77
4.2 Tutkal Formülasyonlarının Enstrümental Analizleri.....	89
4.2.1 FTIR analizi bulguları	89
4.2.2 TGA analizi bulguları.....	93
4.2.3 DSC analizi bulguları	102
4.2.4 Reometri analiz bulguları.....	113
4.2.5 XRD analizi bulguları.....	116
4.3 Levhalara uygulanan fiziksel testler.....	117
4.4 Levhalara uygulanan mekanik testler.....	135
4.5 Formaldehit emisyon testi bulguları.....	161
4.6 Yanma testi bulguları.....	165
4.7 SEM analizi bulguları.....	168
4.8 Işık mikroskobu analizi.....	171
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	178
KAYNAKLAR.....	181
ÖZGEÇMİŞ	191

KISALTMALAR

CL	: Orta tabaka
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
DTPF	: Depolimerize tanen fenol formaldehit
EMDI	: Emülsiyе metilen difenilin izosiyanat
EVA	: Etilen vinil asetat
FA	: Furfuril alkol
FR	: Yanmaya dayanıklı
FTF	: Fenol tanen formaldehit
FTIR	: Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi
GA	: Gluteraldehit
HMTA	: Heksametilentetramin
KEAS	: Kastamonu Entegre Ağaç San
MDF	: Orta yoğunluktaki lif levha
MF	: Melamin formaldehit
MUF	: Melamin üre formaldehit
PEI	: Polietilenimin
PF	: Fenol formaldehit
PMDI	: Polimerik metilen difenilin izosiyanat
PTSA	: p-toluen sülfonik asit
PUR	: Poliüretan
PVA	: Polivinil asetat
RF	: Rezorsinol formaldehit
SL	: Dış tabaka
TF	: Tanen furural
TFF	: Tanen furfuralformaldehit
TFG	: Tanen furfurak glioksal
TGA	: Termogravimetrik analiz
UF	: Üre formaldehit
VT	: Valeks taneni

SEMBOLLER

cP	: Santipuez
d	: Yoğunluk
HCl	: Hidrojen klorür
KA	: Kalınlık artışı %
MPa	: Mega paskal
N/mm²	: Newton/ milimetrekaare
Na₂CO₃	: Sodyum karbonat
Na₂SO₃	: Sodyum sülfid
NaOH	: Sodyum hidroksit
OH⁻	: Hidroksit
R	: Rutubet
SA	: Su alma oranı %
pH	: Hidrojen gücü
°C	: Santigrat derece

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Nişasta bazlı tanen tutkalı reçetesi.....	38
Çizelge 3.1 : Ekstraksiyon parametreleri.....	53
Çizelge 3.2 : Parafin emülsiyonu özellikleri.....	55
Çizelge 3.3 : UF tutkalı özellikleri.....	55
Çizelge 3.4 : Amonyum sülfat özellikleri.....	55
Çizelge 3.5 : Tutkal formülasyonları.....	58
Çizelge 3.6 : Katran maddesi rutubet ölçüm değerleri.....	59
Çizelge 3.7 : Katran çözeltisi özellikleri.....	60
Çizelge 3.8 : Referans UF levhası tutkal hazırlama oranları.....	70
Çizelge 3.9 : Referans tanen levhası tutkal hazırlama oranları.....	71
Çizelge 4.1 : Tutkal formülasyonlarının karakterizasyon testleri.....	78
Çizelge 4.2 : Tanen tutkalının farklı HMTA oranlarındaki raf ömrü.....	79
Çizelge 4.3 : Kızılçam kabukları kullanılarak yapılan ekstraksiyon verimi ve stiasny sayısı.....	82
Çizelge 4.4 : Kabuk, posa ve toz haldeki tanen malzemelerin kül tayini sonuçları ve ortalamaları.....	83
Çizelge 4.5 : UF tutkal özellikleri.....	83
Çizelge 4.6 : UF tutkalına farklı oranlarda katran katıldığındaki pH ve viskozite ölçümleri.....	84
Çizelge 4.7 : Tanen tutkalına farklı oranlarda katran ilave edildiğindeki analiz sonuçları.....	84
Çizelge 4.8 : Kurutma bacası sonrası filtre atığı katran enstrümental analizi sonuçları.....	85
Çizelge 4.9 : Farklı oranlarda TK-UF karışımlarının pH ve viskozite ölçüm sonuçları.....	86
Çizelge 4.10 : Farklı oranlarda katran-aseton karışımlarının pH ve viskozite ölçüm sonuçları.....	86
Çizelge 4.11 : En iyi sonuç elde edilen tutkal deneme gruplarının lap shear varyans analizi.....	88
Çizelge 4.12 : En iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının lap shear homojenlik grupları ve ortalama değerleri.....	88
Çizelge 4.13 : Kızılçam taneni saf hali ve %3-5-8 HMTA ilaveli tutkalların TGA analizi 1. bölge verileri.....	94
Çizelge 4.14 : Kızılçam taneni saf hali ve %3-5-8 HMTA ilaveli tutkalların TGA analizi 2. bölge verileri termal analizi.....	94
Çizelge 4.15 : TK1, TK3 ve TK5 nolu tutkalların TGA analizi 1. bölge verileri.....	95
Çizelge 4.16 : TK1, TK3 ve TK5 nolu tutkalların TGA analizi 2. bölge verileri termal analizi.....	96
Çizelge 4.17 : UF ve TSU1, TSU2 nolu tutkallarının TGA analizi 1. bölge verileri.....	97
Çizelge 4.18 : UF ve TSU1, TSU2 nolu tutkallarının TGA analizi 2. bölge verileri termal analizi.....	97

Çizelge 4.19 : UF ve TU1, TU2 tutkallarının TGA analizi 1. bölge verileri.....	98
Çizelge 4.20 : UF ve TU1, TU2 nolu tutkallarının TGA analizi 2. bölge verileri termal analizi.....	98
Çizelge 4.21 : UF ve TKU10, TKU20 tutkallarının TGA analizi 1. bölge verileri. ..	99
Çizelge 4.22 : UF ve TKU10, TKU20 tutkallarının TGA analizi 2. bölge verileri termal analizi.....	99
Çizelge 4.23 : UF, TUG2, TUG4, TUF2 ve TUF4 nolu tutkallarının TGA analizi 1. bölge verileri.	100
Çizelge 4.24 : UF, TUG2, TUG4, TUF2 ve TUF4 nolu tutkallarının TGA analizi 2. bölge verileri termal analizi.	101
Çizelge 4.25 : T8H, T5H, T3H ve T tutkallarının DSC termogramlarındaki değerler.	103
Çizelge 4.26 : T5H, TK5, TK3 ve TK1 tutkallarının DSC termogramlarındaki değerler.	105
Çizelge 4.27 : UF, TKU10 ve TKU20 tutkallarının DSC termogramlarındaki değerler.	106
Çizelge 4.28 : UF ve T5H tutkallarının DSC termogramlarındaki değerler.....	107
Çizelge 4.29 : TU2, TU1 ve UF tutkallarının DSC termogramlarındaki değerler...	108
Çizelge 4.30 : TSU2, TSU1 ve UF tutkallarının DSC termogramlarındaki değerler.	109
Çizelge 4.31 : TUF4, TUF2 ve UF tutkallarının DSC termogramlarındaki değerler.	110
Çizelge 4.32 : TUG4, TUG2 ve UF tutkallarının DSC termogramlarındaki değerler.....	111
Çizelge 4.33 : TK levha deneme grubu yoğunluk varyans analizi.....	118
Çizelge 4.34 : TKU levha deneme grubu yoğunluk varyans analizi.....	119
Çizelge 4.35 : En iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının yoğunluk varyans analizi.	120
Çizelge 4.36 : TK levha deneme grubu su alma testi varyans analizi.....	121
Çizelge 4.37 : TK levha deneme grubu su alma testi homojen grupları ve ortalama değerleri.	122
Çizelge 4.38 : TKU levha deneme grubu su alma testi varyans analizi.	124
Çizelge 4.39 : TKU levha deneme grubu su alma testi homojen grupları ve ortalama değerleri.	124
Çizelge 4.40 : En iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının su alma testi varyans analizi.	125
Çizelge 4.41 : En iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının su alma testi homojen grupları ve ortalama değerleri.	126
Çizelge 4.42 : TK levha deneme grubu şişme testi varyans analizi.....	127
Çizelge 4.43 : TK levha deneme grubu şişme testi homojen grupları ve ortalama değerleri.	128
Çizelge 4.44 : TKU levha deneme grubu şişme testi varyans analizi.	129
Çizelge 4.45 : TKU levha deneme grubu şişme testi homojen grupları ve ortalama değerleri.	129
Çizelge 4.46 : En iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının şişme testi varyans analizi.	130
Çizelge 4.47 : En iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının şişme testi homojen grupları ve ortalama değerleri.	131
Çizelge 4.48 : TK serisi levha deneme gruplarının rutubet varyans analizi.	132
Çizelge 4.49 : TKU serisi levha deneme gruplarının rutubet varyans analizi.	134

Çizelge 4.50 : En iyi sonuç elde edilen levhada deneme gruplarının rutubet varyans analizi.	135
Çizelge 4.51 : TK serisi levha deneme gruplarının çekme testi varyans analizi	136
Çizelge 4.52 : TK serisi levha deneme gruplarının çekme testi homojenlik grupları ve ortalama değerleri.....	137
Çizelge 4.53 : TKU serisi levha deneme gruplarının çekme testi varyans analizi....	138
Çizelge 4.54 : TKU serisi levha deneme gruplarının çekme testi homojenlik grupları ve ortalama değerleri.....	138
Çizelge 4.55 : En iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının çekme testi varyans analizi.	140
Çizelge 4.56 : En iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının çekme testi homojenlik grupları ve ortalama değerleri.	140
Çizelge 4.57 : TK serisi levha deneme gruplarının eğilme testi varyans analizi.	142
Çizelge 4.58 : TK serisi levha deneme gruplarının eğilme testi homojenlik grupları ve ortalama değerleri.....	143
Çizelge 4.59 : TKU serisi levha deneme gruplarının eğilme testi varyans analizi.	144
Çizelge 4.60 : TKU serisi levha deneme gruplarının eğilme testi homojenlik grupları ve ortalama değerleri.....	144
Çizelge 4.61 : En iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının eğilme testi varyans analizi	145
Çizelge 4.62 : En iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının eğilme testi homojen grupları ve ortalama değerleri.	146
Çizelge 4.63 : TK serisi levha deneme gruplarının elastikiyet modülü varyans analizi	147
Çizelge 4.64 : TK serisi levha deneme gruplarının elastikiyet modülü homojen grupları ve ortalama değerleri.....	148
Çizelge 4.65 : TKU serisi levha deneme gruplarının elastikiyet modülü varyans analizi.	149
Çizelge 4.66 : Deneme levhalarına ait elastikiyet modülü homojen grupları ve ortalama değerleri.	149
Çizelge 4.67 : En iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının varyans analizi.	150
Çizelge 4.68 : En iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının elastikiyet modülü homojen grupları ve ortalama değerleri.....	151
Çizelge 4.69 : TK serisi levha deneme gruplarının vida testi varyans analizi.....	153
Çizelge 4.70 : TK serisi levha deneme gruplarının vida testi homojenlik grupları ve ortalama değerleri.....	153
Çizelge 4.71 : TKU serisi levha deneme gruplarının vida testi varyans analizi.	154
Çizelge 4.72 : TKU serisi levha deneme gruplarının vida testi homojenlik grupları ve ortalama değerleri.....	155
Çizelge 4.73 : En iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının vida testi varyans analizi.	156
Çizelge 4.74: En iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının vida testi homojenlik grupları ve ortalama değerleri.	156
Çizelge 4.75 : TK serisi levha deneme gruplarının yüzey sağlamlığı varyans analizi.	157
Çizelge 4.76 : TK serisi levha deneme gruplarının yüzey sağlamlığı homojenlik grupları ve ortalama değerleri.....	158
Çizelge 4.77 : TKU serisi levha deneme gruplarının yüzey sağlamlığı varyans analizi.	159

Çizelge 4.78 : TKU serisi levha deneme gruplarının yüzey sağlamlığı homojenlik grupları ve ortalama değerleri.	159
Çizelge 4.79 : En iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının yüzey sağlamlığı varyans analizi.	160
Çizelge 4.80 : En iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının yüzey sağlamlığı homojenlik grupları ve ortalama değerleri.	161
Çizelge 4.81 : Bütün levha deneme gruplarının formaldehit emsasyonu varyans analizi.	164
Çizelge 4.82 : Bütün levha deneme gruplarının formaldehit emsasyonu homojenlik grupları ve ortalama değerleri	164
Çizelge 4.83 : Yanma deneyi sonuçları.	166



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Üre formaldehit tutkalın oluşumu.....	26
Şekil 1.2 : Melamin ve formaldehitin kondenzasyonu.....	28
Şekil 1.3 : Fenol formaldehit kondenzasyon reaksiyonu.....	29
Şekil 1.4 : Atık katran malzemesi.	37
Şekil 1.5 : a) Hidrolize tanen, b) kondense tanen (flavonoid) tanen yapıları	41
Şekil 1.6 : Bazı yapraklı ağaçlarda bulunan monoflavonoid formülleri	43
Şekil 3.1 : Kızılçam tomruklarından kabuk elde edilmesi.....	51
Şekil 3.2 : Elde edilen kabukların öğütülmesi	52
Şekil 3.3 : Kabukların hava kurusu ve toz hale getirilmiş hali	52
Şekil 3.4 : Tanen ekstraksiyon işlemi.....	53
Şekil 3.5 : Ekstraksiyon sonrası çıkan süzütünün buharlaştırılması	54
Şekil 3.6 : Stiasny test düzeneği.....	54
Şekil 3.7 : Hibrit tutkalların hazırlanması.....	56
Şekil 3.8 : Katran formülasyonlarının hazırlanması.....	57
Şekil 3.9 : Katran çözeltisi analizi.....	58
Şekil 3.10 : Farklı çözücüler ile katranın çözölmeye çalışılması.....	60
Şekil 3.11 : Mettler Toledo pH metre.....	62
Şekil 3.12 : Brookfield Cap2000+L	63
Şekil 3.13 : Binder etüv	63
Şekil 3.14 : Jel süresi testi.....	64
Şekil 3.15 : Tutkal yoğunluğunun belirlenmesi	64
Şekil 3.16 : Lap shear test örneği boyutları	66
Şekil 3.17 : Lap shear örneklerinin hazırlanması.....	66
Şekil 3.18 : Lap shear örneklerinin preslenmesi	67
Şekil 3.19 : Lap shear örneklerinin Zwick marka cihazda kopma mukavemetlerinin test edilmesi.....	67
Şekil 3.20 : Dış tabaka ve orta tabaka yongaları.....	68
Şekil 3.21 : Yongaların kurutulmasında kullanılan etüv	69
Şekil 3.22 : Tutkallama makinesi.....	70
Şekil 3.23 : Yonga levha taslağı serme aparatı	71
Şekil 3.24 : Burkle lab tipi sıcak pres.....	72
Şekil 3.25 : Yanma test düzeneği.....	75
Şekil 3.26 : Yüzey gerilim test cihazı.....	76
Şekil 4.1 : Farklı ph aralıklarında tanen çözeltisinin ph-jel grafiği.....	80
Şekil 4.2 : UF- Tanen tutkallarının farklı karışım oranlarındaki jel süresi.....	81
Şekil 4.3 : Katran malzemesinin farklı oranlarda aseton ile çözünme çalışmaları	86
Şekil 4.4 : Lap shear test sonuçları.....	87
Şekil 4.5 : Tanen ve katranlı tutkal formülasyonlarının FTIR analizleri.....	90
Şekil 4.6 : Tutkal formülasyonlarının FTIR analizleri	91

Şekil 4.7 : Kızılçam taneni saf hali ve %3-5-8 HMTA ilaveli tutkalların TGA analizleri.....	93
Şekil 4.8 : TK1, TK3 ve TK5 nolu tutkalların TGA analizleri.....	95
Şekil 4.9 : UF ve TSU1, TSU2 nolu tutkallarının TGA analizleri.....	96
Şekil 4.10 : UF ve TU1, TU2 tutkallarının TGA analizleri.....	97
Şekil 4.11 : UF ve TKU10, TKU20 tutkallarının TGA analizleri	99
Şekil 4.12 : UF, TUG2, TUG4, TUF2 ve TUF4 nolu tutkalların TGA analizleri...100	
Şekil 4.13 : T8H, T5H, T3H ve T tutkallarının DSC analizleri.....	103
Şekil 4.14 : T5H, TK5, TK3 ve TK1 tutkallarının DSC analizleri	104
Şekil 4.15 : UF, TKU10 ve TKU20 tutkallarının DSC analizleri.....	106
Şekil 4.16 : UF ve T5H tutkallarının DSC analizleri	107
Şekil 4.17 : TU2, TU1 ve UF tutkallarının DSC analizleri	108
Şekil 4.18 : TSU2, TSU1 ve UF tutkallarının DSC analizleri.....	109
Şekil 4.19 : TUF4, TUF2 ve UF tutkallarının DSC analizleri.....	110
Şekil 4.20 : TUG4, TUG2 ve UF tutkallarının DSC analizleri.....	111
Şekil 4.21 : T, T5H, TK1, TK3 ve TK5 tutkallarının reometri analizi	113
Şekil 4.22 : UF, TKU10, TKU20, TU1 ve TU2 tutkallarının reometri analizi	114
Şekil 4.23 : TSU1, TSU2, TUG2 ve TUF2 tutkallarının reometri analizi	115
Şekil 4.24 : UF, TUF2, TU2 ve T tutkallarına ait XRD grafiği.....	116
Şekil 4.25 : T, UF, TK1, TK3 ve TK5 nolu tutkallı levhaların yoğunluk değerleri.117	
Şekil 4.26 : T, UF, TKU20-1, TKU20-2, TKU10-1 ve TKU10-2 nolu tutkallı levhaların yoğunluk değerleri.....	118
Şekil 4.27 : T, UF, TK3, TKU20-2, TU1, TU2, TSU1, TSU2, TUG ve TUF tutkallı levhaların yoğunluk değerleri.....	119
Şekil 4.28 : T, UF, TK1, TK3 ve TK5 nolu tutkallı levhaların 2 saat su alma testi sonuçları.....	121
Şekil 4.29 : T, UF, TKU20-1, TKU20-2, TKU10-1 ve TKU10-2 nolu tutkallı levhaların 2 saat su alma testi sonuçları.....	123
Şekil 4.30 : T, UF, TK3, TKU20-2, TU1, TU2, TSU1, TSU2, TUG ve TUF nolu tutkallı levhaların 2 saat su alma testi sonuçları.....	125
Şekil 4.31 : T, UF, TK1, TK3 ve TK5 nolu tutkallı levhaların 2 saat şişme testi sonuçları.....	127
Şekil 4.32 : T, UF, TKU20-1, TKU20-2, TKU10-1 ve TKU10-2 nolu tutkallı levhaların 2 saat şişme testi sonuçları.....	128
Şekil 4.33 : T, UF, TK3, TKU20-2, TU1, TU2, TSU1, TSU2, TUG ve TUF tutkallı levhaların 2 saat şişme testi sonuçları.....	130
Şekil 4.34 : T, UF, TK1, TK3 ve TK5 nolu tutkallı levhaların rutubet değerleri	132
Şekil 4.35 : T, UF, TKU20-1, TKU20-2, TKU10-1 ve TKU10-2 nolu tutkallı levhaların rutubet değerleri	133
Şekil 4.36 : T, UF, TK3, TKU20-2, TU1, TU2, TSU1, TSU2, TUG ve TUF nolu tutkallı levhaların rutubet değerleri.....	134
Şekil 4.37 : T, UF, TK1, TK3 ve TK5 nolu tutkallı levhaların çekme testi sonuçları.....	136
Şekil 4.38 : T, UF, TKU20-1, TKU20-2, TKU10-1 ve TKU10-2 nolu tutkallı levhaların çekme testi sonuçları	137
Şekil 4.39 : T, UF, TK3, TKU20-2, TU1, TU2, TSU1, TSU2, TUG ve TUF nolu tutkallı levhaların çekme testi sonuçları.....	139
Şekil 4.40 : T, UF, TK1, TK3 ve TK5 nolu tutkallı levhaların eğilme testi sonuçları.....	142

Şekil 4.41 : T, UF, TKU20-1, TKU20-2, TKU10-1 ve TKU10-2 nolu tutkallı levhaların eğilme testi sonuçları.....	143
Şekil 4.42 : T, UF, TK3, TKU20-2, TU1, TU2, TSU1, TSU2, TUG ve TUF nolu tutkallı levhaların eğilme testi sonuçları	145
Şekil 4.43 : T, UF, TK1, TK3 ve TK5 nolu tutkallı levhaların elastikiyet testi sonuçları.....	147
Şekil 4.44 : T, UF, TKU20-1, TKU20-2, TKU10-1 ve TKU10-2 nolu tutkallı levhaların elastikiyet testi sonuçları.....	148
Şekil 4.45 : T, UF, TK3, TKU20-2, TU1, TU2, TSU1, TSU2, TUG ve TUF nolu tutkallı levhaların elastikiyet testi sonuçları.....	150
Şekil 4.46 : T, UF, TK1, TK3 ve TK5 nolu tutkallı levhaların vida testi sonuçları.....	152
Şekil 4.47 : T, UF, TKU20-1, TKU20-2, TKU10-1 ve TKU10-2 nolu tutkallı levhaların vida testi sonuçları.....	154
Şekil 4.48 : T, UF, TK3, TKU20-2, TU1, TU2, TSU1, TSU2, TUG ve TUF nolu tutkallı levhaların vida testi sonuçları	155
Şekil 4.49 : T, UF, TK1, TK3 ve TK5 nolu tutkallı levhaların yüzey sağlamlığı test sonuçları.....	157
Şekil 4.50 : T, UF, TKU20-1, TKU20-2, TKU10-1 ve TKU10-2 nolu tutkallı levhaların yüzey sağlamlığı test sonuçları	158
Şekil 4.51 : T, UF, TK3, TKU20-2, TU1, TU2, TSU1, TSU2, TUG ve TUF nolu tutkallı levhaların yüzey sağlamlığı test sonuçları.....	160
Şekil 4.52 : T, UF, TK1, TK3 ve TK5 nolu tutkallı levhaların formaldehit emisyon değerleri	162
Şekil 4.53 : T, UF, TKU20-1, TKU20-2, TKU10-1 ve TKU10-2 nolu tutkallı levhaların formaldehit emisyon değerleri	162
Şekil 4.54 : T, UF, TK3, TKU20-2, TU1, TU2, TSU1, TSU2, TUG ve TUF nolu tutkallı levhaların formaldehit emisyon değerleri.....	163
Şekil 4.55 : Levhaların yanma testi numuneleri.....	165
Şekil 4.56 : T5 SEM analizi görüntüleri.....	168
Şekil 4.57 : UF SEM analizi görüntüleri	169
Şekil 4.58 : TUF2 SEM analizi görüntüleri	169
Şekil 4.59 : TU2 SEM analizi görüntüleri	170
Şekil 4.60 : Tanen tutkalı ışık mikroskobu analizi.....	171
Şekil 4.61 : UF tutkalı ışık mikroskobu analizi	171
Şekil 4.62 : TK1 tutkalı ışık mikroskobu analizi	172
Şekil 4.63 : TK3 tutkalı ışık mikroskobu analizi	172
Şekil 4.64 : TK5 tutkalı ışık mikroskobu analizi	173
Şekil 4.65 : TKU10 tutkalı ışık mikroskobu analizi.....	173
Şekil 4.66 : TKU20 tutkalı ışık mikroskobu analizi.....	174
Şekil 4.67 : TU1 tutkalı ışık mikroskobu analizi	174
Şekil 4.68 : TU2 tutkalı ışık mikroskobu analizi	175
Şekil 4.69 : TSU1 tutkalı ışık mikroskobu analizi	175
Şekil 4.70 : TSU2 tutkalı ışık mikroskobu analizi	176
Şekil 4.71 : TUG tutkalı ışık mikroskobu analizi	176
Şekil 4.72 : TUF tutkalı ışık mikroskobu analizi	177

HİBRİT TUTKAL FORMÜLASYONLARININ GELİŞTİRİLMESİ VE YONGA LEVHADA PERFORMANS ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada ahşap panel sektöründe levha üretimi için kullanılan kızılçam odunlarından elde edilen ve atık olarak kullanılan kabukların değerlendirilerek biyobazlı tutkallar üretilmesi amaçlanmıştır. Biyobazlı tutkallarla ticari üre formaldehit (UF) tutkalı ile belirli oranlarda karıştırılarak 16 mm kalınlığında yonga levhalar üretilmiştir. Çalışmada kullanılan kızılçam (*Pinus brutia*) kabukları Kastamonu Entegre Ağaç San. (KEAS) Balıkesir tesislerinden temin edilerek biyobazlı tutkal için ekstraksiyon işleminde kullanılmıştır. Yonga levha üretiminde kullanılan UF, parafin, sertleştirici ve odun yongaları KEAS Gebze tesislerinden temin edilmiştir. Atık durumda bulunan ve bertaraf maliyeti oluşturan, elektrostatik filtre sonrası ortaya çıkan katran malzemesi KEAS Gebze tesisinden temin edilmiştir. Katran malzemesinin tutkal içerisine belirli oranlarda katılabilmesi için toluen, aseton, etanol gibi çözücülerde çözünme imkanları araştırılmıştır. Tutkal formülasyonlarının modifikasyonu için p-toluen sülfonik asit (PTSA), heksametilentetramin (HMTA), furfural alkol (FA), glüteraldehit (GA) kimyasalları kullanılmıştır.

Tutkal performansının ölçülebilmesi için pH, viskozite, katı madde tayini, yüzey gerilimi, lap shear, FTIR, SEM, TGA, DSC, XRD gibi karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Üretilen levhaların performansını ölçmek için ise fiziksel ve mekanik testler yapılmıştır. Bu testlerin dışında tanen tutkalı levhaların yanma performansını test etmek amacıyla, Bursa Teknik Üniversitesi (BTU) laboratuvarlarında bulunan test düzeneği ile TS EN ISO 11925-2 standartına göre yanma testleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan test neticesinde, tutkal içerisine tanen katılmasının, levhaların yanma özellikleri üzerinde anlamlı bir etkisi olmadığı görülmüştür. Hibrit tutkallar ile üretilen levhaların formaldehit tayini için perferatör yöntemine göre test yapılmıştır. Ekstraksiyon sonrası üretilen tanen tutkalının katı maddesi %40 olarak ölçülmüştür. Ekstraksiyon verimi %26,34, stiasny sayısı ise 72,41 olarak tespit edilmiştir. Biyobazlı tutkal içerisindeki anorganik madde oranını hesaplamak için kül tayini yapılmış ve ortalama olarak %4,46 olarak bulunmuştur. Tanen tutkalından UF tutkalı içerisine %5-10-20 oranlarında, katran malzemesinden ise %1-3-5 oranlarında katılarak hibrit tutkal formülasyonları oluşturulmuştur.

Tutkal testleri ve üretilen levhaların test değerleri incelendiğinde UF tutkalına en yakın fiziksel ve mekanik sonuçlar TUF ve TUG levhalarından elde edilmiştir. UF tutkalı ile üretilen levhaların çekme testi sonucu $0,88 \text{ N/mm}^2$, FA ile üretilen TUF levhalarında $0,80 \text{ N/mm}^2$, GA ile üretilen TUG levhalarında ise $0,78 \text{ N/mm}^2$ olarak tespit edilmiştir. Formaldehit testi sonucu en düşük değer %100 tanen tutkalı ile elde edilmiştir. Tutkal formülasyonları içerisindeki tanen katılım oranı arttıkça formaldehit test değerlerinin düştüğü görülmüştür. Katran malzemesinin çözünmesi, tutkal içerisinde homojen dağılmasında zorluklarla karşılaşmıştır. Katran malzemesi kullanılarak üretilen

levhaların performans özelliklerinde düşük değerler elde edilmiştir. Katranın tutkal formülasyonları içerisinde katkı malzemesi olarak kullanılmasının uygun olmadığı ortaya konulmuştur. Tanen katılım oranı arttıkça levhaların fiziksel ve mekanik değerlerinin bir miktar azaldığı ancak P2 sınıfı test değerlerini sağladığı tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Kızılçam, Kabuk, Tanen, Yonga levha, Hibrit tutkal, Biyobazlı.



DEVELOPMENT OF HYBRID GLUE FORMULATIONS AND DETERMINATION OF PERFORMANCE PROPERTIES IN PARTICLEBOARD

SUMMARY

In this study, it was aimed to produce biobased glues by utilizing the bark obtained from red pine woods used for board production in the wood panel industry and used as waste. Biobased glues were mixed with commercial urea formaldehyde (UF) glue at certain ratios and 16 mm thickness particle boards were produced. Red pine (*Pinus brutia*) bark used in the study was obtained from Kastamonu Entegre Ağaç San. (KEAS) Balıkesir facilities and used in the extraction process for biobased glue. UF, paraffin, hardener and wood chips used in particleboard production were obtained from KEAS Gebze facilities. The tar material, which is waste and creates disposal costs, was obtained from the KEAS Gebze plant after the electrostatic filter. In order to incorporate the tar material into the glue at certain ratios, its solubility in solvents such as toluene, acetone and ethonol was investigated. p-toluene sulfonic acid (PTSA), hexamethylenetetramine (HMTA), furfuryl alcohol (FA), glutaraldehyde (GA) chemicals were used for modification of glue formulations.

Characterization studies such as pH, viscosity, solids determination, surface tension, lap shear, FTIR, SEM, TGA, DSC, XRD were carried out to measure the adhesive performance. Physical and mechanical tests were carried out to measure the performance of the produced boards. In addition from these tests, in order to test the combustion performance of tannin glued boards, combustion tests were carried out according to TS EN ISO 11925-2 standard with the test setup in Bursa Technical University (BTU) laboratories. As a result of the test, it was observed that the addition of tannin in the glue did not have a significant effect on the combustion properties of the boards. For formaldehyde determination of the boards produced with hybrid glues, a test was carried out according to the perfarator method. The solid content of tannin glue produced after extraction was measured as 40%. Extraction efficiency was determined as 26.34% and stiasny number as 72.41. In order to calculate the inorganic matter content in the biobased glue, ash was determined and found to be 4.46% on average. Hybrid glue formulations were created by adding 5-10-20% of tannin glue into UF glue and 1-3-5% of tar material into UF glue.

When the glue tests and the test values of the produced boards were analyzed, the closest physical and mechanical results to UF glue were obtained from TUF and TUG boards. The tensile test results of the boards produced with UF glue were 0.88 N/mm², 0.80 N/mm² for TUF boards produced with FA, and 0.78 N/mm² for TUG boards produced with GA. The lowest formaldehyde test value was obtained with 100% tannin glue. It was observed that the formaldehyde test values decreased as the tannin content in the glue formulations increased. Difficulties were encountered in the dissolution of tar material and its homogeneous distribution in the glue. Low values were obtained in the performance properties of the boards produced using tar material.

It was revealed that tar is not suitable to be used as an additive material in glue formulations. It was determined that the physical and mechanical values of the boards decreased slightly as the tannin participation rate increased, but they provided P2 class test values.

Keywords: Red pine, Bark, Tannin, Particleboard, Hybrit glue, Biobased.



1. GİRİŞ

Toplumun günden güne bilinçlenmesiyle birlikte, daha çevreci, doğa dostu, yenilenebilir yeşil kimyasallara olan ilgi de artmaktadır. Bu bağlamda ülkelere göre değişiklik göstermekle birlikte, insan sağlığına olumsuz etkileri en aza indirgeyecek çeşitli kısıtlamalar ve regülasyonlar, ahşap malzemelerde yeni formaldehit salınım standartlarını da beraberinde getirmiştir. Yeni gelişen bu bilinçlenmeyle gelen regülasyonlar, fosil bazlı kaynaklardan üretilen petrol türevli UF gibi tutkallar yerine biyo kaynaklardan üretilen ve formaldehit içermeyen reçinelerin levha üretiminde kullanım olanakları araştırılmaya başlanılmıştır.

Ağaç malzeme, yüzyıllardır insan hayatında birçok alanda ve çeşitli aletlerin yapılmasında ana hammadde kaynağı olarak kullanılan doğal bir malzemedir. Masif ahşap, yüzlerce ürün çeşidine dönüştürülerek çok farklı kullanım alanlarına hizmet eden yenilenebilir bir üründür. Hafif olması, estetik açıdan fark yaratması gibi avantajları yanı sıra, yanmaya karşı olan düşük mukavemeti, biyotik ve abiyotik faktörlere karşı dayanımsız olması gibi dezavantajları bu malzemenin kullanım alanlarını sınırlandırmaktadır (Özsoylu, 2016).

Yonga levhalar birçok kullanım alanı için gerekli olan mekanik ve fiziksel gereklilikleri karşılamaları, istenilen kalınlıkta ve ebatlarda üretilmesi, yanmaya ve neme karşı dayanıklı farklı türde üretilibilmeleri, atık odun hammaddesi, yıllık bitkiler gibi lignoselülozik ve lignoselülozik olmayan farklı malzemelerden üretilibilmeleri gibi birçok özelliğinden dolayı giderek artan bir kullanım alanına sahiptir. İkame ettiği diğer malzemelerden daha ucuz olması, üretim teknolojisindeki gelişmeler sayesinde okal (delikli yonga levha), kalıplanmış ve çimentolu gibi farklı türlerde de üretilabilmektedir (Baharoğlu, 2010).

İnsan nüfusunun hızla artması ve buna paralel olarak yapısal malzemelere olan talebin de artmasına sebep olmaktadır. Ahşap malzemenin yenilenebilir bir kaynak olmasına karşın, hammadde kaynaklarının azalmasıyla bu malzemenin tedarikinde sıkıntılara yol açmaktadır. Tedarikteki bu zorluklar, fiyat artışına sebep olmaktadır. Masif ahşap dışında, lignoselülozik malzemelerin kullanımına imkan veren, ahşap atıklarında

kullanılabildiği, çeşitli bağlayıcılarla birlikte sıcaklık ve basınç altında daha büyük ebatlarda ve istenilen farklı kalınlıklarda üretilen yonga levha ve lif levha (mdf) gibi çeşitli kompozit ahşap panel levhaların üretimi önem kazanmıştır (Özsoylu, 2016).

Yonga levha ve mdf üretiminde kullanılan en yaygın tutkal üre formaldehit (UF) tutkalıdır. UF tutkalı, üretim kolaylığı, yonga levha ve mdf prosesine uygunluğu, fiyat avantajı, uzun raf ömrü ve yüksek yapışma performansı gibi birçok özelliğinden dolayı tercih edilmektedir. Tüm bu avantajları yanında bu tutkallar, tutkal üretim tesislerinde, levha üretim hatlarında sıcak presleme sırasında formaldehit gazı salınımı ve son kullanıcı tarafında da mobilya bileşeni haline geldikten sonra oluşan serbest formaldehit gazının insan sağlığı açısından ciddi riskler teşkil etmesi gibi birtakım olumsuz yönleri de bulunmaktadır.

Tüm dünya da ticari olarak kullanılan kimyasal maddelerin büyük bir kısmı petrol ve türevlerinden üretilmektedir. Petrol türevli kimyasalların yanması ve işlenmesi ile ortaya çıkan emisyon ise küresel ısınmaya neden olmakla birlikte insan ve çevre açısından da birtakım olumsuz etkilere sebep olmaktadır. Tüm bu faktörler göz önüne alındığında petrol bazlı kimyasallar yerine biyobazlı hammaddelerin endüstride kullanımına olan ilgi her geçen gün giderek artmaktadır (Gönültaş, 2013).

Yonga levha ve mdf üretiminde %100 biyobazlı tutkalların kullanılmasıyla elde edilen levha test sonuçları, standart UF tutkalı ile üretilen levhalarla kıyaslandığında fiziksel ve mekanik değerlerin düştüğü, hatta bazen standartları karşılayamadığı görülmektedir. Bu dezavantajları yanında, düşük bağlanma performansları sebebiyle pres hızının düşmesine, dolayısıyla üretim kapasitesinin düşmesine ve birim üretim maliyetinin artmasına da neden olduğu görülmektedir.

Biyobazlı tutkalların tüm bu olumsuzlukları göz önüne alınarak, ticari olarak levha üretim tesislerinde kullanılmak istenilerek tasarlanan bu çalışmada, kızılçam ağaç kabuklarından tanen tutkalı elde edilecektir. Elde edilen biyotutkal ile ticari UF tutkalı belirli % oranlarda ve bazı ilave kimyasallar ile hibrit yapılarak, referans tutkallar ile 10 farklı reçine formülasyonu oluşturulup, laboratuvar şartlarında yonga levhalar üretilerek, gerekli tüm mekanik ve fiziksel testlerin yapılması planlanmaktadır.

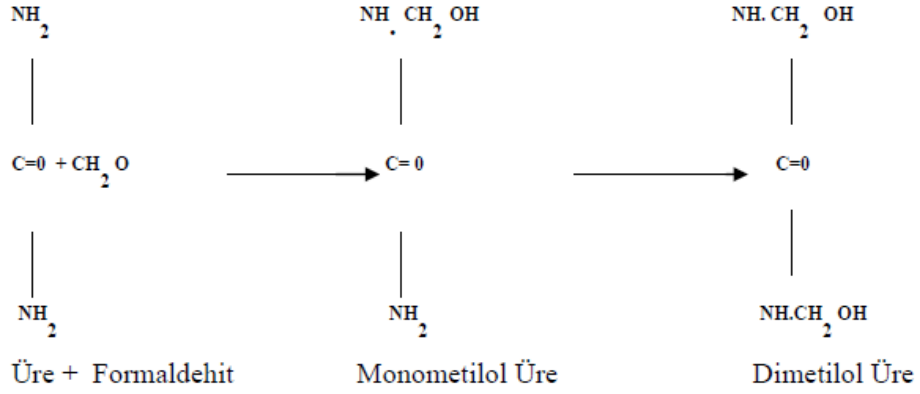
1.1 Ahşap Panel Sektöründe Kullanılan Tutkallar

1.1.1 Formaldehit bazlı tutkallar

Üre formaldehit, formaldehit ve ürenin sulu ortamda dağılmasıyla oluşan yüksek moleküllü ağır polimerleridir. Formaldehit ile ürenin yaptığı bir kondenzasyon ürünüdür. Hidrojen, maden kömürü ve oksijenden elde edilen metanol ile formaldehit üretilmektedir. Amonyak ve karbondioksitin birleştirilmesi sonucu elde edilen üre renksiz, kokusuz, suda kolaylıkla çözünebilen kristal halinde bir maddedir. Tutkalın özelliklerini; üretim parametreleri olan pH değeri, üre formaldehit molar oranı, reaksiyon süresi, sıcaklık, katalizör konsantrasyonu etkilemektedir (Çolakoğlu, 2001).

UF tutkalı %40-60 oranında katı madde içermektedir. Bir miktar suyun uçurulması ile UF katı madde miktarı %60-65'e çıkartılabilir. Tutkalın kürlenmesi için ilave bir sertleştiriciye ihtiyaç vardır. Bu amaçla amonyum klorür ya da amonyum sülfat katalizörleri kullanılmaktadır. UF tutkalı, yapışma direnci yüksektir ve açık renktedir. MDF ve yonga levha üretiminde, kullanılan en yaygın tutkal üre formaldehittir. Üre formaldehit tutkal tüketiminin %70'inden fazlası orman ürünleri sanayisindedir (Pizzi, 2023).

Üre formaldehit tutkalı; kokusuzdur, tutuşmaz, suda çözünebilir, fiyatı ucuzdur, kısmen opak bir özellik arz etmektedir. Kürlenmiş tutkal filmi renksiz, formaldehit emisyonu yüksek, rutubete ve suya karşı dayanımı düşük, düşük sıcaklıklarda sertleşebilen güçlü adezyon özelliğine sahip bir tutkaldır. Üre formaldehit sentezi iki aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada amino gruplarına formaldehit ilavesi ile üre hidroksimetillendirilmektedir (Şekil 1.1). Bu aşamada; mono, di ve trimetilol üre oluşmasına öncülük eden reaksiyon mekanizmasıdır. Tetra metilol üre fazla miktarda oluşmaz. Ürenin formaldehite ilavesi ile belirli bir pH değerinde gerçekleşen reaksiyon koşulları ilave katkı maddelerine bağlıdır (Conner, 2001).



Şekil 1.1 : Üre formaldehit tutkalın oluşumu (Conner, 2001).

İkinci kademede, metilol ürenin düşük molekül ağırlıklı polimerlere kondenzasyonundan oluşmaktadır. Kondenzasyon reaksiyonları sonucunda asidik koşullar altında bir takım reaksiyon mekanizmaları gerçekleşmektedir (Nemli ve Çolak, 2002).

Amino ve metilol gruplarının reaksiyona girmesiyle amin grupları içerisinde metilen köprüleri oluşur. İki metilol grubu arasındaki reaksiyon ile metilen eter zincirleri meydana gelir. Formaldehitin ayrılmasıyla metilen eter köprülerine dönüşür. Daha sonra metilol gruplarının reaksiyonu sonucu metilen-metilen köprüleri oluşur. Sıcak presleme sırasında kondenzasyon ve polimerizasyon reaksiyonları tamamlanmaktadır. Üre formaldehit pH 4–5 aralığında asidik koşullarda sertleşen bir tutkal türüdür ve optimum sertleşme sıcaklığı 120 °C’dir. Preslerde sıcaklığın etkisi ile ön kondense olmuş tutkal, çapraz bağlanma reaksiyonu ile düzgün bir film tabakası oluşturmaktadır. Reaksiyon tersinirdir. Fazla ısı uygulanması üre formaldehit tutkalının hidrolizine sebep olabilmektedir. Preslemede aşamasında optimum miktarda ısı uygulanmalı, presleme sonrasında levhalar klimatize edilmelidir. Yonga levha üretiminde dış tabaka (SL), orta tabakadan (CL) daha önce sertleşeceğinden dolayı dış tabaka tutkalının kürlenme süresinin uzatılması tavsiye edilmektedir. UF tutkalı nemli koşullara çok dayanıklı olmayıp 60 °C ve %60 bağıl nem koşullarında bozunabilmektedir (Goncalves ve diğ, 2008).

UF tutkalı termoset bir yapıya sahiptir. Sertleştikten sonra herhangi bir kimyasal çözücü veya ısıtılarak eski haline döndürülemez. UF tutkalının önemli problemlerinden olan formaldehit emisyonunu azaltmak için UF tutkalına üre ve melamin ilavesi, kullanılacak odun hammaddesinin amonyak gazına maruz

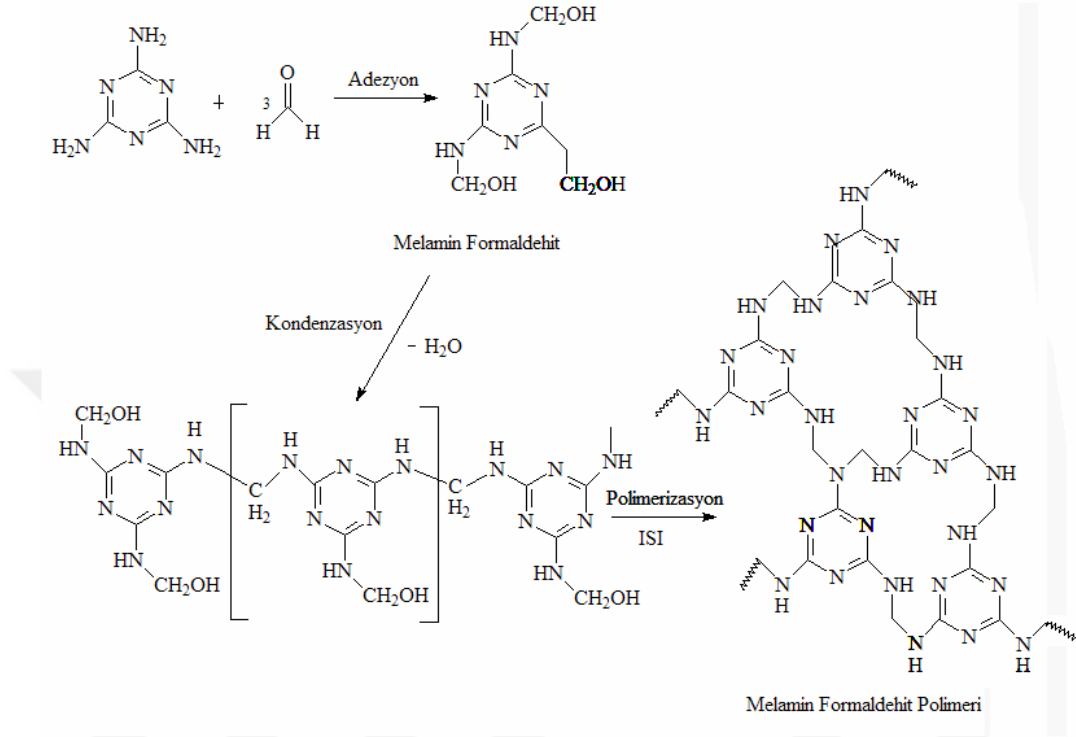
bırakılması, presleme aşamasında yüksek frekansta ısıtma uygulanması, levha yüzey ve kenarlarının kaplanması gibi birtakım önlemler alınabilir.

Formaldehit emisyonunu azaltmaya yönelik yapılan çalışmalar sonucunda UF tutkalının modifikasyonu, formaldehit yerine bazı aldehit bileşiklerinin kullanımının başarılı sonuçlar verdiği tespit edilmiştir (Nemli ve Aytaç, 2002). Maminski ve diğ. (2008) tarafından yapılan bir çalışmada, glutarik aldehitin UF tutkalına ilavesiyle üretilen levhalarda su alma ve kalınlık artış miktarında bir miktar düşüş olduğu tespit edilmiştir. Diğer bir çalışmada ise UF tutkalına melamin ilavesiyle formaldehit emisyonunun azaldığı tespit edilmiştir (Hse, 2009). Abdullah ve Park (2009) tarafından yapılan bir araştırmada UF tutkalının rutubet direncini arttırmak amacıyla hidrosülfid, sodyum bisülfid, akrilamid ve polimerik 4,4-difenil-metan dizosiynat gibi katkı maddelerinin ilavesinin olumlu sonuçlar verdiği bildirilmiştir.

Melamin formaldehit tutkalı (MF), melamin ile formaldehitin kondenzasyona sokulması ile üretilmektedir. MF tutkalı sertleştirici katılmadan 90–140 °C sıcaklıklarında sertleşebilmektedir. MF tutkalı eldesi için 2000 °C’de kömür kireçle işleme sokularak kalsiyum karbür, daha sonra 1000 °C’de havanın azotu ile bu malzemenin kalsiyum siyanamide dönüşür. Akabinde, alkali ortam koşullarında karbonik asit ilavesi ile ısıtılarak hidrolize olmakta ve disiyanamid oluşmaktadır. Fiziksel ve kimyasal koşullar altında bu madde %100’lük melamine dönüşür. 6 mol formaldehit ile 1 mol melamin ile reaksiyona girmesi sonucu tri metilol melamin oluşur (Şekil 1.2). Kondenzasyon reaksiyonu 5-6 pH ortamında gerçekleşir. Kondenzasyon ürünü yeterli derecede çözülebilecek duruma geldiğinde işlem sonlandırılır. Melamin tutkalı çok uzun süre depolanmaya elverişli değildir. Kuru ve serin ortamlarda toz halinde depolandığında yaklaşık 1 yıl dayanabilmektedir (Nemli ve Çolak, 2002).

UF tutkalına benzeyen MF tutkalının suya karşı daha dayanıklı olması, ısı stabilitesinin daha yüksek olması, sertleştirici katılmadan düşük sıcaklıklarda sertleşebilmeleri gibi birtakım avantajları bulunmaktadır (Pizzi, 1983). Fenol formaldehit tutkalına göre daha düşük sıcaklıklarda sertleşebilir. Melamin ve fenol formaldehit tutkalına göre daha ucuzdur. Ayrıca su dayanımı bu tutkal gruplarından daha iyidir. UF tutkalı ile karıştırılarak kullanılabilir. Fenol formaldehit tutkalına göre daha dayanıklı, daha açık renk ve parlaklığa sahiptir (Pizzi, 2023). Su dayanımı ve kaynatmaya karşı dayanıklılık istenilen ahşap levha türlerinde kullanılmaktadır.

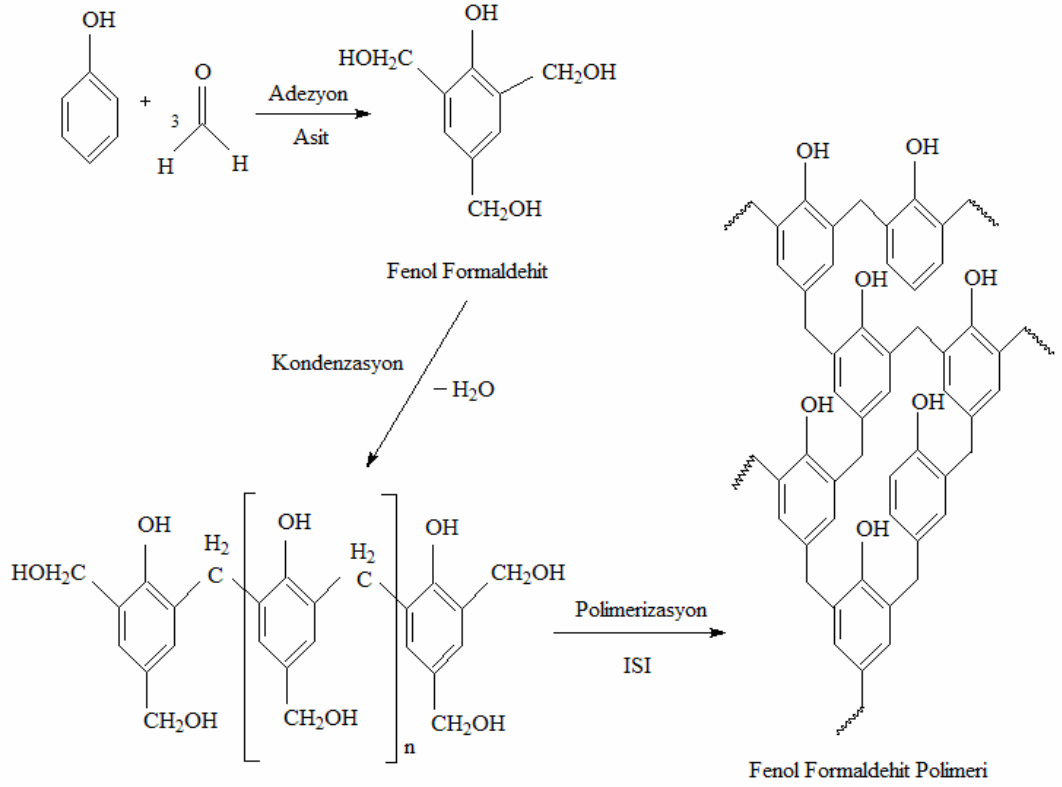
Resorsin ilave edilmiş MF tutkalı sıcaklık altında odun ile metal malzemeyi yapıştırmak için kullanılmaktadır. Ancak soğuk tutkallama uygulamalarında, melamin çatlaklarının yüzeyde kusur oluşturması sebebiyle çok fazla tercih edilmemektedir (Güler, 2001).



Şekil 1.2 : Melamin ve formaldehitin kondenzasyonu (Frihart, 2005).

Fenol formaldehit (PF) tutkalının temel bileşenleri fenol ve formaldehitten oluşmaktadır. Ham petrolden elde edilmektedir. Fenol ise toluen ve benzen bileşenlerinden meydana gelmektedir (Şekil 1.3). PF üretiminde bir karıştırıcı yardımıyla fenol ve formaldehit karıştırılarak birleştirilir. PF çözeltisi fenol ile formaldehitin 2,2 mol oranlarında formaldehitin PF yapısı içerisinde üç boyutlu bağlar ile kalıcı bir şekilde yapıştırılmasıyla oluşmaktadır. Kokusuz, koyu kahverengi ve yanmazdır (Uysal ve Kurt, 2005).

PF tutkalı basınç, sıcaklık, su, rutubet gibi dış ortam koşullarına oldukça dayanıklıdır. Serleştikten sonra tekrar yumuşayıp eski halini almayan termoset bir tutkal türüdür. En tehlikeli polimerizasyon türü bu tutkallarda görülür. Fenol çok aktif bir tutkal olduğu için reaksiyonun hızının kontrol altında tutulmasına gerek vardır. Dış ortam koşullarında kullanılacak MDF ve yonga levha üretiminde fenolik tutkallar tercih edilmesi durumunda, tutkal formülasyonundan daha çok tutkalın uygulama şekline dikkat edilmelidir (Eroğlu ve Usta, 2000).



Şekil 1.3 : Fenol formaldehit kondenzasyon reaksiyonu (Frıhart, 2005).

PF tutkalı koyu renkli olmasından dolayı levha yüzeyinde kırmızı lekeler şeklinde görülürler. Oldukça yüksek molekül ağırlığındadır. PF tutkalının sertleşmesi için UF tutkalından daha fazla ısıya ihtiyaç duyulmaktadır. Preste levha sıcaklığı 200 °C'ye, levhanın orta noktası ise 120-150 °C ulaşmış olmalıdır (Bozkurt ve Göker, 1990).

Genel olarak yüksek mukavemet gerektiren dış ortam koşullarındaki uygulamalarda tercih edilirler. Açık hava şartlarında uzun zaman sonra dahi gözle görülür bir değişiklik ve bozulma meydana gelmemektedir (Güler, 2001). Rezorsinol formaldehit (RF) tutkalları genellikle tekne yapımı ve parmak birleştirme gibi yerlerde kullanılır. Dış kullanıma uygun olan, soğukta sertleşebilen, su ve rutubete karşı dayanıklı olan RF tutkalları, dünya da sadece Almanya, Japonya ve Amerika gibi belli başlı ülkelerde üretilmesi sebebiyle çok pahalı tutkallardır (Pizzi, 1994). Glulam ve parmak birleştirme gibi işlemlerde kullanılmak üzere, sıvı tutkala oranla %16-18 arasında değişen rezorsinol oranlarında farklı tutkal yapım çalışmaları olmaktadır. Ayrıca fenol resorsinol formaldehit tutkallarının performansını azaltmadan, tanen ekstraktı kullanılarak resorsinol oranının %8-9'lara kadar düşürülebildiği çalışmalar da yapılmıştır (Pizzi, 2003). Ortam sıcaklığında, rezorsinol formaldehit ile kolaylıkla reaksiyon verir. Rezorsinol:formaldehit oranı kondenzasyon reaksiyonu başında 1:1

molar iken düz zincir yapısında kondensat oluşur. RF kondensatın molar bazda yaptığı bağların oranına bakıldığında 4- ve 6- bağlarının 2- bağlarına oranının 10,5:1 dolaylarında olduğu görülmektedir (Pizzi, 1994).

1.1.2 Diğer sentetik tutkallar

Polimerik difenilmetan (PMDI) diizosiyanat tutkalı ve emülsiyon polimer izosiyanat tutkalı (EMDI) olmak üzere iki kategoriye ayrılarak incelenmektedir. II. Dünya savaşında geliştirilen, ancak kullanımı 1960-1980 yıllarında yaygınlaşan bir tutkaldır. Rutubete karşı yüksek dirençli olması, düşük preslenme süresi ve PF tutkalına göre daha üstün direnç özelliklerine sahip olması gibi birçok avantajı sebebiyle kullanımı giderek artmıştır. Pres saclarına yapışması ve fiyatının pahalı olması gibi birtakım dezavantajları vardır (Schmidt, 1998).

Kullanım alanlarında pres saclarına yapışmayı engellemek amacıyla, sac yüzeyleri sektörde kalıp ayırıcı şeklinde ifade edilen çeşitli kimyasallar kullanılarak üretim yapılabilmektedir. Bu tutkalın kullanım alanlarında özel pompalar, özel hortum ve nozullar gibi farklı ekipmanlar kullanılmaktadır. Katı madde içeriği %100 olan bu kimyasal sıvı fazda üretimde kullanılmaktadır. Depolama koşullarına çok dikkat edilmesi, kullanımı sırasında özel koruyucu iş kıyafetleri ve ekipmanlar kullanılmalıdır. Difenilmetan-diizosiyanatın her iki ucunda bulunan izosiyanat grupları sayesinde odundaki hidroksil (OH^-) gruplarıyla reaksiyona girmesi sonucu üretan zincirleri oluşmaktadır. İzosiyanat tutkalı su içermez ve bu özelliğinden dolayı çok iyi bir yapışma performansı gösterir (Özen, 1980).

İzosiyanat tutkallarında lignoselülozik yüzeydeki (selüloz ve lignin) hidroksil grupları ile tutkaldaki izosiyanat ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) grupları arasında üretan köprüleri aracılığıyla kovalent bağları oluşur. Bu sebepten dolayı çok sağlam bağlar gerçekleşir. Bu yönü ile ahşap endüstrisinde çok başarılı bir tutkal olma özelliği taşımaktadır (Pizzi, 1994).

Su içermemesi sayesinde tutkallamada yonga rutubeti artmaz, pres kapasitesi bu sebepten dolayı düşmez. Yapışmaya gösterdiği olumlu özelliği sebebiyle ise pres kapasitesinin arttırılmasında fayda sağlar (Özen, 1980).

Hot melt tutkalları çoğunlukla ambalaj, kaplama birleştirme ve kenar kaplama gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu tutkallar yüksek uçucu ve yanıcı maddeler içermez, elle uygulaması kolaydır ve iyi bir yapışma özelliği gösterir. Uygun fiyatlıdır, uygulamadan kısa bir süre sonra kalıcı bir yapışma sağlar. Bu tutkallar ısı etkisiyle

yumuşayarak ahşap malzemeye yapışır ve ısının kaldırılması ile tekrar termoplastik hale dönerler. Bu özellikleri sayesinde hızlı prosesler için uygun bir tutkal türüdür. Bu tutkalların yüksek etilen vinil asetat hot melt (EVA) içeriği sayesinde yapışma ve esnekliği iyileşir. Bu durum maliyetin de artmasına sebep olmaktadır. EVA içerikli hot melt tutkalları %28 vinil asetat ve %40 bağlayıcı maddeler içermektedir. Ahşap panel uygulamalarında 200 °C gibi yüksek sıcaklıklarda ve 50.000-60.000 cP arası viskozitelerde olması istenmektedir. Bu yüksek viskozite de etilen-vinil asetat kopolimerine birtakım dolgu maddelerinin eklenmesi ile elde edilmektedir. Poliamid hot meltler yüksek performans sistemlerinde yüksek ısı yalıtımının ihtiyaç duyulduğu uygulamalarda kullanılan bir tutkal türüdür. Yüksek erime noktası sayesinde yüksek ısı direnci ve hızlı soğuma özelliğine sahiptirler. Karbonlaşmaya meyilli olmaları ve yüksek fiyatı gibi birtakım dezavantajları da bulunmaktadır. EVA tipi tutkallardan fiyatları daha yüksektir. Bu tutkallar herhangi bir katkı maddesi ilavesi olmadan yüksek bağlanma ve çekme direnci sağlamaktadırlar. Yüzey laminasyonu, kenar ve köşe kaplamaları gibi birçok uygulamada kullanılmaktadırlar (Pizzi ve Mittal, 2003).

Polivinil asetat (PVA) tutkalı mobilya endüstrisinde sıklıkla kullanılan bir tutkal türüdür. Yapıştırılan iki ahşap parçadan fiziksel olarak suyun buharlaşmasıyla tutkal hattı oluşur. Raf ömürleri uzun ve temizlenmeleri kolaydır. Mekanik etkilerden dolayı deforme olmaktadır (Dunky ve Pizzi, 2002). Dış ortam mobilyaları ve mutfak mobilyaları gibi amaçlarda PVA tutkalı rahatlıkla kullanılabilir. Bu tutkallar yüksek derecede çapraz bağlanma gösterdiklerinden dolayı, kuruduklarında rutubete karşı dirençli hale gelmektedirler. Bu dirençli hale gelebilmeleri için 2 hafta kadar süre gerekmektedir. PVA tutkalları uzun yıllardır tutkal endüstrisinde kullanılan bir termoplastik polimerdir. Vinil asetat renksiz, kendine has kokusu olan ve patlayıcı özellikte olan bir sıvıdır. Vinil asetat monomerlerinin birbirine bağlanması ile polivinil asetat oluşturur (Pizzi, 1983).

1.1.3 Doğal tutkallar

Petrol türevli tutkalların yerine doğal, sürdürülebilir, biyo bozunur ve daha sağlıklı tutkal türleri uzun yıllardır araştırılmaktadır. Mobilya, kereste ve levha üretimi yapan birçok orman ürünleri işletmelerinde, ağaç malzemenin işlenmesi sırasında kabuk kısmı ayrılmaktadır. Kabuk hammaddesi ağaç malzemenin ortalama %6-12'lik kısmını oluşturduğu için, bu işlemler sırasında oldukça yüksek hacimli kabuk

malzemesi birikmektedir. Biyobazlı tutkal üretimi yapan birçok kuruluşun dikkatini çeken bu sürdürülebilir biyo kütle kaynağı, tanen üretiminde de hammadde olarak uzun yıllardır kullanılmaktadır.

Ülkemizde ahşap panel sektöründe yaklaşık olarak yıllık 2 milyon m³ odun kabuğu atık olarak ortaya çıkmakta ve bu malzemeler biyokütle kaynağı olarak yakılarak enerji üretiminde kullanılmaktadır. Bu değişik ağaç türlerinden elde edilen kabuklardan, ekstraksiyon yöntemi ile biyobazlı tutkalların elde edilmesi mümkündür. Tanen bazlı tutkallardan üretilen levhalardaki formaldehit emisyon oranının oldukça düşük olması sebebiyle, levha endüstrisinde sentetik tutkallara alternatif olarak kullanılmasının mümkün olduğu belirtilmiştir (Gönültaş ve Uçar, 2019). Tutkal olarak tanenlerin kullanılması, sentetik tutkallara göre çok daha yüksek viskozitelerde olması sebebiyle birtakım zorlukları da beraberinde getirmektedir. Tanen ekstraksiyonu sırasında, tanen çözeltisi ile sakız gibi suda çözünmüş karbonhidrat maddelerinden dolayı üretilen tutkallar yüksek viskozitede olmaktadır. Ancak, seyreltilmiş alkol ya da pH ayarlaması ile bu viskozite ayarlanabilmektedir (Achmadi ve Choong, 1992).

Odun kompozit sektöründe kullanılan 200 °C gibi yüksek pres sıcaklıkları, ham tanen ekstraktlarının yapışma hızını arttırmaktadır. Modifiye edilerek elde edilen tanen tutkallarının nem toleransının standart sentetik tutkallara göre daha düşük olduğu bilinmektedir (Steiner, 1989). Tanen bazlı tutkalların dış ortam koşullarında yeterli dirence sahip olmadığı ve bazı yöntemlerle desteklenmesi gerektiği bilinmektedir. Fenol rezorsin formaldehit, rezorsinol formaldehit, diizosiyanatlar, UF ya da PF bunlara örnek olarak verilebilir (Ayla, 1984). Yüksek pH'da modifiye edilmiş ya da edilmemiş tanen ekstraksiyon çözeltilerine %5 paraformaldehit ile %5 oranında üretilerek tanen formülasyonlarında reaksiyon hızında yükselmeler olduğu tespit edilmiştir. Bu formülasyonların daha kuvvetli olabilmesi için daha seyreltik formaldehit kullanılmasına ihtiyaç olmaktadır (Alma, 1997).

Laboratuvar şartlarında birçok farklı tanen ekstraksiyon yöntemleri olsa da, ticari olarak genellikle daha basit yöntemler tercih edilmektedir. Endüstriyel tanen ekstraktı genellikle poli ve monoflavonoidlerden oluşur. Bir çeşit fenolik karışım ve tanen olmayan kısım olarak adlandırılan, polimerik karbonhidratlar ile basit şekerlerden oluşmaktadır (Pizzi, 1994). Çeşitli ekstraksiyon yöntemleriyle elde edilen tanenlerin yapılarında farklılıklar olabilmektedir. Özellikle biyobazlı ahşap tutkal uygulamalarında, ekstraksiyon aşamalarında tanen oranının ayarlanması ile uygun

formülasyon elde edilebilmektedir. En eski yöntemlerden birisi olarak hala uygulanmakta olan sülfitleme yöntemi ile, ekstraksiyon sırasında tanen modifiye edilerek daha kullanışlı hale getirilmektedir. Genellikle bu sülfitleme yöntemi sayesinde tanen solüsyonunun çözünürlüğü artar ve viskozitesi düşer. Bu iyileşme suyu sevmeyen grupların tanenden uzaklaşması ile sağlanır (Pizzi, 1983).

Lignin, ahşap ve tarımsal atıklar gibi diğer lignoselülozik malzemelerde en bol bulunan ikinci biyolojik makromoleküldür. Genellikle aromatik fenilpropan birimlerine dayanan yüksek molekül ağırlıklı bir polimerdir. Diğer ana polimerik tiplerle karıştırıldığında, lignoselüloz yapısında bulunan zincirler, lignin selüloz ve hemiselüloz zincirlerini bağlayarak bir araya getiren tutkal görevi görür. Böylece yapıya daha fazla sertlik sağlar ve hücre duvarını mikrobiyal olarak dirençli hale getirir (Faris ve diğ, 2016). Lignoselüloz biyokütlesinden elde edilen lignin, fosil bazlı hammaddeler için cazip bir ikame üründür. Lignoselüloz; lignin, selüloz ve hemiselüloz polimerlerinden oluşur. Lignin ise üç fenil-propan, yani p-kumaril alkol (p-hidroksil-fenil propanol), koniferil-alkol ve sinapil-alkolden (siringil-propanol) oluşur. Lignindeki bu fenil propan birimlerini ayırmak amacıyla sıvılaştırma ya da piroliz işlemi kullanılır. Her ne kadar lignin, fenol-formaldehit tutkalı üretiminde fenol için cazip bir ikame kaynağı olarak görülse de, daha düşük reaktivitesi ve modifikasyonu için gereken ek enerji ve maliyeti sebebiyle, endüstriyel alanda kullanımını engellemektedir (Sarika ve diğ, 2020).

Odun hamuru üretiminde sülfite yönteminin kullanıldığı proses tiplerinde atık olarak meydana gelen lignin uzun yıllardır tutkal üretiminde kullanılmaktadır. Kağıt hamuru işlemi sonucu oluşan bu siyah likörün büyük bir kısmı hala yakıt olarak kullanılmaktadır. Diğer düşük bir kısmı ise sondaj çamuru, petrol kuyusu sondajı, peletleme, beton katkısı gibi bazı sektörlerde değerlendirilmektedir. Ahşap malzemenin ana temel yapı taşlarından olan lignin hidrofobik bir yapıdadır ve suda çözünmez.

Soya fasulyesi proteini ya doğrudan soya fasulyesi tohumlarından ekstrakte edilebilir veya bir yağ rafinerisinde işlendikten sonra elde edilen soya fasulyesi küspesinden kolayca elde edilerek temin edilebilir. Her 1 kg soya fasulyesi yağı, yaklaşık 4 kg soya fasulyesi küspesinden elde edilir. Bu protein kaynağı enzimle muamele edilmiş soya unu, oksidanla modifiye edilmiş soya unu ve kimyasal olarak denatüre edilmiş soya proteini gibi çeşitli formlarda tutkallar için bir bileşen olarak kullanılmıştır. Kuru

yapışma mukavemeti açısından, soya proteini tutkalları mükemmel yapışma performansı gösterir ve formaldehit bazlı tutkallarınkine eşdeğerdir. Ancak sürekli olarak daha zayıf su direnci sergilemiştir. Bu zayıf su direnci, soya proteinlerinin dış katmanında bulunan hidrofilik yapıdan kaynaklanıyor olabilir. Bu nedenle, su direncinin iyileştirilmesi soya proteini bazlı tutkalların, dünya çapındaki araştırmaların ana odak noktalarından biridir. Protein modifikasyonları gibi yaklaşımlar olumlu sonuçlar ortaya koymaktadır. Bu modifiye edicilerden bazıları üre, guanidin hidroklorür, etilen glikol, karboksilik asitler, katyonik deterjanlar, kil, kalsiyum karbonat, sodyum dodesilbenzen sülfonat ve diğerleridir. Modifiye edilmiş tutkallar üzerinde yapılan test sonuçları bazı karakteristik özelliklerinin ve su direncinin arttığını göstermiştir (Gonçalves ve diğ, 2021).

Soya proteinleri şu anda en iyi bilinen ve araştırılan protein türü olmasına rağmen hammaddesinin ticari olarak "yeşil" ahşap tutkalları olarak kullanıldığı çalışmalar göstermektedir ki, pamuk tohumu protein izolatu, doğrudan soya proteini izolatları ile karşılaştırıldığında daha yüksek yapışma direncine ve sıcak su mukavemetine sahip oldukları görülmektedir. Pamuk tohumu proteini, tutkal üretiminde alternatif bir hammadde kaynağıdır. Bu kaynak, soya proteininin aksine gıda endüstrisinde kullanılmaz. Ancak izolatının tutkal üretiminde soya protein bazlı olanlardan daha iyi performans gösterdiği tespit edilmiştir. Bu sebeple birçok endüstride kullanılabilme potansiyeli olduğu için rekabet ortamı oluşturmaktadır. Pamuk tohumu proteini, formaldehit bazlı tutkallara yenilenebilir bir hammadde kaynağı olarak potansiyel bir alternatiftir. Diğer protein bazlı tutkallarda olduğu gibi, modifiye edilmemiş pamuk tohumu protein izolatının, petrokimyasal bazlı tutkalların yerini alması için su direncinin artırılması gerekmektedir (Gonçalves ve diğ, 2021).

Kan protein tutkallarından olan kan albumini, kan serumu içerisinde çözülmüş halde bulunan bir protein türüdür. Hammadde kaynağı mezbahalardır. Siyah, esmer ve açık renkte olmak üzere üç çeşit kan albumini bulunmaktadır. Bunlardan siyah olanı kontrplak sektöründe tutkal olarak, açık ve esmer renkte olanı ise kağıt, gıda ve deri endüstrisinde kullanılmaktadır (Ciannone ve diğ, 2010). Eski tarihlerden itibaren taze hayvan kanı sıvısı ahşap malzeme tutkalı olarak kullanılmıştır. Ancak sıvı formdaki kan çok hızlı şekilde pıhtılaşarak yapışma özelliğini kaybetmesi, bu malzemenin kullanımını zorlaştırmaktadır. 1910 yılında geliştirilen bazı proses yöntemleriyle kanın protein yapısı bozulmadan kurutularak ve daha sonra

kullanılacağı zaman tekrar suda çözünerek tutkal yapımında kullanılmıştır. Kurutma prosesinden önce pıhtılaşmaya neden olan protein liflerinin asitlendirme ya da karıştırma işlemleri ile ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu sayede rutubet harici %100 kan proteinlerinden oluşan tutkallar elde edilir. Püskürtmeli kurutucularda gliksal ile modifiye edilerek özellikleri daha da iyileştirilebilmektedir (Pizzi ve Mittal, 2003). Kurutulmuş kan tozlarından topaklanmayı engellemek amacıyla düşük sıcaklıkta, basınç altında evaporasyon ile taze kandan hazırlanır. Bu kan protein tutkalları %85-100 oranında konsantrasyona sahip olacak şekilde hazırlanabilmektedir. Çözünmeyen kuru kan tutkalları düşük bağ kuvvetine sahip olduklarından dolayı kullanılmaları uygun değildir (Pizzi, 1994).

Kazein tutkalları çökeltilmiş kazein pıhtısından hazırlanmaktadır. Ayranın ya da sütün doğal olarak ekşimesine izin verilmesi veya asit eklenerek yağsız hale getirilmesi ile elde edilmektedir. Yarım kilogram kuru kazein elde etmek için 30 litre yağsız süt gerekmektedir. Tutkalların hazırlanması için lor kısmı, formaldehit ya da bakır klorür gibi kimyasalların ilave edildiği kireç suyu gibi alkali bir çözücü içinde eritilmelidir. Bu tutkallar ağaç işleme makinalarını köreltmektedirler. Meşe gibi tanen asitleri bakımından zengin ağaç türlerinde lekelenmelere sebebiyet verirler. Küf ve mantar saldırılarına maruz kalırlar. Kuru toz halinde satılırlar ve neme karşı diğer hayvansal ve soya tutkallarından üstün özellik göstermektedirler (Eckelmann, 1999).

Hayvansal protein tutkal türleri hayvan kemik ve deri ekstraktı olan jelatinin hidrolizinden elde edilen kolajenlerden oluşan bir proteindir. Hayvansal kemik atıklarından hazırlanan yüksek inorganik madde ve yağ içeriğine sahip bu tutkallar, derilerden hazırlanan tutkallara göre daha kalitesizdir (Pizzi, 1994). Pamuk tohumu proteini izolatu bazlı tutkalların, pamuk tohumu küspesi ile nihai ürün özellikleri olarak kıyaslandığında daha iyi yapışkanlık sağladığı gösterilmiştir. Bununla birlikte, protein izolat çıkarma ve izolasyon işlemleri maliyetlidir. Su ile yıkanmış pamuk tohumu küspesi, pamuk tohumu protein küspesi izolatından daha düşük protein konsantrasyonuna sahiptir. Üretimi daha ucuzdur ve bu nedenle endüstriyel üretimde daha verimli bir şekilde kullanılabilir. Tutkal üretiminde daha verimli bir şekilde kullanılabilmesi için protein miktarında bazı sınırlamalar yapılarak, pres sıcaklığına da bağlı olarak, daha iyi termal özellikleri ve bağlanma mekanizmasını sağlayacak iyi bir tutkal üretilir (Gonçavels ve diğ., 2021).

1.1.4 Tutkal bileşenleri

Levha üretiminde boyutsal kararlılığı sağlamak ve levhanın su alarak şişmesini bir noktaya kadar engellemek amacıyla hidrofobik birçok farklı malzemeler kullanılmaktadır. Bu hidrofobik maddelerden fiyatı en ucuz, erime noktası levha üretiminde kullanıma uygun ve su itici özelliği en fazla olan madde parafindir (Meng ve diğ., 2022). Bazı levha üreticileri bu parafin kimyasalını %50-65 katı madde oranındaki emülsiyon halinde sıvı şekilde, bazı üreticiler ise katı halde alarak kendi reçete formülasyonlarına uygun şekilde kendileri hazırlayarak üretimde kullanmaktadırlar.

Genellikle iğne yapraklı ağaç kullanımının olduğu levha üretiminde, tam kuru (T.K.) yonga ağırlığına oranla %0,3-0,5 yapraklı ağaçlarda ise %0,5-1 oranında parafin kullanılmaktadır. Ticari parafin mumları erime derecesi 50–100 °C arasında değişmekle beraber düz zincirli hidrokarbonlardır. Mumlar ve parafinler polar olmadıkları için kimyasal olarak aktif bir madde değildirler. Liflerin kılcal boşluklarını doldurmaları sayesinde, bu boşluklara su moleküllerinin girmesini engelleyerek, levhaları boyutsal olarak daha kararlı olmalarını sağlamaktadırlar (Eroğlu ve Usta, 2000). Tutkal çözeltisi, tutkallama kısmından preslenme aşamasına kadar sertleşmemeli, ancak preste sıcaklığın etkisiyle kürlenerek sertleşmelidir. Bu kürlenme hızı tutkal içerisine çeşitli sertleştiricilerin katılması ile gerçekleşir. UF tutkalının sertleşmesi için mutlaka bir katalizöre ihtiyaç duyulur. Bu amaçla yonga levha üretiminde genellikle amonyum sülfat ya da amonyum klorür kimyasalları kullanılmaktadır. PF, UF gibi fenolik tutkallar herhangi bir sertleştiriciye ihtiyaç duymadan 135–155 °C gibi sıcaklıklarda sertleşebilmektedir. Ancak bu süreyi kısaltmak için sertleştirici kullanılır (Baharoğlu, 2010).

Pres süresine bağlı olarak tutkalın kürlenme süresi olarak ifade edilen jel süresi ölçülmektedir. Jel süresi sonucuna göre sertleştirici miktarı ayarlanmaktadır. Amonyum klorür kullanılması durumunda meydana gelen tuz asidinin (HCl) uçucu olması sebebiyle levhaya homojen dağılır. Amonyum sülfat kullanımında ise ortaya çıkan sülfürik asit (H_2SO_4) uçucu olmaması sebebiyle levha içerisinde homojen yayılmaz ve bu sebeple sertleşmede düzensizlikler meydana gelir. Bu sebepten dolayı amonyum klorür, amonyum sülfata göre daha fazla tercih edilmektedir (Bozkurt ve Göker, 1990). Yonga levha üretiminde bitkisel ve hayvansal odun zararlılarına karşı

pentaklorfenol ve fenol tuzları, amonyaklı bakır arsenik ve kromlu bakır arsanat (CCA-Tip C) gibi kimyasal maddeler kullanılmaktadır (Kartal ve Clausen, 2001).

Yapılan araştırmalar sonucunda rutubet %18'den fazla olduğunda mantar, böcek ve diğer biyotik zararlılar ahşap malzemelere zarar vermektedir. UF tutkalı ile üretilen yonga levhalarda kullanılan kabuk miktarı arttıkça, tutkal oranı %12'den fazla oldukça ve yoğunluğu da arttıkça zararlılara karşı daha dayanıklı hale gelir. İzosiyanat ve sulfit tutkalı ile üretilmiş levhalar mantara karşı hassastır (zen, 1980). Yonga levha üretiminde borik asit ve amonyum fosfat kullanımı ile yanmaya karşı mukavemetin arttığı tespit edilmiştir. Koruyucu malzemeleri uygulama ile ilgili farklı alternatif yöntemler vardır. Yonga ile muamele edilerek, tutkallama ya da kurutma sırasında püskürtülerek uygulanabilmektedir. Levha retimi sonrasında emprenye ya da püskürtme gibi birçok farklı yöntemlerde uygulanabilmektedir (Grexa ve Lübke, 2001).

Katran malzemesi, yonga levha kurutma prosesi sonrasında yer alan elektrostatik sulu filtrenin bir atığı olarak meydana gelmektedir (şekil 1.4). Proses şartlarına bağlı olarak katran malzemesi genellikle zift kıvamında atık olarak oluşmaktadır. Yonga levha fabrikaları atık durumundaki bu malzemeyi genellikle ya bertarafa yollamakta ya da enerji tesislerinde kullandığı kabuk ve toz gibi yakıtlarla karıştırarak yakmaktadır. Ancak bu adımlarda da maliyet ve proseste bazı sıkıntılar oluşturduğundan dolayı farklı şekilde değerlendirilmesi her zaman bir arayış konusudur.



şekil 1.4 : Atık katran malzemesi.

1.2 Ahşap Panel Sektöründe Kullanılan Hibrit Tutkallar ve Özellikleri

Ahşap levha üretiminde genellikle sentetik bazlı UF ve MUF tutkalları kullanılmaktadır. Değişen levha standart gereksinimleri ve ülkelere göre değişen regülasyonlar bu tutkal kullanımında farklılaşmaya gidilmesine yol açmaktadır. Doğal tutkallarla düşen üretim kapasitesi ve test değerlerini iyileştirmek, maliyeti optimum hale getirmek gibi birtakım amaçlarla bazı karışım formülasyonları denenmektedir. Doğal tutkallar ve sentetik bazlı tutkallar belirli oranlarda karıştırılarak hibrit olarak kullanılmaktadır.

Kebraho odunundan üretilerek satılan ekstrakt tutkal olarak mdf, yonga levha ve kontrplak üretimlerinde kullanılmaktadır. Suyu dayanıklı kontrplak üretimi için kebraho taneni formülasyonunun (Çizelge 1.1.) 120 °C pres sıcaklığı, 8 bar basınç, 20 dakika presleme süresi ve 190 g/m² tutkal uygulanması ile yeterli yapışma mukavemeti sağladığı bildirilmiştir. Bu tutkal karışım formülasyonu aşağıda verilmiştir (Long, R, 1991).

Çizelge 1.1 : Nişasta bazlı tanen tutkalı reçetesi (Long, R, 1991).

	Tutkal karışımı	
	%	Kg
Tanen tutkalı	35.85	50
Su	44.40	62
Un	10.75	15
Jelesmeyi Geciktirici	0.75	1
Katalizör	8.25	11.5
Toplam	100	139.5

Mimoza taneni, mısır nişastası, sitrik asit ve şeker içeren biyobazlı ahşap tutkal karışımı hazırlanmış ve 761 kg/m³ yoğunluğunda yonga levha üretimi gerçekleştirilmiştir (Long, R, 1991). UF tutkalına belirli oranlarda nişasta bazlı tutkal katılarak mdf üretimi yapılmıştır ve levhanın fiziksel ve mekaniksel değerleri incelenmiştir. Ayrıca formaldehit salınımı üzerine etkileri araştırılmıştır. Kimyasal katkı oranı arttıkça levhanın bazı mekaniksel değerlerinde düşüş olduğu, formaldehit salınımında ise %18,83 azalma olduğu gözlemlenmiştir (Güler ve diğ, 2017).

Tanen formaldehit tutkalları, doğal içerikli kondense tanenlerin ya da flavanoidlerin formaldehit ile kondenzasyonu sonucu sertleşmesi yoluyla elde edilirler. Depolama ve kullanım süreleri belirsizdir. Bu sebepten dolayı tanen formaldehit tutkalları hazırlandıktan sonra, uygulama esnasında üre, hekzamin ya da paraformaldehit kullanılır (Çolak, 2003). Tanen tutkalları toz halde uygun depolama şartları altında uzun süre raf ömrünü muhafaza eder. Ancak sıvı formda bekledikçe viskozitesinin arttığı görülmüştür. Oda şartlarında karıştırılarak 2-3 gün boyunca yapısını ve viskozitesini koruduğu tespit edilmiştir. Kondanse tanenlerde bulunan floroglisinaloik veya rezorsinolik A halkasının, fenole kıyasla formaldehitte 10-50 kat daha hızlı reaksiyona girebilmesinden dolayı, tanenlerin raf ömürleri kısadır. Bu durumu uzatmak amacıyla paraformaldehit ve hekzametilentetramin (HMTA) gibi sertleştiriciler kullanılarak modifiye edilmektedir (Gönültaş, 2013).

Ahşap panel sektöründe artan rekabet koşulları, pazar ihtiyaçları ve üretim maliyetleri gibi birçok sebepten dolayı, üreticiler sıklıkla farklı alternatif tutkal türleri ile üretim yapabilmenin yollarını aramaktadırlar. Bu sebeplerden dolayı, nişasta, lignin, tanen, soya vb. birçok biyo içerikli tutkallar belirli oranlarda sentetik tutkallar ile karıştırılarak kullanılmaktadır. Bu hibrit tutkalların oluşturulmasında dikkat edilmesi gereken hedeflerden bazıları ise, levha üretim maliyetini çok fazla arttırmadan, pres üretim kapasitesini düşürmeden ve üretim hatlarında revizyona ihtiyaç duyulmadan kalite standartlarını sağlayabilen yonga levhaların üretilmesidir.

%100 biyo kaynaklardan üretilen levhaların üretiminde düşük pres hızı ve üretim kapasite kayıpları yaşanmaktadır. Ayrıca kalite gereksinimlerinin de karşılanamadığı durumlar ortaya çıkabilmektedir. Bu gibi durumlar sebebiyle üretim maliyetleri, genellikle diğer sentetik tutkallar ile yapılanlara göre birkaç kat daha fazla olmaktadır. Bu dezavantaj oluşturan etkenleri hafifletmek için, tüm dünyada ahşap levha sektöründe birtakım hibrit tutkal çalışmalarının yapıldığı bilinmektedir.

Hibrit tutkallar, hammadde tedariği, fiyatı, üretim verimliliği, prosese uygunluğu, kalite gereksinimlerini karşılaması, iş sağlığı ve güvenliğine uygun olması gibi birçok açıdan sürdürülebilir olmalıdır.

1.3 Tanen

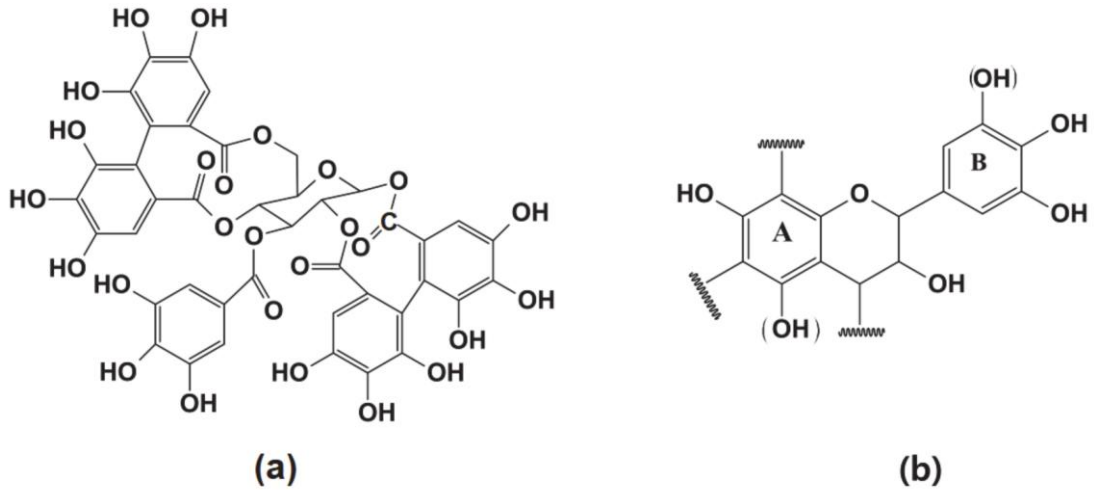
Tanen deri tabaklamada yüzyıllardır hatta bin yıldır derilerin tanen içeren özel ağaç kabukları veya odunların eklendiği suya batırılmasıyla kullanılmaktadır. Tanenlerin daha modern tarihi, 17. yüzyılda İtalyan kimyager Giovannetti'nin demir çözeltileri ile "büzücü" adı verilen maddeler arasındaki etkileşimleri incelemesiyle başladı. 1772'de çeşitli araştırmacılar bu bileşiklerde bir asitin varlığını tespit ettiler. Bu asit daha sonra Scheele tarafından izole edildi ve gallik asit olduğu ortaya çıktı. Proust'un 18. yüzyılın sonlarında ve 19. yüzyılın başlarında sürdürdüğü Deyeux ve Bartholdi'nin deneylerine dayanarak tanenler, gallik asit içeriğine dayalı olarak farklı moleküllerden oluşan ayrı bir grup olarak resmen tanınmıştır. Tanen ekstraksiyon endüstrisinin gelişmesi, 1850'li yıllarda Lyon'da başladı. Burada tanen, kadın bluzlarında ipeğin siyah renklendirilmesinde demir taneni olarak kullanıldı. Tanen üreticilerinin deri endüstrisinde meşe talaşı yerine tanen kullanmaya başlamalarıyla tabaklama süresinde önemli tasarruf sağlanmıştır (Giovando ve diğ, 2013).

Tanenler polisakkaritler ve proteinler gibi diğer polimerlerle bir araya gelebilme özelliklerinden dolayı bu ismi almış özel fenolik bileşiklere verilen bir isimdir. Jelatin alkaloid ve diğer proteinlerle çökelme özelliğine sahiptirler. Molekül ağırlıkları 500-20.000 arasında olan ve suda çözünebilen polifenolik yapılardır (Martin ve diğ, 1982). Bitkisel kökenli doğal bileşiklerden üretilen tanen tutkalları, sentetik fenol formaldehit tutkalı yerine kullanılmak üzere üretilmektedir. Bu tutkallar iki sınıfta incelenmektedirler. Tanen tutkallarının performans özellikleri diğer muadil sentetik tutkallara benzer hatta daha üstündür. Bu tutkalların çevre dostu yapısal içeriğinden dolayı ilgi giderek artmaktadır (Pizzi ve Mittal, 2003).

Tanen ekstraktlarının deri üretimindeki faydaları ve hatta bunların kullanımından sağlanan zaman tasarrufu, endüstrinin hızlı gelişmesini sağlamıştır. Tanen Avrupa'da yetersiz olduğundan, artan talebi karşılamak ve alternatif tanen türlerinin kullanımını teşvik etmek amacıyla uzak ülkelerde fabrikalar açılmıştır. 20. yüzyılın başlarında, Güney Amerika ile Güney ve Orta Afrika tanenleri, Avrupa ve Kuzey Amerika'daki büyük pazarlara tedarik sağlamak için endüstriyel olarak çıkarılmaya başlandı. Bunların arasında başlıcaları kebraho ağacı ve mimoza kabuğu tanenleriydi. Dolayısıyla deri işleme, tanen endüstrisi için ikinci büyük gelişme dönemini oluşturmaktadır. İkinci Dünya Savaşı'ndan sonra ayakkabılardaki sentetik derinin

ikame edilmesi, yine bazı tanen üretim tesislerinin kapanmasına neden olmuştur. Bu nedenle, tanenin kullanımının üçüncü dönemi, ilk önce biyobazlı tutkallar olarak geliştirilmesiyle ve daha sonra yeni biyobazlı malzemelerde artan sayıda uygulamayla başlanılmıştır. Bu son dönem olan biyobazlı tutkalların kullanım alanları gelişme aşamasındadır (Pasch ve diğ, 2002).

PF tutkalı sentezinde fenolün bir diğer önemli yeşil ikamesi, ağaçların kabuklarında ve odunlarında bulunan polifenolik bir biyomolekül madde olan tanendir. Kabuktan farklı sıcaklıklarda çıkarılır. Sıcak su kullanılarak elde edilir ve kaliteli gerçek derilerin üretiminde yaygın olarak kullanılır. Tanenler kimyasal özelliklerine göre hidrolize olabilen ve kondanse tanenler olmak üzere iki kategoriye ayrılır. Hidrolize edilebilir ve kondanse tanenlerin yapıları Şekil 1.5'te gösterilmiştir. Kestane (*Castanea sativa*), myrabolanlar (*Terminalia* ve *Phyllanthus* ağaç türleri), divi-divi (*Caesalpinia coraria*), tara, algarobilla, valeks ve meşe ağaçları hidrolize tanen içerir. Gallo tanenler ve ellag tanenler olarak ikiye ayrılırlar. Bunlar sırasıyla gallik asit ve ellagik asit olarak hidrolize olurlar. Hidrolize tanenler kondanse tanenlere göre daha karmaşık bir yapısı ve daha düşük reaktivite sahiptir. Daha düşük reaktivitesine rağmen hidrolize tanenler, PF reçinesinde fenol yerine kullanılır. Valeks (*Quecus acutissima Carr*) taneninin (VT) fenol-tanen-formaldehit (PTF) reçine sentezinde fenolün kısmen yerini almak için başarıyla kullanılmıştır. Elde edilen reçine daha kısa kürlenme süresi ve daha düşük formaldehit emisyonu sergilemiştir (Pizzi, 2019).

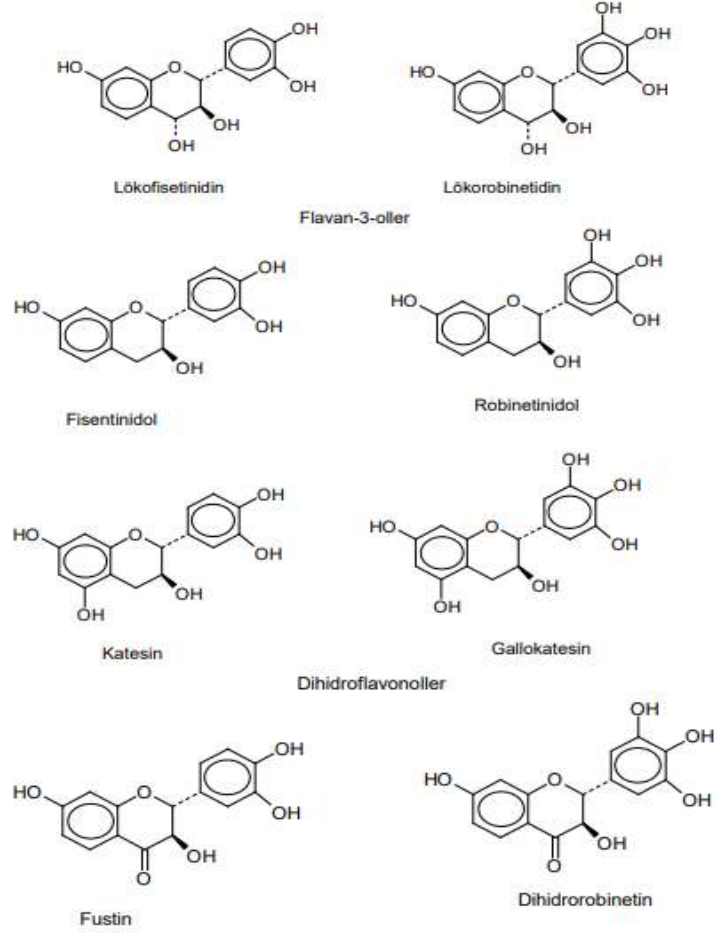


Şekil 1.5 : a) Hidrolize tanen, b) kondanse tanen (flavonoid) tanen yapıları (Pizzi, 2019).

Tanen endüstriyel olarak kullanımında ise; ticari tanenlerin neredeyse %90'ı farklı hidroksil gruplarına sahip iki aromatik halka içeren kondanse tanenlerden elde edilir. Tanenin reaktivitesi hidroksil grubunun pozisyonuna bağlıdır. Bitkilerden tanen ekstraksiyonunun verimliliği bitki türlerine ve ekstraksiyon için kullanılan çözücüye bağlıdır. Üzüm kabuğu ve meyve kalıntıları gibi tarımsal atıklardan elde edilir. Karaçam, çam, akasya kabuğu ve kebrahoda ekstrakte edilen tanenler PF tutkalına benzer özelliklere sahip tutkal üretmek için kullanılmıştır. Karaçam (kondanse) ve valeks (hidrolize) tanenleri ile ikame edilmiş tutkallar hazırlanmış ve viskozite, katı madde içeriği, jel süresi ve serbest formaldehit içeriği gibi özellikler karşılaştırılmıştır. Karaçam taneninin tüm özelliklerinin valekse göre daha iyi ve formaldehit emisyonlarının daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Daha yüksek reaktiviteleri nedeniyle, kondanse tanenler tutkal üretimlerinde daha fazla kullanılmaktadırlar.

Tanen ikameli fenolik tutkallar ahşap endüstrisinde tutkal olarak ve yalıtım köpüklerinin yapımında kullanılır. Tanendeki polihidroksifenil grupları metale karşı büyük bir afiniteye sahiptir bu özellik iyon adsorbanı olarak kullanılmalarını sağlar. *Terminalia chebula* (Aralu) kurutulmuş meyvesinden elde edilen tanen kullanılarak üretilen tanen-fenol-formaldehit tutkalları Zn^{+2} , Pb^{+2} , Ca^{+2} , Mg^{+2} ve Cu^{+2} gibi iki değerlikli katyonları adsorbe ettiği gösterilmiştir. Tanen bazlı ürünlerde formaldehit emisyonunu azaltmak amacıyla tanen bazlı fenolik reçinede formaldehitin yerine kısmen furfural ile değiştirmiştir (Lacoste ve diğ, 2015).

Dünyada ticari olarak üretilen tanenlerin %90'ından fazlası, kondanse tanen (± 350.000 ton/yıl) olarak üretilmektedir. Bu kondanse tanenler tutkal üretiminde kullanılmaları sebebiyle daha fazla öneme sahiptirler. Kondanse tanenlerin yapı taşları olan flavonoid birimlerinin doğada geniş bir dağılımı olduğu bilinmektedir (Şekil 1.6). Tsuga, sumak, kebraho ve akasya gibi çeşitli ağaç ve kabuk türlerinde de bulunmaktadır. Bu monoflavonoid birimlerinin formül yapıları aşağıda verilmiştir (Pizzi ve Mittal, 2003).



Şekil 1.6 : Bazı yapraklı ağaçlarda bulunan monoflavonoid formülleri (Pizzi ve Mittal, 2003).

Tanen ekstraktları çok farklı saflıkta olabilmektedirler. Ticari mimoza taneni genellikle %70-80 arasında aktif fenolik bileşenler içerir. Tanen olmayan fraksiyonu ise yüksek molekül ağırlığındaki hidrokolloid sakızı ve basit şeker yapılarından oluşur. Tanen olmayan kısım tutkal üretimi esnasında formaldehit ile reaksiyona girmez. Şekerler tutkalın viskozitesini, rutubete karşı mukavemetini ve sağlamlığını düşürür. Tanen ekstraktlarının safsızlaştırılması teknik olarak mümkün olmasına rağmen, endüstriyel olarak çok zorlu ve verimsiz olduğundan tercih edilmemektedir. Bu safsızlıklardan kaynaklanan olumsuz etkileri ortadan kaldırmak için genellikle, tutkalın aminoplastik tutkallar veya fonolik tutkallar ile kopolimerizasyon ile dayanıklılık kazandırılması en kolay yoldur. Genellikle biyotutkalların dayanım kazandırma işlemi için yüksek metilol grubu içeren formaldehit ve fenol formaldehit tutkalları kullanılır. Bu katkı maddeleri tutkal hazırlanması sırasında ya da uygulamadan önce ilave edilebilirler. Tutkal katısına oranla genellikle %10-20 oranlarında kullanılırlar (Garcia ve diğ, 2014).

Tanen bazlı tutkallar, odun kompozit malzemeleri için formaldehit emisyon sınıflarını sağlayan levhaların üretilmesine imkan sağlamaktadır. Yüksek pres sıcaklıklarında (200 °C) odun kompozitlerinde tanen ekstraktlarının yapışma hızları artmaktadır. Ayrıca modifiye edilmiş tanen tutkallarının nem toleransları, polifenol reçinelerden daha fazla olduğu tespit edilmiştir (Steiner, 1989).

Kabuklardan elde edilen ekstraktın viskozitesi, çözeltinin konsantrasyon oranına göre değişmektedir. %50'den daha fazla katı içeriğine sahip formülasyonlarda viskozite hızla artar. Tanen tutkalları sentetik tutkallara göre daha viskoz yapıdadır. Tanen ekstraktlarındaki hidrokolloid sakızlar bu yüksek viskoziteye sebep olmaktadır. Kolloidal süspansiyonda moleküller arasına su girişi oldukça yavaştır. Viskoziteyi etkileyen bir diğer hususta çözeltideki yüksek molekül ağırlığına sahip tanenlerin bulunma oranıdır. Kontrplak endüstrisinde viskozite su ilavesi ile ayarlanabilir. Ancak yonga levha üretiminde yüksek viskozite birtakım sorunlara yol açmaktadır. Yonga levha üretimlerinde yüksek sağlamlık ve rutubet dayanımı için tanen ekstraktlarını bir takım alkali ve asit ile muamele ederek basit şekerler ve sakızları hidrolize etmek gerekmektedir. Bu sayede daha düşük viskoziteye sahip olan tanen formaldehit tutkallarındaki bazı rezorsinol gruplar serbest kalarak bu tutkalın daha reaktif olmalarına ve formaldehit ile daha iyi çapraz bağlanma sağlar. Herhangi bir sentetik katkı maddesine ihtiyaç duyulmayan, dış kullanıma uygun yonga levhaların üretilmesine imkan sağlar (Zhou ve diğ, 2014).

Levha endüstrisinde üretilen levhaların kullanım alanlarındaki insan sağlığı üzerine olan olumsuz etkilerini azaltmak hatta ortadan kaldırmak istenmesi, birçok araştırmacı tarafından oldukça ilgi çekici bir konu haline gelmiştir. Birçok sentetik tutkalda ortaya çıkan formaldehit emisyon problemi, tanenin formaldehite olan reaktivitesi sebebiyle emsallerine göre oldukça düşük oranlardadır.

Tanen formaldehit bazlı tutkallardaki düşük orandaki bu emisyonu ortadan kaldırmak için iki yaklaşım bulunmaktadır. Bunlar; ya formaldehit kullanmadan tanen otokondenzasyon reaksiyonları ile tanen bazlı biyotutkalı üretmek ya da formaldehit salınımı olmayan sertleştiriciler kullanmaktır. Trishidroksimetil nitrometan kimyasalı tanen bazlı tutkallarda kullanıldığında formaldehit emisyonu sorunu için oldukça başarılı bir kimyasaldır. Bu sayede mdf, yonga levha ve kontrplak üretimlerinde dış ortama dayanıklı, ıslak kullanım alanlarında oldukça elverişli paneller

üretilebilmektedir. Tutkallarda birtakım topaklanmaya sebep olmalarına karşılık, uzun bir raf ömürleri vardır (Giovando ve diğ, 2013).

Tanen ekstraksiyonu; sokslet ekstraksiyonu, ultrases destekli ekstraksiyon, mikrodalga destekli ekstraksiyon, süperkritik akışkan ekstraksiyonu, basınçlı sıvı ekstraksiyonu gibi birçok farklı metotla gerçekleştirilebilmektedir. Uygulama kolaylığı ve maliyet açısından daha uygun olması sebebiyle genellikle sulu ekstraksiyon yöntemleri tercih edilmektedir (Sarıalan, 2018).

1.4 Yonga Levha

Odunun ufak parçalara yongalanması ve daha sonra tutkallanan yongaların basınç ve sıcaklık altında preslenmesiyle bir araya getirilen genellikle mobilya üretiminde kullanılan ahşap esaslı levhalardır (Bozkurt ve Göker, 1990). Odun veya odunlaşmış lignoselülozik hammaddelerden elde edilen yonga parçalarının tutkal ilavesi ile ya da tutkal olmadan yüksek basınç, sıcaklık altında yapıştırılması ve ebatlanması sonucu üretilen levhalardır (TS EN 309, 1999). Yonga levha, odun ve odun dışı lignoselülozik lifli materyal parçacıklarından tutkal ilavesi ya da tutkalsız olarak basınç altında üretilen levhalar olarak tanımlanmaktadır (Güler ve Sancar, 2016).

Yonga levhalar genel olarak, odun yongalarından üretilmiş levhaların ifade edilmesinde de kullanılan bir terimdir. Farklı şekil ve ebatlarda üretilebilmektedir (Thoemen ve diğ, 2010). Yük taşımacılığı ve inşaat sektörü gibi farklı alanlarda da sıklıkla kullanılmaktadır (Güler ve Sancar, 2016). Yonga levha üretiminde genellikle preslerde basınç ve yüksek sıcaklık altında reaksiyona giren melamin formaldehit (MF), melamin üre formaldehit (MUF), üre formaldehit (UF), vb. termoset tutkallar ile az bir oranda da termoplastik tutkallar kullanılmaktadır. UF tutkalları ucuz olmaları ve hızlı reaksiyona girebilmesi sebebiyle odun esaslı levhaların üretilmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Levha üretiminde kullanılan tutkallar nedeniyle ortamdaki serbest formaldehit miktarı değişmektedir (Kalaycıoğlu ve Çolakoğlu, 1994). Bu tutkalların dayanıklılığı ve ucuz olması sebebiyle hem yonga levhada hem de çok geniş bir uygulama alanında kullanılmaktadır (Nemli, 2002). Maliyet avantajı ve prosese uygun olması sebebiyle levha endüstrisinde genellikle formaldehit bazlı tutkalların kullanımı tercih edilmektedir (Aydın ve diğ, 2010). Odun esaslı levha üretiminde kullanılan MUF ve UF gibi tutkallardan çıkan formaldehit gazı hem levha üretiminde hem de bu levhaların kullanım yerlerindeki insanların sağlığı için bir tehdit

oluşturmaktadır (Gündüz ve Ayan, 2014). MUF ve UF gibi formaldehit esaslı tutkalların kullanıldığı levhaların üretim sürecinden depolama ve sonraki kullanım alanlarına kadar olan tüm süreçlerde, insan sağlığını, canlıları ve çevreyi tehdit eden formaldehit salınımı çok uzun bir süre devam etmektedir. Bu salınımın azaltılması zorunlu bir hale gelmiştir (Aydın ve diğ, 2010).

Tutkallama sistemleri, kullanılan tutkalın türü gibi pek çok değişken levha kalitesini etkileyen faktörlerin başında gelmektedir. Tutkal kullanım oranının artması levha özelliklerini arttırırken, maliyetin de artmasına neden olmaktadır. Bu sebeplerden dolayı standart levha özelliklerini sağlayacak optimum tutkal kullanımı ile etkili bir yapışma direnci yakalanması önem arz etmektedir (Akbulut, 1999). Yapılan başka bir çalışmada, UF ve MUF tutkalı ile yapılan bazı çalışmalar ile levhaların mekaniksel ve fiziksel özelliklerini araştırmayı hedeflenmiştir. Levhaların mekanik dirençlerini etkileyen en önemli özelliğin tutkal olduğunu ve daha dirençli levha üretilmek istenildiğinde MUF tutkalı kullanılmasının daha verimli olduğunu tespit etmişlerdir. Nemli şartlarda kullanılacak levha üretiminde MUF tutkalı ile birlikte, amonyum klorür ya da amonyum sülfat sertleştiricisi kullanımının daha uygun olduğunu, kuru şartlarda ise UF tutkalı kullanmanın daha uygun olduğunu belirtmişlerdir (Güler ve Sancar, 2016).

Başka bir çalışmada MUF ve izosiyanat esaslı tutkal kullanımının levha özellikleri üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Test sonucunda 24 saat şişme testi sonrası kalınlık artışı %14'ten düşük bulunmuştur. Diğer mekanik testler göz önüne alınarak kontrol numunesiyle arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farkın tespit edilemediği, sadece vida tutma değerinde bir farkın olduğu belirtilmiştir (Şahin ve Çavdar, 2019). Günümüzde ahşap panel levha üretim sektöründe en yaygın olarak kullanılan tutkalların başında formaldehit esaslı tutkal grupları gelmektedir. Dünya levha üretiminde kullanımı %90 gibi önemli miktarlara ulaşan UF tutkalı birçok avantajı sayesinde ön plana çıkmaktadır (Maloney, 1977). Formaldehit bazlı sentetik tutkallarla üretilen levhaların iç ortamda kullanılması sonucu meydana gelen formaldehit salınımı çeşitli hastalıklara sebep olduğu bilinmektedir (Boran ve diğ, 2011). Formaldehit salınımı sonucu ortaya çıkan gaza maruz kalma şekli ve süresine bağlı olarak deri, göz ve solunum yolunda alerjik reaksiyonlara sebep olduğu, bağışıklık sistemini zayıflatıcı ve kanseri tetikleyici birtakım etkileri olduğu bilinmektedir (Özsoylu ve İstek, 2015).

Ahşap esaslı kompozitlerden ortaya çıkan formaldehit gazı yaşam alanlarında insan sağlığını etkileyen en önemli formaldehit kaynağı olarak karşımıza çıkmaktadır. Formaldehit salınımı sıcaklık ve bağıl nem gibi değişken dış faktörlere bağlı olarak levha üretiminden sonra da uzun bir süre devam etmektedir. Levhalardan çıkan serbest formaldehit emisyonu hava değişimi, nem ve sıcaklık gibi çevresel faktörler ile tutkal türü, hammadde tipi ve üretim koşulları gibi iç faktörlerden de etkilendiği belirtilmiştir (Boran ve diğ, 2012).

Ahşap esaslı levhalarda formaldehit emisyon limitleri E0, E1, E2, E3 şeklinde sınıflandırılmıştır. Mobilya ve büro malzemeleri yapımında kullanılan yonga levha ve lif levhalar, bu ortamlardaki en fazla formaldehit salınımına sebep olan ürünlerdir. Yapılan testler sonucunda uçucu organik bileşiklerin ve formaldehit gazının yeni büro mobilyalarında aylarca salınımına devam ettiği göstermektedir (Aksakal ve diğ, 2005).

Son yıllarda bazı yasal zorunluluklar ve artan tüketici bilinci etkisiyle ahşap panel endüstrisinde formaldehit emisyonunun belli sınırlar içerisinde tutulmaya çalışılmaktadır. Formaldehit emisyonunun azaltılmasına yönelik yapılan çalışmaların üç gruba ayrıldığı görülmektedir. Bunlar levha üretim şartlarının değiştirilmesi, formaldehit tutucu kimyasalların ilavesi ve tutkal üretiminde daha az formaldehit kullanılması olarak sıralanmıştır. Bu alternatif yöntemlerin formaldehit salınımını azaltmaya katkı sağlamanın yanında bazı olumsuz yönleri de vardır. Örneğin formaldehit tutucu uygulaması için ek kimyasal ve ekipman maliyeti, levha birim maliyetinin artmasına neden olmaktadır. Çeşitli biyobazlı ve doğal kaynaklardan elde edilen formaldehit tutucuların ahşap panel üretiminde kullanılarak formaldehit salınımını azalttığı tespit edilmiştir (Boran ve diğ, 2011). Yonga levha üretiminde %1 propylamine kimyasalının formaldehit tutucu olarak kullanılmasının, formaldehit salınımını önemli ölçüde azalttığı tespit edilmiştir (Ghani ve diğ, 2017).

Ayrıca yonga levha üretiminde formaldehit tutucu olarak üre ilavesinin bağlanmayı arttırması sayesinde fiziksel ve mekaniksel direnç özelliklerinde iyileşme sağlamanın yanı sıra, formaldehit salınımında azalmaya yardımcı olduğu tespit edilmiştir. Gereğinden fazla üre ilavesinin bağlanmayı olumsuz etkilediği ve levha direnç özelliklerinde olumsuzluklara sebep olduğu da vurgulanmıştır (Hematabadi ve diğ, 2012).

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Tanen bazlı tutkallar, sentetik bazlı olanlarla karşılaştırıldığında genellikle nemli şartlara dayanımının daha kötü olduğu görülmektedir. Bu özellikleri iyileştirmeye çalışan yöntemlerde aldehitleri değiştirici olarak kullanmıştır. Glioksalın bir tanen-furfural (TF) bazlı reçineye ilavesiyle, tanen-furfural-glioksal (TFG) reçinesi oluşturulmuş ve orijinal TF reçinesi ile karşılaştırıldığında daha iyi kuru ve yaş çekme mukavemeti sonuçları verdiği belirtilmiştir. Bu sonuçlar genellikle tanen-furfural-formaldehit bazlı reçinesi (TFF) elde edilenlerden daha düşüktür. TFG ve TFF için yaş çekme mukavemeti 0,55 MPa olarak bulunmuştur. Ayrıca ağırlıkça %12 ticari epoksi reçinenin kullanıldığı bir numuneye biyobazlı reçine ilave edilerek test edilmiştir. Epoksi reçine miktarının optimize edilmesi ile test sonuçları, ağırlıkça %12 ilave edilen numunelerden genel olarak daha iyi sonuçlar elde etmiştir. Bu numuneler için yaş çekme mukavemeti 0,51'den 0,58 MPa'ya ulaşmıştır. Bu da daha önce bahsedilen reçine formülasyonlarına kıyasla kayda değer bir gelişme değildir. Bununla birlikte, kuru çekme mukavemeti 1,23'ten 1,82 MPa'ya yükselmiş ve bu modifiye reçine ile üretilen kontrplak örnekleri için ölçülen en yüksek elastikiyet değerini sunmuştur. Bu değer ile, bu çalışmada TFF reçineleri kullanılarak üretilen numunelerden elde edilen sonuçlardan bile daha iyi geldiği tespit edilmiştir. 150 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda TF ve TFG reçinelerinden hazırlanan numuneler de, standart PF tutkalları ile hazırlanan örneklerden daha yüksek elastikiyet değerleri elde edilmiştir. PF reçinesi, 0,91 ve 0,93 MPa ile yaş çekme dayanımları için en iyi sonuçları vermiştir (Gonçalves ve diğ, 2021).

Li ve diğ. (2019) tarafından yapılan bir çalışmada, depolimerize tanenlerin kullanıldığı bir tanen-PF reçinesi olan (DTPF) formülasyonunu incelemişlerdir, Fenolik bileşenin ağırlıkça %40'ı (kalan ağırlıkça %60'ını oluşturan fenol) depolimerize tanen reçinesidir. Bu formülasyon ile daha iyi mekanik özellikler ve sadece TFF, tanenlerin kullanıldığı reçine ile daha düşük emisyonlar sağlamıştır. Bu çalışmada ayrıca, tanen bazlı reçinelerin, ağırlıkça %50'si olarak polietilenimin (PEI) eklenmesi ile oluşturulan formülasyonlar da incelenmiştir. Çalışma sonuçları, test edilen tüm reçine formülasyonlarından daha düşük formaldehit emisyonuna sahip reçinenin üretildiğini

göstermiştir. Kürlemeden sonra, üretilen panellerin E0 emisyon değerlerini sağladığı ve hatta, Çin GB/T 14732-2017'nin standart limit değerinden daha yüksek yapışma mukavemeti sunduğunu belirtmişlerdir.

Tanenle modifiye edilmiş fenol-formaldehit reçineleri kullanıldığında tanenlerin depolimerize olmadan önce NaOH/CH₄N₂O çözeltisinin ilave edilmesiyle üretilen numunelerin, mekanik özelliklerinin iyileştiği belirtmişlerdir. Sonuçlar göstermiştir ki, tanen çözeltisi yerine depolimerize tanen çözeltisi eklendiğinde, çekme mukavemeti daha arttığı görülmüştür. Ancak PF reçinesi ile üretilen her iki reçine içinde sürekli olarak çekme mukavemetinin altında olan 1,62 MPa değeri bulunur (Liu ve diğ., 2020).

Yonga levha üretiminde %60 ticari mimoza taneni kullanılarak üretilen bir tutkal formülasyonunda üre, hekzamin ve %40 glioksallanmış yumuşak ağaç kraft lignini bileşimi ile formüle edilerek yonga levha üretilmiştir. Bu tutkal formülasyonu kullanılarak elde edilen yonga levhanın iç yapışma mukavemeti 0,53 MPa'dır ve Avrupa standardı EN 314-2'nin gerektirdiği iç yapışma limiti > 0,35 MPa değerinden daha yüksektir (Bertaud ve diğ., 2012). Wang ve diğ. (2007) tarafından yapılan bir çalışmada ise, iç mekanlarda kullanılmak amacıyla metil-difenol- diizosiyanat (PMDI) ve fenol formaldehit (PF) tutkalları kullanılarak atık geri dönüştürülmüş ahşap malzemeler ile yonga levha üretilerek PMDI/PF oranının formaldehit salınımı ve direnç özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir.

Kızılçam (*Pinus brutia*) kabuklarından öğütülerek ekstrakte yöntemi ile elde edilen çam taneni, tanene oranla %5-15 oranında hegzametiltetramin ve paraformaldehit sertleştiricileri ilave edilerek tanen tutkalı ve tanen formaldehit tutkalı formülasyonları hazırlanmıştır. Kayın kaplamalar kullanılarak kontrplak yapımında kullanılan bu tutkallar sıcak su kaynama testi gereksinimlerini (DIN 53254, DIN 68602) karşılamaktadır (Ayla ve Parameswaran, 1980). Gönültaş ve Uçar (2018) yaptıkları çalışmada, doğu ladini kabukları ve levha endüstrisinde ortaya çıkan atık meşe kabuklarının 70 °C ve 100 °C ekstraksiyon sıcaklığı, 1/10, 1/8, 1/6, ve kabuk:çözücü oranında, 1, 3 ve 5 saat ekstraksiyon süresi gibi parametreler kullanılarak ekstraksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon prosesinde kimyasal çözücü olarak üre, sodyum karbonat, sodyum sülfat kullanmışlardır.

Soytürk (2019) çalışmasında, fıstıkçamı kabuk taneni ve valeks taneni üretimini ultrasonik banyoda 70 °C’de 3 gün boyunca %40 katı madde oranına ulaşınca kadar devam ettirerek ekstrakte etmiştir. Bu ekstraksiyon yöntemiyle elde ettiği valeks taneni ile yaptığı lap shear çalışmalarında kuru çekme mukavemetlerini 2 N/mm²’nin üzerinde olduğu bildirilmiştir. Bir başka çalışmada, yonga levha üretiminde tanen malzemesinin formaldehit tutucu olarak kullanılması araştırılmıştır. UF tutkalına oranla %1,2 katı olarak tanen eklendiğinde, üretilen levhaların formaldehit sonuçlarında %21,35 düşüş olduğu gözlemlenmiştir (Neimsuwan ve diğ, 2017).

Sahil çamı kabukları kullanılarak farklı parametrelerle birçok ekstraksiyon metodu kıyaslanmıştır. Hazırlanan ekstraksiyon yöntemleri arasında, aynı kabuk:çözücü oranında ekstraksiyon verimi ve stiasny numarası bakımından en yüksek değerler mikro dalga desteği ile yapılan ekstraksiyon yönteminde tespit edilmiştir (Sarılın, 2018).

Faris ve diğerleri (2016) tarafından lignin bazlı bir tutkal için özel bir formülasyon örneğini şu şekilde rapor etmişlerdir. Tanen çözeltisi bazlı, hekzamin ve 60/40 katıya/katı oranında glioksalatlı lignin polioller ile hazırlanmıştır. Bu baz formülasyona bir miktar %10-20 polietilenimin (PEI) eklenmiş ve kontrplak örnekleri hazırlanmıştır. Tutkal formülasyonu, eklenen PEI miktarı arttıkça daha düşük jel sürelerine sahip olmuştur. Söz konusu oran %20’ye kadar artmıştır. Aynı şekilde, eklenen PEI oranı arttıkça, kaynar su ile yapılan şartlar altındaki ıslak ve kuru çekme mukavemeti değerlerinin de arttığı tespit edilmiştir (Gonçalves ve diğ, 2021).

Soya proteini, ahşap panel sektöründe kullanılan PF ve UF bazlı tutkallara alternatif olarak kullanılan biyotutkallar için başlıca hammadde kaynaklarından biridir ve bir araştırma konusudur. Soya proteini bazlı tutkalları kullanmanın düşük maliyet, kullanım kolaylığı ve düşük presleme sıcaklıkları gibi avantajları dışında, zayıf su direnci ve olası biyolojik bozunma gibi bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Soya proteinlerinde bulunan bazı yan zincirler organik maddelerle reaksiyona veya etkileşime ya da inorganik maddelerle ve selüloz lifleriyle reaksiyona girebilirler (Pizzi, 2023). Soya protein tutkalları hazırlandıktan sonra 6-12 saat raf ömrünü korur. Elde edilen tutkallar renksizdir, ancak uygulama sonrasında ahşap yüzeyde selülozun alkali etkisine maruz kalması sebebiyle kırmızı çizgiler oluşturur. Bu durumu engellemek için sönmüş kireç ya da amonyak kullanılabilir. Soya protein tutkalları kan ve kazein gibi maddelerle karıştırılarak kapılarda, marangoz işlerinde ve iç ortam kullanımına uygun kontrplak üretimlerinde kullanılabilirler (Pizzi ve Mittal, 2003).

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 Malzeme Temini

Bu çalışmada, yonga levhaların üretilmesinde kullanılan ana hammadde kaynağı olan odun yongaları, UF tutkalı, parafin emülsiyonu, amonyum sülfat sertleştiricisi ve katran malzemesi Kastamonu Entegre Ağaç Sanayi ve Ticaret A.Ş.'nin (KEAS) Gebze tesislerinden tedarik edilmiştir. Yonga levha üretimi için hazırlan yonga karışım oranı %60 çam (kara çam, kızıl çam, sarı çam karışımı), %20 meşe, %15 kapak tahtası (çam + kavak) ve %5 atık talaş olacak şekilde oluşturulmuştur. Odun karışımından elde edilen dış tabaka ve orta tabaka yongaları kurutulduktan sonra fabrikadan hazır olarak temin edilmiştir. Tanen üretiminde kullanılan kabuk hammaddeleri, KEAS Balıkesir tesislerindeki kızılçam tomruklarından elde edilmiştir.

3.1.1 Tanen üretimi

Tanen üretimi için, ana hammadde kaynağı olan kabuklar, kızılçam tomruklarından elde edilmiştir. Bu kabuklar ufak parçalar halinde atmosferik şartlarda kurutulmak üzere fabrika sahasında uygun bir alanda bekletilerek hava kurusu hale getirilmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 : Kızılçam tomruklarından kabuk elde edilmesi.

Hava kurusu halindeki kabuklar, ahşap malzemeleri öğütmek için kullanılan mini kırıcı/öğütücü makinadan (Şekil 3.2). geçirilerek daha ufak boyuttaki toz kabuklar elde edilmiştir.



Şekil 3.2 : Elde edilen kabukların öğütülmesi.

Toz kabuklara elek analizleri yapılarak 10-140 mesh aralığında kabuk tozu elde edilmiştir (Şekil 3.3). Elde edilen toz halindeki kabuklara rutubet tayini yapılmıştır ve %14 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 3.3 : Kabukların hava kurusu ve toz hale getirilmiş hali.

Ekstraksiyon işleminde paslanmaz laboratuvar tipi reaktör kullanılmıştır (Şekil 3.4). Kabuk ağırlıkları hesaplanırken, tam kuru haline göre hesaplanarak tartılmıştır.

Ekstraksiyon şartları ise; 1:8 kabuk-su oranında, %2,5 sodyum sülfid, %0,5 sodyum karbonat 70 °C sıcaklıkta 1 saat süresince karıştırılarak gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.1). Ekstraksiyon prosesi reaktör içerisinde sıcaklık ve basınç altında kapalı ortamda, sürekli karıştırıcı altında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4 : Tanen ekstraksiyon işlemi.

Ekstraksiyon prosesi kapalı ortamda sıcaklık altında gerçekleştiğinden, reaktör içerisinde belirli bir basınç oluşmaktadır. Bu basınç altında gerçekleşen işlem sayesinde ekstraksiyon verimi daha yüksek olmaktadır.

Çizelge 3.1 : Ekstraksiyon parametreleri.

	Kabuk/Çözücü Oranı (g/mL)	Ekstraksiyon Süresi (saat)	Ekstraksiyon Sıcaklığı (°C)	Sodyum sülfid (%) (Na ₂ SO ₃)	Sodyum karbonat (%) (Na ₂ CO ₃)
Sülfid taneni	1/8	1	70	2.5	0.5

Ekstraksiyon sonunda elde edilen çözelti, daha sonra süzme işlemine tabi tutulmuştur. Süzme işlemi sonucunda katı partikül boyutundaki posa kısmı atılarak, filtre alt kısmına geçen süzüntü çeker ocak ortamında, ısıtıcı paneller ve karıştırıcı altındaki cam balonlarda buharlaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Süzme işlemi yapılırken katı partiküllerin, süzüntü kısmına geçmemesine dikkat edilmiştir. Süzüntü malzemeye buharlaştırma işlemi, %40 katı madde oranına gelene kadar devam edilmiştir (Şekil 3.5). Bu zenginleştirme işlemi için mekanik karıştırıcı, ısıtma üniteleri, borcam ve cam balonlar kullanılmıştır. Zenginleştirme işlemi boyunca sürekli katı madde ve viskozite ölçümü yapılmıştır.



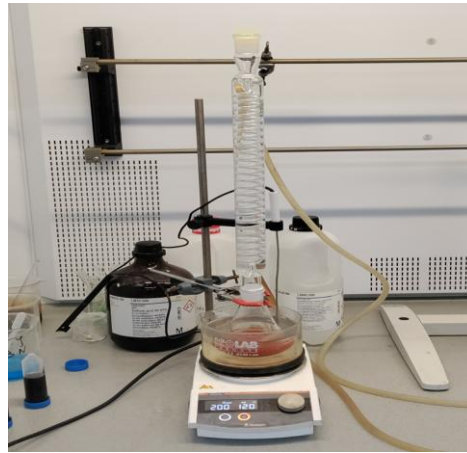
Şekil 3.5 : Ekstraksiyon sonrası çıkan süzütünün buharlaştırılması.

Elde edilen %40 katıdaki süzüntü ile gerekli enstrümental analiz testleri yapıldıktan sonra hibrit tutkalların hazırlanmasında kullanılmıştır.

3.2 Tanen Karakterizasyonu

3.2.1 Stiasny sayısı tayini

Elde edilen tanen ekstraktlarından %4'lük 50 mL sulu çözelti alınarak yapılır. Bu sulu çözeltiye konsantre 5 mL HCl ve 10 mL %37'lik formaldehit çözeltisi ilave edilerek reaksiyon gerçekleştirilir. Reaksiyon geri soğutucu altında 30 dk manyetik karıştırıcıda bekletilir (Şekil 3.6). Daha sonra darası alınmış kuru por 3 tipi krozeler kullanılarak vakum altında süzme işlemi gerçekleştirilir. Süzme işleminde kullanılan krozeler 103 ± 2 °C'de etüvde değişmez ağırlığa gelene kadar bekletilir ve tartılır. Ağırlık kaybından stiasny sayısı belirlenir.



Şekil 3.6 : Stiasny test düzeneği.

3.2.2 Ekstaksiyon verimi

Ekstraksiyon verimi hesaplanırken, ekstraksiyon için kullanılan tam kuru kabuk miktarının, ekstraksiyon sonrası elde edilen yine tam kuru haldeki toz tanen miktarına

oranlanması ile elde edilir. Bu durumda elde edilen tanen için başlangıçta ne kadar kabuk hammaddesi ihtiyacı olduğu da tespit edilir.

3.2.3 Kül tayini

Tanen üretiminde kullanılan ağaç kabukları içerisindeki anorganik madde miktarını hesaplayabilmek için 600 °C’de kül fırınında TAPPI T 211 om- 85’e göre yapılmıştır. Seramik krozeler içerisindeki toz halindeki hava kurusu 4-5 g kabuk tartılarak değişmez ağırlığa gelinceye kadar bekletilmiştir. Kül miktarını hesaplayabilmek için başlangıçtaki tartım miktarına göre oranlanarak tespit edilmiştir.

3.3 Hibrit Tutkalların Üretilmesi

%40 katı maddedeki tanen çözeltilerinden Çizelge 3.5’de belirtilen oranlarda UF tutkalı, p-toluen sülfonik asit (PTSA), gluteraldehit (GA), furfuril alkol (FA), odun katranı ve HMTA kimyasalı kullanılmıştır.

Çizelge 3.2 : Parafin emülsiyonu özellikleri.

Katı (%)	pH	Yoğunluk (g/cm ³)	Akma zamanı (sn)	Depolama süresi (gün)
60	8.30	0.94	17	90

Çizelge 3.2’de çalışma kapsamında kullanılan parafin emülsiyonunun özellikleri verilmiştir. Ticari olarak sıvı halde %60 katı içeriğine sahip parafin kullanılmıştır.

Çizelge 3.3 : UF tutkalı özellikleri.

Katı (%)	pH	Yoğunluk (g/cm ³)	Jel süresi (sn)	Akma zamanı (sn)	Viskozite cP	Depolama süresi (gün)
65	8.3	1.270	45	60	280	90

Çizelge 3.3’de ticari olarak kullanılan %65 katı içeriğine sahip UF tutkalının özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.4 : Amonyum sülfat özellikleri.

Katı (%)	pH	Yoğunluk (g/cm ³)	Akma zamanı (sn)	Depolama süresi (gün)
20	5.87	1.06	20	90

Çizelge 3.4’te ticari olarak kullanılan ve katı olarak alınan daha sonra su ile %20’lik katı çözelti olarak hazırlanarak sıvı hale getirilen amonyum sülfat sertleştiricisinin özellikleri verilmiştir.

Glutaraldehit kimyasalı, Sigma-Aldrich firmasından %50 katıda temin edilmiştir. Furfuril alkol kimyasalı, Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Heksametilantetramin kimyasalı (HMTA), Merck KGaA firmasından toz formunda katı olarak temin edilmiştir. Para tolüen sülfonik asit kimyasalı, Acar chemicals firmasından %70’lik olarak temin edilmiştir. Toluen, etanol, aseton %99,9 katı oranında solüsyon halinde, kostik ise katı şeklinde Merck KGaA firmasından temin edilmiştir. Çalışma kapsamında kullanılan kimyasallar analitik kalitede kullanılmıştır. Yukarıdaki belirtilen kimyasallar, Çizelge 3.5’deki oranlara göre hassas terazide tartılmıştır. Mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak homojen yapıda olması sağlanmıştır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7 : Hibrit tutkalların hazırlanması.

Katran olarak ifade edilen, yonga levha kurutma prosesi sonrasında yer alan elektrostatik filtre dekantör atığı olan malzeme de, KEAS Gebze yonga levha tesisinden tedarik edilmiştir. Katran malzemesi, yonga levha üretim aşamalarından birisi olan kurutma ünitesinde 100-130 °C sıcaklığa maruz kalarak kuruyan ve kurutucu çıkışında siklonlar vasıtasıyla tutulamayan, çok ufak boyuttaki odun tozlarının atmosfere verilmeyerek yakalanması amacıyla, kurutma ünitesi sonrasında yer alan ıslak filtreleme makinasından alınan bir maddedir. Bu filtreleme sisteminde odun tozları, filtre içerisindeki odalarda elektrostatik enerji ile tutulur ve daha sonra yüksek basınçlı su ile bu odacıklar yıkanır. Yıkanan su ile birlikte odun tozları çöktürme tanklarına alınır. Bu sulu çözelti, basit bir filtrelemeden geçirildikten sonra dekantör adı verilen cihaz ile sıkıştırılarak suyu süzülür. Süzülme sonrası çıkan atık kısım katran olarak isimlendirilmektedir. Katran malzemesi, işletmelerin katı yakıt

kazanlarında yakılamadıkları, yakmaya çalışıldığında birçok zorluğun yaşandığı ve dolayısıyla bertarafa verilen bir malzemedir. Bu malzeme çok viskoz ve yapışkan kıvamdadır. Katran malzemesi sebebiyle oluşan çevresel etkiyi ve bertaraf maliyetini ortadan kaldırmak amacıyla, bu çalışmada katran malzemesinin tutkal formülasyonları içerisinde kullanılabilme olanakları araştırılmıştır.

Katran malzemesi beher, pen, karıştırıcı vb. tüm malzemelere yapışan suda çözünmeyen bir yapıda olduğu görülmüştür. Bu sebeple bu katranın doğrudan tutkal formülasyonlarında kullanılamayacağı, kullanılmak istense dahi homojen karışmayacağı ön görüldüğü için bazı kimyasallarla çözünür hale gelmesi denenmiştir. Şekil 3.8’de katran malzemesi ile ilgili yapılan yapılan bazı çalışmalar gösterilmeye çalışılmıştır. Katran malzemesinin farklı çözücüler ilavesiyle homojen bir şekilde çözülmesi için formülasyonlar oluşturulmuştur.



Şekil 3.8 : Katran formülasyonlarının hazırlanması.

Katı formdaki katran malzemesinin farklı çözücülerle ve farklı oranlarda karıştırılarak, bir topaklanma ya da çözünme durumu gözlemlenmiştir (Şekil 3.9). Katran malzemesi, toluen, etanol, kostik ve aseton gibi farklı çözücülerle homojen bir şekilde çözünmeye çalışılmıştır.



Şekil 3.9 : Katran çözeltisi analizi.

Tanen tutkalının özelliklerini belirlemek amacıyla pH, katı madde, viskozite, raf ömrü, jel süresi, yoğunluk ve yüzey gerilimi testleri uygulanmıştır.

3.3.1 Tutkal formülasyonlarının hazırlanması

Tutkal formülasyonları, tanen bazlı biyotutkallar ve bu tutkalların ticari UF tutkalları ile karışımından oluşan hibrit varyasyonlardan oluşmaktadır (Çizelge 3.5). Hibrit varyasyonların performansını ölçümlemek amacıyla referans olarak %100 UF ve %100 tanen tutkalından formülasyonlar hazırlanmıştır.

Çizelge 3.5 : Tutkal formülasyonları.

Tutkal No	Grup Kodu	Tutkal	Özellik
1	T	Tanen	Referans
2	UF	UF	%100 ticari UF %65 katı
3	TK	Tanen+odun katranı	%99-95tanen+%1-5 katran
4	TKU	Tanen+odun katranı+UF	%30-50(TK)+%70-50 UF
5	TU1	Tanen+UF	%95 UF+%5 tanen
6	TU2	Tanen+UF	%90 UF+%10 tanen
7	TSU1	Tanen+PTSA+UF	%95 UF+%5 tanen+PTSA
8	TSU2	Tanen+PTSA+UF	%90 UF+%10 tanen+PTSA
9	TUG	Tanen+Gluteraldehit (GA)	%88 UF+%10 tanen+%2 GA
10	TUF	Tanen+Furfuril alkol (FA)	%88 UF+%10 tanen+%2 FA

Tanen formülasyonu hazırlanırken, tanen tutkalı katı maddesine oranla farklı % katı oranlarında olacak şekilde, %40 katı madde içerikli HMTA sertleştiricisi kullanılarak, optimum kürlenme süresi belirlenmeye ve en uygun oranda HMTA ilavesi katılmaya çalışılmıştır.

UF tutkal formülasyonu için yine aynı şekilde tutkal katısına göre, % katı olacak şekilde CL de %3, SL tabakada ise %2 katı amonyum sülfat çözeltisi ilavesi yapılmıştır. Bu amaçla %20 katı madde içeriğine sahip olan sertleştirici kullanılmıştır. TK kodlu formülasyon hazırlanmasında, yonga levha kurutma çıkışı elektrostatik filtre atığı olan katran malzemesi ve %40 katı madde içeriğine sahip tanen tutkalı ile farklı oranlarda karıştırılarak homojen bir tutkal formülasyonu oluşturulmaya çalışılmıştır. Bu amaçla öncelikle katran malzemesi aseton, toluen, etanol ve kostik gibi birçok farklı çözelti ile belirli oranlarda karıştırılarak, katran malzemesinin daha homojen ve çözünebilir hale getirilmesi amaçlanmıştır. Ancak katran malzemesinin tüm bu çözücüler içerisinde, katran katısının 2 katı aseton ilave edildiği oranda optimum şekilde çözündüğü tespit edilmiştir. Aseton kullanıldığında ise diğer çözücülere nispeten daha homojen bir çözelti oluştuğu ve behere de yapışmadığı tespit edildiği için aseton çözücü ile TK kodlu, tanen katran çözeltisi hazırlanılmasına karar verilmiştir.

Yonga levha kurutma prosesi sonrası filtre kısmından çıkan katran malzemesi rutubet ölçümü 103 ± 2 °C’de değişmez ağırlığa gelinceye kadar kurutularak 3 farklı ölçüm ortalaması alınarak %54 olarak bulunmuştur (Çizelge 3.6).

Çizelge 3.6 : Katran maddesi rutubet ölçüm değerleri.

Ölçüm No	Katran rutubet (%)
1.Ölçüm	53.5
2.Ölçüm	54.5
3.Ölçüm	54
Ortalama	54

Yüksek devirli dispermat cihazında ve farklı karıştırıcılar ile 20 dakikaya varan karıştırma sürelerine ulaşmasına rağmen, beher dip kısımlarında ve beher çeperlerinde çözünmeyen katı fazda çökelmiş malzemelerin olduğu görülmüştür (Şekil 3.10). Bu sebeplerden dolayı katranlı çözelti filtreden süzülerek katı malzemeler elemine edilmiştir. Süzme sonrası karışım verimi %40 olarak belirlenmiştir.

Optimum oranda çözücü ile oluşturulan katran çözeltisinden sırasıyla %1-3-5 oranlarında, tanen çözeltisinden ise %99-97-95 oranlarında karıştırılarak TK kodlu

tutkal formülasyonu hazırlanmıştır. Bu formülasyonda katran çözeltisinin %1, tanen çözeltisinin %99 katıldığı tutkal koduna TK1 olarak ifade edilmiştir. Aynı şekilde katran çözeltisinin %3, tanen çözeltisinin %97 katıldığı tutkal koduna TK3 ve son olarak katran çözeltisinin %5, tanen çözeltisinin ise %95 katıldığı tutkal koduna ise TK5 ismi verilmiştir.



Şekil 3.10 : Farklı çözücüler ile katranın çözülmeye çalışılması.

Şekil 3.7’de aseton, toluen, etanol gibi farklı çözücülerle katran malzemesi çözünmeye çalışılmıştır. Viskozite, pH ölçümleri ve karışım kolaylığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 3.7 : Katran çözeltisi özellikleri.

Katran oranı (g)	Aseton katılma oranları (g)	Viskozite (cP)	pH	Gözlem
20	20	<20	6.35	Zor karışıyor
20	30	<20	6.39	Zor karışıyor
20	40	<20	6.41	Daha kolay karışıyor

20 g tam kuru katrana oranla 20, 30 ve 40 g aseton çözeltisi ilave edilerek bir beherde karıştırıcı balık altında, katran maddesinin çözünürlüğü gözlemlenmiştir. 20 ve 30 g aseton eklendiğinde balığın zor döndüğü, 40 g aseton eklendiğinde ise daha kolay döndüğü tespit edilmiştir. Bu sebepten dolayı katran tam kuru ağırlığının 2 katı aseton çözücüsü katılarak işlemlere devam edilmiştir.

TKU tutkal formülasyonu hazırlanırken, UF tutkalına sırasıyla %10 ve %20 oranlarında TK tutkalı ilave edilerek TKU10 ve TKU20 kodlu iki formülasyon oluşturulmuştur. Bu oranlardan hangi katılım oranının optimum olduğu tespit edilmiştir. Bu amaçla %90 UF ve %10 TK ilavesi ile TKU10, %80 UF ve %20 TK ilavesi ile ise TKU20 kodlu formülasyonlar oluşturulmuştur.

- TU1 tutkalı hazırlanırken %95 UF ve %5 tanen kullanılmıştır.
- TU2 tutkalı hazırlanırken %90 UF ve %10 tanen kullanılmıştır.
- TSU1 tutkalı hazırlanırken %95 UF, %5 tanen ve tanene oranla uygun oranda PTSA kullanılmıştır. Bu amaçla UF-tanen tutkal karışımına %1, 5 ve 8 gibi üç farklı oranda PTSA ilavesi yapılmıştır.

TSU2 tutkalı hazırlanırken %90 UF, %10 tanen ve tanene oranla uygun oranda PTSA kullanılmıştır. %1 ve %5 oranlarında PTSA kullanıldığında formülasyonun viskozitesinde anlamlı bir değişiklik olmadığı, %8 kullanıldığında ise viskoziteyi 21 cP düşürdüğü tespit edilmiş ve %8 olarak kullanılmasına karar verilmiştir.

TUG tutkalı hazırlanırken optimum GA oranını belirlemek amacıyla iki farklı oran kullanılarak, iki farklı formülasyon üzerinde çalışılmıştır. %88 UF, %10 tanen ve %2 GA kullanılarak TUG2 tutkalı hazırlanmıştır. %86 UF, %10 tanen ve %4 GA kullanılarak TUG4 tutkalı hazırlanmıştır.

TUF tutkalı hazırlanırken optimum FA oranını belirlemek amacıyla iki farklı oran kullanılarak, iki farklı formülasyon üzerinde çalışılmıştır. %88 UF, %10 tanen ve %2 FA kullanılarak TUF2 tutkalı hazırlanmıştır. %86 UF, %10 tanen ve %4 FA kullanılarak TUF4 tutkalı hazırlanmıştır.

Tüm tutkal formülasyonları oluşturulurken, çözelti içinde yer alan UF ve tanen tutkalları katı madde oranlarına göre tanen için HMTA, UF için amonyum sülfat sertleştiricileri katı olarak hesaplanarak formülasyonlar hazırlanmıştır.

Ekstraksiyon aşamaları, biyotutkal, hibrit tutkal formülasyonları, tutkal testleri, levhaların üretilmesi, mekanik ve fiziksel testler gibi birçok aşamada KEAS Teknopark İstanbul Ar-Ge laboratuvar alt yapısı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.4 Hibrit Tutkalların Özelliklerinin Belirlenmesi

3.4.1 pH değerin belirlenmesi

Tutkalların pH değeri Mettler Toledo marka pH metre kullanılarak belirlenmiştir. Ölçümler pH metre cihazının elektrot kısmı tutkal örnekleri içerisine yerleştirilerek gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.11).



Şekil 3.11 : Mettler Toledo pH metre.

3.4.2 Viskozite değerin belirlenmesi

Kullanılan tutkalların viskozite değeri için Brookfield Cap2000+L markalı cihaz kullanılmıştır (Şekil 3.12). 0,5 mL biyotutkal kullanılarak %10 tork değerinde, CZ-50 cone spindle 1 kullanılarak 25 °C sıcaklıkta ve viskoziteleri belirlenmiştir.



Şekil 3.12 : Brookfield Cap2000+L.

3.4.3 Katı madde oranının belirlenmesi

Tutkalların katı madde oranı BS 5350-B2 standardına uygun olarak belirlenmiştir. Ölçümde kullanılacak olan vezinlerin fırın kurusu ağırlıkları alındıktan sonra 0,5-1g arasında tutkal örnekleri eklenmiştir. Bu işlemden sonra içerisinde tutkal örnekleri olan vezinler etüvde (Şekil 3.13) 103 ± 2 °C'de değişmez ağırlığa gelene kadar bekletilmiştir. İşlem öncesi ve sonrasında elde edilen ağırlık farkından katı madde oranları hesaplanmıştır.



Şekil 3.13 : Binder etüv.

3.4.4 Jel süresinin belirlenmesi

Tutkalların jel süresi, kaynar su içerisinde cam tüpe bir miktar tutkal alınarak, metal çubukla karıştırılmıştır (Şekil 3.14). Karıştırmanın başlangıcından jel olana kadar

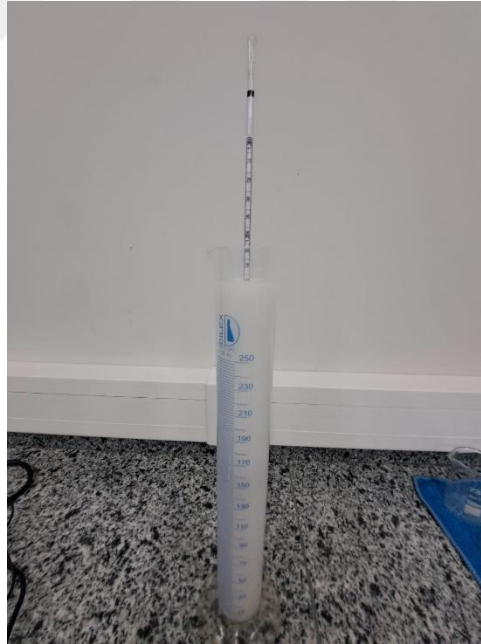
geçen zamanı kronometre ile belirlenmiştir. Bu süre jel süresi olarak kabul edilmektedir.



Şekil 3.14 : Jel süresi testi.

3.4.5 Tutkal yoğunluğunun belirlenmesi

Üretilen biyo hibrit tutkalların yoğunlukları 20 °C’de 250 mL’lik tutkalı, 250 mL’lik mezur içerisine koyarak (Şekil 3.15) uygun spekt aralığı olan dansimetre ile ölçülmektedir.



Şekil 3.15 : Tutkal yoğunluğunun belirlenmesi.

3.4.6 FTIR analizi

Tutkal örneklerinin kimyasal yapısı ve değişimleri Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) spektroskopisi ile araştırılmaktadır. FTIR spektrumları için ATR aksesuarı olan Bruker Tensor 37 marka cihaz kullanılmaktadır. Ölçümler

4000-400 cm^{-1} dalga boyları arasında 4 cm^{-1} çözünürlükte yapılmaktadır. Bruker OPUS yazılımı kullanılarak yapılmıştır.

3.4.7 TGA

Tutkal örneklerinin termal dayanım özelliklerini belirlemek amacıyla termogravimetrik analiz (TGA) yapılmaktadır. TGA ölçümleri, Mettler Toledo marka cihaz ile gerçekleştirilmektedir. Örneklerde sıcaklık artışı ile meydana gelen termal ve gravimetrik değişimler elde edilmektedir. TGA metodu 25-600 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında ve 50 ml/dk akış hızı ile azot atmosferinde yapılmıştır.

3.4.8 DSC

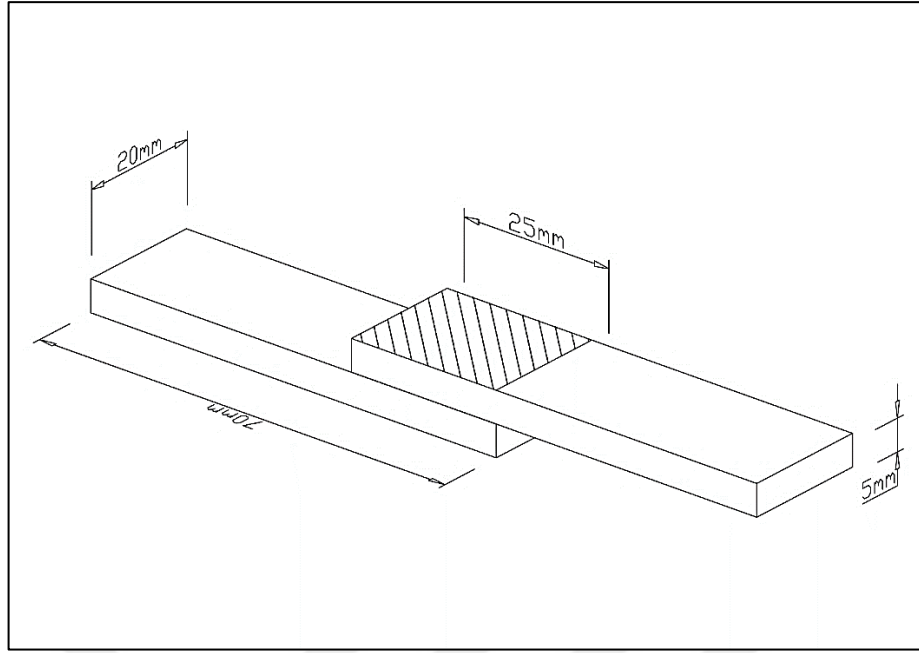
Tutkal örneklerine Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) analizi Mettler Toledo marka cihaz ile gerçekleştirilmektedir. Faz değişikliği ve kurlenme gibi termal geçişler elde edilmektedir. DSC methodu 25-250 $^{\circ}\text{C}$ 'ye 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ile ve 50 ml/dk akış hızı ile azot atmosferinde yapılmıştır. Ayrıca buharlaşmayı önlemek için kapalı sistem yüksek basınçlı çelik pan kullanılarak testler gerçekleştirilmiştir.

3.4.9 Reometri

Reometrik analiz ile tutkalların sıcaklıkla viskozite değişimleri, kurlenme özellikleri incelenmektedir. Yonga levha üretiminde kullanılan tutkallara reometrik analizi Anton Paar MCR 102 markalı cihazda 25-190 $^{\circ}\text{C}$ 'ye, 2 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı altında yapılarak viskozite değerlerinin belirlenmesi sağlanmaktadır.

3.4.10 Lap shear testlerinin yapılması

Farklı reçine türlerinin yapışma performanslarını analiz etmek için Şekil 3.16'daki gibi 20 mm genişliğinde 70 mm boyunda ve 5 mm kalınlığında fırınlanmış kayın örnekleri kullanılmıştır.



Şekil 3.16 : Lap shear test örneği boyutları.

Hazırlanan tutkal formülasyonları 2 kayın parçanın uçtan 25 mm kısımlarına denk gelecek şekilde homojen bir şekilde sürülerek üst üste getirilmiştir. Bu 2,5 cm²'lik bölgeye 0,19-0,27 g/cm² tutkal uygulanarak (Şekil 3.17), yanlarına 5 mm metal plaka yerleştirilen lap shear numuneleri, Burkle marka preste 140 °C sıcaklıkta 5 MPa basınçta 4 dakika boyunca preslenmiştir (Şekil 3.18).



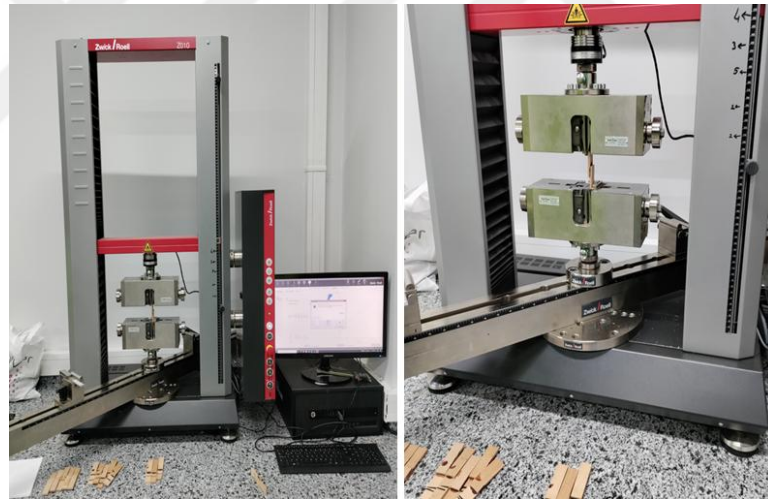
Şekil 3.17 : Lap shear örneklerinin hazırlanması.

Her test numunesi için yaklaşık 0,12 g tutkal işaretli kısma sürülerek, 2 parça arasında eşit şekilde dağıtılarak yapıştırılmıştır.



Şekil 3.18 : Lap shear örneklerinin preslenmesi.

Yapıştırılan lap shear örnekleri sıcak preste belirtilen parametreler altında preslenerek, tutkalların kürlenmeleri sağlanmıştır. Lap shear numuneleri için özel aparatlar ile Zwick marka cihazda çekme mukavemetleri ölçülmüştür (Şekil 3.19).



Şekil 3.19 : Lap shear örneklerinin Zwick marka cihazda kopma mukavemetlerinin test edilmesi.

3.4.11 XRD analizi

Tanen örnekleri ve tanen biyotutkalların yapışma performansı polimerin amorf doğasından önemli miktarda etkilenmektedir. Bu nedenden dolayı tanenin ve kürlenmiş tutkalın X ışını kırınım analiz metoduna göre kristallografik özellikleri hakkında bilgi edinilmiştir. Bu amaç için 100 °C etüvde bekletilerek kürlenmiş örnekler XRD analizi öncesinde öğütülmüş ve 200 mesh elekten elenmiştir. XRD analizi Bruker D8 Advance cihazında, ortam sıcaklığında, nikel filtreli bir Cu-K α

radyasyonu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) kullanarak gerçekleştirilmiştir. $0,5^\circ/\text{dakika}$ tarama hızı, 2θ 5° - 80° difraksiyon açısı arasında, $0,02^\circ$ adım aralıkları şartlarında incelenmiştir.

3.5 Levha Üretimi

3.5.1 Yongaların kurutulması

Yonga levhaların üretiminde kullanılan dış tabaka ve orta tabaka yongaları, tutkallama ünitesinden önce alınarak kullanılmıştır (Şekil 3.20). Kurutmanın optimum oranda olması için, yongaların ara ara karıştırılması gerekmektedir.



Şekil 3.20 : Dış tabaka ve orta tabaka yongaları.

Kurutmadan prosesinden sonra alınan bu yongalar, taşıma esnasında bir miktar rutubet aldığı düşünülerek laboratuvar ortamında etüvde $\%2,5$ - $3,5$ rutubetine gelene kadar tekrar kurutulmuştur (Şekil 3.21).



Şekil 3.21 : Yongaların kurutulmasında kullanılan etiv.

3.5.2 Tutkallama

Laboratuvar ortamında levha üretiminde tutkallama işlemi için karıştırıcı kolları olan mikser makinesi kullanılmıştır. Kimyasallar mikser üzerindeki nozullardan basınçlı hava yardımıyla püskürtülerek yongaların tutkallanması ve karıştırıcı kolların dönmesiyle homojen bir şekilde dağılımın olması sağlanmıştır (Şekil 3.22).

Hesaplanan miktardaki yongalar dış ve orta tabaka için ayrı ayrı miksere koyularak tutkallama işlemi yapılmıştır. Her karışım için 3 dk olacak şekilde mikserde karışım işlemi yapılmıştır.



Şekil 3.22 : Tutkallama makinesi.

Kullanılan kimyasallar ile ilgili, tutkal katısı tam kuru oduna göre, sertleştirici katı kullanımı tutkal katısına göre, parafin katı kullanım oranı ise atro oduna göre hesaplanarak dozajlanmıştır.

Çizelge 3.8 : Referans UF levhası tutkal hazırlama oranları.

Kullanım Oranları	Birim	SL Tabaka	CL Tabaka
Tutkal Katısı	%	65	65
Tutkal Kullanım Oranı	%	12	8
Parafin Kullanım Oranı	%	0.4	0.4
Sertleştirici Kullanım Oranı	%	2	3

Tutkal, yardımcı kimyasallar ve serme oranları Tablo 3.8 ve 3.9’da belirtilen oranlar referans tanen levhası, referans UF levhası hemde tüm levha formülasyonlarına uygulanmıştır.

Çizelge 3.9 : Referans tanen levhası tutkal hazırlama oranları.

Kullanım Oranları	Birim	SL Tabaka	CL Tabaka
Tutkal Katısı	%	40	40
Tutkal Kullanım Oranı	%	12	8
Parafin Kullanım Oranı	%	0.4	0.4
Sertleştirici Kullanım Oranı	%	5	5

Dış tabaka ve orta tabaka yongaları ayrı ayrı mikserde tutkallama işlemine tabi tutulmuştur. Her bir levha için gerekli kimyasal madde miktarı hesaplanıp, tutkallama sistemi ile nozullardan püskürtülerek homojen bir şekilde karışım oluşması sağlanmıştır.

3.5.3 Serme işlemi

Karışım sonrası mikserden ayrı bir kaba boşaltılan tutkallanmış odun talaşları, prese yapışmaması için altına pişirme kağıdı koyulan kalıplara ayrı ayrı serilmiştir. Tutkallanan yongalar 50x50 cm boyutlarındaki taslak kalıp içerisine elle homojen bir şekilde serilir (Şekil 3.23). Serme işleminden sonra kalıp içerisindeki pasta taslağı ön presleme yapılarak sıkıştırılır. Sıcak preslemeye hazır bir şekilde taslak elde edilir.

Levha serme oranları dış tabaka %32, orta tabaka %68 olacak şekilde atro yonga ağırlığına göre hesaplanarak tartılmıştır. Levha yoğunluğu 640 kg/m³ olacak şekilde hesaplamalar yapılmıştır.



Şekil 3.23 : Yonga levha taslağı serme aparatı.

3.5.4 Presleme

Levha presleme işleminde, Burkle marka laboratuvar pres makinesi kullanılarak 16 mm kalınlığında yonga levhalar üretmek amacıyla, 215 °C sıcaklık ve 90 bar basınçta 4 dakika boyunca sıcaklık ve basınç altında tutularak yapılmıştır (Şekil 3.24). Yukarıda bahsedilen bu şartlar tüm levha formülasyonlarında aynı olacak şekilde uygulanmıştır.



Şekil 3.24 : Burkle lab tipi sıcak pres.

Üretimi tamamlanan yonga levha kondisyonlanması için 20 ± 2 °C derece sıcaklık ve $\%60 \pm 5$ bağıl nemde bekletilmektedir.

3.5.5 Test numunelerinin hazırlanması

Fiziksel ve mekanik testler için 50x50 cm olarak üretilen yonga levhalar kondisyonlandıktan sonra standartlara uygun boyutlarda ebatlanmaktadır.

3.6 Fiziksel Testler

3.6.1 Yoğunluk

50x50 mm boyutlarına getirilen numunelerin TS EN 323 standardına uygun olarak yoğunlukları belirlenmektedir. Bu test için 5 adet numune kullanılmaktadır. Numuneler değişmez ağırlığa gelene kadar 103 ± 2 °C sıcaklıkta etüvde bekletilmektedir. Etüvde bekletilen yonga levha numunelerinin ağırlıkları, kalınlıkları ölçülerek ve aşağıda belirtilen formül kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$d = m/(a_1 \times a_2 \times t) \times 10^3 \quad (3.1)$$

Denklem 3.1’de gösterildiği üzere; d: yoğunluk (g/ m³), a₁-a₂: örnek genişliği (mm), t: örnek kalınlığı (mm) olarak ifade edilmektedir.

3.6.2 Su alma ve kalınlığına şişme oranı

50x50 mm boyutlarında kesilen numuneler TS EN 317 standardına göre saf su içerisinde 20 ±2 °C sıcaklıkta 2 saat bekletildikten sonra üzerindeki fazla su bir bez yardımıyla temizlendikten sonra su alma ve şişme değerleri belirlenmektedir. Bu test için 5 adet numune kullanılarak, hassas terazide yonga levha numunelerinin ağırlıkları (±0,01) ve dijital kumpas ile (±0,1) kalınlıkları ölçülmektedir. Su alma ve kalınlığına şişme oranları aşağıdaki formüller ile belirlenmektedir.

$$SA = (M_h - M_0)/M_0 \times 100 \quad (3.2)$$

Denklem 3.2’de gösterildiği gibi; SA: Su alma oranı (%), M_h: Suda bekletildikten sonra belirlenen ağırlık (g), M₀: İlk ölçülen ağırlık (g) olarak ifade edilmektedir.

$$KA = (k_2 - k_1)/k_1 \times 100 \quad (3.3)$$

Denklem 3.3’de gösterildiği gibi; KA: Kalınlık artış oranı (%), k₁: ilk ölçülen kalınlık (mm), k₂: Suda bekletildikten sonraki ölçülen kalınlık (mm) olarak ifade edilmektedir.

3.6.3 Rutubet

Üretilen yonga levha numunelerinin rutubet değerlerinin belirlenmesi için 50x50 mm boyutlarında TS EN 322 standardına göre her varyasyon için 5’er adet parça kesilerek belirlenmektedir. Numuneler hassas terazide tartıldıktan sonra 103 ±2 °C’de değişmez ağırlığa gelene kadar etüvde bekletilmektedir. Numunelerin rutubetleri aşağıda belirtilen formülle hesaplanmaktadır:

$$R = (M_r - M_0)/M_0 \times 100 \quad (3.4)$$

Denklem 3.4’te gösterildiği gibi; R: Rutubet (%), M_r: Numunenin rutubetli ağırlığı (g), M₀: Numunenin tam kuru ağırlığı (g) olarak ifade edilmektedir.

3.7 Mekanik Testler

3.7.1 Yüzeye dik çekme direnci

50x50 mm boyutlarındaki numuneler TS EN 319 standardına uygun olarak Zwick Roell universal test cihazı kullanılarak yüzeye dik çekme direnci testi uygulanmaktadır.

3.7.2 Eğilme dayanımı ve elastikiyet modülü

TS EN 310 standardında belirlenen 370x50 mm numune boyutlarına uygun olarak eğilme dayanımı testi gerçekleştirilmektedir.

3.7.3 Vida tutma direnci

50x50 mm boyutundaki levha numunelerinden TS EN 320 standardına uygun olarak gerçekleştirilmektedir.

3.8 Formaldehit Emisyon Testi (Perforatör Metodu)

Yonga levha numunelerinin formaldehit içeriğinin belirlenmesi amacıyla TS EN 120 standardına uygun olarak perforatör metodu olarak adlandırılan ekstraksiyon metodu (Perforatör Metodu) 25x25 mm boyutlarında ve tam kuru 100 g ağırlığında test materyali, 110 °C’de tolüen ile ekstrakte edilmektedir.

Bu test yönteminde amaç tolüen içerisindeki kaynatılan levha örneklerinden formaldehitin destile suya geçmesini sağlamaktır. Formaldehit emisyonu miktarı mg/100 g levha olarak belirlenmektedir. Yüzeyi kaplanmamış mdf, yonga levha ve osb malzemelerde kullanılabilir bir yöntemdir.

3.9 Yanma Testi

Bu test Bursa Teknik Üniversitesi Orman Endüstri Mühendiliği laboratuvarlarında bulunan yanma test cihazları kullanılarak yapılmıştır. TS EN ISO 11925-2 standartlarına göre yapılan yanma testinde numunelere 45 derece açı ile 5 mm mesafede alev kaynağı kapalı kabin içerisinde 30 sn boyunca maruz bırakılmıştır (Şekil 3.25). Bu test yöntemi ile üretilen tüm levhaların yanma dayanımları gözlemlenmiştir.



Şekil 3.25 : Yanma test düzeneği.

3.10 SEM Analizi

Üretilen yonga levhaların tutkal–yonga etkileşimini incelemek ve morfolojik özelliklerinin araştırılabilmesi için sem analizi BTÜ Merlab’da yapılmıştır. Tanen bazlı biyotutkal kullanılarak hazırlanan yonga levha örneklerinde yapışma alanı enine kesit mikroyapısal karakterizasyonları (Carl Zeiss/Gemini 300) taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. Numuneler yaklaşık 1 cm³’lük küpler halinde kesilmiş ve vakum etüvde 60 °C sıcaklıkta 24 saat vakum altında kurutulmuştur. Daha sonra numunelerin yüzeyleri Leica/ACE600 kullanılarak 20 mA yoğunlukta 30 saniye boyunca altın ve paladyum ile kaplanarak görüntüler elde edilmiştir.

3.11 Işık Mikroskobu Analizi

Ahşap ile tanen bazlı tutkal arasındaki yüzey arayüz etkileşimi yaklaşık 1 cm³ boyutundaki örneklerde stereo optik mikroskop (Carl Zeiss, Stemi 305, Germany) kullanılarak incelenmiştir. Görüntüler ImageView yazılımı ile dışa aktarılmıştır.

3.12 Yüzey Gerilimi Testi

Yüzey gerilimi testinde Du Noüy halkası, cam numune kabı kullanılmıştır. Kullanılan bu ekipmanlar teste başlamadan önce aseton, sıcak su gibi maddelerle iyice temizlenir. Du Noüy halkası bir alev kaynağı ile yakılarak safsızlığı sağlanmış olur. Yaygın olarak

kullanılan bu yöntemde yüzey ve ara yüzey gerilimi ölçümleri için platinden yapılmış özel bir deney ekipmanı kullanılmaktadır (Şekil 3.26). Bu halka aparatın, yüzey veya ara yüzeye paralel olarak daldırılması ve tekrar dikey yönde çekilmesi sırasında sıvının yüzey gerilimi, halka üzerinde bir kuvvet meydana getirmektedir. Ekipman, halkanın sıvıdan koparılması için gerekli olan kuvvetin yüzey/ara yüzey gerilimi ile orantılı olması esasına göre ölçüm yapmaktadır.



Şekil 3.26 : Yüzey gerilim test cihazı (Biolin Scientific Sigma 702).

3.13 İstatistiksel Analiz

Bu çalışmada kullanılan tutkal formülasyonları ve levha grupları için yapılan test sonuçlarının anlamlı farklılık içerdiği deneme gruplarını belirlemek amacıyla, varyans analizi ve duncan testi PASW SPSS 18 yazılımı kullanılarak yapılmıştır.

4. BULGULAR

Bu kısımda hazırlanan tutkal formülasyonları ve bu formülasyonlar ile üretilen levhalara uygulanan test sonuçları hakkında bilgi verilmiştir.

4.1 Tutkal Formülasyonlarının Özellikleri

Kızılçam kabuklarından elde edilen tanen tutkalına optimum oranda HMTA sertleştirici ilave miktarını belirlemek amacıyla %1-8 oranlarında sertleştirici katılmıştır. Daha sonra tutkal özelliklerini belirlemek amacıyla katı madde, yoğunluk, pH, jel zamanı, viskozite, raf ömrü ve yüzey gerilimi testleri uygulanmıştır (Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2).

Tanen tutkalının saf hali ve %1-8 arasında HMTA ilavesi ile hazırlanan formülasyonların analizleri yapılmıştır. Optimum HMTA oranını belirlemek amacıyla farklı % oranlarında HMTA ilave edilerek formülasyonlar oluşturulmuştur. Tanen tutkalına %1 HMTA ilavesi ile T1H, %2 HMTA ilavesi ile T2H ve sırasıyla diğerleri de aynı şekilde, %8 HMTA ilavesi ile T8H tutkalları oluşturulmuştur. Tanen tutkalına HMTA ilave % miktarı arttıkça pH'ın arttığı görülmektedir. HMTA kimyasal katı halde ilave edildiğinde, çözelti içerisindeki miktarı arttıkça viskozitenin arttığı görülmüştür. Sıvı olarak HMTA ilavesinde ise katı madde oranının ve viskozitenin düştüğü tespit edilmiştir. Tutkallarda jel süresi tayini yapılırken, sertleştirici ilave miktarı arttıkça jel süresi belli bir noktaya kadar azalır. Bir noktadan sonra, sertleştirici miktarı arttırılmasına rağmen jel süresinin uzamaya başladığı görülür. Ahşap panel sektöründe buna jel süresine bağlı olarak dönme noktası diye tabir edilir. Tanen tutkalında da bu dönme noktası %5 HMTA ilavesinden sonra başlamaktadır.

Çizelge 4.1 : Tutkal formülasyonlarının karakterizasyon testleri.

Grup Kodu	Tutkal	Özellik	katı (%)	yoğunluk (g/cm3)	pH	jel süresi (sn)	viskozite (cP)	Tutkal Yüzey gerilimi (mN/m)	
1	T	Referans	40.28	1.186	6.71	jel olmadı	195	43.16	
	T1H	%1 HMTA	40.25	1.184	6.86	jel olmadı	120	42.76	
	T2H	%2 HMTA	40.21	1.180	6.83	310	123	42.69	
	T3H	%3 HMTA	40.13	1.175	6.98	208	159	42.51	
	T4H	%4 HMTA	40.04	1.170	7.06	177	131	42.39	
	T5H	%5 HMTA	39.97	1.168	7.09	142	120	42.17	
	T6H	%6 HMTA	39.82	1.163	7.23	148	123	42.17	
	T7H	%7 HMTA	39.73	1.160	7.26	157	128	41.91	
	T8H	%8 HMTA	39.65	1.151	7.28	161	130	41.77	
2	UF	UF	%100 ticari UF (%65 katı UF)	65	1.285	8.68	38	225	64.36
3	TK1	%99 tanen	%99 tanen+%1 katran	37.58	1.142	6.18	122	54	36.9
	TK3	%97 tanen	%97 tanen+%3 katran	35.9	1.137	6.24	145	22	36.89
	TK5	%95 tanen	%95 tanen+%5 katran	30.65	1.130	6.42	220	<20	33.01
4	TKU10	Tanen+odun katranı+UF	%90 UF+% 10 (tanen-katran)	55.28	1.24	6.71	70	113	35.4
	TKU20	Tanen+odun katranı+UF	%80 UF+% 20 (tanen-katran)	54.46	1.237	6.65	77	106	35.05
5	TU1	Tanen+UF	%95 UF+% 5 kızılçam taneni	60	1.261	6.46	46	173	62.13
6	TU2	Tanen+UF	%90 UF+% 10 kızılçam taneni	55.5	1.248	7.06	76	203	59.19
7	TSU1	UF+tanen+PTSA	%95 UF+%5 tanen+PTSA	57.53	1.265	7.88	60	151	57.41
8	TSU2	UF+tanen+PTSA	%90 UF+%10 tanen+PTSA	57.62	1.249	7.1	87	161	55.1
9	TUG2	Tanen+ Glutaraldehit (GA)	%88 UF+%10 tanen+%2 GA	57.3	1.254	6.2	77	193	51.2
	TUG4	Tanen+ Glutaraldehit (GA)	%86 UF+%10 tanen+%4 GA	58.23	1.245	6,0	83	113	44.95
10	TUF2	Tanen+ Furfüril alkol (FA)	%88 UF+%10 tanen+%2 FA	58.71	1.252	8.14	135	101	52.07
	TUF4	Tanen+ Furfüril alkol (FA)	%86 UF+%10 tanen+%4 FA	58.55	1.250	7.97	156	148	51.64

%1 HMTA ilavesi ve saf haldeki tanende ise yaklaşık olarak 10 dk boyunca jelleşme olmadığı görülmüştür. HMTA miktarının artmasıyla jel süresinin kısaldığı tespit edilmiştir. HMTA'nın pH değeri 8,4'tür. Tutkal karışımı içerisindeki HMTA oranı

arttıkça, çözeltinin ortalama pH değeri ve viskozite değeri artmaktadır. Bununla birlikte jel süresi düşmektedir. Ancak bu değişim her zaman doğrusal bir şekilde gerçekleşmeyip, %5 HMTA ilavesinden sonra tersinir bir şekilde değiştiği görülmektedir.

Çizelge 4.2 : Tanen tutkalının farklı HMTA oranlarındaki raf ömrü.

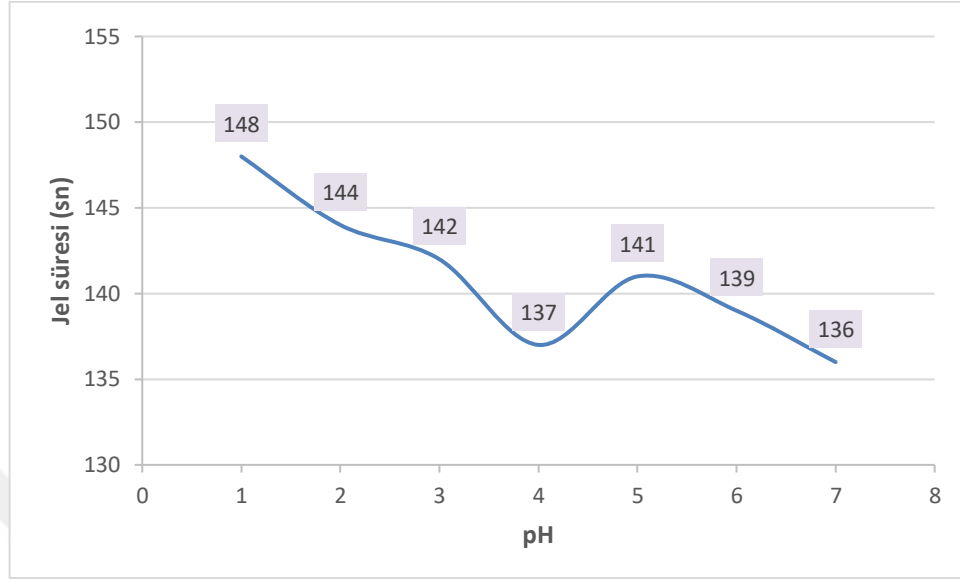
Grup Kodu	Tutkal	HMTA (%)	Raf Ömrü (gün)
T	T	-	60
	T1H	% 1	55
	T2H	% 2	51
	T3H	% 3	48
	T4H	% 4	42
	T5H	% 5	39
	T6H	% 6	37
	T7H	% 7	33
	T8H	% 8	30

Çizelge 4.2’de tanen tutkalının saf hali ve %1-8 oranlarında HMTA ilavesi ile elde edilen formülasyonların raf ömürleri incelenmiştir. 20 °C’de 25 ml’lik ağzı kapalı erlenlerde bekletilerek ölçülen raf ömürlerinde, genel olarak uzun süre bir sorunla karşılaşılmamıştır. Saf haldeki tanen reçinesinin ağzı kapalı kapta oda şartlarında, 60 gün boyunca stabil olduğu görülmüştür. Sadece üzerinde bir yağ tortusu şeklinde kabuk tabakasına benzer bir yapı oluştuğu, bunda süzme yardımıyla kolayca alınabildiği ve kullanıma uygun hale geldiği görülmüştür. Sertleştirici olarak kullanılan HMTA kullanım miktarının artmasıyla raf ömründe giderek düşüş olduğu tespit edilmiştir.

Ayrıca, biyotutkal üretiminde kullanılan tanen tutkallarının pH değeri ne çok asidik ne de çok bazik olması istenmez. Tutkalların daha uzun raf ömrü ve uzun jel süresi için genellikle pH 10-12 civarında olması istenmektedir (Gönültaş, 2013).

Çizelge 4.2’de belirtilen veriler incelendiğinde, HMTA katılım % oranı arttıkça pH’nın Çizelge 4.1’e bakılarak arttığı ve dolayısıyla raf ömrünün jel süresinin düşmesine bağlı olarak azaldığı görülmektedir. HMTA ilave edildikçe biyobazlı tutkalın kürlenme reaksiyonunun hızlandığı ve depolama süresinin kısaldığı görülmektedir.

Saf tanen çözeltisine %5 oranında HMTA ilave edilerek farklı pH'lara getirebilmek amacıyla NaOH ve HCl kullanılmıştır. Bu amaçla, farklı pH ortamlarında tanen reçinesinin jel süresi Şekil 4.1'de gözlemlenmiştir.



Şekil 4.1 : Farklı pH aralıklarında tanen çözeltisinin pH-jel grafiği.

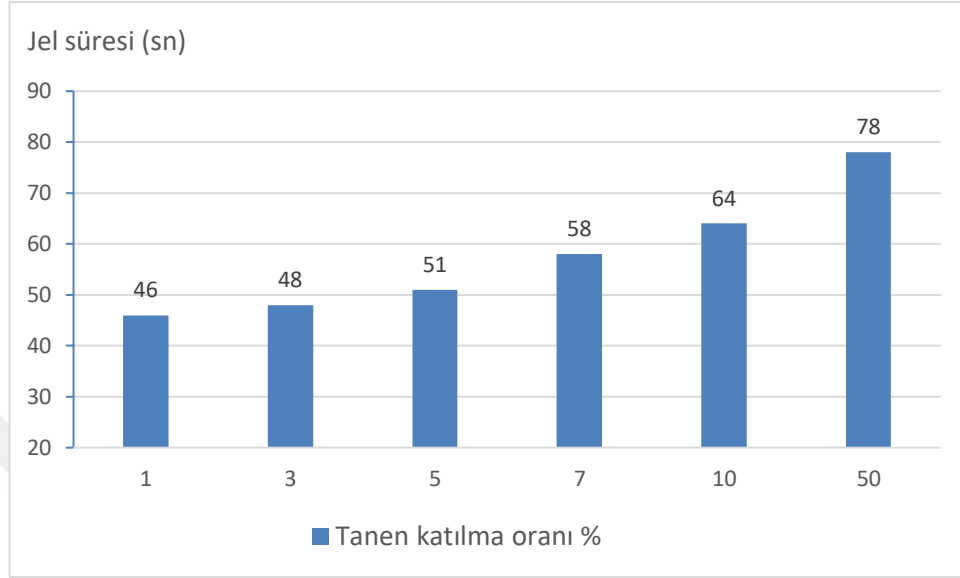
Saf halde jelleşme görülmeyen tanen tutkalında farklı pH aralıklarındaki en uygun kurlenme süresi pH'ın 6-7 aralığında olduğu seviyelerde 139-136 sn dolaylarında olduğu tespit edilmiştir. Tanen tutkalında pH 4'e kadar azalma eğiliminde olan jel süresi, pH 5'te 141 sn, pH 6'da 139 sn olarak ölçülmüştür.

Gönültaş (2013) tarafından yapılan çalışmada meşe sülfite ve su tanenlerinin pH'a bağlı jel süresi değişimini incelemiştir. Bu incelemede sülfite taneninde pH 2'de 268 sn ölçülen jel süresi, pH 9'a kadar doğrusal bir şekilde azaldığı ve 62 sn'ye kadar düştüğü tespit edilmiştir. Ayrıca pH 13 olduğunda ise 3355 sn ile en yüksek jel süresinin olduğu ifade edilmiştir.

pH'nın düşmesiyle jel süresinin arttığı, pH'nın artmasıyla jel süresinin düşmeye başladığı literatür çalışmalarında da görülmektedir (Pizzi, 2023). Burada dikkat edilmesi gereken nokta presleme için optimum olan jel süresini sağlamak için gerekli olan pH aralığıdır. Bu değerinde tanen tutkalları için 6-8 aralığındaki pH olduğu tespit edilmiştir.

Bir başka çalışmada tanen tutkalı ile mdf ve yonga levhalar üretilmiştir. Levha üretimi yapılırken 3-4 gibi çok düşük pH'ların yerine 9-10 gibi alkali şartlardaki pH aralıklarında tutkal hazırlanmasının daha iyi sonuçlar verdiği belirtilmiştir (Valenzuela

ve diğ, 2012). Pizzi ve diğ. (1995) yaptığı çalışmada, ceviz kabuğu, çam, mimoza ve kebraho ağacı kabuklarından tanen üretimi gerçekleştirmiştir. pH'ın düşmesi yapışmayı azaltmakta, artması ise 11-12 pH değerlerinde maksimum yapışma direncini sağlamaktadır.



Şekil 4.2 : UF- Tanen tutkallarının farklı karışım oranlarındaki jel süresi.

Şekil 4.2’de UF tutkalına %1’den başlanılarak sırasıyla 3-5-7-10 ve 50 oranlarında tanen tutkalı ilave edilerek jel süresi ölçümü yapılmıştır. Tanen katılım oranı arttıkça jel süresinin de 46 sn’den 78 sn’lere kadar arttığı gözlemlenmiştir. Tutkal karışımının 70.sn’lerde jel ölçümünün yapıldığı ekipmanın çeperlerine sarma yapmaya başladığı tespit edilmiştir. Jel süresinin uzamasında kullanılan tutkalların katı maddelerinin farklı olmasının etkili olduğu görülmüştür. Tanen tutkalı %40, UF tutkalı %65 katı içeriğine sahip olduğundan bu farklılık görülmektedir. Tanen tutkalı katılım oranı arttıkça, tutkal formülasyonunun katı madde içeriği azaldığından dolayı jel süresinin arttığı gözlemlenmiştir.

Kızılçam kabukları ile yapılan 4 farklı ekstraksiyon prosesi sonuçları değerlendirilerek, dört farklı ekstraksiyonun ortalama verimi %26,34 ve stiasny sayısı ise 72,1 olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3 : Kızılçam kabukları kullanılarak yapılan ekstraksiyon verimi ve stiasny sayısı.

	Ekstraksiyon	Ekstraksiyon	Ekstraksiyon	Ekstraksiyon	Ortalama
	1	2	3	4	
Verim %	21.52	26.64	29.92	27.28	26.34
Stiasny sayısı	69.83	72.29	74.21	73.32	72.41

Anggini ve diğ. (2023) tarafından akasya magnium ağacı kabuklarından ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen tutkallardan üretilen yonga levhaların incelendiği çalışmada, ekstraksiyon verimi %23,22 olarak tespit edilmiştir. Aynı çalışmada stiasny numarası 73,17 olarak bulunmuştur.

Sarialan (2018) tarafından sahil çamı kabuklarından klasik sulu çözelti yöntemiyle yapılan ekstraksiyonun verimi, çözelti olarak suyun kullanıldığı 1:8 kabuk su oranı 70 °C 30 dk ekstraksiyon süresinde %8,40, stiasny numarası 109,52, 60 dk ekstraksiyon süresinde ise stiasny numarası 104,23 ve verim %8,92 olarak tespit edilmiştir. Çözücü olarak sodyum sülfat ve sodyum karbonatın kullanıldığı diğer bir çalışmada ise verim %16,15 bulunurken, stiasny sayısı 99,95 olarak tespit edilmiştir.

Tanen tutkallarının verimi ve stiasny sayıları, hem yapılan çalışmalardan hem de literatür özetlerinden anlaşıldığı üzere, hazırlanan ekstraksiyon parametrelerine bağlı olarak değişmektedir. Bu parametreler, kabuk:çözücü oranı, kullanılan çözücü kimyasal madde miktarları, tipi, ekstraksiyon süresi, ekstraksiyon sıcaklığı ve ekstraksiyon tipi gibi birçok değişkene bağlı olduğu söylenebilir. Tüm bu değişkenler ekstraksiyon sonrası elde edilen tanen tutkalının stiasny sayısını etkilemektedir. Stiasny sayısı ne kadar fazla ise, kondanse tanen sayısı fazla olduğu anlamına gelmektedir. Kondanse tanen sayısının fazla olması ise tutkal içerisindeki çapraz bağ yoğunluğunun artmasına ve böylece yapışma mukavemetinin daha kaliteli olacağını ifade etmektedir.

Ekstraksiyon sonrası elde edilen tanen içerisindeki anorganik madde miktarını hesaplayabilmek adına yapılan kül testi sonuçları Çizelge 4.4’de gösterilmiştir. Üç farklı ölçüm ortalaması %4,46 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.4 : Kabuk, posa ve toz haldeki tanen malzemelerin kül tayini sonuçları ve ortalamaları.

	Kabuk	Posa	Toz tanen
	7.81	8.76	4.57
Kül %	7.66	8.71	4.32
	7.98	8.69	4.48
Ortalama %	7.82	8.72	4.46

Doğu ladini meşe kabuklarından yapılan, ekstraksiyon sonucunda elde edilen tanenlerden yapılan kül tayini yapılmıştır. Ladin sülfite taneninin %11,50 ve meşe sülfite taneninin ise %15,43 anorganik madde içerdiği tespit edilmiştir (Gönültaş ve Uçar, 2018). Gönültaş (2013) yaptığı çalışmada, Artvin ladini, Trabzon ladini ve meşe ağacı kül miktarlarını analiz etmiştir ve sırasıyla % kül miktarlarını 4,31, 3,99, 10,02 olarak tespit etmiştir. Sarıalan (2018) tarafından sahil çamı kabuklarından yapılan tanen ekstraksiyonu sonrası elde edilen tutkalın kül oranı %1,15 olarak tespit edilmiştir.

Kül tayinindeki farklılıklar, kullanılan kabuk türüne, ağacın orjin farklılığına ve ekstraksiyon parametrelerine bağlı olarak değişmektedir. Pizzi (2003) tarafından yapılan çalışmada, sıcak su, sodyum hidroksit ve sodyum sülfite kullanılarak tanen ekstraksiyonu yapılmıştır. Bu çalışmadan da anlaşıldığı üzere kullanılan ağacın türü ve proses şartları anorganik madde içeriğinde etkili olmaktadır.

Ekstraksiyon prosesinde kullanılan sulu ve sülfite yöntemleri gibi bazı değişkenler kül oranını etkilemektedir. Kabuk:su oranı, sodyum karbonat ve sodyum sülfite gibi kimyasallar ve kullanım oranları, elde edilen tanen tutkalı içerisindeki anorganik madde miktarını etkilemektedir (Gönültaş ve Uçar, 2012).

Çizelge 4.5 : UF tutkal özellikleri.

Grup Kodu	Tutkal	Özellik	Katı (%)	Yoğunluk (g/cm ³)	pH	Jel (sn)	Viskozite (cP)	Raf Ömrü (gün)	Yüzey gerilimi
UF	UF	Ticari UF	65	1.285	8.68	38	225	1 ay	64.36

Çizelge 4.5’te UF ticari tutkalların raf ömrü uygun saklama koşulları altında 1 ay olarak tespit edilmiştir. %65 katı madde oranındaki tutkalın pH değeri 8,68 olarak

ölçülmüştür. UF tutkalı ile % 10 amonyum klorür sertleştiricisi ilavesinde oluşan karışımın jel süresi 34 sn olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.6 : UF tutkalına farklı oranlarda katran katıldığında pH ve viskozite ölçümleri.

UF tutkalı katılma oranı (T.K. g)	Katran katılma oranları (%)	Tutkal sertleştiricisiz viskozite (cP)	Tutkal sertleştiricili viskozite (cP)	Tutkal sertleştiricisiz (pH)	Tutkal sertleştiricili (pH)
25	1	210	217	6.15	6.75
25	3	255	259	6.23	6.76
25	5	267	273	6.27	6.75
25	10	288	298	6.35	6.81

Çizelge 4.6’da UF tutkalına sırasıyla %1-3-5-10 oranlarında katran malzemesi katılması sonrasında oluşan tutkal karışımının sertleştirici ilavesi ve ilavesiz viskozite ölçüm sonuçlarında, katılım oranının artmasıyla viskoziteninde arttığı görülmüştür. Sertleştirici ilave edilmeden pH ölçümünde, katran miktarının artmasıyla pH’nın da arttığı tespit edilmiştir. Sertleştirici ilaveli pH ölçümünde ise çok anlamlı bir farklılık gözlemlenmemiştir.

Çizelge 4.7 : Tanen tutkalına farklı oranlarda katran ilave edildiğindeki analiz sonuçları.

Tanen tutkalı katılma oranı (T.K. g)	Katran katılma oranları (%)	Viskozite (cP)	Katı madde (%)	Jel süresi (sn)
20	1	210	43.30	90
20	3	255	42.63	100
20	5	280	41.80	105
20	10	286	41.84	100

Çizelge 4.7’de tanen tutkalına sırasıyla %1-3-5-10 oranlarında katran ilavesi ile çözeltiler hazırlanmıştır. Bu karışımların viskozite, katı madde ve jel süresi analizleri yapılmıştır. Katran ilave miktarı arttıkça viskozitenin de arttığı, buna karşılık katran içeriğindeki çözücülerden kaynaklı olarak katı madde oranının azaldığı tespit edilmiştir. Jel süreleri 90-105 sn aralığında ölçülmüştür. Katran ilavesi ile jel süresinde önemli oranda bir değişiklik olmadığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.8 : Kurutma bacası sonrası filtre atığı katran enstrümental analizi sonuçları (Yalçın ve diğ, 2020).

Aktif bileşikler	Oran (%)	Retensiyon zamanı (dakika)	Tarama sayısı	Alan (Ab*s)
p-xylene; Benzene, 1.4-dimethyl; p-Dimethylbenzene; p-Xylol; Chromar	72.32	8.938	935	3045851
Benzene, 1.3-dimethyl-; m-xylene; m-Dimethylbenzene; m-Xylol	19.07	10.588	1253	803286
4-(4-Chlorophenyl)-6-phenyl-2-pyridone	0.36	55.797	9966	15278
Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-; Hexadecamethyl-cyclooctasiloxane	0.31	65.448	11826	13011
(+1) 1a7, 4a, 9, 10, 10a- dodecahydro- 1.4a,7-trimethyl-7-vinyl-1-phenanthrenecarbal	3.15	93.031	17142	132750
9.10- Secochola-5,7,10(19)-triene-3.24-diol, (3, beta,5Z, 7E)-(CAS)	1.19	97.311	17967	50006
4.5-Methanochrysene; 4.5-methylenechrysene; 4h-cyclopental(def)chrysene	1.79	99.335	18357	75517
2-Hydroxychalcone; omega-(Salicylidene)acetophenone	0.35	103.994	19255	14781
Methyl dehydroabietate, Methyl 8,11,13-abietatrien-18-oate	1.45	107.932	20014	61188
Total	100			

Yalçın ve diğ. (2020) tarafından yapılan çalışmada, GC-MS analiz sonuçları Çizelge 4.8’de verilmiştir. Sonuçlara göre, atık katranın en yüksek element içeriğinin (11,100 mg/kg) K elementi olduğunu, en düşük elementin ise Co (0,01mg/kg) olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, Ca (5790 mg/kg), Na (2100mg/kg), P (1520 mg/kg) ve Mg (1080 mg/kg) diğer bileşenlerden önemli ölçüde daha yüksek miktarlarda bulunmuştur. Ayrıca, Ni (8,4 mg/kg), Fe (463 mg/kg), B (130 mg/kg), Cu (82 mg/kg), Mn (153 mg/kg) ve Zn (394 mg/kg) da tespit edilmiştir.

Çizelge 4.9’da tanen-katran-UF tutkalı ile TKU tutkal formülasyonuna hazırlık yapmak amacıyla, farklı oranlarda TK ve UF karıştırılarak pH ile viskozite değerleri ölçülmüştür.

Çizelge 4.9 : Farklı oranlarda TK-UF karışımlarının pH ve viskozite ölçüm sonuçları.

TK %	UF %	pH	cP
10	90	6.39	125
20	80	6.26	105

Tanen, odun katranı ve UF karışımlarından oluşan tutkal formülasyonu TKU olarak isimlendirilmiştir. Çizelge 4.9’da TK tutkal içeriğindeki aseton ve tanen tutkalı katı içeriği sebebiyle, TK kullanım oranı %10’dan %20’ye çıkartıldığında viskozitenin 125 cP’den 105 cP’ye düştüğü gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.10 : Farklı oranlarda katran-aseton karışımlarının pH ve viskozite ölçüm sonuçları.

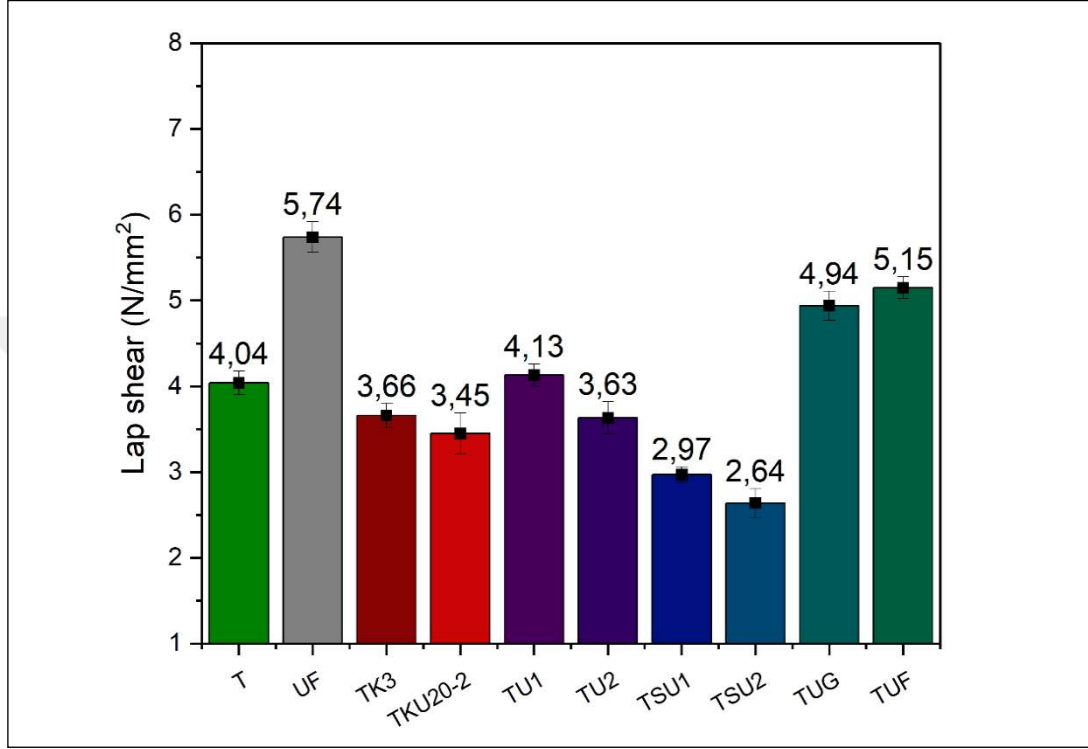
Katran g	Aseton g	pH	cP
20	20	6.35	<20
20	30	6.39	<20
20	40	6.41	<20

Katran-aseton karışımı Çizelge 4.10’daki oranlarda 1,5 saat 26 °C de oda sıcaklığında karıştırıldı. Aseton kullanıldığında beher çeperlerine yapışma olmadı. Şekil 4.3’te farklı oranlarda aseton ilavesi ile katran malzemesinin çözünmeye çalışılması ile ilgili fotoğraflar yer almaktadır.



Şekil 4.3 : Katran malzemesinin farklı oranlarda aseton ile çözünme çalışmaları.

Toluen ve ethanol kullanılıncı çepere yapışma olduğu görölmüşür (Şekil 4.3). Asetonun diğer çözücölere göre çok daha iyi çözdüğu gözlemlendi. Ancak aseton her ne kadar çözücöler arasında katranı en iyi çözen malzeme olarak belirlenmesine rağmen, yine de UF ve tanen tutkalı gibi tam çözünmeyişi gözlemlenmiştir. Çözünmeyen, topaklaşan katı partiköllerin olduğu ara ara görölmüşür.



Şekil 4.4 : Lap shear test sonuçları.

Şekil 4.4'te 10 farklı tutkal ile yapılan lap shear test sonuçlarına bakıldığında, en düşük değeri 2,64 N/mm² olarak tespit edilmiştir. Tutkal yapışma mukavemeti hakkında genel olarak bilgi veren lap shear testi sonuçlarına bakıldığında, bu performansın levha mekanik ve fiziksel değerlerine de yansıdığı görölmektedir. %100 UF ve UF oranının daha fazla kullanıldığı formölasyonlarda lap shear sonuçları daha yüksek olarak bulunmuştur. TUG ve TUF kodlu formölasyon gruplarındaki tutkalların yapışma performansının, UF tutkalına en yakın olduğu gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.11 : En iyi sonuç elde edilen tutkal deneme gruplarının lap shear varyans analizi.

	Varyans kaynağı	Serbestlik derecesi	Tüm varyans	F Oranı %95	Önem seviyesi
En iyi sonuç elde edilen gruplar	Gruplar arası	9	4.836	321.995	S
	Gruplar içi	40	0.015		
	Toplam	49			

NS: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmamıştır. S: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmıştır.

Çizelge 4.11’de en iyi sonuç elde edilen tutkal deneme gruplarının lap shear varyans analizi sonuçları verilmiştir. Varyans analizi sonucunda gruplar arasında farklılık olduğu tespit edilmiştir. Duncan testi ile homojenlik grupları belirlenmiştir (Çizelge 4.12).

Çizelge 4.12 : En iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının lap shear homojenlik grupları ve ortalama değerleri.

Levha grupları	Ortalama değer (N/mm ²)	H.G
T	4.04	EE
UF	5.74	HH
TK3	3.66	DD
TKU20-2	3.45	CC
TU1	4.13	EE
TU2	3.63	DD
TSU1	2.97	BB
TSU2	2.64	AA
TUG	4.94	FF
TUF	5.15	GG

Homojenlik grubu benzer harf ile adlandırılan levha grupları Duncan testi sonuçlarına göre farklılık göstermemektedir.

Çizelge 4.12’de T, UF, TK3, TKU20-2, TU1, TU2, TSU1, TSU2, TUG, TUF levha deneme grupları arasında elde edilen farklılık gösterilmiştir.

Yeşiltepe ve Gönültaş (2023) tarafından yapılan bir çalışmada, tanen modifiyeli tutkallar ile hazırlanan tutkal formülasyonlarındaki lap shear sonuçlarını incelenmiştir. Tanen tutkal kullanımının %5-10 ve 20 olduğu varyasyonların kuru dayanım lap shear sonuçlarının, referans UF tutkalına en yakın değerlerde olduğu görülmüştür. UF tutkalı kuru dayanım lap shear sonucu 4,82 N/mm² ölçülürken, UF’ye en yakın tanen modifiyeli tutkallarınki ise 3 N/mm²’nin altında tespit edilmiştir. Lap shear sonuçları genel olarak UF tutkalına en yakın değerlerde gelen ve diğer tutkal türlerine göre en

yüksek değerlerin elde edildiği, TUG ve TUF kodlu levha sonuçları incelendiğinde genel olarak mekanik ve fiziksel değerlerde de bu tutkallar ile en iyi sonuçların elde edildiği tespit edilmiştir.

Bir başka çalışmada ticari PF tutkalı ve farklı ağaçlardan elde edilen tanen tutkalları ile yapılan kuru dayanım lap shear sonuçları karşılaştırılmıştır. PF tutkalına göre, ladin taneni lap shear sonuçları %15, meşe taneninde ise %21 daha düşük mukavemet değerleri elde edilmiştir (Gönültaş ve Uçar, 2019).

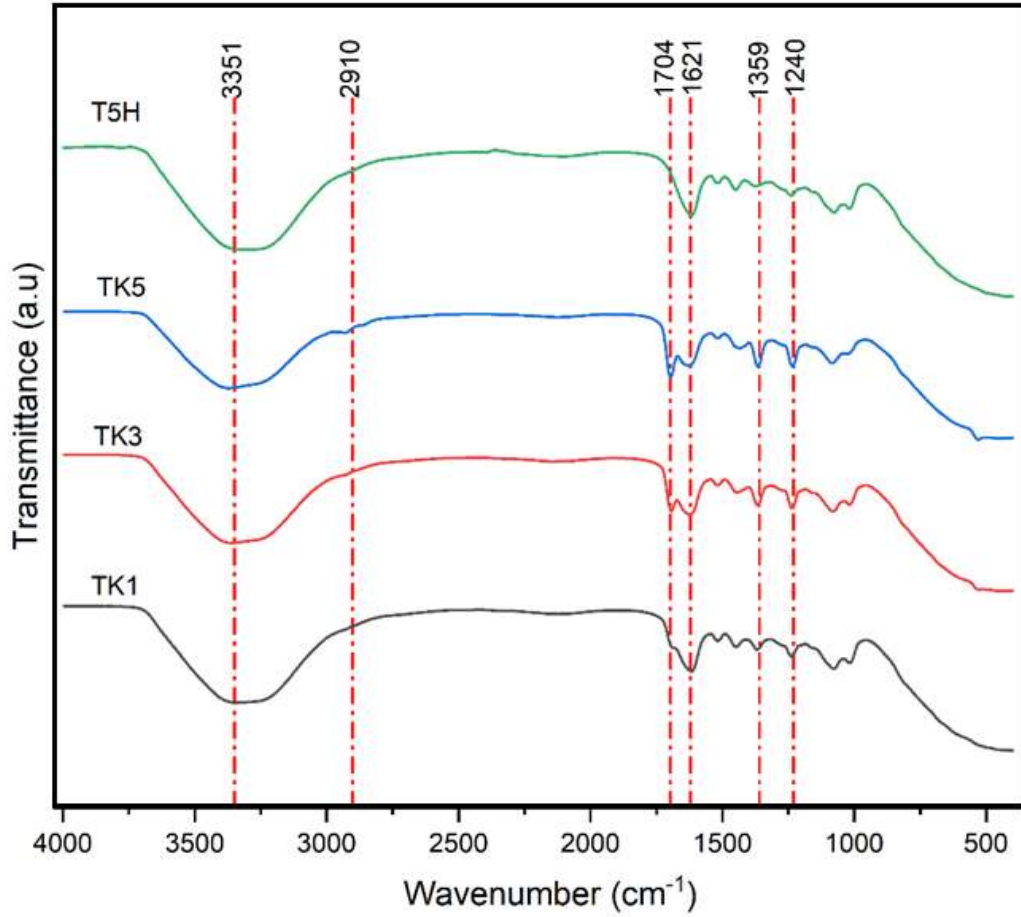
Moubarik ve diğ. (2010) tarafından mısır nişastası, mimoza taneni ve UF tutkalları ile belirli oranlarda karışımlar hazırlanarak 657 kg/m^3 yoğunluğunda yonga levhalar üretilmiştir. %100 UF ile yapılan lap shear testinde 4,3 MPa, mısır nişastası/mimoza taneni/UF oranı sırasıyla 10:2:88 olanda 4,6 MPa ve 10:6:84 olanda ise 3,8 MPa olarak tespit edilmiştir. Buradan anlaşılabacağı üzere UF tutkalı içerisindeki tanen oranının artırılmasıyla lap shear'ın düştüğü görülmektedir ve dolayısıyla yapışma performansının azaldığı anlaşılmaktadır.

4.2 Tutkal Formülasyonlarının Enstrümental Analizleri

4.2.1 FTIR analizi bulguları

Tanen ve farklı % oranlarında katran katılımıyla elde edilen tutkal formülasyonlarının FTIR analizleri Şekil 4.5'de incelenmiştir.

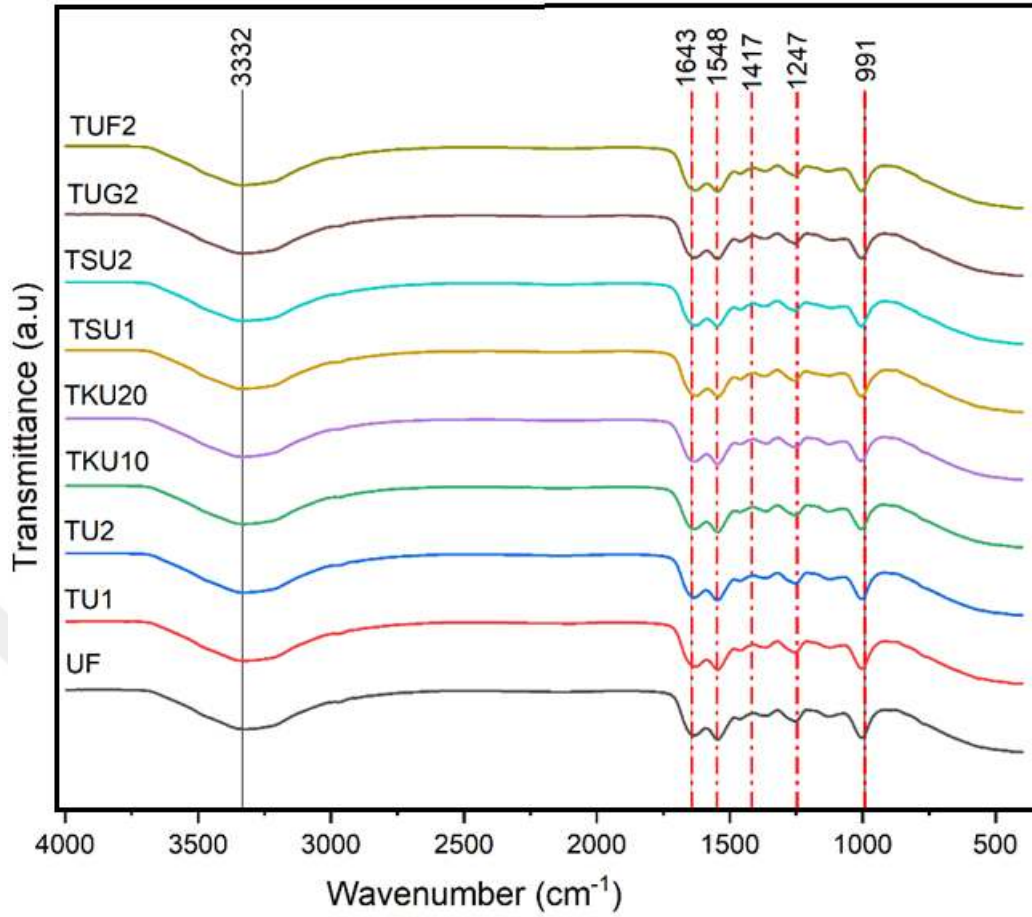
Tanen tutkalı ve katran katkılı formülasyonların FTIR spektromları Şekil 4.5'te verilmiştir. Tüm numunelerde $3300\text{-}3400 \text{ cm}^{-1}$ arasında geniş bir pik gözlemlenmiştir. Bu sinyal tanenin yapısında bulunan -OH (hidroksil) grubuna aittir. 1621 cm^{-1} bandında gelen sinyal tüm numunelerde gözlemlenmiştir. Bu sinyal tanenin aromatik yapısında bulunan $\text{C}=\text{C}$ yapısına aittir. 1359 cm^{-1} sinyali ise tanen yapısındaki fenol grubunda bulunan C-O-H grubuna aittir.



Şekil 4.5 : Tanen ve katranlı tutkal formülasyonlarının FTIR analizleri.

2900 ve 1240 cm^{-1} sinyalleri ise C-H, C-C kimyasal yapılarına aittir. Bu sinyaller katran içeren (TK1, TK3, TK5) numunelerde mevcut veya daha baskındır. Bu durumun sebebi katranın alifatik ve aromatik hidrokarbon içeriğinden kaynaklı olabilir. 1704 cm^{-1} 'de gelen sinyal ise karbonil (C=O) gurubuna aittir ve katranı çözmek için kullanılan asetondan kaynaklanmaktadır. Ayrıca bu sinyalin katran oranı arttıkça şiddetinin arttığı gözlemlenmiştir.

UF ve diğer hibrit tutkal formülasyonlarının FTIR analizleri Şekil 4.6'da incelenmiştir.



Şekil 4.6 : Tutkal formülasyonlarının FTIR analizleri.

Şekil 4.6’da T ve katranlı formülasyonlar haricindeki, diğer hibrit tanenli ve UF formülasyonunun FTIR spektrumları gösterilmektedir. UF tutkalının spektrumunda 3300 cm^{-1} ’de gözlemlenen geniş peak UF metilol gruplarının ($\text{CH}_2\text{-OH}$) hidroksil bağına aittir. 1643 cm^{-1} ’de gelen sinyal ise üreden kaynaklı primer amid (-NH-R) gruplarına aittir. 1548 cm^{-1} ’de gelen sinyal ise formaldehit ile bağ yapmış ürenin yapısındaki sekonder aminlere aittir (-NR_2). 1417 cm^{-1} ’de gelen sinyal de ise formaldehit ve metil gruplarından kaynaklı C-H bağına aittir. 1247 cm^{-1} ’deki sinyal UF yapısındaki eter (C-O-C) bağlarına aittir. UF spektrumunun gelen sinyaller UF reçinesinin kimyasal yapısında bulunan tüm grafikleri açıklamaktadır (Şekil 4.6).

UF tutkalına tanen bazlı hibrit reçineleri belirli oranlarda eklenerek FTIR analizleri yapılmıştır. Fakat UF oranı çok yüksek miktarlarda olduğundan dolayı FTIR spektrumunda UF tutkalının kimyasal sinyalleri daha baskın gelmektedir. Fakat tanen katkılı tutkallarda, $1600\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ aralığında gelen sinyallerin güçlenmesi ve 1350 cm^{-1} sinyaller tanen aromatik ve fenol gruplarının varlığını göstermektedir. TUF ve

TUG numunelerinde ise gluteralehit ve furfuril alkol kaynaklı sinyaller formaldehit sinyalleri ile aynı bölgede sinyal vermektedir.

Özet olarak UF-hibrit tutkalların FTIR spektrumunda UF tutkalının yüksek % değerlerinde olmasından dolayı üre ve formaldehit kaynaklı kimyasal yapılar baskındır. Fakat tanen katkısı ile bu bölgelerdeki sinyallerin şiddetlerindeki artış tanen ve hibrit tutkalların varlığını göstermektedir. Tesic ve diğ. (2024) tarafından yapılan çalışmada, UF tutkalı FTIR pikleri $1011-1629\text{ cm}^{-1}$ 'de tespit edilmiştir. UF tutkalına farklı % oranlarındaki tanen ilavesi ile oluşturulan tutkalların FTIR pikleri ise $1015-1630\text{ cm}^{-1}$ bantları arasında sinyal vermiştir.

Kızılçam tanen tutkalları ile yapılan çalışmalarda, $3000-3700\text{ cm}^{-1}$ 'de bütün tanenlerde görülen pik metilol grubu ve benzen çekirdeğine bağlı OH gruplarının karakteristik piki olduğu belirtilmiştir (Kim, 2003; Özacar, 2008; Giurginca, 2007; Yurtsever, 2008; Odozi, 1986; Özacar, 2006; Pandey, 1997). $2880-2940\text{ cm}^{-1}$ 'de bütün tanenlerde görülen küçük pikin benzen çekirdeğinde olan CH gerilme piki olduğu düşünülmektedir (Özacar, 2006; Kim, 2003; Odozi, 1986; Yurtsever, 2008; Özacar, 2008; Pandey, 1997). $1621-1463\text{ cm}^{-1}$ 'de bütün tanenlerde görülen pikler ise aromatik halkadaki ($\text{C}=\text{C}$) etilen bağlarına ait olduğu belirtilmiştir (Kim, 2003; Özacar, 2008; Giurginca, 2007; Yurtsever, 2008; Odozi, 1986; Pandey, 1997; Özacar, 2006).

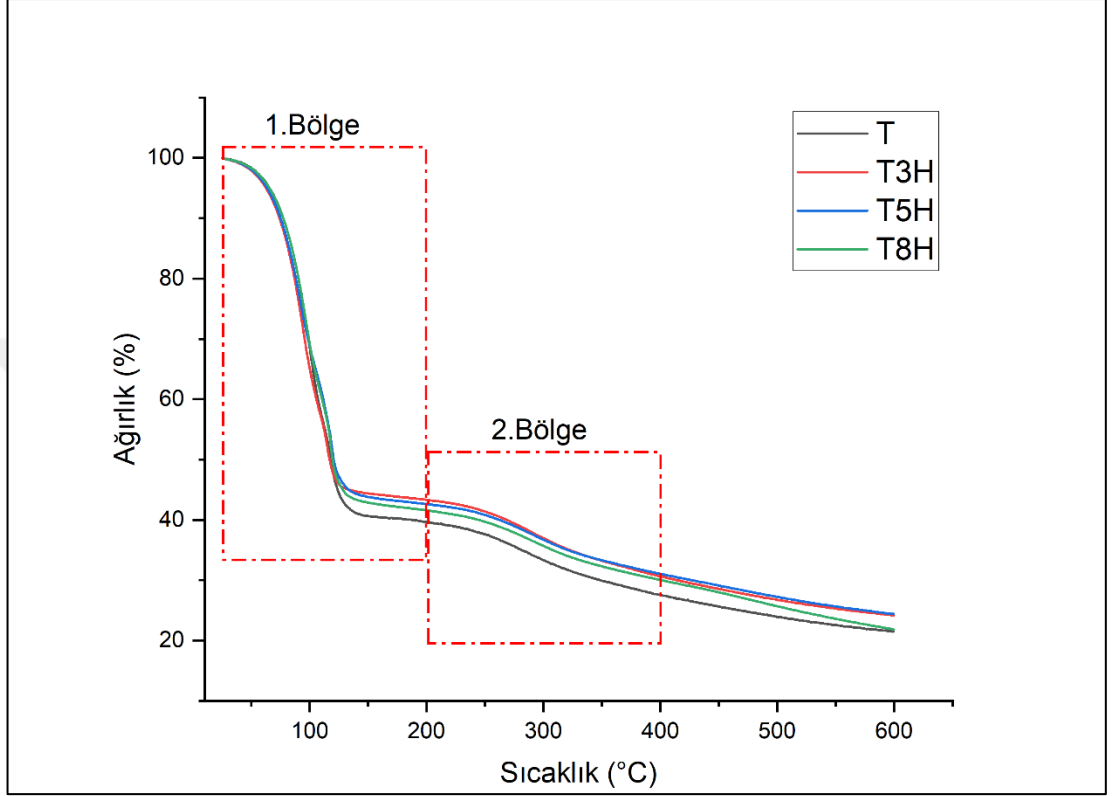
Aningeria altissima taneninin IR spektrumları $500-4000\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde pik verdiği görülmüştür. Bu bölgedeki her bir pik spektrumu belirli bir fonksiyonel gruba karşılık gelir ve geniş tepe noktası 3248 cm^{-1} bölgesi tanenin benzen halkasının fenolik OH gerilme titreşiminin karakteristiğidir (Ping ve diğ, 2012; Gonultas ve Ucar, 2012).

2936 cm^{-1} 'de ortaya çıkan küçük pik ise alifatik hidrokarbon gruplarının CH ve CH_2 titreşimlerinin karakteristiğidir (Lee ve Lan, 2006; Ping ve diğ, 2012). 1612 cm^{-1} 'deki belirgin pik ise aromatik halkaların varlığını gösterir (Ping ve diğ, 2012; Gonultas ve Ucar, 2012; Marques ve diğ, 2021). 1110 cm^{-1} 'lik pik, kondanse olmuş poliflavonoidlerin karakteristik bir özelliği olan, poliflavonoidlerin aromatik olmayan dairesel halkasının C-O bağlarının gerilmesine atfedilir (Ping et al., 2012; Sauget et al., 2013; Konai, 2016).

Bununla birlikte, 1038 cm^{-1} 'de bulunan pik, aromatik C-O gerilmesinin (esterler) ve tüm tanen sınıflarında bulunan pirokateşol, glikoz ve kateşinin simetrik düzlem içi aromatik C-H eğilmelerinin karakteristiğidir (Hossain ve Ahmed, 2022; Falcao ve

Maria Eduarda, 2018). Düzlem dışı C-H eğilmesinden kaynaklanan 970 cm^{-1} 'deki sinyal sadece furfuril alkol polimerinde kalır ve bazı flavonoidlerin furanik ağa “kafeslendiği” fikrini güçlendirir (Cesprini ve diğ, 2021).

4.2.2 TGA analizi bulguları



Şekil 4.7 : Kızılçam taneni saf hali ve %3-5-8 HMTA ilaveli tutkalların TGA analizleri.

TGA analizleri $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye azot atmosferinde $10\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$ ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiştir. TGA termogramlarından elde edilen ve kütleye göre % normalizasyonu yapılan termogram şekil 4.7'de verilmiştir.

Şekil 4.7'de görüleceği üzere tanen ve tanen-HMTA karışımlarının TGA termogramları 2 bölgeden oluşmaktadır. 1. bölge tutkalın içermiş olduğu su gibi uçucu kimyasalların miktarını, yani tutkalın katı oranını verirken, 2. bölge ise asıl termal bozunma alanı olup tutkalın termal dayanımı ve geriye kalan kütle miktarı hakkında bilgi verir.

Çizelge 4.13'de, Şekil 4.7'deki 1. bölgeden elde edilen bilgiler verilmektedir. Tüm örneklerde kütle kayıp bölgesi $60\text{-}150\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasındadır. Tanen ekstraktının katı oranı (residue) yaklaşık olarak %40 olarak tespit edilmiştir. HMTA katkılı tutkallarda ise %42-45 arasında katı oranları tespit edilmiştir. Tanenden daha yüksek katıya sahip

olmalarının nedeni ekstra olarak HMTA girdisinin olmasıdır. TGA'dan elde edilen katı oranları, etüvde bakılan katı test sonuçları ile benzerlik gösterdiği Çizelge 4.1'deki tutkal analiz tablosundaki verilerden anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.13 : Kızılçam taneni saf hali ve %3-5-8 HMTA ilaveli tutkalların TGA analizi 1. bölge verileri.

Örnek	Onset (°C)	Endset (°C)	Peak (°C)	Step (%)	Residue (%)
T	63.94	136.16	98.67	-59.1938	40.3296
T3H	61.51	124.20	93.67	-55.0069	44.6234
T5H	66.39	134.49	114.83	-56.2905	43.4491
T8H	62.04	150.04	96.33	-57.3007	42.3959

Valenzuela ve diğ. (2012) tarafından tanen tutkallarıyla yapılan bir çalışmada, sertleştirici olarak paraformaldehit yerine HMTA kullanılması sayesinde daha başarılı sonuçlar elde edildiği bildirilmiştir. Pizzi (2003) yaptığı bir çalışmada, tanen tutkalları ile trishidroksimetilnitrometan, paraformaldehit, hmta ve formalin solüsyonu gibi birçok maddenin sertleştirici olarak kullanılabileceğini bildirmiştir.

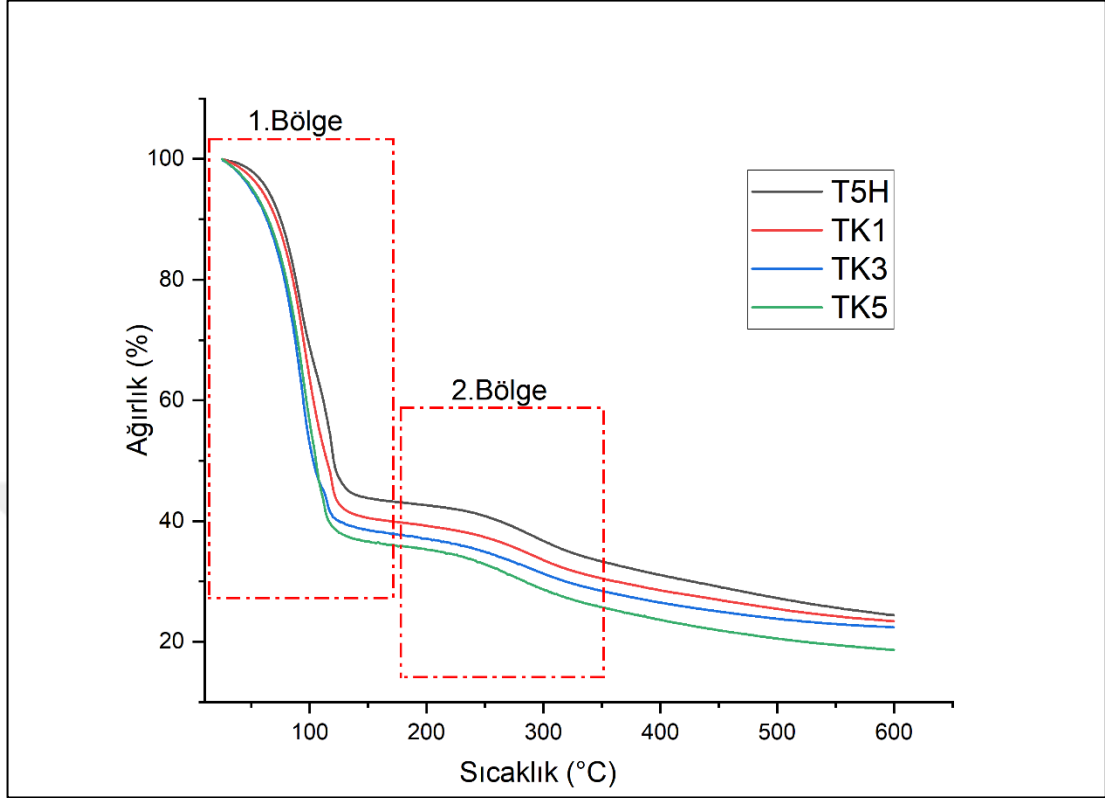
Çam tanenleri, HMTA ile reaksiyona girerek flavonoid çekirdekleri arasında oluşan köprülerin yaklaşık %40-50'sinin metilen köprüleri olduğu, geri kalanının ise benzilamin çapraz bağlarından oluşturduğu görülmüştür. Sonuç olarak poliflavonoid tanenler HMTA ile birlikte hem metilen hem de benzilamin çapraz bağları oluşturur. Bu benzilamin çapraz bağ sayısının artması sayesinde reaksiyonların daha hızlandığı bildirilmiştir (Pizzi ve Tekely, 1995).

Çizelge 4.14 : Kızılçam taneni saf hali ve %3-5-8 HMTA ilaveli tutkalların TGA analizi 2. bölge verileri termal analizi.

Örnek	Onset (°C)	Endset (°C)	Peak (°C)	Step (%)	Residue (%)
T	235.73	321.39	283.17	-9.4747	29.7491
T3H	242.02	337.09	287.00	-10.3952	32.7305
T5H	224.02	341.90	289.50	-9.1532	33.0715
T8H	225.62	341.85	288.83	-9.1495	32.0098

Çizelge 4.14'de Şekil 4.7'deki 2. bölge termogramındaki termal bozunma kaynaklı veriler verilmektedir. Tanen ve tanen-HMTA karışımlarının (T3H, T5H, T8H) termal bozunum sıcaklıkları arasında çok etkin bir fark yoktur. Sadece HMTA eklenmesi termal bozunum sıcaklığını (peak) yaklaşık olarak 1'er °C farkla yükseltmiştir. Bu yükselmenin temel nedeni HMTA'nın oluşturduğu çapraz bağlar olabilir.

Zhang ve diğ. (2014) yılında yaptıkları bir çalışmada, HMTA ilavesinin tutkalının termal stabilitesini arttırdığını belirtmişlerdir.



Şekil 4.8 : TK1, TK3 ve TK5 nolu tutkalların TGA analizleri.

Şekil 4.8’de katran ilaveli tanen tutkallarının TGA termogramları verilmiştir. 1. bölge TGA termogramlarında (Şekil 4.8) numunelerin katı oranlarının analizleri yapılmıştır.

Çizelge 4.15 : TK1, TK3 ve TK5 nolu tutkalların TGA analizi 1. bölge verileri.

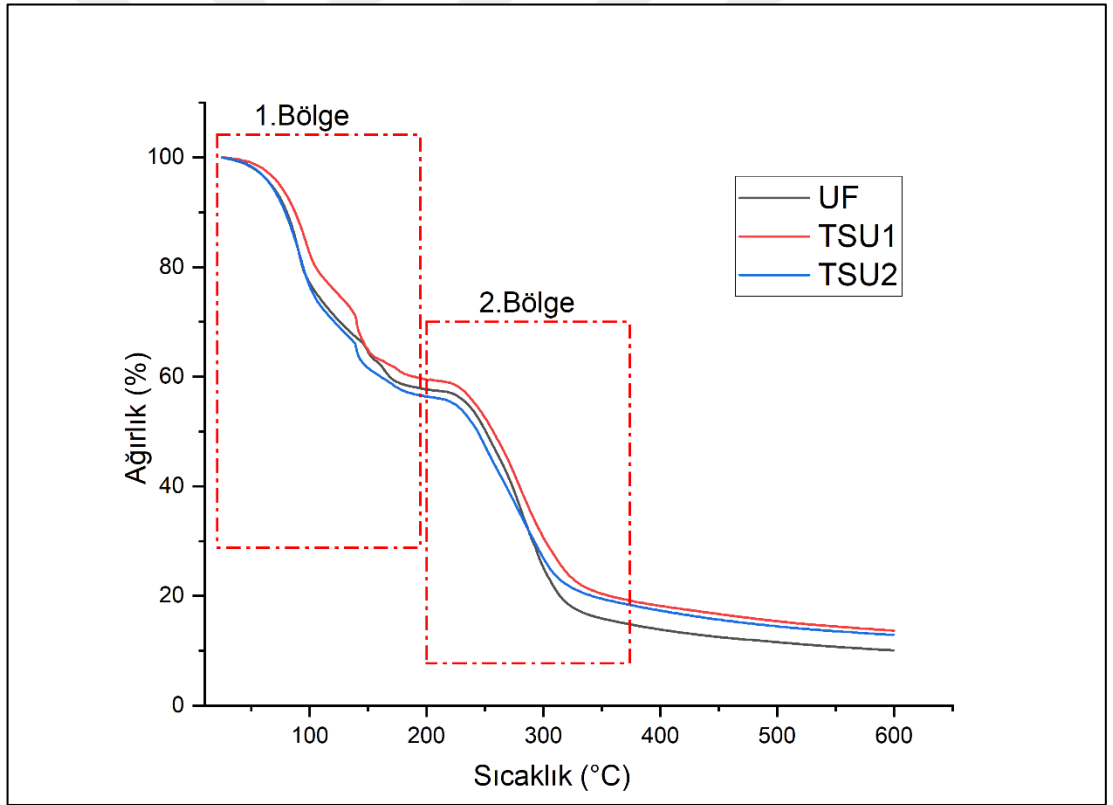
Örnek	Onset (°C)	Endset (°C)	Peak (°C)	Step (%)	Residue (%)
T5H	66.39	134.49	114.83	-56.2905	43.4491
TK1	62.39	133.46	96.17	-59.4051	40.2244
TK3	58.76	117.55	91.83	-61.1135	38.9053
TK5	58.36	124.06	96.50	-63.2745	36.5685

Çizelge 4.15’de 1. bölgeden alınan veriler verilmektedir. Kütle kaybının olduğu sıcaklık aralığı su ve uçucu bileşiklerin buharlaşma aralığına aittir. Kalan kütle miktarı tutkalın katısı hakkında bilgi vermektedir. Katran katkısının artmasıyla birlikte katı oranları (residue) azalmıştır. Bunun sebebi katranı çözmek için kullanılan asetonun 1. bölge sıcaklık aralığında buharlaşmasıdır.

Çizelge 4.16 : TK1, TK3 ve TK5 nolu tutkalların TGA analizi 2. bölge verileri termal analizi.

Örnek	Onset (°C)	Endset (°C)	Peak (°C)	Step (%)	Residue (%)
T5H	224.02	341.90	289.50	-9.1532	33.0715
TK1	291.64	329.45	295.50	-8.9139	29.9729
TK3	219.03	350.26	292.67	-9.8178	27.0195
TK5	259.32	343.45	267.33	-10.3233	25.5119

Şekil 4.8’de verilen termogramdan elde edilen 2. bölge termal analiz verileri Çizelge 4.16’de verilmektedir. Katran katkısıyla birlikte bozunma sıcaklıklarında (peak) artışlar gözlemlenmiştir. Sadece TK5 numunesinde bozunma sıcaklığında düşüş gözlemlenmiştir. Bu durum katran katkısının %’3 e kadar termal bozunum sıcaklığını arttırdığı, %5’de ise tam tersi etki yaptığı gözlemlenmiştir. Termal bozunma sıcaklığı bakımından optimum katran katkı oranı %3 olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 4.9 : UF ve TSU1, TSU2 nolu tutkallarının TGA analizleri.

Şekil 4.9’da UF ve Tanen-UF-PTSA karışımlarının (TSU1, TSU2) TGA termogramları verilmektedir.

Çizelge 4.17 : UF ve TSU1, TSU2 nolu tutkallarının TGA analizi 1. bölge verileri.

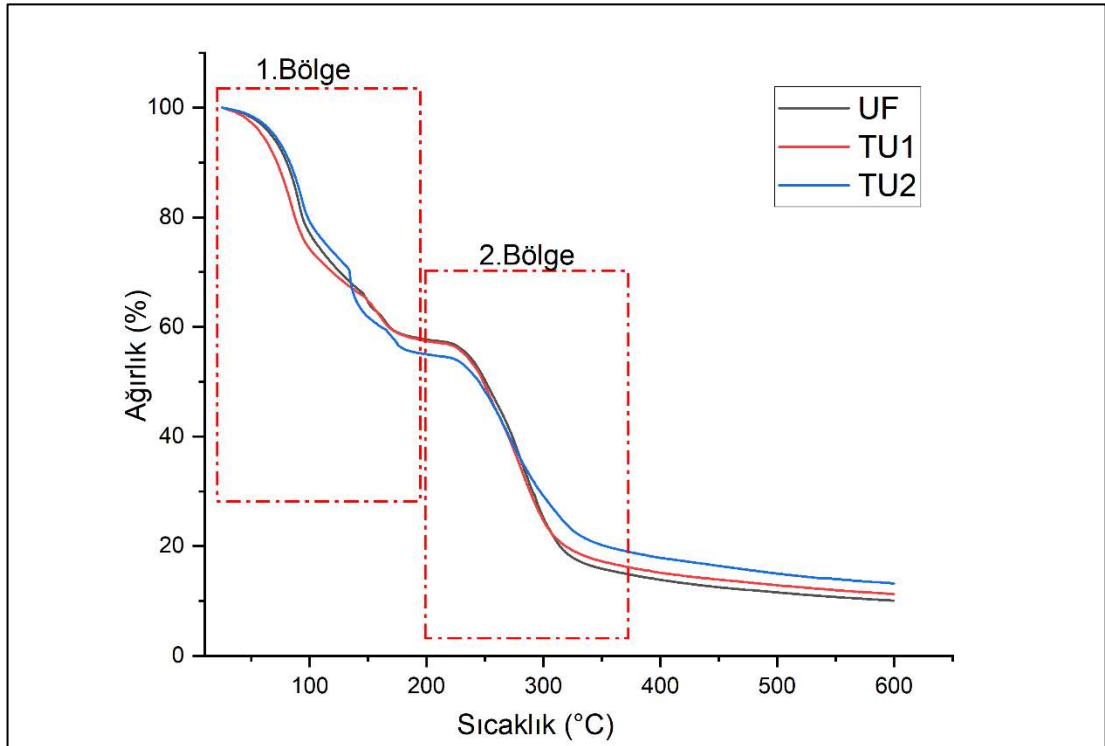
Örnek	Onset (°C)	Endset (°C)	Peak (°C)	Step (%)	Residue (%)
UF	66.95	107.70	89.17	-42.2800	57.4340
TSU1	60.02	123.39	94.67	-40.4620	59.3475
TSU2	53.36	120.41	90.33	-43.3976	56.3336

Çizelge 4.17 ve Çizelge 4.18’de ise sırasıyla bu termogramdan elde edilen 1. bölge ve 2. bölge verileri verilmiştir. 1. bölge analizlerinde numunelerin katı oranı %56–60 aralığında gelmektedir.

Çizelge 4.18 : UF ve TSU1, TSU2 nolu tutkallarının TGA analizi 2. bölge verileri termal analizi.

Örnek	Onset (°C)	Endset (°C)	Peak (°C)	Step (%)	Residue (%)
UF	221.26	323.47	281.67	-41.9332	15.4814
TSU1	216.34	341.37	280.17	-40.0528	19.2205
TSU2	271.76	326.96	279.33	-37.6610	18.6224

2. bölgede ise termal bozunum sıcaklıklarına bakıldığında karışımlardaki tanen miktarı arttıkça termal bozunma sıcaklıkları düşmüştür. Kalan kütle miktarı ise %15-20 arasındadır. Tanen katkısı residue oranını arttırmaktadır.



Şekil 4.10 : UF ve TU1, TU2 tutkallarının TGA analizleri.

Şekil 4.10’da UF ve tanen-UF karışımlarının (TU1 ve TU2) TGA termogramları verilmektedir.

Çizelge 4.19 : UF ve TU1, TU2 tutkallarının TGA analizi 1. bölge verileri.

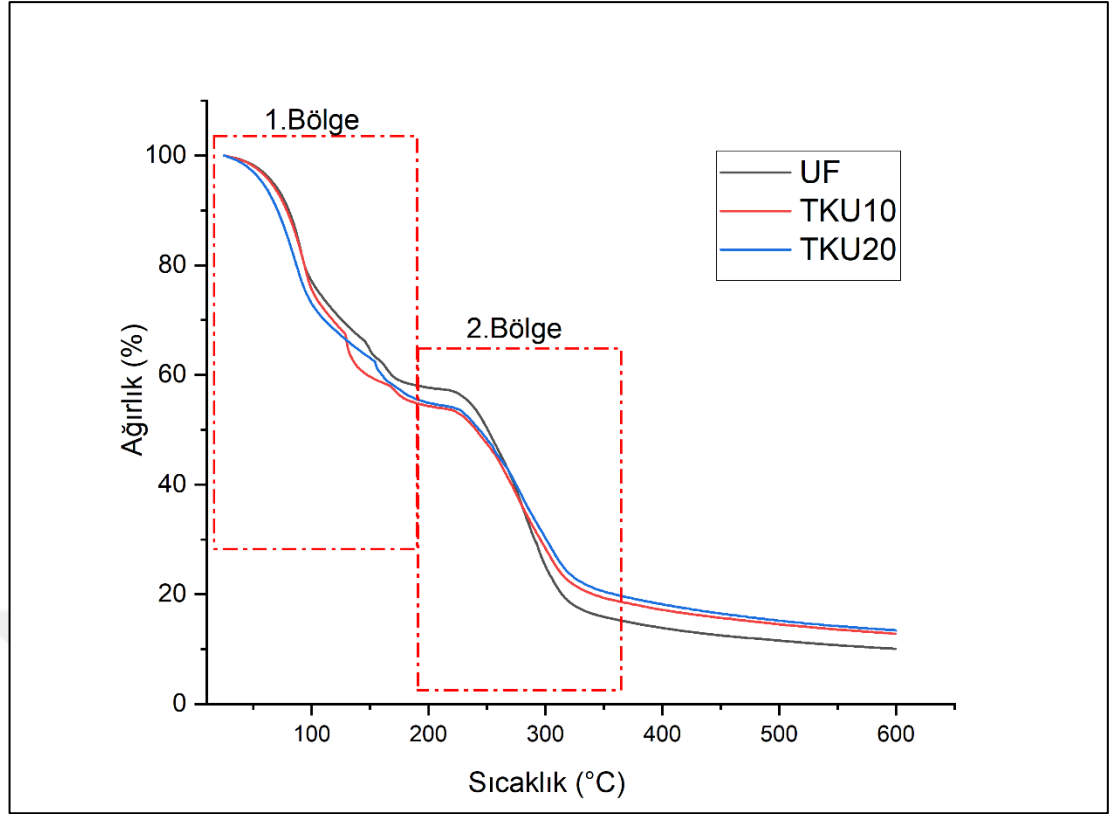
Örnek	Onset (°C)	Endset (°C)	Peak (°C)	Step (%)	Residue (%)
UF	66.95	107.70	89.17	-42.2800	57.4340
TU1	48.83	109.06	82.83	-42.4304	57.2252
TU2	61.79	115.82	90.83	-44.9552	54.8309

Çizelge 4.19 ve Çizelge 4.20’de sırasıyla TGA termogramlarından elde edilen 1. bölge ve 2. bölge verileri verilmektedir. 1.bölge verilerine göre tutkalların katı oranları %54-58 arasında değişmektedir. Tanen çözeltisi ilavesinin, tutkalların katı oranını düşürdüğü gözlemlenmektedir.

Çizelge 4.20 : UF ve TU1, TU2 nolu tutkallarının TGA analizi 2. bölge verileri termal analizi.

Örnek	Onset (°C)	Endset (°C)	Peak (°C)	Step (%)	Residue (%)
UF	221.26	323.47	281.67	-41.9332	15.4814
TU1	221.10	323.12	280.67	-40.5968	16.5566
TU2	218.07	344.96	270.17	-37.1619	17.6006

Bölge 2’de ise tanen eklenmesiyle termal bozunum sıcaklıklarını düşürürken residue oranlarını arttırmıştır. Residue oranlarının artması, tanenin yapısında bulunan aromatik gruplardan kaynaklanıyor olabilir.



Şekil 4.11 : UF ve TKU10, TKU20 tutkallarının TGA analizleri.

Şekil 4.11’de UF, TKU10 ve TKU20 tutkallarının TGA termogramları verilmektedir.

Çizelge 4.21 : UF ve TKU10, TKU20 tutkallarının TGA analizi 1. bölge verileri.

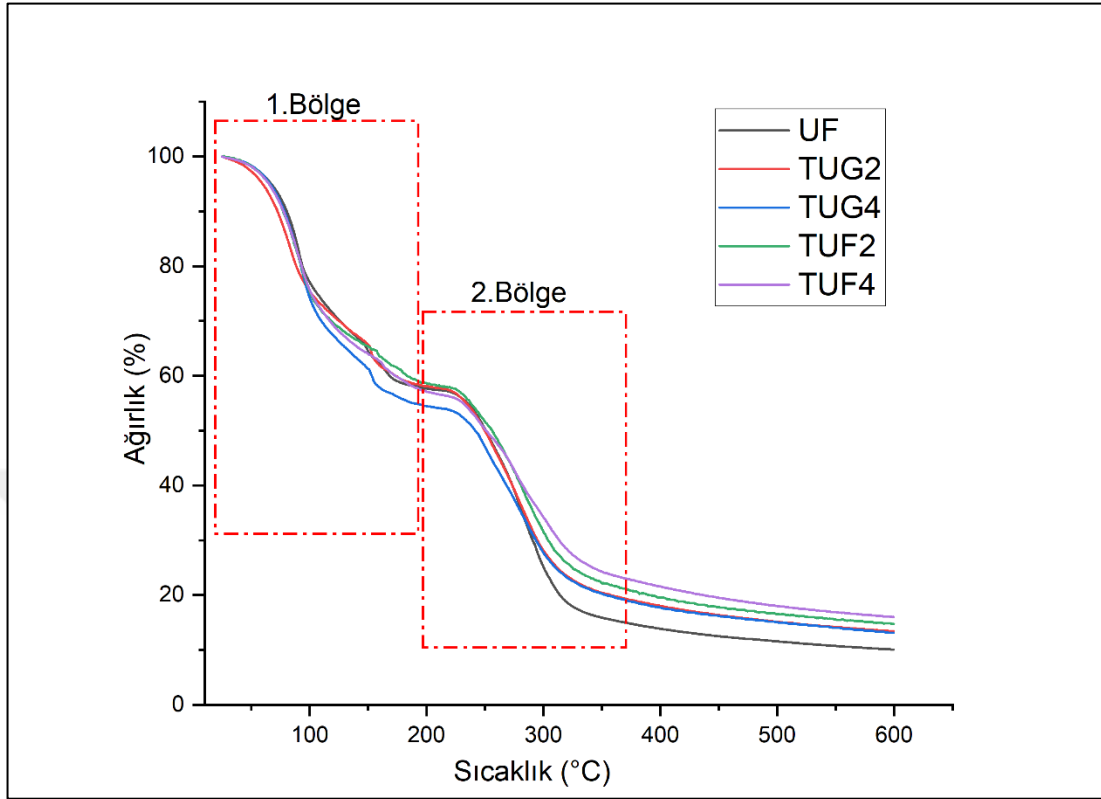
Örnek	Onset (°C)	Endset (°C)	Peak (°C)	Step (%)	Residue (%)
UF	66.95	107.70	89.17	-42.2800	57.4340
TKU10	55.26	119.91	90.67	-45.6157	54.1606
TKU20	44.67	115.94	83.67	-45.2386	54.5489

Çizelge 4.21 ve 4.22’de UF ve UF-tanen-katranlı karışımların (TKU10, TKU20) TGA termogramından elde edilen 1. ve 2. bölge termal analiz verileri verilmektedir. Katı oranları %54-58 arasında gelmektedir. UF tutkalına tanen-katran karışımı eklenmesi katı oranlarının düşmesine neden olmuştur (Çizelge 4.15).

Çizelge 4.22 : UF ve TKU10, TKU20 tutkallarının TGA analizi 2. bölge verileri termal analizi.

Örnek	Onset (°C)	Endset (°C)	Peak (°C)	Step (%)	Residue (%)
UF	221.26	323.47	281.67	-41.9332	15.4814
TKU10	215.86	334.09	276.00	-35.6818	18.3654
TKU20	217.95	336.50	280.00	-34.9141	19.623

Ayrıca, UF tutkalına tanen-katran karışımlarının eklenmesi bozunma sıcaklığını düşürürken residue oranlarını arttırmaktadır (Çizelge 4.22).



Şekil 4.12 : UF, TUG2, TUG4, TUF2 ve TUF4 nolu tutkalların TGA analizleri.

Şekil 4.12’de UF-tanen-FA-GA karışımlarının (UF, TUG2, TUG4, TUF2, TUF4) TGA termogramları verilmiştir.

Çizelge 4.23 : UF, TUG2, TUG4, TUF2 ve TUF4 nolu tutkallarının TGA analizi 1. bölge verileri.

Örnek	Onset (°C)	Endset (°C)	Peak (°C)	Step (%)	Residue (%)
UF	66.95	107.70	89.17	-42.2800	57.4340
TUG2	48.41	110.62	81.67	-41.7219	57.8804
TUG4	55.85	118.84	91.17	-45.5408	54.2334
TUF2	49.91	123.84	88.00	-41.1653	58.3592
TUF4	51.49	120.50	89.33	-42.9765	56.6393

GA katkılı UF tutkallarının bozunma sıcaklıkları benzerdir. FA katkılı formüllerde ise, TUF2 termal bozunma sıcaklığını artırırken, TUF4 termal bozunma sıcaklığını düşürmüştür. Bu durumun sebebi, FA katkı oranının optimum değerinin %2 olmasından kaynaklanmaktadır (Çizelge 4.31).

Çizelge 4.23 ve 4.23'te UF, TUG2, TUG4, TUF2 ve TUF4 nolu tutkallarının TGA termogramından elde edilen 1. ve 2. bölge termal analiz verileri verilmektedir.

Çizelge 4.24 : UF, TUG2, TUG4, TUF2 ve TUF4 nolu tutkallarının TGA analizi 2. bölge verileri termal analizi.

Örnek	Onset (°C)	Endset (°C)	Peak (°C)	Step (%)	Residue (%)
UF	221.26	323.47	281.67	-41.9332	15.4814
TUG2	215.07	323.83	280.00	-38.0583	19.8220
TUG4	272.35	328.16	281.00	-34.4107	19.7950
TUF2	219.36	330.08	283.00	-36.5271	21.5283
TUF4	230.06	342.27	277.33	-33.6868	22.8982

Tanen ve UF hibrit tutkalların TGA analizleri, UF reçinesine tanen türevlerinin eklenmesiyle termal bozunma sıcaklıklarının az da olsa düştüğü gözlemlenmiştir. Ayrıca, tanen türevli katkıların eklenmesi ve oranlarının arttırılması residue değerlerinin artmasına neden olmaktadır. Bozunma sıcaklıklarının, düşük sıcaklıklara kaymasının nedeni tanen yapısında bolca bulunan oksijen türevi kimyasal yapılardan (kateşin, gallik asit vb.) kaynaklanıyor olabilir. Residue oranlarının artışı ise, oksijen türevlerinin bozunmasından sonra kalan aktif karbon yapılarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Odundaki temel bileşenler 180 °C'nin üzerinde bozunmaya başlar. Bu sıcaklığın uzun pres süresine rağmen, tanenli tutkallardaki levha mukavemetini etkilemediğini belirtmiştir. Çünkü, presleme sırasında levhanın orta kısmının maksimum 120 °C'ye ulaştığı bildirilmiştir.

Kondanse tanenler ile yapılan bir çalışmada, tris (2-aminoetil)amin: üre kullanılarak tutkal mol oranı 1:1,5 mol olarak ayarlanmıştır. Düşük sıcaklık aralığındaki birincisi eğrinin, suyun buharlaşmasına ve küçük moleküler safsızlık bozunmasına bağlanabileceğini ifade etmişlerdir. İkinci aralık, üre ve triamin ile olan bağların bozunmasına karşılık gelir. 350-600 °C arasındaki küçük aşamalar serisi, oluşan ağır malzemelerinin, ilk olarak triamin ve bağlantılarının ve son olarak tanen moleküllerinin aşamalı bozunmasına karşılık geleceğini bildirmişlerdir. Kondense tanenler, genellikle yüksek sıcaklıklarda bozunduğunu bildirmişlerdir (Zhang ve diğ, 2023).

Moubarik ve diğ. (2010) tarafından yapılan çalışmada, akasya taneninin ayrışması 225 °C'de başladığı bildirilmiştir. Termogravimetrik yöntemle elde edilen sonuçlar analizi 170 °C'nin optimum polimerizasyon sıcaklığı olduğunu doğrulamaktadır. Li

ve diğ. (2023) tarafından tanenler ile yapılan bir çalışmada TG analizlerini incelemişler ve bazı pikler elde etmişlerdir. İlk aşamada, ağırlık kaybı serbest suyun buharlaşmasından ve metilol grupları arasındaki yoğunlaşma reaksiyonundan kaynaklanabilir. İkinci aşamada, ağırlık kaybı metilol ve fenolik hidrojenin yanı sıra iki hidroksil fonksiyonel grubu arasındaki kondenzasyon reaksiyonları ile ilişkili olmalıdır. Üçüncü aşamada, ağırlık kaybı metilen bağının bozunması ile ortaya çıkmakta olduğunu bildirmişlerdir. Bozunma sıcaklığının ne kadar yüksek ve ağırlık kaybının ne kadar az olursa, termal olarak boyutsal stabilitenin o kadar yüksek olacağını söylemişlerdir.

4.2.3 DSC analizi bulguları

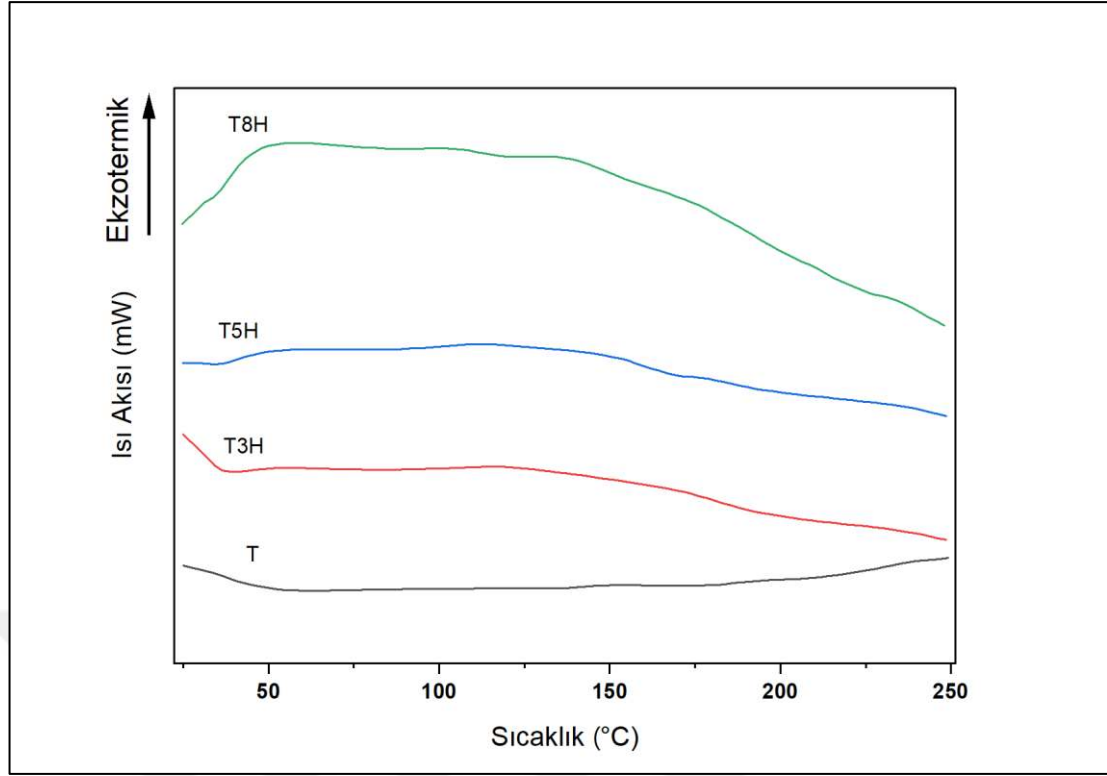
Tanen bazlı tutkalların kürlenme özelliklerini incelemek için araştırma kapsamında incelenen reçinelerin DSC analizleri yapılmıştır. DSC termogramlarından elde edilen kürlenme başlangıç sıcaklığı (onset), kürlenme sıcaklığı (peak), kürlenme bitiş sıcaklığı (endset) ve kürlenme süresi ($t_{\text{kürlenme}}$) elde edilmiştir.

Kürlenme süresi aşağıdaki denklemden hesaplanmıştır.

$$Kürlenme\ süresi(dk) = \frac{\Delta T(Endset-Onset)}{\beta} \quad (4.1)$$

Burada;

Denklem 4.1: Kürlenme süresi, $\Delta T(Endset-Onset)$: Kürlenme bitiş sıcaklığı ve kürlenme başlangıç sıcaklığı arasındaki fark($^{\circ}C$), β : Isıtma hızı ($^{\circ}C/dk$).



Şekil 4.13 : T8H, T5H, T3H ve T tutkallarının DSC analizleri.

HMTA'nın tanen tutkallarının kürlenmesine olan etkilerini incelemek için 3 farklı katkı oranında karışımlar hazırlanmış ve DSC analizleri yapılmıştır. Şekil 4.13'te tanen-HMTA karışımlarının (T8H, T5H, T3H) DSC termogramı verilmektedir. Çizelge 4.25'te termogramdan elde edilen kürlenme verileri verilmektedir.

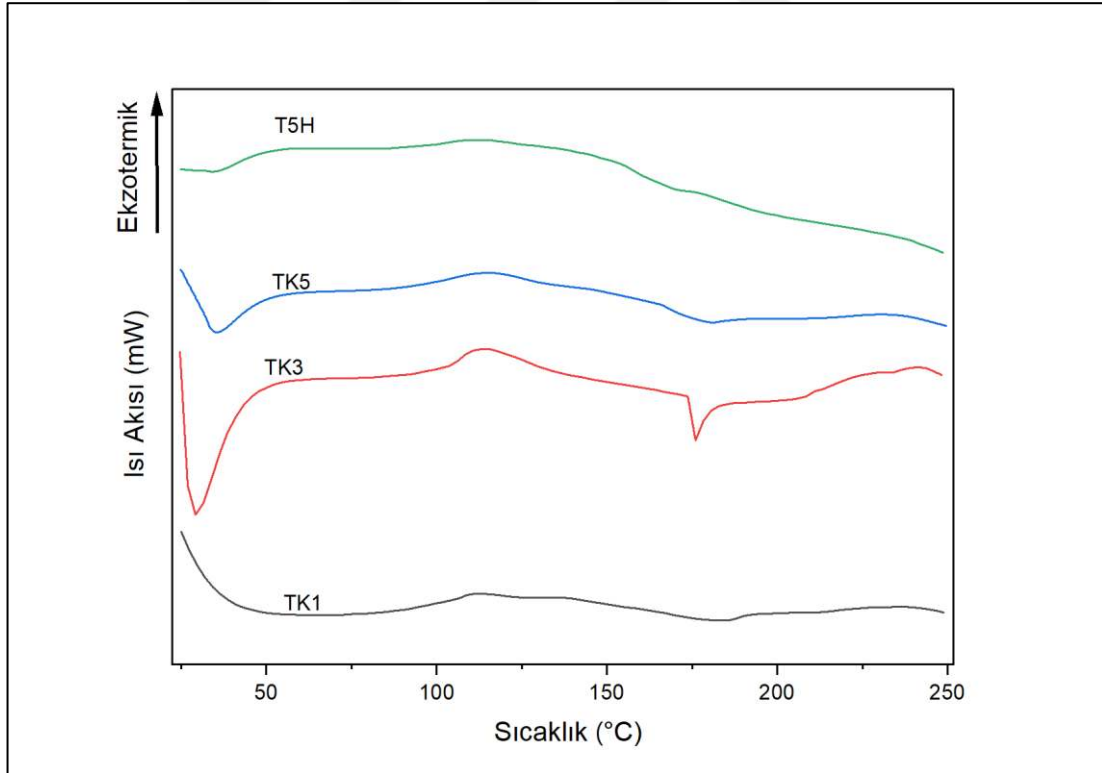
Çizelge 4.25 : T8H, T5H, T3H ve T tutkallarının DSC termogramlarındaki değerler.

Örnek	Onset (°C)	Endset (°C)	Peak (°C)	t _{kürlenme} (dk)
T8H	122.03	151.63	137.69	2.96
T5H	89.61	145.94	114.52	5.63
T3H	95.45	140.45	118.81	4.50
T	96.25	174.20	119.35	7.80

Tanen tutkalının (T) DSC termogramında zayıfta olsa 96,25-174,20 °C aralığında ekzotermik sinyal gözlemlenmiştir. Bu ekzoterminin temel nedeni tanen yapısında bulunan fenolik grupların self kondenzasyonu olabilir. Binti ve Pizzi, (2013) tarafından tanen-furfuril alkol ile formaldehit içermeyen ahşap panel tutkalları üretilmesiyle ilgili bir çalışma yapılmıştır. Furfuril alkolün kendi kendine kondensasyonunu en aza indirmek ve tanenlerle reaksiyonunu zorlamak için alkali koşullar altında reaksiyona giren tanen-furfuril alkol tutkalları, yenilenebilir

malzemelerden formaldehit içermeyen, çevre dostu yapıştırıcılar için başka bir alternatif olduğunu kanıtlamıştır.

DSC termogramına göre tanen tutkalına ait bu ekzotermi (kürlenme sıcaklığı) 119,35 °C'dir. Tanen tutkalına farklı oranlarda HMTA eklendiğinde kürlenme ekzotermiği daha belirgin hale gelmiştir (Şekil 4.13). Çizelge 4.25'de görüleceği üzere kürlenme başlangıç sıcaklığı ve kürlenme sıcaklığı HMTA katkı oranı arttıkça düşük sıcaklıklara kaymıştır. Sadece T8H formülündeki %8 HMTA katkısı daha yüksek kürlenme sıcaklık aralığı vermektedir. Bu durum HMTA katkısının kürlenme sıcaklıklarını, düşük sıcaklıklara çektiği ve katkı oranının %5 üzerine çıktığında (%8) kürlenme sıcaklığını tam aksi yönde etkilediğini, %5 oranının optimum katkı oranı olduğunu göstermektedir. Ayrıca HMTA eklenmesinin kürlenme sürelerini de kısalttığı gözlemlenmiştir. Tanen ve HMTA karışımlarının DSC analizlerinden kürlenme için en optimum değerin %5 katkı oranı olduğu gözlemlenmiş ve diğer tutkal formülasyonlarında bu katkı oranı kullanılmıştır (Şekil 4.13 ve Çizelge 4.25).



Şekil 4.14 : T5H, TK5, TK3 ve TK1 tutkallarının DSC analizleri.

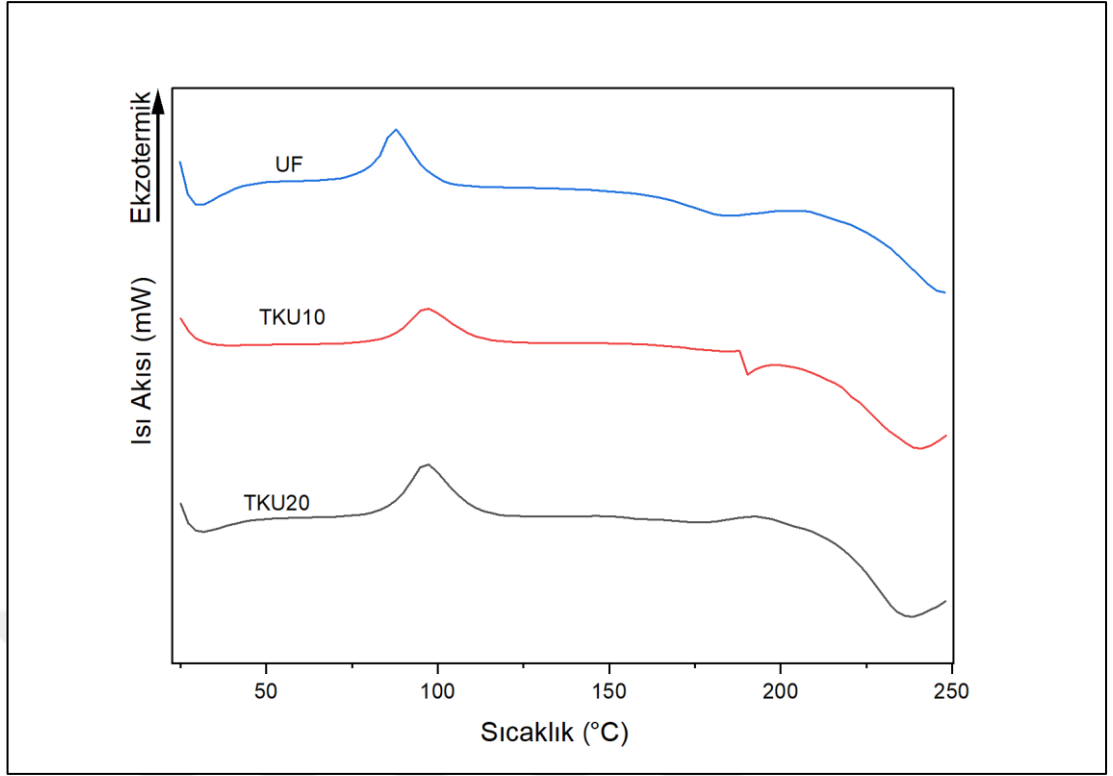
Katran katkısının tanen tutkallarının kürlenme özelliklerine etkisini incelemek amacıyla, farklı oranlarda katran ilave edilerek DSC termogramları elde edilmiştir (Şekil 4.14).

Çizelge 4.26 : T5H, TK5, TK3 ve TK1 tutkallarının DSC termogramlarındaki değerler.

Örnek	Onset (°C)	Endset (°C)	Peak (°C)	t _{kürlenme} (dk)
T5H	89.61	145.94	114.52	5.63
TK5	79.24	137.57	115.57	5.83
TK3	100.61	138.32	113.39	3.77
TK1	104.22	124.92	112.09	2.07

Çizelge 4.26 ve Şekil 4.14’te elde edilen kürlenme verileri gösterilmektedir. HMTA takviyeli tanen tutkallarına katran eklenmesi ile, kürlenme sıcaklığı %5 katkı oranına kadar 1-2 °C’lik düşüş gözlemlenmiştir. Fakat kürlenme başlangıç sıcaklıklarında ise, 10-15 °C arası yükseliş gözlemlenmiştir. Bu da katran katkısının kürlenme başlangıç sıcaklığını daha yüksek sıcaklıklara kaydırduğu, kürlenme sıcaklığını ise daha düşük sıcaklıklara kaydırduğu bu nedenle, kürlenme ekzotermiğini daralttığı gözlemlenmiştir. Bu daralmanın sonucu olarak kürlenme sürelerinde kayda değer bir azalma gözlemlenmiştir. Kürlenme süresinde azalmaların 2 temel nedeni olabilir. 1. neden katran katkısının kürlenme reaksiyonunu hızlandırması, 2. neden ise katran katkısının çapraz bağ yoğunluğunu düşürerek birim zamandaki reaksiyon miktarının azalmasıdır. Bu 2 sebepten en olası olan, katran katkısının çapraz bağ yoğunluğunu düşürmesidir. Şekil 4.40’deki çekme grafiğinde görüleceği üzere katran katkısı, mekanik özelliklerde düşmeye neden olmuştur. Mekanik test ve DSC analizlerinin birlikte yorumladığımızda katran katkısının tanen tutkallarında çapraz bağ yoğunluğunun düşürüldüğü, bu nedenle mekanik değerlerde azalmaya neden olduğu ve kürlenme süresini azalttığı gözlemlenmiştir.

Katran katkı oranları arasında %5 katkı oranı en düşük kürlenme başlangıç sıcaklığı gösterirken, en yüksek kürlenme sıcaklığını göstermektedir. Fakat katran katkısı bu oranlarda tutkalın viskozitesini aşırı arttırdığından ve çözünmediğinden dolayı topaklanmalara neden olmuştur. Bu sebeple optimum oran %3 olarak belirlenmiştir.



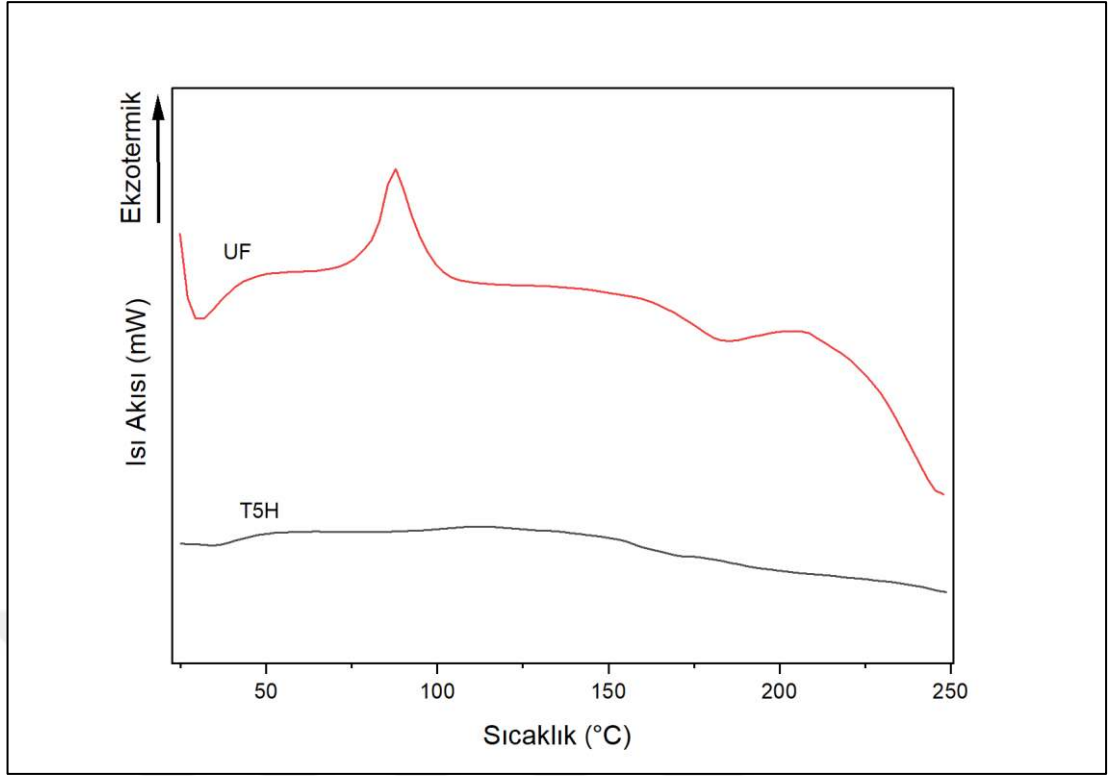
Şekil 4.15 : UF, TKU10 ve TKU20 tutkallarının DSC analizleri.

Optimum HMTA ve katran ilaveli tanen tutkallarının (%5 ve %3) UF tutkalı ile etkileşimini incelemek amacıyla TKU10 ve TKU20 karışımları hazırlanarak DSC analizleri yapılmıştır (Şekil 4.15).

Çizelge 4.27 : UF, TKU10 ve TKU20 tutkallarının DSC termogramlarındaki değerler.

Örnek	Onset (°C)	Endset (°C)	Peak (°C)	$t_{kürlenme}$ (dk)
UF	80.13	98.28	87.34	1.82
TKU10	86.36	111.75	96.79	2.54
TKU20	86.06	110.73	96.63	2.47

UF tutkalına TK3 eklenmesi ile kürlenme sıcaklık aralıkları daha yüksek sıcaklıklara kaymıştır (Çizelge 4.27). Katkı oranının artması kürlenme özelliklerine etkisi olmamıştır. TKU10 ve TKU20 tutkallarında, TK3 ilavesi UF tutkalının kürlenme süresi arttırmıştır (Çizelge 4.26). UF tutkalına TK3 eklenmesi kürlenme sıcaklıklarını yüksek sıcaklıklara kaydırarak ve kürlenme sürelerini uzatarak, kürlenme adımına negatif etkide bulunmuştur. Bu durumda TK3'ün UF ile kombine kullanılmasında pres hızlarında düşmeler gözlemlenebilir.



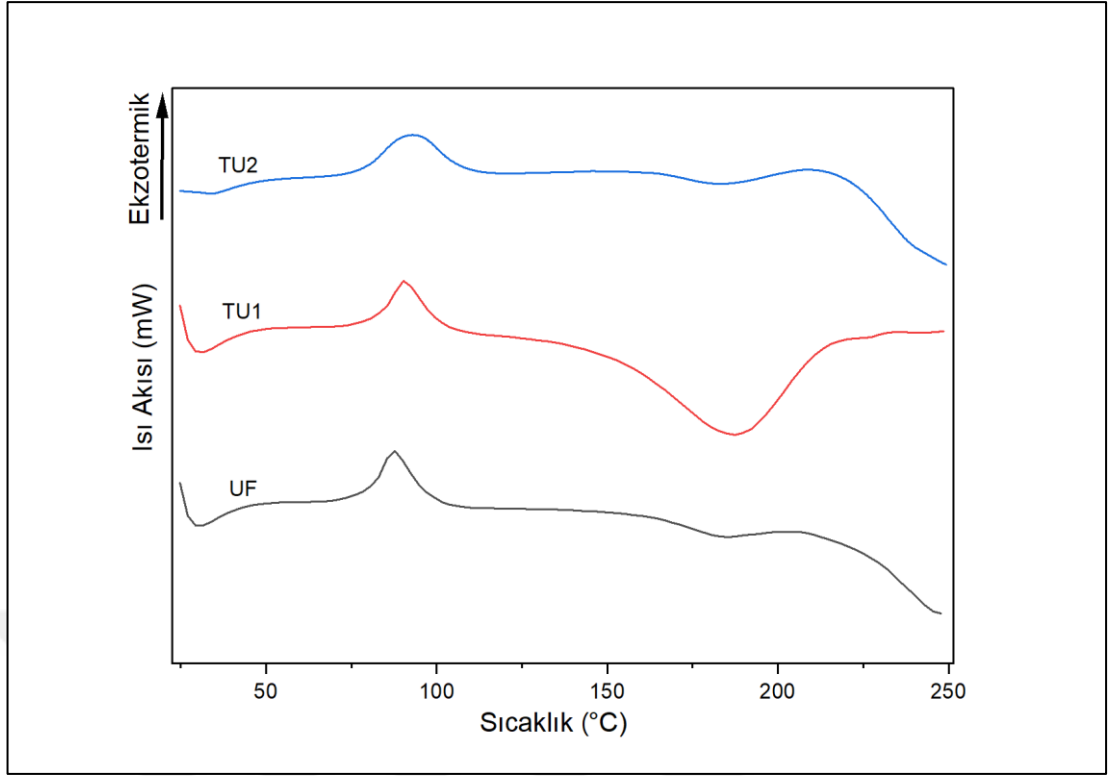
Şekil 4.16 : UF ve T5H tutkallarının DSC analizleri.

Şekil 4.16’da UF ve T5H tutkallarının DSC termogramları verilmektedir. Sentetik UF tutkalı amin-formaldehit bazlı olmasından dolayı, tanene göre son derece reaktiftir. Bu reaktivitenin sonucunda kürlenme sıcaklıkları 80-100°C gibi oldukça dar bir aralıkta bulunmaktadır. Kürlenme süreleri ise 1-2 dk arasında yer almaktadır.

Çizelge 4.28 : UF ve T5H tutkallarının DSC termogramlarındaki değerler.

Örnek	Onset (°C)	Endset (°C)	Peak (°C)	t _{kürlenme} (dk)
UF	80.13	98.28	87.34	1.82
T5H	89.61	145.94	114.52	5.63

Çizelge 4.28’da görüldüğü gibi tanen tutkalının kürlenme sıcaklıkları UF tutkalına göre daha yüksek sıcaklıklardadır. Bunun temel nedeni, tanenin aromatik yapısı ve fonksiyonel grupların reaktivitesinin düşük olmasıdır.



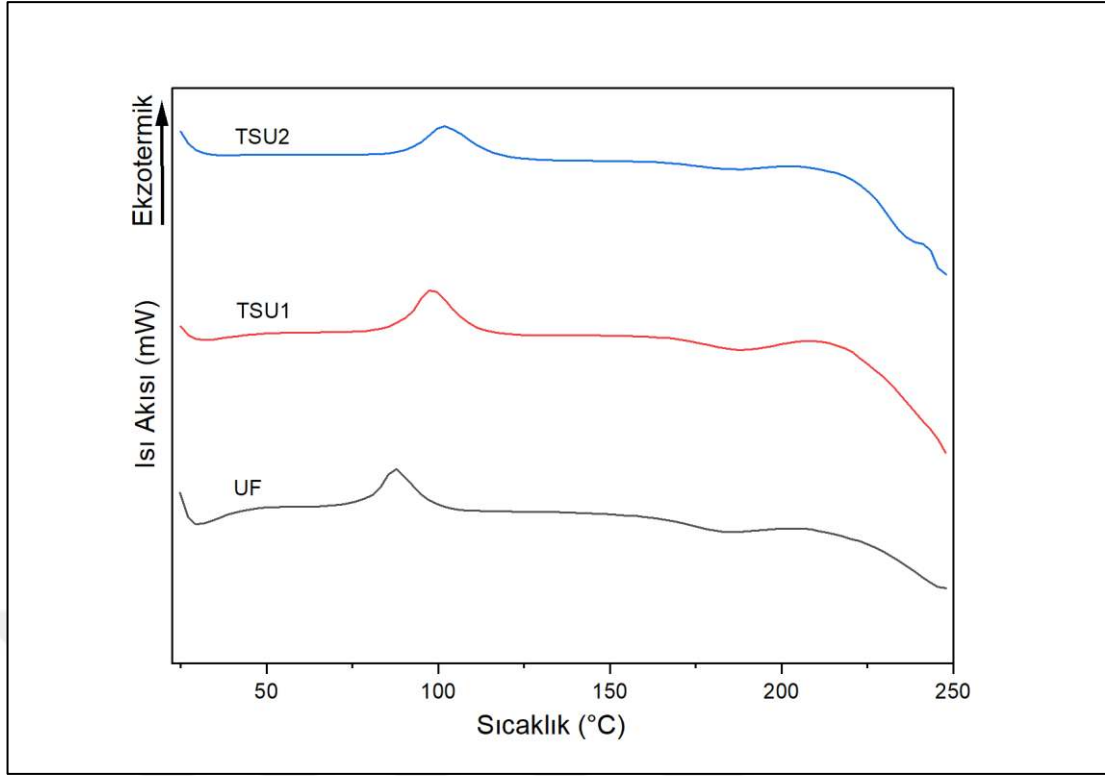
Şekil 4.17 : TU2, TU1 ve UF tutkallarının DSC analizleri.

Şekil 4.17’de TU2, TU1 ve UF tutkallarının DSC termogramları verilmiştir. UF tutkalına tanen tutkalı eklenmesi ile kürlenme sıcaklıkları yükselmiştir.

Çizelge 4.29 : TU2, TU1 ve UF tutkallarının DSC termogramlarındaki değerler.

Örnek	Onset (°C)	Endset (°C)	Peak (°C)	t _{kürlenme} (dk)
TU2	77.78	107.77	92.81	3.00
TU1	82.60	101.48	90.35	1.89
UF	80.13	98.28	87.34	1.82

Bununla birlikte kürlenme sürelerinin de uzadığı görülmüştür (Çizelge 4.29). Tanen reçinesinin düşük reaktivitesinden dolayı, UF reçinesinin kürlenme özelliklerini negatif etkilemiştir. Bu durum pres sürelerinin uzamasına ve mekanik özelliklerin olumsuz etkilenmesine neden olabilir. Şekil 4.39’da görüldüğü gibi UF tutkalında 0,88 N/mm² olan değer TU1 ve TU2’de sırasıyla 0,72 ile 0,66 N/mm² olarak düşüş tespit edilmiştir. Bu değerler DSC grafiği için yapılan yorumu doğrulamaktadır.



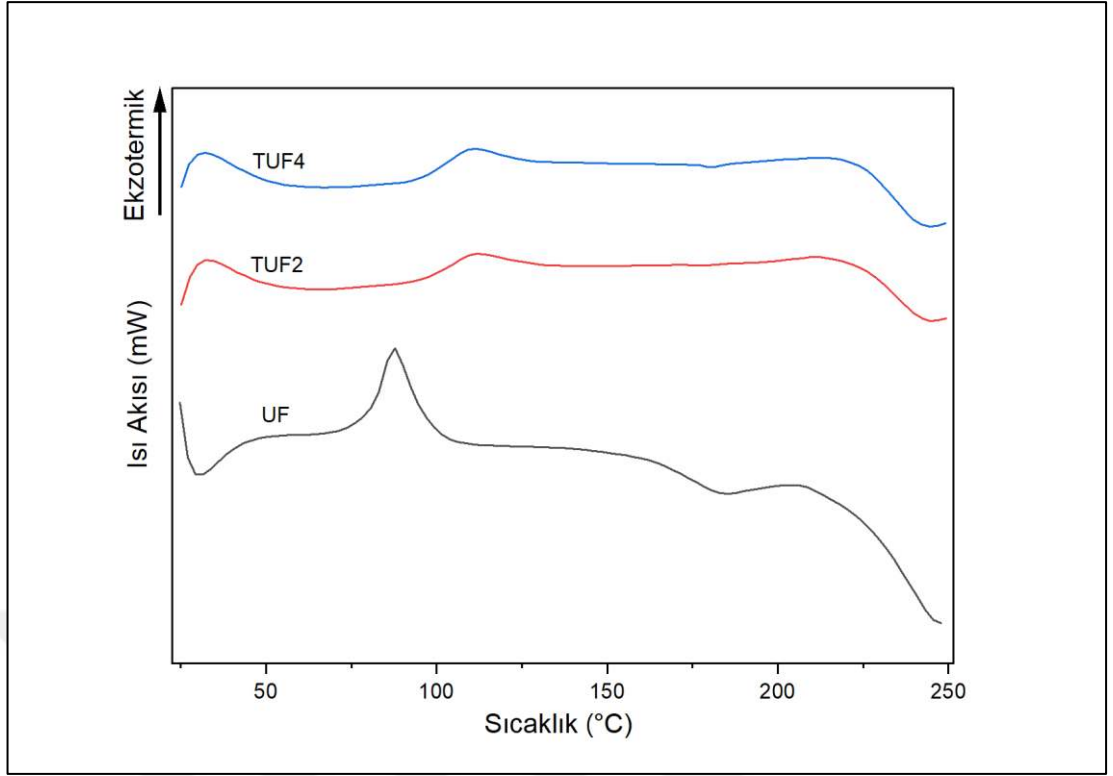
Şekil 4.18 : TSU2, TSU1 ve UF tutkallarının DSC analizleri.

TU1, TU2 (UF-tanen karışımlarının) kürlenme özelliklerini iyileştirmek ve çapraz bağ oranını arttırmak amacıyla PTSA formülasyona dahil edilerek TSU formülasyonları oluşturulmuştur. Şekil 4.18’de TSU2, TSU1 ve UF tutkallarının DSC termogramları verilmiştir.

Çizelge 4.30 : TSU2, TSU1 ve UF tutkallarının DSC termogramlarındaki değerler.

Örnek	Onset (°C)	Endset (°C)	Peak (°C)	t _{kürlenme} (dk)
TSU2	91.04	116.38	101.63	2.53
TSU1	89.17	110.35	98.20	2.12
UF	80.13	98.28	87.34	1.82

PTSA içeren tanen TSU karışımların, UF ve TU (TU1, TU2) göre daha yüksek sıcaklıklarda kürlendiği tespit edilmiştir. Ayrıca kürlenme sürelerinin uzadığı gözlemlenmiştir. (Çizelge 4.30). PTSA eklenmesi tanen-UF karışımlarında kürlenme üzerine herhangi bir kayda değer etkisi olmamıştır. Mekanik değerlerin TU’lu formülasyonlara göre, PTSA ilavesi sebebiyle bir miktar düştüğü görülmektedir (Şekil 4.39).



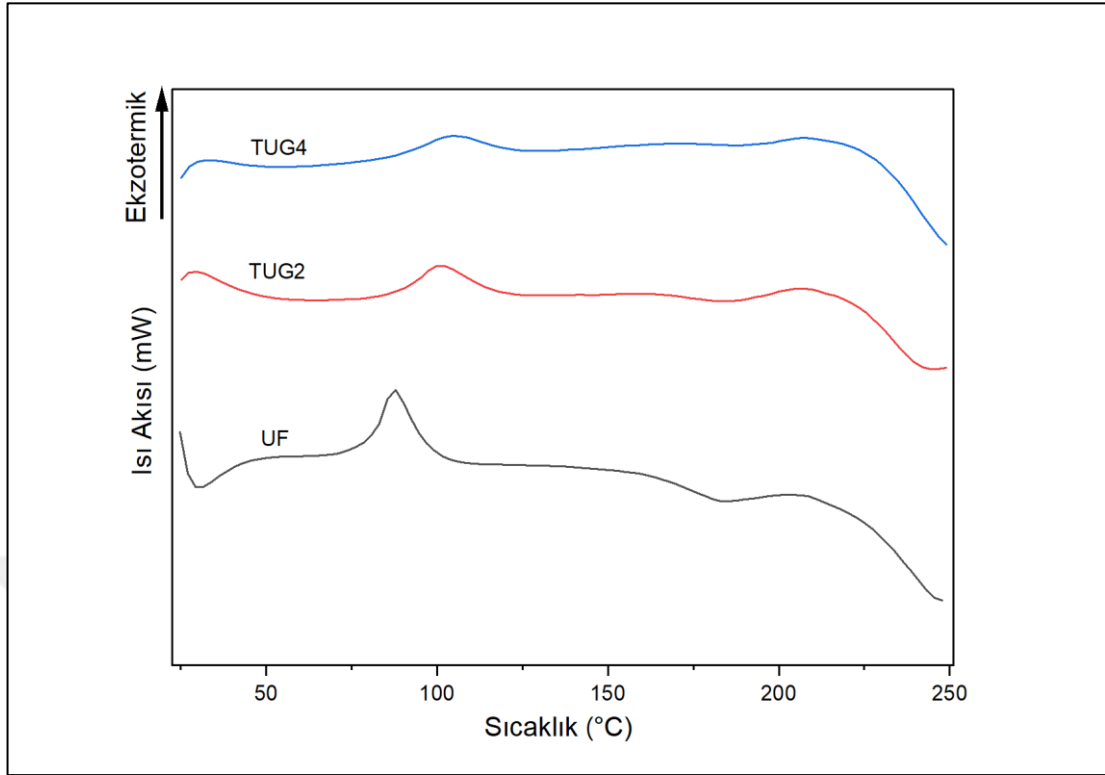
Şekil 4.19 : TUF4, TUF2 ve UF tutkallarının DSC analizleri.

Şekil 4.19’da TUF4 ve TUF2 tutkallarının DSC termogramları verilmiş ve UF ile karşılaştırılmıştır. Tanen-furfürol alkol katkısı (FA) ile UF tutkalının kürlenme özellikleri baskın bir şekilde değişmiştir. Tanen-FA katkısı kürlenme başlangıç sıcaklıklarını yaklaşık 17 °C arttırmıştır.

Çizelge 4.31 : TUF4, TUF2 ve UF tutkallarının DSC termogramlarındaki değerler.

Örnek	Onset (°C)	Endset (°C)	Peak (°C)	t _{kürlenme} (dk)
TUF4	96.35	134.11	110.64	3.78
TUF2	97.00	132.54	111.53	3.55
UF	80.13	98.28	87.34	1.82

Kürlenme sıcaklığını ise yaklaşık 35 °C artırmaktadır. Ayrıca kürlenme süreleri de yaklaşık 2 katına çıkmıştır. Kürlenme sürelerinin artışı ile çapraz bağ yoğunluğu doğrudan etkilenmektedir. Mekanik özelliklerin UF’ye çok yakın olması (Şekil 4.39), furförol alkol katkısının çapraz bağ yoğunluğunu negatif etkilemediğinin göstergesidir. Fakat yapısındaki alkol gruplarından dolayı FA’nın kürlenmeye katkısının yavaş olduğu ve reaksiyon sıcaklıklarını yukarı çekebileceği söylenebilir. Kürlenme sürelerindeki artışta kürlenme hızındaki düşüşe atfedilebilir (Çizelge 4.31).



Şekil 4.20 : TUG4, TUG2 ve UF tutkallarının DSC analizleri.

Şekil 4.20’de TUG4 ve TUG2 tutkallarının DSC termogramları verilmiş ve UF ile karşılaştırılmıştır. UF tutkalı ile tanen glutraldehit (TUG) tutkalının kürlenme özellikleri karşılaştırıldığında, TUG reçinesinin kürlenme sıcaklık aralığının daha yüksek sıcaklıklarda olduğu gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.32 : TUG4, TUG2 ve UF tutkallarının DSC termogramlarındaki değerler

Örnek	Onset (°C)	Endset (°C)	Peak (°C)	t _{kürlenme} (dk)
TUG4	87.41	122.64	104.09	3.52
TUG2	88.57	117.75	100.90	2.92
UF	80.13	98.28	87.34	1.82

UF tutkalına tanen ve glutraldehit girdisi kürlenme başlangıç sıcaklığını 7-9 °C arttırırken, kürlenme sıcaklığını 20-25 °C arttırmıştır. Bu artışın sebebi tanen gibi fenolik yapıların ve glutraldehit gibi alkil yapılarının aktivasyon enerjisini yükseltmesinden kaynaklanıyor olabilir.

Zhang ve diğ. (2016) tarafından yenilenebilir doğal bir kaynak olan karaçam (Larix gmelini) kabuğu ekstraktlarından elde edilen tanen, tanen-üre-formal-dehit (TUF) reçinesi hazırlamak için kullanılmıştır. UF ve tanen tutkallarının DSC termogramları

incelenmiştir. DSC grafiğinde, başlangıç sıcaklığı karaçam taneni ilavesiyle 81,46 °C'den 86,23 °C'ye yükselmiştir, bu da TUF reçinesinin polimerizasyonunun daha yüksek sıcaklıkta başladığını göstermiştir. TUF reçinesinin pik sıcaklığı da daha yüksek sıcaklığa, yani 92,86 °C'ye kayarken, UF'ninki 87,04 °C olmuştur. Bu, TUF reçinesinin polimerizasyonunun maksimum dönüşüm oranına ulaştığı sıcaklığın UF reçinesinden daha yüksek olduğunu göstermiştir. Kürlenme ısı (ΔH), bir DSC eğrisinin ekzotermik termogramı altındaki alan olarak belirlenmiştir. ΔH değerleri 10°C /dak ısıtma hızında UF reçinesi ve TUF için sırasıyla 81,93 J/g ve 62,60 J/g olmuştur. ΔH, karaçam taneninin eklenmesiyle azalmıştır. Bu sonuçlar, TUF reçinesinin reaktivitesinin karaçam taneni ilavesiyle azaldığını ve tanenin kendi esterik engellemesi ve tanen olmayan fraksiyonların engelleyici etkisi nedeniyle TUF reçinesinin kürlenmesini tamamlamak için daha fazla enerji gerektiğini göstermiştir.

Ayrıca tanen ve glutraldehit girdi oranı arttıkça kürlenme zamanını da uzamıştır. Kürlenme zamanının uzama nedeni, mekanik testler gözönünde bulundurulduğunda çapraz bağ yoğunluğu artışına bağlanabilir. TUG reçinesi UF reçinesinin mekanik özelliklerine, TUF'tan sonra en yakın reçine olduğu Şekil 4.39'da görülmektedir. Benzer şekilde TUF'un kürlenme zamanı ve mekanik özellikleri arasında benzer ilişki gözlenmektedir (Çizelge 4.32 ve Şekil 4.20).

Lee ve diğ (2021) tarafından yapılan bir çalışmada, akasya confusa kabuğundan tanen ekstraksiyonu yapılmış ve tanene oranla %2 HMTA kullanılarak tutkallar hazırlanmıştır. Tanen tutkalına ilave olarak UF ve PF gibi 2 farklı tutkal daha kullanarak bambu yongalarından OSB üretimi gerçekleştirmişlerdir. Tanen tutkalının DSC sonuçlarına göre, presteki reaksiyon sıcaklığının 97,8 °C olduğunu tespit etmişlerdir. Ancak optimum pres sıcaklığını belirlemek amacıyla 100-120 ve 150 °C'leri de denemişlerdir.

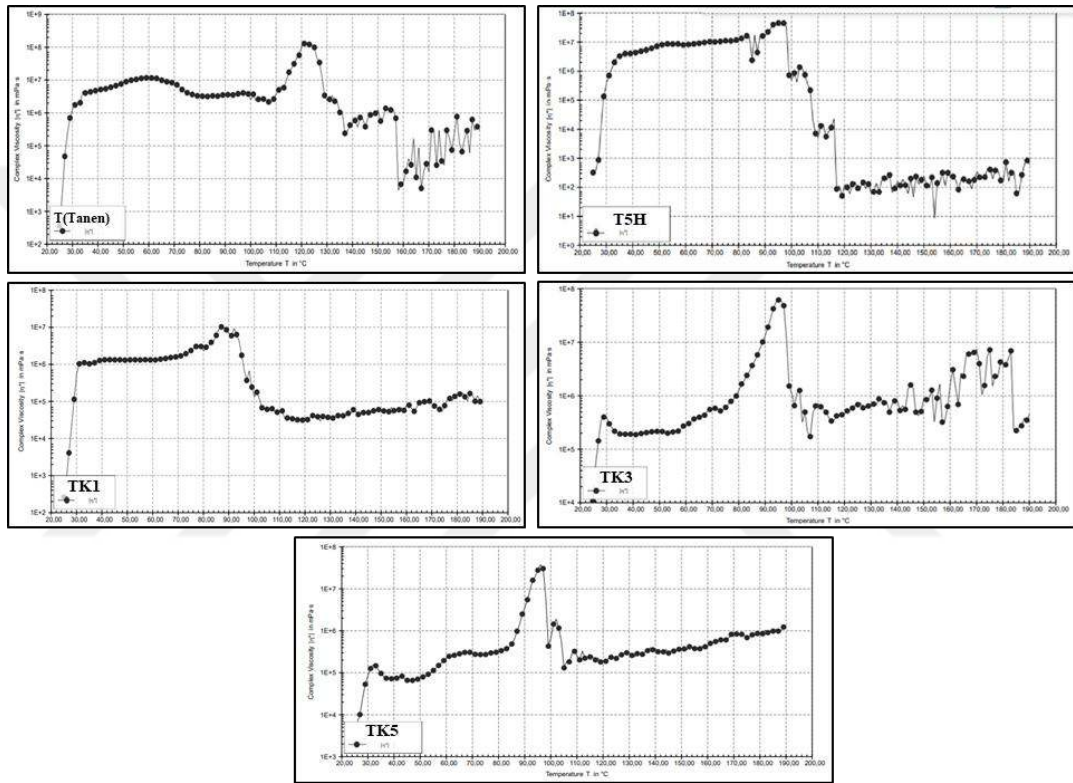
Normalde, UF ve tanen tutkallarının kürlenmesi ekzotermik bir reaksiyondur. Ekzotermik kürlenme sırasında reçinenin tepe noktası gözlenmiştir. Bu tepe, serbest üre ve hidroksimetilin (-CH₂OH) birincil amino grubu ile oligomerin çapraz bağlanması arasında kondansasyon reaksiyonu tarafından ısı salınımına atfedilir (Zhang ve diğ, 2014).

İlk kürlenme sıcaklığının 88,9 °C olduğunu göstermiştir. Bu sıcaklık, tutkalların polimerizasyonunun daha düşük bir sıcaklıkta başlayabileceği sıcaklıktır. İlk kürlenme

sıcaklığındaki düşüşün olası nedeni, tanenin serbest formaldehit ile reaksiyona girmesidir. Bunun olası nedeni, serbest formaldehit ve tanen arasındaki tepkimeden dolayı ısı çıkışının olmasıdır.

4.2.4 Reometri analiz bulguları

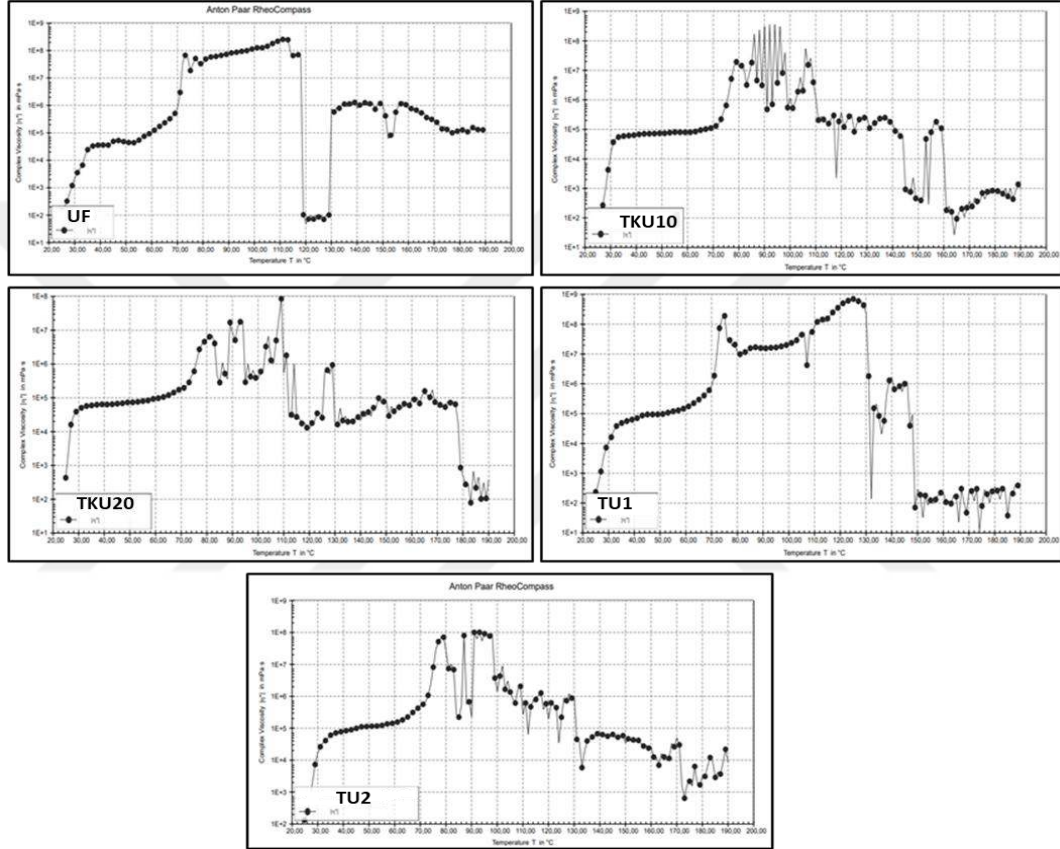
Tüm reometri grafiklerinde maksimum kompleks viskoziteye (complex viscosity) ulaştıktan sonra bir düşüş mevcuttur. Bu düşüşün sebebi, tutkalın bu noktada tam katı hale geçmesi ve kırılarak viskozite ölçümünün yapılamamasından kaynaklıdır.



Şekil 4.21 : T, T5H, TK1, TK3 ve TK5 tutkallarının reometri analizi.

Şekil 4.21’de tanen, T5H, TK1, TK3 ve TK5 reçinelerine ait kompleks viskozite-sıcaklık grafikleri verilmiştir. Saf tanen (Şekil 4.21 T) çözeltisinin Kompleks viskozitesi yaklaşık 110 °C sıcaklıkta yükselme eğilimi göstermektedir. Bu yükselişin nedeni 100–110 °C sıcaklık aralığında suyun buharlaşması ve katı oranının sıcaklık artışı ile yükselmesinden kaynaklıdır. Şekil 4.21’deki T5H tanen çözeltisinde %5 HMTA katkılı reometri sonuçları verilmektedir. Grafikten görüleceği üzere viskozite artış başlangıç sıcaklıkları 80-85 °C arasındadır. Saf tanene oranla viskozite artış sıcaklığının düşmesinin sebebi HMTA termal bozunum ile formaldehit ve amonyum hidroksit oluşturarak tanen molekülleri arasında kovalent bir çapraz bağ oluşturmasıdır. Çapraz bağın oluşumu polimer matrisinin ortalama molekül ağırlığını

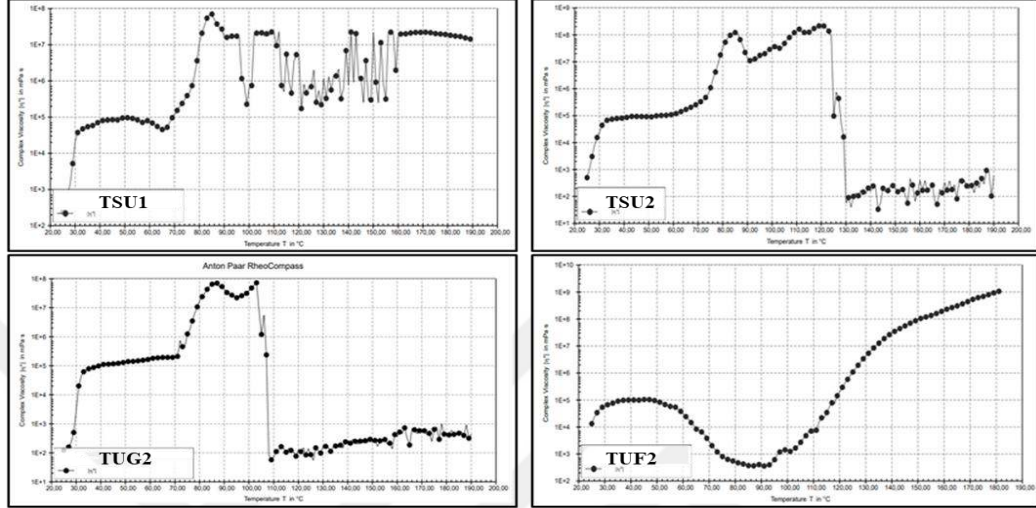
yükseltir bu da viskozite artışa neden olur. Şekil 4.21 TK1, TK3 ve TK5 de ise %5 HMTA içerikli tanen çözeltisine sırasıyla % 1, 3 ve 5 oranlarında katran girdisi olan reçinelerin reometri sonuçları verilmiştir. %1 oranında katran katkısı viskozite artış sıcaklıklarını 75-80 °C sıcaklık aralığına çekmiştir (Şekil 4.21 TK1). Katran oranı %3 ve %5 oranına çıkıldığında ise 65-70 °C aralığına düşmüştür. Viskozite artış sıcaklığına göre değerlendirdiğimizde %3 ve %5 katkı oranlarında çok fazla değişiklik yoktur (Şekil 4.21 TK3 ve TK5).



Şekil 4.22 : UF, TKU10, TKU20, TU1 ve TU2 tutkallarının reometri analizi.

Şekil 4.22 UF’de standart UF reçinesinin reometri grafikleri verilmiştir. Standart UF 50-55 °C sıcaklık aralığında viskozitesinde yükselmeler gözlemlenmiştir. Bu durumunun temel nedeni sıcaklık ile kurlenme reaksiyonlarının gerçekleşerek polimer ortalama molekül ağırlığının artmasıdır. Test sırasında belirli bir viskoziteden sonra tüm diğer analizler gibi gürültü oranı artmaktadır. Bu istenmeyen gürültülerin nedeni reçine katılaştıkça prob ile teması çatlamalardan dolayı kopmasıdır. Şekil 4.22 TKU10 ve TKU20’de ise tanen-katran-UF karışımlarını temsil eden TKU10 ve TKU20 verilmiştir. TKU serisinde UF’ye göre viskozite artış sıcaklıkları 65-70 °C sıcaklık aralığına kaymıştır. Tanen-katran katkısı UF reçinesinin viskozite artış sıcaklığını

yükseltmektedir. Şekil 4.22’de ise tanen–UF katkılı TU1 ve TU2 verilmektedir. Her iki grafikte de (Şekil 4.22 TU1 ve TU2) viskozite artış sıcaklıkları UF’ye çok yakın bir değer almıştır (55-60 °C). Sonuç olarak tanen katkısının UF reçinesinin viskozite artış sıcaklıklarına çok fazla etki etmediği, bu sıcaklık değerlerinin yükselmesinin temel nedeninin katran girdisi olduğu söylenebilir.

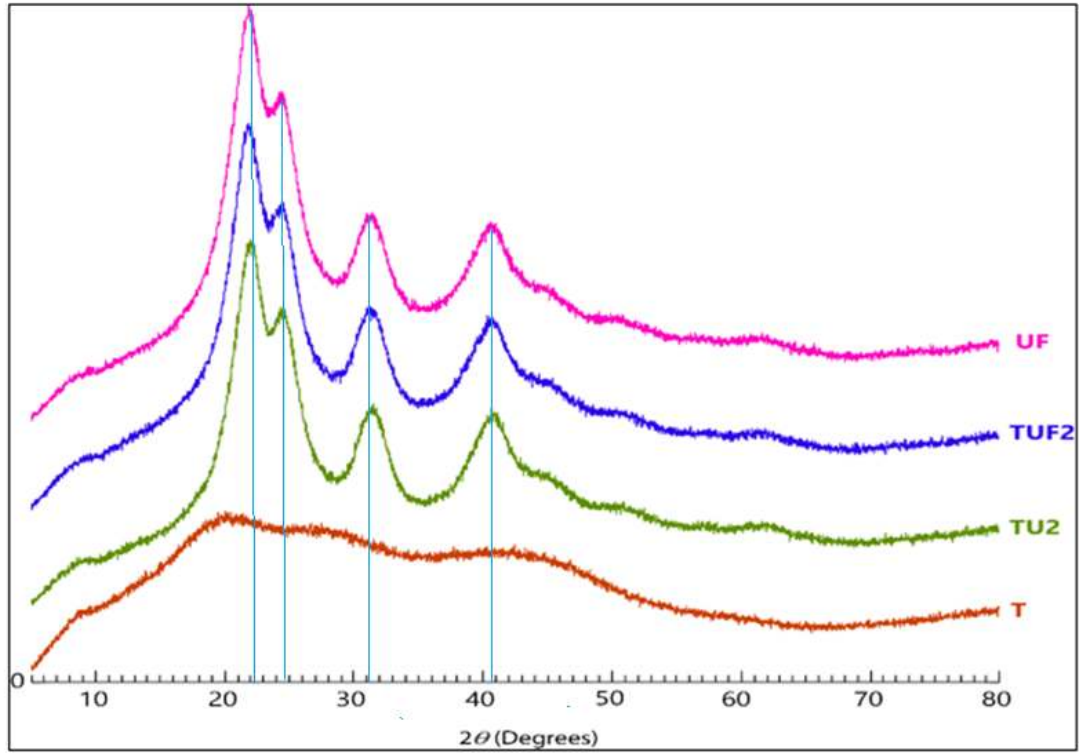


Şekil 4.23 : TSU1, TSU2, TUG2 ve TUF2 tutkallarının reometri analizi.

Şekil 4.23 TSU1 ve TSU2’de UF ve tanen karışımına ek olarak PTSA eklenmiş formülasyonlar verilmektedir. PTSA katkısı, viskozite artış sıcaklık değerlerini TU1 ve TU2’ye oranla 5 °C kadar yükseltmiştir. Genel olarak her iki reçinede 65-70 °C viskozite artış sıcaklığına sahiptir. Bu yaklaşık 5 °C artışın nedeni PTSA katkısı olabilir.

Şekil 4.23’te sırasıyla TUG2 (Tanen-gluteraldehit) ve TUF (Tanen-furfural) katkılı UF bazlı reçinelerin reometri grafikleri verilmektedir. TUG2 viskozite artış sıcaklığı yaklaşık 70 °C başlamaktadır. Tanen ve gluteraldehit katkısı bu sıcaklık değerinde yükselişe neden olmuştur. TUF2 de ise furfural katkısından dolayı viskozite artış sıcaklığı 90 °C kadar yükselmiştir. Ayrıca gürültü oranının az olması ve viskozite artışının sıcaklık ve zamana yayılması bu reaksiyonun diğer reçinelere oranla daha yavaş olduğunu gösterebilir. Ayrıca viskozite bakımından değerlendirildiğinde Y eksenini neredeyse UF ile benzer yükseklik göstermektedir. Tutkal formülasyonu bu sayede daha iyi yayılmış ve yongalar arasında homojen dağılım göstererek daha yüksek yapışma performansı göstermiştir. Bu durum sonucunda Şekil 4.39’daki levhaların mekanik özelliklerin yüksek olması ile ilişkilendirilebilir.

4.2.5 XRD analizi bulguları



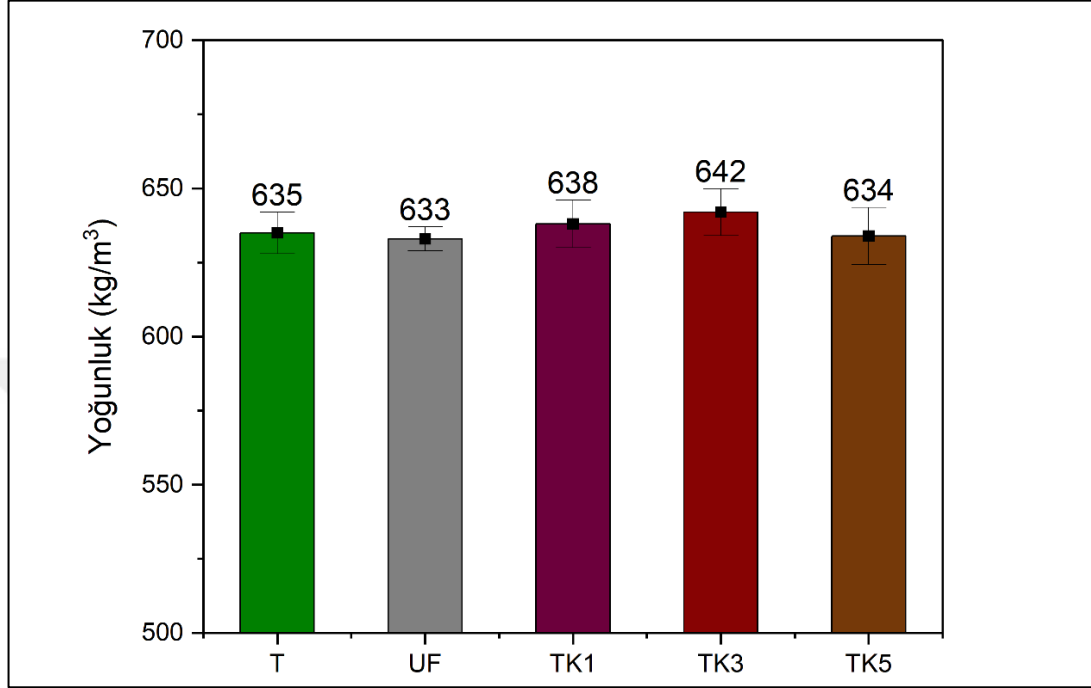
Şekil 4.24 : UF, TUF2, TU2 ve T tutkallarına ait XRD grafiği.

Şekil 4.24’de sırası ile farklı kimyasallarla elde edilen UF, TUF2, TU2 ve biyobazlı tanen tutkalına (T) ait XRD grafikleri gösterilmektedir.

T’de 20°’de geniş ve büyük bir tepe noktası gözlenmiş ve bu tepe noktası daha çok amorf bir yapı sergilediği düşünülebilir. 22°’de TU2 ve TUF2 UF’ye benzer özellikte kristalin bir yapı sergilemiştir. Ayrıca 32°, 25° ve 41°’lerde de meydana gelen pikler TU2 ve TUF2’de daha çok derin ve kristalin bir özellik gösterirken, çapraz bağlanma özelliklerinin de daha iyi olduğu söylenebilir. Genel olarak XRD analizi sonucunda UF’ye benzer nitelikte kristalin alan bölgeleri TU2 ve TUF2 ile elde edilen tutkallarda görülmüştür. Çekme ve vida test sonuçlarına bakıldığında en yüksek mekanik değerlerin UF tutkalında, daha sonrasında TUF tutkal grubunda tespit edildiği görülmektedir. Tanen tutkalının XRD analizindeki amorf yapıda olan karakteristiği sebebiyle, çekme ve vida test sonuçlarının da diğer tutkal türlerine göre daha düşük bulunduğu görülmektedir.

4.3 Levhalara uygulanan fiziksel testler

T, UF, TK1, TK3 ve TK5 nolu tutkallı levhaların yoğunluk analizi aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (Şekil 4.25).



Şekil 4.25 : T, UF, TK1, TK3 ve TK5 nolu tutkallı levhaların yoğunluk değerleri.

Levha yoğunluk set değeri 640 kg/m^3 olarak basılan levhaların, bu tutkal grubu levhalarında ortalama yoğunluk değerleri $633\text{-}642 \text{ kg/m}^3$ olarak tespit edilmiştir. Tanen tutkalına %1 katran ilavesi ile üretilen levhaların yoğunluk değeri 638 kg/m^3 , %3 katran katıldığında 642 kg/m^3 ve %5 katıldığında ise 634 kg/m^3 olarak elde edilmiştir. Katran ilaveli levhaların yoğunluk değerleri arasında en optimum değer TK3 olduğu sonucuna varılmıştır.

TKU10 ve TKU20 kodlu levha formülasyonlarından 2'şer grup halinde levhalar basılmıştır. Levha grupları TKU10-1, TKU10-2, TKU20-1 ve TKU20-2 olarak isimlendirilmiştir.

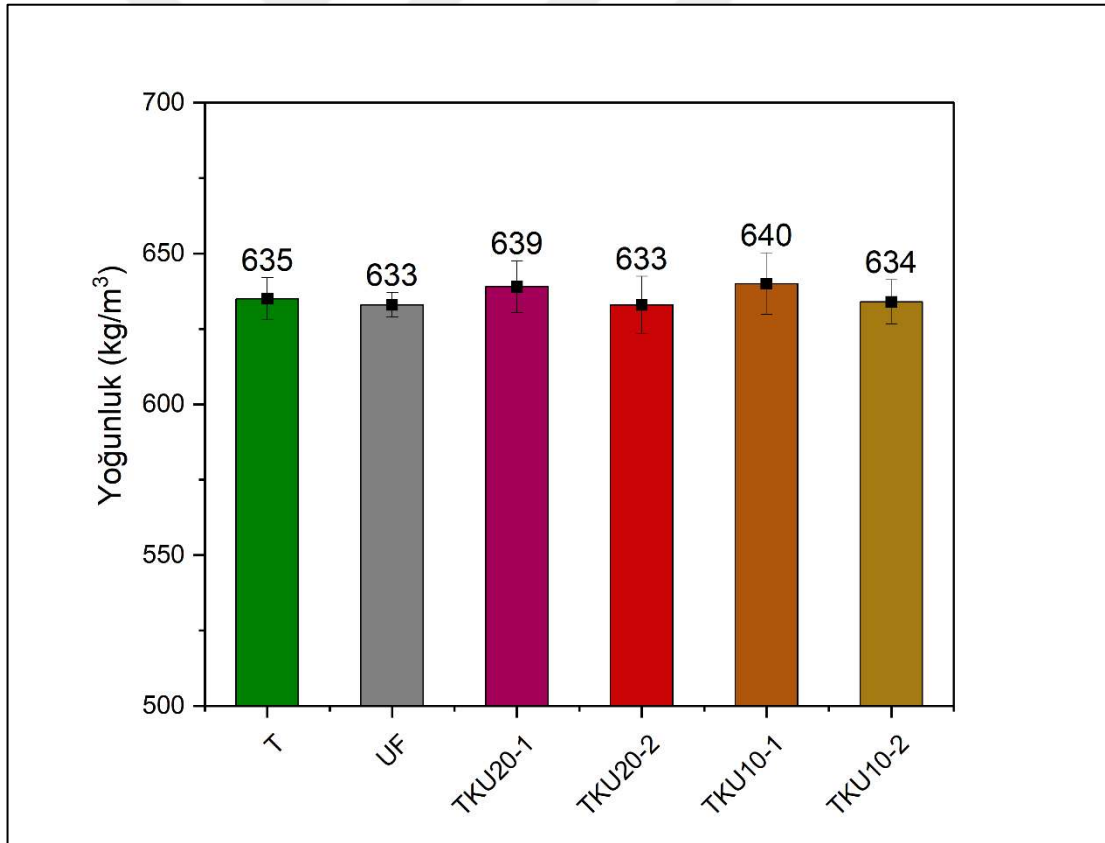
Çizelge 4.33 : TK levha deneme grubu yoğunluk varyans analizi.

	Varyans kaynağı	Serbestlik derecesi	Tüm varyans	F Oranı %95	Önem seviyesi
TK serisi	Gruplar arası	4	69.140	0.814	NS
	Gruplar içi	20	84.940		
	Toplam	24			

NS: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmamıştır. S: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmıştır.

Çizelge 4.33'te TK serisi levha deneme gruplarının yoğunluk testi sonuçları için varyans analizi sonuçları verilmiştir. Varyans analizi sonucunda gruplar arasında farklılık olmadığı görülmüştür.

T, UF, TKU20-1, TKU20-2, TKU10-1 ve TKU10-2 nolu tutkallı levhaların yoğunluk analizi aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (Şekil 4.26).



Şekil 4.26 : T, UF, TKU20-1, TKU20-2, TKU10-1 ve TKU10-2 nolu tutkallı levhaların yoğunluk değerleri.

Tanen-katran-üre formaldehitli tutkal grubu levhalarında ortalama yoğunluk değerleri 633-640 kg/m³ olarak tespit edilmiştir. UF tutkalına, TK ilavesi ile oluşturulan

tutkaldan %10 ve %20 oranlarında katılarak oluşturulan TKU levhalarının yoğunluk değerleri ortalaması 636 ve 637 kg/m³ olarak elde edilmiştir. Ancak levhaların diğer fiziksel ve mekanik değerleri incelendiğinde en optimum formülasyonun 633 kg/m³ değerindeki TKU20-2 olduğu sonucuna varılmıştır.

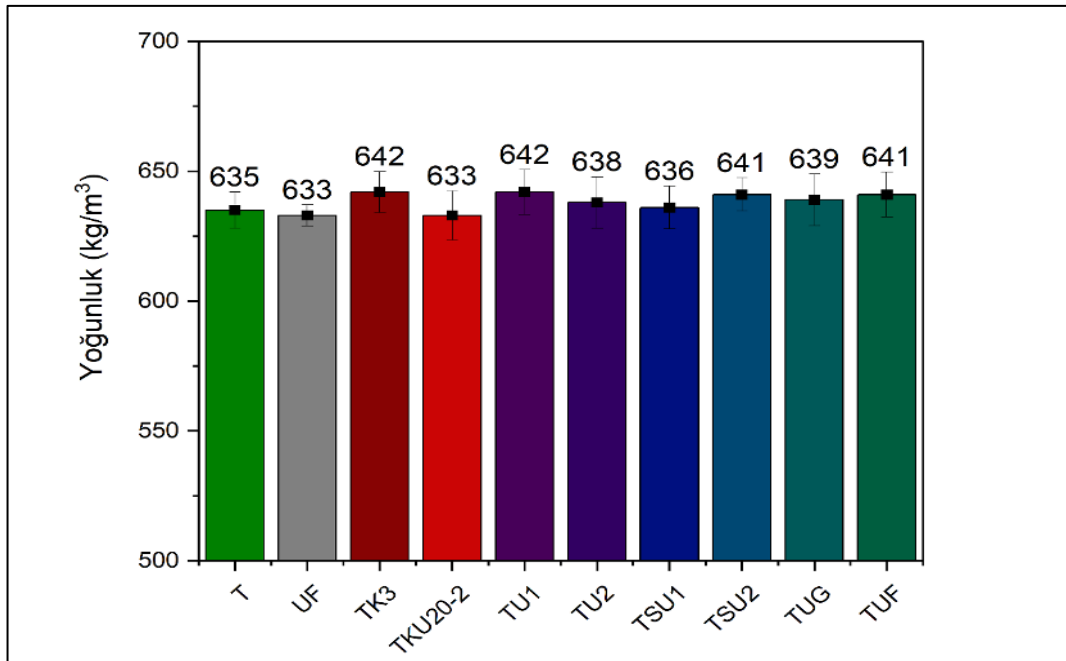
T, UF, TK3, TKU20-2, TU1, TU2, TSU1, TSU2, TUG ve TUF nolu tutkallı levhaların yoğunluk analizi aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (Şekil 4.27).

Çizelge 4.34 : TKU levha deneme grubu yoğunluk varyans analizi.

	Varyans kaynağı	Serbestlik derecesi	Tüm varyans	F Oranı %95	Önem seviyesi
TKU serisi	Gruplar arası	5	48.033	0.525	NS
	Gruplar içi	24	91.550		
	Toplam	29			

NS: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmamıştır. S: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmıştır.

Çizelge 4.34'te TKU serisi levha deneme gruplarının yoğunluk testi sonuçları için varyans analizi sonuçları verilmiştir. Varyans analizi sonucunda gruplar arasında farklılık olmadığı görülmüştür.



Şekil 4.27 : T, UF, TK3, TKU20-2, TU1, TU2, TSU1, TSU2, TUG ve TUF tutkallı levhaların yoğunluk değerleri.

Tanen, UF ve diğer hibrit tutkallarla oluşturulan levhaların ortalama yoğunluk değeri 633-642 kg/m³ olarak bulunmuştur. Referans tanen ve UF tutkallı levhaların yoğunluk değerleriyle karşılaştırıldığında, çalışılan tutkal gruplarıyla üretilen levhaların yoğunluk değerlerinde düşüş gözlemlenmemiştir. Levha yoğunluk değerleri ortalama olarak 640 kg/m³ set değerine yakın olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.35 : En iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının yoğunluk varyans analizi.

	Varyans kaynağı	Serbestlik derecesi	Tüm varyans	F Oranı %95	Önem seviyesi
En iyi sonuç elde edilen gruplar	Gruplar arası	9	58.767	0.563	NS
	Gruplar içi	40	104.440		
	Toplam	49			

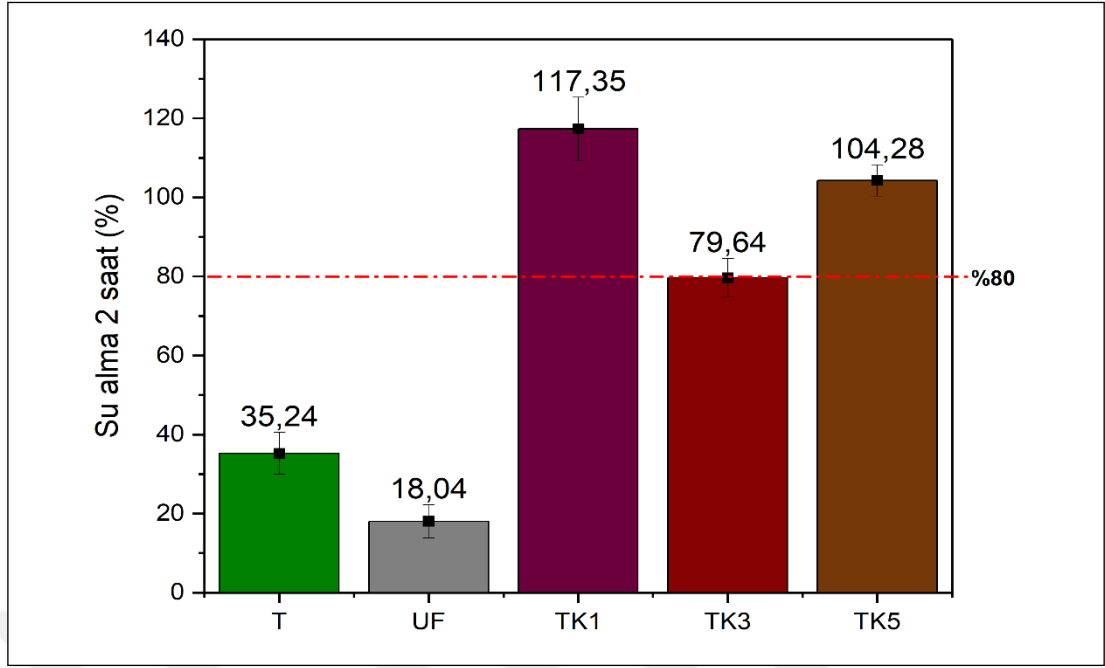
NS: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmamıştır.

Çizelge 4.35'te en iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının yoğunluk testi sonuçları için varyans analizi sonuçları verilmiştir. Varyans analizi sonucunda gruplar arasında farklılık olmadığı görülmüştür.

Nemli ve diğ. (2006) tarafından yapılan bir çalışmada, pinus brutia kabukları ekstraktifleri ile emprenye edilmiş yonga levhaların yoğunlukları 700 kg/m³ olarak bulunmuştur. Ceriops decandra (Griff.) kabuğundan üretilen tanen tutkalları üretilen yonga levhaların ortalama yoğunlukları 760-790 kg/m³ arasında ölçülmüştür (Nath ve diğ, 2018). Ozsoylu (2016) tarafından yapılan bir çalışmada, UF tutkalı ile üretilen yonga levhaların ortalama yoğunluk değerleri 680 kg/m³ olarak bulunmuştur.

Levha yoğunluk değerleri ile levhanın mekanik ve fiziksel değerleri doğrudan ilişkilidir. Yoğunluğu yüksek olan levhaların çekme, eğilme, elastikiyet ve vida gibi mekanik değerleri genellikle yüksek olarak ölçülmektedir. Levha içerisindeki boşluklu yapı yüksek yoğunluk sayesinde azaldığından, su alma ve şişme gibi fiziksel değerleri de azalmaktadır.

T, UF, TK1, TK3 ve TK5 nolu tutkallı levhaların 2 saat su alma testi analizi aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (Şekil 4.28).



Şekil 4.28 : T, UF, TK1, TK3 ve TK5 nolu tutkallı levhaların 2 saat su alma testi sonuçları.

Levha 2 saat su alma değerleri TS EN 317'e göre maksimum %80 ve altında olmalıdır. Tanen tutkallı levhaların 2 saat su alma değerini, UF levhalarına göre arttırdığı sonucuna varılmıştır. Tanen tutkalına %1 katran ilavesi ile üretilen levhaların 2 saat su alma değeri %117,35 olarak standart dışı, %3 katran katıldığında %79,64 olarak standart içerisinde %5 katıldığında ise %104,28 olarak standart dışı olduğu tespit edilmiştir. Katran ilaveli levhalarda optimum 2 saat su alma değeri TK3 nolu formülasyonda gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.36 : TK levha deneme grubu su alma testi varyans analizi

	Varyans kaynağı	Serbestlik derecesi	Tüm varyans	F Oranı %95	Önem seviyesi
	Gruplar arası	4	9267.536	491.572	S
TK serisi	Gruplar içi	20	18.853		
	Toplam	24			

NS: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmamıştır. S: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmıştır.

Çizelge 4.36'da TK serisi levha deneme gruplarının su alma testi sonuçları için varyans analizi sonuçları verilmiştir. Varyans analizi sonucunda gruplar arasında

farklılık olduğu tespit edilmiştir. Duncan testi ile homojenlik grupları belirlenmiştir (Çizelge 4.37).

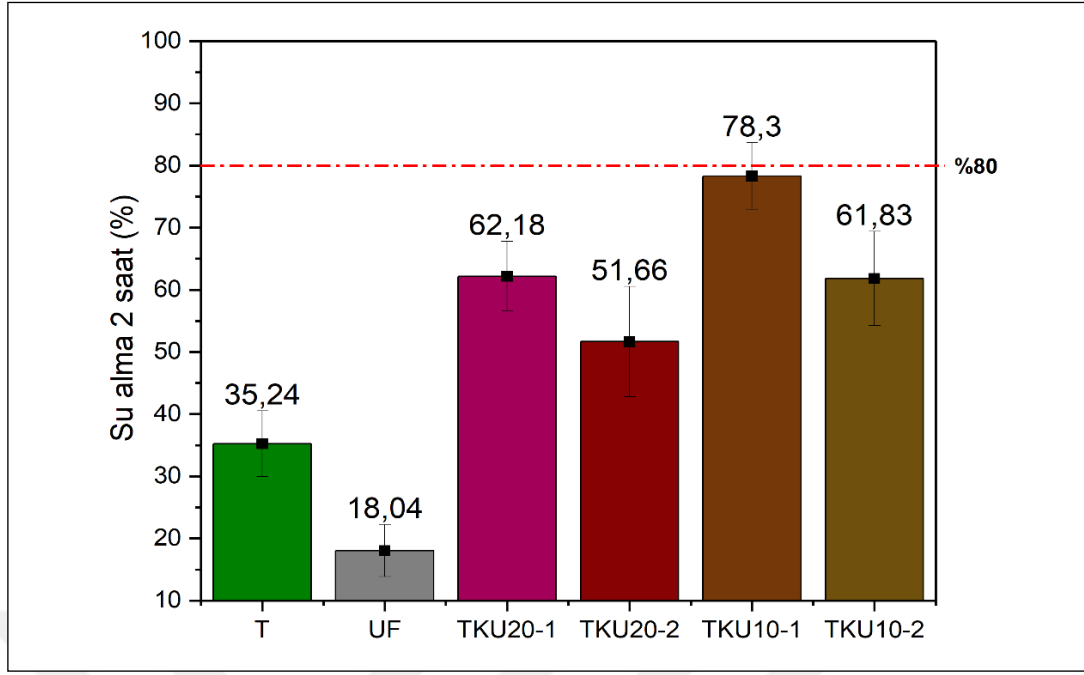
Çizelge 4.37 : TK levha deneme grubu su alma testi homojen grupları ve ortalama değerleri.

Levha grupları	Ortalama değer (%)	H.G
T	35.24	BB
UF	18.04	AA
TK1	117.35	EE
TK3	79.64	CC
TK5	104.28	DD

Homojenlik grubu benzer harf ile adlandırılan levha grupları Duncan testi sonuçlarına göre farklılık göstermemektedir.

Katran ilavesinin tutkalın bağ yapmasını etkilediği ve dolayısıyla da rutubete karşı olan mukavemetini olumsuz yönde etkilediği tespit edilmiştir. Katranlı formülasyonların DSC sonuçları incelendiğinde, kürlenme başlangıç sıcaklığını (onset) arttırdığı tespit edilmiştir. TGA analizinde ise, katran katkısıyla birlikte bozunma sıcaklıklarında (peak) artışlar gözlemlenmiştir. Bununla birlikte katranı çözmek için kullanılan aseton ile birlikte oluşan çözelti, tutkal formülasyonunun yüzey gerilimini ve viskoziteyi düşürmüştür. Bu sayede daha iyi bir yayılım gösteren TK'lı formülasyonlar, içeriğindeki uçucu bileşiklerin presleme esnasında sıcaklığın etkisiyle uzaklaşması sebebiyle ve TGA ile DSC verilerindeki yüksek sıcaklık ihtiyacı göze alındığında, diğer tutkallara göre çok iyi bir yapışma performansı gösteremediği tespit edilmiştir.

T, UF, TKU20-1, TKU20-2, TKU10-1 ve TKU10-2 nolu tutkalı levhaların 2 saat su alma testi analizi aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (Şekil 4.29).



Şekil 4.29 : T, UF, TKU20-1, TKU20-2, TKU10-1 ve TKU10-2 nolu tutkallı levhaların 2 saat su alma testi sonuçları.

TKU’lu formülasyonlarda genel olarak diğer T ve UF tutkallarına göre daha yüksek 2 saat su alma değerleri elde edilmiştir. En yüksek değer TKU10-1 nolu levha grubunda %78,3 olduğu tespit edilmiştir. Bu su alma değerindeki artışın T ve TK’lı formülasyonlarda da yüksek olduğu gözlemlenmiştir. TKU’lu formülasyonlardaki artışında aynı şekilde içeriğindeki tanen ve katrandan kaynaklandığı düşünülmektedir.

TKU’lu formülasyonlarındaki tanen içeriği sebebiyle, su alma değerleri TK’lı formülasyonlara göre daha olumlu gelmiştir. Çekme ve lap shear sonuçlarına bakıldığında TKU’lu levhaların test değerlerinin TK’lı levha gruplarına göre her iki test içinde bir miktar yüksek geldiği görülmektedir. Bu yapışma performansı göstergesi olarak TKU’lu formülasyonla üretilen levhalardaki yongaların birbirine daha iyi bağlanmaları sayesinde boşluklu yapının azaldığı ve dolayısıyla daha hidrofobik bir hal aldığı anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.38 : TKU levha deneme grubu su alma testi varyans analizi.

	Varyans kaynağı	Serbestlik derecesi	Tüm varyans	F Oranı %95	Önem seviyesi
TKU serisi	Gruplar arası	5	2322.486	92.204	S
	Gruplar içi	24	25.189		
	Toplam	29			

NS: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmamıştır. S: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmıştır.

Çizelge 4.38’de TKU serisi levha deneme gruplarının su alma testi sonuçları için varyans analizi sonuçları verilmiştir. Varyans analizi sonucunda gruplar arasında farklılık olduğu tespit edilmiştir. Duncan testi ile homojenlik grupları belirlenmiştir (Çizelge 4.39).

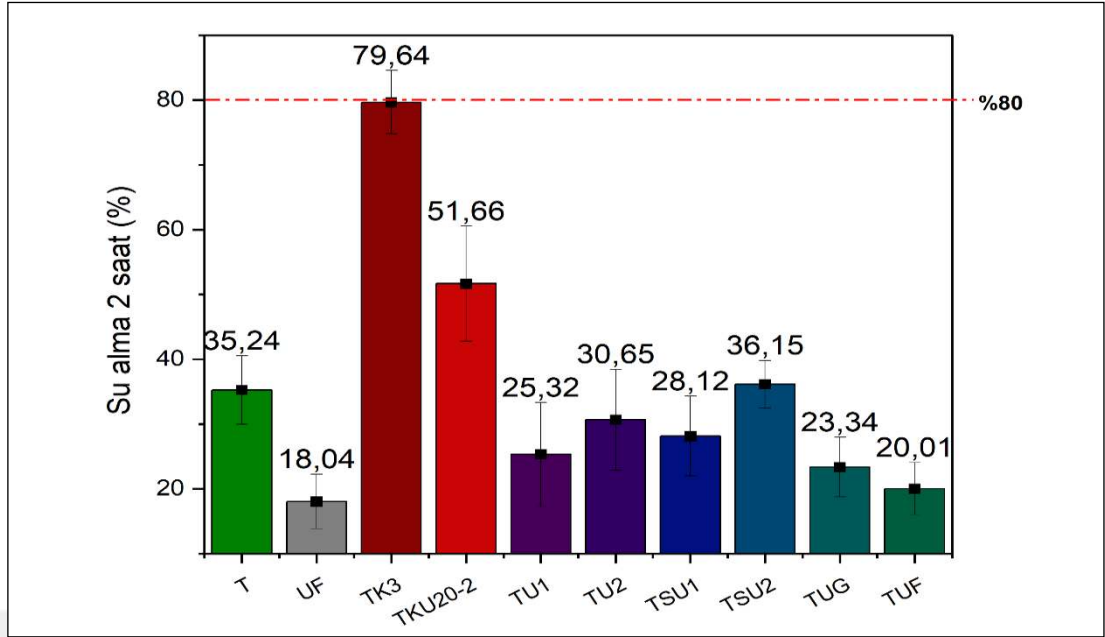
Çizelge 4.39 : TKU levha deneme grubu su alma testi homojen grupları ve ortalama değerleri.

Levha grupları	Ortalama değer (%)	H.G
T	35.24	BB
UF	18.04	AA
TKU20-1	62.18	DD
TKU20-2	51.66	CC
TKU10-1	78.30	EE
TKU10-2	61.83	DD

Homojenlik grubu benzer harf ile adlandırılan levha grupları Duncan testi sonuçlarına göre farklılık göstermemektedir.

Çizelge 4.39’da T, UF, TKU20-1, TKU20-2, TKU10-1, TKU10-2 levha deneme grupları arasında elde edilen farklılık gösterilmiştir.

T, UF, TK3, TKU20-2, TU1, TU2, TSU1, TSU2, TUG ve TUF nolu tutkallı levhaların 2 saat su alma testi analizi aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (Şekil 4.30).



Şekil 4.30 : T, UF, TK3, TKU20-2, TU1, TU2, TSU1, TSU2, TUG ve TUF nolu tutkallı levhaların 2 saat su alma testi sonuçları.

Referans ve diğer hibrit tutkal gruplarının 2 saat su alma değerlerine bakıldığında ise en yüksek su alma değerinin TK3 nolu levha grubunda meydana geldiği görülmektedir. Diğer tanenli tutkal formülasyonlardaki 2 saat su alma değerlerinin standartlar içinde olduğu tespit edilmiştir. Hibrit tutkal formülasyonları arasında en optimum 2 saat su alma testi TUF ve TUG kodlu levha gruplarında olduğu tespit edilmiştir. TK3 kodlu levha grubunun yapışma performansının en önemli göstergesi olan çekme testi değeri, diğer tüm levha gruplarından düşük gelmiştir. Bundan dolayı yongalar arası en zayıf bağlanmanın tespit edildiği TK3 levha grubunda, en yüksek 2 saat su alma değeri elde edilmiştir.

Çizelge 4.40 : En iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının su alma testi varyans analizi.

	Varyans kaynağı	Serbestlik derecesi	Tüm varyans	F Oranı %95	Önem seviyesi
En iyi sonuç elde edilen gruplar	Gruplar arası	9	1710.882	76.927	S
	Gruplar içi	40	22.240		
	Toplam	49			

NS: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmamıştır. S: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmıştır.

Çizelge 4.40'ta en iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının su alma testi sonuçları için varyans analizi sonuçları verilmiştir. Varyans analizi sonucunda gruplar arasında farklılık olduğu tespit edilmiştir. Duncan testi ile homojenlik grupları belirlenmiştir (Çizelge 4.41).

Çizelge 4.41 : En iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının su alma testi homojen grupları ve ortalama değerleri.

Levha grupları	Ortalama değer (%)	H.G
T	35.24	EE
UF	18.04	AA
TK3	79.64	GG
TKU20-2	51.66	FF
TU1	25.32	BCD
TU2	30.65	DE
TSU1	28.12	CD
TSU2	36.15	EE
TUG	23.34	ABC
TUF	20.01	AB

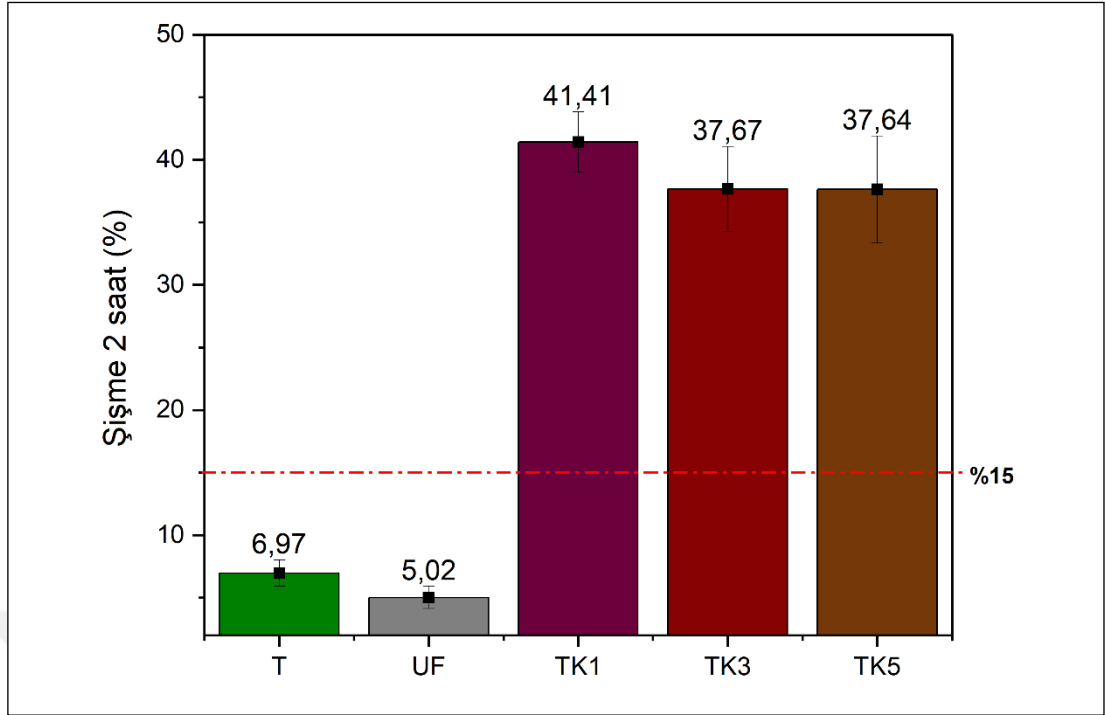
Homojenlik grubu benzer harf ile adlandırılan levha grupları Duncan testi sonuçlarına göre farklılık göstermemektedir.

Çizelge 4.41'de T, UF, TK3, TKU20-2, TU1, TU2, TSU1, TSU2, TUG, TUF levha deneme grupları arasında elde edilen farklılık gösterilmiştir.

Ceriops decandra (Griff.) kabuğundan üretilen tanen tutkalları üretilen yonga levhaların 2 saatlik su alma testi sonuçları, %100 UF tutkalı ile üretilenlerde %63,99 gelirken, %100 tanen tutkalı ile üretilen yonga levhalarda ise %109,14 olarak tespit edilmiştir (Nath ve diğ, 2018). Özsoylu (2016) tarafından yapılan bir çalışmada, UF tutkalı ile üretilen yonga levhaların 2 saat su alma testi sonuçları ortalaması %73,68-92,71 arasında tespit edilmiştir.

Çok az sülfitleme, yüksek moleküler ağırlıklı veya çok yüksek viskoziteli bazı tanen ekstraktlarında çözünürlük sorununa neden olabilirken, çok fazla sülfitleme, tanen ekstraktının hidrofilikliğini, sülfonik gruplarının fazlalığı yoluyla suyu çok kolay emerek yapıştırıcıyı dış sınıf uygulama için işe yaramaz hale getirir ve böylece tutkal hattını bozmaktadır. Tanen ilavesiyle su alma ve şişme değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir (Pizzi, 2023).

T, UF, TK1, TK3 ve TK5 nolu tutkalı levhaların 2 saat şişme testi analizi aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (Şekil 4.31).



Şekil 4.31 : T, UF, TK1, TK3 ve TK5 nolu tutkallı levhaların 2 saat şişme testi sonuçları.

Katranlı formülasyonlardaki 2 saat şişme değerleri incelendiğinde TS EN 317'ye göre %15 olan standart limitin dışında geldiği tespit edilmiştir. Katran ilavesinin 2 saat su şişme sonuçlarını olumsuz etkilediği ve dolayısıyla levhaları nemli ortamlarda dayanıksız hale getirdiği tespit edilmiştir. Tanen içerikli formülasyonun 2 saat şişme değerinin standartlar içerisinde olduğu, UF kodlu levha grubuna göre daha yüksek sonuç elde edildiği görülmektedir. 2 saat su alma testindeki tüm sonuçlar ışığında, katran ilavesinin 2 saat şişme sonuçlarını da olumsuz etkilediği söylenebilir.

Çizelge 4.42 : TK levha deneme grubu şişme testi varyans analizi

	Varyans kaynağı	Serbestlik derecesi	Tüm varyans	F Oranı %95	Önem seviyesi
TK serisi	Gruplar arası	4	1913.789	264.953	S
	Gruplar içi	25	7.223		
	Toplam	29			

NS: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmamıştır. S: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmıştır.

Çizelge 4.42'de en iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının şişme testi sonuçları için varyans analizi sonuçları verilmiştir. Varyans analizi sonucunda gruplar arasında

farklılık olduğu tespit edilmiştir. Duncan testi ile homojenlik grupları belirlenmiştir (Çizelge 4.43).

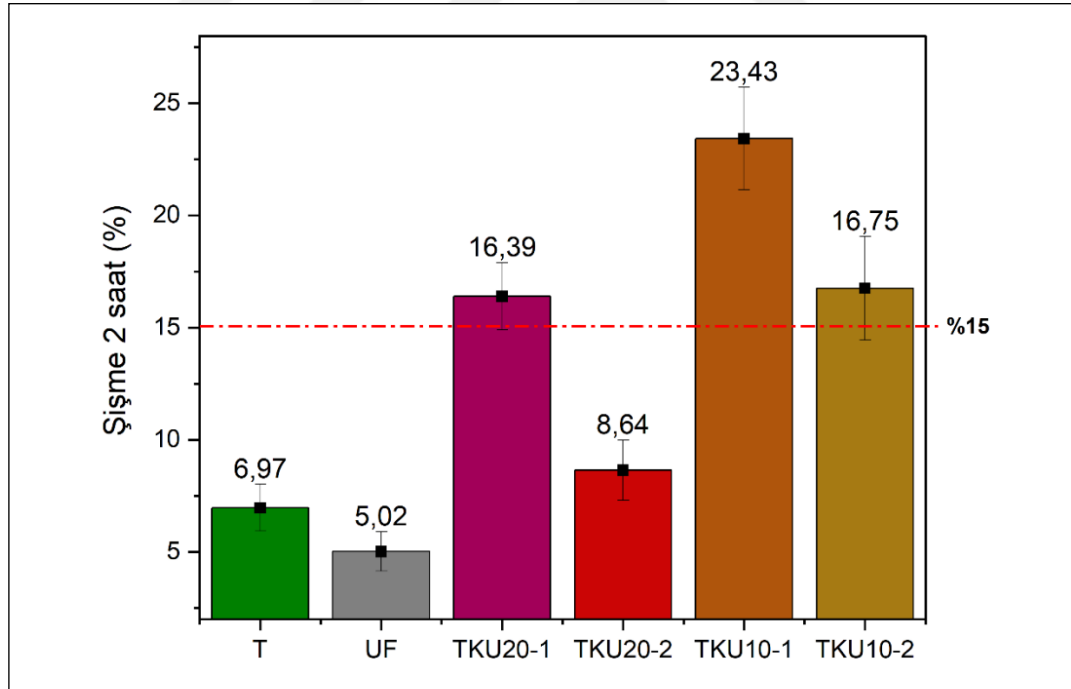
Çizelge 4.43 : TK levha deneme grubu şişme testi homojen grupları ve ortalama değerleri.

Levha grupları	Ortalama değer (%)	H.G
T	7.14	AA
UF	5.06	AA
TK1	41.79	CC
TK3	36.97	BB
TK5	36.73	BB

Homojenlik grubu benzer harf ile adlandırılan levha grupları Duncan testi sonuçlarına göre farklılık göstermemektedir.

Çizelge 4.43'te T, UF, TK1, TK3, TK5 levha deneme grupları arasında elde edilen farklılık gösterilmiştir.

T, UF, TKU20-1, TKU20-2, TKU10-1 ve TKU10-2 nolu tutkalların 2 saat şişme testi analizi aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (Şekil 4.32).



Şekil 4.32 : T, UF, TKU20-1, TKU20-2, TKU10-1 ve TKU10-2 nolu tutkallı levhaların 2 saat şişme testi sonuçları.

TKU20-1 ve TKU10 grubu levhalarının 2 saat şişme değeri maksimum limitten daha fazla olduğu tespit edilmiştir. TKU20-2 grubu levhaların 2 saat şişme değerinin limit değeri içinde olduğu görülmektedir. Katran ilavesinin levhaların ıslak mukavemetini olumsuz etkilediğini daha önce de belirtilmişti. Bu formülasyonlarda da tanen ve

katran ilavesinin UF tutkalının yapışma performansını olumsuz etkileyerek neme karşı dayanıksız levhaların üretilmesine sebep olduğu görülmektedir. Pizzi (2023) yaptığı çalışmada, tanen ilavesinin su alma ve şişme değerlerini arttırdığını tespit etmiştir.

Çizelge 4.44 : TKU levha deneme grubu şişme testi varyans analizi.

	Varyans kaynağı	Serbestlik derecesi	Tüm varyans	F Oranı %95	Önem seviyesi
TKU serisi	Gruplar arası	5	279.646	77.662	S
	Gruplar içi	30	3.601		
	Toplam	35			

NS: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmamıştır. S: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmıştır.

Çizelge 4.44'te TKU levha deneme gruplarının şişme testi sonuçları için varyans analizi sonuçları verilmiştir. Varyans analizi sonucunda gruplar arasında farklılık olduğu tespit edilmiştir. Duncan testi ile homojenlik grupları belirlenmiştir (Çizelge 4.45).

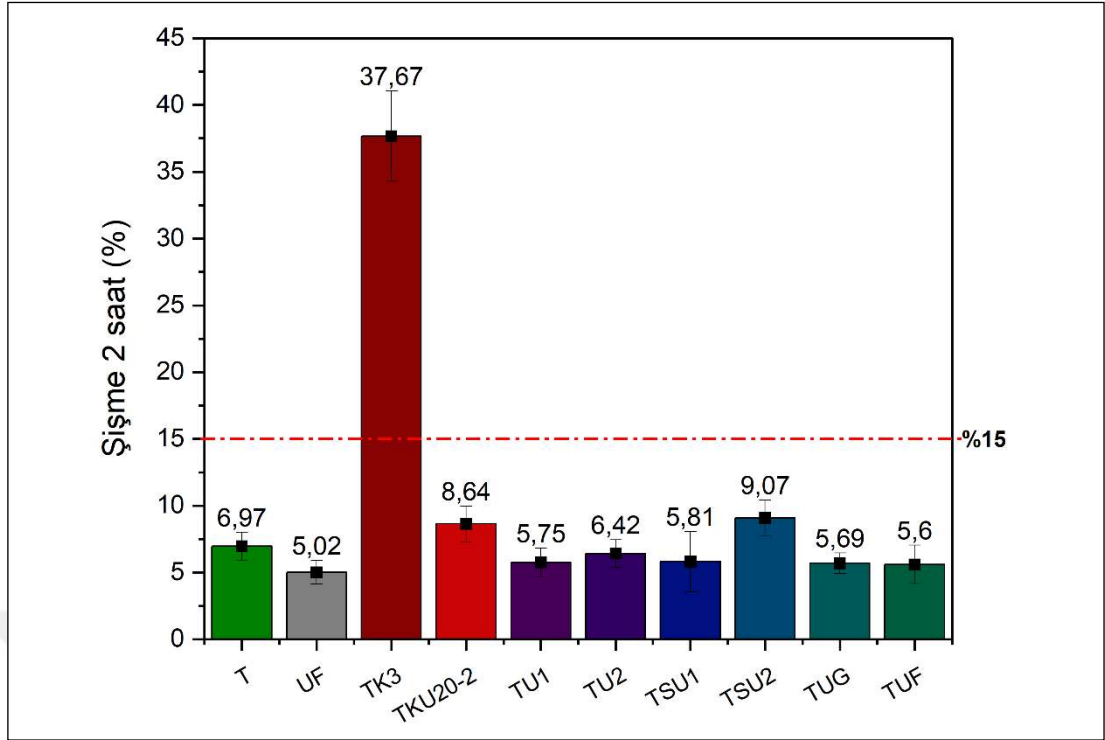
Çizelge 4.45 : TKU levha deneme grubu şişme testi homojen grupları ve ortalama değerleri.

Levha grupları	Ortalama değer (%)	H.G
T	7.14	AB
UF	5.06	AA
TKU20-1	15.68	CC
TKU20-2	8.31	BB
TKU10-1	22.87	DD
TKU10-2	16.19	CC

Homojenlik grubu. Benzer harf ile adlandırılan levha grupları Duncan testi sonuçlarına göre farklılık göstermemektedir.

Çizelge 4.45'te T, UF, TKU20-1, TKU20-2, TKU10-1, TKU10-2 levha deneme grupları arasında elde edilen farklılık gösterilmiştir.

T, UF, TK3, TKU20-2, TU1, TU2, TSU1, TSU2, TUG ve TUF nolu tutkallı levhaların 2 saat şişme testi analizi aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (Şekil 4.33).



Şekil 4.33 : T, UF, TK3, TKU20-2, TU1, TU2, TSU1, TSU2, TUG ve TUF tutkalı levhaların 2 saat şişme testi sonuçları.

TK3 nolu levha grubu, TK grupları arasında en optimum 2 saat şişme değerine sahip olmasına rağmen diğer hibrit tutkal grupları arasında %37,67 ile en yüksek 2 saat şişme sonucu elde edilerek standartın dışında olduğu gözlemlenmiştir. Diğer tüm tutkal gruplarının 2 saat şişme değerlerinin limit içerisinde olduğu görülmektedir. Katran ilavesi ile üretilen levhaların nemli ortamlarda kullanmaya elverişsiz olduğu ve standart iç mekan kullanımlarında da uygun olmadığı görülmektedir.

Çizelge 4.46 : En iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının şişme testi varyans analizi.

	Varyans kaynağı	Serbestlik derecesi	Tüm varyans	F Oranı %95	Önem seviyesi
En iyi sonuç elde edilen gruplar	Gruplar arası	9	569.689	193.909	S
	Gruplar içi	50	2.938		
	Toplam	59			

NS: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmamıştır. S: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmıştır.

Çizelge 4.46’da en iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının şişme testi sonuçları için varyans analizi sonuçları verilmiştir. Varyans analizi sonucunda gruplar arasında farklılık olduğu tespit edilmiştir. Duncan testi ile homojenlik grupları belirlenmiştir (Çizelge 4.47).

Çizelge 4.47 : En iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının şişme testi homojen grupları ve ortalama değerleri.

Levha grupları	Ortalama değer (%)	H.G
T	7.14	AB
UF	5.06	AA
TK3	36.87	CC
TKU20-2	8.31	BB
TU1	5.51	AA
TU2	6.18	AA
TSU1	5.32	AA
TSU2	8.75	BB
TUG	5.50	AA
TUF	5.27	AA

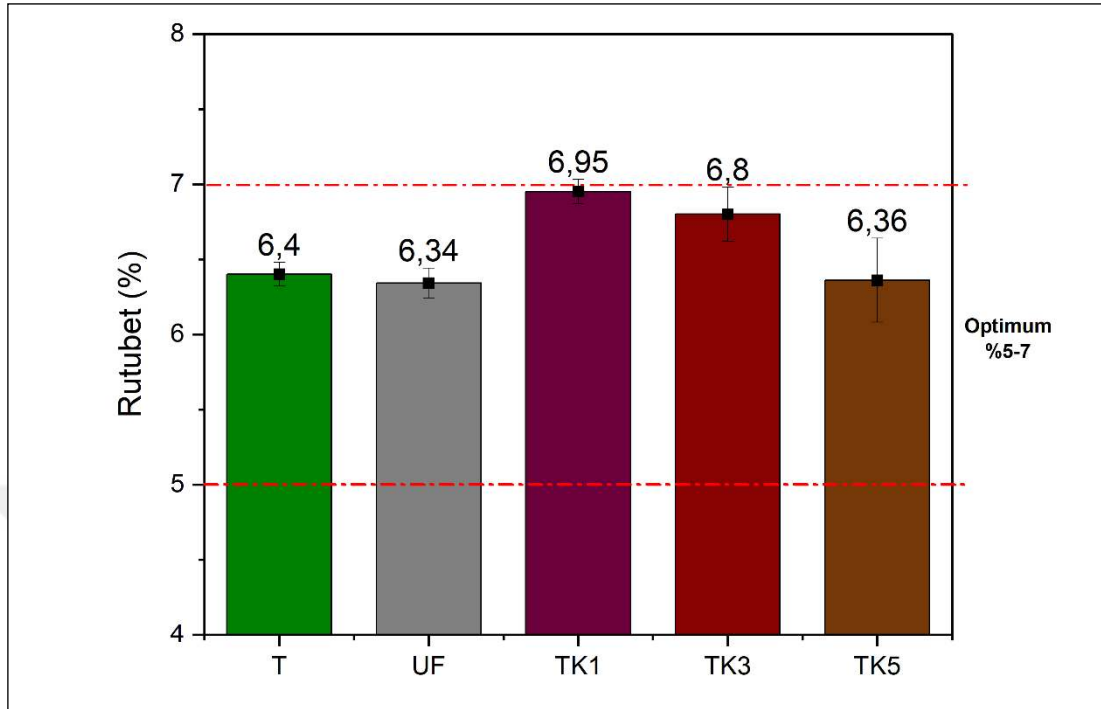
Homojenlik grubu. Benzer harf ile adlandırılan levha grupları Duncan testi sonuçlarına göre farklılık göstermemektedir.

Çizelge 4.47’de T, UF, TK3, TKU20-2, TU1, TU2, TSU1, TSU2, TUG, TUF levha deneme grupları arasında elde edilen farklılık gösterilmiştir.

Dış cephede kullanılacak tanen yapıştırıcıları için kullanılan sülfürsüz ve orta derecede sülfürlü tanen sonuçları arasında çok az fark olduğunu, orta derecede sülfürlü tanenlerde viskozitenin azalmasının bazen daha yüksek bir katı madde yüzdesinde kullanılmalarına izin verdiği için uygulamalarını desteklediğini göstermektedir. Ancak aşırı sülfitleme, sertleştirilmiş tanen yapıştırıcıların tutkal hattının su direncini oldukça belirgin bir şekilde etkileme eğiliminde olduğu bildirilmiştir (Pizzi, 2023). Ozsoylu (2016) tarafından yapılan bir çalışmada, UF tutkalı ile üretilen yonga levhaların 2 saat şişme testi sonuçları ortalaması %28,45-41 arasında tespit edilmiştir. Ceriops decandra (Griff.) kabuğundan üretilen tanen tutkalları üretilen yonga levhaların 2 saatlik şişme testi sonuçları, %100 UF tutkalı ile üretilenlerde %32,5 gelirken, %100 tanen tutkalı ile üretilen yonga levhalarda ise %70,54 olarak tespit edilmiştir (Nath ve diğ. 2018).

Lap shear ve çekme değerleri incelendiğinde en yüksek değerler UF, TUF ve TUG’lu gruplarda tespit edilmiştir. Bu en yüksek yapışma değerleri sonucu olarak levhaların fiziksel olarak daha iyi boyutsal stabilite kazandığı anlaşılmaktadır. Bunun sonucu olarak da en düşük su alma ve şişme değerleri UF tutkalı sonrası TUF ve TUG levha

gruplarında tespit edilmiştir. T, UF, TK1, TK3 ve TK5 nolu tutkallı levhaların rutubet testi analizi aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (Şekil 4.34).



Şekil 4.34 : T, UF, TK1, TK3 ve TK5 nolu tutkallı levhaların rutubet değerleri.

Levha rutubetlerinin genel olarak %5-7 limitleri içerisinde olduğu görülmektedir. Endüstriyel boyuttaki üretimlerde levha rutubeti benzer rutubet değerlerinde olmaktadır. Levha rutubeti, mekanik ve fiziksel değerleri etkilediğinden dolayı limitler içerisinde olması önem arz etmektedir. Levha rutubeti %5'ten düşük olduğunda levhanın içerisindeki tutkal ile yonga bağ yapısı azaldığından dolayı yapışma performansı olumsuz etkilenmektedir. Bu sebepten dolayı fiziksel ve mekanik değerlerinin de düştüğü gözlemlenmektedir.

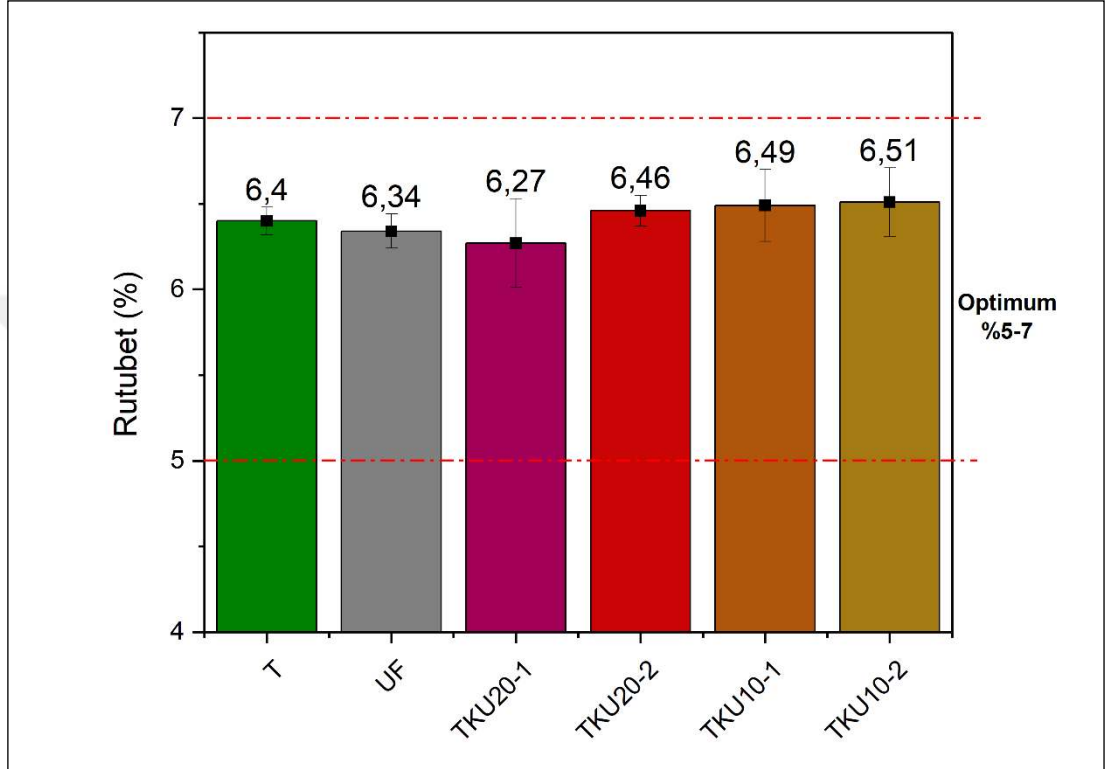
Çizelge 4.48 : TK serisi levha deneme gruplarının rutubet varyans analizi.

	Varyans kaynağı	Serbestlik derecesi	Tüm varyans	F Oranı %95	Önem seviyesi
TK serisi	Gruplar arası	4	0.246	3.294	NS
	Gruplar içi	10	0.074		
	Toplam	14			

NS: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmamıştır. S: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmıştır.

Çizelge 4.48’de TK serisi levha deneme gruplarının rutubet testi sonuçları için varyans analizi sonuçları verilmiştir. Varyans analizi sonucunda gruplar arasında farklılık olmadığı görülmüştür.

T, UF, TKU20-1, TKU20-2, TKU10-1 ve TKU10-2 nolu tutkallı levhaların rutubet testi analizi aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (Şekil 4.35).



Şekil 4.35 : T, UF, TKU20-1, TKU20-2, TKU10-1 ve TKU10-2 nolu tutkallı levhaların rutubet değerleri.

Tanenli ve katran içerikli levha grupları olan TKU kodlu formülasyonların rutubetlerinin optimum değerlerde olduğu görülmektedir. Levha rutubetin %7’den yüksek olduğu durumlarda tutkal ile yonga arasındaki bağlanmanın tam manasıyla gerçekleşemeyerek tutkalın kürlenmediği görülmektedir ya da levha içerisindeki rutubetin yeterli oranda taslaktan uzaklaşmadığı için rutubet değerinin optimum orandan yüksek elde edildiği sonuçlarla karşılaşmaktadır. Bu gibi durumlarda levhaların mekanik ve fiziksel değerleri limit değerlerden daha düşük geldiği görülmektedir.

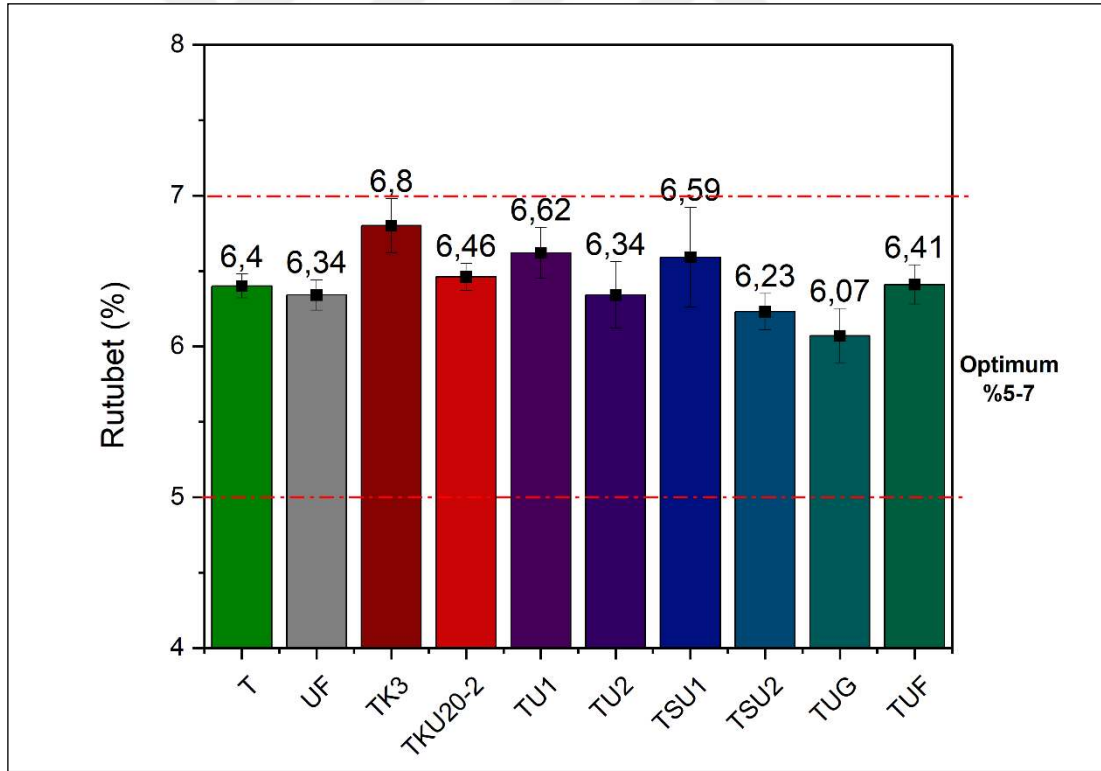
Çizelge 4.49 : TKU serisi levha deneme gruplarının rutubet varyans analizi.

	Varyans kaynağı	Serbestlik derecesi	Tüm varyans	F Oranı %95	Önem seviyesi
TKU serisi	Gruplar arası	5	0.026	0.473	NS
	Gruplar içi	12	0.055		
	Toplam	17			

NS: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmamıştır. S: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmıştır.

Çizelge 4.49’da TKU serisi levha deneme gruplarının rutubet testi sonuçları için varyans analizi sonuçları verilmiştir. Varyans analizi sonucunda gruplar arasında farklılık olmadığı görülmüştür.

T, UF, TK3, TKU20-2, TU1, TU2, TSU1, TSU2, TUG ve TUF nolu tutkalların levha rutubet testi analizi aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (Şekil 4.36).



Şekil 4.36 : T, UF, TK3, TKU20-2, TU1, TU2, TSU1, TSU2, TUG ve TUF nolu tutkallı levhaların rutubet değerleri.

Çizelge 4.50’de TKU serisi levha deneme gruplarının rutubet testi sonuçları için varyans analizi sonuçları verilmiştir. Varyans analizi sonucunda gruplar arasında farklılık olmadığı görülmüştür.

Çizelge 4.50 : En iyi sonuç elde edilen levhada deneme gruplarının rutubet varyans analizi.

	Varyans kaynağı	Serbestlik derecesi	Tüm varyans	F Oranı %95	Önem seviyesi
En iyi sonuç elde edilen gruplar	Gruplar arası	9	0.115	2.378	NS
	Gruplar içi	20	0.048		
	Toplam	29			

NS: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmamıştır. S: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmıştır.

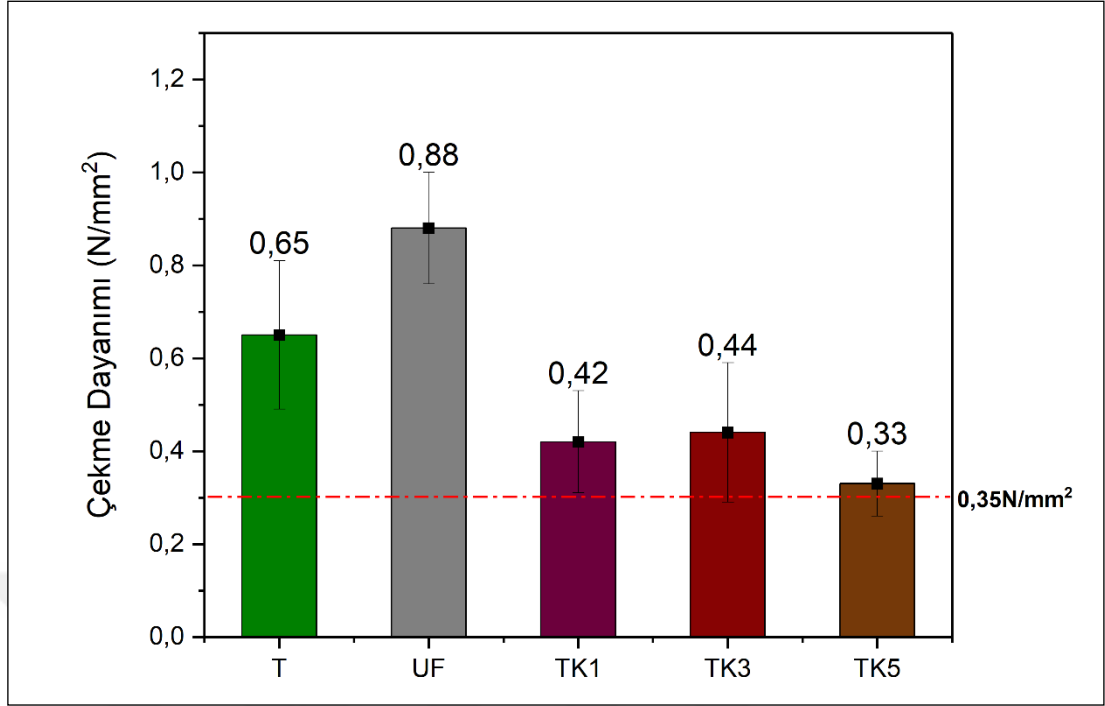
Tanenli ve hibrit tutkal içeren levha formülasyonlarının rutubetleri limitler içerisinde. Bu rutubetler levhaların mekanik ve fiziksel değerleri için optimum sonuçlardır. Üretilen levhalar kontrol edildiğinde, levhalarda görsel ve fiziksel olarak nemli kalma veya aşırı kuruluk gibi bir durumla karşılaşmamıştır. Levha rutubetleri optimum değerden daha düşük olduğunda genellikle patlamakta, optimum değerden yüksek değerde olduğunda kabarcık şeklinde patlaklar ya da pres sacına yapışma gibi durumlarla karşılaşmaktadır.

Ceriops decandra (Griff.) kabuğundan üretilen tanen tutkalları üretilen yonga levhaların rutubet testi sonuçları, %100 UF tutkalı ile üretilenlerde %3,76 gelirken, %100 tanen tutkalı ile üretilen yonga levhalarda ise %4,19 olarak tespit edilmiştir (Nath ve diğ. 2018). Özsoylu (2016) tarafından yapılan bir çalışmada, UF tutkalı ile üretilen yonga levhaların ortalama rutubet değerleri %4,21-5,11 arasında bulunmuştur.

4.4 Levhalara uygulanan mekanik testler

T, UF, TK1, TK3 ve TK5 nolu tutkalı levhaların çekme testi analizi aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (Şekil 4.37).

İç mekan kullanımlarında kuru şartlar için üretilen TS EN 319'a göre P2 tipi yonga levhalarda çekme mukavemeti 0,35 N/mm²'dir. T ve UF kodlu levhaların çekme dayanımları bu limitin neredeyse 2 katı değerlerde sonuçlar vermiştir.



Şekil 4.37 : T, UF, TK1, TK3 ve TK5 nolu tutkallı levhaların çekme testi sonuçları.

Katranlı levhalarda ise, katran oranının tutkal formülasyonu içerisindeki katılma oranı %1'den %3'e çıkarıldığında çekme mukavemet değerlerinde çok fazla değişim olmadığı gözlemlenmiştir. Ancak katran oranının %5'e çıkarılmasıyla tutkal yapışma performansının olumsuz etkilenerek 0,44 N/mm²'den 0,33 0,44 N/mm²'ye düştüğü tespit edilmiştir. Bu durumun katranın topaklanma yapmasından ve tam çözünememesinden dolayı yongalar arasında yeterli bağ kuramaması sebebiyle olabileceğini düşünülmektedir.

Çizelge 4.51 : TK serisi levha deneme gruplarının çekme testi varyans analizi

	Varyans kaynağı	Serbestlik derecesi	Tüm varyans	F Oranı %95	Önem seviyesi
TK serisi	Gruplar arası	4	0.240	82.965	S
	Gruplar içi	20	0.003		
	Toplam	24			

NS: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmamıştır. S: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmıştır.

Çizelge 4.51'de en iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının çekme testi sonuçları için varyans analizi sonuçları verilmiştir. Varyans analizi sonucunda gruplar

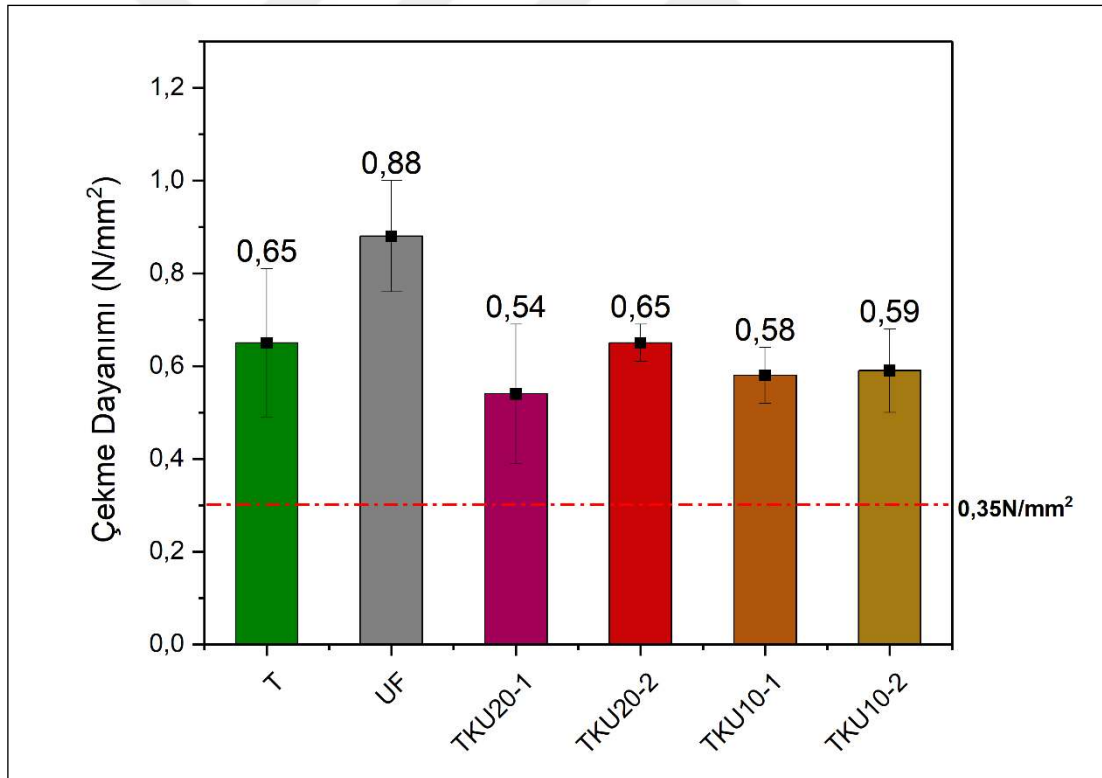
arasında farklılık olduğu tespit edilmiştir. Duncan testi ile homojenlik grupları belirlenmiştir (Çizelge 4.52).

Çizelge 4.52 : TK serisi levha deneme gruplarının çekme testi homojenlik grupları ve ortalama değerleri.

Levha grupları	Ortalama değer (N/mm ²)	H.G
T	0.6480	CC
UF	0.8760	DD
TK1	0.4220	BB
TK3	0.4400	BB
TK5	0.3320	AA

H.G: Homojenlik grubu. Benzer harf ile adlandırılan levha grupları Duncan testi sonuçlarına göre farklılık göstermemektedir.

Çizelge 4.52’de T, UF, TK1, TK3, TK5 levha deneme grupları arasında elde edilen farklılık gösterilmiştir. T, UF, TKU20-1, TKU20-2, TKU10-1 ve TKU10-2 nolu tutkallı levhaların çekme testi analizi aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (Şekil 4.38).



Şekil 4.38 : T, UF, TKU20-1, TKU20-2, TKU10-1 ve TKU10-2 nolu tutkallı levhaların çekme testi sonuçları.

Tanen ve katran ilavesiyle oluşturulan TKU’lu formülasyonlarda ise olumsuz bir değer gözlemlenmediği görülmektedir. Ancak bu levhalarda da referans T ve UF levhalarının çekme mukavemet değerlerinden daha düşük değerler elde edildiği tespit

edilmiştir. Bununda tanen ve katran malzemelerinin katılımıyla bir araya gelen tutkalın yapışma performansından kaynaklandığı düşünülmektedir. UF tutkalına göre, tanen ve katran ilavesinin tutkalın yapışma performansını düşürdüğü gözlenmektedir. TKU20 tutkalının, TKU10 tutkalına göre daha iyi çekme değeri verdiği görülmüştür. Bu durum, TKU20 tutkalındaki %20 oranında tanen-katran karışımının sisteme ilavesi sebebiyle gerçekleşmiştir. TKU10 tutkalında tanen-katran oranı %10'dur. TKU20 tutkalının TKU10 tutkalına göre viskozitesinin ve yüzey geriliminin daha düşük geldiği görülmüştür. Bu sebeple TKU20 tutkalı yonga yüzeyine daha iyi yayılmış ve lif çeperlerine daha iyi penetre olmuştur. Ancak içeriğindeki katran sebebiyle lap shear ve çekme testi sonuçları incelendiğinde, T tutkalına benzer çekme ve T tutkalından daha düşük lap shear değeri elde edilmiştir.

Çizelge 4.53 : TKU serisi levha deneme gruplarının çekme testi varyans analizi.

TKU serisi	Varyans kaynağı	Serbestlik derecesi	Tüm varyans	F Oranı %95	Önem seviyesi
	Gruplar arası	5	0.072	11.278	S
	Gruplar içi	24	0.006		
	Toplam	29			

NS: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmamıştır. S: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmıştır.

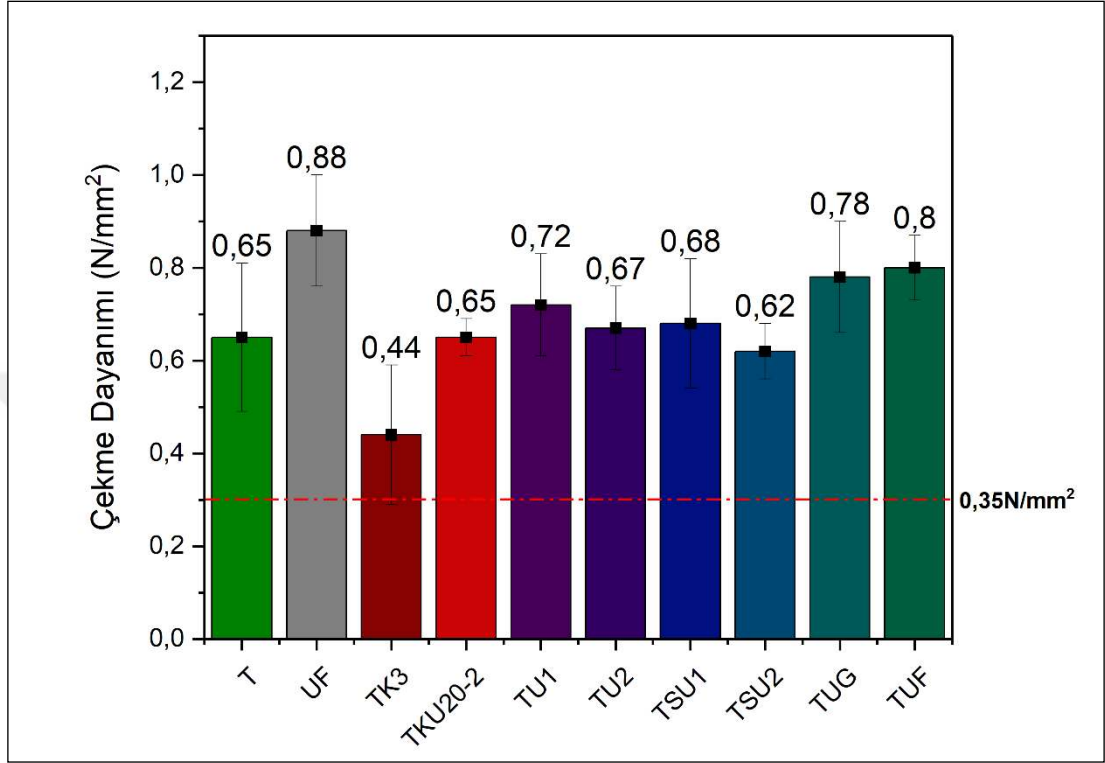
Çizelge 4.53'te en iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının çekme testi sonuçları için varyans analizi sonuçları verilmiştir. Varyans analizi sonucunda gruplar arasında farklılık olduğu tespit edilmiştir. Duncan testi ile homojenlik grupları belirlenmiştir (Çizelge 4.54).

Çizelge 4.54 : TKU serisi levha deneme gruplarının çekme testi homojenlik grupları ve ortalama değerleri.

Levha grupları	Ortalama değer (N/mm ²)	H.G
T	0.6480	AA
UF	0.8760	BB
TKU20-1	0.5440	AA
TKU20-2	0.6420	AA
TKU10-1	0.5760	AA
TKU10-2	0.5860	AA

Homojenlik grubu. Benzer harf ile adlandırılan levha grupları Duncan testi sonuçlarına göre farklılık göstermemektedir.

Çizelge 4.54’te T, UF, TKU20-1, TKU20-2, TKU10-1, TKU10-2 levha deneme grupları arasında elde edilen farklılık gösterilmiştir. T, UF, TK3, TKU20-2, TU1, TU2, TSU1, TSU2, TUG ve TUF nolu tutkallı levhaların çekme testi analizi aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (Şekil 4.39).



Şekil 4.39 : T, UF, TK3, TKU20-2, TU1, TU2, TSU1, TSU2, TUG ve TUF nolu tutkallı levhaların çekme testi sonuçları.

Kendi grupları arasından hem katranlı formülasyonlardan en iyi sonuç veren TK3, hem de TKU’lu formülasyonlardan en iyi sonuç veren TKU20-2 kodlu levha grupları seçilerek diğer tüm hibrit ve referans tutkal gruplarıyla basılan levhaların çekme mukavemetleri kıyaslandığında, tüm levha gruplarının P2 tipi levha çekme mukavemeti gereksinimlerini karşıladığı görülmektedir. Yoğunlukların benzer değerlerde olmasına rağmen, tüm üretim şartlarının aynı olduğu proses şartlarında farklı çekme sonuçları elde edilmesinin en başında kullanılan tutkalların farklı özelliklerde olması gelmektedir. Bu sebeple UF tutkalına en yakın çekme sonuçlarının elde edildiği TUG ve TUF tutkallarının TGA ve DSC sonuçları incelendiğinde kürlenme başlangıç ve bitiş sıcaklığını bir miktar arttırdıkları görülmektedir. Bunun temel nedenlerinden birisi çapraz bağ yoğunluğunun artmasıdır. Artan çapraz bağ yoğunluğu sayesinde tutkal ile yonga arasında yapışma mukavemeti optimumum

oranda olmuştur. Bu tutkalların vida ve lap shear test sonuçları da diğer tutkal türlerine göre daha yüksek ve UF'ye en yakın tutkal formülasyonları olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.55 : En iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının çekme testi varyans analizi.

	Varyans kaynağı	Serbestlik derecesi	Tüm varyans	F Oranı %95	Önem seviyesi
En iyi sonuç elde edilen gruplar	Gruplar arası	9	0.066	8.027	S
	Gruplar içi	40	0.008		
	Toplam	49			

NS: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmamıştır. S: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmıştır.

Çizelge 4.55'te en iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının çekme testi sonuçları için varyans analizi sonuçları verilmiştir. Varyans analizi sonucunda gruplar arasında farklılık olduğu tespit edilmiştir. Duncan testi ile homojenlik grupları belirlenmiştir (Çizelge 4.56).

Çizelge 4.56 : En iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının çekme testi homojenlik grupları ve ortalama değerleri.

Levha grupları	Ortalama değer (N/mm ²)	H.G
T	0.6480	BB
UF	0.8760	DD
TK3	0.4400	AA
TKU20-2	0.6420	BB
TU1	0.7220	BC
TU2	0.6720	BC
TSU1	0.6800	BC
TSU2	0.6800	BC
TUG	0.6200	BB
TUF	0.8000	CD

Homojenlik grubu benzer harf ile adlandırılan levha grupları Duncan testi sonuçlarına göre farklılık göstermemektedir.

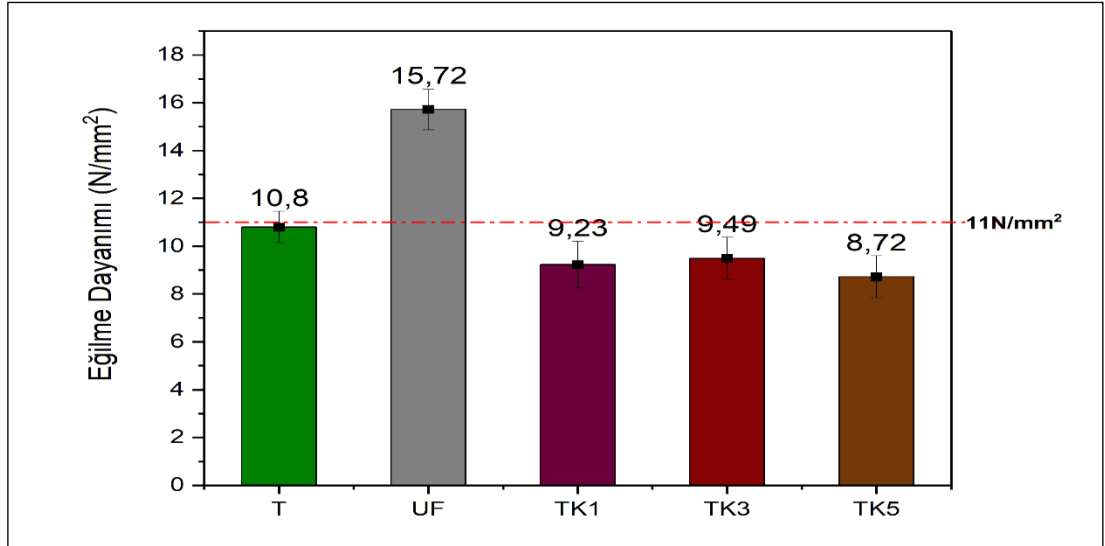
Çizelge 4.56'da T, UF, TK3, TKU20-2, TU1, TU2, TSU1, TSU2, TUG, TUF levha deneme grupları arasında elde edilen farklılık gösterilmiştir.

Pizzi ve diğ. (1995) yaptığı çalışmada, ceviz kabuğu, çam, mimoza ve kebraho ağacı kabuklarından tanen üretimi gerçekleştirmiştir. Ceviz ekstraktlarından yapılan levhaların en yüksek çekme değeri olan 0,8 MPa değerini verdiğini, daha sonra çam, mimoza ve kebraholu levhaların geldiğini belirtmiştir. Bununla birlikte, UF tutkalına

tanen eklenmesi ile mekanik özelliklerin az bir miktarda düştüğü de belirtilmiştir (Carvalho ve diğ, 2014; Elbadawi ve diğ, 2015; Sepahvand ve diğ, 2018). Ayrıca md, yonga levha, OSB ve kontrplak gibi malzemelerin boyutsal stabilitelerini incelemişler ve farklı kompozitlerdeki mekanik ve kopma mukavemetinin, çekme değeri ile doğrudan bağlantılı olduğunu bildirmişlerdir (Kojima ve Suzuki, 2011).

Long (1991) tarafından kebraho polifenollerile yonga levha üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu yapıştırıcı ticari olarak Colatan GT100 adlandırılmıştır. 160 °C’de, 2,6 N/mm² pres basıncında 4,5 dakika presleme altında 16 mm levhalar üretilmiştir. Üretilen levhaların çekme direnci 0,6 N/mm² olarak bulunduğu bildirilmiştir. Ayrıca tanen ilave miktarının arttığında, çekme değerinin paralel olarak düştüğü tespit edilmiştir ve tanen tutkalıyla üretilen yonga levhaların çekme değeri 1,2 N/mm² olarak tespit edilmiştir. Üretilen levhaların çekme değerini kontrol UF tutkalı ile 0,48 N/mm² bulurken, en optimum tutkal karışımı olarak belirlediği mısır nişastası/mimoza taneni/UF tutkalı 10:4:86 karışımı tutkalında ise 0,57 N/mm² olarak tespit etmiştir (Moubarik ve diğ, 2009). Ozsoylu (2016) tarafından yapılan bir çalışmada, UF tutkalı ile üretilen yonga levhaların çekme testi sonuçları ortalaması 0,31-0,57 N/mm² arasında tespit edilmiştir.

T, UF, TK1, TK3 ve TK5 nolu tutkallı levhaların eğilme testi analizi aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (Şekil 4.40).



Şekil 4.40 : T, UF, TK1, TK3 ve TK5 nolu tutkallı levhaların eğilme testi sonuçları.

Levhaların eğilme mukavemetleri incelendiğinde UF tutkalı dışında diğer T ve TK'lı levha gruplarının TS EN 310'a göre minimum standart limiti olan 11 N/mm²'nin altında sonuç verdikleri görülmüştür. T grubu levhaların eğilme test sonucunun limite çok yakın geldiği görülmektedir.

Çizelge 4.57 : TK serisi levha deneme gruplarının eğilme testi varyans analizi.

TK serisi	Varyans kaynağı	Serbestlik derecesi	Tüm varyans	F Oranı %95	Önem seviyesi
	Gruplar arası	4	24.535	34.929	S
	Gruplar içi	10	0.702		
	Toplam	14			

NS: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmamıştır. S: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmıştır.

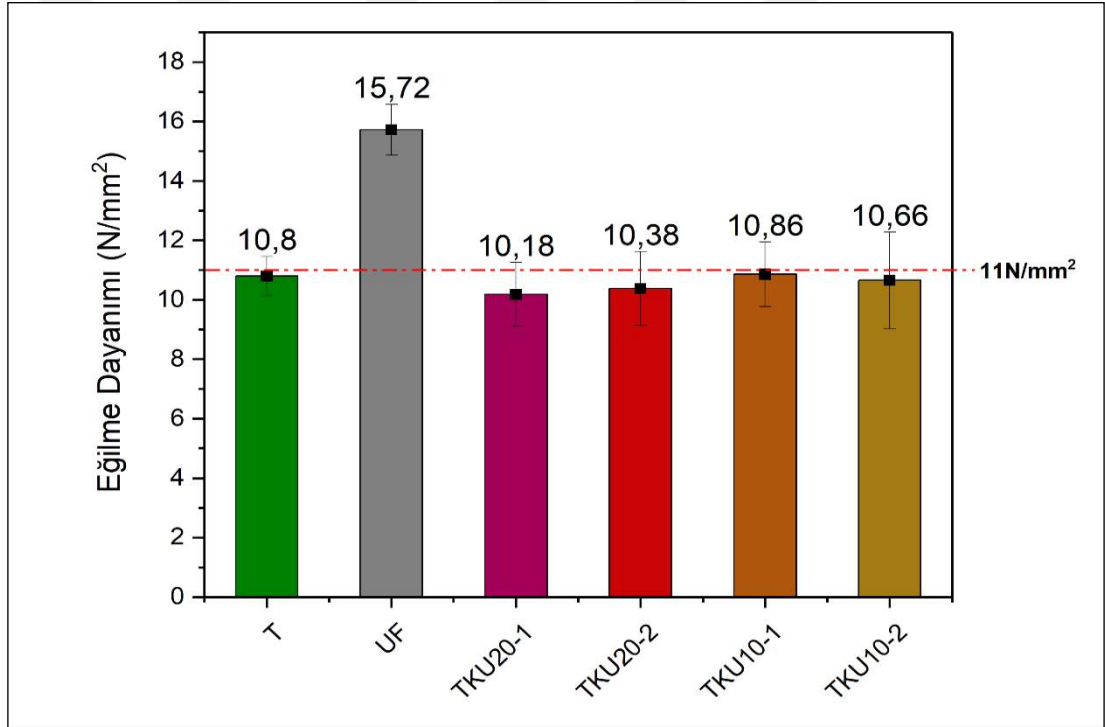
Çizelge 4.57'de en iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının eğilme testi sonuçları için varyans analizi sonuçları verilmiştir. Varyans analizi sonucunda gruplar arasında farklılık olduğu tespit edilmiştir. Duncan testi ile homojenlik grupları belirlenmiştir (Çizelge 4.58).

Çizelge 4.58 : TK serisi levha deneme gruplarının eğilme testi homojenlik grupları ve ortalama değerleri.

Levha grupları	Ortalama değer (N/mm ²)	H.G
T	10.800	BB
UF	15.720	CC
TK1	9.230	AB
TK3	9.490	AB
TK5	8.72	AA

Homojenlik grubu benzer harf ile adlandırılan levha grupları Duncan testi sonuçlarına göre farklılık göstermemektedir.

Çizelge 4.58’de T, UF, TK1, TK3, TK5 levha deneme grupları arasında elde edilen farklılık gösterilmiştir. T, UF, TKU20-1, TKU20-2, TKU10-1 ve TKU10-2 nolu tutkallı levhaların eğilme testi analizi aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (Şekil 4.41).



Şekil 4.41 : T, UF, TKU20-1, TKU20-2, TKU10-1 ve TKU10-2 nolu tutkallı levhaların eğilme testi sonuçları.

Katranlı levha gruplarında olduğu gibi, katran ve tanen ilavesiyle oluşturulan bu levha gruplarında da eğilme test sonuçlarının limiti sağlayamadıkları görülmektedir. Diğer TK’lı gruplara kıyasla, formülasyona tanenin ilavesiyle eğilme direncinin bir miktar da olsa arttığı görülmektedir. Yoğunlukları yakın ve üretim şartları aynı olmasına rağmen eğilme değerlerindeki düşüklüğün bir sebebi levha rutubetleridir. Levha rutubetleri incelendiğinde %7’ye yakın ve optimum rutubet değerleri ile levhaların

üretildiği görülmüştür. Dolayısıyla yongaların eğilme testlerini arttırmak için bir miktar yoğunluk, tutkal arttırımı ve pres parametrelerinde değişikliğe gidilmesinin denenebileceği görülmektedir.

Çizelge 4.59 : TKU serisi levha deneme gruplarının eğilme testi varyans analizi.

	Varyans kaynağı	Serbestlik derecesi	Tüm varyans	F Oranı %95	Önem seviyesi
TKU serisi	Gruplar arası	5	13.430	10.637	S
	Gruplar içi	12	1.263		
	Toplam	17			

NS: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmamıştır. S: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmıştır.

Çizelge 4.59’da en iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının eğilme testi sonuçları için varyans analizi sonuçları verilmiştir. Varyans analizi sonucunda gruplar arasında farklılık olduğu tespit edilmiştir. Duncan testi ile homojenlik grupları belirlenmiştir (Çizelge 4.60).

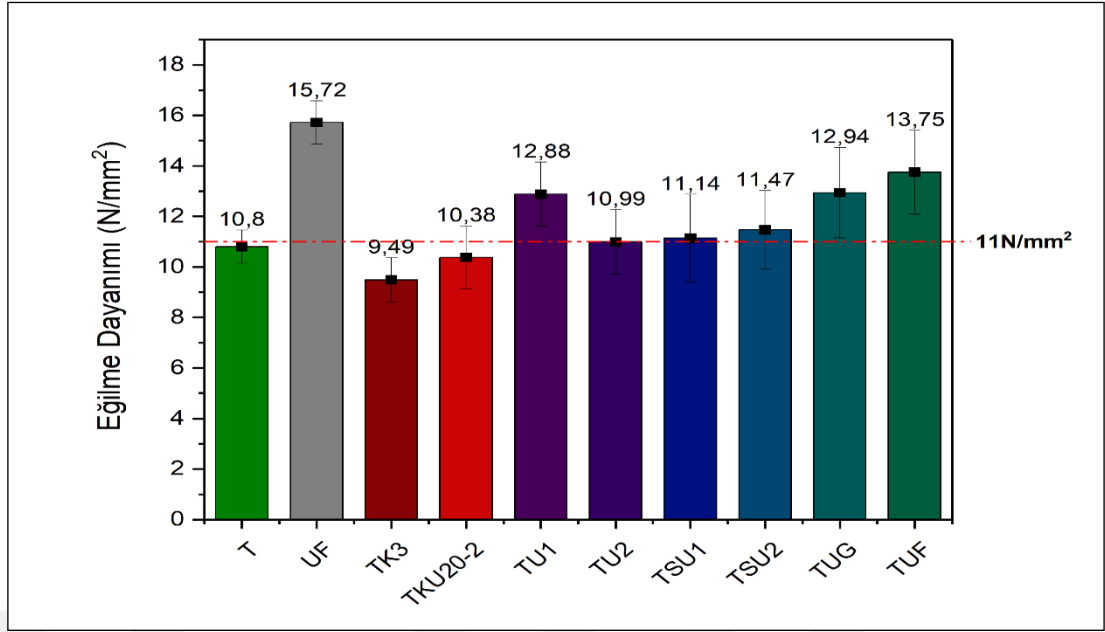
Çizelge 4.60 : TKU serisi levha deneme gruplarının eğilme testi homojenlik grupları ve ortalama değerleri.

Levha grupları	Ortalama değer (N/mm ²)	H.G
T	10.800	AA
UF	15.720	BB
TKU20-1	10.180	AA
TKU20-2	10.380	AA
TKU10-1	10.860	AA
TKU10-2	10.660	AA

Homojenlik grubu benzer harf ile adlandırılan levha grupları Duncan testi sonuçlarına göre farklılık göstermemektedir.

Çizelge 4.60’da T, UF, TKU20-1, TKU20-2, TKU10-1, TKU10-2 levha deneme grupları arasında elde edilen farklılık gösterilmiştir.

T, UF, TK3, TKU20-2, TU1, TU2, TSU1, TSU2, TUG ve TUF nolu tutkallı levhaların eğilme testi analizi aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (Şekil 4.42).



Şekil 4.42 : T, UF, TK3, TKU20-2, TU1, TU2, TSU1, TSU2, TUG ve TUF nolu tutkallı levhaların eğilme testi sonuçları.

T, TK3 ve TKU20-2 dışındaki tüm levha gruplarının eğilme test sonuçlarının limit değer üzerinde geldiği tespit edilmiştir. En yüksek eğilme mukavemet değerlerinin sırasıyla TUF, TUG ve TU1 nolu levhalardan elde edildiği görülmektedir. Eğilme testi özelinde, limit altında gelen tutkallar için yapılması gerekli adımlar bir üst kategoride yorumlanmıştır.

Çizelge 4.61 : En iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının eğilme testi varyans analizi

	Varyans kaynağı	Serbestlik derecesi	Tüm varyans	F Oranı %95	Önem seviyesi
En iyi sonuç elde edilen gruplar	Gruplar arası	9	10.315	5.738	S
	Gruplar içi	20	1.798		
	Toplam	29			

NS: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmamıştır. S: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmıştır.

Çizelge 4.61’de en iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının eğilme testi sonuçları için varyans analizi sonuçları verilmiştir. Varyans analizi sonucunda gruplar arasında farklılık olduğu tespit edilmiştir. Duncan testi ile homojenlik grupları belirlenmiştir (Çizelge 4.62).

Çizelge 4.62 : En iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının eğilme testi homojen grupları ve ortalama değerleri.

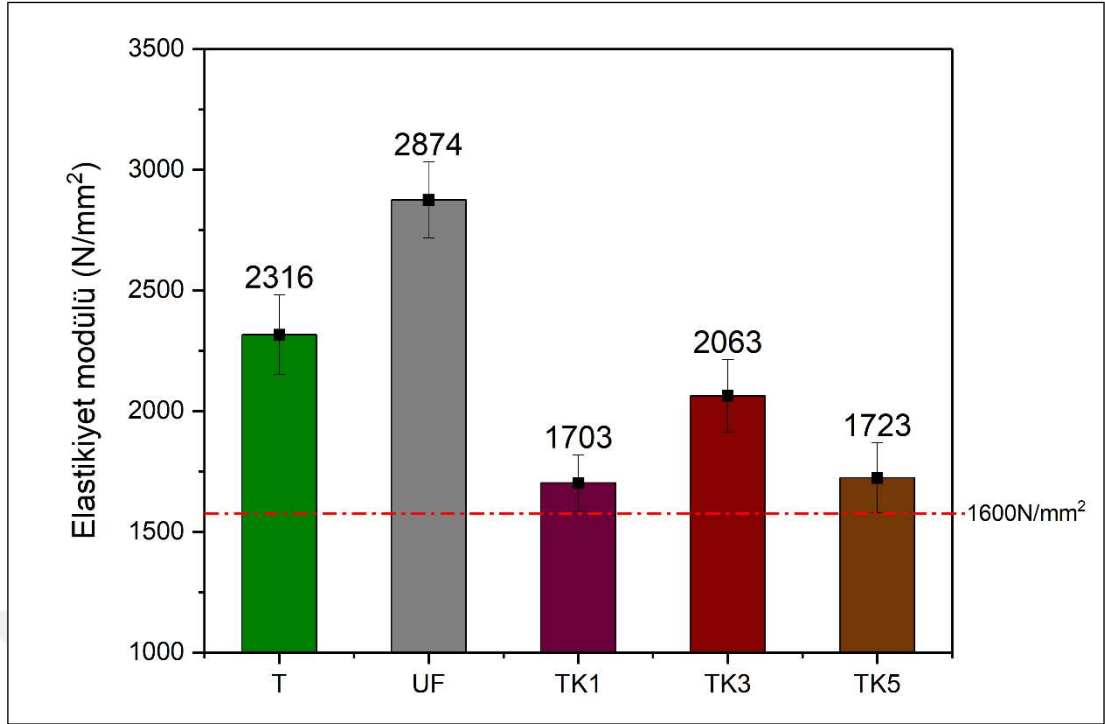
Levha grupları	Ortalama değer (N/mm ²)	H.G
T	10.800	AB
UF	15.720	DD
TK3	9.490	AA
TKU20-2	10.380	AB
TU1	12.880	BC
TU2	10.990	AB
TSU1	11.140	AB
TSU2	11.470	ABC
TUG	12.940	BC
TUF	13.750	CD

Homojenlik grubu benzer harf ile adlandırılan levha grupları Duncan testi sonuçlarına göre farklılık göstermemektedir.

Çizelge 4.62’de T, UF, TK3, TKU20-2, TU1, TU2, TSU1, TSU2, TUG, TUF levha deneme grupları arasında elde edilen farklılık gösterilmiştir.

Zhang ve diğ, (2023) tarafından yapılan çalışmada, tutkal içeriğindeki kondense tanen oranı arttıkça eğilme ve çekme değerinin arttığı, 2+24 saat şişme miktarının ise düştüğü belirtilmiştir. Ozsoylu (2016) tarafından yapılan bir çalışmada, UF tutkalı ile üretilen yonga levhaların eğilme direnci testi sonuçları ortalaması 11,49-15,60 N/mm² arasında tespit edilmiştir. Ceriops decandra (Griff.) kabuğundan üretilen tanen tutkalları üretilen yonga levhaların eğilme testi sonuçları, %100 UF tutkalı ile üretilenlerde 14 MPa gelirken, %100 tanen tutkalı ile üretilen yonga levhalarda ise 18,43 MPa olarak tespit edilmiştir (Nath ve diğ, 2018).

T, UF, TK1, TK3 ve TK5 nolu tutkallı levhaların elastikiyet testi analizi aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (Şekil 4.43).



Şekil 4.43 : T, UF, TK1, TK3 ve TK5 nolu tutkalı levhaların elastikiyet testi sonuçları.

TK kodlu levha formülasyonlarının hepsi, TS EN 310'a göre minimum elastikiyet modülü limiti olan 1600 N/mm² değeri üzerinde sonuçlar göstermiştir. TK kodlu levhalar arasında en yüksek elastikiyet modülü değeri TK3 nolu levha grubundan elde edilmiştir. %100 tanen tutkalı ile üretilen levhalarda elastikiyet modülünün 2316 N/mm² gelmesine karşılık, tanen tutkalına katran solüsyonu ilavesiyle bu değerin 2063 N/mm²'ye düştüğü görülmektedir. Dolayısıyla katran ilavesinin elastikiyet modülünü düşürdüğü tespit edilmiştir.

Çizelge 4.63 : TK serisi levha deneme gruplarının elastikiyet modülü varyans analizi

	Varyans kaynağı	Serbestlik derecesi	Tüm varyans	F Oranı %95	Önem seviyesi
TK serisi	Gruplar arası	4	705323.100	32.138	S
	Gruplar içi	10	21946.733		
	Toplam	14			

NS: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmamıştır. S: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmıştır.

Çizelge 4.63'te TK serisi levha deneme gruplarının elastikiyet modülü sonuçları için varyans analizi sonuçları verilmiştir. Varyans analizi sonucunda gruplar arasında

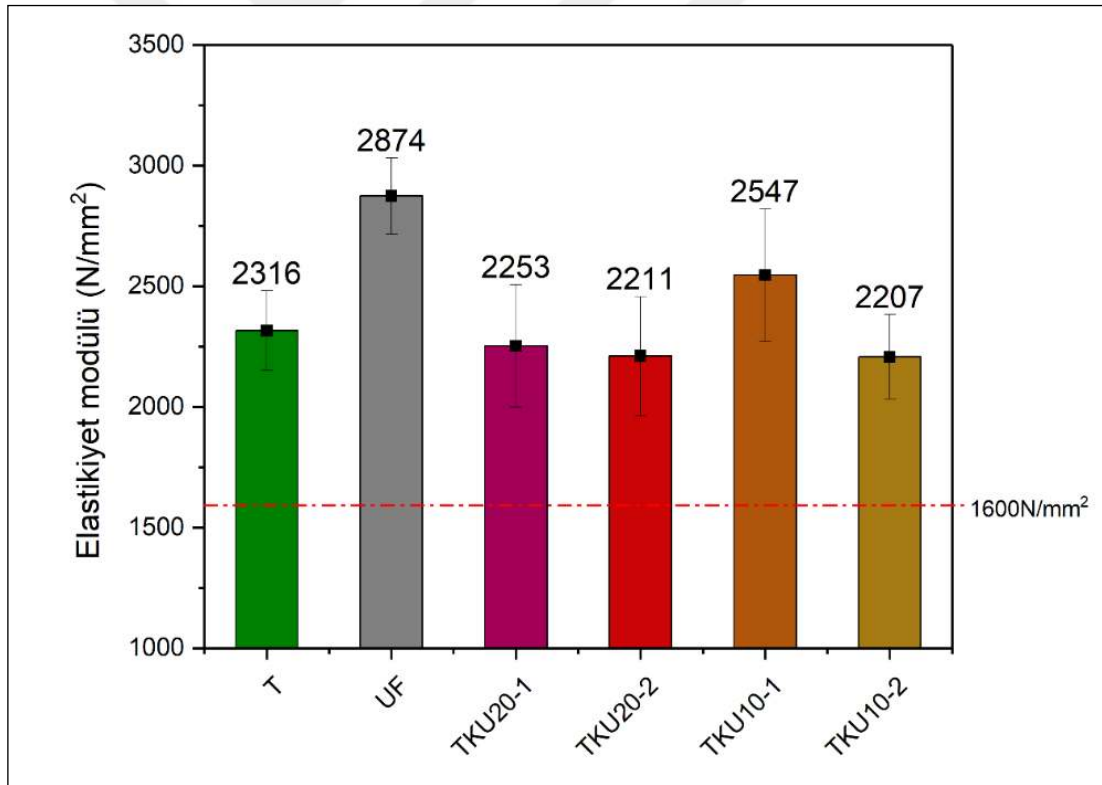
farklılık olduğu tespit edilmiştir. Duncan testi ile homojenlik grupları belirlenmiştir (Çizelge 4.64).

Çizelge 4.64 : TK serisi levha deneme gruplarının elastikiyet modülü homojen grupları ve ortalama değerleri.

Levha grupları	Ortalama değer (N/mm ²)	H.G
T	2315	BB
UF	2873	CC
TK1	1702	AA
TK3	2062	BB
TK5	1722	AA

Homojenlik grubu benzer harf ile adlandırılan levha grupları Duncan testi sonuçlarına göre farklılık göstermemektedir.

Çizelge 4.64'te T, UF, TK1, TK3, TK5 levha deneme grupları arasında elde edilen farklılık gösterilmiştir.



Şekil 4.44 : T, UF, TKU20-1, TKU20-2, TKU10-1 ve TKU10-2 nolu tutkallı levhaların elastikiyet testi sonuçları.

T, UF, TKU20-1, TKU20-2, TKU10-1 ve TKU10-2 nolu tutkallı levhaların elastikiyet testi analizi aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (Şekil 4.44).

TKU kodlu formülasyonların hepsinde 1600 N/mm² üzerinde elastikiyet modülü değerleri elde edilmiştir. TKU-10 kodlu levhalarda ortalama olarak 2377 N/mm² değeri elde edilirken, TKU-20 kodlu gruplarda 2232 N/mm² değeri elde edilmiştir. Bu iki grup arasındaki 145 N/mm²'lik farkın tanen-katran ilavesinin artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.65 : TKU serisi levha deneme gruplarının elastikiyet modülü varyans analizi.

	Varyans kaynağı	Serbestlik derecesi	Tüm varyans	F Oranı %95	Önem seviyesi
TKU serisi	Gruplar arası	5	208745.600	4.435	S
	Gruplar içi	12	47067.000		
	Toplam	17			

NS: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmamıştır. S: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmıştır.

Çizelge 4.65'te TKU serisi levha deneme gruplarının elastikiyet modülü sonuçları için varyans analizi sonuçları verilmiştir. Varyans analizi sonucunda gruplar arasında farklılık olduğu tespit edilmiştir. Duncan testi ile homojenlik grupları belirlenmiştir (Çizelge 4.66).

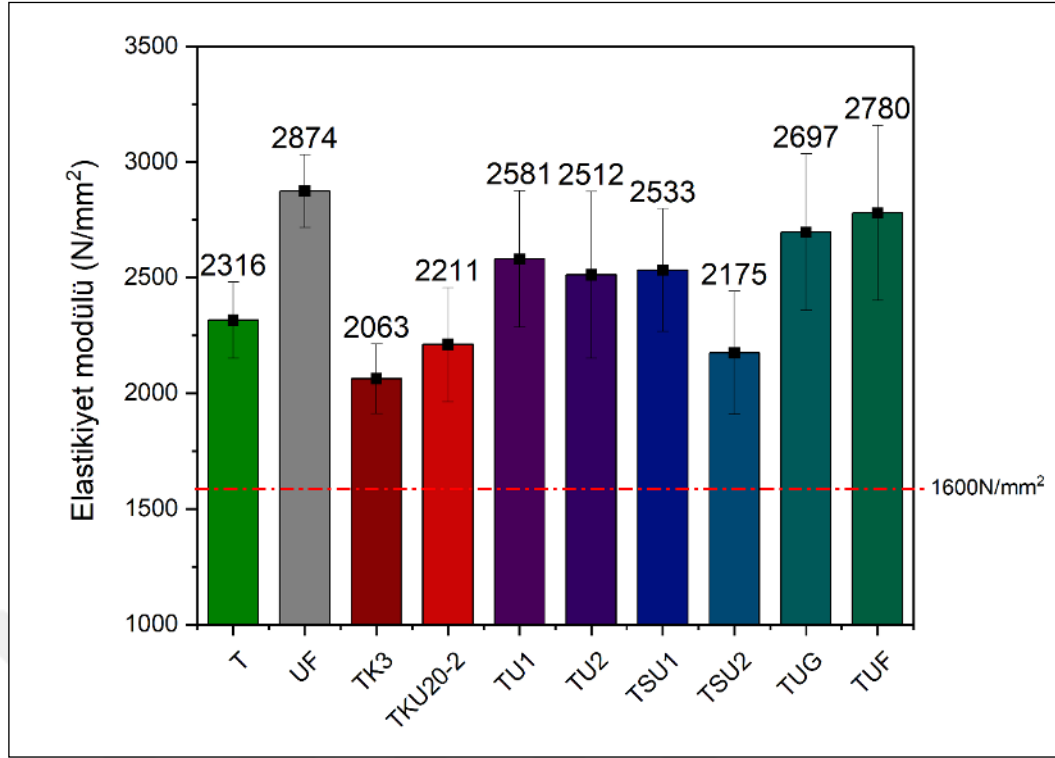
Çizelge 4.66 : Deneme levhalarına ait elastikiyet modülü homojen grupları ve ortalama değerleri.

Levha grupları	Ortalama değer (N/mm ²)	H.G
T	2315	AA
UF	2873	BB
TKU20-1	2252	AA
TKU20-2	2210	AA
TKU10-1	2546	AB
TKU10-2	2206	AA

Homojenlik grubu benzer harf ile adlandırılan levha grupları Duncan testi sonuçlarına göre farklılık göstermemektedir.

Çizelge 4.66'da T, UF, TKU20-1, TKU20-2, TKU10-1, TKU10-2 levha deneme grupları arasında elde edilen farklılık gösterilmiştir.

T, UF, TK3, TKU20-2, TU1, TU2, TSU1, TSU2, TUG ve TUF nolu tutkallı levhaların elastikiyet testi analizi aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (Şekil 4.45).



Şekil 4.45 : T, UF, TK3, TKU20-2, TU1, TU2, TSU1, TSU2, TUG ve TUF nolu tutkallı levhaların elastikiyet testi sonuçları.

TS EN 310'a göre yapılan elastikiyet modülü testinde, hem referans T ve UF levha grubu, hem de diğer tüm hibrit levha grupları değerlerinin limit değerinin üzerinde olduğu tespit edilmiştir. En yüksek elastikiyet modülü sonucu TUG ve TUF levha gruplarından elde edilmiştir. Bu tutkal gruplarının çekme, eğilme ve lap shear test sonuçları da, ticari UF tutkalı hariç tüm diğer tutkal gruplarına göre en yüksek geldiği görülmüştür.

Çizelge 4.67 : En iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının varyans analizi.

	Varyans kaynağı	Serbestlik derecesi	Tüm varyans	F Oranı %95	Önem seviyesi
En iyi sonuç elde edilen gruplar	Gruplar arası	9	224064.533	3.093	S
	Gruplar içi	20	72439.933		
	Toplam	29			

NS: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmamıştır. S: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmıştır.

Çizelge 4.67’de en iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının elastikiyet modülü sonuçları için varyans analizi sonuçları verilmiştir. Varyans analizi sonucunda gruplar arasında farklılık olduğu tespit edilmiştir. Duncan testi ile homojenlik grupları belirlenmiştir (Çizelge 4.68).

Çizelge 4.68 : En iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının elastikiyet modülü homojen grupları ve ortalama değerleri.

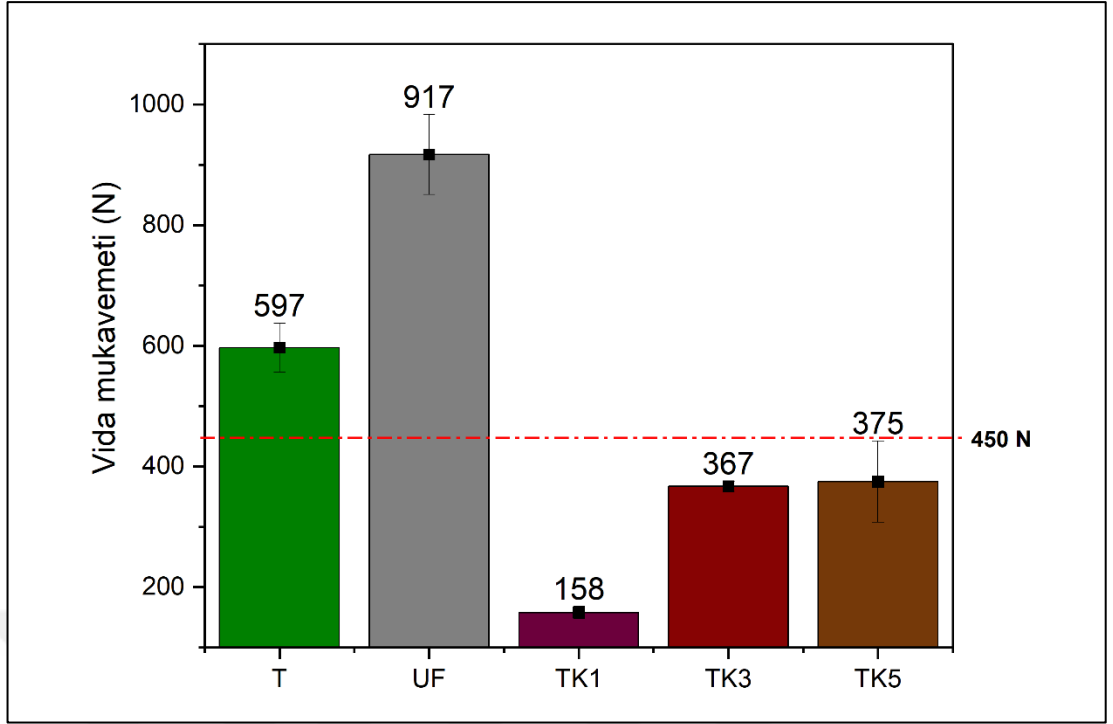
Levha grupları	Ortalama değer (N/mm ²)	H.G
T	2315	ABC
UF	2873	DD
TK3	2062	AA
TKU20-2	2210	AB
TU1	2580	ABCD
TU2	2511	ABCD
TSU1	2532	ABCD
TSU2	2174	AA
TUG	2696	BCD
TUF	2779	CD

Homojenlik grubu benzer harf ile adlandırılan levha grupları Duncan testi sonuçlarına göre farklılık göstermemektedir.

Çizelge 4.68’de T, UF, TK3, TKU20-2, TU1, TU2, TSU1, TSU2, TUG, TUF levha deneme grupları arasında elde edilen farklılık gösterilmiştir.

Boran ve diğ. (2012) tarafından beyaz meşe kabukları ve UF tutkalı ile yapılan bir çalışmada, UF tutkalına belirli oranlar tanen solüsyonu ilave edilmiştir. Tanen ilave miktarı arttıkça kontrol örneğine göre, eğilme değerinin azaldığı görülmektedir. Üretilen levhaların elastikiyet değerini kontrol UF tutkalı ile 2481 N/mm² bulurken, en optimum tutkal karışımı olarak belirlediği mısır nişastası/mimoza taneni/UF tutkalı 10:4:86 karışımı tutkalında ise 3090 N/mm² olarak tespit etmiştir. Ozsoylu (2016) tarafından yapılan bir çalışmada, UF tutkalı ile üretilen yonga levhaların elastikiyet modülü testi sonuçları ortalaması 1840-2600 N/mm² arasında tespit edilmiştir. Ceriops decandra (Griff.) kabuğundan üretilen tanen tutkalları üretilen yonga levhaların elastikiyet testi sonuçları, %100 UF tutkalı ile üretilenlerde 598,72 MPa gelirken, %100 tanen tutkalı ile üretilen yonga levhalarda ise %948 MPa olarak tespit edilmiştir (Nath ve diğ. 2018).

T, UF, TK1, TK3 ve TK5 nolu tutkalı levhaların vida testi analizi aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (Şekil 4.46).



Şekil 4.46 : T, UF, TK1, TK3 ve TK5 nolu tutkallı levhaların vida testi sonuçları.

TS EN 320'ye göre yapılan kenar vida testinde minimum limit 450 N'dur. T ve UF referans grubu levhaları bu limiti sağlarken, TK kodlu levhaların mukavemet değerlerinin limit dışında geldiği görülmektedir. Katranlı levha grubu tutkallarının düşük yüzey gerilimi ve viskozitesi sayesinde, yonga yüzeyi ile lif çeperlerine daha iyi yayıldığı düşünülmektedir. Ancak bu daha homojen dağılımı, daha iyi bir yapışma performansı gösteren tutkal ile daha yüksek mekanik sonuçlar elde edilebilir. TK'lı tutkal çekme sonuçları incelendiğinde en düşük yapışma performansını gösteren çekme değeri TK'lı formülasyonlarda olduğu görülmüştür. Katranlı formülasyonların DSC termogramlarında ise TK ilavesi ile tutkalın kürlenme başlangıç sıcaklığının arttığı görülmektedir. Bu sebeple bu tutkal türlerinde daha uzun pres zamanı ve daha yüksek pres sıcaklıkları gerekli olduğu söylenebilir. Ancak üretilen tüm levhaların proses şartları aynı olarak üretildiğinden ve tek değişken tutkal türleri olduğundan dolayı bu proses farklılıkları farklı çalışmalarda denenebilir.

Çizelge 4.69'da TK serisi levha deneme gruplarının vida testi sonuçları için varyans analizi sonuçları verilmiştir. Varyans analizi sonucunda gruplar arasında farklılık olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.69 : TK serisi levha deneme gruplarının vida testi varyans analizi.

	Varyans kaynağı	Serbestlik derecesi	Tüm varyans	F Oranı %95	Önem seviyesi
TK serisi	Gruplar arası	4	415121.252	224.782	S
	Gruplar içi	20	1846.774		
	Toplam	24			

NS: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmamıştır. S: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmıştır.

Duncan testi ile homojenlik grupları belirlenmiştir (Çizelge 4.70). Çizelge 4.70’te T, UF, TK1, TK3, TK5 levha deneme grupları arasında elde edilen farklılık gösterilmiştir.

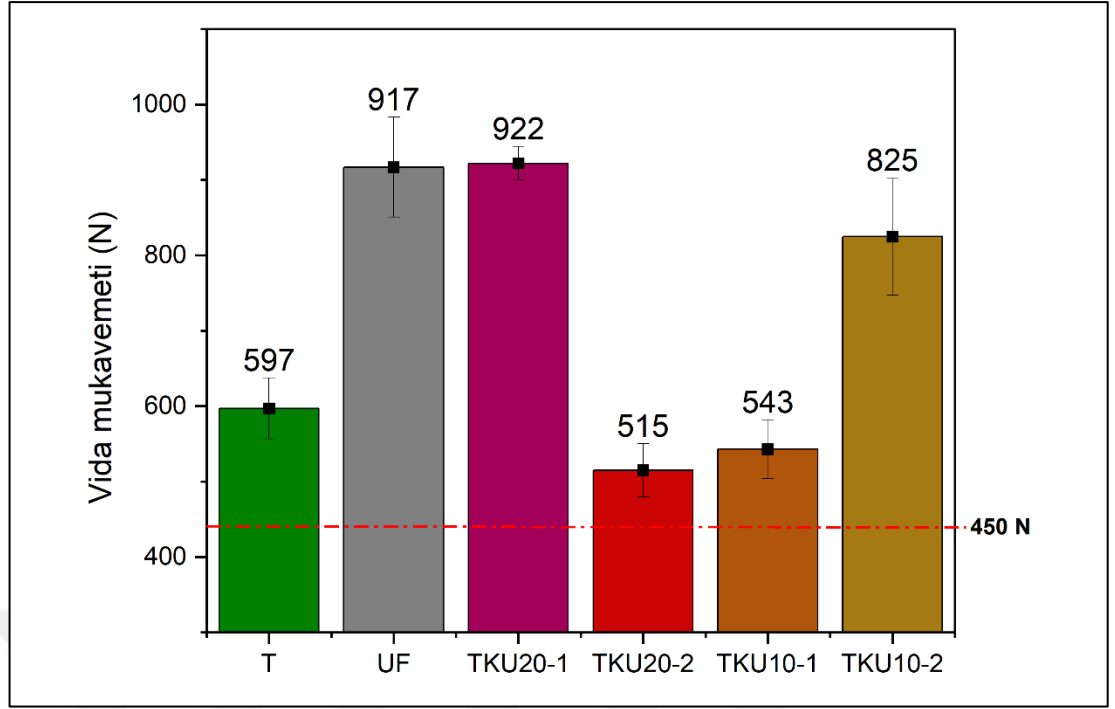
Çizelge 4.70 : TK serisi levha deneme gruplarının vida testi homojenlik grupları ve ortalama değerleri.

Levha grupları	Ortalama değer (N)	H.G
T	597	CC
UF	917	DD
TK1	158	AA
TK3	366	BB
TK5	374	BB

Homojenlik grubu benzer harf ile adlandırılan levha grupları Duncan testi sonuçlarına göre farklılık göstermemektedir.

T, UF, TKU20-1, TKU20-2, TKU10-1 ve TKU10-2 nolu tutkallı levhaların vida testi analizi aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (Şekil 4.47).

TKU grubu levhalarda vida testi sonuçları, limit değer üzerinde gelmiştir. Hatta TKU20-1 grubunda UF kodlu gruptan çok az bir farkla yukarıda değerler elde edilmiştir. Tamamen tanenden üretilen levhaların vida testi 450 N’nun biraz üzerinde gelirken, UF tutkalına tanen ve katranın ilave edilmesiyle elde edilen TKU20-1 kodlu levhada limitin 2 katı değerler elde edilmiştir. T ve TK kodlu levha gruplarına göre daha yüksek vida testi sonucu elde edilmesinin başında tutkalın katı maddesi oranı gelmektedir. TKU kodlu tutkallarda %65 katıda olan UF tutkalı üzerine %40 katıdaki tanen ve katran solüsyonu ilave edilerek formülasyon oluşturulmuştur. Dolayısıyla elde edilen tutkal katısı T ve TK’lı formülasyonlardan daha yüksek olduğundan tutkal-yonga arasında daha iyi bir bağlanma ve presleme aşamasında suyun uzaklaşması ile optimum yapışma sağlamıştır.



Şekil 4.47 : T, UF, TKU20-1, TKU20-2, TKU10-1 ve TKU10-2 nolu tutkallı levhaların vida testi sonuçları.

T tutkalına göre daha düşük viskozite ve yüzey gerilimi sayesinde, bu tutkal grubunda katran ilavesine rağmen daha iyi bir yayılım olduğu düşünülmektedir. Bu sayede çekme değeri, T tutkalı ile benzer olarak $0,65\text{N/mm}^2$ olarak ölçülmüştür.

Çizelge 4.71 : TKU serisi levha deneme gruplarının vida testi varyans analizi.

	Varyans kaynağı	Serbestlik derecesi	Tüm varyans	F Oranı %95	Önem seviyesi
TKU serisi	Gruplar arası	5	179088,203	72.550	S
	Gruplar içi	24	2468,485		
	Toplam	29			

NS: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmamıştır. S: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmıştır.

Çizelge 4.71’de TKU serisi levha deneme gruplarının vida testi sonuçları için varyans analizi sonuçları verilmiştir. Varyans analizi sonucunda gruplar arasında farklılık olduğu tespit edilmiştir. Duncan testi ile homojenlik grupları belirlenmiştir (Çizelge 4.72).

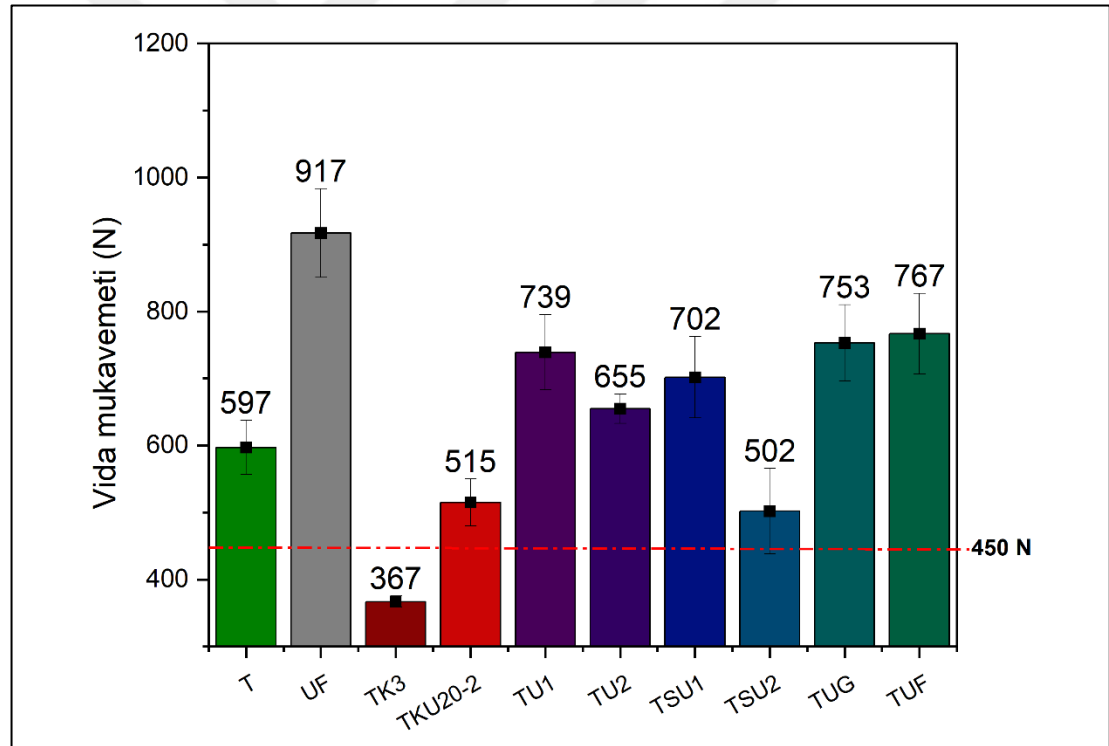
Çizelge 4.72 : TKU serisi levha deneme gruplarının vida testi homojenlik grupları ve ortalama değerleri.

Levha grupları	Ortalama değer (N)	H.G
T	597	BB
UF	917	DD
TKU20-1	921	DD
TKU20-2	514	AA
TKU10-1	543	AB
TKU10-2	825	CC

Homojenlik grubu . Benzer harf ile adlandırılan levha grupları Duncan testi sonuçlarına göre farklılık göstermemektedir.

Çizelge 4.72’de T, UF, TKU20-1, TKU20-2, TKU10-1, TKU10-2 levha deneme grupları arasında elde edilen farklılık gösterilmiştir.

T, UF, TK3, TKU20-2, TU1, TU2, TSU1, TSU2, TUG ve TUF nolu tutkallı levhaların vida testi analizi aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (Şekil 5.48).



Şekil 4.48 : T, UF, TK3, TKU20-2, TU1, TU2, TSU1, TSU2, TUG ve TUF nolu tutkallı levhaların vida testi sonuçları.

TK3 nolu levha grubu dışında, diğer levhaların vida testi sonuçlarının limitler içerisinde olduğu görülmektedir. TUG ve TUF levha grubu sonuçlarının, en yüksek değer elde edildiği UF grubuna en yakın mukavemet değerleri sergilediği tespit edilmiştir. FA ve GA ilavesi ile artan lap shear ve çekme sonuçlarının da bu tutkal gruplarının en iyi performans veren tutkallar olduğunu doğrulamaktadır. Bu özellikler

neticesinde TUG ve TUF levhalarının en başarılı vida testi sonucu elde edilen örnekler olduğunu göstermiştir.

Çizelge 4.73 : En iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının vida testi varyans analizi.

	Varyans kaynağı	Serbestlik derecesi	Tüm varyans	F Oranı %95	Önem seviyesi
En iyi sonuç elde edilen gruplar	Gruplar arası	9	127336.443	49.188	S
	Gruplar içi	40	2588.756		
	Toplam	49			

NS: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmamıştır. S: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmıştır.

Çizelge 4.73'te en iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının vida testi sonuçları için varyans analizi sonuçları verilmiştir. Varyans analizi sonucunda gruplar arasında farklılık olduğu tespit edilmiştir. Duncan testi ile homojenlik grupları belirlenmiştir (Çizelge 4.74).

Çizelge 4.74 : En iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının vida testi homojenlik grupları ve ortalama değerleri.

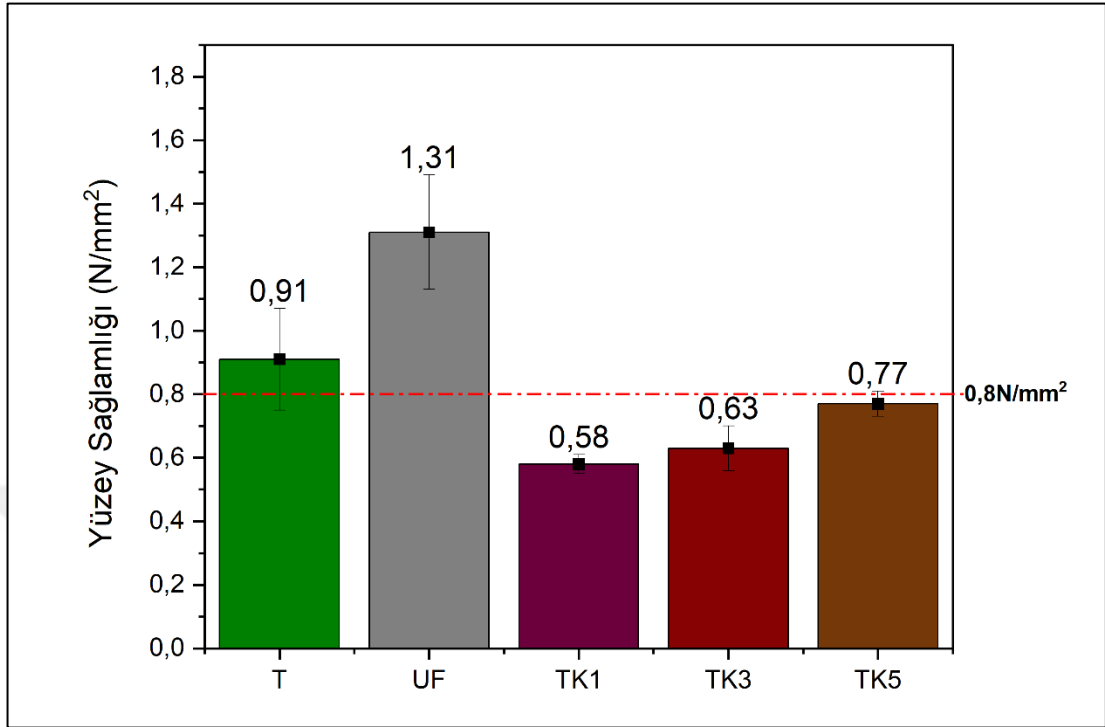
Levha grupları	Ortalama değer (N)	H.G
T	597	CC
UF	917	FF
TK3	366	AA
TKU20-2	514	BB
TU1	739	EE
TU2	654	CD
TSU1	702	DE
TSU2	502	BB
TUG	753	EE
TUF	766	EE

Homojenlik grubu . Benzer harf ile adlandırılan levha grupları Duncan testi sonuçlarına göre farklılık göstermemektedir.

Çizelge 4.74'te T, UF, TK3, TKU20-2, TU1, TU2, TSU1, TSU2, TUG, TUF levha deneme grupları arasında elde edilen farklılık gösterilmiştir.

Lee ve diğ. (2021) tarafından yapılan çalışmada, vida testi değerleri incelendiğinde $\text{tanen} > \text{PF} > \text{UF}$ sıralamasının olduğunu belirtmişlerdir. Tanen ile üretilen levhaların diğer iki tutkal türünden daha başarılı sonuç verdiği ifade edilmiştir. OSB li levhaların vida değerlerinin, yonga levhalardan ortalama 5 MPa daha yüksek olduğu ifade

edilmiştir (CNS, 2014). T, UF, TK1, TK3 ve TK5 nolu tutkallı levhaların yüzey sağlamlığı testi analizi aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (Şekil 4.49).



Şekil 4.49 : T, UF, TK1, TK3 ve TK5 nolu tutkallı levhaların yüzey sağlamlığı test sonuçları.

TS EN 311'e göre yapılan yüzey sağlamlığı testinde $\geq 0,8 \text{ N/mm}^2$ limiti sağlanmalıdır. T ve UF referans levhalarında bu sağlanırken, TK gruplarında sağlanamadığı görülmektedir. TK5 levha grubunda $0,77 \text{ N/mm}^2$ ile standarta çok yakın değerler elde edildiği görülmektedir. Bu tutkal grupları ile üretilen levhaların çekme ve vida değerlerinin de düşük olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.75 : TK serisi levha deneme gruplarının yüzey sağlamlığı varyans analizi.

	Varyans kaynağı	Serbestlik derecesi	Tüm varyans	F Oranı %95	Önem seviyesi
TK serisi	Gruplar arası	4	0.257	11.737	S
	Gruplar içi	10	0.022		
	Toplam	14			

NS: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmamıştır. S: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmıştır.

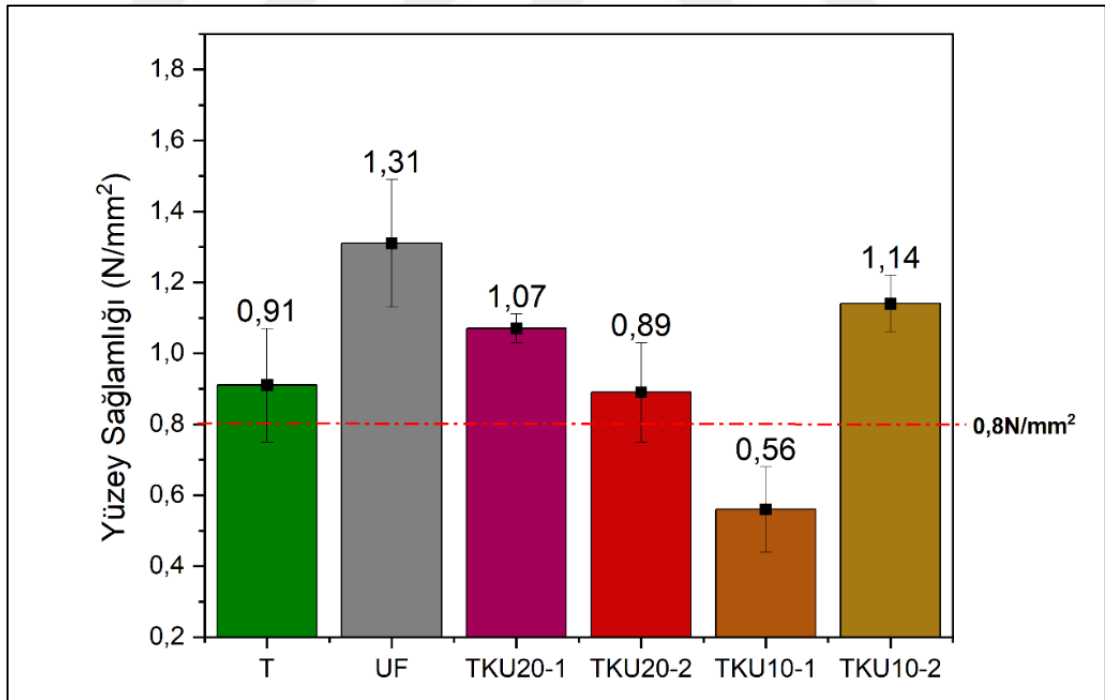
Çizelge 4.75'te TK serisi levha deneme gruplarının yüzey sağlamlığı testi sonuçları için varyans analizi sonuçları verilmiştir. Varyans analizi sonucunda gruplar arasında farklılık olduğu tespit edilmiştir. Duncan testi ile homojenlik grupları belirlenmiştir (Çizelge 4.76).

Çizelge 4.76 : TK serisi levha deneme gruplarının yüzey sağlamlığı homojenlik grupları ve ortalama değerleri.

Levha grupları	Ortalama değer (N/mm ²)	H.G
T	0.91	BB
UF	1.31	CC
TK1	0.58	AA
TK3	0.63	AB
TK5	0.77	AB

Homojenlik grubu . Benzer harf ile adlandırılan levha grupları Duncan testi sonuçlarına göre farklılık göstermemektedir.

Çizelge 4.76'da T, UF, TK1, TK3, TK5 levha deneme grupları arasında elde edilen farklılık gösterilmiştir. T, UF, TKU20-1, TKU20-2, TKU10-1 ve TKU10-2 nolu tutkallı levhaların yüzey sağlamlığı testi analizi aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (Şekil 4.50).



Şekil 4.50 : T, UF, TKU20-1, TKU20-2, TKU10-1 ve TKU10-2 nolu tutkallı levhaların yüzey sağlamlığı test sonuçları.

TKU10-1 levha grubuna yapılan yüzey sağlamlığı testinde 0,56 N/mm² değeri elde edilmiştir. Aynı formülasyonun diğer levha grubuna bakıldığında 1,14 N/mm² değeri

elde edilmiştir. TKU10 kodlu iki levha grubu ortalama değeri 0,85 N/mm² ile limiti sağladığı görülmektedir. Bu farklılığın, katran ilavesi sonrası tutkal çözeltisi içerisindeki heterojen dağılımdan kaynaklandığı düşünülmektedir. TKU20 grubunda ise ortalama 0,98 N/mm² değeri elde edilmiştir. TKU kodlu levha gruplarının, yüzey sağlamlığında olduğu gibi, diğer mekanik özelliklerinin TK kodlu levhalardan daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.77 : TKU serisi levha deneme gruplarının yüzey sağlamlığı varyans analizi.

	Varyans kaynağı	Serbestlik derecesi	Tüm varyans	F Oranı %95	Önem seviyesi
TKU serisi	Gruplar arası	5	0.199		S
	Gruplar içi	12	0.028		
	Toplam	17			

NS: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmamıştır. S: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmıştır.

Çizelge 4.77’de TKU serisi levha deneme gruplarının yüzey sağlamlığı testi sonuçları için varyans analizi sonuçları verilmiştir. Varyans analizi sonucunda gruplar arasında farklılık olduğu tespit edilmiştir. Duncan testi ile homojenlik grupları belirlenmiştir (Çizelge 4.78).

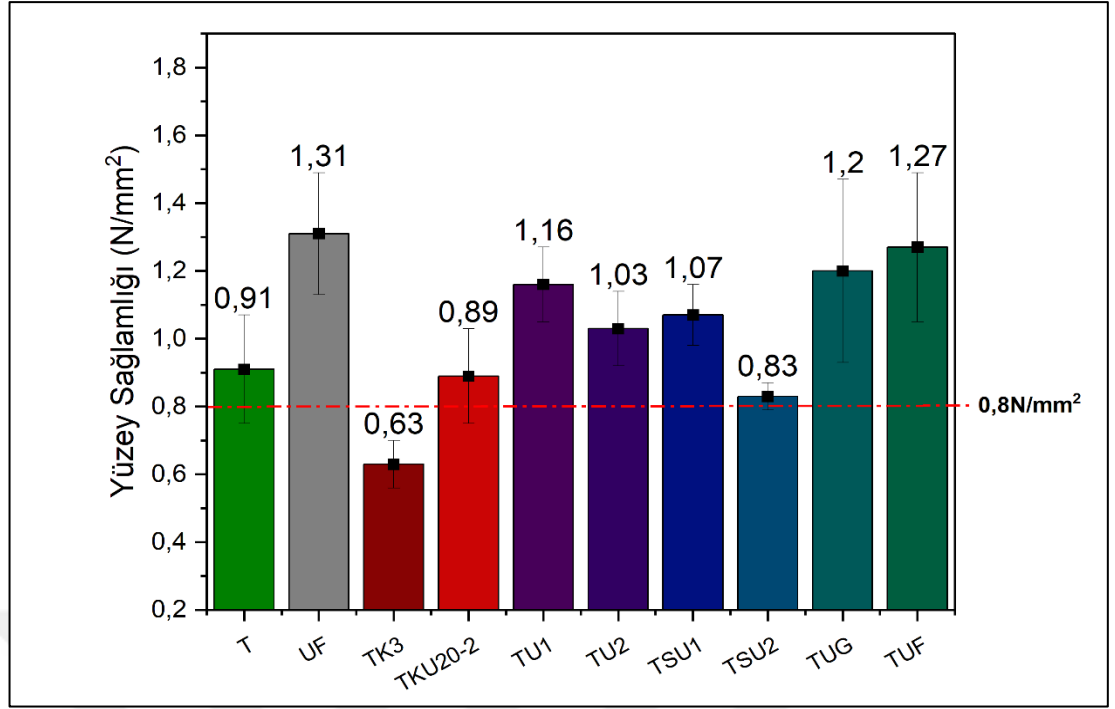
Çizelge 4.78 : TKU serisi levha deneme gruplarının yüzey sağlamlığı homojenlik grupları ve ortalama değerleri.

Levha grupları	Ortalama değer (N/mm ²)	H.G
T	0.91	BB
UF	1.31	CC
TKU20-1	1.07	BC
TKU20-2	0.89	BB
TKU10-1	0.56	AA
TKU10-2	1.14	BC

Homojenlik grubu benzer harf ile adlandırılan levha grupları Duncan testi sonuçlarına göre farklılık göstermemektedir.

Çizelge 4.78’de T, UF, TKU20-1, TKU20-2, TKU10-1, TKU10-2 levha deneme grupları arasında elde edilen farklılık gösterilmiştir.

T, UF, TK3, TKU20-2, TU1, TU2, TSU1, TSU2, TUG ve TUF nolu tutkallı levhaların yüzey sağlamlığı testi analizi aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (Şekil 4.51).



Şekil 4.51 : T, UF, TK3, TKU20-2, TU1, TU2, TSU1, TSU2, TUG ve TUF nolu tutkallı levhaların yüzey sağlamlığı test sonuçları.

TUG ve TUF levha gruplarının yüzey sağlamlığı sonuçlarının UF levha gruplarına en yakın olduğu görülmektedir. TK3 levha grubunda ise en düşük değer elde edilmiştir ve limit dışında sonuç elde edilmiştir. Lap shear, çekme, vida, eğilme, elastikiyet gibi diğer test sonuçları incelendiğinde, TUG ve TUF tutkalları ile yine aynı şekilde, UF tutkalına en yakın ve diğer tutkallardan daha yüksek değerler elde edilmiştir. Aynı durum yüzey sağlamlığı testinde de elde edilmiştir. Yapışma mukavemeti performansı en düşük olan TK kodlu levhaların yüzey sağlamlığı 0,80 N/mm² olan limit değeri altında 0,63 N/mm² olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.79 : En iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının yüzey sağlamlığı varyans analizi.

	Varyans kaynağı	Serbestlik derecesi	Tüm varyans	F Oranı %95	Önem seviyesi
En iyi sonuç elde edilen gruplar	Gruplar arası	9	0.139	3.479	S
	Gruplar içi	20	0.040		
	Toplam	29			

NS: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmamıştır. S: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmıştır.

Çizelge 4.79’da en iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının yüzey sağlamlığı testi sonuçları için varyans analizi sonuçları verilmiştir. Varyans analizi sonucunda gruplar arasında farklılık olduğu tespit edilmiştir. Duncan testi ile homojenlik grupları belirlenmiştir (Çizelge 4.80).

Çizelge 4.80 : En iyi sonuç elde edilen levha deneme gruplarının yüzey sağlamlığı homojenlik grupları ve ortalama değerleri.

Levha grupları	Ortalama değer (N/mm ²)	H.G
T	0.91	ABC
UF	1.31	DD
TK3	0.63	AA
TKU20-2	0.89	ABC
TU1	1.16	BCD
TU2	1.03	BCD
TSU1	1.07	BCD
TSU2	0.83	AB
TUG	1.20	BCD
TUF	1.27	CD

Homojenlik grubu benzer harf ile adlandırılan levha grupları Duncan testi sonuçlarına göre farklılık göstermemektedir.

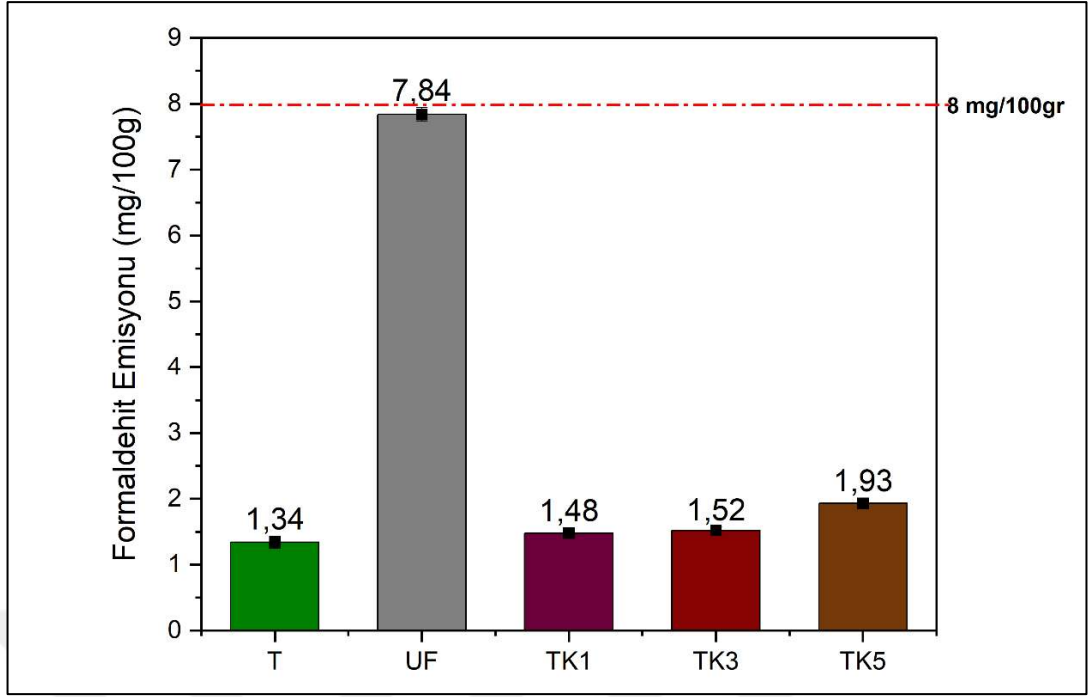
Çizelge 4.80’de T, UF, TK3, TKU20-2, TU1, TU2, TSU1, TSU2, TUG, TUF levha deneme grupları arasında elde edilen farklılık gösterilmiştir.

Maubarik ve diğ, (2010) tarafından yapılan mısır nişastası-tanen-üre tutkalları karışımları ile üretilen levhaların, yüzey sağlamlığı değerini kontrol UF tutkalı ile 1,63 N/mm² bulurken, en optimum tutkal karışımı olarak belirlediği mısır nişastası/mimoza taneni/UF tutkalı 10:4:86 karışımı tutkalında ise 1,54 N/mm² olarak tespit etmiştir.

4.5 Formaldehit emisyon testi bulguları

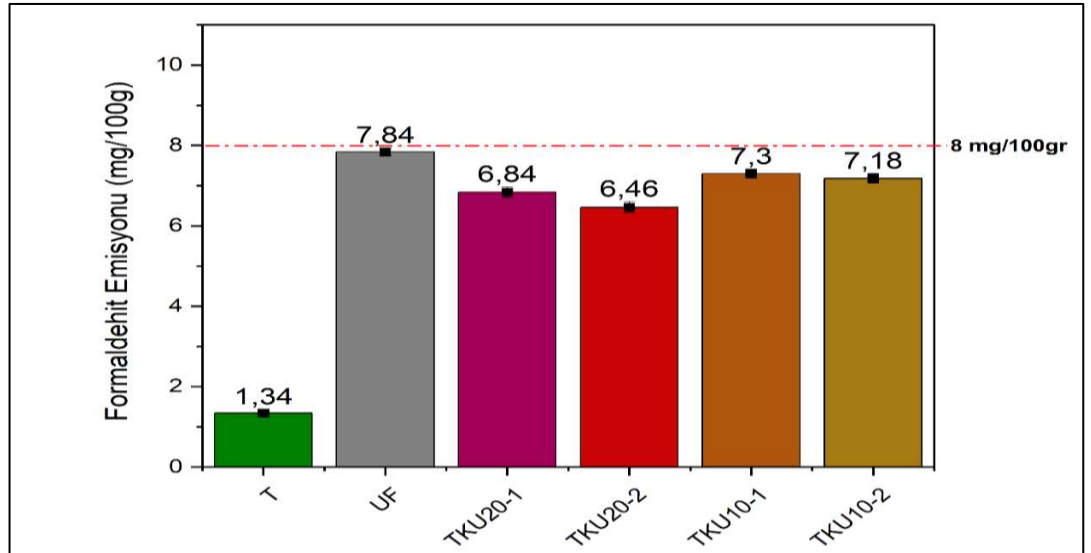
T, UF, TK1, TK3 ve TK5 nolu tutkallı levhaların formaldehit emisyon testi analizi aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (Şekil 4.52).

TS EN 120 standartına göre perfaratör yönteminde, iç mekanda kullanılacak P2 tipi yonga levhalardaki formaldehit emisyon limiti ≤ 8 mg/100g olmalıdır. Formaldehit bazlı bir tutkal olan UF tutkalından üretilen levha gruplarında bu emisyon değeri en yüksek çıkmıştır ve limit değere çok yakın olduğu görülmektedir.



Şekil 4.52 : T, UF, TK1, TK3 ve TK5 nolu tutkalı levhaların formaldehit emisyon değerleri.

En düşük değer T levha grubunda elde edilmiş ve katran oranının artmasıyla doğrusal bir şekilde giderek artış gösterdiği tespit edilmiştir. T, UF, TKU20-1, TKU20-2, TKU10-1 ve TKU10-2 nolu tutkalı levhaların formaldehit emisyon testi analizi aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (Şekil 4.53).

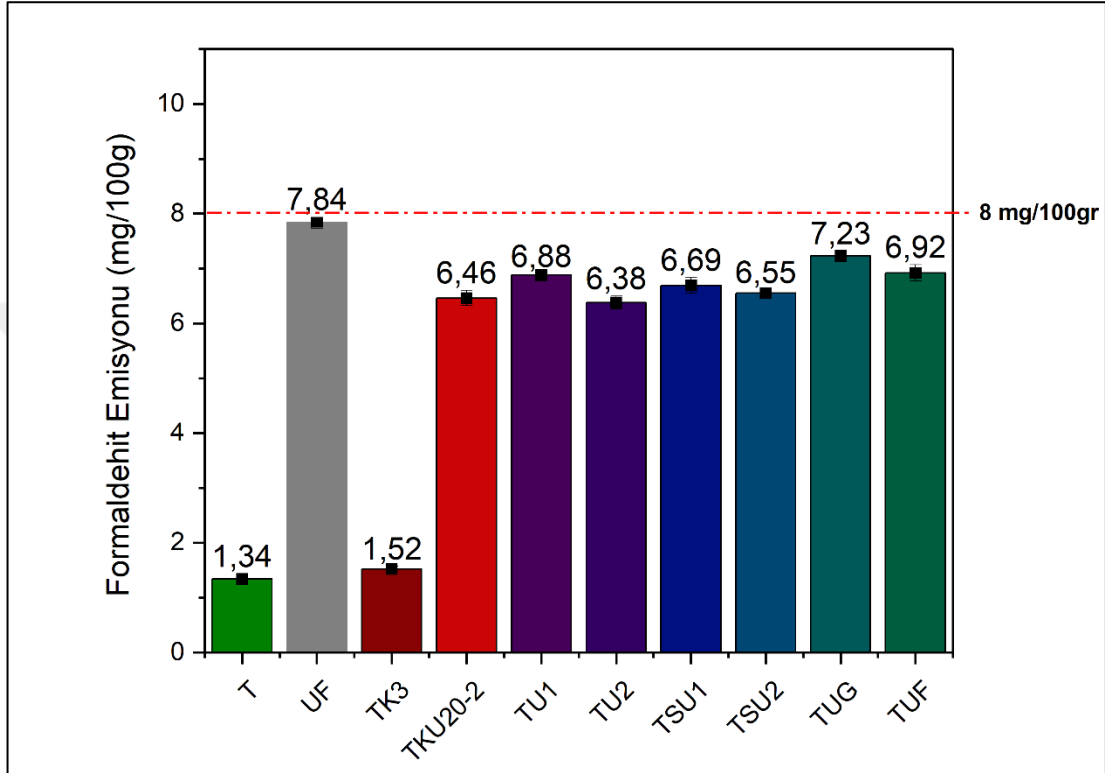


Şekil 4.53 : T, UF, TKU20-1, TKU20-2, TKU10-1 ve TKU10-2 nolu tutkalı levhaların formaldehit emisyon değerleri.

TKU levha gruplarındaki formaldehit emisyon değeri ise UF levhalarının emisyon değerine yakın sonuçlar sergilediği görülmektedir. Tanen-katran ilave miktarının

artmasıyla doğrusal bir şekilde emisyon değerinde azalmaların olduğu görülmektedir. Tutkal formülasyonu içerisinde biyo içeriğin artmasıyla, formaldehitten kaynaklı emisyon değerinin giderek düştüğü tespit edilmiştir.

T, UF, TK3, TKU20-2, TU1, TU2, TSU1, TSU2, TUG ve TUF nolu tutkallı levhaların formaldehit emisyon testi analizi aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (Şekil 4.54).



Şekil 4.54 : T, UF, TK3, TKU20-2, TU1, TU2, TSU1, TSU2, TUG ve TUF nolu tutkallı levhaların formaldehit emisyon değerleri.

Genel olarak üretilen tüm levhaların formaldehit emisyon değerlerinin limitler içerisinde olduğu görülmektedir. Üretilen levhaların tutkallanmasında kullanılan reçine içerisindeki tanen miktarının artmasıyla birlikte emisyon değerlerinde de belli oranlarda düşüş olduğu tespit edilmiştir. En yüksek formaldehit içeriği ticari UF reçinesinde 7,84 mg/100g olarak tespit edilmiştir. Levha içerisindeki tanen ilave miktarının artırılmasıyla doğru orantılı olarak, perferatör yöntemine göre formaldehit emisyon değerinin giderek azaldığı ve UF reçinesi ile üretilen levhalardan daha düşük olduğu gözlenmektedir (Bertaud ve diğ, 2012).

Çizelge 4.81 : Bütün levha deneme gruplarının formaldehit emisyonu varyans analizi.

	Varyans kaynağı	Serbestlik derecesi	Tüm varyans	F Oranı %95	Önem seviyesi
Bütün deneme grupları	Gruplar arası	14	18.539	1736.901	S
	Gruplar içi	30	0.011		
	Toplam	44			

NS: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmamıştır. S: %95 güven seviyesinde önemli farklılık çıkmıştır.

Çizelge 4.81’de bütün levha deneme gruplarının formaldehit emisyonu testi için varyans analizi sonuçları verilmiştir. Varyans analizi sonucunda gruplar arasında farklılık olduğu tespit edilmiştir. Duncan testi ile homojenlik grupları belirlenmiştir (Çizelge 4.82).

Çizelge 4.82 : Bütün levha deneme gruplarının formaldehit emisyonu homojenlik grupları ve ortalama değerleri

Levha grupları	Ortalama değer ()	H.G
T	1.34	AA
UF	7.84	HH
TK1	1.48	AA
TK3	1.52	AA
TK5	1.93	BB
TKU20-1	6.84	EF
TKU20-2	6.46	CC
TKU10-1	7.30	GG
TKU10-2	7.18	GG
TU1	6.88	FF
TU2	6.38	CC
TSU1	6.69	DE
TSU2	6.55	CD
TUG	7.23	GG
TUF	6.92	FF

Homojenlik grubu benzer harf ile adlandırılan levha grupları Duncan testi sonuçlarına göre farklılık göstermemektedir.

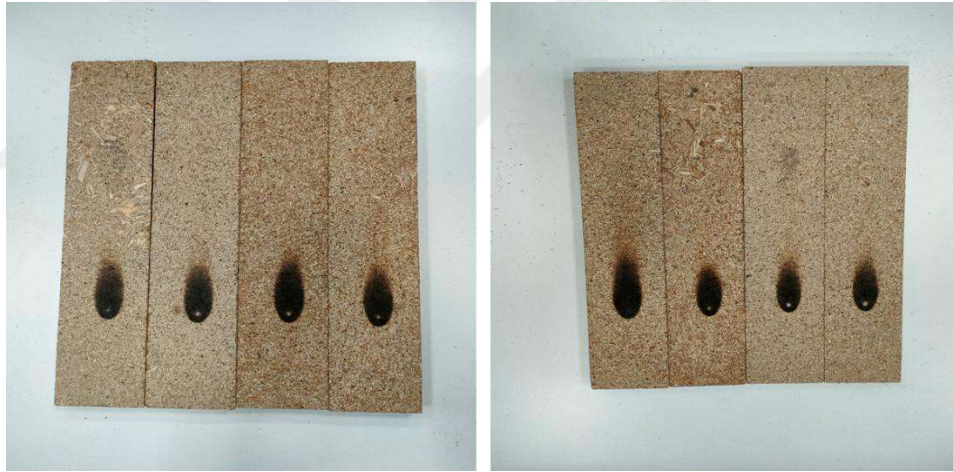
Çizelge 4.82’de T, UF, TK1, TK3, TK5, TKU20-1, TKU20-2, TKU10-1, TKU10-2, TU1, TU2, TSU1, TSU2, TUG, TUF levha deneme grupları arasında elde edilen farklılık gösterilmiştir.

Kondanse tanenler formaldehit gazı tutma özelliğine sahiptir. Yonga levhadaki UF reçinelerine tanen ekstraktının eklenmesinin, eklenen tanen miktarıyla orantılı bir süre boyunca formaldehit emisyonunu azalttığı görülmektedir. Bu yetenek amonyak

işlemleriyle belirgin bir şekilde geliştirilmiştir (Hashida et al. 2006; Cameron ve Pizzi 1986). Tanen tutkalları ile birlikte HMTA kullanılması sayesinde, formaldehite göre daha kısa jel zamanları elde edilir. Bu sayede sadece odundan gelen formaldehit miktarı gibi çok düşük değerlerde formaldehit içeriğine sahip E0 diye adlandırılan 0,6-0,8 mg/100 emisyonu sahip yonga levhaların üretilmesinin mümkün olduğunu belirtmişlerdir (Pichelin ve diğ, 1999).

Poliflavonoid tanen yapıştırıcılarıyla düşük formaldehit salınımları elde etmek mümkün, ancak bu emisyonu tamamen ortan kaldırılmak amacıyla bazı çalışmalar yapılmıştır. Tanen ekstraktına sertleştirici olarak glioksal ilavesi ile yonga levhalar üretilmiş ve 0,6 mg /100 g formaldehit emisyonu tespit edilmiştir. Glioksalın tanen bazlı tutkallarda kullanılması sayesinde formaldehit içermeyen paneller üretilmesinin mümkün olduğunu ifade etmişlerdir (Ballerini ve diğ, 2005).

4.6 Yanma testi bulguları



Şekil 4.55 : Levhaların yanma testi numuneleri.

Şekil 4.55’te da görüldüğü üzere, levha yanma bölgelerinde görsel olarak anlamlı bir farklılığa rastlanmamıştır. Alevin ilerlediği ve levhanın yüzey kısımlarındaki yanma boyuna bakıldığında, benzer durumun olduğu gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.83 : Yanma deneyi sonuçları.

Alev uygulamasının yöntemi ve süresi	Yüzeye uygulama ve 30 sn									
Alev uygulama yönü	Liflere paralel									
Numune No	T	UF	TK3	TKU20-2	TU1	TU2	TSU1	TSU2	TUG	TUF
Ortalama hava akım hızı (m/s)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
Tutuşma durumu (Evet/Hayır)	H ²	H ²	H ²	H ²	H ²	H ²	H ²	H ²	H ²	H ²
Alevin 150 mm ulaşması (Evet/Hayır)	H ²	H ²	H ²	H ²	H ²	H ²	H ²	H ²	H ²	H ²
Damlama (Evet/Hayır)	H ²	H ²	H ²	H ²	H ²	H ²	H ²	H ²	H ²	H ²
Süzgeç kağıdında yanma (Evet/Hayır)	H ²	H ²	H ²	H ²	H ²	H ²	H ²	H ²	H ²	H ²
Maksimum alev yüksekliği (mm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Diğer gözlemler	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Karar (Geçti/Kaldı)	G ³	G ³	G ³	G ³	G ³	G ³	G ³	G ³	G ³	G ³

*E¹: Evet, H²: Hayır, G³: Geçti, K⁴: Kaldı

TS EN ISO 11925-2 startına göre yapılan yanma testi sonucunda, tüm levha örnekleri yanma testinden geçmiştir. Alev 150 mm'ye ulaşmamış, damlama, tutuşma görülmemiştir. Levhaların yanma boyları arasında herhangi bir farklılık gözlemlenmemiştir (Çizelge 4.83).

Mevcut tanen bazlı sert köpükler, benzer yoğunluktaki ticari fenolik hücresel malzemelerden daha yüksek yangın geciktiriciliğine sahiptir ve gerçek yangın

standardına uymaktadır. Çok zor tutuşma ve çok düşük ısı yayma oranı bu tür yeni organik malzemelerin temel özellikleridir. Bu performansların sağlamlığı, ısı yayma piki (HRR) tepe değerinin dış ısı akısı ile artmasıyla gösterilmiştir. Bu nedenle, yangın büyüdükçe geciktiricilik korunur. Yangın güvenliği açısından, 50-60 kW/m²'ye yakın tipik ısı akıları kullanılarak, formülasyonda borik ve fosforik asit gibi katkı maddelerinin bulunması, zaten yüksek olan yangın geciktiriciliğinde önemli bir iyileşme sağlamamıştır. Tanen bazlı köpüklerin olağanüstü yangın geciktiriciliği, zayıf bir termal iletkenliğe sahip kararlı ve geçirimsiz bir kömür oluşturma yetenekleriyle, ancak esas olarak tutuşmanın nihai olarak meydana geldiği sıcaklıklarda çok düşük ağırlık kaybıyla açıklanmıştır. Ağırlık kaybı aslında gazların salınımına karşılık gelir ve bunlardan bazıları alevin yanması ve yayılması için yakıt görevi görür. Ayrıca, tanen köpüklerinin çok düşük tutuşabilirliği, tanen köpüklerinin alevin sıcaklığı kabaca ağırlık kaybı ile orantılıdır (Celzard ve diğ., 2011).

Li ve diğ. (2023) tarafından modifiye tanenler ile yapılan çalışmada, tanenlerin HRR sıcaklığını düşürdüğünü tespit etmiş ve tanenlerin yanma mukavemetleri ile, termal stabilite sağladığını ifade etmişlerdir. Modifiye tanen ile üretilen levhaların, PF ile üretilenlere göre 13 s. sonra alev aldığını tespit etmiş ve tanen bazlı bileşiklerin iyi bir yangın geciktirici olduklarını ifade etmişlerdir. Tudor ve diğ. (2018) poliüretan ve tanen tutkallarıyla üretilen mdf levhaların küçük yanma testi sonuçlarını incelemişlerdir. Bu örnekler yanma sırasında yangına maruz kalan tipik bir örneği göstermektedir. Alev testinde, tüm yoğunluk seviyelerine ve her iki yapıstırıcı tipine (PUR ve tanen bazlı) sahip örnekler alev yayılmasına karşı mükemmel bir direnç göstermiştir. Avrupa standardı ISO EN 11925-2, 2010'a göre alev kaynağı başlangıç noktasının 150 mm üzerine uygulandıktan sonra 60 saniye içinde, dikey alev yayılımı artmamalıdır. Örneklerin hiçbirinde limitlerin üzerinde herhangi bir sorun yaşanmamıştır, bu tür numunelerin yangına karşı iyi bir dirençe sahip olduğunu göstermektedir.

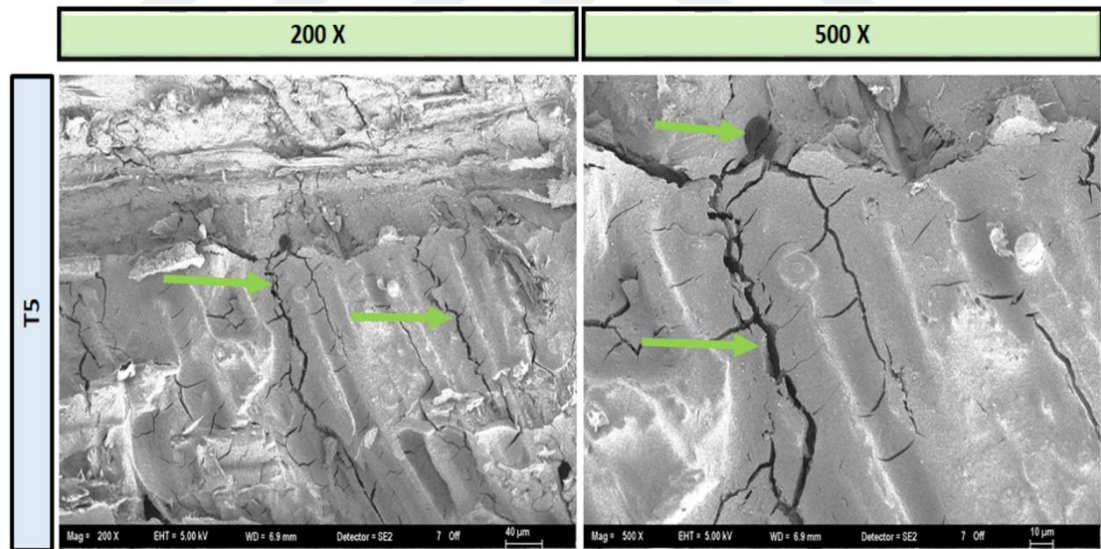
Biyo polimer malzemelerin yanma üzerine etkilerini incelemek amacıyla, buğday nişastası, buğday proteini, ksilan ve tanen bazlı FR özellik sağlayacak maddeler ahşap lifleri üzerine uygulanmıştır. Piroliz- yanma akışkan kalorimetre ve konkalorimetre testleri yapılmıştır. Ayrıca DIN ISO 11925-2 yanma testine de maruz tutulmuştur. Numunelerin termal degradasyon, alev ilerleme yükseklikleri, ısı yayma piki ve toplam ısı yayma miktarı sonuçları incelendiğinde, tanenin diğer biyo polimer

malzemelere göre çok ufak bir miktarda, yanmaya karşı olan direncinin olduğunu ifade etmişlerdir. Ancak bu farklılık diğer biyo polimer malzemelere göre çok anlamlı oranda bir farklılık ifade etmemekte olduğunu da bildirmişlerdir (Gebke ve diğ, 2020).

Farklı çam türleri ve bazı sekoyadendron giganteum gibi farklı ağaç türleri kabuklarının polifenolik tanen makro molekülleri sayesinde yangın geciktirici olarak kullanabileceğini raporlamışlardır. Bu kabukların termal olarak 600 °C'ye kadar ısıtıldığında %60 katı malzeme kaldığını ve tanen makro moleküler yapısında bulunan radikallerden dolayı bu oksitlenmenin azaldığını belirtmişlerdir. Bu sayede yangına karşı doğal koruma sağladığını bildirmişlerdir (Başak ve diğ, 2021).

4.7 SEM analizi bulguları

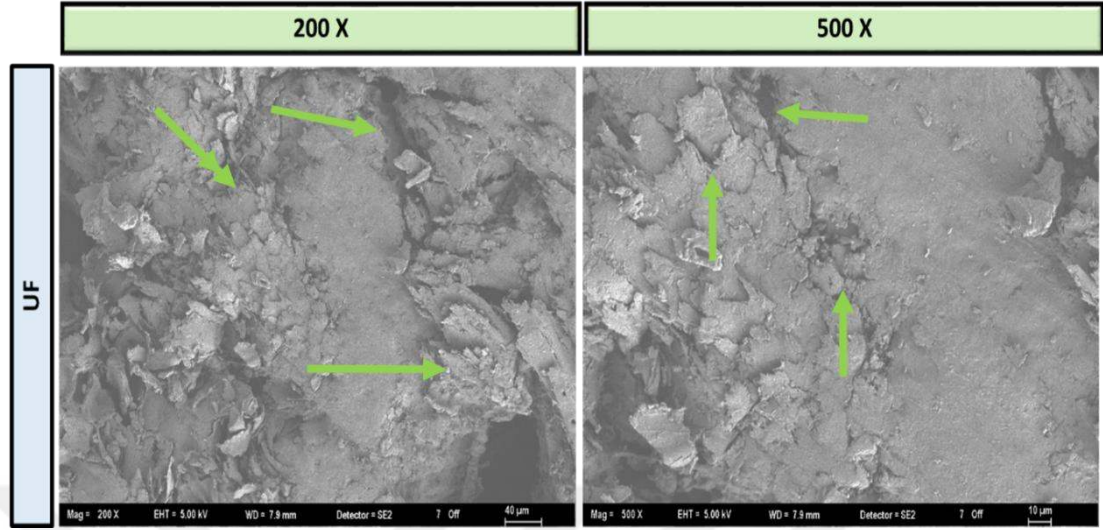
Şekil 4.56'da tanen tutkalına %5 HMTA ilavesi ile elde edilen T5 tutkal varyasyonunun sem analiz görüntüleri gösterilmektedir. Tanen tutkalı ile yonga arasında bağ yapılarının olduğu ve tanen tutkalının homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir.



Şekil 4.56 : T5 SEM analizi görüntüleri.

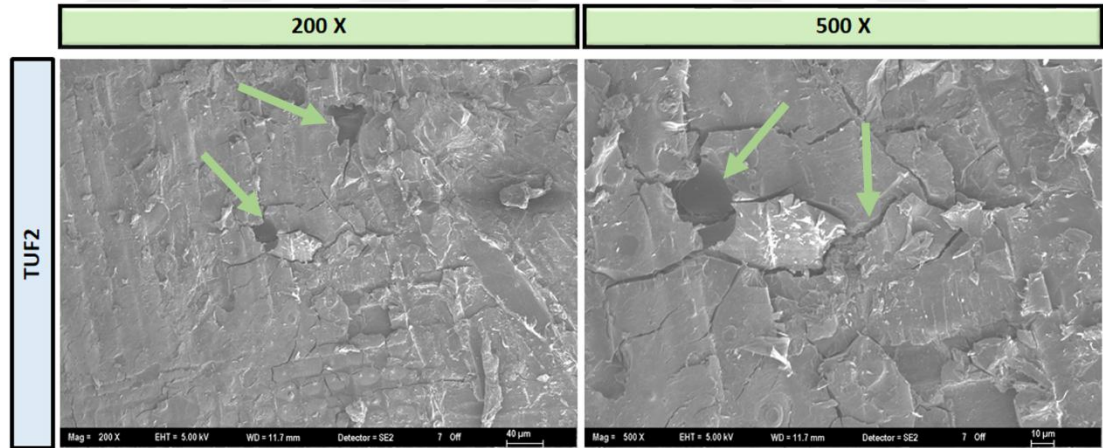
Pizzi (2023) yaptığı çalışmada, sülfitleme yönteminin sodyum bisülfid ile tanen ekstraktlarının çözünür hale getirilerek, tutkalın viskozitesini ve penetrasyonunu arttıran en eski modifikasyon yöntemi olduğunu belirtmiştir. Üretilen levhaların SEM görüntüleri analiz edilmiş ve tanen tutkalının homojen dağıldığını ve lifleri iyi bir şekilde bir arada tuttuğunu ifade etmiştir. Bu durumdan, kullanılan HMTA

sertleştiricisinin sağladığı düzgün bir bağlanma matrisinin oluşumunun da fayda sağladığını belirtmiştir (Mevoli ve diğ, 2023).



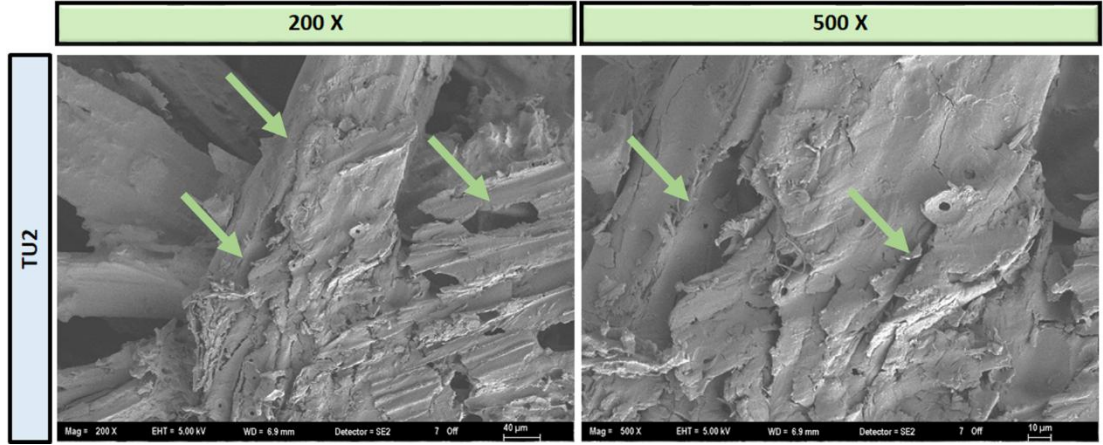
Şekil 4.57 : UF SEM analizi görüntüleri.

Şekil 4.57’de UF tutkal kombinasyonu ile üretilen levhaların SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görselleri 200 ve 500X’de incelenmiştir. Tutkal ile yonga arasında homojen bir dağılım olduğu görülmektedir.



Şekil 4.58 : TUF2 SEM analizi görüntüleri.

Şekil 4.58’de TUF2 tutkal kombinasyonu ile üretilen levhaların SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görselleri 200 ve 500X’de incelenmiştir. Tutkal homojen bir şekilde dağılım göstermiştir. Görsellerden de anlaşılacağı üzere kopma tutkal yüzeyinden gerçekleşmiştir.



Şekil 4.59 : TU2 SEM analizi görüntüleri.

Üretilen yonga levhaların morfolojik özelliklerini belirlemek amacıyla, temsili olarak belirlenen kesitler SEM analizi için seçilmiş ve Şekil 4.56, Şekil 4.57, Şekil 4.58, Şekil 5.59’da gösterilmiştir. SEM gözlemlerinde levhalarda yapılan çekme direnci testleri sırasında tüm levha gruplarının kopma yüzeyinden gerçekleştiği ve SEM görüntülerinde belirlendiği görülmektedir. T5 (kızılçam taneni-%5 HMTA) tutkalı ile üretilen levhaların aksine diğer tutkallar ile üretilen TUF2, UF ve TU2 örneklerinde yongalar arasında homojen dağılımın daha iyi olduğu söylenebilir. TUF2 (%88 UF-10 Tanen-%2 FA) tutkalı ile üretilen levhaların penetrasyon özelliklerinin daha iyi olduğu, tutkalın yongalar arasındaki dağılımının daha stabil ve homojen olduğu söylenebilir. Bu durumun nedeni ise içine bulunan çapraz bağlayıcı kimyasala FA’nın olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca levhalara yapılan mekanik özelliklerden çekme direnci değerleri üzerine etkisi TUF2 ile üretilen levhaların en yüksek çekme direnci özelliklerine sahip olduğu belirlenmiştir.

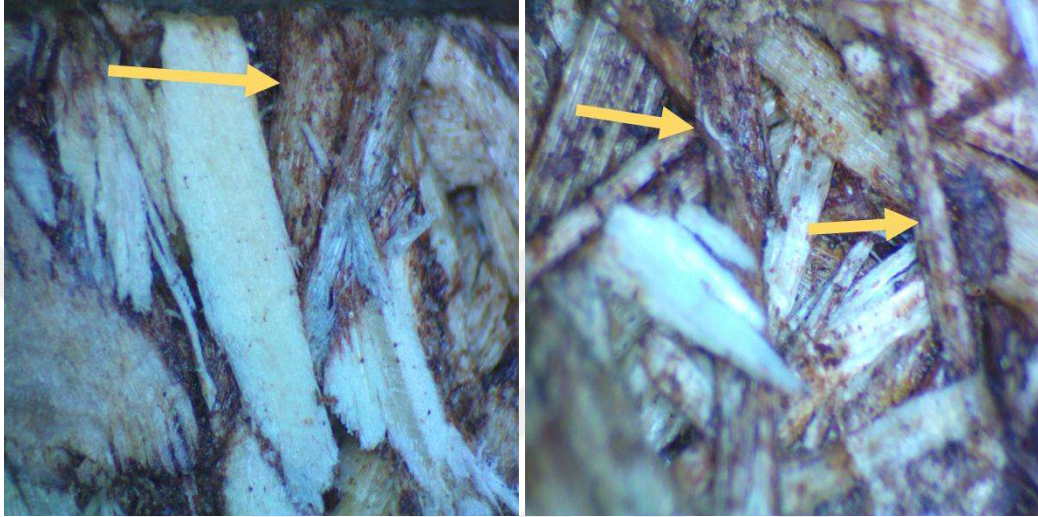
Tanen tutkalının furfuril alkol ile self kondenzasyonunun minimize etmek için, furfuril alkol ve tanen reaksiyonunu alkali şartlarda kuvvetlendirerek, yenilenebilir çevre dostu formaldehit içermeyen alternatif tutkalların üretilmesinin mümkün olduğu ifade edilmiştir. pH 10’da alkali şartlarda tanen ekstraktı üzerine %50 furfuril alkol ilavesi ile maksimum elastikiyet modülü elde edilmiştir. Alkali şartlarda jelleşme ve sertleşme reaksiyonlarıyla birlikte, tanen ile furfuril alkol arasında çapraz bağlanma oluştuğunu belirtmişlerdir (Binti ve diğ., 2013). Mekanik direnç özelliklerinde elde edilen yüksek değerlerin, tutkal yapısında bulunan çapraz bağların etkili olduğu anlaşılmaktadır.

Boran ve diğ. (2012) tarafından yapılan çalışmada, %17’lik UF reçinesi ve %0,6’lık tanen çözeltisi ile üretilen MDF panellerin SEM incelenmiştir. Tanen çözeltisine

belirli oranlarda eklenen UF reçinesinin lifler üzerinde yayılmasını arttırmaktadır (Boran ve diğ, 2012).

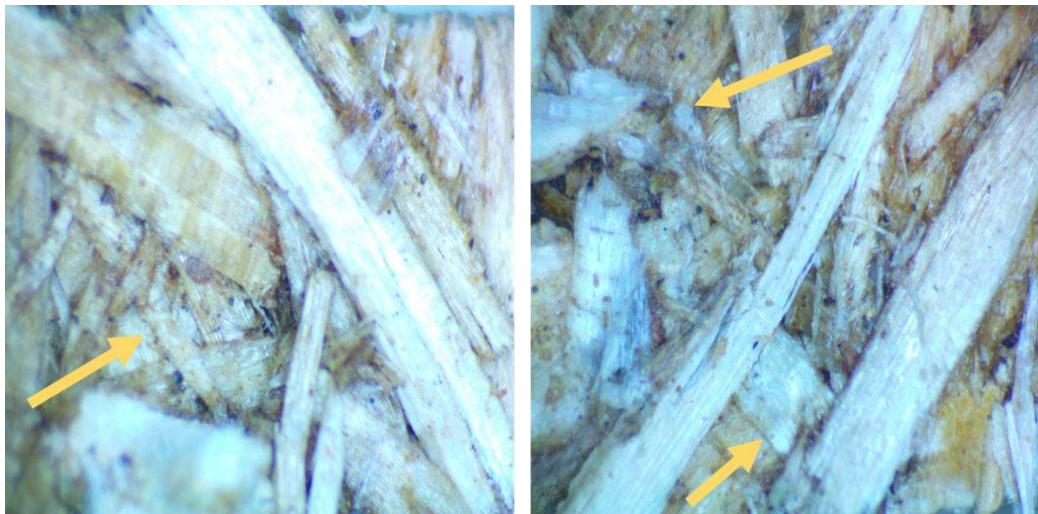
4.8 Işık mikroskobu analizi

Şekil 4.60’da T kodlu tutkal formülasyonu ile üretilen levhaların çekme parçalarının kopma yüzeyleri analiz edilmiştir.



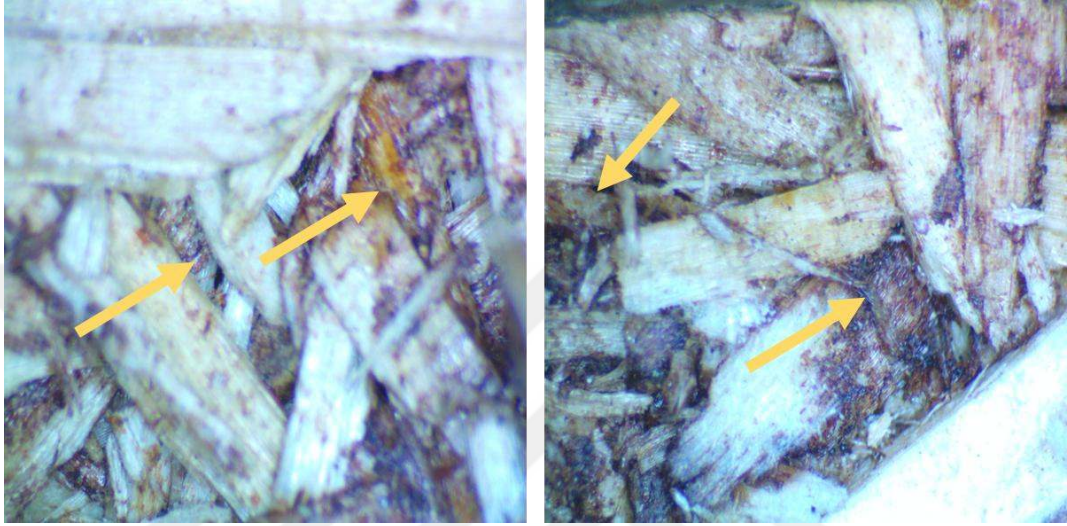
Şekil 4.60 : Tanen tutkalı ışık mikroskobu analizi.

Tanen tutkalının yonga yüzeylerine iyi penetre olduğu, yongalar ile tutkalın homojen bir şekilde karıştığı görülmektedir. Çekme testi ve lap shear testi sonuçlarına bakılarak, tutkalın yongaları yeterli bir şekilde birbirine bağladığı tespit edilmiştir. Presleme esnasında sıcaklığın etkisi ile tutkalın krlendiği ve katı partiküller haline geldiği de görülmektedir. Tanen tutkalı, koyu renginden dolayı fark edilir durumdadır.



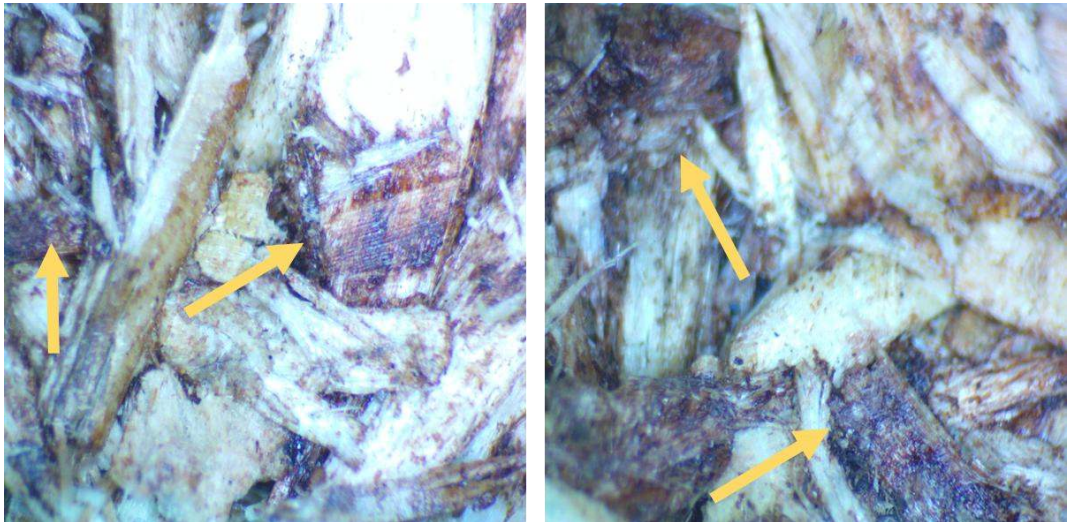
Şekil 4.61 : UF tutkalı ışık mikroskobu analizi.

Şekil 4.61’de UF tutkalı ile üretilen levhaların çekme parçaları, ışık mikroskobu ile kopma yüzeylerinden analiz edilmiştir. UF tutkalı, beyaz renkli olması sebebiyle, yongalar arasındaki dağılım miktarının analiz edilmesi tanen tutkalı gibi kolay değildir. Ancak, yongalar üzerindeki dağılım ve yüzeye penetrasyonu, tutkalın kürlenme sonrasında katı hal alması sayesinde mikroskop altında görülmektedir. UF tutkalının da homojen dağıldığı görülmektedir.



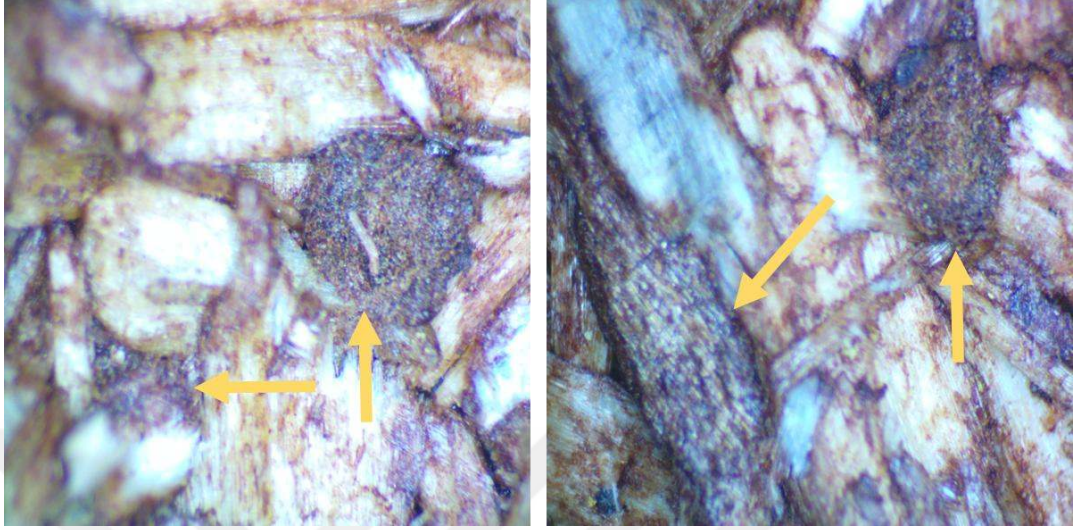
Şekil 4.62 : TK1 tutkalı ışık mikroskobu analizi.

TK1 tutkalında, tanenin içerisine %1 katran ilavesi oluşturulan levhaların ışık mikroskobu analizi Şekil 4.62’de incelenmiştir. Tanen ilavesi ve tanen içerisindeki katran katı partikülleri görülmektedir.



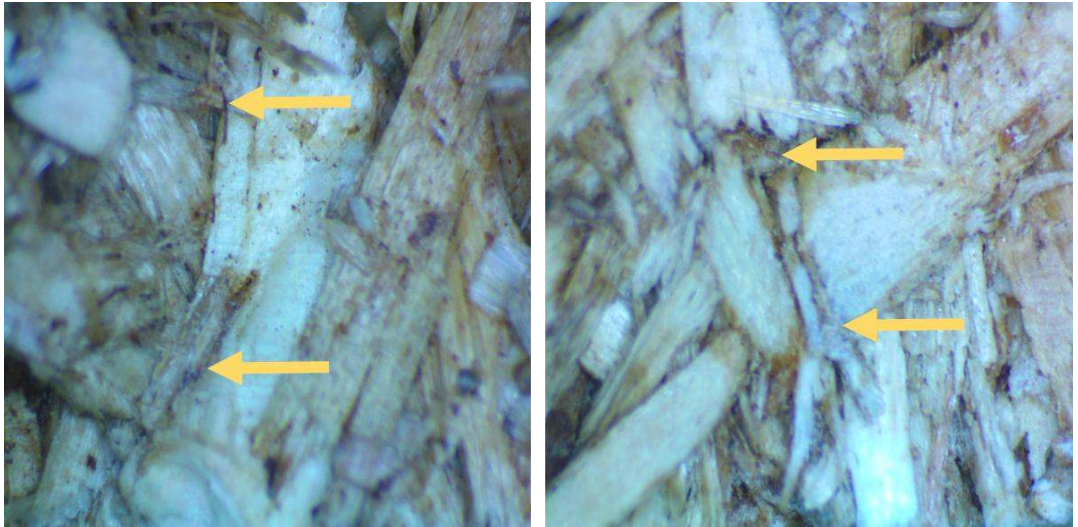
Şekil 4.63 : TK3 tutkalı ışık mikroskobu analizi.

%3 katran ilavesi ile oluşturulan formülasyonda (Şekil 4.63) ise, TK1'e göre daha yoğun katran kalıntıları gözükmemektedir. Katran partiküllerinin yongalar üzerindeki miktarı Şekil 4.62'den daha fazladır.



Şekil 4.64 : TK5 tutkalı ışık mikroskobu analizi.

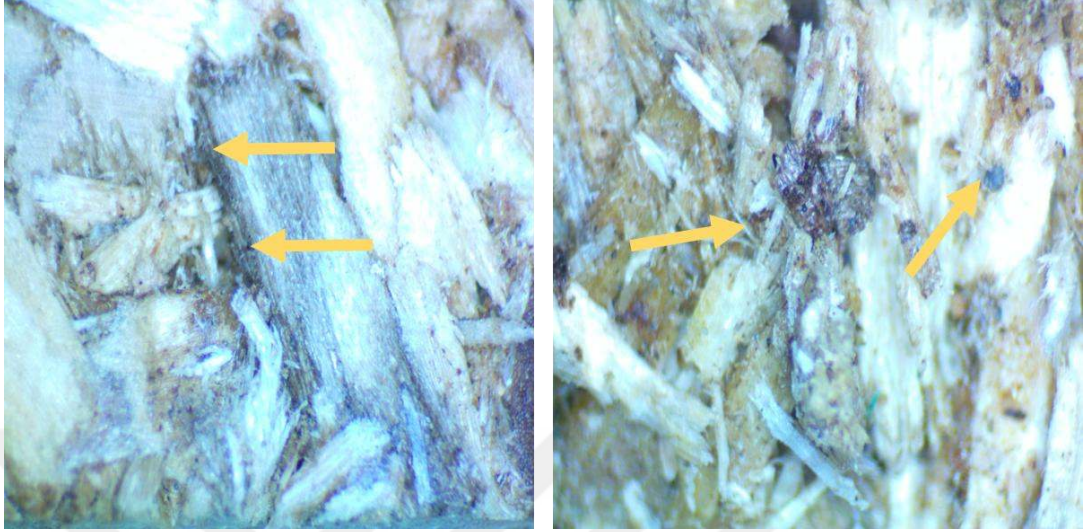
Şekil 5.64'te %3 katran ilaveli tanen tutkalı çekme parçasının kopma yüzeyi incelenmiştir. Bu görselde diğer TK1 ve TK3'e göre tutkalın renginin daha koyu ve yongalar üzerindeki katrandan kaynaklı partikül miktarının daha fazla olduğu görülmektedir. Her 3 katranlı formülasyonda da tutkalın yongalarla iyi karıştığı, yapışmanın iyi olduğu, çekme ve lap shear test sonuçlarıyla desteklenmektedir.



Şekil 4.65 : TKU10 tutkalı ışık mikroskobu analizi.

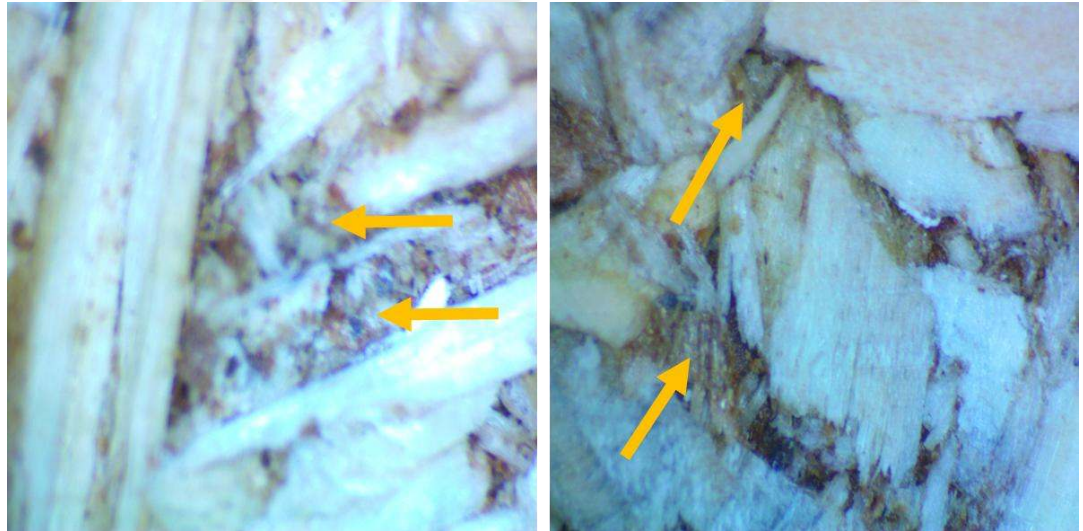
Şekil 4.65'te %90 UF ve %10 tanen-katran katılımıyla oluşturulmuş levha grupları incelenmiştir. Bu %10 tanen katran karışımı içeriğindeki katran oranı, tanen katısına

göre %3 dır. Yongalar üzerindeki tutkal katı partikülleri üzerindeki renk koyuluklarından, UF'ye göre daha az miktarda tanen-katran katı partikülleri gözükmemektedir. Yongalara homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir.



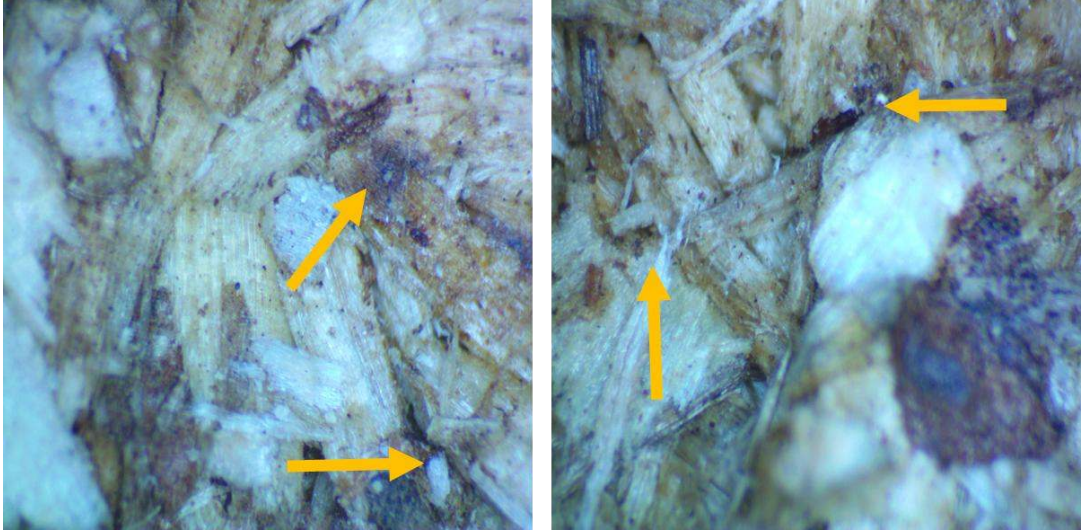
Şekil 4.66 : TKU20 tutkalı ışık mikroskobu analizi.

Şekil 4.66'daki TKU20 tutkalı incelendiğinde ise, içeriğindeki tanen-katran miktarının fazlalığı, 4.65'e göre daha koyu partikül miktarının artışı hemen göze çarpmaktadır.



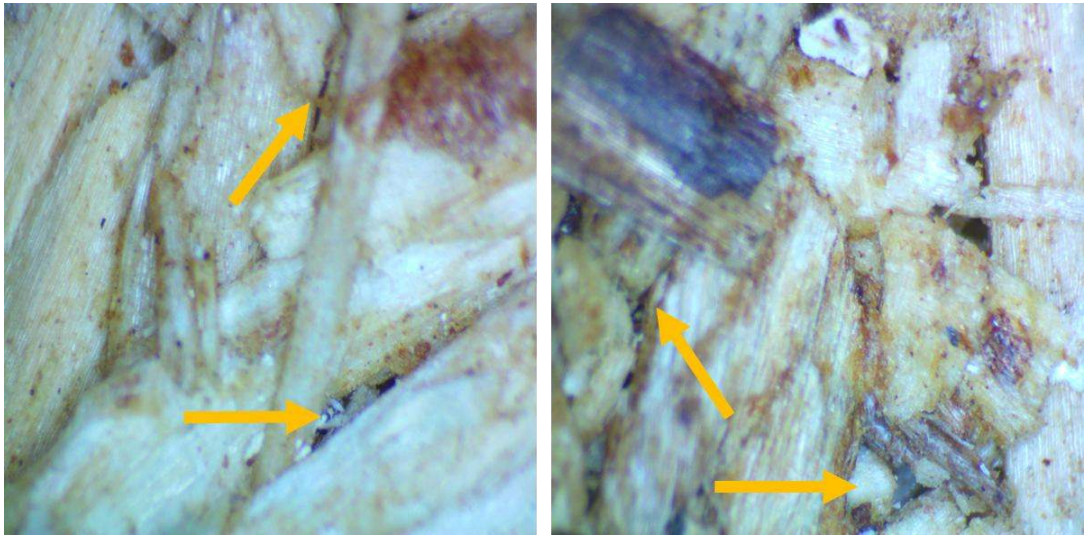
Şekil 4.67 : TU1 tutkalı ışık mikroskobu analizi.

TU1 tutkalında ise %95 UF ve %5 tanen içeriği sebebiyle, TKU10 ve TKU20'ye göre daha açık renkli bir tutkal karışımı olduğu görülmektedir (Şekil 4.67). Katran içermemesi sebebiyle tutkal daha siyah değil, doğal tanen rengindeki kıızılık daha hakimdir. Yongalara homojen olarak dağıldığı ve penetre olduğu görülmektedir.



Şekil 4.68 : TU2 tutkalı ışık mikroskobu analizi.

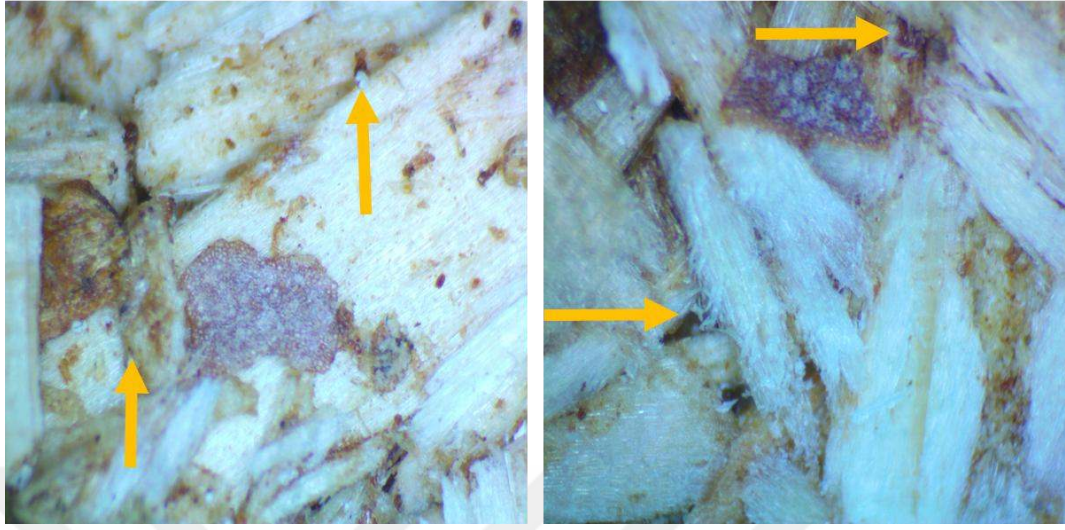
TU2 tutkalında %10 tanen içeriği, TU1 tutkalındaki %5 içeriğine göre, Şekil 4.68 incelendiğinde hemen bariz bir şekilde gözükmemektedir. UF tutkalı ve tanen tutkalı karışımı yongalara homojen bir şekilde dağılmıştır. Tutkallamanın iyi olduğu ve yongaların birbirleri arasındaki tutunmanın da iyi olduğu görülmektedir. Ancak tanen oranı artmasına karşılık UF oranı azalması sebebiyle, çekme ve lap shear sonuçlarına bakıldığında daha düşük bağlanma gerçekleştiği görülmüştür.



Şekil 4.69 : TSU1 tutkalı ışık mikroskobu analizi.

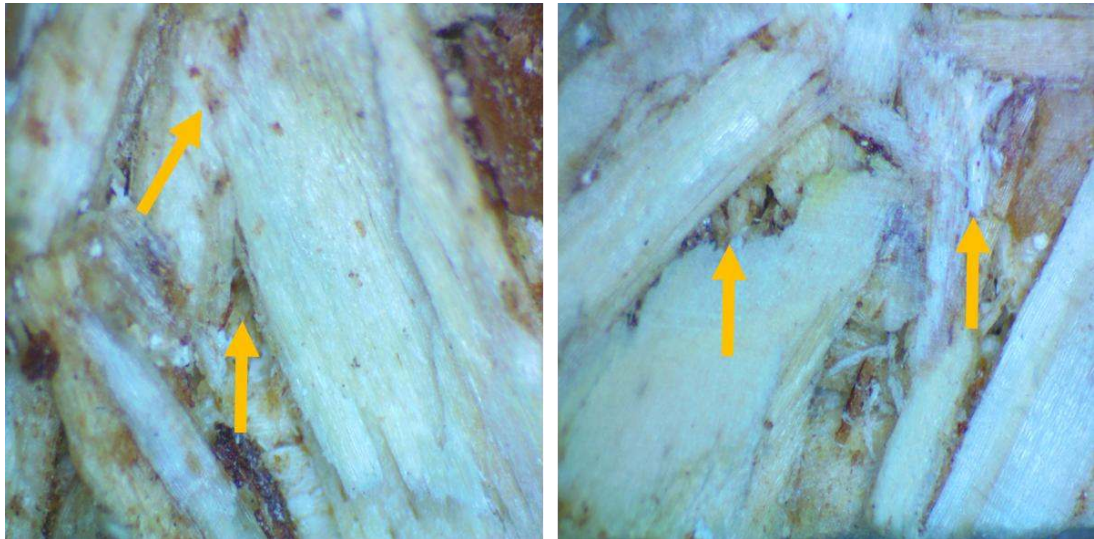
Şekil 4.69'daki TSU1 tutkalının, TU1 tutkalından tek farkı, içeriğindeki çapraz bağlayıcı olan PTSA'dır. Görselden de anlaşılacağı üzere UF ve tanen dağılımı Şekil 4.70 ile benzer özellikler göstermektedir. TSU1 deki lap shear, çekme ve vida testleri

incelendiğinde, TU1 grubuna göre daha düşük sonuçlar elde edilmiştir. TU1 tutkalına göre, bu durumda daha düşük yapışma performansı olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.70 : TSU2 tutkalı ışık mikroskobu analizi.

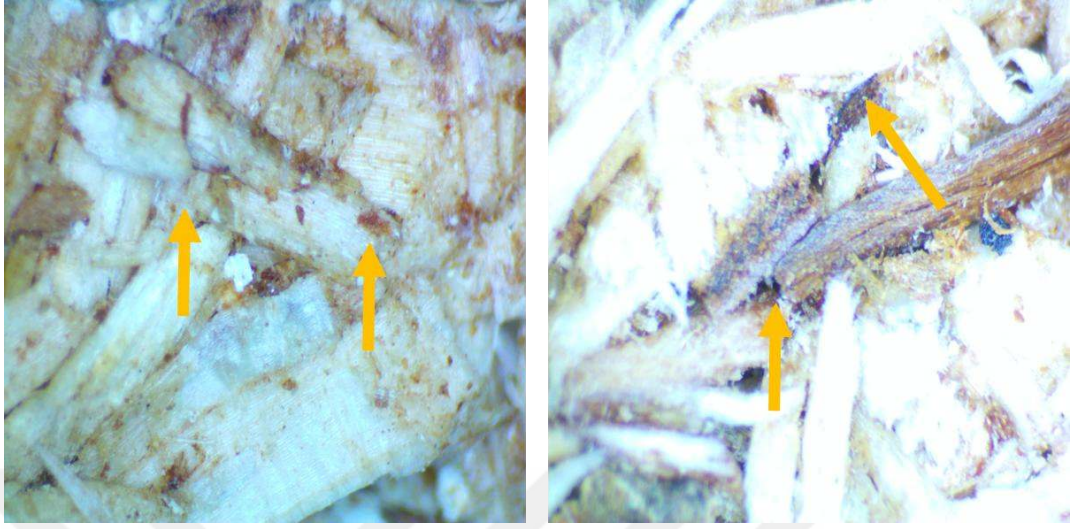
Şekil 4.70’teki TSU2 tutkalının, TU2 tutkalından tek farkı ise, içeriğindeki çapraz bağlayıcı olan PTSA’dır. Görselden de anlaşılacağı üzere UF ve tanen dağılımı Şekil 4.71 ile benzer özellikler göstermektedir. TSU2 tutkalından da aynı şekilde TU2 tutkalına göre daha düşük mekanik test sonuçları elde edilmiştir. Bu değerler sonucunda PTSA ilavesinin yapışma performansını olumsuz etkilediğini göstermiştir.



Şekil 4.71 : TUG tutkalı ışık mikroskobu analizi.

TUG tutkalı içeriğindeki %2 GA, %10 tanen ve %88 UF’nin karışımından oluşan tutkallar, yongalar üzerinde homojen dağılmıştır. Yongalar birbirine iyi bir biçimde

yapışmış ve bağlanmıştır. Lap shear ve çekme sonuçları da bu bağlanmanın iyi olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.72 : TUF tutkalı ışık mikroskobu analizi.

TUF tutkalı içeriğindeki %2 FA, %10 tanen ve %88 UF'nin karışımından oluşan tutkallar, yongalar üzerinde homojen dağılmıştır. Yongalar birbirine iyi bir biçimde yapışmış ve bağlanmıştır. Lap shear ve çekme sonuçları gibi diğer mekanik değerler de bu bağlanmanın daha iyi olduğunu göstermektedir. Şekil 4.71 ve 4.72'deki tutkal dağılımları birbirine benzer özellik göstermektedir.

Mewoli ve diğ. (2023) tarafından yapılan çalışmada *Aningeria altissima* ve mimoza kabukları ekstraktlarından tanen üretimi gerçekleştirilmiştir. Kabuk:su oranı 1:6, %2 sodyum sülfat, %0,5 sodyum bikarbonat ilavesi ile 60 °C'de 4 saat karıştırıcı altında hazırlanmış ve tanen kullanımı nedeniyle tüm panellerin koyu renkli olduğu ifade edilmiştir. Tutkalın mikroskobik görüntüleri incelendiğinde, tanen tutkalının liflere homojen dağıldığı belirtilmiştir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, kızılçam kabuklarından ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen tutkallara, farklı oranlarda UF tutkalı ve bazı kimyasalların ilavesi ile oluşturulan tutkal formülasyonlarının levha üretimi üzerindeki performansları incelenmiştir. Referans olarak %100 tanen ve UF tutkalları ile yonga levhalar üretilmiştir. Tanen ve UF tutkalları farklı oranlarda birbiri ile karıştırılarak hibrit varyasyonlar oluşturulmuştur. Formülasyonlar içerisindeki, tanen tutkalı katılım oranı arttıkça, tutkalın mekanik ve fiziksel özelliklerinin genel olarak düşüş gösterdiği görülmektedir.

Katranlı tutkal formülasyonlarında ise, en optimum oranın TK3 nolu tutkal formülasyonu ile oluşturulduğu tespit edilmiştir. Homojen karışımı sağlamanın güç olduğu görülmüştür. Tutkal hazırlama esnasında kap çeperlerine tutunmalar ve çözünmedeki güçlükler de bu tutkal formülasyonunun oluşturulmasında karşılaşılan zorluklardan bazılarıdır. Bu sebeple katran malzemesinin tutkal formülasyonu içerisinde karışmamasından dolayı katran atık maddesi kullanımı ile üretilen levhaların 2 saat su alma ve şişme test sonuçları limit dışında olduğu tespit edilmiştir. Katran malzemesinin farklı yüzeylere kolaylıkla yapışma özelliklerinden dolayı çalışma zorluğu, su dışındaki organik çözücü kullanım ihtiyacı, proseste kullanım zorluğu ve üretilen levhaların test sonuçlarına da bakıldığında bu hammaddenin tutkal formülasyonlarında kullanılması için bazı ön modifikasyonların yapılarak kullanıma daha uygun hale getirilmesi gerekmektedir. Atık konumundaki bu malzemenin dolgu malzemesi olarak kullanım imkanları araştırılabilir. Katran malzemesini farklı çözücülerle çözerek, ultrasonik dağıtma sistemleri kullanılarak proses şartlarına daha uygun hale getirilmesi sayesinde, mekanik ve fiziksel sonuçları iyileştirici etkisini arttırmak için çalışmalar yapılabilir.

UF reçinesinin biyo içeriği arttırılmak istenildiği durumlarda, bu çalışmada geliştirilen FA ve GA kodlu formülasyonlar eklenerek hibrit tutkal elde edilebilir. Bu sayede hibrit tutkallar ile P2 tipi yonga levha üretilmesi mümkündür. Üretilen levhaların mekanik ve fiziksel test sonuçları incelendiğinde, FA ile GA kodlu formülasyonların tüm sonuçlarının, UF tutkalına benzer sonuçlar veren formülasyonlar olduğu görülmektedir.

Tanen tutkalları kullanıldığında üretilen levhaların formaldehit emisyonları en düşük, UF tutkalları kullanıldığında ise en yüksek test sonuçları elde edilmiştir. Tanen tutkalı ile üretilen levhaların formaldehit emisyonu 1,34 mg/100 g bulunurken, UF tutkalı ile üretilen levhalarda bu değer 7,84 mg/100 g olarak ölçülmüştür. Bu özelliği sebebiyle tanen tutkalları ile üretilen levhaların E0 formaldehit emisyon değerlerini kolaylıkla karşılayabileceği düşünülmektedir. Tutkal formülasyonlarında kullanılan UF-tanen içeriğine bakıldığında, tanen kullanım oranı arttıkça formaldehit emisyonunun azaldığı görülmektedir. Ancak tek başına tanen tutkalı ile üretilen levhaların eğilme testi limitinin altında kaldığı görülmektedir. Dolayısıyla mekanik ve fiziksel özellikleri takviye etmek amacıyla bazı kimyasalların ilavesi ile formülasyonun modifiye edilmesine ihtiyaç olduğu görülmektedir.

Tanen bazlı biyotutkal ile oluşturulan hibrit tutkal formülasyonlarında, en optimum mekanik ve fiziksel sonuçların elde edilebilmesi amacı ile proses şartlarında bazı değişikliğe gidilmesi gerektiği tespit edilmiştir. Bu çalışmada tüm proses şartları aynı tutularak, tutkal değişkeni altında levhaların mekanik ve fiziksel olarak testleri gerçekleştirilerek, gerekli karşılaştırmalar yapılmıştır. Ancak formülasyona ilave edilen her kimyasalın kendine has karakteristiği sebebiyle, üretilen tutkallarda farklı çapraz bağlanma ve kürlenme özellikleri görülmektedir. Bu sebeple her tutkal formülasyonuna ait farklı pres-zaman-sıcaklık parametreleri çalışılarak optimum şartlar altında levhalar üretilerek, daha yüksek değerler elde edilebileceği ilerleyen süreçlerde çalışılabilecek başlıklar arasındadır.

Üretilen levhaların yanma test sonuçları incelendiğinde, UF tutkalı ile üretilenlere göre yanma boyu, damlama ve duman salınımı özellikleri açısından anlamlı bir farklılık tespit edilmemiştir. Bu çalışmalara ilave olarak, tanen hammaddesinin ekstraksiyon aşamasında bazı ilave kimyasallar ile modifiye edilmesi sayesinde, yangına karşı dayanım özellikleri araştırılabilir.

TUF ve TUG formülasyonlarının UF tutkalına göre daha düşük tutkal katı madde içeriği ve daha yüksek mat rutubeti sebebiyle pres süresi bir miktar arttırılarak denemeler yapılabilir. Bu sayede, hibrit formülasyonlar ile üretilen tutkalların mekanik ve fiziksel değerlerinden daha yüksek sonuçlar elde edilebilir. Daha sonraki çalışmalarda levha üretiminde kullanılan tanen içeriğini arttırmak için TUF ve TUG formülasyonlarındaki tanen oranı %20'ye çıkartılarak denemeler yapılabilir. Bu

sayede levha biyoiçeriği arttırılarak daha çevreci ve formaldehit emisyon değeri daha düşük levhaların üretilmesinin mümkün olacağı düşünülmektedir.



KAYNAKLAR

- Abdullah, Z. A., Park, B. D.** (2009). Hydrolytic stability of cured urea-formaldehyde resins modified by additives. *Journal of Applied Polymer Science*, 114(2), 1011-1017.
- Achmadi, S. S., Choong, E. T.** (1992). Utilization of tannins in Indonesia. In *Plant Polyphenols: Synthesis, Properties, Significance* (pp. 881-893). Boston, MA: Springer US.
- Akbulut, T.** (1999). *Çeşitli Üretim Değişkenlerinin Yonga Levhanın Teknolojik Özellikleri Üzerine Etkisi*. İ.Ü Orman Fakültesi Odun Mekaniği ve Teknolojisi Anabilim Dalı Doktora Tezi, 19.02.1999, Bahçeköy, İstanbul.
- Aksakal, F. N., Vaizoğlu, S. A., Güler, Ç.** (2005). Mobilyalardaki kimyasallar ve sağlık etkileri. *Sürekli Tıp Eğitimi Dergisi*, 14(12), 268-272.
- Alma, M. H.** (1997). The use of wheat straw phenol condensation products as molded materials. *Journal of Polymer Engineering*, 17(4), 311-322.
- Anggini, A. W., Lubis, M. A. R., Sari, R. K., Papadopoulos, A. N., Antov, P., Iswanto, A. H., Juliana, I.** (2023). Cohesion and adhesion performance of tannin-glyoxal adhesives at different formulations and hardener types for bonding particleboard made of areca (Areca catechu) leaf sheath. *Polymers*, 15(16), 3425.
- Aydın, İ., Demirkır, C., Çolak, S., Çolakoğlu, G.** (2010). Çeşitli ağaç kabuğu unlarının kontrplaklarda dolgu maddesi olarak değerlendirilmesi, III. *Ulusal Karadeniz Ormancılık Kongresi*, 5, 20-22.
- Ayla, C.** (1984). Pinus brutia tannin adhesives. Wood adhesives: present and future. *Journal of Applied Polymer Science*, 40, 69-78.
- Ayla, C., Parameswaran, N.** (1980). Macro- and microtechnological studies on beechwood panels bonded with Pinus brutia bark tannin. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 38, 449-459.
- Baharoğlu, M.** (2010). *Ağaç türü, parafin kullanım miktarı ve uygulama şeklinin yongalevhanın fiziksel ve mekanik özellikleri üzerine etkileri* (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Ballerini, A., Despres, A., Pizzi, A.** (2005). Non-toxic, zero emission tannin-glyoxal adhesives for wood panels. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 63, 477-478.
- Basak, S., Raja, A. S. M., Saxena, S., Patil, P. G.** (2021). Tannin based polyphenolic bio-macromolecules: creating a new era towards sustainable flame retardancy of polymers. *Polymer Degradation and Stability*, 189, 109603.

- Bertaud, F., Tapin-Lingua, S., Pizzi, A., Navarrete, P., & Petit-Conil, M.** (2012). Development of green adhesives for fibreboard manufacturing, using tannins and lignin from pulp mill residues. *Cellulose Chemistry Technology*, 46(7-8), 449-455.
- Binti, A. U. H., & Pizzi, A.** (2013). Tannin-furfuryl alcohol wood panel adhesives without formaldehyde. *European Journal of Wood and Wood Products*, 71(1), 131-132.
- Boran, S., Usta, M., Gümüşkaya, E.** (2011). Decreasing formaldehyde emission from medium density fiberboard panels produced by adding different amine compounds to urea formaldehyde resin. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 31(7), 674-678.
- Boran, S., Usta, M., Ondaral, S., Gümüşkaya, E.** (2012). The efficiency of tannin as a formaldehyde scavenger chemical in medium density fiberboard. *Composites Part B: Engineering*, 43(5), 2487-2491.
- Bozkurt, Y. Goker, Y.** (1990). *Particleboard industry*. İstanbul, İstanbul University Faculty of Forestry.
- Cameron F.A, Pizzi A** (1986) Tannin-induced formaldehyde release depression in urea-formaldehyde particleboard. Formaldehyde release from wood products. *American Chemical Society*, pp 198–201. <https://doi.org/10.1021/bk-1986-0316.ch015>.
- Carvalho A. G., Mori F. A., Mendes R. F., Zanuncio A. J. V., da Silva M. G., Mendes L. M., de Oliveira Mori C. L. S.** (2014). Use of tannin adhesive from *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville in the production of OSB panels. *European Journal of Wood and Wood Products*, 72:425–432. <https://doi.org/10.1007/s00107-014-0797-5>.
- Celzard, A., Fierro, V., Amaral-Labat, G., Pizzi, A., Torero, J.** (2011). Flammability assessment of tannin-based cellular materials. *Polymer Degradation and Stability*, 96(4), 477-482.
- Cesprini, E., Šket, P., Causin, V., Zanetti, M., Tondi, G.** (2021). Development of Quebracho (*Schinopsis Balansae*) tannin-based thermoset resins. *Polymers*, 13(24), 4412.
- Ciannamea, E. M., Stefani, P. M., Ruseckaite, R. A.** (2010). Medium-density particleboards from modified rice husks and soybean protein concentrate-based adhesives. *Bioresource Technology*, 101(2), 818-825.
- Conner, A.H.,** *Urea Formaldehyde Adhesive Resins*, Forest Products Laboratory, USDA Forest Service, 8496-8501, 2001.
- Çolak, S.** (2011). Sentetik fenolik tutkallara alternatif olarak tanenli yapıştırıcılar. *Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 4(1), 76-82.
- Çolakoğlu, G.** (2001). *Tabakalı ağaç malzeme ders kitabı*. KTÜ. Orman Fakültesi Yayınları, 223s. Trabzon.
- Dunky, M., Pizzi, A.** (2002). Wood Adhesives, In Pocius, A.V., ed. *Adhesion Science and Engineering: Surfaces, Chemistry and Applications*, Vol. 2, Elsevier Science Amsterdam, Netherlands, 978-0444511409.

- Eckelman, C. A.** (1999). *Brief survey of wood adhesives*. West Lafayette: Purdue University Cooperative Extension Service.
- Elbadawi M, Osman Z, Tahir PM, Nasroun T, Kantiner W** (2015). Properties of particleboards made from Acacia seyal var. using UF-tannin modified adhesives. *Cellulose Chemistry Technology* 49:369–374.
- Eroğlu, H., Usta, M.** (2000). *Lif Levha Üretim Teknolojisi*, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Genel Yayın No: 200, Fakülte Yayın No: 30, 351 s. Trabzon, Türkiye.
- Falcao, L., Maria Eduarda, M Araújo.,** (2018). Vegetable tannins used in the manufacture of historic leathers. *Molecules* 23 (5), 1081. <https://doi.org/10.3390/molecules23051081>.
- Faris, A. H., Rahim, A. A., Ibrahim, M. N. M., Alkurdi, A. M., Shah, I.** (2016). Combination of lignin polyol–tannin adhesives and polyethylenimine for the preparation of green water-resistant adhesives. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(20).
- Frihart, R.C.,** (2005). *Wood Adhesion and Adhesives*, USDA, Forest Service, Forest Product Laboratory, Madison, 250-251.
- García, D. E., Glasser, W. G., Pizzi, T. A., Osorio-Madrado, A., Laborie, M. P. G.** (2014). Synthesis and physicochemical properties of hydroxypropyl tannins from maritime pine bark (*Pinus pinaster* Ait.). *Holzforschung*, 68(4), 411-418.
- Gebke, S., Thümmeler, K., Sonnier, R., Tech, S., Wagenführ, A., Fischer, S.** (2020). Suitability and modification of different renewable materials as feedstock for sustainable flame retardants. *Molecules*, 25(21), 5122.
- Ghani, A., Bawon, P., Ashaari, Z., Wahab, M. W., Hua, L. S., Chen, L. W.** (2017). Addition of propylamine as formaldehyde scavenger for urea formaldehyde-bonded particleboard. *Wood Research*, 62(2), 329-334.
- Giovando, S., Pizzi, A., Pasch, H., Pretorius, N.** (2013). Structure and oligomers distribution of commercial Tara (*Caesalpinia spinosa*) hydrolysable tannin. *Pro Ligno*, 9(1).
- Giurginca, M., Badea, N., Miu, L., Meghea, A.** (2007). Spectral technics for identifying tanning agents in the heritage leather items. *Revista De Chimie, Bucharest*, 58(9), 923.
- Goncalves, F. G., Lelis, R. C. C., Oliveira, J. T. D. S.** (2008). Influence of the composition of tannin-urea-formaldehyde resins in the in the physical and mechanicals properties of particleboard. *Revista Arvore*, 32, 715-722.
- Gonçalves, D., Bordado, J. M., Marques, A. C., Galhano dos Santos, R.** (2021). Non-formaldehyde, bio-based adhesives for use in wood-based panel manufacturing industry—a review. *Polymers*, 13(23), 4086.
- Gönültaş, O., Ucar, M.B.** (2012). Chemical composition of some commercial tannins produced in Turkey. In *Proceedings of the 55th International Convention of Society of Wood Science and Technology* (pp. 1–9).

- Gönültaş, O., Uçar, M.** (2019). Doğu ladini ve meşe kabuk taneninin biyotutkal üretiminde kullanılması. *Turkish Journal of Forestry*, 20(4), 458-465.
- Gönültaş, O., Uçar, M. B.** (2018). Doğu ladini ve meşe kabuklarından tanen ekstraksiyon aşamasının optimize edilmesi. *Turkish Journal of Forestry*, 19(3), 323-329.
- Grexa, O., Lübke, H.** (2001). Flammability parameters of wood tested on a cone calorimeter. *Polymer Degradation and Stability*, 74(3), 427-432.
- Güler, C.** (2001). *Pamuk Saplarından Yonga Levha Üretimi Olanaklarının Araştırılması*. Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Doctoral dissertation, Doktora tezi, 150s, Bartın).
- Güler, C., Sancar, S.** (2016). Yongalevha Fabrikasının Çalışma Prensipleri ve Farklı Presleme Tekniğinin Levha Kalitesi Üzerine Etkisi. *Düzce Üniversitesi Orman Fakültesi Ormancılık Dergisi*, 12(1), 1-10.
- Güler, C., Yüksek, K. A., Altıntaş, B.** (2017). Nişasta Katkı Maddesinin Lif Levha (MDF) Üretiminde Kullanımı. *Düzce Üniversitesi Orman Fakültesi Ormancılık Dergisi*, 13(2), 1-8.
- Gündüz, M., Suat, A.** (2014). Melamin kaplı yonga ve lif levhalarda formaldehit emisyonu belirleme yöntemleri. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 2(2), 433-443.
- Hashida, K., Ohara, S. Makino, R.** (2006). Improvement of formaldehyde-scavenging ability of condensed tannins by ammonia treatment. *Holzforschung*, 60(2), 178-183. <https://doi.org/10.1515/HF.2006.029>
- Hematabadi, H., Behrooz, R., Shakibi, A., Arabi, M.** (2012). The reduction of indoor air formaldehyde from wood based composites using urea treatment for building materials. *Construction and Building Materials*, 28(1), 743-746.
- Hossain, Md. M., Tuj-Zohra, F., Ahmed, S.** (2022). Study of FTIR spectroscopy combined with Chemometrics in the characterization of vegetable tannin from *Cerriops decandra*. *ChemRxiv*, doi:10.26434/chemrxiv-2022-z139w.
- Hse, C. Y.** (2009). Development of melamine modified urea formaldehyde resins based on strong acidic pH catalyzed urea formaldehyde polymer. *Forest Products Journal*, 59(5).
- Kalaycıoğlu, H., Çolakoğlu, G.** (1994). *Çeşitli Ağaç Türlerinden Üretilmiş Kontrplak ve Yonga Levhalardan Üretim Şartlarına Bağlı Olarak Formaldehit Çıkışının Sınırlandırılması İmkânları*, Proje No: TOAG-935, Trabzon.
- Kartal, S. N., Clausen, C. A.** (2001). Leachability and decay resistance of particleboard made from acid extracted and bioremediated CCA-treated wood. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 47(3), 183-191.
- Kim, S.** (2003). *Adhesion properties and curing behaviors of pine and wattle tannin-based adhesives* (Doctoral dissertation, Thesis for The Degree of Master of Science, Seoul National University, Department of Forest Product Graduate School, Seul, North Korea).

- Kojima Y, Suzuki S.** (2011) Evaluating the durability of wood-based panels using internal bond strength results from accelerated aging treatments. *The Journal of Wood Science*, 57:7–13. <https://doi.org/10.1007/s10086-010-1131-4>.
- Konai, N.** (2016). Elaboration et caractérisation mécanique d'un matériau composite à matrice de tannin (Doctoral dissertation, Université de Yaoundé I). Konai, N., 2020b. Thermal decomposition of bio-insulators manufactured with azadirachta indica derivatives. *Journal of Materials Sciences and Applications*, 4, 1–8.
- Lacoste, C., Basso, M. C., Pizzi, A., Celzard, A., Ebang, E. E., Gallon, N., Charrier, B.** (2015). Pine (*P. pinaster*) and quebracho (*S. lorentzii*) tannin-based foams as green acoustic absorbers. *Industrial Crops and Products*, 67, 70-73.
- Lee, C. J., Chang, T. C., Chung, M. J.** (2021). Effects of gluing conditions for formaldehyde-free tannin adhesive on the oriented bamboo scrimber board properties. *European Journal of Wood and Wood Products*, 79, 1623-1631.
- Lee, W. J., Lan, W. C.** (2006). Properties of resorcinol–tannin–formaldehyde copolymer resins prepared from the bark extracts of Taiwan acacia and China fir. *Bioresource Technology*, 97(2), 257-264.
- Li, J., Lyu, Y., Li, C., Zhang, F., Li, K., Li, X., Kim, K. H.** (2023). Development of strong, tough and flame-retardant phenolic resins by using *Acacia mangium* tannin-functionalized graphene nanoplatelets. *International Journal of Biological Macromolecules*, 227, 1191-1202.
- Li, J., Zhu, W., Zhang, S., Gao, Q., Xia, C., Zhang, W., Li, J.** (2019). Depolymerization and characterization of *Acacia mangium* tannin for the preparation of mussel-inspired fast-curing tannin-based phenolic resins. *Chemical Engineering Journal*, 370, 420-431.
- Liu, J., Wang, L., Li, J., Li, C., Zhang, S., Gao, Q., Li, J.** (2020). Degradation mechanism of *Acacia mangium* tannin in NaOH/urea aqueous solution and application of degradation products in phenolic adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 98, 102556.
- Long, R.** (1991). Quebracho based polyphenols for use in wood panel adhesive system. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 49(12), 485-487.
- Maloney, T. M.** (1977). Modern particleboard and dry-process fiberboard manufacturing. *Miller Freeman Publications*, (pp. 672-pp).
- Mamiński, M. L., Borysiuk, P., Parzuchowski, P. G.** (2008). Improved water resistance of particleboards bonded with glutaraldehyde-blended UF resin. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 66, 381-383.
- Marques, S.R.R., Azevedo, T.K.B., Castilho, A.R.F.D., Braga, R.M., Pimenta, A.S.,** (2021). Extraction, quantification, and FTIR characterization of bark tannins of four forest species grown in Northeast Brazil. *Revista Arvore*, 45. <https://doi.org/10.1590/1806-908820210000041>.

- Martin, J. S., Martin, M. M.** (1982). Tannin assays in ecological studies: lack of correlation between phenolics, proanthocyanidins and protein-precipitating constituents in mature foliage of six oak species. *Oecologia*, 54, 205-211.
- Meng, Y., Wang, W., Wensheng, L., Erni, M.** (2022). Effects of surfactant content on the surface wettability of medium density fiberboard modified by paraffin emulsion. *Journal of Beijing Forestry University*, 44(8), 117-124.
- Mewoli, A. E., Segovia, C., Njom, A. E., Ebanda, F. B., Biwôlé, J. J. E., Xinyi, C., Brosse, N.** (2023). Characterization of tannin extracted from *Aningeria altissima* bark and formulation of bioresins for the manufacture of *Triumfetta cordifolia* needle-punched nonwovens fiberboards: novel green composite panels for sustainability. *Industrial Crops and Products*, 206, 117734.
- Moubarik, A., Allal, A., Pizzi, A., Charrier, F., Charrier, B.** (2009). Characterization of a formaldehyde-free cornstarch-tannin wood adhesive for interior plywood. *European Journal of Wood and Wood Products*, 68(4), 427-433.
- Moubarik, A., Mansouri, H. R., Pizzi, A., Charrier, F., Allal, A., Charrier, B.** (2013). Corn flour-mimosa tannin-based adhesives without formaldehyde for interior particleboard production. *Wood Science and Technology*, 47, 675-683.
- Moubarik, A., Pizzi, A., Allal, A., Charrier, F., Khoukh, A., Charrier, B.** (2010). Cornstarch–mimosa tannin–urea formaldehyde resins as adhesives in the particleboard production. *Starch-Stärke*, 62(3-4), 131-138.
- Nath, S. K., Islam, M. N., Rahman, K. S., Rana, M. N.** (2018). Tannin-based adhesive from *Ceriops decandra* (Griff.) bark for the production of particleboard. *Journal of the Indian Academy of Wood Science*, 15, 21-27.
- Neimsuwan, T., Siramon, P., Hengniran, P., Punsuvon, V.** (2017). Effect of tannin addition as a bio-savenger on formaldehyde content in particleboard. *Journal of Tropical Forest Research*, 1(2), 45-56.
- Nemli, G.** (2002). Factors affecting the production of E1 type particleboard. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 26(1), 31-36.
- Nemli, G., Aytaç, A.** (2002). Üre formaldehit tutkalları. *Mobilya Dekorasyon Dergisi*, 47(6), 218.
- Nemli, G., Çolak, S.** (2002). Laminat Endüstrisinde Üre ve Melamin Formaldehit Tutkalları. *Ağaç Makineleri*, 4, 46-48.
- Nemli, G., Gezer, E. D., Yıldız, S., Temiz, A., Aydın, A.** (2006). Evaluation of the mechanical, physical properties and decay resistance of particleboard made from particles impregnated with *Pinus brutia* bark extractives. *Bioresource Technology*, 97(16), 2059-2064.
- Odozi, T. O., Agiri, G. O.** (1986). Wood adhesives from modified red onion skin tannin extract. *Agricultural Wastes*, 17(1), 59-65.

- Özacar, M., Soykan, C., Şengil, İ. A.** (2006). Studies on synthesis, characterization, and metal adsorption of mimosa and valonia tannin resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 102(1), 786-797.
- Özacar, M., Şengil, İ. A., Türkmenler, H.** (2008). Equilibrium and kinetic data, and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tannin resin. *Chemical Engineering Journal*, 143(1-3), 32-42.
- Özen, R.** (1980). *Yonga Levha Endüstrisi Ders Notları*, Karadeniz Teknik Üniversitesi Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Trabzon).
- Özlüsoylu, İ.** (2016). *Üre formaldehit tutkalının sodyum-karboksimetilselüloz ile modifikasyonun yonga levhaların bazı özellikleri üzerine etkisi* (Master's thesis, Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Özlüsoylu, İ., İstek, A.** (2015). Mobilya üretiminde kullanılan panellerden salınan formaldehit emisyonu ve insan sağlığı üzerine etkileri. *Selcuk University Journal of Engineering Sciences*, 14(2), 213-227.
- Pandey, KK,** (1997). Analysis of wood surfaces and ground wood by diffuse reflectance (DRIFT) and photoacoustic (PAS) Fourier transform infrared spectroscopic techniques. *Holz Roh Werkstoff*, 55, 383-390.
- Pasch, H., Pizzi, A.** (2002). Considerations on the macromolecular structure of chestnut ellagitannins by matrix-assisted laser desorption/ionization-time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Applied Polymer Science*, 85(2), 429-437.
- Pichelin, F., Kamoun, C., Pizzi, A.** (1999). Hexamine hardener behaviour: effects on wood glueing, tannin and other wood adhesives. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 57(5), 305-317.
- Ping, L., Pizzi, A., Guo, Z.D., Brosse, N.,** (2012). Condensed tannins from grape pomace: characterization by FTIR and MALDI TOF and production of environment friendly wood adhesive. *Industrial Crops and Products*, 40, 13–20. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.02.039>.
- Pizzi, A.** (1994). Advanced wood adhesives technology, *Marcel Dekker*, New York, 978-0824-7926-64.
- Pizzi, A.** (2019). Tannins: Prospectives and actual industrial applications. *Biomolecules*, 9(8), 344.
- Pizzi, A.** (2023). Little secrets for the successful industrial use of tannin adhesives: a review. *Journal of Renewable Materials*, 11(9).
- Pizzi, A.** (2023). The chemistry of bioadhesives. *Biobased Adhesives: Sources, Characteristics and Applications*, 85-117.
- Pizzi, A.** Wood Adhesives: Chemistry and Technology, Vol. 1, *Marcel Dekker*, New York, vol. 1, 0-8247-1579-9, 1983.
- Pizzi, A., Tekely, P.** (1995). Mechanism of polyphenolic tannin resin hardening by hexamethylenetetramine: CP–MAS ¹³C-NMR. *Journal Of Applied Polymer Science*, 56(12), 1645-1650.

- Pizzi, A., Meikleham, N., Dombo, B., Roll, W.** (1995). Autocondensation-based, zero-emission, tannin adhesives for particleboard. *European Journal of Wood and Wood Products*, 53(3), 201-204.
- Pizzi, A., Mittal, K.L.** (2003). Handbook of Adhesive Technology, Second Edition, Revised and Expanded, *Marcel Dekker*, New York, 0-8247-0986-1.
- Sarialan, N.** (2018). *Değişik ekstraksiyon yöntemlerinin sahil çamı kabuk taneni verimi ve kimyasal bileşimi üzerine etkisi* (Doctoral dissertation, Yüksek Lisans Tezi, BTU, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa).
- Sarika, P. R., Nancarrow, P., Khansaheb, A., Ibrahim, T.** (2020). Bio-based alternatives to phenol and formaldehyde for the production of resins. *Polymers*, 12(10), 2237.
- Sauget, A., Nicollin, A., Pizzi, A.** (2013). Fabrication and mechanical analysis of mimosa tannin and commercial flax fibers biocomposites. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 27(20), 2204–2218. <https://doi.org/10.1080/01694243.2013.767151>.
- Schmidt, R.G.** (1998). *Aspect of wood adhesion: application of 3c cp/mas nmra and fracture testing*. Doctorate Thesis. Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, pp.150.
- Sepahvand S, Doosthosseini K, Pirayesh H, Karamdoost Maryan B** (2018). Supplementation of natural tannins as an alternative to formaldehyde in urea and melamine formaldehyde resins used in MDF production. *Drvna Industrija Scientific Journal of Wood Technology*, 69:215–221. <https://doi.org/10.5552/drind.2018.1726>.
- Soytürk, E. E.** (2019). *Fıstıkçamı kabuk taneni ve valeks taneni ile hazırlanan biyotutkalların özelliklerinin belirlenmesi* (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa Teknik Üniversitesi).
- Steiner, P.R.** (1989). Tannins as specialty chemicals: An overview, (Hemingway, R.W. ve Karchesy, J.J., Eds.) Chemistry and significance of condensed tannins, *Plenum Press*, New York, 517-523.
- Şahin, H. İ., Çavdar, V.** (2019). PMDI ilaveli melamin üre formaldehit (MÜF) tutkalının yongalevha endüstrisinde değerlendirilmesi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 7(3), 1957-1968.
- Tešić, T., Rančić, M., Bogdanović, D. B., Grmuša, I. G.** (2025). The influence of tannin on the improvement of adhesive properties of urea-formaldehyde resin. *Zastita Materijala*, 66(1), 119-125.
- Thoemen, H.** (2010). *Wood-based panels: an introduction for specialists*. Brunel University Press, Uxbridge, UK.
- Tudor, E. M., Barbu, M. C., Petutschnigg, A., Réh, R.** (2018). Added-value for wood bark as a coating layer for flooring tiles. *Journal of Cleaner Production*, 170, 1354-1360.
- Uysal, B., Kurt, Ş.** (2005). Dimensional stability of laminated veneer lumbers manufactured By using different adhesives after the steam test. *Gazi University Journal of Science*, 18(4), 681-691.

- Valenzuela, J., Leyser, E. V., Pizzi, A., Westermeyer, C., Gorrini, B.** (2012). Industrial production of pine tannin-bonded particleboard and MDF. *European Journal of Wood Products*, **70**, 735–740 (2012). <https://doi.org/10.1007/s00107-012-0610-2>
- Wang, S. Y., Yang, T. H., Lin, L. T., Lin, C. J., Tsai, M. J.** (2007). Properties of low-formaldehyde-emission particleboard made from recycled wood-waste chips sprayed with PMDI/PF resin. *Building and Environment*, **42**(7), 2472-2479.
- Yalcin, M., Akcay, C., Sahin, H. I.** (2020). The effect of particle board industry waste tar on the physical and biological durability of wood. *Bioresources*, **15**(1), 1810.
- Yeşiltepe, K., Gönültaş, O.** (2023). Kızılçam kabuk taneni ile modifiye edilmiş üre formaldehit tutkalının özellikleri. *Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, **24**(2), 50-57.
- Yurtsever, M. E., Şengil, İ. A.** (2008). Adsorption of Cu (II) and Cr (VI) from aqueous solutions by Quebracho tannin resins. *In Environmental Engineering-The 7th International Conference-May* (pp. 22-23).
- Zhang J, Kang H, Gao Q, Li J, Pizzi A, Delmotte L.** (2014). Performances of larch (*Larix gmelini*) tannin modified urea–formaldehyde (TUF) resin and plywood bonded by TUF resin. *Journal of Polymer Science*. <https://doi.org/10.1002/app.41064>.
- Zhang, B., Chen, X., Pizzi, A., Petrissans, M., Dumarcay, S., Petrissans, A., Xi, X.** (2023). Highly branched tannin-tris (2-aminoethyl) amine-urea wood adhesives. *Polymers*, **15**(4), 890.
- Zhang, Y., Nanda, M., Tymchyshyn, M., Yuan, Z., Xu, C.** (2016). Mechanical, thermal, and curing characteristics of renewable phenol-hydroxymethylfurfural resin for application in bio-composites. *Journal of Materials Science*, **51**, 732-738.
- Zhou, X., Pizzi, A.** (2014). Pine tannin based adhesive mixes for plywood. *International Wood Products Journal*, **5**(1), 27-32.
- TS EN 120** (1999) *Ahşap Esaslı Levhalar-Formaldehit Miktarının Tayini-Ekstraksiyon Metodu İle Ayırma*.
- TS EN 309** (1999) *Ahşap Yonga Levhalar, Tarif ve Sınıflandırma*, TSE, Ankara.
- TS EN 310** (1996) *Ahşap Esaslı Levhalar: Eğilme Mukavemeti ve Eğilmede Elastikiyet Modülünün Tayini*. TSE Ankara.
- TS EN 320** (1999) *Lif Levhalar-Vida Tutma Kabiliyetinin (Mukavemetinin) Tayini*.
- TS EN ISO 11925-2** (2002) *Yapı Malzemeleri - Yangın Dayanımı Deneyleri - Alev Doğrudan Maruz Kaldığında Tutuşabilirlik - Bölüm 2: Tek Alev Kaynağıyla Deney*.
- CNS 11031, (2014)** *Structural glued-laminated timber*. Bureau of Standards, Metrology and Inspection, Ministry of Economic Affairs (MOEA), Taipei, Taiwan.
- DIN 53254 (1987)** Testing of wood adhesives and glued wood joints; determination of shear strength of lap joints.

DIN 68602 (1998) Ağaç endüstrisinde kullanılan yapıştırıcıların yapıştırma mukavemetine göre sınıflandırılması.



ÖZGEÇMİŞ

TARANMIŞ
VESİKALIK
FOTOĞRAF

Ad-Soyad : Hasan IŞIK

Doğum Tarihi ve Yeri :

E-posta :

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2009, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği
- **Yüksek Lisans** : 2014, Düzce Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Ana Bilim Dalı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- Chemiba Chemicals, Marmara Bölgesi Teknik Satış ve Destek Mühendisi, 2009
- Kastamonu Entegre, Ar-Ge Yöneticisi, 2010-Halen