

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**ORGANİK ve İNORGANİK KATKI MALZEMELERİYLE LİGNOSELÜLOZİK
FİBERLERİN MODİFİKASYONU ve İLGİLİ ÜRÜNLERİN
ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ**

Ahmet GENÇER

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

EKİM 2020

ANTALYA

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

**ORGANİK ve İNORGANİK KATKI MALZEMELERİYLE LİGNOSELÜLOZİK
FİBERLERİN MODİFİKASYONU ve İLGİLİ ÜRÜNLERİN
ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ**

Ahmet GENÇER

KİMYA

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

EKİM 2020

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ORGANİK ve İNORGANİK KATKI MALZEMELERİYLE LİGNOSELÜLOZİK
FİBERLERİN MODİFİKASYONU ve İLGİLİ ÜRÜNLERİN
ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ**

Ahmet GENÇER

KİMYA

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

Bu tez 28 / 10 /2020 tarihinde jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ (Danışman)	
Prof. Dr. Numan HODA	
Prof. Dr. Fatih Mehmet EMEN	
Doç. Dr. Murat AKARSU	
Dr. Öğr. Üyesi Seda Demirel TOPEL	

ÖZET

ORGANİK ve İNORGANİK KATKI MALZEMELERİYLE LİGNOSELÜLOZİK FİBERLERİN MODİFİKASYONU ve İLGİLİ ÜRÜNLERİN ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ

Ahmet GENÇER

Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ

Ekim 2020; 122 sayfa

Lignoselülozik malzemeler günümüzde en önemli sürdürülebilir hammadde kaynaklarından biri olarak önümüze çıkmaktadır. Lignoselülozik materyallerin her biri çok geniş yelpazede kendine has karakteristiğe sahip olsa da, doğal ve hoş görünüm, dokunulduğunda sıcak his verme, hafif olmalarına karşın işlemeye ve şekillendirmeye elverişli olacak kadar güçlü olma, düşük termal genleşme ve ısı ve elektrik yalıtımı sağlama gibi çeşitli ortak özellikler sergilemektedirler. Lignoselülozik fiberlerin sahip olduğu kuvvet/ağırlık oranı da mevcut çoğu fiber malzemeden daha yüksektir. Bütün bu özellikleri sayesinde endüstride birçok kullanım alanına sahip olsalar da nihai ürün açısından kritik dezavantajlara da sahiptirler. Bu malzemelerin pozitif yönlerini alarak yüksek performans sergileyecek ve belirtilen dezavantajlarını mümkün olduğunca elimine edecek, yeni ve katma değeri yüksek ürünlerin geliştirilmesi sektörün ana noktalarından biri haline gelmiştir.

Tez çalışması kapsamında, lignoselülozik fiber bazlı orta yoğunluklu fiberlevha ürünleri için belirtilen dezavantajların etkisini indirmeye yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir: **a)** mekanik etmenler karşısında kolay parçalanma ve çok küçük boyutta toz partikülleri oluşturma eğiliminin, fiberlerin kimyasal yüzey modifikasyonları yapılması vasıtasıyla minimuma indirgenmesi; **b)** lignoselülozik fiberlerin doğası gereği higroskopik davranış göstermesi ile levhaların su ve nem absorbe etme eğilimi parafinik emülsiyonlarla belirli sınırlar içerisinde kontrol edilse de çeşitli katkı malzemeleri ile su/nem direncinin artırılması; **c)** lignoselülozik fiberlerin bağlanmasını ve mukavemetini sağlamak için kullanılan sentetik reçinelerden gelen serbest formaldehit emisyonunun derecesini indirgenmesi.

ANAHTAR KELİMELEER: Ahşap panel ürünler, Hidrofobik dolgu maddeleri, Lignoselülozik fiberler, Nanotüp yapılar, Tozuma önleyici (anti-dust) sistemler.

JÜRİ: Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ

Prof. Dr. Numan HODA

Prof. Dr. Fatih Mehmet EMEN

Doç. Dr. Murat AKARSU

Dr. Öğr. Üyesi Seda Demirel TOPEL

ABSTRACT

MODIFICATION of LIGNOCELLULOSIC FIBERS WITH ORGANIC and INORGANIC ADDITIVES and IMPROVEMENT of the PROPERTIES of RELATED PRODUCTS

Ahmet GENÇER

PhD Thesis in Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ

October 2020; 122 pages

Lignocellulosic materials stands out as one of the most important sustainable raw material sources. Although each lignocellulosic material has a very specific characteristic distributed in a very wide range, they have some similar properties such as natural and pleasant appearance, warm feeling, strong structure to withstand different processes, low thermal expansion, thermal and electrical insulation. The fiber strength to the fiber weight ratio of the lignocellulosic materials is also higher than most fibrous material. They have many uses as raw materials in the industrial applications thanks to all these features yet they have some very crucial disadvantages in terms of the final product. It has become one of the focus points of the sector to develop new and high-value-added products by enhancing these positive aspects of these lignocellulosic materials and by eliminating these disadvantages as much as possible.

The main focuses of the current thesis study can be stated as: **a)** to reduce the dust formation of the products and to eliminate airborne dust particles as much as possible by surface modification of the lignocellulosic fiber raw materials; **b)** to enhance the water/moisture resistance of the products by adding inorganic filler materials with hydrophobic characteristics; **c)** to reduce the free-formaldehyde emission from the formaldehyde-based synthetic resins that are used to bind the lignocellulosic fibers and improve mechanical properties of the final product.

KEYWORDS: Dust preventive (anti-dust) systems, Hydrophobic filler materials, Lignocellulosic fibers, Nanotube materials, Wood based panels.

COMMITTEE: Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ

Prof. Dr. Numan HODA

Prof. Dr. Fatih Mehmet EMEN

Assoc. Prof. Dr. Murat AKARSU

Asst. Prof. Dr. Seda Demirel TOPEL

ÖNSÖZ

Yalnızca beş harf içine dünyanın bütün gizemleri sığdırılabilir; Merak. Yalnızca beş harf, kayıp bir çocuğun elinde yetişkinliğine geçene kadar yolunu aydınlatan ve onu derin uçurumlardan koruyan bir fener olabilir.

Daha henüz 9 yaşında iken, her türlü itirazıma rağmen elime sebatla Tübitak yayınları ve Bilim-Çocuk dergileri tutuşturup beni bu beş harf ile tanıştıran, daha henüz ilkokul talebesi iken yılsonu güncelerimde “Büyüyünce bir doktor olacağım ve Ar-Ge çalışmaları yapacağım.” şeklinde notlar almamı sağlayan annem Selver UZUNAKKAŞ’a öncelikli olarak yürekten şükranlarımı sunarım. Güncemde yazan o hedefe ulaşabildiysem, az veya çok doğru yolda yürüyen doğru insan olarak değerlendirilebilirsem, bunun yegâne sebebi senin o feneri elime tutuşturmandır. Sen başardın, olimpiyat ateşini aktarma sırası bendedir.

“İnsanlık tarihi, düşünülenenden çok daha eskidir. İki milyon yıl önce Doğu Afrika’ya bir gezi yapsaydınız, çok tanıdık insan karakterlerine tanık olabilirdiniz: çocuklarına sarılan endişeli anneler, çamurda oynayan çocuklar, rahat bırakılmak isteyen yaşlılar ve toplumun kurallarına başkaldıran gençler, görmüş geçirmiş yöneticileri ve köyün güzelini etkilemek isteyen gösteriş meraklısı maçoları. Bu arkaik insanlar âşık oldu, oynadı, yakın arkadaşlıklar kurdu, güç ve statü için mücadele etti. Fakat bunu şempanzeler, babunlar ve filler de yapıyordu. İnsanların hiç de özel bir durumu yoktu.”

Yuval Noah Harari, Homo Sapiens.

Yol boyunca tırmanılan onca basamak ve aşılan onca duvarın getirdiği yanılsamanın aksine, hayat hiç kolaylaşmadı. Bertaraf edilen her zorluk beraberinde daha büyüğünü getirdi ve yolculuğu önceden yapan sayısız insanın öğrendiği dersleri, kendi yolculuğumda zor yoldan tecrübe etmem gerekti. Yol boyunca sayısız kere düştüm, defalarca cesaretimi yitirdim. Şanslıyım ki her seferinde beni elimden tutup kaldıran bir akıl hocasına, bir yol arkadaşına ve kadim dostlara sahiptim;

İlminden faydalandığım, insani ve ahlaki değerleri ile de örnek edindiğim, çıkmaz sokak sandığım dönüm noktalarında tek bir cümlesi ile yeni yollar ve patikaları keşfetmemi sağlayan, yanında çalışmaktan onur duyduğum akıl hocam Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ’a,

Yol boyu yanı başımda yürüyen, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, en karanlık zamanlarda umutlarımı tazeleyen yol arkadaşım Dr. Gül Merve GENÇER’e,

Her birinin ismini tek tek yazamasam da bu satırları okurken kendini bulan, hayatıma samimiyet, renk ve anlam katan, yeri her daim hatırlanacak ey sevgili dost; sana,

Tez çalışmamda sağladığı katkı ve olanaklar ile tüm çalışma arkadaşlarıma ve özellikle başından sonuna yardımını esirgemeyen Mehmet ÇELİK’e,

Biliyorum yeterli değil ama sonsuz şükranlarımı borç bilirim...

Merak güdüsü ve “Neden!” sorusu beni binlerce kitabın içine itti. Her kitap, her deneyim, her keşif yeni bilgiler öğretti ve öğrendiğim her bilgi kırıntısı ile cehaletim büyüdü. Nihayetinde, O’nun ne demek istediğini kavrayabildim;

“Ey Atinalılar! Bildiğim bir şey var, o da hiçbir şey bilmediğimdir.”

Sokrates; Sokrates’in Savunması, Platon.

Carl Sagan, Voyager 1 uydusu tarafından 6 milyar kilometre uzaklıktan çekilen meşhur “Soluk Mavi Nokta” fotoğrafı üzerine yaptığı konuşma ile Sokrates’i pekiştiriyor;

“Şu noktaya tekrar bakın. Orası evimiz. O biziz. Sevdığınız ve tanıdığınız, adını duyduğunuz, yaşayan ve ölmüş olan herkes onun üzerinde bulunuyor. Tüm neşemizin ve kederimizin toplamı, binlerce birbirini yalanlayan din, ideoloji ve iktisat öğretisi; insanlık tarihi boyunca yaşayan her avcı ve toplayıcı, her kahraman ve korkak, her medeniyet kurucusu ve yıkıcısı, her kral ve çiftçi, her âşık çift, her anne ve baba, umut dolu çocuk, mucit, kâşif, ahlak hocası, yoz siyasetçi, her süperstar, her yüce önder, her aziz ve günahkâr onun üzerinde - bir günışığı huzmesinin üzerinde asılı duran o toz zerresinde.

Evrenin sonsuzluğu karşısında dünya çok küçük bir sahne... Bütün o generaller ve imparatorlar tarafından akıtılan kan nehirlerini düşünün, kazandıkları zaferle bir toz tanesinin bir anlık efendisi oldular. O zerrenin bir köşesinde oturanların başka bir köşesinden gelen ve kendilerine benzeyen başkaları tarafından uğradığı bitmez tükenmez eziyetleri düşünün, ne çok yanılgıya düştüler, birbirlerini öldürmek için ne kadar hevesliyidiler, birbirlerinden ne kadar çok nefret ediyorlardı.

Böbürlenmelerimiz, kendimize atfettiğimiz önem, evrende ayrıcalıklı bir konumumuz olduğu hakkındaki hezeyanımız, hepsi bu soluk ışık noktası tarafından yıkılıyor. Gezegenimiz, onu saran uzayın karanlığı içinde yalnız bir toz zeresi. Bu muazzam boşluk içindeki kaybolmuşluğumuzda, bizi bizden kurtarmak için yardım etmeye gelecek kimse yok.

Dünya, üzerinde hayat barındırdığını bildiğimiz tek gezegen. En azından yakın gelecekte, gidebileceğimiz başka yer yok. Ziyaret edebiliriz, ama henüz yerleşemeyiz. Beğenin veya beğenmeyin, şu anda Dünya sığınabileceğimiz tek yer.

Gökbilimin mütevazılaştırıcı ve kişilik kazandıran bir deneyim olduğu söylenir. Belki de insanın kibrinin ne kadar aptalca olduğunu bundan daha iyi gösteren bir fotoğraf yoktur.”

Cehaletim karşısında artan bu farkındalığım, kulağıma yürünecek henüz çok yolumun olduğunu fısıldıyor.

Ölümden önce yaşam, zayıflıktan önce güç, hedeften önce yolculuk...

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ.....	iii
AKADEMİK BEYAN	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxviii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI	2
2.1. Orman Ürünleri ve Tarihsel Önemi.....	2
2.2. Odunun Kimyasal Kompozisyonu	3
2.2.1. Selüloz.....	4
2.2.1.2. Selüloz Türevleri	6
2.2.2. Hemiselüloz.....	9
2.2.3. Lignin	10
2.2.4. Odun Ekstraktifleri.....	11
2.3. Lignoselülozik Materyallerin Yüzey Modifikasyonu	12
2.3.1. Fiziksel Modifikasyon.....	13
2.3.1.1. Ultraviyole (UV) Uygulaması	13
2.3.1.2. Plazma Uygulaması	14
2.3.1.3. Korona Uygulaması.....	14
2.3.1.4. Ultrasonik Metot.....	14
2.3.2. Kimyasal Modifikasyon	15
2.3.2.1. Açılasyon ve Asetilasyon Uygulamaları	15
2.3.2.2. DMDHEU Uygulaması	16
2.3.2.3. Furfurilasyon Uygulaması	17
2.3.2.4. Isıl İşlem ile Yüzey Modifikasyonu	18
2.4. Ağaç Panel Endüstrisinde Kullanılan Bağlayıcılar	18
2.4.1. Sentetik Yapıştırıcılar.....	19
2.4.1.1. Üre – Formaldehit (UF) Yapıştırıcılar.....	19

2.4.1.2. Melamin Formaldehit (MF) ve Melamin-Üre Formaldehit (MUF)	
Yapıştırıcılar.....	22
2.4.1.3. Fenolik Yapıştırıcılar (PF).....	24
2.4.1.4. İzosiyanat Yapıştırıcılar.....	27
2.4.2. Doğal Yapıştırıcılar.....	28
2.4.2.1. Tanen Yapıştırıcılar	28
2.4.2.2. Lignin Yapıştırıcılar	31
2.4.2.3. Protein Yapıştırıcılar.....	31
2.4.2.4. Karbonhidrat Yapıştırıcılar.....	32
2.5. Yapışma Teorileri.....	32
2.6. Fiberlevha Sektörü	34
2.6.1. Panel Üretiminde Odun Fiberlerinin Etkisi	35
2.6.2. Panel Üretiminde Tutkalın Nitelikleri ve Etkisi.....	36
2.6.3. Panel Üretiminde Proses Koşulları ve Etkisi	37
2.6.4. Panel Üretiminde Katkı Maddeleri	39
2.6.4.1. Hidrofobik Katkılar	39
2.6.4.2. Tozuma Azaltıcı Katkılar	40
2.6.4.3. Yangın Direncini Arttıran Katkılar.....	42
2.6.4.4. Mekanik Direnci Arttıran Katkılar	43
2.7. Ağaç Bazlı Panel Ürünler Sektör Analizi.....	43
3. MATERYAL VE METOT	48
3.1. Materyal.....	48
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar	48
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	50
3.2. Metot	52
3.2.1. Laboratuvar Ölçekli MDF Üretim Prosesi Oluşturulması	52
3.2.2. Referans MDF Levhaların Üretilmesi.....	55
3.2.2.1. Üre-Formaldehit Bağlayıcı Reçinenin Sentezi	55
3.2.2.2. Pres Proses Parametrelerinin Belirlenmesi ve Levhaların Üretilmesi	56
3.2.3. MDF Levhaların Tozumasını Azaltmaya Yönelik Lignoselülozik Fiber Yüzey Modifikasyon Çalışmaları.....	59

3.2.4. MDF Levhaların Mekanik Mukavemet ve Su/Nem Direnci Değerlerinin Arttırılmasına ve Formaldehit Emisyon Değerlerinin Düşürülmesine Yönelik İnorganik Dolgu Maddesi Katkılama Çalışmaları.....	63
3.2.4.1. İnorganik Dolgu Maddelerinin UF Bağlayıcı Üzerine Etkisi.....	63
3.2.4.2. İnorganik Dolgu Maddelerinin Levha Pres Prosesine Etkisi.....	64
3.2.5. Test Metotları	65
3.2.5.1. Yoğunluk Değerinin Belirlenmesi.....	66
3.2.5.2. Kalınlık, Genişlik ve Uzunluk Tayini.....	66
3.2.5.3. Rutubet Miktarının Tayini	66
3.2.5.4. Eğilme ve Elastikiyet Modülü Tayini.....	67
3.2.5.5. Eğilme Direncinin Tayini	67
3.2.5.6. Yüzey Dik Çekme Direnci Tayini	68
3.2.5.7. 24 Saat Daldırma - Suda Şişme Tayini.....	69
3.2.5.8. Vida Tutma Mukavemeti Tayini	70
3.2.5.9. Yüzey Sağlamlığı Tayini	70
3.2.5.10. Serbest Formaldehit Salımı Tayini	71
3.2.5.11. Yüzey Adsorpsiyonu Tayini.....	73
3.2.5.12. Tozuma Miktarı ve Tanecik Boyut Tayini	74
4. BULGULAR.....	76
4.1. Levha Pres Parametreleri ve Etkileri.....	76
4.2. FT-IR Spektrumları	82
4.3. TG Analizleri.....	91
4.4. Referans ve Katkılı MDF Levhaların Testleri.....	95
4.4.1. Tozuma Önleyici Modifikatör Katkılı MDF Levhaların Testleri	95
4.4.1.1. Yoğunluk Dağılım Grafikleri	95
4.4.1.2. Fiziksel ve Mekanik Mukavemet Testleri	97
4.4.1.3. Serbest Formaldehit Salımı Testleri	100
4.4.2. İnorganik Dolgu Malzemesi Katkılı MDF Levhaların Testleri	100
4.4.2.1. Yoğunluk Dağılım Grafikleri	100
4.4.2.2. Fiziksel ve Mekanik Mukavemet Testleri	101
4.4.2.3. Serbest Formaldehit Salımı Testleri	103
4.4.3. Referans ve Katkılı MDF Levhaların Tozuma Miktarı Ölçümleri	104

5. TARTIşMA	110
6. SONUÇLAR	114
7. KAYNAKLAR	116
ÖZGEÇMİş	



AKADEMİK BEYAN

Doktora Tezi olarak sunduğum “Organik ve İnorganik Katkı Malzemeleriyle Lignoselülozik Fiberlerin Modifikasyonu ve İlgili Ürünlerin Özelliklerinin İyileştirilmesi” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

28 / 10 / 2020

Ahmet GENÇER

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

μm	: Mikrometre
$^{\circ}\text{C}$	: Derece santigrat
cm	: Santimetre
cm^2	: Santimetrekare
eV	: Elektron volt
g	: Gram
kg	: Kilogram
kHz	: Kilohertz
M	: Molarite
MHz	: Megahertz
mm	: Milimetre
mg	: Miligram
N	: Newton
nm	: Nanometre
rpm	: Dakikadaki devir sayısı

Kısaltmalar

AMMO	: Aminoproil Trimetoksisilan
CaCO_3	: Kalsiyum Karbonat
DBTL	: Dibütil Kalay Laurat
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
DMDHEU	: 1,3-dimetilol-4,5-dihidroksietilenüre
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
eMDI	: Emülsifiye MDI Solüsyonu

EtOH	: Etanol
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GLYMO	: 3-glisidiloksipropil trimetoksisilan
GF-20	: 3-(trietoksisilil)propil süksinik anhidrit
HCl	: Hidroklorik Asit
HCTMO	: Hekzadesiltrimetoksisilan
HDF	: Yüksek Yoğunluklu Fiberlevha
HNT	: Halloysit Nanotüp
HNO ₃	: Nitrik Asit
IPTES	: 3-izosiyanatopropil trietoksisilan
IPDI	: İzoforon diizosiyanat
MAMMO	: n-metilaminopropil trimetoksisilan
MDF	: Orta Yoğunluklu Fiberlevha
MDI	: 4,4-difenilmetan diizosiyanat
MF	: Melamin Formaldehit
MOR	: Kopma Modülü
MOE	: Elastikiyet Modülü
MPF	: Melamin Fenol Formaldehit
MUF	: Melamin Üre Formaldehit
(NH ₄) ₂ SO ₄	: Amonyum Sülfat
NH ₄ Cl	: Amonyum Klorür
OSB	: Yönlendirilmiş Yonga Levha
PEG 200	: Polietilenglikol 200
PEG 400	: Polietilenglikol 400
PEG 600	: Polietilenglikol 600
PF	: Fenol Formaldehit

pMDI	: polimerik 4,4-difenilmetan diizosiyanat + polifenil poliizosiyanat
PTMS	: Trimetoksi(propil)silan
TGA	: Termogravimetrik Analiz
UF	: Üre Formaldehit
VOC	: Uçucu Organik Bileşikler



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Lignoselülozik materyallerde bulunan başlıca fonksiyonel grupların basitleştirilmiş görünümü (Hon 1996)	4
Şekil 2.2. Kimyasal reaksiyonlar için potansiyel fonksiyonel alanlar; (a) selüloz; (b) lignin (Hon 1996)	4
Şekil 2.3. Selülozun moleküler yapısının gösterimi (Stevanovic 2016).....	5
Şekil 2.4. Selülozun hücre modeli gösterimi ve ilgili parametre sabitleri; (solda) Meyer-Misch (1937) ve (sağda) Gardner-Blackwell (1977)	6
Şekil 2.5. Hemiselülozları oluşturan bileşenlerin yapısal gösterimi (Stevanovic 2016) ..	9
Şekil 2.6. (a) ligninlerin fenilpropan yapı gösterimi; (b) trans-p-kumaril alkol; (c) trans-koniferil alkol; (d) trans-sinapil alkol.....	10
Şekil 2.7. Lignin yapısı teorik gösterimi (Lu 2017)	11
Şekil 2.8. UV ışınlandırma sonrası selüloz molekülünde radikal oluşumları.....	13
Şekil 2.9. Lignoselülozik fiberin DMDHEU ile modifikasyon şeması	17
Şekil 2.10. Lignin fiberinin furfurilasyon şeması	18
Şekil 2.11. Alkali ortamda mono- ve di-metilol üre oluşum reaksiyonları (Pizzi 2016)	20
Şekil 2.12. Metilolüre bileşiklerinin asidik ortamda polimerleşme reaksiyonları (Pizzi 2016)	20
Şekil 2.13. Melamin ve formaldehit reaksiyonlarında metilol oluşum basamağı (Dyana 2013).....	22
Şekil 2.14. Melamin-formaldehit reçinesinin kondenzasyon reaksiyon basamağı (Dyana 2013).....	23
Şekil 2.15. Asidik ortamda fenol bileşiğinin protonasyonu (üstte), aldehit bileşiğinin protonasyonu (altta)	24
Şekil 2.16. Asidik ortamda protonlanmış fenol ve aldehit bileşiklerinin nükleofilik süstitüsyonu ile novolak moleküllerinin oluşumu.....	25
Şekil 2.17. Alkali ortamda fenol bileşiklerinin reaktif resol türleri oluşum reaksiyonu	26
Şekil 2.18. İzosiyanat ve hidroksil grupları ile üretan bağı oluşum reaksiyonu	27
Şekil 2.19. İzosiyanat ve amin bileşikleri ile süstitüe üre oluşum reaksiyonu	27

Şekil 2.20. İzosiyanat ve üretan bileşikleri ile allofanat oluşum reaksiyonu.....	27
Şekil 2.21. İzosiyanat ve sübstitüe üre bileşikleri ile biüre oluşum reaksiyonu	28
Şekil 2.22. Tanen polimer yapısı gösterimi	29
Şekil 2.23. Tanen ve formaldehitin metilen eter köprüsü ile çapraz bağlanması	30
Şekil 2.24. Melamin formaldehit (solda) ve tanen paraformaldehit bağlayıcı ile üretilmiş levhaların 15 sene şartlandırma sonrası görsel kıyaslaması (Pizzi 2016).....	30
Şekil 2.25. Sürekli akış (ContiRoll) pres ünitesi; (1) ve (2) serme lifleri taşıyan metal taşıyıcı bantlar, (3) taşıyıcı bantları iten metal üzengiler ve (4) sıcaklık ve pres uygulama noktaları.....	37
Şekil 2.26. Basınç nedeniyle odun fiberi hücre duvarı deformasyonları ve sıkışma.....	38
Şekil 2.27. Levha yoğunluk dağılım diyagramı: (a) düz çizgi - ilgili tüm parametrelerin uygun yürütüldüğü levha yoğunluk dağılımı; (b) kesikli çizgi - zayıf tutkal, düşük nem içeriği ve uygun olmayan pres süreleri sonucu levha yoğunluk dağılımı.....	39
Şekil 2.28. Fiberlevha sektöründe 2018 yılı market payları dağılımı (FAOSTAT 2018).....	44
Şekil 2.29. Yıllara göre ülkelerin ihracat ve ithalat kapasiteleri (FAOSTAT, 2018)	45
Şekil 2.30. Ülkelerin ihracat gelirleri (FAOSTAT, 2018).....	46
Şekil 2.31. İhracattan gelen kar birim fiyat (FAOSTAT, 2018).....	46
Şekil 3.1. MDF/HDF Fabrika Üretim Prosesi (Li ve Pang, 2006)	52
Şekil 3.2. Lif tutkallama mikseri; (solda) genel görünüm, (sağda) çırpıcı kollar	54
Şekil 3.3. MDF/HDF laboratuvar ölçekli üretim prosesi	55
Şekil 3.4. (a) lif kalıplama ve pres ünitesi; (b) 15x15 cm levha için serme matı şeklinde ön-form verilmiş lifler.....	58
Şekil 3.5. Laboratuvar ölçekli üretilen 50x50 cm ebatlı MDF levha numuneleri	59
Şekil 3.6. Etoksi uç gruplu IPTES:PEG _n (n: 200 / 400 / 600) poliüretan polimeri	62
Şekil 3.7. IPTES:PEG200 sistemi 24 saat (solda); IPTES:PEG400 sistemi 52 saat (ortada); IPTES:PEG600 sistemi 72 saat (sağda)	62
Şekil 3.8. İzosiyanat uç gruplu IPDI:PEG _n (n: 600) poliüretan polimeri.....	63
Şekil 3.9. İmal IB600 test ekipmanı	69
Şekil 3.10. Nüve BS402 su banyosu.....	70

Şekil 3.11. Ekstraksiyon aparatı kesit gösterimi (solda); (1) 29/32 konik adaptör; (2) dimroth soğutucu; (3) 45/40'dan 71/51'e konik dönüştürücü; (4) filtre girişi; (5) perforatör aparatı; (6) çift cidarlı tüp; (7) 250 ml balon; (8) 29/32'den 45/40'a konik dönüştürücü; (9) 45/40 soketli 1000 ml balon; (10) ısıtıcı manto ve (sağda) düzenek gösterimi.....	73
Şekil 3.12. Toluene analizi destek aparatı kesit görünümü (solda) ve ekipman görünümü (sağda).....	74
Şekil 3.13. PCE CEL – 712/K1 tozuma ölçüm test aparatı	74
Şekil 3.14. Tozuma ölçümleri için yatar testere ünitesi, CEL-712/K1 cihazı ve kabin..	75
Şekil 3.15. Zeiss Axio Lab A1 mikroskop.....	75
Şekil 4.1. Referans MDF levha basım ön çalışmalar pres akış diyagramı	76
Şekil 4.2. Referans MDF levha basım ön çalışmalar iyileştirilmiş pres akış diyagramı	77
Şekil 4.3. Referans MDF levha basımı için nihai pres akış diyagramı ve parametreleri	78
Şekil 4.4. MDF levha basımı için ön çalışma ve iyileştirilmiş süreçler akış şeması	78
Şekil 4.5. AMMO modifiye fiberler ile üretilen MDF levha pres akış diyagramı	79
Şekil 4.6. HCTMO modifiye fiberler ile preslenen MDF levha pres akış diyagramı.....	79
Şekil 4.7. IPTES:PEG600 modifiye fiberler ile preslenen MDF levha pres akış diyagramı.....	80
Şekil 4.8. IPDI:PEG600 modifiye fiberler ile preslenen MDF levha pres akış diyagramı.....	80
Şekil 4.9. Halloysit katkılı fiberler ile preslenen MDF levha pres akış diyagramı.....	81
Şekil 4.10. Nanokil katkılı fiberler ile preslenen MDF levha pres akış diyagramı	81
Şekil 4.11. IPTES:PEG600 modifiye fiberler ile Halloysit + Nanokil (%3 - %2) katkılı MDF levha pres akış diyagramı	81
Şekil 4.12. 5 numaralı (AMMO) sistemi infrared spektrumu.....	82
Şekil 4.13. 6 numaralı (HCTMO) sistemi infrared spektrumu	83
Şekil 4.14. 7 numaralı (IPTES:PEG200) sistemi infrared spektrumu	84
Şekil 4.15. 7 numaralı (IPTES:PEG200) sistemi saatlik reaksiyon takibi.....	85
Şekil 4.16. 8 numaralı (IPTES:PEG400) sistemi infrared spektrumu	86
Şekil 4.17. 8 numaralı (IPTES:PEG400) sistemi saatlik reaksiyon takibi.....	87

Şekil 4.18. 9 numaralı (IPTES:PEG600) sistemi infrared spektrumu	88
Şekil 4.19. 9 numaralı (IPTES:PEG600) sistemi saatlik reaksiyon takibi.....	89
Şekil 4.20. 10 numaralı (IPDI:PEG600) sistemi infrared spektrumu	90
Şekil 4.21. 5 numaralı AMMO sistemi için TG eğrisi.....	91
Şekil 4.22. 6 numaralı HCTMO sistemi için TG eğrisi	92
Şekil 4.23. 7, 8 ve 9 numaralı IPTES:PEG poliüretan bazlı sistemler TG eğrileri.....	93
Şekil 4.24. 10 numaralı IPDI:PEG600 sistemi TG eğrisi	94
Şekil 4.25. Referans MDF levha numunesi yoğunluk dağılım grafiği	95
Şekil 4.26. AMMO modifiye fiberler ile üretilen MDF levha numunesi yoğunluk dağılım grafiği.....	95
Şekil 4.27. HCTMO modifiye fiberler ile üretilen MDF levha numunesi yoğunluk dağılım grafiği.....	96
Şekil 4.28. IPTES:PEG600 modifiye fiberler ile üretilen MDF levha numunesi yoğunluk dağılım grafiği.....	96
Şekil 4.29. IPDI:PEG600 modifiye fiberler ile üretilen MDF levha numunesi yoğunluk dağılım grafiği.....	97
Şekil 4.30. Halloisit katkılı fiberler ile üretilen MDF levha numunesi yoğunluk dağılım grafiği	100
Şekil 4.31. Nanokil katkılı fiberler ile üretilen MDF levha numunesi yoğunluk dağılım grafiği	101
Şekil 4.32. Referans standart MDF levha toz partikülleri mikroskop görüntüsü (5x büyütme)	105
Şekil 4.33. AMMO katkılı MDF levha toz partikülleri mikroskop görüntüsü (5x büyütme)	106
Şekil 4.34. HCTMO katkılı MDF levha toz partikülleri mikroskop görüntüsü (5x büyütme)	106
Şekil 4.35. IPTES:PEG600 katkılı MDF levha toz partikülleri mikroskop görüntüsü (5x büyütme)	107
Şekil 4.36. IPDI:PEG600 katkılı MDF levha toz partikülleri mikroskop görüntüsü (5x büyütme)	107
Şekil 4.37. Halloisit katkılı MDF levha toz partikülleri mikroskop görüntüsü (5x büyütme)	108

Şekil 4.38. Nanokil katkılı MDF levha toz partikülleri mikroskop görüntüsü (5x büyütme)	108
Şekil 4.39. IPTES:PEG600 modifiye lifler ve halloysit + nanokil (wt %3 / %2) katkılı MDF levha toz partikülleri mikroskop görüntüsü (5x büyütme)	109



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Başlıca lignoselülozik materyallerin kimyasal kompozisyonları (%).....	2
Çizelge 2.2. Yapışma teorileri, etkileşim türleri ve etkinlik mesafeleri	33
Çizelge 2.3. Çeşitli ağaç türleri ve sebep oldukları medikal komplikasyonları (Porter 2006)	41
Çizelge 2.4. Fiberlevha sektöründe bölgelerin MDF üretim kapasiteleri (Fiberboard Market Study 2019)	44
Çizelge 2.5. Fiberlevha sektöründe MDF üretim kapasitesi en yüksek ilk on firma (Çin Hariç) (Fiberboard Market Study 2019)	45
Çizelge 3.1. Tez çalışmasında kullanılan kimyasallar – set 1.....	48
Çizelge 3.2. Tez çalışmasında kullanılan kimyasallar – set 2.....	49
Çizelge 3.3. Tez çalışmasında kullanılan cihazlar listesi – set 1	50
Çizelge 3.4. Tez çalışmasında kullanılan cihazlar listesi – set 2	51
Çizelge 3.5. Referans levha numune üretiminde pres parametreleri	58
Çizelge 3.6. Fiber yüzey modifikasyonu için hazırlanan sistemler, set 1	61
Çizelge 3.7. Fiber yüzey modifikasyonu için hazırlanan sistemler, set 2	62
Çizelge 3.8. Üre formaldehit bağlayıcı içerisine halloysit katkısı ve parametre değişimi	65
Çizelge 3.9. Üre formaldehit bağlayıcı içerisine nanokil katkısı ve parametre değişimi	65
Çizelge 3.10. Halloysit katkılı MDF levha pres parametreleri	66
Çizelge 3.11. Nanokil katkılı MDF levha pres parametreleri.....	66
Çizelge 4.1. Referans ve katkılı MDF levhaların eğilme direnci testi sonuçları	98
Çizelge 4.2. Referans ve katkılı MDF levhaların çekme direnci testi sonuçları.....	99
Çizelge 4.3. Referans ve katkılı MDF levhaların yüzey dayanıklılık testi sonuçları	99
Çizelge 4.4. Referans ve katkılı MDF levhaların vida tutma testi sonuçları	100
Çizelge 4.5. Referans ve katkılı MDF levhaların su alma ve suda şişme testi sonuçları	100

Çizelge 4.6. Referans ve katkılı MDF levhaların serbest formaldehit salımı testi sonuçları	101
Çizelge 4.7. Halloysit katkılı levhaların su alma ve şişme testleri	102
Çizelge 4.8. Halloysit katkılı levhaların mekanik mukavemet değerleri	103
Çizelge 4.9. Nanokil katkılı levhaların su alma ve şişme testleri	103
Çizelge 4.10. Nanokil katkılı levhaların mekanik mukavemet değerleri.....	103
Çizelge 4.11. Halloysit katkılı levhaların formaldehit salımı testi sonuçları.....	104
Çizelge 4.12. Nanokil katkılı levhaların formaldehit salımı testi sonuçları	104
Çizelge 4.13. MDF Levha numunelerinin tozuma miktarları ve partikül boyutları	105
Çizelge 5.1. Belirlenen 4 ana modifikatör sistemi ile üretilen MDF levhaların tozuma testi sonuçları	112
Çizelge 5.2. Belirlenen 4 ana modifikatör sistemi ile üretilen MDF levhaların mekanik mukavemet ve fiziksel test sonuçları	112
Çizelge 5.3. Belirlenen 4 ana modifikatör sistemi ile üretilen MDF levhaların serbest formaldehit salım testi sonuçları	113
Çizelge 5.4. Halloysit ve nanokil inorganik dolgu malzemeleri optimum katkılama değerleri ve etkinlik sonuçları	114

1. GİRİŞ

Lignoselülozik malzemeler günümüzde en önemli sürdürülebilir hammadde kaynaklarından biri olarak önümüze çıkmaktadır. Lignoselülozik materyallerin her biri çok geniş yelpazede kendine has özelliklere sahip olsa da, doğal ve hoş görünüm, dokunulduğunda sıcak his verme, hafif olmalarına karşın işlemeye ve şekillendirmeye elverişli olacak kadar güçlü olma, düşük termal genleşme ve ısı ve elektrik yalıtımı sağlama gibi çeşitli ortak özellikler sergilemektedirler. Lignoselülozik fiberlerin sahip olduğu kuvvet/ağırlık oranı da mevcut çoğu fiber malzemeden daha yüksektir.

Bütün bu özellikleri sayesinde lignoselülozik malzemeler endüstride birçok kullanım alanına sahiptir. Günümüzün ileri teknoloji ürünleri yanında göze çarpıcılığını bir ölçüde yitirse de ahşap ürünleri arkaplanda halen vazgeçilmez özelliğini korumakta ve hemen her iç mekân tasarımında sıkça kullanılarak sıcak ve samimi atmosferi beraberinde getirmektedir. Her ne kadar doğal ve sürdürülebilirliği yüksek hammadde kaynakları olsalar da artan nüfus nedeniyle artan tüketim miktarları da göz önüne alındığında ağaç kullanım miktarını mümkün olduğunca azaltacak ve doğal ahşabın pozitif yönlerini alarak onun dayanıklılığının da üstünde bir performans sergileyecek yeni ürünlerin oluşturulması bir gereklilik haline gelmiştir. Ahşabın sahip olduğu dezavantajları mümkün olduğunca elimine edecek bu yeni ve katma değeri yüksek ürünleri oluşturma amacı doğrultusunda, lignoselülozik materyallerin yapısında bulunan kimyasal grupların çeşitli yöntemler ile modifikasyonu ve diğer sentetik malzemeler ile birleştirilerek kompozit ürünler geliştirilmesi 20. yüzyılın ortalarından itibaren sektörün ana odağı haline gelmiştir.

Mevcut tez çalışması kapsamında ana hedef de bu olmuştur. Sektörde bir muadiline rastlanmamış olan bu çalışmada, MDF levhaların tozuma miktarlarını azaltarak insan sağlığına olan olumsuz etkilerini azaltmak ve yanı sıra fiziksel ve mekaniksel özelliklerini arttırarak katma değeri yüksek yenilikçi ürünler elde etmek ana hedeftir.

İç mekân zemin döşeme, mutfak masa ve dolapları, mobilya üretimi gibi birçok alanda MDF ürünler kullanılmaktadır. Bu ürünlerin üretimi için izlenilen genel yöntem; ağaç yongalarının öğütücülerden geçirilerek çok ince fiberler haline getirilmesi ve takiben uygun bağlayıcılar kullanılması, basınç ve sıcaklık uygulanması suretiyle bu fiberlerin birbirine adhezyonunu sağlamak şeklindedir. Süreç esnasında odun lifleri daha da parçalanarak çok küçük partiküller oluşturmakta ve büyük ölçüde tozuma yapmaktadır. Fabrikalarda kullanılan üretim hatları çoğunlukla kapalı hatlar olsa da oluşan bu küçük toz partikülleri çalışanlar için negatif etki yaratabilmektedir. Benzer şekilde, reçine eklenmesi ve fiberlerin birbirine yapıştırılması ile nihai olarak sert ve katı bir panel ürün elde edilmesine rağmen, bu ürünler sektör uygulanması esnasında uygulama yapılacakları yüzeye uygun bir biçimde şekillendirilirken kesme, tornalama gibi mekanik işlemlere maruz kalmaktadır. Bu gibi mekanik işlemler esnasında birbirinden ayrılan ve parçalanan fiberler yine tozuma yapmakta, hem uygulama alanının kirlenmesine hem de uygulayıcının ten, göz, boğaz ve solunum yolunda tahrişlere sebep olabilmektedir. Bazı durumlarda, özellikle iyi havalandırılmayan mekânlarda uzun süreli çalışmalar esnasında yoğun tozuma yapmış fiber partiküllerinin solunması sonucu kanser gibi ciddi medikal sorunlar da ortaya çıkabilmektedir. Sağlık ile ilgili komplikasyonların yanı sıra, tozuma sonucu üretimin yapıldığı veya bitmiş ürünün montajının yapıldığı alanın temizliği için harcanan ekstra iş gücü ve zaman da dezavantajlar arasındadır.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Orman Ürünleri ve Tarihsel Önemi

Alet ve edevat kullanımının keşfinden bu yana, insanlık tarihinde eşya yapımında en çok kullanılan malzeme, kolay işlenebilirliğe, kolay bulunabilirliğe ve yeterli mekanik dayanıma sahip olan ahşaptır. Kayıtlı tarih boyunca defalarca kanıtlandığı üzere ahşap, insanoğlu için en değerli doğal kaynaklardan biri vasfını günümüze kadar korumuştur ve önemi deyimlerde bile yerini bulmuştur; “bir kültür ancak ormanları kadar iyidir” (Auden 1952), “insanlığın ağaçlara ve ormanlara olan borcundan daha eski ve derin bir borç yoktur” (Bramwell 1976). Avlanmaktan savaşmaya, ekip biçmekten ulaşım, ısınma ve yakıt ihtiyacını karşılamadan giyecek sağlamaya dek birçok alanda her türlü amaç için kullanılmıştır. Şüphesiz ki en çok kullanıldığı alan ise barınak ve evlerin yapımıdır. Günümüzde temel yapı malzemesi olarak çelik ve beton ahşabın yerini almaya başlamasına rağmen yapı içi dekorasyon gibi alanlarda ahşap hala geçerliliğini korumaktadır. Bunun başlıca sebebi, ahşap ve türevi ürünlerin son derece şık durmalarının yanı sıra, ev dekorasyonuna sıcak ve samimi bir atmosfer getirmesidir.

1900’lü yıllar ile birlikte yükselişe geçen sanayileşme sürecine bağlı olarak petrokimyasal ve türevi hammaddelerin kullanımı artarak orman ürünleri hammaddelerinin tüketiminin önüne geçmiştir ve lignoselülozik ürünler tarihte ilk kez önem sırasında bu derecede geriye kaymıştır. Yüksek karbon içerikli paslanmaz çeliğin, alüminyum alaşımların, organometalik bileşiklerin, seramiklerin, plastik kompozitlerin ve diğer geliştirilen malzemelerin kullanımı ile birlikte orman ürünlerinin kullanımı ciddi ölçüde azalmış ancak 1973’de meydana gelen petrol ve buna bağlı olarak enerji ve hammadde krizi ile bir kez daha yenilenebilir lignoselülozik kaynaklarının önemi tarihte hiç olmadığı kadar anlaşılmıştır. Yıllık 172 milyar tonluk ortalama biyokütle tüketiminin %82’sini ormanlarda bulunan lignoselülozik materyaller karşılamaktadır. Dolayısıyla odun, en önemli komponent olarak karşımıza çıkmaktadır ve tamamen doğal ve yenilenebilir en büyük kaynaklardan biridir. Diğer lignoselülozik malzemeleri ise tarım ve tarım artığı ürünler, su bitkileri, çimen vb. diğer bitki habitatı oluşturmaktadır. Bu malzemelerin her birinin kimyasal kompozisyonu kendine özgü olup, ana bileşen olarak selüloz, hemiselüloz, lignin ve az miktarda ekstraktlar içermektedir. Bu maddelere örnek olarak birkaç tanesi Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Başlıca lignoselülozik materyallerin kimyasal kompozisyonları (%)

Lignoselülozik materyal	Selüloz	Hemiselüloz	Lignin	Ekstrakt
Sert ağaç	43 – 47	23 – 35	16 – 24	2 – 8
Yumuşak ağaç	40 – 44	25 – 29	25 – 31	1 – 5
Pamuk	95	2	0.9	0.4
Buğday	30	50	15	5
Küspe	40	30	20	10
Kenevir	70.2	22.4	5.7	1.7
Mısır Koçanı	45	35	15	5

Çizelge 2.1’de belirtildiği gibi her biri farklı kimyasal bileşenlere sahip olmaları ile lignoselülozik materyaller çok geniş yelpazede kendine has özelliklere sahip olsalar da bir takım ortak özellikler sergilemektedirler. Doğal ve hoş görünüm, dokunulduğunda sıcak his verme, hafif olmalarına karşın işlemeye ve şekillendirmeye elverişli olacak kadar güçlü olma, düşük termal genleşme, ısı ve elektrik yalıtımı sağlama bunlardan bazılarıdır. Bunun yanı sıra, lignoselülozik fiberlerin sahip olduğu kuvvet/ağırlık oranı mevcut çoğu fiber malzemeden daha yüksektir. Japonya’da 1300 yıl önce inşa edilen ve tamamı ahşaptan olan tapınaklar, Norveç’de 800 yıl önce yine tamamı ahşaptan inşa edilen kiliseler lignoselülozik materyallerin dayanıklılığı hakkında en iyi örnekleri teşkil etmektedir.

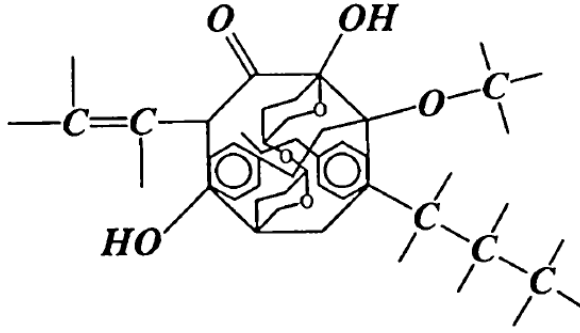
Her malzemede olduğu gibi lignoselülozik materyaller de dezavantajlar taşımaktadır. Çoğu higroskopik davranış gösterir ve ortam sıcaklığı ve bağıl neme bağlı olarak nem alarak şişer veya nem kaybederek büzülür. Kolay yanıcı olma, UV ışınlarına karşı düşük dayanıklılık, düşük yüzey aşınma direnci, mantar, bakteri ve çeşitli pestlere maruz kalma sonucu biyodegradasyon da diğer dezavantajları arasındadır.

Yaşanan hammadde krizleri sonucu spot ışıkları tekrar üzerinde olmasına rağmen orman ürünleri sanayisinin düşük maliyetli, yenilenemez ancak moda haline gelmiş hammaddeler üreten petrol ve yağ sanayisi ile sürdürülebilirlik, ekonomik ve ürün avantajı/dezavantajı açılarından rekabet edebilmesi için teknik anlamda yeni stratejiler geliştirmesi gerekmiştir. Bu bağlamda araştırmacılar tarafından lignoselülozik materyallerin avantajlarını ön plana çıkartarak dezavantajlarını baskılayacak ve/veya ortadan kaldıracak şekilde polimerik gruplarının kimyasal modifikasyonu için birçok çalışma yürütülmesi gerekmiştir (Harada 1991; Rowell 1999). Bu bağlamda, orman biyokütlesinden tam bir verim alabilmek için odun kimyası hakkında temel bilgi sahibi olunmalıdır.

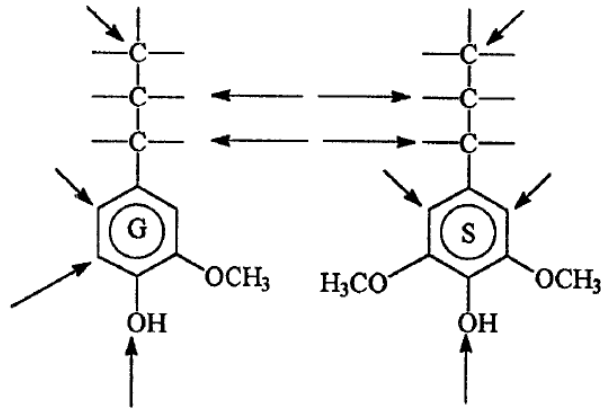
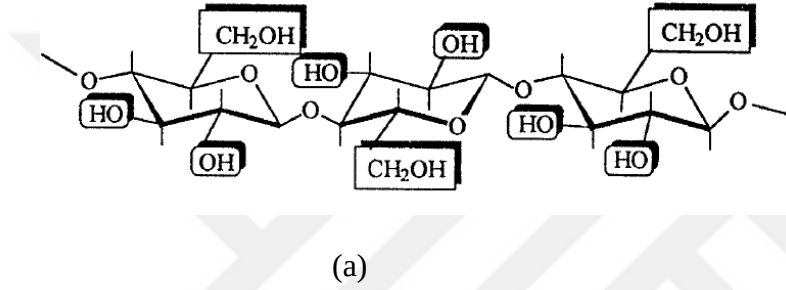
2.2. Odunun Kimyasal Kompozisyonu

Lignoselülozik biyokütlenin kimyasal yapısındaki çeşitlilik göz önüne alındığında, yukarıda bahsedilen kimyasal modifikasyon süreçlerinin de kompleks olduğu anlaşılmaktadır. Spesifik bir kimyasal veya biyokimyasal modifikasyon sürecine girmeden önce, bahsedilen biyokütle elementlerinin çeşitli fonksiyonel sınıflar içerisinde gruplandırılmaları ve tanımlanmaları gerekmektedir.

Odun’un ana yapıtaşlarını selüloz, hemiselüloz gibi grupları içeren polisakkaritler, ligninler, diğer yapısal elementler ve ekstraktlar oluşturur. Bu fonksiyonel gruplar incelendiğinde primer ve sekonder hidroksillerin, karbonillerin, karboksillerin (esterler), karbon – karbon, eter ve asetal bağlarının varlığı gözlenir. Dolayısıyla bu gruplar ile etkileşime girecek uygun ajanların kullanımı ile esterifikasyon, alkilasyon, hidroksialkilasyon, graft kopolimerizasyon, çapraz bağlanma, kondenzasyon ve oksidasyon gibi birçok kimyasal süreç gerçekleştirilebilmektedir (Sarkanen ve Ludwig 1971; Fengel ve Wegener 1984; Hon ve Shiraishi 1991).



Şekil 2.1. Lignoselülozik materyallerde bulunan başlıca fonksiyonel grupların basitleştirilmiş görünümü (Hon 1996)



Şekil 2.2. Kimyasal reaksiyonlar için potansiyel fonksiyonel alanlar; **(a)** selüloz; **(b)** lignin (Hon 1996)

2.2.1. Selüloz

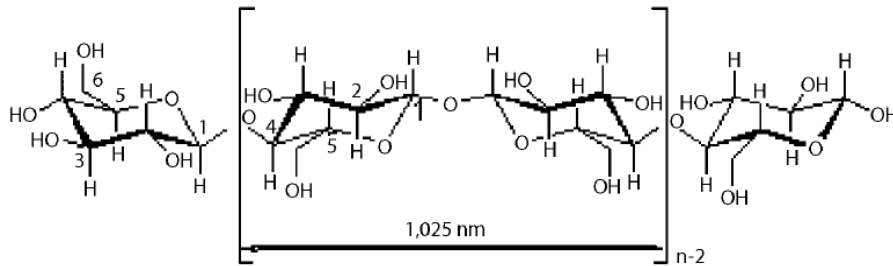
Fransız kimyager Payen (1838), çeşitli sebze ürünlerine amonyak, nitrik asit, su ve alkol ile muamele etmiş ve her birinden daha sonra selüloz adını vereceği aynı lifli materyali elde etmiştir. Selüloz, odunun en önemli kimyasal bileşenidir. Ağacın ve bir materyal olarak odunun içerisinde bulunduğu miktarı ile niteliklerinde büyük bir rol

oynamaktadır. Selülozun malzeme olarak kullanım tarihçesi ise çok eskilere dayanmaktadır. Pamuk selülozunun örülerek kıyafet halinde kullanımı Hindistan, Çin, Japonya gibi uygarlıklarda M.Ö. 6000’li yıllara dek geriye takip edilebilmektedir. M.Ö. 4000’li yıllarda Antik Mısırlılar papirüslerden elde ettikleri uzun selüloz fiberleri ve bağlayıcı olarak nişastayı kullanarak tarihte ilk kez kağıdı elde etmişlerdir. Daha sonra Çin’de gerçekleşen yeni sentez ve üretim yöntemleri ile pamuk lifleri kullanılarak günümüzde de devam eden ilk nesil yazı kağıtları üretilmiştir. Keşif Çağı’nda gerçekleşen coğrafi keşiflerde gemilerin gövdelerinde ahşap karkas ve yelkenlerinde pamuk selülozu olarak yine çok önemli bir noktada görev almıştır.

Karasal bitkilerin büyümesi ve çoğalması ile dünyadaki yıllık selülozik materyal kapasitesinin tahmini 50×10^9 ton ve küresel toplam selülozik materyal toplamının 10^{11} ton olduğu tahmin edilmektedir ve bu miktarın %80’den fazlası doğal ormanlarda yer almaktadır. Selüloz, en basit kullanımı ile yıllık 1 milyar ton kapasite ile ahşap objelerin yapımında ve yakacak olarak tüketilmektedir (Marchessault 1983). Odun ürünlerinin farklı alanlarda kullanımından artık yan ürün olarak çıkan yıllık yaklaşık 100 milyon tonluk selülozik küspede α -selüloz olarak saflaştırıldıktan sonra kağıt endüstrisinden nanoselülozik kompozitlerin yapımına kadar bir çok farklı alanda değerlendirilmektedir.

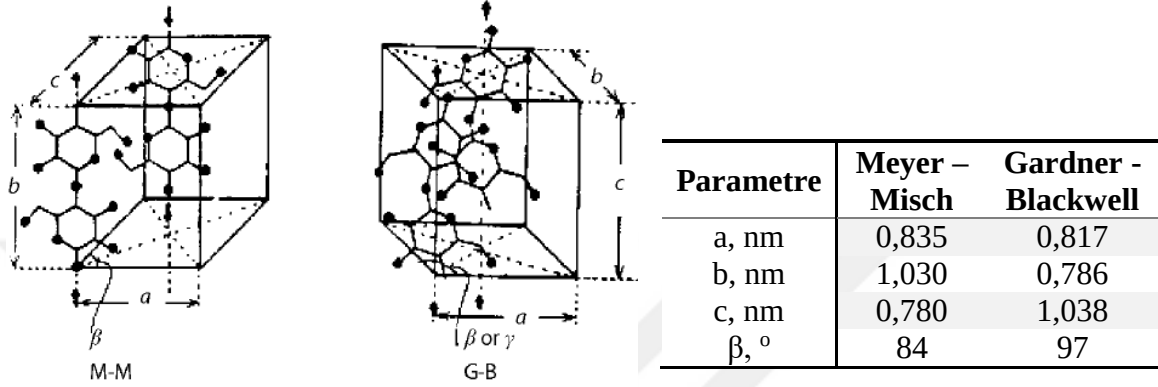
Polisakkaritler, homopolisakkaritler ve heteropolisakkaritler olarak iki ana sınıfa ayrılmaktadır. Homopolisakkaritler, selüloz ve nişastada olduğu gibi, yalnızca bir tür monosakkaritten oluşurken, heteropolisakkaritler iki veya daha fazla monosakkarit ve bunların türevlerinden oluşmaktadır. Homopolisakkaritlerde kompleks yapı, bir monosakkaritin hemi-asetal hidroksil grubu ile diğerinin alkolik hidroksil gruplarının asetal bağı da denilen glikozidik bağ yapması sonucu oluşur. Bu glikozidik bağın konumuna göre en yaygın kullanılanları α (1,4) ve β (1,4) olmak üzere çeşitli türlerde sınıflandırılırlar. Heteropolisakkaritlerde ise farklı monosakkarit kombinasyonları arasında glikozidik bağın gerçekleşebileceği neredeyse sonsuz sayıda olasılık mevcuttur.

β (1,4) bağları ile bağlanmış makromoleküler selüloz zincirinin lineer yapıda olduğu kabul edilmektedir, yapılan araştırmalarda dallanmış yapıya dair bir bulguya rastlanmamıştır. Şekil 2.3’de gösterildiği üzere, selüloz molekülü çok sayıda hidroksil grubu içermektedir ve zincirin orta bölgelerinde bulunan her bir anhidroglukopiranoz birimine üç hidroksil grubu olacak şekilde düzenli olarak dağılmışlardır.



Şekil 2.3. Selülozun moleküler yapısının gösterimi (Stevanovic 2016)

Selüloz üzerine yapılan X-Ray Kırınım çalışmaları belirli bir kristal karakterde olduğunu göstermiştir. Şekil 2.4’de Meyer ve Misch (1937) ile Gardner ve Blackwell (1977) tarafından belirlenen modeller verilmektedir. Eski Meyer – Misch modeline göre selüloz molekülü monoklinik yapıda, her bir birim hücre içerisinde zıt yönelimli ve $\beta = 84^\circ$ açı ile birisi köşelerden diğeri de merkezden yüzeye kesişecek şekilde iki anti-paralel selüloz zinciri ile gösterilmektedir (Nishimura 1981). Gardner – Blackwell modelinde ise daha modern tanımlama teknikleri kullanılarak selüloz moleküllerinin a, b, c eksenleri içerisindeki daha doğru yönelimi belirlenmiştir.



Şekil 2.4. Selülozun hücre modeli gösterimi ve ilgili parametre sabitleri; (solda) Meyer-Misch (1937) ve (sağda) Gardner-Blackwell (1977)

Selüloz zincirinde glikozidik bağlar ve anhidroglukoz birimlerinde bulunan alkol hidroksilleri gibi birçok reaksiyon bölgesi bulunmaktadır. Eğer 20°C ’de $\sim 30 - 45$ dakika boyunca %17,5’luk soda çözeltisi ile muamele edilir ve yeterli seviyede yıkama yapılırsa çözünmeyen, en uzun selüloz makromolekülünü teşkil eden ve α -selüloz olarak adlandırılan bir fraksiyon elde edilir. Bu fraksiyonun glasiyal asetik asit ile asidifikasyonu ile daha küçük polimerizasyon mertebesinde ve β -selüloz elde edilir. γ -selüloz ise geriye artakalan ve en kısa zincir uzunluğuna sahip olan selüloz moleküllerini temsil etmektedir (TAPPI 1993). Selülozun bu farklı fraksiyonları, kullanılacağı sanayi proseslerinde ve materyalin özelliklerinde son derece önemlidir. Örneğin birinci sınıf kâğıt üretiminde renk, dayanıklılık, pigment tutuculuk vb. özellikler için α -selüloz oranı yüksek hammadde kullanımı kritiktir. Parke, panel gibi mobilya bileşenlerinde kullanılan dekor kâğıtlarının da kalite sınıfına göre bu fraksiyonları değişmektedir.

2.2.1.2. Selüloz türevleri

Sahip olduğu kendine özgü özellikler, yenilenebilir olması ve fonksiyonel gruplarının çeşitliliği nedeniyle selüloz, birçok farklı kimyasal varyasyonu ile ticari olarak kullanılmaktadır. Özellikle selüloz nitrat, selüloz asetat, selüloz asetat bütirat, gibi selüloz esterleri ve metil selüloz, hidroksietil selüloz gibi selüloz eter türevleri endüstriyel uygulamalarda kalınlaştırıcı, akış kontrol ajanı, su bağlayıcı, film oluşturucu gibi fonksiyonlar ile gıda, boya, kâğıt, kozmetik, tarım, seramik ve tekstil endüstrisi gibi alanlarda kendilerine yer bulmaktadır (Greminger ve Kromel 1980).

Selülozun özellikleri, çapraz bağlayıcı di- veya tri- fonksiyonel ajanların hafif asidik ortamda kovalent veya iyonik bağlanmalar ile selüloza bağlanması ile geliştirilebilmektedir. En sık tercih edilen yöntemler ise polikarboksilik asitler ile ester bağları ve poliaminler ile imin bağları oluşturmaktır. Üre formaldehit ve melamin formaldehit bu anlamda en sık kullanılan bileşenlerdir. Ayrıca serbest radikal polimerizasyonu ile katılma, iyonik polimerizasyon ile katılma, halka açılması ve kondenzasyon ile katılma teknikleri kullanılarak uzun zincirli polimerlerin selüloz ana zincirine eklenmesi vasıtası ile de modifikasyon işlemleri yapılabilmektedir.

I. Esterifikasyon

Selüloz, bir polihidroksi alkol olması nedeniyle susuz ortamda anhidrit, katalizör ve kuvvetli asit varlığında esterleşebilmektedir. Reaksiyon hızlı bir şekilde ilerlemekte ve her bir anhidroglukoz birimindeki üç adet hidroksil grubu kullanılan organik asidin açıl grupları ile değişene kadar devam etmektedir.

Selüloz sülfatlar:

Organik bir solvent içerisinde sülfürik asit, amin grupları varlığında klorosülfonik asit, sıvı veya gaz fazda sülfür trioksit gibi bir sülfatlama ajanı varlığında selüloz molekülü sülfatlanabilmektedir (Phillip 1974). Yeterli seviyede süstitüsyon mertebesine ulaşmış olan selüloz sülfat esterleri suda kolayca çözünabilmekte ve fotoğraf film sektöründe anti-statik kaplama, yiyecek ve kozmetik sektöründe kalınlaştırıcı gibi alanlarda kullanılmaktadır. Yüksek süstitüsyon seviyesindeki yüksek molekül ağırlıklı selüloz sülfat esterleri son derece iyi termal kararlılığa sahiptir. İyonik bileşik olmaları nedeniyle de iyon değişim özellikleri bulunmakta katyonik iyon değiştiriciler olarak kullanılmaktadırlar (Traskman 1986).

Selüloz karbamatlar:

Selüloz karbamat ve türevleri, glutaraldehit veya glioksal gibi dialdehitler varlığında enzimleri sabitlemek için yaygın olarak kullanılmaktadır (Nozawa 1981). Selüloz, uygun ortam içerisinde izosiyanatlarla veya üreler ile karbamatları oluşturacak şekilde görece yüksek sıcaklıklarda reaksiyon vermektedir. Tiyoüre ile selülozun 180 °C'de reaksiyonu sonucu selüloz tiyokarbamatlar elde edilmiştir (Nagieb ve Gammel 1986). 2,4-toluendiizosiyanat ile karbamat eldesi ve ardından amino asit ester türevleri ile işleme tabi tutulması sonrası selülozun metal şelatlayıcı amino asit türevleri elde edilmektedir (Sato 1985).

Selüloz asetatlar:

Selüloz asetat, fiber ve plastik ürünlerdeki yaygın kullanımından dolayı en önemli organik esterlerden biridir. Daha ileri seviyede modifikasyonlar ile ürün performansını artırma konusu üzerinde yoğun çalışılan bir alandır. Örneğin selüloz diasetatlar, amin bileşikleri varlığında perfloroalkanoil klorürler ve oligohekzafloropropen oksitler ile işleme tabi tutularak hidrofobik ve oleofobik karakterde fiberler elde edilmektedir (İshikawa 1985). Ticari olarak yaygın kullanılan selüloz asetat ftalat bileşikleri asetik asit içerisinde ftalik anhidrit ve sodyum asetat bileşikleri ile reaksiyon sonucu elde edilmektedir (Malm 1957).

Selüloz fosfatlar:

Selüloz fosfat esterleri sahip oldukları yangın direnci ve iyon değişim kabiliyetleri sebebiyle yüksek ilgi duyulan selüloz sınıflarından biridir. Yüksek fosfor içeriğine sahip selüloz bileşikleri, Ban-Flame prosesi kullanılarak ortamda üre bileşenleri bulunması durumunda, 130 – 150 °C sıcaklıklarda ~15 dakika ısıtılarak kısa sürede elde edilebilmektedir. Fiber levha sektöründe özellikle yangına dirençli levhaların üretilmesinde amonyum polifosfat bileşikleri, selüloz ve üre bağlayıcıları ile bu teknik kullanılmaktadır.

Diğer selüloz ester bileşikleri:

Selüloz karbonatlar, örneğin dimetilsülfoksit içerisinde trietilamin varlığında etil kloroformat ile selülozun reaksiyonu sonucunda elde edilebilmektedir ve biyopolimer ürünlerde gelecek vaat eden bir ürün sınıfını temsil etmektedir (Barker 1971). Selülozun görece yeni bir sınıfı ise organometalik kısımlar içeren türevleridir. Örneğin piridin varlığında ferrosen karboksilik asit ve trifenil fosfit ortamında selülozun reaksiyonu ile selüloz ferrosenil bileşikleri elde edilmektedir. Aromatik amino asitlerinin hidroksil ve karboksil fonksiyonel uçlarına ilaç bileşenleri bağlanabilen selüloz peptit türevleri ise kontrollü ilaç salım sistemlerinde kullanılmaktadır (Lapicque 1986).

II. Eterifikasyon:

Esterifikasyonun tersine, eterifikasyon reaksiyonları alkali ortam içerisinde yürütülmektedir ve alkil halojenürler kullanılarak alifatik nükleofilik katılma gerçekleşmektedir. İyonik olmayan ve suda çözünebilen selüloz eterler, kıvam arttırıcı, emülsifikatör, film oluşturuç, stabilizatör gibi roller ile fonksiyonel ve reolojik katkı maddesi olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Selüloz molekülündeki hidroksil grupları ile süstitüe olan gruplara göre birçok türevi bulunmaktadır. En sık kullanılan sınıflarını karboksimetil selüloz, alkil selüloz ve hidroksialkil selüloz oluşturmaktadır.

III. Halojenasyon:

Anhidroglukoz biriminde bulunan üç hidroksil grubunun kısmen veya tamamen oksijen içermeyen fonksiyonel gruplar ile yer değiştirmesi ile bir çok özel niteliği bulunan deoksiselülozlar elde edilmektedir. Bu materyallerin sentezi için ilk çalışmalar sıvı amonyak ve metalik sodyum çözeltileri ile selüloz eterlerin reaksiyonu sırasında Shorygin ve Makarov – Zemlyanskaya tarafından gerçekleştirilmiştir (Nevell 1963) ve günümüzde en yaygın kullanılan metot halojenasyondur. Deoksiselüloz türevleri yangına, çürümeye karşı direnç, anti-bakteriyel etkinlik gösterme ve polimerik elektron taşıyıcılık gibi özellikler sergilemektedir.

IV. Nanoselüloz:

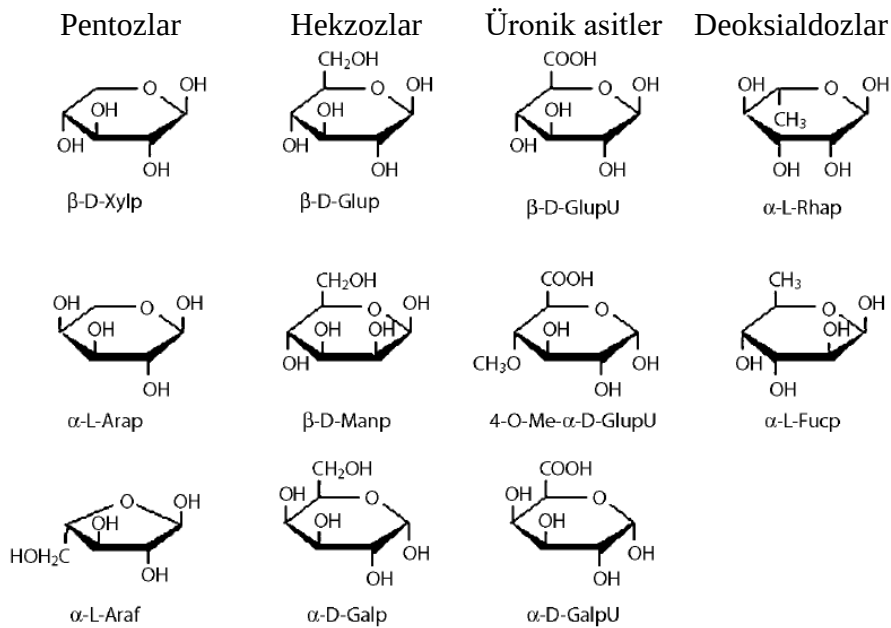
Düşük ağırlıklarına rağmen yüksek mukavemete ve sertliğe sahip olmaları, biyobozunur ve yenilenebilir özellikleri ile çağlar boyunca çok geniş yelpazede yoğun bir şekilde kullanımından sonra, yeni sentez ve saflaştırma yöntemlerinin de gelişmesi ile birlikte selüloz, materyallerin özelliklerini çarpıcı bir şekilde geliştirmeye olanak sağlayan nanomalzeme dünyasında da yerini almıştır.

Selüloz mikrofibrillerinin uygun asit hidrolizasyonu ve ultrasonifikasyon gibi fiziksel dispersiyon teknikleri uygulaması ile amorf bölgelerinin enine parçalanarak ayrışması ve düşük en/boy oranına sahip çubuk benzeri lifler halinde nanoselüloz elde edilmesi mümkündür. Gelişen sentez ve proses yöntemleri ile 2 nm çapa sahip yapılar bile elde edilebilmektedir (Hubbe 2008). Nanoboyutta elde edilen bu malzemeler daha yüksek mekanik direnç sağlamalarının yanı sıra daha geçirgen özellik de sergilemelerinden dolayı optik alanlarda bile kullanılabilir. Genel bir kural olarak, optik malzeme içerisine hedeflenen görünür bölge dalgaboyunun 1/10'undan daha küçük çapta materyal katkılamanın ışık saçılımının artışına yol açmaması beklenmektedir (Yano 2005). Selüloz nanofibrilleri kullanılarak şeffaf polimerik opto-elektronik cihazlar içerisine, geçirgenliklerinde ödün vermeden %70'e varan miktarlarda katkılamlar yapılmıştır.

Lityum batarya uygulamalarında, ince polioksietilen polimer elektrolit filmleri içerisine nanoselüloz katkılanarak malzemenin iyonik iletkenliği bozulmadan depolama modülü ve sıcaklık stabilitesi artırılmıştır (Samir 2004).

2.2.2. Hemiselüloz

Selülozdan sonra hemiselüloz, dünyada bulunan en büyük polisakkarit kaynağıdır. Sebze türevi biyokütlenin %5 - %50'si hemiselülozdur. Uç gruplara farklı karbohidratların katılımı ile her birinin farklı doğası olan ve selülozdan daha düşük moleküler ağırlığa sahip polisakkaritlerdir. Hemiselüloz yapı oluşturan monosakkaritler genellikle glukoz, galaktoz, glukoronik asit, galakturonik asit, ksiloz ve arabinoz'dur. Seyreltik mineral asitler ile tam hidroliz sonrasında kromatografik yöntemler ile kimyasal kompozisyonları analiz edilebilirler. Glikozidik bağları ile karakterize edilirler ve genellikle β (1,4)-selüloza benzemelerine rağmen heteropolisakkarit yapıda olmalarından dolayı farklı tür glikozidik bağları da ihtiva ederler. Hemiselülozlar, dominant konstitüe şeker gruplarına göre hekzozan ve pentosan olarak iki ana sınıfa ayrılmaktadır.



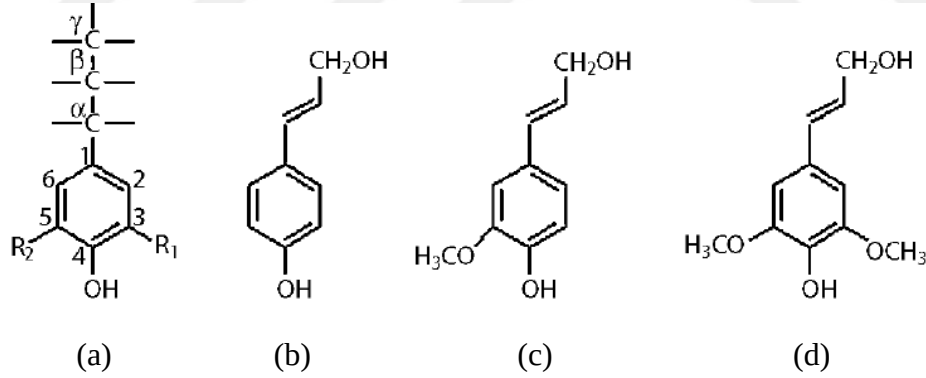
Şekil 2.5. Hemiselülozları oluşturan bileşenlerin yapısal gösterimi (Stevanovic 2016)

Hemiselülozlar kâğıt hamuru eldesi ve kurutulması süreçlerinde odunun ısıtma işlem uygulanmasında, enerji proseslerinde ve özel kimyasalların üretiminde hammadde olarak önemli bir rol oynamaktadır. Mekanik kâğıt hamuru üretiminde ağacın suda çözünebilen düşük moleküler kütleli asitleri, şekerleri (mono-, oligo- vb.) , lignin fragmentasyonları gibi komponentleri ve ekstraktları süreç esnasında çözülerek proses suyu ile uzaklaşır. Hemiselüloz ise parçalanmasına rağmen fragmentasyonları suda çözünerek uzaklaşmayacağı ve kâğıt hamurunun içerisinde kalacağından dolayı ürün kalitesine doğrudan etki etmektedir (Ekman 1990). Kimyasal kâğıt hamuru üretiminde odun yapısını bir arada tutan birimler, özellikle lignin, asidik, nötr veya alkali çözeltiler ile birlikte yüksek sıcaklık ve basınç kullanılarak ayrıştırılmaktadır ve bu süreçte hemiselülozun çözünmesi sınırlayıcı faktördür (Sjostrom 1998).

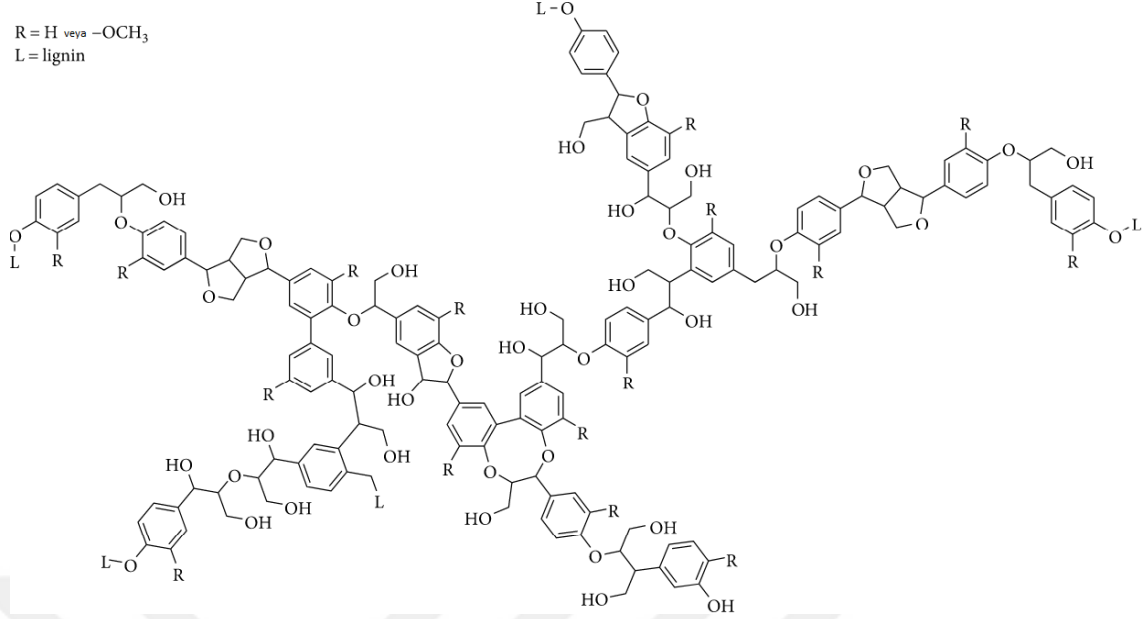
2.2.3. Lignin

Lignin, bitki hücre duvarında bulunan en büyük üç polimerik komponentten biridir. Farklı türler arasındaki oranı değişmekle birlikte, yerküredeki tüm bitki biyokütlesinde bulunan organik karbon toplamının %30'unun lignine ait olduğu tahmin edilmektedir, selülozdan sonra dünyada en çok bulunan polimerdir.

Lignin için birçok yapı öngörülmesine rağmen bunların hepsi varsayımsal önerilerdir çünkü ağacın botanik kökenine (yumuşak – sert ağaç, çimen vb.), farklı doku bölgelerine ve hatta farklı hücre duvarı katmanlarına göre lignin çok farklı kompozisyonlarda ve moleküler kütlelerde bulunmaktadır. Yapıların büyük çoğunluğu monolignoller olarak da isimlendirilen, p-kumaril alkol, koniferil alkol ve sinapil alkol olmak üzere üç adet fenilpropan monomerinden oluşur.



Şekil 2.6. (a) ligninlerin fenilpropan yapı gösterimi, (b) trans-p-kumaril alkol, (c) trans-koniferil alkol, (d) trans-sinapil alkol



Şekil 2.7. Lignin yapısı teorik gösterimi (Lu 2017)

Lignin, odunun yapısında ana bağlayıcı görevi oynayarak polimer bileşenlerini birbirine bağlayarak etkili kompleks kompozit yapılar oluşturmaktadır. Hemiselüloz matrislerine kovalent bağlar, hidrojen bağları ve moleküler arası kuvvetler vasıtası ile bağlanır. Bu etkili ve kuvvetli bağlanmalar sayesinde bitki türlerinin dikey yönde uzun yıllar boyunca büyümelerini sağlayan başlıca faktördür. Ayrıca çeşitli biyolojik fonksiyonları da yerine getirir. Bitkileri özellikle sulu ortamlarda etkili olan enzimatik sistemlerin biyolojik saldırılarından da koruyacak şekilde hidrofobik bariyer olarak davranır, hücreler arası su taşınması esnasında hücre duvarlarında sızdırmazlık verici rol oynayarak su kayıplarını önler.

Lignin bu güçlü ve kompleks yapısı ile çoğu endüstriyel proseste işleme zorluğu ve verimsizliği açısından kullanışsızdır. Bu nedenle büyük ölçekli imalat proseslerinde pişirme kazanlarında yüksek basınç, ısı ve solventler kullanılarak ligninin kimyasal degradasyonu sağlanır ve lignoselülozik biyokütleden ayrılır. Açığa çıkan yüksek miktardaki lignin, diğer endüstriyel proseslere enerji sağlamak adına yakılır veya atık kabul edilerek uzaklaştırılır. Atık olarak uzaklaştırılan ligninin yalnızca %1-2'si katma değerli ürünlerin üretiminde kullanılabilir (Lora 2002) ve bu da ligninin işleme zorluğunu ve verimsizliğini vurgulayan bir diğer veridir.

2.2.4. Odun ekstraktifleri

Odun fiberleri porlu yapıları içerisinde serbestçe dağılmış halde bulunan ve solvent ekstraksiyon işlemleri ile kolayca ayrılabilen birçok düşük moleküler ağırlıklı bileşenler ihtiva etmektedir. Ekstraktifler olarak adlandırılan bu bileşenlerin çoğunluğu bitkinin büyümesi veya hücre gelişimine doğrudan katkıda bulunmayan sekonder metabolitlerdir ve genel olarak dayanıklılık, patojenlere veya diğer biyolojik kaynaklı saldırılara karşı koruma gibi vazifeler görmektedirler.

Odun ekstraktifleri, biyosentetik kökenlerine göre özellikle ticari bakış açısından terpenler, alkaloidler ve fenilpropanoidler ve ilgili fenolik bileşikler olmak üzere üç ana sınıfa ayrılmaktadır. Özellikle primer terpenler ve sayıları ~25.000'e varan sekonder metabolitlerinin hepsi beş karbonlu isopentenil difosfat (IPP) öncül maddesinden türemektedir. Bitkilerde yan fotosentez reaksiyonlarından, şeker transfer reaksiyonlarına, kauçuk yapısıyla insan yapımı latekslerden, sentetik kauçuk ile lastik yapımına ve dışçılığa kadar birçok alanda aktif olarak kullanılmaktadırlar. Flavonoidler doğada en yaygın bulunan polifenol bileşiklerindendir ve birçok dokuda monomer, dimer ve en bilinen örneği ile tanen olarak yüksek mertebede oligomer ve polimerler olarak bulunurlar (Schijlen 2004). Orman ürünleri endüstrisinde ise formaldehit yakalayıcılardan doğal sentetik yapıştırıcılara kadar birçok alanda kullanılmaktadır.

2.3. Lignoselülozik Materyallerin Yüzey Modifikasyonu

Orman ürünleri endüstrinin yakın gelecekte karşı karşıya geleceği en büyük meydan okuma, petrol endüstrisi hammaddelerinin yerini sürdürülebilir ve yenilenebilir lignoselülozik hammaddeler vasıtası ile almaktır. Bu amaçta iki ana nokta; bir yandan biyokütleyi tamamı ile verimli kullanırken bir yandan da çevreci ve sürdürülebilir yöntemler geliştirmek, kritik öneme sahiptir.

Lignoselülozik materyaller sahip oldukları birçok avantajın yanı sıra kullanım açısından büyük sorun teşkil eden dezavantajlara da sahiptir. Bu dezavantajlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- Biyolojik kaynaklı degradasyon: mantar, bakteriler, termitler, böcekler vb.
 - o Enzimatik reaksiyonlar: oksidasyon, hidroliz, redüksiyon
 - o Kimyasal reaksiyonlar: oksidasyon, hidroliz, redüksiyon
 - o Mekanik sebepler: çığneme
- Alev kaynaklı degradasyon: yıldırım, güneş, insan hatası
 - o Piroliz reaksiyonları: dehidrasyon, hidroliz, oksidasyon
- Su kaynaklı degradasyon: yağmur, deniz, buz, su basması vb.
 - o Su – lignoselüloz etkileşimleri: şişme, büzülme, donma, çatlama,
- Hava koşulları kaynaklı degradasyon: güneş, su, ısı, rüzgar
 - o Kimyasal reaksiyonlar: oksidasyon, hidroliz
 - o Mekanik sebepler: aşınma, erozyon.
- Kimyasal kaynaklı degradasyon: asitler, bazlar, tuzlar vb.
 - o Kimyasal reaksiyonlar: oksidasyon, redüksiyon, dehidrasyon, hidroliz...
- Mekanik degradasyon: dengesiz veya aşırı yük binmesi, kuvvetli fırtınalar...
 - o Mekanik sebepler: gerilme ve eğilme stresleri, aşınma, çatlama...

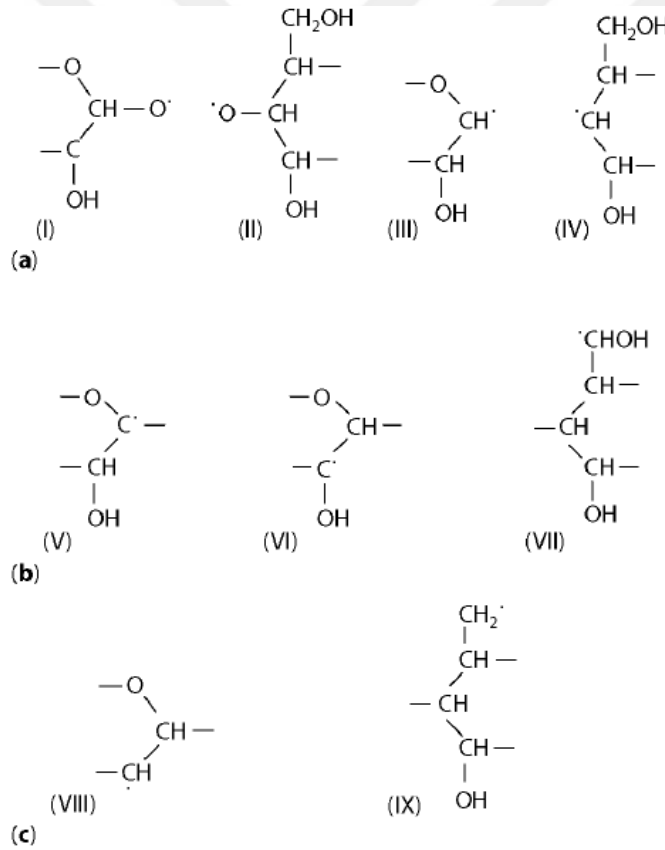
Ağaç kullanım miktarını mümkün olduğunca azaltacak ve doğal ahşabın pozitif yönlerini alarak onun dayanıklılığının da üstünde bir performans sergileyecek ve yukarıda belirtilen dezavantajları mümkün olduğunca elimine edecek yeni ürünler geliştirilmesi sektörün ana odağı haline gelmiştir. Bu amaç doğrultusunda, lignoselülozik materyallerin yapısında bulunan ve önceki bölümlerde detayları paylaşılan kimyasal grupların çeşitli yöntemler ile modifikasyonu ve diğer sentetik malzemeler ile birleştirilerek kompozit ürünler geliştirilmesi üzerine 20. yüzyılın ortalarından itibaren çok miktarda çalışma yürütülmüştür.

2.3.1. Fiziksel modifikasyon

2.3.1.1. Ultraviyole (UV) uygulaması

Yüzey modifikasyonu için UV ışıma, örneğin yapışma kuvvetini arttırmak gibi amaçlarla birçok farklı polimer için kullanılmıştır (Oosterom 2005). UV ışıma tekniği ile lignoselülozik fiber yapıların reaktivitesini arttırmak ve yüzeylerde oksidasyon ürünleri veya radikaller oluşturmak mümkündür. Kullanılan substratın türü ve parçacık boyutu, ışın kaynağına olan mesafe, çalışılan ışın kaynağının dalgaboyu, ışınlendirme süresi ve atmosfer koşulları modifikasyon üzerine etkili olan faktörlerdir.

Corey (1924) tarafından yapılan bir çalışmada ekstrakte edilen selüloz 313 ve 365 nm dalgaboyunda UV ışıma maruz bırakılmış ve 90 dakika ışıma sonucu oluşan radikaller incelenmiştir. Şekil 8'de gösterildiği üzere glikozidik bağların kopması sonucu oluşan alkoksi radikaller (a), C1 ve C6 karbonlarından hidrojen ayrılması sonucu oluşan radikaller (b), C2, C5 ve C6 karbonlarının dehidroksilasyonu sonucu oluşan radikaller belirlenmiş ve karakterizasyonları yapılmıştır.



Şekil 2.8. UV ışınlendirme sonrası selüloz molekülünde radikal oluşumları

Bir başka çalışmada (Gassan ve Gutowski 2000) lignoselülozik fiberler ve epoksi reçineler arasındaki bağ oluşumu arttırmak için fiberler UV ışıma maruz bırakılmıştır. Işıma sonucu fiber yüzeylerinde karboksil gruplarının oluşumu gözlenmiş ve yüzey

enerjisinin artması ile birlikte fiberlerin epoksi reçine tarafından ıslatılabilirliği de artmıştır.

2.3.1.2. Plazma uygulaması

Makroskopik ölçekte içerdiği negatif ve pozitif partiküllerin yoğunluğunda dengeli bir orana sahip olan ve maddenin özel bir hali olan plazma, sahip olduğu elektriksel yüklü parçacıklardan dolayı iyonlaşmış gaz olarak da adlandırılır. İyonlar (10 – 30 eV), elektronlar (0 – 10 eV) ve fotonlar plazmanın komponentleridir.

Lignoselülozik fiber materyaller üzerine yüzey modifikasyonu için düşük sıcaklıkta plazma kullanımı özellikle üzerine çalışılan bir konu olmuştur (Pavlati ve Slater 1971). Selülozik fiberlere plazma uygulamasının ıslanabilirliği, boyanabilirliği ve yapışma kuvvetini arttırdığı üzerine birçok çalışma mevcuttur (Soignet 1982; Ferrero ve Bongiovanni 2006). Tekstil ürünlerinde kullanılan pamuk fiberlerine plazma uygulaması yapılarak su absorplama kapasitelerinin ve fiber kuvvetinin %31 ila %76 seviyesinde artması sağlanmıştır (Stone 1962). Selüloz fiberlerine plazma uygulamasından sonra polipropilen dolgu malzemesi kullanılarak kompozitler üretilmiş, gerilme direncinin arttığı ve fiber ile polimer arası arayüz bağlanmasının arttığını gösterecek şekilde gözenek miktar ve hacminin düştüğü belirlenmiştir (Yuan 2004).

Plazma uygulaması, nem kaybına ve bağların kırılmasına sebep olarak yüzeylerde substrata saldırarak reaktif radikal türlerin oluşumunu sağlamaktadır. Fiber yüzeylerinin aşınmasını sağlayarak daha pürüzlü ve bağ oluşumları için mekanik olarak dayanak noktaları oluşturmaktadır. Ayrıca yüzeylerin kimyasal yapısını değiştirmekte ve serbest radikal formları oluşturmakta, yüzeylerde çapraz bağlanmayı artırarak fiziksel mukavemetin artırılmasına olanak sağlamaktadır.

2.3.1.3. Korona uygulaması

Korona uygulaması, atmosfer basıncına yakın ortamda birbirine yakın konumlandırılmış elektrotlara yüksek voltajlı elektrik akımı verilmesi ile substrat üzerinde fiziksel ve kimyasal etkileşime girecek olan ozon, elektron ve radikal formları ile UV ışıması meydana getiren bir uygulamadır.

Pamuk fiberlerine korona uygulaması sonucu yüzey topolojisinde önemli bir değişiklik olmadan eğrilebilirlik ve aşınma direnci değerlerinde artış gözlenmiş, yine korona uygulaması yapılmış ve ıslatılabilirliği artırılmış olan wax ile kompozit bir ürün oluşturulmuştur (Thorsen 1971).

Doğal bir bağlayıcı olan tanen reçinesi ve selülozik fiberler kullanılarak yapılan kompozit ürün çalışmasında fiber üzerine korona uygulamasının yüzey pürüzlülüğünü artırarak substrat ile bağlayıcı arasında bağ oluşum sitelerini ve yapışma kuvvetini arttırdığı görülmüştür (Pizzi 2009).

2.3.1.4. Ultrasonik metot

İnsan işitme kapasitesinin üzerindeki 20 kHz – 10 MHz frekanstaki ses dalgalarının kullanımını içeren ultrason tekniği hem medikal hem de endüstriyel alanda

oldukça sık kullanılmaktadır. Bu uygulamanın başlıca etkinliği kavitasyon adı verilen fiziksel bir olgudan kaynaklanmaktadır. Sıvı ortam içerisinde ultrasonik ses dalgaları gönderildiğinde mikroskobik ölçekte gaz kabarcıklarının oluşumu, büyümesi ve patlaması gözlenir ve bu esnada yüksek miktarda enerji açığa çıkar. Kavitasyon işleminin katı partikül yüzeyinde meydana gelmesi ile yüzeyler mekanik olarak pürüzlendirilir. Ayrıca ses dalgaları, sıvı ortam içerisinde bulunan partiküllerin titreşimini de sağlayarak dispersiyonu hızlandırmaktadır. Selüloz fiberlere ultrasonik modifikasyon uygulaması yapılarak reaktivitelerinin artırılması mümkündür.

Yapılan bir çalışmada ultrasonik ses dalgaları kullanılarak kâğıt hamuru fiberlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiş, porozite artışı ile birlikte yüzeylerde karbonhidrat hidroksillerinin oksidasyonu ile karbonil gruplarının oluşumu gözlenmiştir (Laine 1977). Lignin ve dimetil sülfoksit (DMSO) çözeltileri kullanılarak yapılan bir başka çalışmada sıvı ortam içerisinde ultrasonik uygulaması yapılarak, lignin bağları olarak da bilinen alkil fenil eter bağlarının homolitik kırılması ile radikal türlerinin oluşumu sağlanmıştır (Seino 2001).

2.3.2. Kimyasal modifikasyon

Kimyasal bakış açısından değerlendirildiğinde lignoselülozik malzemeler selüloz, hemiselüloz, lignin ve ekstraktifler olarak dört ana bileşenden oluşan doğal kompozitlerdir. Bu bileşenlerin kimyasal yapıları, oranları ve kompleks mertebeleri nihai ürünün kimyasal reaktifliğine doğrudan etki etmektedir. Lignoselülozik materyallerin hücre duvarlarında selüloz, hemiselüloz ve özellikle fenolik gruplarında olmak üzere ligninde primer ve sekonder alkoller olarak hidroksil grupları baskın olarak bulunmaktadır ve suya karşı affinitelerini de açıklamaktadır.

Lignoselülozik malzemelerin kimyasal modifikasyonu da bu kapsamda özellikle su ve neme karşı olan bu affiniteyi azaltarak boyutsal kararlılığını korumak ve biyodegradasyona karşı daha dirençli getirmek üzerinedir. Bu kapsamda genel olarak iki strateji izlenmektedir:

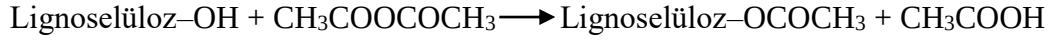
- Hücre duvarı yüzeylerinde bulunan hidroksil gruplarının esterifikasyon, karbamasyon veya alkilasyon reaksiyonları ile kimyasal modifikasyonu,
- Polimerleşebilen monomerlerin veya reçinelerin emprenye edilerek emdirilmesi ve odun polimer kompozitleri içinde in situ polimerleşme reaksiyonlarının gerçekleştirilmesi.

Orman ürünleri endüstrisinde hammadde olarak kullanılacak odun hücre çeperlerinin modifikasyonunda en sık kullanılan yöntemler aşağıda verilmiştir.

2.3.2.1. Açılasyon ve asetilasyon uygulamaları

Lignoselülozik malzemelerin açılasyonu üzerine propiyonik ve bütirik anhidrit, ftalik anhidrit, asit anhidrit, açıl klorür, keten ve karboksilik asit gibi birçok kimyasal kullanılarak çalışılmıştır (Rowell 2005; Hill 2005) ancak laboratuvar ölçeğinden pilot ölçeğe geçiş esnasında karşılaşılan ekonomik ve teknolojik zorluklardan dolayı bunlardan çok azı endüstriyel uygulamalar haline gelebilmiştir.

Bunlardan en çok araştırılan ve en çok umut vaat eden asetilasyon reaksiyonudur;



Asetilasyon reaksiyonlarda kullanılacak bileşiklerin endüstriyel uygulamalarda oluşturacağı yan etkiler de göz önüne alınmalıdır. Örneğin asetik anhidrit veya keten gibi farklı reaktifler kullanılarak lignoselülozik malzemelerin asetilasyonu araştırılmıştır (Rowell 1985; Tillman 1986). Keten ile olan reaksiyon herhangi bir yan ürün vermezken, asetik anhidrit ile olan reaksiyonda yan ürün olarak asetik asit meydana gelmektedir ve uzaklaştırılması için vakum altında ısıtma gerekmektedir (Minato 2004; Obataya 2009).

Asetilasyon için katalizörlü veya katalizörsüz 100 – 130 °C sıcaklıkta ve vakum altında reaksiyon yürütülebileceği gibi, mikrodalga enerjisi kullanımının da etkin bir teknik olduğuna dair çalışmalar mevcuttur (Brelid 1999). Asetilasyon işlemi masif ahşap üzerinde yapılacağı gibi toz, cips, fiber gibi parçacıkları üzerine de kolayca yapılabilir. Asetillenmiş lignoselülozik parçalar daha yüksek hidrofobik özellik ve boyutsal kararlılık göstermektedir (Ozmen 2007). Malzeme üzerinde deformasyonların görülmeye başlandığı çok yüksek asetilleme mertebelerine çıkılmadığı müddetçe, %60'a varan şişme direncinin sağladığı (Rowell 1987), biyosit kullanımına gerek duyulmadan termit ve mantar gibi zararlıların saldırılarına karşı direnci de arttırdığı gözlenmiştir (Wang 2002; Tillman 1987). Lignoselülozik malzeme yüzeyinde bulunan kromoforların güneş ışınlarına maruz kalması sonucu deformasyona uğramasıyla meydana gelen sararma ve renk değişikliği gibi durumlara karşı ligninin fenoksi ve alifatik hidroksil gruplarının asetilasyonu, malzemeye kararlılık sağlamak ve koruyucu rol oynamaktadır (Chang 2001; Pu 2005).

Laboratuvar ölçeğinde üzerine çokça çalışılsa da asetilasyon prosedürünün endüstriyel anlamda uygulanabilir bir proses haline gelmesi oldukça yavaş ilerlemiş ancak 1998 yılında yürürlüğe giren biyosidal ürünler yönetmeliğinin koyduğu kısıtlamalar ve yenilenebilir kaynaklara olan ilginin artması ile asetilasyona olan ilgi de hız kazanmıştır. 2005'de Hollanda'da bir firma 2300 litre kapasitesi olan reaksiyon tankları kurarak asetillenmiş ahşap ürünler konusunda bu bağlamda öncülük yapmıştır.

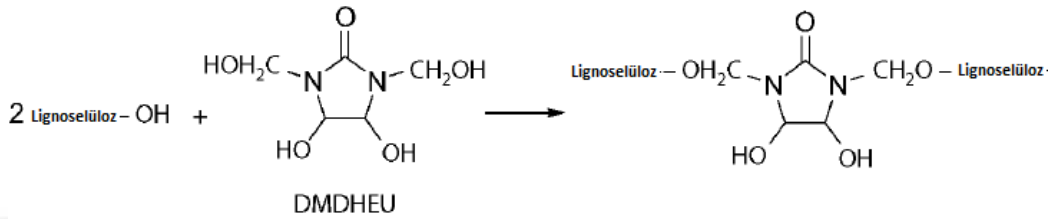
2.3.2.2. DMDHEU uygulaması

1,3-dimetilol-4,5-dihidroksietilenüre (DMDHEU) gibi n-metilol bileşikleri lignoselülozik ürünler alanında sıkça kullanılan modifiye ajanlarından biridir. Hücre duvarları arasında çapraz bağlanmayı artırarak boyutsal kararlılığı ve hava koşullarına bağlı bozulmaya karşı dayanıklılığı arttırmaktadır (Xie 2005). Lignoselülozik malzemeler ile yapılan modifikasyon çalışmalarında örneklerin diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi ile gözenek boyutu dağılımı belirlenmiş ve DMDHEU'nun hücre duvarındaki boşlukları doldurarak yer kapladığı ve gözenek boyutunu küçülttüğü belirlenmiştir (Dieste 2009).

DMDHEU ile modifikasyon sonrası yüzeylerde bulunan serbest hidroksil (-OH) gruplarının artmasına bağlı olarak higroskopik niteliğin de artması ile, yüzeylere uygulanabilecek boya ve çeşitli kaplamalarda çalışılabilecek sistemlerin yelpazesi de artmakta ve hem solvent hem de su bazlı sistemler ile çalışılmasına olanak sağlamaktadır (Xie 2006). DMDHEU ile modifiye edilmiş ince masif ahşap ürünleri ile kontrplak

ürünler üretilmiş ve referans ürünlere göre kıyaslanmıştır. DMDHEU modifiye ürünlerin eğilme direnci, yük taşıma kapasitesi, elastikiyeti ve boyutsal kararlılığı referansa göre daha yüksek çıkmıştır (Dieste 2008). Başka bir çalışmada DMDHEU ile modifiye edilmiş ve edilmemiş ahşap ürünler kullanılarak mantarların metabolik aktiviteleri incelenerek biyositlere karşı direnç sağladığı gözlenmiş ve biyosidal ürün kullanımı sınırına girmeden alternatif bir çözüm getirdiği belirlenmiştir (Verma 2008).

DMDHEU modifikasyonu ile ilgili basitleştirilmiş reaksiyon şeması aşağıda verilmektedir.



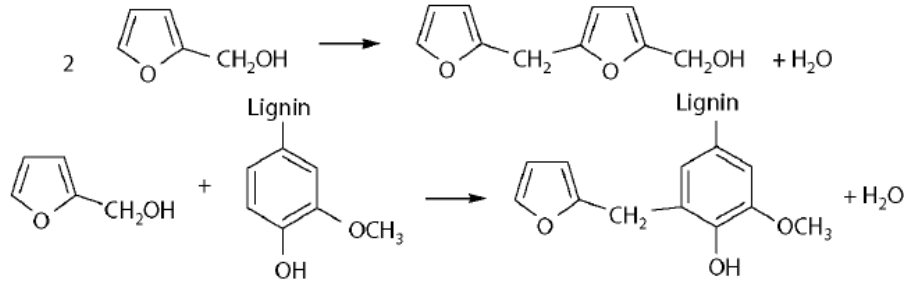
Şekil 2.9. Lignoselülozik fiberin DMDHEU ile modifikasyon şeması

Belmadur prosesi olarak da bilinen ve DMDHEU kullanımı ile yüzey modifikasyonu içeren proste lignoselülozik materyal basınçlı ve vakumlu daldırma emprenye yöntemi kullanılarak çapraz bağlayıcı öncül ajanları içeren sıvı içerisine daldırılmakta ve DMDHEU reçinesi ile ağ yapısı oluşturacak şekilde 100 °C ve üzeri sıcaklıklarda ısıtım işlem uygulanmaktadır.

2.3.2.3. Furfurilasyon uygulaması

Furfuril alkol ile lignoselülozik malzemelerin yüzey modifikasyonu, geleneksel koruyucu önlemlere kıyasla toksik olmayan bir alternatif sunmakta ve furfuril alkolün *in situ* polimerizasyonuna dayanmaktadır. Furfuril alkolün yenilenebilir hidrolize biyokütle atıklarından elde edilebilmesi ve son yıllarda geliştirilen polimerizasyon teknikleri ile özellikle zemin döşeme ürünlerinde bu tekniğin kullanımı artmıştır (Lande 2008).

Aşı (Graft) polimerleşmiş furfuril alkolün lignoselülozik materyal içerisinde alıkonma miktarı nihai ürünün özelliklerini etkileyen faktördür. Modifikasyon işleminin seviyesine göre geniş bir aralıkta boyutsal kararlılık, sertlik, kopma (MOR) ve elastikiyet modülü (MOE), çürümeye ve saldırganlara karşı dayanıklılık değerlerinin elde edildiğine dair çalışmalar mevcuttur (Epmeier 2004; Lande 2004). Nihai ürünün denge nem içeriğinin de furfurilasyon sonrası azaldığı belirlenmiştir (Epmeier 2007). Ekotoksikolojik etkileri üzerine de araştırmalar yürütülmüş ve yanma reaksiyonları sonrasında referanslara göre uçucu organik bileşiklerin (VOC) veya poliaromatik hidrokarbonların sayısında artış tespit edilememiştir (Lande 2004). 800 saat UV ışınlama testlerinde de furfurilasyon yapılmış örneklerde renk değişikliğinin ve hava/nem şartlarına bağlı deformasyonun daha düşük olduğu belirlenmiştir (Temiz 2007).



Şekil 2.10. Lignin fiberinin furfurilasyon şeması

2.3.2.4. Isıl işlem ile yüzey modifikasyonu

Isıl işlem ile modifiye edilmiş odun ve avantajları oldukça uzun süredir bilinse de, endüstriyel alanda gelişen teknolojiler sayesinde yakın bir zamanda seri üretim prosesi haline dönüşebilmiştir. Yanma reaksiyonlarından kaçınmak için oksijen içermeyen kontrollü atmosfer altında 180 – 240 °C gibi yüksek sıcaklıklarda, su buharı, nitrojen veya yağ gibi materyallerin de kullanımı ile ısıtma işlemi uygulanarak lignoselülozik hücre duvarını oluşturan polimerlerin bir takım kimyasal reaksiyonlara uğramalarına sebep olacak şekilde tetiklenmesi sağlanmaktadır. Öncelikle amorf yapısından dolayı yüksek reaktivite gösteren veya düşük mertebede polimerleşmiş olan hemiselülozlar, ardından lignin ve selüloz bozunmaktadır (Hakkou 2006). Polimerlerin degradasyonu sonucu su, formik asit, asetik asit gibi yan ürünler meydana gelir. 220 °C sıcaklık seviyelerinde ligninin fenolik bileşenlerinin bozulduğu görülmektedir. Kristal selüloz ve daha çok amorf selülozun degradasyonu sıcaklık yükseldikçe hızlanmaktadır ve özellikle kristal selülozun parçalanması için minimum 300 °C sıcaklık gerektiği görülmüştür (Kim 2001).

Isıl işlem uygulaması malzemeye biyosidal saldırganlara karşı dayanıklılık, boyutsal kararlılık, su ve nem direnci, aşınma ve renk kaybı direnci gibi özellikler kazandırmaktadır (Hakkou 2005).

2.4. Ağaç Panel Endüstrisinde Kullanılan Bağlayıcılar

Ağaç bazlı panellerin mobilya, dekor, yapı ve inşaat sektörlerinde çok fazla tercih edilmesinden dolayı, dünya çapında üretilen tüm yapıştırıcıların yaklaşık olarak %60'ının ağaç bazlı panel endüstrisinde tüketildiği tahmin edilmektedir. Böylesi yüksek miktarlarda girdi olarak tüketilen bir endüstride yapıştırıcının önemi çok büyüktür ve nihai ürünün kalitesine etki eden dominant faktördür. Bu bağlayıcılar arasında üretilen formaldehit, fenol formaldehit, melamin formaldehit ve melamin-üre formaldehit, üretim kolaylıkları ve buna bağlı olarak görece düşük miktarlarda üretim tesisi yatırım maliyetleri nedeniyle en çok tüketilenlerdir.

Geçtiğimiz yıllar boyu gelişen teknolojiler, teknikler ve prosesler sayesinde bu bağlayıcı reçine sistemleri;

- hızlı jelleşme ve sertleşme davranışı ile birlikte yüksek reaktivite,
- düşük mertebelerde kimyasal kürlenmede bile bağ gücünde hızlı bir artış,
- aynı performansı göstermesine rağmen daha düşük üretim maliyeti,
- düzenlenen regülasyonlara uygun biçimde daha çevreci ve sürdürülebilir,

gibi özelliklere sahip olacak şekilde gelişime uğramışlardır. Bahsedilen reçine bağlayıcılarındaki özellikle fazla formaldehitin zamanla salımı nedeniyle çevreye olan olumsuz etkileri son yıllarda getirilen regülasyonlar ve standartlar ile iyileştirilmiştir. Bahsedilen bu sentetik yapıştırıcılar ve sektörün son yıllarda özellikle yöneldiği yeşil ve çevreci doğal yapıştırıcılar fiber levha endüstrisinin temelini oluşturmaktadır. Takip eden bölümlerde, fiber levha üretiminde en çok kullanılan bağlayıcılar verilmektedir.

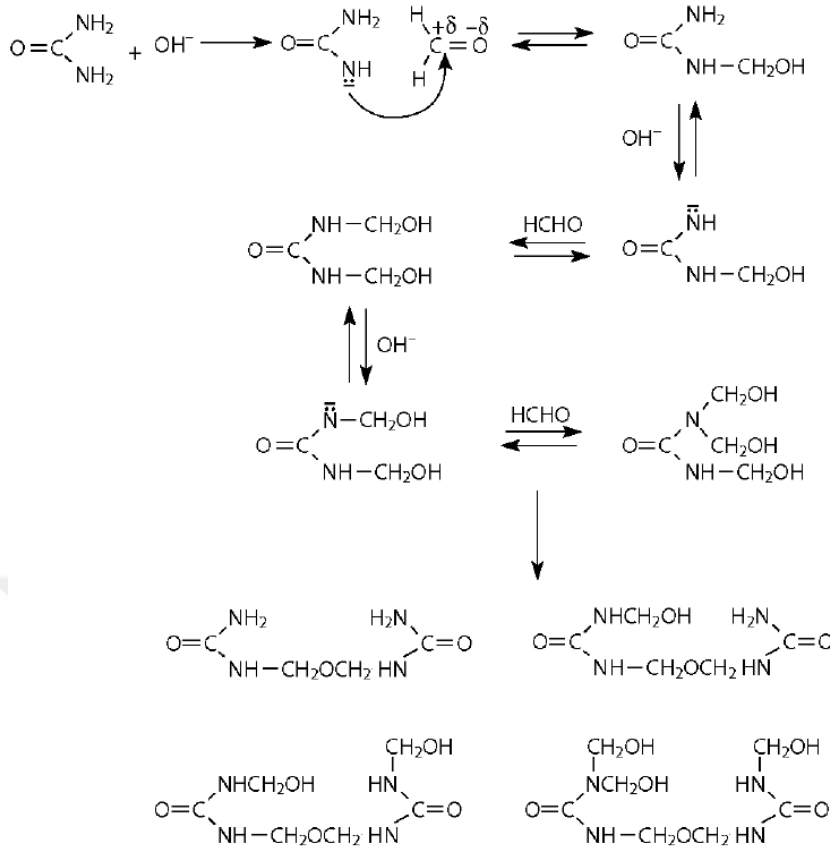
2.4.1. Sentetik yapıştırıcılar

2.4.1.1. Üre – formaldehit (UF) yapıştırıcılar

Üre formaldehit bağlayıcı reçine sistemleri sahip oldukları yüksek reaktivite, hızlı kürlenebilme, su bazlı sistemler halinde kullanılabilme, aminometilen bağlarının tersinir özellikte olması ve reaksiyonun kontrol edilebilme kolaylığı gibi nedenlerle endüstri uygulamaları için ideal yapıştırıcı özelliği sergilemektedir.

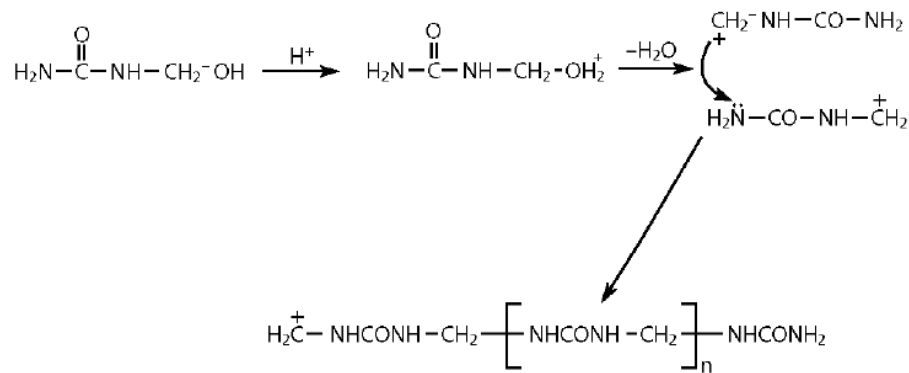
Sentezlenmeleri temel olarak üre ve formaldehit bileşenleri arasındaki kompleks bir reaksiyona dayanmaktadır. Farklı reaksiyon şartları ve başlangıç mol oranları ile oldukça geniş bir yelpazede polimerik yapı ve buna bağlı olarak farklı özellikte tutkal elde etmek mümkündür. Üre ve formaldehit reaksiyonu arasındaki reaksiyon kürlenmiş reçinede lineer, dallanmış ve üç boyutlu ağ yapıları oluşturacak şekilde kompleks ilerleyen bir süreçtir. Üre ve formaldehitin molar oranı, reaksiyon sıcaklığı ve kondenzasyonun gerçekleştiği pH değeri reaksiyon ürünlerinin özelliklerini belirleyen en önemli faktörlerdir. Bu faktörler oluşan reçine bağlayıcıların moleküler ağırlığının artış hızını ve buna bağlı olarak da çözünübilirliğini, viskozitesini, su tutma kapasitesini ve kürlenme mertebesini etkilemektedir.

Üre ve formaldehit arasındaki reaksiyon iki ana aşamaya ayrılmaktadır. İlk aşama olan alkali kondenzasyon ile oda sıcaklıklarında mono-, di- ve tri- metilol üre oluşmaktadır.



Şekil 2.11. Alkali ortamda mono- ve di-metilol üre oluşum reaksiyonları (Pizzi 2016)

İkinci aşama olan asit kondenzasyonunda, metilol üre formları kopolimerize olarak önce çözünübilirliği yüksek oligomerik yapıları ve daha sonra çözünemeyen çapraz bağlanmış polimerik reçineleri oluşturmaktadır.



Şekil 2.12. Metilolüre bileşiklerinin asidik ortamda polimerleşme reaksiyonları (Pizzi 2016)

Hafif asidik veya alkali sulu çözeltiler içerisinde monometilol üre oluşumu hızlı bir başlangıç fazını izleyen yavaş bir bimoleküler reaksiyonunu içermektedir (Smythe 1947). Reaksiyonun hızı farklı mol oranlarına göre farklı pH derecelerinden etkilenmektedir. Örneğin 1:1 mol oranında üre:formaldehit karışımı için pH 5 – 8 arası reaksiyon hızı artış göstermekteyken, bu değer 1:2 mol oranında üre:formaldehit karışımı için pH 6,5 seviyelerindedir (Petersen 1987). Üre ve formaldehit arasındaki bu hızlı katılma reaksiyonunu ana polimerik formları oluşturacak olan daha yavaş bir kondenzasyon süreci takip etmektedir. Üre formaldehit dimerleri (metilenbisüre) oluşturan üre ve monometilol üre arasındaki bu kondenzasyon reaksiyonu da pH'a bağlıdır ve pH 2-3 seviyelerinden nötr seviyelere doğru reaksiyon hızları düşmektedir, alkali ortamda herhangi bir kondenzasyon gerçekleşmemektedir (Bettelheim 1948). Oluşan metilenbisüre ve daha yüksek oligomerler, üre gibi davranarak formaldehit ve monometilol üre bileşikleriyle daha ileri düzeyde kondenzasyon vermektedir (de Jong 1953). Aynı zamanda tersinir olarak metilenbisüre, hafif asidik sulu sistemler içinde üre ve metilolüre bileşiklerini verecek şekilde hidrolize de olabilmektedir. Bu durum üre formaldehit tutkalları ile hazırlanan levha ürünlerindeki uzun dönem formaldehit salımını açıklayan etmenlerden bir diğeridir. Üre formaldehit reçineleri tam kürlenmeden sonra çözünmez ve kompleks yapıda üç boyutlu termoset ağ yapıları oluşturur ve tekrar ergitilmeleri veya termal işlemlerle form verilmeleri mümkün değildir.

Ticari olarak UF reçineleri, yukarıda anlatıldığı gibi temelde iki basamaklı olan bir proses ile üretilmektedir. Alkali ortamda metilol oluşturma basamağında, bir mol üreye karşılık üç mole kadar bifonksiyonel olan formaldehit kullanılarak yüksek mol (F/U: 1,8 – 2,5) oranına sahip çözelti ile çalışılır. Takip eden asit kondenzasyon basamağında aynı oran korunarak, ortamdaki metilolüre, üre ve serbest formaldehit moleküllerinin reaksiyonu sonucu lineer ve kısmi dallanmış polidispers üre-formaldehit yapısı oluşturulur. Reaksiyon süresi uzadıkça oluşan oligomerler ve yüksek mol kütleli bileşenlerin sayısı da fazlalaşır. Bu basamakta mol oranının 1,7 – 1,8'den aşağılara düşmesi sonucu çökelme oluşabilmektedir. İkinci üre verilmesi olarak da tabir edilen, tek seferde veya birkaç aşamada verilebilen ek üre ile birlikte son üre-formaldehit reçinenin düşük mol oranına sahip olması sağlanmaktadır (Soulard 1999). Mol oranının ayarlanması ile birlikte vakum destilasyonu da uygulanarak yaklaşık %60 katı oranına sahip su bazlı final yapıştırıcı reçine sistemi elde edilir. Üretim esnasında çalışılan mol oranına ve sentez koşullarına bağlı olarak final ürünlerdeki üre molekülleri arasındaki, metilen eter (-CH₂-O-CH₂-) ve daha kararlı olan metilen (-CH₂-) köprü bağlarının türü ve oranı da değişkenlik göstermektedir. Sistem başta formaldehite yeterince doyurulmadığında meydana gelen metilen eter köprüleri, daha sonra tekrar formaldehit ve ısıya maruz kaldıklarında bozularak metilen köprülerini oluşturacak şekilde yeniden düzenlenmektedir. Bu nedenle üre-formaldehit reçine sistemlerinde mümkün olduğunca eter gruplarının varlığından kaçınılmalıdır.

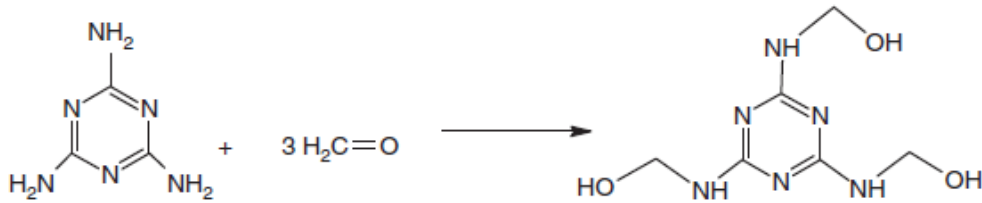
Sentezlenen UF reçine bağlayıcı sistemleri amonyum sülfat, amonyum nitrat gibi bir takım sertleştiriciler ile birlikte kullanılmaktadır. Tuz formundaki bu sertleştiriciler tek başlarına kullanılabildikleri gibi karboksilik asit ve formik asit ile birlikte kombine halde de kullanılabilirler. Levhaların preslenmesi esnasındaki yüksek sıcaklıklarda tuzun bozunması ile oluşan asit ve zıt iyonun (amonyak) hızlı bir şekilde buharlaşması sonucu pH değeri çok hızlı bir şekilde düşmekte ve reçinenin asidik ortamda hızlı bir şekilde kürlenmesine sebep olmaktadır.

Formaldehit salımı, bu tür tutkallarda en büyük dezavantajı teşkil etmektedir. Salımın ana sebebi reaksiyon artışı olan serbest formaldehit molekülleri olmakla birlikte metilen eter köprülerinin, n-metilol, asetal ve hemiasetal gruplarının zamanla hidroliz olması sonucu oluşan formaldehit de probleme katkıda bulunmaktadır. Bu durum ciddi sağlık sorunlarına yol açtığı için çeşitli regülasyonlar getirilmiş ve sonraki bölümlerde daha detaylı açıklanacak olan CARB ve E sınıfı kısıtlamalar getirilmiştir. Günümüzde birçok üretici, bu regülasyonlar kapsamında sentez yöntemlerinin verimliliğini arttırarak düşük F/U:1,03 gibi düşük mol oranlarında veya F/U:1,10 gibi daha yüksek mol oranlarında tutkal içerisine formaldehit tutucular eklemek suretiyle formaldehit emisyonlarını sınırlandırmaktadır. Bu yöntemlerden hangisinin daha çok işe yaradığı deneme yanılmalar ile elde edilen sonuçlara karşılık verimlilik, maliyet analizi ve üretim hızı gibi verilerin değerlendirilmesi ile belirlenmektedir.

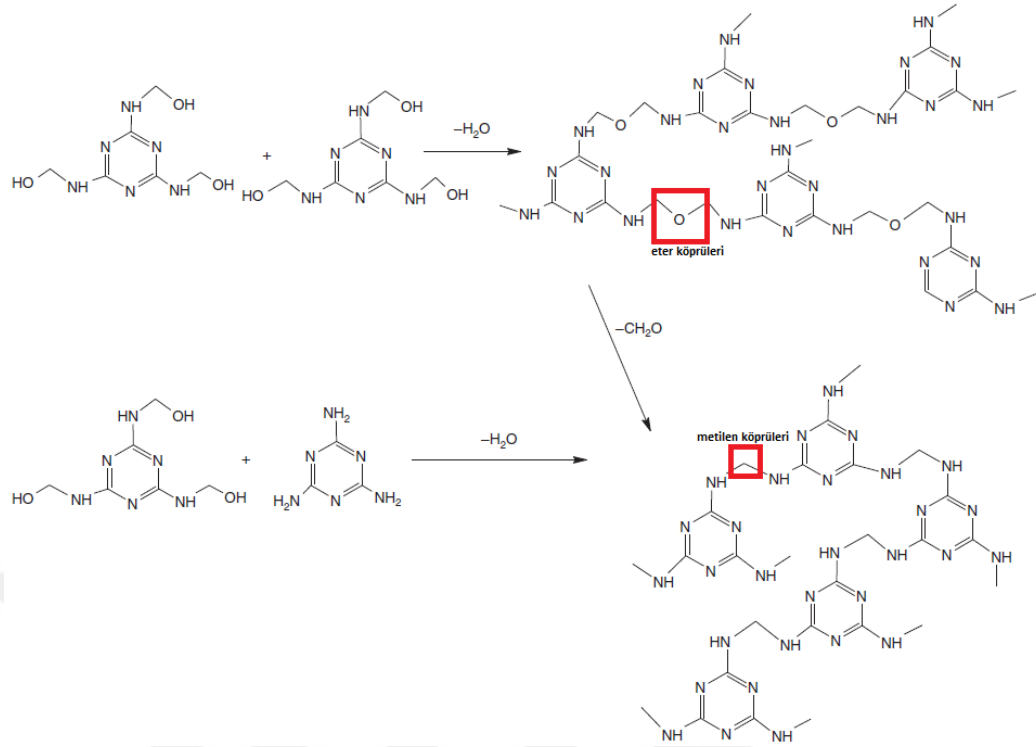
2.4.1.2. Melamin - formaldehit (MF) ve melamin - üre formaldehit (MUF) yapıştırıcılar

Üre formaldehit reçineleri, ısı ve neme karşı duyarlı olmaları ve görece düşük aşınma ve sertlik dirençleri nedeniyle genellikle iç mekan ürünlerinde kullanılmaktadır. Hidroliz direnci daha yüksek reçinelerin elde edilmesi için melamin katkısı ile reçineler sentezlenmektedir.

Melamin ile formaldehit arasındaki kondenzasyon reaksiyonu önceki bölümde bahsedildiği gibi üre ve formaldehit arasındaki reaksiyona benzerdir. Üre molekülünde olduğu gibi formaldehit, metilol bileşiklerini oluşturacak şekilde melaminin amino gruplarına saldırılmaktadır ancak melamin ile olan katılma reaksiyonu üre ile olan aksine kısmi değil tamamen ve daha kolay gerçekleşmektedir (Pizzi 1983). Bir melamin molekülüne altı adet formaldehit molekülü bağlanabilmekte ve buna bağlı olarak iki ile altı adet metilol grubu oluşabilmektedir. Melamin, üreye kıyasla suda daha az çözünür olduğu için, melamin formaldehit reçine oluşumundaki hidrofilik aşama daha hızlı ilerlemektedir ve kondenzasyon sonucu oluşan hidrofobik bileşenlerin oluşumu da erken aşamalarda görülmektedir. Üre formaldehit reçinelere kıyasla melamin formaldehit reçinelerin bir diğer önemli farkı da kürlenme reaksiyonlarının yalnızca asidik koşullarla sınırlı olmaması, nötr ve hatta hafif alkali koşullarda da kürlenmenin gerçekleşebilmesidir. Üre formaldehit reçinelerinde gözlenen metilen ve eter köprüleri burada da gözlenmektedir.



Şekil 2.13. Melamin ve formaldehit reaksiyonlarında metilol oluşum basamağı (Dyana 2013)



Şekil 2.14. Melamin-formaldehit reçinesinin kondenzasyon reaksiyon basamağı (Dyana 2013)

Melamin, üreye kıyasla daha pahalı bir hammadde olduğu için, melamin formaldehit reçinelerinin maliyetini düşürmek amacıyla bir takım özelliklerden ödün vererek üre ile birlikte kombine olarak melamin-üre-formaldehit (MUF) reçinesi şeklinde kullanılabilir. Ayrı olarak üretilmiş üre-formaldehit (UF) ve melamin-formaldehit (MF) reçineleri uygun oranda karıştırılarak kullanılabilceği gibi, reçine sentezi esnasında melaminin ve ürenin sisteme orantılı ve aşamalı katkılanarak kopolimerleşmeleri ile elde edilen MUF reçinelerinin performansı çok daha yüksektir (Braun ve Ritzert 1987). Melamin-üre-formaldehit (MUF) reçinelerindeki ağırlıkça melamin:üre oranları genellikle 30:70 ile 50:50 arasında değişmektedir. Melamin, üretimi tamamlanmış UF veya MUF reçineleri içerisine daha sonradan melamin içeriğini ayarlamak ve dış ortam kullanım performanslarını iyileştirmek için asetatları, formiyatları veya okzalatlara gibi tuz formlarında ilave edilebilmektedir (Cremonini 1999). Sıvı reçine sistemi içerisine eklenen bu tuzlar yalnızca yüksek sıcaklıklara maruz kaldıklarında bozunmakta ve aynı zamanda sertleştirici görevi de görmektedir. Reçine içerisindeki melamin içeriği arttıkça, kürlenmiş reçine su ve nem etkilerine karşı daha kararlı hale gelmekte ve hidroliz direnci yükselmektedir (Pizzi 1994) ancak yüksek maliyet dezavantajından dolayı melamin miktarı reçinenin kullanılacağı alanın gerektirdiği kadar yüksek, yine de mümkün olduğunca düşük olmalıdır.

Sentezlenen reçine sistemlerinin tam kürlenmesi için bir asit katalizli bir kondenzasyon reaksiyonu gerekmektedir. Bu amaçla etkisini daha geniş bir zaman diliminde gösteren latent sertleştiriciler veya maleik asit, formik asit, fosforik asit gibi

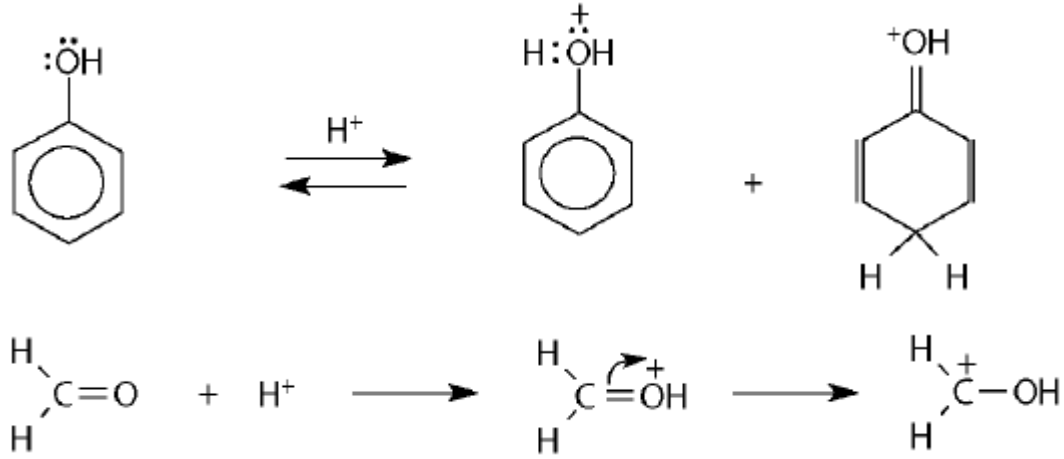
çeşitli asit bileşikleri kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılmış latent sertleştiricilere amonyum sülfat ve amonyum klorür örnek verilebilir. Amonyum sülfat, reçine içerisindeki serbest formaldehit ile reaksiyon vererek sülfürik asit oluşturmakta ve kondenzasyon reaksiyonları için gerekli olan asidik koşulları sağlayacak şekilde ortamın pH değerini düşürmektedir. pH değerindeki bu düşüş hızı sertleştiricinin ve ortamda mevcut bulunan serbest formaldehitin miktarına ve uygulanan ısıya bağlıdır. Amonyum klorür ise levhaların preslenmesi esnasında ısı işlem ile birlikte hidroklorik asit oluşturduğu, pres saclarında korozyona ve daha da önemlisi atmosfere salınan klorür bileşiklerinin oluşumuna sebep olduğundan dolayı son dönemlerde MDF ve sunta-lam endüstrisinde artık kullanılmamaktadır.

2.4.1.3. Fenolik yapıştırıcılar (PF)

Fenol-formaldehit reçineleri çok yüksek su/nem direncine sahip olmaları, hava şartlarına ve ısı değişimlerine karşı daha dayanıklı olmaları sayesinde dış ortam kullanımlarına dayanıklı ürün üretiminde en uygun yapıştırıcılardır.

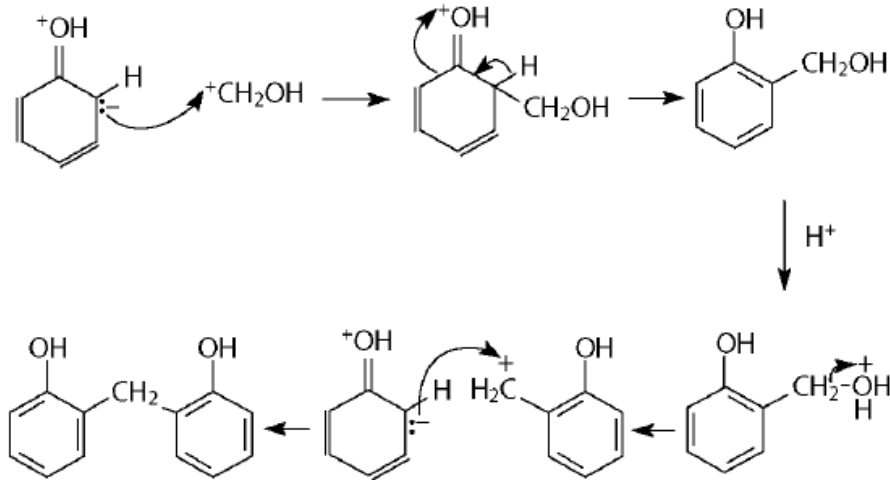
Üre ve melaminin tersine, fenoller hem kuvvetli asidik hem de kuvvetli bazik ortamda formaldehit ile metilolfenol veya fenolik alkol, daha sonra da dimetilolfenol oluşturacak şekilde kondenze olabilmektedir.

Asidik pH değerlerinde yürütülen reaksiyonlarda fenol bileşiklerinin bir nükleofilik merkez olarak aktiviteleri, hidroksil ve halka protonasyonu nedeniyle, düşüktür. Diğer yandan aldehit molekülü protonasyon ile aktive olmakta ve etkili bir elektrofil olarak fenolün bu düşük reaktivitesini telafi etmektedir.



Şekil 2.15. Asidik ortamda fenol bileşiğinin protonasyonu (üstte), aldehit bileşiğinin protonasyonu (altta)

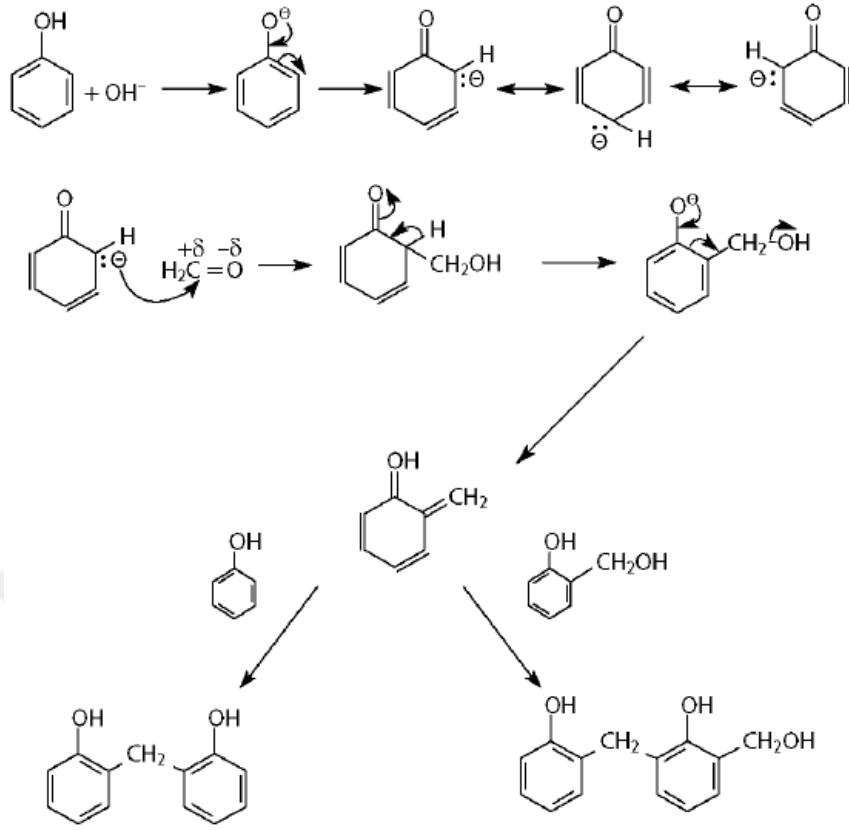
Sübstitüsyon reaksiyonu yavaş ilerleyen bir süreçtir. Takiben daha ileri seviyede protonasyon gerçekleşmesi ve nükleofil olarak davranan benzilkarbonyum iyonlarının oluşması ile kondenzasyon meydana gelir.



Şekil 2.16. Asidik ortamda protonlanmış fenol ve aldehit bileşiklerinin nükleofilik süstitüsüonu ile novolak moleküllerinin oluşumu

Asidik ortamda yürütülen reaksiyonlar sonucu novolak reçineleri oluşmaktadır. Novolak reçinesinde reaktif metilol grupları olmadığından dolayı bir sertleştirici katkı maddesi olmadan ısıl işlem uygulansa bile diğer moleküller ile kondenze olarak tam kürlenme mertebesine ulaşma olasılığı yoktur.

Alkali ortamda yürütülen reaksiyonlarda reaktif metilol gruplarına sahip resol bileşikleri elde edilmektedir ve harici bir sertleştiriciye gerek duymadan ısıl işlem uygulaması ile kondenze olup kürlenebilmektedir.



Şekil 2.17. Alkali ortamda fenol bileşiklerinin reaktif resol türleri oluşum reaksiyonu

Asit katalizli ve baz katalizli prosesler arasındaki; (1) fenol bileşiklerine aldehit moleküllerinin saldırma hızı, (2) takip eden fenolik alkollerin kondenzasyonu ve (3) kondenzasyon reaksiyonlarının doğası birbirinden farklılık göstermektedir. Asit katalizli fenol reçine bileşenlerinin kürlenmesi için formaldehit verebilen paraformaldehit veya heksametilentetraamin gibi sertleştiricilerin kullanılması gereklidir ve ayrıca düşük pH değerlerinin lignoselülozik fiberler üzerine yaptığı bozucu etki nedeniyle ağaç bazlı panel sektöründe kullanımları kısıtlıdır.

PF reçinelerin sertleşme reaksiyonlarını hızlandırmak için bir takım hızlandırıcı katkı malzemeleri de kullanılmaktadır. Propilen karbonat, gliserol triasetat, guanidin karbonat gibi esterler, PF reçinelerinin jel oluşum zamanlarını kısaltmaktadır ve daha fazla çapraz bağ oluşumu sağlandığı için nihai ürünün mekanik kuvveti de artmaktadır (Pizzi ve Stephanou 1993). Potasyum karbonat, sodyum karbonat, flanovoid tanenler ve çeşitli amin bileşikler de hızlandırıcı olarak kullanılmakla birlikte kürlenmiş yapıda kuvvet artışı sağlamamaktadır (Pizzi 1997).

Melamin formaldehit reçinelerinde olduğu gibi, fenol formaldehit reçinelerde de maliyeti düşürmek ve bir takım modifikasyonlar yapmak için bitmiş ürüne üre ekleme işlemi yaygın kullanılan bir yöntemdir. Sentez işlemi bitmiş PF reçine içerisine üre eklenmesi ile birlikte, serbest formaldehit miktarında azalma, seyreltme etkisi ve hidrojen bağlarının azalması ile viskozitede düşüş, sıcak pres esnasında kürlenme sürelerinin

kısalması ve PF reçine sistem maliyetinin azalması gibi etkiler, ham haldeki reçineye göre kaliteden ödün vermek sureti ile elde edilmektedir.

2.4.1.4. İzosiyanat yapıştırıcılar

Ağaç bazlı panel endüstrisi için izosiyanat yapıştırıcılar nispeten yeni bir ürün grubunu teşkil etmektedir. İlk kez 1975 yılında Almanya’da ticari olarak kullanıma başlanmış olmasına rağmen su bazlı çalışmaya imkan tanımamaları, çok yüksek maliyetleri, agresif kürlenme sorunları ve formaldehit bazlı bağlayıcılar ile çalışmaya alışmış endüstrinin gösterdiği direnç nedeniyle sektörde uzun yıllar boyunca yer bulamamıştır. Geçen süre zarfında hammadde maliyetlerinin düşmesi ve üretim tekniklerinin de gelişmesi ile izosiyanat bağlayıcılara olan ilgi de artmış ve üstün özelliklerinin farkına varılmıştır.

Lignoselülozik malzemeler bünyelerinde çok yüksek miktarlarda hidroksil grupları barındırmaktadır ve izosiyanatlar hâlihazırda hidroksillere karşı reaktivitesi oldukça yüksektir. İzosiyanat ve hidroksil grupları, bir takım zincir reaksiyonunu tetikleyecek şekilde ürean bağı oluşturmak üzere hızlı bir şekilde reaksiyona girmektedir.



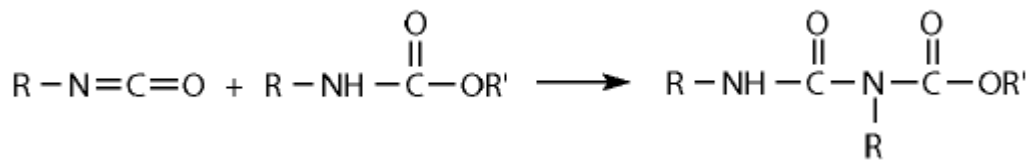
Şekil 2.18. İzosiyanat ve hidroksil grupları ile ürean bağı oluşum reaksiyonu

Primer ve sekonder amin bileşiklerinin de izosiyanat gruplarına karşı reaktivitesi yüksektir. Önceki reaksiyonda izosiyanat ve su molekülleri arasındaki reaksiyondan oluşan amin bileşikleri, süstitüe üre oluşturmak üzere izosiyanat ile hızlı bir şekilde reaksiyona girmektedir.

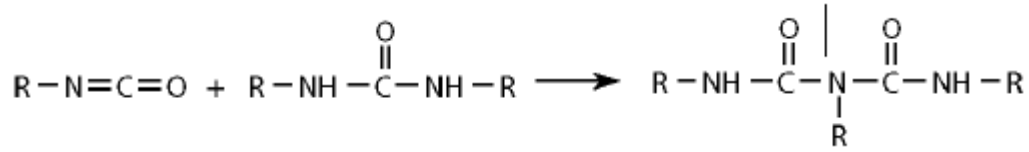


Şekil 2.19. İzosiyanat ve amin bileşikleri ile süstitüe üre oluşum reaksiyonu

İzosiyanatın hidroksil ve amin ile oluşturduğu süstitüe üre ve ürean formları, allofanat ve biüre oluşturmak üzere tekrar izosiyanat ile reaksiyona girmektedir.



Şekil 2.20. İzosiyanat ve ürean bileşikleri ile allofanat oluşum reaksiyonu



Şekil 2.21. İzosiyanat ve süstitüe üre bileşikleri ile biüre oluşum reaksiyonu

Allofanat ve biüre oluşumu ile sonlanan bu iki reaksiyon, kovalent çapraz bağlı üç boyutlu yapı oluşumu ile sistemin tamamen kürlenmesini sağlayan ana reaksiyonlardan sorumludur. Tek bir molekül su veya hidroksil grubu ile oluşacak ilk reaksiyon, tüm sistemin jelleşmesi ve kürlenmesi ile son bulacak olan bu zincirleme reaksiyonu da tetiklemektedir (Frazier 2003).

İzosiyanat sistemlerinin suya karşı olan bu hassasiyetini azaltmak ve sektör uygulamalarını kolaylaştırmak için farklı polimerik yapıları üzerinde çalışılmıştır. Günümüzde ağaç bazlı panel endüstrisinde standart olarak kullanılan izosiyanat yapıştırıcısı 4,4-difenilmetan diizosiyanat (MDI) bileşiğinin çözgen içermeyen polimerik bir formudur (pMDI) ve ağırlıkça neredeyse eşit miktarlarda metilen köprüsü içeren polifenil poliizosiyanat ve 4,4-difenilmetan diizosiyanat monomeri (>%90) ile birlikte 2,4' izomerini içermektedir (Frazier 2003). Ağaç bazlı panel sektöründe pMDI kullanımı, levha üretim aşamalarında daha hızlı pres sürelerine olanak sağlamaktadır ve bitmiş ürünlerin su, nem ve hava koşullarına karşı direnci standart formaldehit bazlı tutkallara göre çok daha üst mertebede olmakta, hatta denizcilik sektöründe dahi dayanıklı bir şekilde kullanılmaktadır. Standart bağlayıcılara kıyasla daha az miktarda tüketilmektedir. Bununla birlikte bir takım uygulama zorluğu da mevcuttur. pMDI ile tutkallanmış levhalar sıcak pres levha saclarına yapışma eğilimi göstermektedir ancak bu durum için çeşitli yapışma önleyici ayırıcı sıvılar üretilmiştir. İzosiyanat bileşiklerinin toksisite derecesi de standart formaldehit ürünlere göre çok daha yüksektir, bu da üretim süreçleri esnasında ekstra önlemler alınması anlamına gelmektedir.

Kararlılığı her ne kadar arttırılmış olsa da pMDI yapıştırıcıları oldukça higroskopiktir ve sıkı kapatılmış konteynırlarda muhafaza edilmelidir. Seri üretim proseslerinde ayrı hatlar, kapalı vakum sistemleri ve pompa ünitelerine gereksinim duymaktadır. Bu negatif koşulları elimine etmek için pMDI zincirine polietilen oksit gibi hidrofilik özellik gösteren moleküller eklenerek MDI birimlerinin suda disperse olmaları sağlanmış ve eMDI adı verilen emülsifiye MDI sistemleri elde edilmiştir. pMDI'ın suya karşı gösterdiği hassasiyeti göstermediğinden dolayı, standart üretim proseslerinde kullanılan aynı hatlar ve üniteler ile birlikte kullanılabilir. pMDI'a göre negatif tarafı ise, kürlenmiş reçine içerisinde emülsifiye ajanları kaldığından dolayı suya karşı dirençleri bir nebze daha düşüktür ve birim maliyeti daha yüksektir.

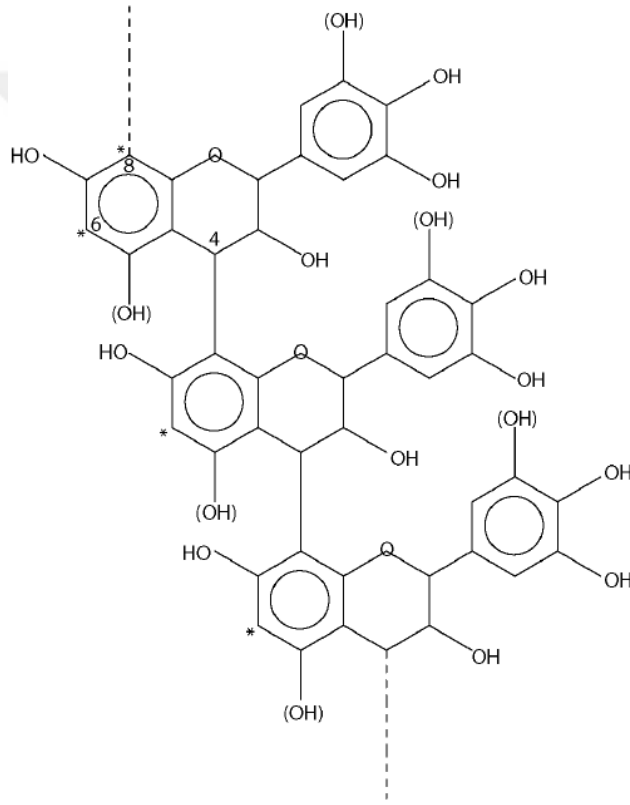
2.4.2. Doğal yapıştırıcılar

2.4.2.1. Tanen yapıştırıcılar

Hidroliz olabilen ve kondanse tanen olmak üzere iki sınıfı bulunmaktadır. Hidroliz olabilen tanenler pirogallol ve ellagik asit gibi fenollerin ve gallik / digallik

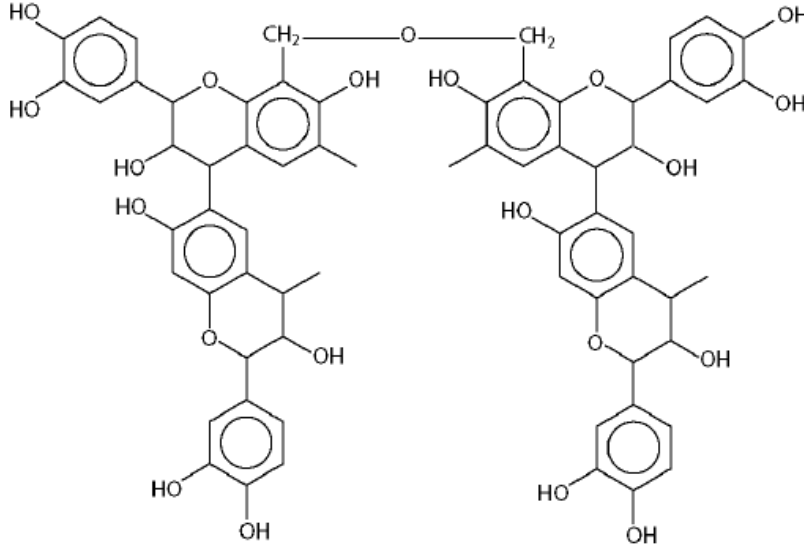
asitler ile birlikte glukoz gibi şeker esterlerin bir karışımıdır. Yüksek hammadde fiyatlarının yanı sıra makromoleküler bir yapıya sahip olmamaları, düşük nükleofilik davranışları ve düşük seviyede fenol sübstitüsyonu yapabilmelerinden dolayı endüstriyel anlamda çok ilgi çekmemektedirler (Pizzi 1980). Diğer yandan kondanse tanenler yıllık 200.000 ton kullanım kapasiteleri ile dünyadaki ticari tanen ürünlerinin yaklaşık %90'ını oluşturur. Çok düşük emisyon seviyeleri (E0) ve hızlı kürlenebilmeleri ile dikkatleri üzerine çekmekte ancak kısa raf ömürleri, yüksek viskozite sonucu uygulama problemleri ve bir takım dezavantajlar kullanımlarını şimdilik kısıtlamaktadır.

Polihidroksifenoller veya poliflavonoidler olarak da adlandırılan kondanse tanenler suda, alkolde veya asetonunda çözünebilmektedir. Ticari olarak odun ve ağaç kabuklarının su ekstraksiyonu ile elde edilirler ve sprey kurutulmuş tozları şeklinde, harici bir saflaştırma işlemi yapılmadan markete sunulurlar.



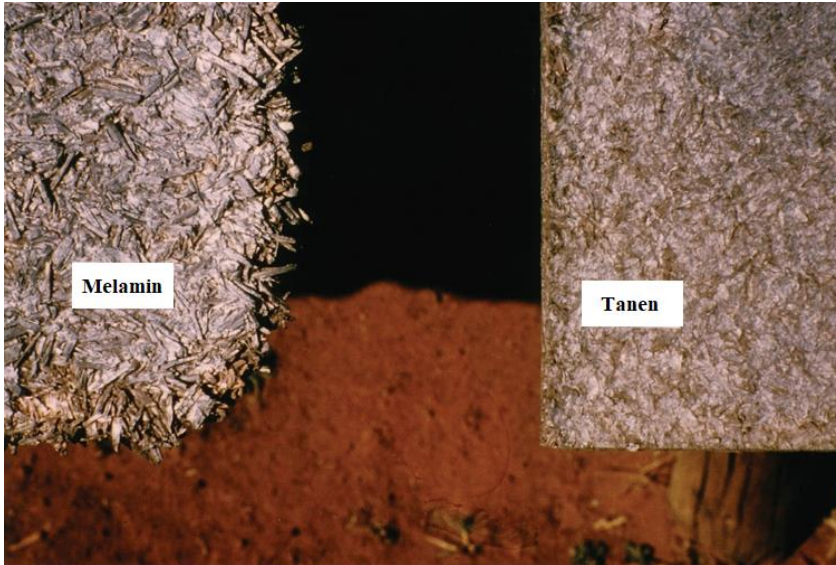
Şekil 2.22. Tanen polimer yapısı gösterimi

Sahip olduğu birçok fenolik türdeki alt birimi nedeniyle tanen bağlayıcıların üretiminde de fenol formaldehit sistemlerindeki proseslerin kullanılabileceği düşünülebilir ancak kondanse tanenler bünyelerinde rezorsinol ve floroglusinol ihtiva ettiklerinden dolayı reaktiflikleri fenole göre 10 – 50 kat daha yüksektir.



Şekil 2.23. Tanen ve formaldehitin metilen eter köprüsü ile çapraz bağlanması

Polikondenzasyon reaksiyonları ile tanen ve formaldehit arasında metilen veya metilen eter köprüleri ile çapraz bağlar kurarak elde edilen tutkallar sektörde dış ortam şartlarına ve hava koşullarına dayanıklı su ve nem direnci yüksek ürünlerde yapıştırıcı olarak kullanılmaktadır. Sentetik fenolik reçinelerin aksine, tanen bileşikleri nötr veya çok hafif asidik koşullarda bile formaldehit ile çok hızlı reaksiyona girmektedir. Tanen yapıştırıcıların kürlenme için bazik şartlar gerektirmemesi ve yüksek polimerik yapısı nihai ürünün su ve nem direncine oldukça pozitif olarak yansımaktadır. Şekil 24’de sentetik melamin formaldehit bağlayıcı ve tanen bağlayıcı kullanılarak üretilmiş iki ayrı levhanın, 1500 metre yükseklikte ve yüksek UV radyasyonuna maruz kalan bir bölgede 15 yıl boyunca bekletilmiş numuneleri arasındaki çarpıcı fark gösterilmektedir.



Şekil 2.24. Melamin formaldehit (solda) ve tanen paraformaldehit bağlayıcı ile üretilmiş levhaların 15 sene şartlandırma sonrası görsel kıyaslaması (Pizzi 2016)

Aslında doğal birer novolak reçinesi olan ve polimerizasyonunun büyük çoğunluğu doğal yollarla ağaç gövdesinde hâlihazırda tamamlanmış olan tanenlere kullanımları öncesinde sertleştirici ilavesi yapılması gerekmektedir. Sertleştirici olarak genellikle paraformaldehit kullanılmakla beraber, metilol üre karışımları, hekzametilen tetraamin gibi bileşikler de kullanılabilir.

2.4.2.2. Lignin yapıştırıcılar

Fenolik karakterdeki, yüksek molekül ağırlığında üç boyutlu polimer ağına ve amorf yapıya sahip olan lignin, selülozdan sonra dünyada en çok bulunan lignoselülozik hammaddedir. Diğer sektörlerden yan ürün olarak açığa çıkan ve yıllık 75 milyon tonu aşan miktarı ve çok düşük maliyeti ile lignin, olası birçok uygulamada araştırma konusu olmuştur. Lignin, kendi başına kimyasal reaktivite veya ürün kalitesi anlamında herhangi bir avantaj sunmamakta ve hatta aldehit veya fenollere karşı düşük reaktivitesi, uzun kürlenme süresi ve aşındırıcı etkisi sebebiyle dezavantajlı konumda kalmaktadır. Bu nedenle diğer sentetik yapıştırıcılar ile birlikte kombine kullanılmaktadır. Endüstriyel kullanımına örnek olarak, formaldehit ve lignin bir ön reaksiyona tabi tutularak metilollenmiş lignin elde edilmekte ve fenol formaldehit reçineleri içerisine ağırlıkça %20 – 30 seviyelerinde katkılanmaktadır (Calv 1999). MDF panel sektöründe kullanımına bir örnek olarak; lakkaz enzimi ile aktive edilen lignin, %1 oranında izosiyanat ile birlikte odun lifleri ile karıştırılarak kullanılmış ancak çok uzun sıcak pres sürelerine (100 mm/s'den 7 mm/s'lere kadar düşülmüştür) karşılık elde edilen levhaların kaliteleri ilgili standartları karşılayamamıştır (Kharazipour 1997). Lignin uygulamalarında nispeten yeni ve umut vaat eden bir çalışmada lignin ve glioksal bileşikleri ile çalışılmıştır (El Mansouri 2007). Glioksal ile lignin bir ön reaksiyona tabi tutulmuş, tanen ve pMDI ile birlikte yenilikçi, formaldehit içermeyen bir tutkal geliştirilmiştir. Yeterli kürlenme hızına sahip olduğu için endüstriyel uygulamalarda da uygun pres sürelerine olanak sağlamaktadır.

Lignin bazlı yapıştırıcıların sentez verimliliğini ve etkinliğini arttırmak üzerine çalışmalar hız kaybetmeden devam etmektedir. Sahip olduğu potansiyel ve hammadde miktarı göz önüne alındığında ligninin üzerine en yoğun araştırma yapılan lignoselülozik hammadde olması şaşırtıcı değildir.

2.4.2.3. Protein yapıştırıcılar

Kazein, soya proteini ve glüten protein bazlı yapıştırıcılar denince ilk akla gelenlerdir. Kazein çok uzun bir süredir kullanılmaktadır. Soya proteini ve glüten ise ağaç bazlı panel endüstrisine nispeten yeni giriş yapmıştır ve özellikle soya proteini umut vaat eden bir hammaddedir. Kısmi ön hidroliz ve modifikasyon sürecinden geçtikten sonra levha üretiminde kullanılmış ve kabul edilebilir sonuçlar alınmıştır (Leckband 2004).

Günümüzde soya proteinlerinin endüstriyel anlamda kullanımı için üç ana yöntem izlenmektedir. İlk yöntemde soya protein hidrolizatları formaldehit ile bir ön reaksiyon sonrası fenol formaldehit ve izosiyanat bileşikleri ile karıştırılarak kullanılmaktadır (Wescott 2006). İkinci yöntemde soya proteini glioksal veya glioksal katkılanmış gluten proteini hidrolizatı ile bir ön reaksiyon sonrası fenol formaldehit veya flavonoid tanen bağlayıcıları ile karıştırılmış ve %20 – 25 oranında pMDI ile birlikte kullanılmıştır (Amaral-Labat 2008). Üçüncü ve oldukça pahalı olmasına rağmen endüstriyel olarak

uygulanmakta olan yöntemde ise soya protein hidrolizatı ve maleik anhidritin ön reaksiyonu ile elde edilen kompleks polietilenimin ile kürlenerek panel üretiminde kullanılmaktadır (Lei 2010).

2.4.2.4. Karbonhidrat yapıştırıcılar

Polisakkaritler, gumlar, oligomerik ve monomerik şekerler yapıştırıcı olarak farklı sektörlerde uzun yıllardır kullanılmaktadır. Ağaç bazlı panel sektöründe ise dolaylı veya doğrudan yapıştırıcı olarak kullanılabilirler. Dolaylı yoldan kullanımlarında, atık bitkisel ürünlerden elde edilen karbonhidratlara asit ile muamele yapılarak elde edilen furanik reçineler panel üretiminde ve diğer bir çok alanda başarı ile kullanılabilir. Ancak maliyetleri ve üretimleri esnasında oluşan yüksek toksisiteye sahip furfuril alkol oluşumu dezavantajlarını teşkil etmektedir.

Karbonhidratların kuvvetli bazik çözeltiler içerisinde çözündürülüp ahşap panel yapıştırıcısı olarak kullanılmaları yeni bir konsept olmamakla birlikte günümüzde popülerliği artmış bir uygulamadır, hemen her tür tarımsal selülozik materyal kullanılabilir. Fenol formaldehit reçinelerinde fenol içeriği, ağırlıkça %50 – %55'ine kadar glukozdan polimerik hemi-selülozlara kadar geniş bir yelpazede karbonhidrat ile süstitüe edilebilmektedir (Conner 1989). Örneğin indirgenmiş şekerler, sentetik reçine sentezinde gerekli olan asidik ortama doğrudan ilave edildiklerinde sakkarinik asitlere degrade olduklarından dolayı doğrudan kullanılamamakta, bu nedenle fenol bileşiklerinin modifikasyonunda kullanılarak dolaylı yoldan yapıştırıcı formülasyonunda yer almaktadırlar. Doğrudan kullanımlarında ise genellikle in situ polimerizasyon tekniği kullanılmaktadır, karbonhidrat bileşiği materyal içerisine verildikten sonra ortam şartları asidik hale getirilerek furan bileşiklerinin oluşması ve odun içerisinde lignin ile de reaksiyon vererek homopolimerleşmesi sağlanmaktadır (Trosa 1998).

2.5. Yapışma Teorileri

Temelde canlı bir hammadde olan, kompleks yapıda ve ilgilenilen reaksiyonlar dışında kalan birçok safsızlığı da bünyesinde bulunduran lignoselülozik materyallerin yapışma performansını etkileyen ana faktör yüzeyleri ve yüzeylerinde bulunan fonksiyonel grupların niteliğidir. Bu fonksiyonel grupların niteliğini bozarak yapışma etkinliğini düşüren en büyük etmenlerden biri yıllanmış veya fazla kurumuş ve düşük bağ yapma kalitesine sahip olan deaktive odun yüzeyleridir. Christiansen (1990), deaktive hale gelen lignoselülozik materyal yüzeylerinin sebep olduğu koşullar ile ilgili teorileri yaptığı çalışmada şu şekilde özetlemektedir:

- fazla kuruma esnasında selülozik yapıdaki ekstraktiflerin yüzeye çıkması sebebiyle ıslatılabilirliğin düşmesi,
- asidite veya ekstraktiflerin reaktifliklerinin değişiminin yapıştırıcının kürlenmesi üzerine etkisi,
- odun yüzeyinin oksidasyona uğraması sonucu fonksiyonel grupların azalması ve niteliğinin değişmesi,
- yüzey fonksiyonel grupların yeniden oryantasyonu,
- hücrelerde bulunan mikro-gözeneklerin kapanması nedeniyle yapıştırıcının selüloz tarafından absorpsiyonunun düşmesi

Lignoselülozik materyallerin önceki bölümde bahsedilen bağlayıcı bileşenler ile bağlanmalarını ve derecesini anlamak için materyal karakteristiği, yüzey kimyası, polimer karakteristiği ve polimer – yüzey etkileşimleri gibi bir takım konu üzerinde durmak gerekmektedir. Yapışma mekanizmaları hakkında birçok teori sunulmuş olmakla birlikte, bunlardan hiçbirisi mekanizmaları tanımlamakta tek başına etkili olamamaktadır. Günümüzde yapışma mekanizmalarını açıklayan teoriler beş ana model altında toplanmıştır (Gardner 2008) ve belirlenen etkinlik mesafeleri de Çizelge 2.2’de verilmiştir;

- Mekanik kenetlenme
- Elektrostatik etkileşimler
- Adsorpsiyon
- Difüzyon
- Kimyasal bağlanma

Çizelge 2.2. Yapışma teorileri, etkileşim türleri ve etkinlik mesafeleri

Yapışma Mekanizması	Etkileşim Türü	Uzunluk ölçeği
Mekanik	Kenetlenme veya dolaşıklık	0.01 – 1000 μm
Difüzyon	Kenetlenme veya dolaşıklık	10 nm – 2 mm
Elektrostatik	Yük	0.1 – 1 μm
Kovalent bağlanma	Yük	0,1 – 0,2 nm
van der Waals etkileşimleri	Yük, Bağ oluşumu yok	0.5 – 1 nm

Christiansen (1990) tarafından belirtildiğine göre Derjaguin (1934) elektrostatik etkileşimlerin yapışma teorisindeki yerini belirten önermesinde; bir bağ arayüzüne sahip materyallerin, farklı band yapılarında olmaları ve temas etmeleri halinde aralarında bir elektron transferi gerçekleştirdiği ve bir kapasitör gibi davranarak elektriksel çift tabaka oluşturmak suretiyle yapışma mukavemetine büyük ölçekte katkıda bulunduğu belirtilmektedir.

Difüzyonun etkisini gözlemlemek için birçok farklı araştırma yürütülmüştür. pMDI ile yapılan çalışmalarda izosiyanatın yalnızca yüzeydeki fonksiyonel gruplara değil odun hücrelerine de penetre ettiği ve bir çapa gibi selülozik hücre duvarına tutunduğu gözlenmiştir (Stamm 1964). Benzer çalışmalar polietilen glikol, fenol formaldehit, melamin-üre-formaldehit gibi farklı yapıştırıcılar ile de yapılmış ve benzer şekilde hücre duvarına penetre olan bağlayıcı moleküllerinin hücrenin şişmesine sebep olduğu gözlenmiştir (Stephens 1987).

İyi bir yapışma sağlayabilmenin en önemli ön koşulu ıslatılabilirliğin ve adsorpsiyonun yüksek olmasıdır. Islatılabilirlik, doğrudan temas durumunda katı substrat ve sıvı yapıştırıcı komponentlerin moleküler seviyede etkileşimlerine refere etmektedir ve lignoselülozik materyaller ile uygun yapışma için minimum 0,6 nm veya 6 Å°luk bir moleküler etkileşim olması gerektiği belirtilmektedir (Haupt 1994). Islatılabilirlikte, katı substrat ve yapıştırıcı materyal arayüzü ve temas açısı, yapıştırıcının substrat yüzeyinde yayılabilme derecesi ve yapıştırıcının substrat yüzeyinin porlarına adsorbe olarak penetre edebilmesi olmak suretiyle üç ana faktör rol oynamaktadır. Lignoselüloz materyal yüzeyinin ıslatılabilirliği düşük olduğu durumlarda çeşitli modifikasyon teknikleri kullanılabilir.

Diğer faktörlerin sağlanması durumunda önceki bölümlerde tartışılan kimyasal bağ oluşum süreçleri gerçekleşmektedir. Bu aşamada farklı fonksiyonel gruplar ile farklı türde kovalent bağlanmalar veya hidrojen bağı oluşumları yanı sıra van der Waals etkileşimleri de gözlenmektedir.

2.6. Fiberlevha Sektörü

Fiber levha endüstrisi başlangıçta pratik anlamda önemli bir maliyet değeri bulunmayan ve diğer sektörlerin atıkları olan odun artıklarının daha katma değerli bir ürüne dönüştürülmeleri amacıyla ortaya çıkmıştır. Öyle ki 1963 yılında endüstrinin tüketiminin yalnızca %50'sinin doğrudan odun hammaddeleri kullanımı olduğu, kalan %44'ünün ise diğer ahşap ürünleri sanayilerinin atıklarından oluştuğu raporlanmıştır. Artan nüfusa bağlı olarak dünyadaki doğal hammadde kaynaklarının artan talepleri karşılayamaması nedeniyle fiber levha sektörü de hız kazanmıştır. Günümüzde endüstrinin başlıca hammaddelerini yetişkin ağaçları içeren ormanlar karşılamaktadır ve çoğu üretim tesisi tükettiği miktardaki oduna karşılık ağaç dikmek suretiyle sürdürülebilirliği korumakla sorumludur.

Ağaç bazlı panel endüstrisi günümüzde farklı alanlara hitap edecek şekilde ürünler üretmektedir. Farklı inorganik dolgular ve/veya polimerik yapılar ile kompozit ürünler halinde olanları da dâhil olmak üzere çok geniş bir yelpazede levha ürünler mevcut olup, aşağıda dünyada en çok kullanılanları kısaca tanımlanmıştır;

a) Sunta levhalar; belirli bir doğrultuda yönlendirilmemiş ve dağınık halde bulunan ve boyutları değişmekle beraber birkaç santimetreyi bulabilen odun cipslerinin, üre-formaldehit (UF), melamin-üre-formaldehit (MUF), fenolik reçineler (PF) ve izosiyanatlar (pMDI) gibi termoset bağlayıcılar ile tutkallanarak sıcak pres ile şekillendirilmesi esasına dayanır. Üst ve alt yüzeydekiler daha ince parçacıklardan oluşmak üzere üç ana katmana sahip bu ürünlerin yoğunlukları 680 – 800 kg/m³ dolaylarındadır ve ağırlıkça %6 – %12 tutkal içermektedirler.

b) Orta yoğunluklu fiberlevhalar (MDF); belirli boyutlarda ince lif haline indirgenmiş odun fiberlerinin homojen bir şekilde üre-formaldehit, melamin ve/veya melamin-üre-formaldehit, fenol formaldehit gibi termoset bağlayıcılar ile tutkallanarak sıcak pres ile şekillendirilmesi esasına dayanır. Üst ve alt yüzeyleri sıcak pres ile doğrudan temas halinde ve daha fazla kürlenmeye maruz kaldıklarından daha yoğundur ancak ortalama levha yoğunlukları 700 – 850 kg/m³ aralığındadır. Tam kuru liflere göre ağırlıkça %11 – 14 tutkal içermektedirler.

c) Yüksek yoğunluklu fiberlevhalar (HDF); MDF ürünler ile aynı konseptte ancak yoğunlukları $850 - 1100 \text{ kg/m}^3$ arasında değişmektedir.

d) Kontrplak; mukavemeti arttırmak için odun yapısındaki hücre yönelimleri 90° çakıştırılacak şekilde özel olarak yönlendirilen çok ince tabaka odun tabakalarının her birinin termoset tutkallar ile birbirine yapıştırılması ile üretilen, kuvvet/ağırlık oranı en yüksek ürünlerdir.

e) Yönlendirilmiş yonga levha (OSB): $100 \times 20 \text{ mm}$ gibi ebatlarda çok ince ve her biri aynı yöndeki bitişik tabaka ile 90° örtüşecek şekilde yönlendirilen yonga odun tabakalarının $\%4 - 5$ oranında termoset tutkallar ile yapıştırılması ile elde edilen, kontrplak ürünlere alternatif bir ürün grubudur.

Ağaç bazlı panel ürünlerin üretimi, odun fiberleri, tutkal ve proses koşulları olmak üzere temel olarak üç ana faktöre bağlıdır. Kendi içerisinde de alt koşullar ve limitler bulunduran bu faktörler birbirlerine doğrudan etki etmekte ve ancak üçü belirli bir limit çerçevesinde orantılı şekilde yürütülürse belirlenen kalite standartlarını karşılayan ürünler elde edilebilmektedir.

2.6.1. Panel üretiminde odun fiberlerinin etkisi

Ağaç bazlı panel üretiminde ve kalitesinde, ana hammadde olarak kullanılan lignoselülozik fiberlerin etkisi yüksektir ve kendi içinde üç başlık altında değerlendirilebilir; ağaç türü, fiber yüzeyi ve fiber-tutkal arayüzü.

I. Ağaç türü;

Ağaç bazlı panel üretiminde birçok farklı ağaç türü kullanılmakla birlikte her tür ağacın kullanılamayacağı da bilinmelidir. Prosesler için uygun ağaç seçiminde en büyük etmen hammadde ulaşılabilirliği ve maliyetidir ancak farklı ağaç türlerinin proses üzerine etkileri de göz önüne alınarak değerlendirilmelidir. pH'ın çok etkili olduğu reçine bağlanma reaksiyonlarında, ağacın kendi pH içeriği göz ardı edilmemelidir. Bunun yanı sıra farklı ağaç türlerinden elde edilecek liflerin yüzey fonksiyonel özellikleri, lif boyutları, sertlikleri, ıslatılabilirlikleri vb. birçok parametre de ağacın türüne, sınıfına, yaşına, pH ve nem içeriğine göre değişmektedir. Yumuşak ağaç ve sert ağaç türüne göre liflerin mekanik mukavemet değerleri, dallanma biçimleri ve esneklikleri de değişmektedir.

II. Fiber yüzeyi;

Odun cipslerinin fiberler halinde parçalanması esnasında ısıl ve mekanik işlemler sonucu hücre yapıları da zarar görerek bozunmakta ve yeni yüzeyler oluşturmaktadır. Fiberlerin parçacık uzunluğu ve sahip oldukları toplam yüzey alan yapışmaya etki eden önemli ve dikkat edilmesi gereken faktörlerdendir. Kaba lif denilen ve büyük parçacık boyutuna sahip fiberlerde mekanik kenetlenme oranı yüksek olmasına karşın, yeterli sıkışma sağlanamadığından dolayı aynı oranda porozite yüksektir ve kimyasal bağ oluşumlarını negatif yönde etkileyebilmekte ve mekanik mukavemetlere negatif yansıyabilmektedir. Çok küçük parçacık boyutuna sahip fiberlerin kullanımında ise yeterli hacim sağlanamadığından hammadde tüketimi artabilmektedir. Odun liflerinin oluşumu esnasında yapışma için en önemli kriterlerden biri olan yüzey enerjisi de

değişmektedir. 45°'den küçük yüzey temas açısına sahip fiberler iyi ıslatılabilirlik sergilemektedir. 90°'den yüksek yüzey temas açısına sahip fiberlerde ise ıslanma gerçekleşmez ve oluşan bağların kuvveti çok düşüktür. Ahşap bazlı panel üretiminde nihai ürünlere harici bir fonksiyonel özellik katkılanmak isteniyorsa, bu aşamada fiberlere müdahale ederek çeşitli modifikasyonlar yapmak olasıdır. Örneğin fiber yüzeylerinin asetilasyonu metodu ile yüzeylerdeki hidroksil grupları esterleri oluşturacak şekilde asetik anhidrit ile modifiye edildiğinde, higroskopik özelliğin azaltılması ve şişmeye karşı daha dirençli ürünler elde edilmesi mümkündür (Pal 2007).

III. Fiber – tutkal arayüzü:

Odun fiberleri ve polimerleşmiş tutkalın birbirine doğrudan temasta bulunduğu ve belirli bir kalınlığa kadar etkin olan, moleküler seviyede difüzyonun ve hücre yapısına penetrasyonun görüldüğü, fonksiyonel gruplar arasında kovalent bağlanmaların olduğu üç boyutlu bir arayüzdür (Gindl 2002). Optimum yapışma kuvvetinin sağlanabilmesi için bu arayüzde bulunan grupların çözünabilirlik parametrelerinin birbirine yakın olması ve bu sayede benzer etkinliğe sahip moleküllerin varlığı sonucu arayüz geriliminin mümkün olduğunca azaltılması gerekmektedir (Hse 1972). Örneğin bir çalışmada hidrofilik amin uç gruplarına sahip bir silan bileşiği ile lignoselülozik fiberler modifiye edildiğinde elde edilen ürünlerin gerilme kuvvetinin %30 daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Tze 2004).

2.6.2. Panel üretiminde tutkalın nitelikleri ve etkisi

Ahşap bazlı panel üretiminde önceden değinilen termoset nitelikte UF, MF ve MUF gibi aminoplastik reçineler, fenolik reçineler (PF, MPF) veya izosiyanatlar (pMDI) kullanılmaktadır. Levha ürünün kullanılacağı alanın niteliğine, market talebine ve fayda/maliyet oranına göre seçilecek olan bağlayıcı reçinenin türü ve özelliği belirlenmektedir. Bununla birlikte tutkalın fiziksel niteliklerinde ancak belirli ölçüde manipüle etme olanağı vardır.

I. Viskozite:

Bağlayıcı veya bağlayıcı karışımının kompozisyonuna, son durumdaki katı miktarına ve kondenzasyonun derecesine bağlı olarak değişen viskozite, levha basım sürecinde kritik bir faktördür. Eğer viskozite veya kondenzasyonun derecesi fazla düşükse, bağlayıcı reçinenin önemli bir miktarı odun hücrelerine penetre ederek tutkal azlığına sebep olacak dolayısıyla düşük bağlanma gücüne ve düşük mukavemete neden olacaktır. Ters yönde viskozitenin çok yüksek olduğu durumda da lif yüzeylerinin ıslatılabilirliği düşecek ve yapıştırıcının tutunma gücü düşecektir.

II. Akış:

Bağlayıcı sistemin katı içeriğine, viskozitesine ve ısı ile değişimine, farklı polimerik yapıdaki moleküllerin kütle dağılımına bağlı olarak değişen akış davranışı levha üretim sürecini doğrudan etkileyen bir diğer faktördür. Düşük akış seviyeleri reçinenin selüloz yüzeylerini ıslatabilirliğinin ve tutunmasının kötüleşmesine, bağ gücünün azalmasına sebep olmaktadır. Yüksek akış seviyeleri ise reçinenin liflere aşırı penetrasyonuna bağlı olarak fazla doyumluğa ve yine bağ gücünün azalmasına sebep olmaktadır.

III. Reaktivite;

Bağlayıcı reçinenin sertleşme hızını etkileyen faktördür. Genel olarak karlılık ve üretim hızı açısından mümkün olduğunca reaktif tutkallar istenmektedir ancak önceki bölümlerde bahsedildiği üzere farklı reçine sistemlerinin reaktivliğinin ulaşabileceği bir üst limit bulunmaktadır.

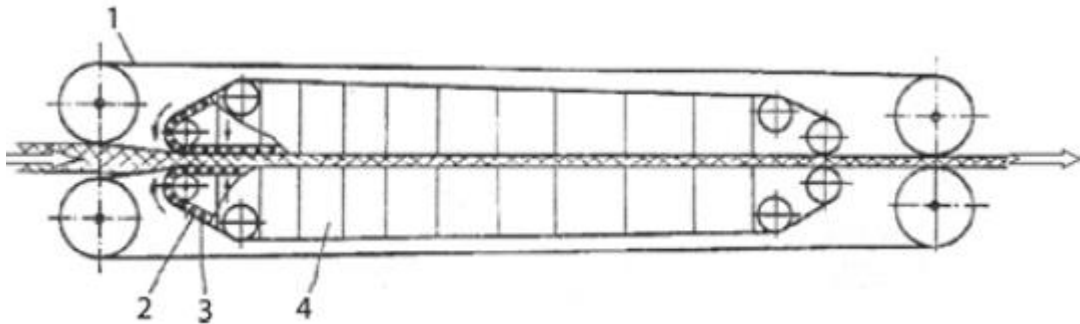
IV. Islatılabilirlik;

Bağlayıcı reçinenin ıslatabilme kabiliyeti yüksek ölçüde moleküler seviyedeki kompozisyonuna bağlıdır. Sektörde kullanılan su bazlı bağlayıcıların yüzey gerilimine bağlı olan ıslatabilirliği, formaldehit/X (X: üre, melamin, fenol) oranına bağlıdır ve oran yükseldikçe yüzey gerilimi düşmektedir. Çeşitli sürfektantlar kullanılarak da yüzey gerilimi düşürülebilmektedir.

2.6.3. Panel üretiminde proses koşulları ve etkisi

İlerleyen bölümlerde daha detaylı değerlendirilecek olan fiberlevha basım süreci, en sade haliyle odun liflerinin farklı bağlayıcılar ile tutkullanmasını, nem ve kalınlık içeriklerinin ayarlanmasını ve reaksiyonları katalizleyerek son formu verecek olan sıcak basım pres basamaklarını içermektedir. Isıl işlem ve basınç uygulaması altında odun hücreleri amorf bölgelerinde moleküler seviyede bozunmalara ve plastik deformasyonlara uğramaktadır. Plastik deformasyon, ikincil bağların kırılmasını ve moleküllerin daha serbest akış halinde yönlenmelerini sağlayan ve levhaların mukavemetini arttıran bir süreçtir. Öte yandan bozunma, birincil bağların da kırılmasına ve moleküler seviyede hasar görmelerine neden olmaktadır. Bu nedenle lignoselülozik fiberlere uygulanacak ısıl işlem programı oldukça önemli hale gelmektedir.

Isıl işlem uygulanmasında birçok farklı cihaz kullanılmasına karşın günümüzde en yaygın kullanılanı ContiRoll adı ile kullanılan ve sürekli çalışan tür pres üniteleridir. Pres ünitesinin girişinde serme mat halinde belirli kalınlıklarda yayılan odun lifleri taşıyıcı bantlar vasıtası ile iki ısıtıcı sac plaka arasından belirli bir hızda akmakta ve bu aşamada kademeli olarak artan basınca ve sıcaklığa maruz kalmaktadır.



Şekil 2.25. Sürekli akış (ContiRoll) pres ünitesi; (1) ve (2) serme lifleri taşıyan metal taşıyıcı bantlar, (3) taşıyıcı bantları iten metal üzengiler ve (4) sıcaklık ve pres uygulama noktaları

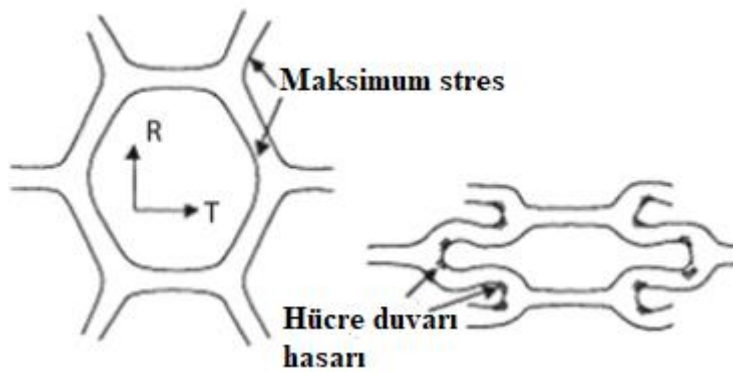
Serme mat halindeki odun liflerinin süreç boyunca sıcaklığı ve nem içeriği, kimyasal kürlenmenin gerçekleşebilmesi için gerekli olan ve levha özelliklerini etkileyen öncelikli parametrelerdir. Bunların yanı sıra önceki bölümlerde bahsedildiği gibi kullanılan ağacın yoğunluğu, gözenekliliği, şişme ve büzüşme davranışı ve ıslatılabilirliği gibi diğer faktörler de önemlidir.

Sıcak pres esnasında bir pres döngüsü boyunca bir takım mekanizmalar söz konusudur:

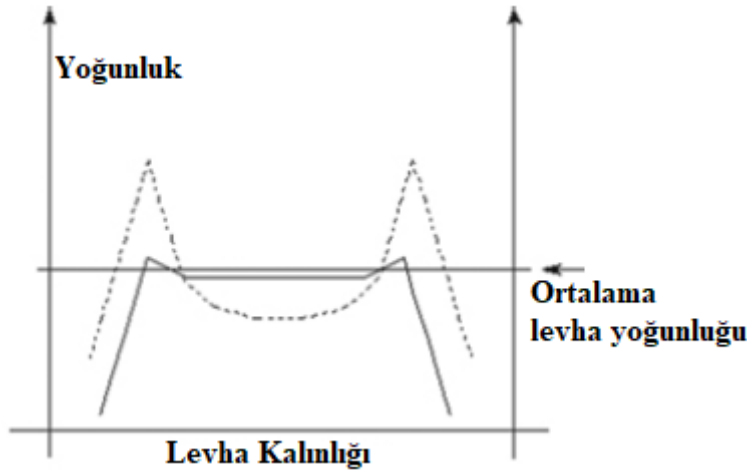
- Isı ve nemin transferi,
- Artan stres ve relaksasyon prosesleri ile yoğunlaşma,
- Fiber ve tutkal molekülleri arasında yapışma,
- Kohezyon ile kuvvetli bağların ve levha formunun oluşumu,

Serme matının ısınması, sıcak buhar etkisi olarak adlandırılmış olan süreç ile sağlanmaktadır (Gray 1962). Serme matının sıcak pres sacları ile temas eden yüzeylerinden suyun buharlaşması ile sıcak buhar mat merkezine doğru hareket ederek ısıyı taşır ve odun fiberleri de ısıyı bir ölçüde aktararak katkıda bulunur. Yüksek geçirgenlik bu noktada önem kazanmaktadır. Serme matın tüzey tabakalarının yüksek nem içeriğine sahip olması veya pres hemen öncesinde yüzeylere su spreylenecek nemlendirilmesi bu süreci uzatarak ısının transferine katkıda bulunan ve sıkça kullanılan bir yöntemdir. Levha merkezinin bu esnada $>90^{\circ}\text{C}$ olması tam kürlenmenin sağlanması için önemlidir.

Fiber yüzeylerine dik bir şekilde uygulanan ve merkeze doğru sıkıştıran basınç, lignoselülozik hücre duvarlarında bir stresin oluşmasına sebep olmakta, ağaç türüne göre değişen reolojik özelliklerine bağlı olarak termoplastik sıkışma göstermesine yol açmaktadır. Hücrelerin yığılması ile birlikte yoğunluk da artmaktadır. Şimdiye dek tartışılan tüm parametrelerin uygun yürütüldüğü bir proseste levhanın alt ve üst yüzeyi, basınç ve sıcaklığa doğrudan temas ettiklerinden termoplastik sıkışmanın en yüksek olduğu alanlardır ve levha merkezinden daima daha yoğun olacaktır.



Şekil 2.26. Basınç nedeniyle hücre duvarı deformasyonları ve sıkışma



Şekil 2.27. Levha yoğunluk dağılım diyagramı: (a) düz çizgi - ilgili tüm parametrelerin uygun yürütüldüğü levha yoğunluk dağılımı; (b) kesikli çizgi - zayıf tutkal, düşük nem içeriği ve uygun olmayan pres süreleri sonucu levha yoğunluk dağılımı

Fiber/tutkal oranı, nem içeriği, pres süresi ve sıcaklığı, basınç uygulama oranı, kullanılan ağacın türü ve fiber büyüklüğü gibi birçok faktör nihai levha ürünün yoğunluk dağılım profiline etki etmektedir. Dış yüzeylerin merkeze göre yüksek yoğunluğa sahip olması ancak aralarındaki yoğunluk farkının yüksek olmaması esastır. Böylece eğilme direnci, vida tutma mukavemeti ve işlenebilirliği yüksek ürünler elde edilebilmektedir.

2.6.4. Panel üretiminde katkı maddeleri

Ağaç bazlı panel üretimindeki kullanılan başlıca elementler olan fiber ve tutkalın yanı sıra, levha içerisine dolgu malzemesi olarak katılanaabilecek ve spesifik bir özelliğini destekleyerek verimini arttıracak katkı malzemeleri de kullanılabilmektedir.

2.6.4.1. Hidrofobik katkılar

Lignoselülozik materyallerin hepsi, ortam şartları ile bir dengeye gelene kadar nem adsorplama veya salma eğilimindedir. Nem içeriğindeki bu değişiklik, materyalde yapısal değişikliklere sebep olup kullanım fonksiyonunu ve ömrünü sınırlayacak şekilde boyuna, enine ve radyal yönde şişme veya büzüşmelere neden olmaktadır. Odun kompozitlerinin su ve neme karşı dirençlerini arttırmak ve boyutsal kararlılığı sağlamak için çeşitli metotlar geliştirilmiştir.

Odun kompozitlerin üretiminde kullanılan sentetik veya doğal yapıştırıcıların türevini ve kompozisyonunu değiştirmek, su ve nem direncine karşı alınan öncelikli aksiyonlardan biridir. Örneğin sektörde en çok kullanılan yapıştırıcılardan biri olan üre formaldehit direnç konusunda bir miktar katkı sağlasa da, içerisine melamin katkısı girmek önemli ölçüde bir artışı da beraberinde getirmektedir. Fenolik bağlayıcılar da aromatik yapıları nedeniyle yüksek su/nem direnci ve kararlılık göstermektedir.

Bağlayıcı türünü değiştirmenin yanı sıra lignoselülozik fiberlerin modifikasyonu

yolu da tercih edilebilmektedir. Bu amaç için önceki bölümlerde bahsedilen fiber modifikasyon teknikleri yanı sıra halojen alkenler, epoksitler, inorganik eterler, aldehitler, anhidritler, karbonik asitler ve izosiyanat bileşikler gibi kullanılabilmektedir (Hill 2006).

Kimyasal ve fiziksel modifikasyon tekniklerinin yanı sıra, levha üretim proseslerinde dolgu malzemesi olarak sisteme eklenebilecek malzemeler de kullanılabilmektedir.

Hidrofobik karakteri nedeniyle wax, özellikle parafinik türevleri, sektörde çok kullanılan katkı maddelerindendir. Emülsiyon formunda kullanılan bu wax bileşikler odun lümenlerine penetre ederek yüzeylerde ince bir hidrofobik film oluşturmaktadır.

Hosseyi ve Rahimi tarafından 2014 yılında yapılan bir çalışmada odun fiberi ile birlikte üre formaldehit veya polimerik metilen difenil diizosiyanat bağlayıcı kullanımı ile elde edilen fiber levha ürünler içerisine farklı miktarlarda silisyum dioksit ve alüminyum oksit bazlı olan montmorillonit yapısında nanokil ürünleri eklenmiştir. Toplam formülasyona ağırlıkça %3 nanokil eklenildiği durumda fiber levha ürünlerin çekme dayanımında, elastik modülünde, dikey gerilim dayanımında ve su absorpsiyon dayanımında %15 - %30 artış gözlemlendiği raporlanmıştır (Hosseyi 2014).

2.6.4.2. Tozuma azaltıcı katkılar

Orman ürünleri her ne kadar insana sıcak gelen, güzel ve güvenli materyaller olarak algılansa da aslında sağlığı tehdit eden ve hatta toksik etkileri sonucu ölüme sebep olan faktörleri de ihtiva etmektedir. Ahşap panel endüstrisinde kullanılan formaldehit bazlı yapıştırıcılardan kaynaklanan formaldehit emisyonu, ilk etapta her kullanıcının dikkatini çekmektedir ancak farklı ağaç türlerinin kendi bünyelerinde de formaldehit içermesi genellikle atlanan bir konudur. Özellikle okalıptüs ağacı gibi tropik bölgelerde yetişen orman ürünleri oldukça yüksek miktarda formaldehit ihtiva etmektedir ve levhaların emisyon değerlerine artırıcı yönde katkı yapmaktadır. Bunun yanı sıra çeşitli toksik bileşenlere de rastlanabilmektedir. Bu faktörler birleştiğinde, ciddi medikal komplikasyonlar ortaya çıkabilmektedir.

Bazı ağaç türlerinin özsuları, yaprakları ve ağaç gövdeleri doğrudan yüksek ölçüde toksik etki göstermektedir ancak genel olarak sağlığa en zararlı oldukları form havada askıda kalan, soluma ve göz teması ile vücuda giren ince toz formlarıdır. Aşırı seviyede odun tozuna uzun süreli maruz kalmak, özellikle mobilya ve ahşap endüstrisinde çalışan kişilerde, bronşiyal astım, sürekli burun akıntısı (rinit), bronşit, alerjik dermatit, konjonktivit, geniz kanseri, üst solunum yolları problemleri, akciğer fonksiyonları problemleri gibi bir takım hastalıklara sebep olmaktadır. Fiberlevha üretiminde çam, kayın, okalıptüs ve meşe gibi ağaç türleri sıklıkla kullanılmakta, üstelik formaldehit bazlı tutkallar ile doyurulmaktadır ve sağlığa zararlı etkisi iyice artmaktadır. Havada askıda kalan ve soluma ile bünyeye alınan toz partiküllerinin oluşturduğu tehditin derecesi de artmaktadır.

Çizelge 2.3. Çeşitli ağaç türleri ve sebep oldukları medikal komplikasyonları (Porter 2006)

Ağaç Türü	Toksik Kısımları	Sebepti olduğu reaksiyon
Kızılağaç (<i>Alnus spp.</i>)	Toz	Dermatit, Rinit, Bronşiyal problemler
Akçaağaç(<i>Acer saccharum</i>)	Toz	Akciğer fonksiyonları problemleri
Huş Ağacı (<i>Betula pendula</i>)	Toz, gövde	Dermatit, Solunum problemleri
Gül Ağacı (<i>Dalbergia spp.</i>)	Toz, gövde	Tahriş, dermatit, solunum problemleri,
Sedir Ağacı (<i>Chamaecyparis lawsoniana</i>)	Toz, ekstraktlar	Böbrek sorunları, mide krampları, şiddetli kulak ağrıları, göz ve akciğer tahrişi
Maun (<i>Dysoxylum muelleri</i>)	Toz	Burun kanaması, baş ağrısı, akciğer tıkanıklıkları,
Ceviz Ağacı (EU) (<i>Juglans regia</i>)	Toz	Dermatit, göz, boğaz ve burun tahrişleri, geniz kanseri
Çam Ağacı (<i>Pinus spp.</i>)	Toz, gövde	Tahriş edici, alerjik astım, rinit, dermatit
Meşe Ağacı (<i>Quercus robur</i>)	Toz	Dermatit, alerjen, geniz kanseri
Kayın (EU) (<i>Fagus sylvatica</i>)	Yapraklar, kabuk, toz	Akciğer fonksiyonları problemleri, dermatit, göz tahrişi, geniz kanseri
Pasifik Porsukağacı (<i>Taxus brevifolia</i>)	Tüm kısımları	Yüksek ölçüde toksisite, tahriş edici, dermatit
Söğüt Ağacı (<i>Salix alba</i>)	Toz, gövde, yapraklar, kabuk	Duyarlaştırıcı, aspirin benzeri alerjik reaksiyonlar
Dişbudak Ağacı (<i>Fraxinus excelsior</i>)	Toz	Rinit, astım, akciğer fonksiyonları problemleri

Ağaç bazlı panel levhaların tozuma özelliğinin azaltılması için spesifik çalışmalara ve katkı maddelerine literatürde rastlanmamış olsa da diğer sektörler için geliştirilmiş ve lignoselülozik panel sektörü için örnek alınarak üzerine çalışılabilecek birçok metot mevcuttur. Bunlardan bir kısmına aşağıdaki örneklerde değinilmektedir.

Sinnige (2009) tarafından yapılan patent çalışmasında; izolasyon ürünleri için kullanılan yün fiberlerinin tozuma miktarının düşürülmesi ile ilgili olan bir yöntem belirtilmektedir. Bir anti-dust sistemi elde etmek için parafin gibi petrol bazlı bir hidrokarbon kaynağı, kanola yağı gibi bir trigliserit kaynağı ve amonyum lignosülfonik asit gibi bir yüzey aktif madde komponentlerinden oluşan bir emülsiyon hazırlanmıştır. Böylece hazırlanmış olan hidrofobik anti-dust ajanı, fiberleri yapıştırmada kullanılan fenol formaldehit reçine ile faz ayrımı oluşturmada karıştırılabilmekte ve sprey püskürtme tekniği ile uygulanabilmektedir.

Bauer ve çalışma arkadaşları (2016) tarafından yapılan patent çalışmasında, yapı malzemeleri sektörünün temel yapı taşı olan ve toz formda tüketime sunulan çimento ürünleri için bir anti-dust sistemi geliştirilmiştir. Bu ürünlerin gerek hazırlanış ve paketlenme esnasında, gerek ise sahada su ile karıştırılana dek olan döküm ve transfer işlemleri esnasında çok miktarda tozumaya uğradıklarından ve çalışanlara verdiği zarardan bahsedilmiştir. Bu durumu elimine etmek için uçucu organik bileşik (VOC) içermeyen, naftenik, parafinik ve izoparafinik hidrokarbon karışımı ve sorbitan oleat ve

etilen oksit triblok kopolimerinden oluşan bir anti-dust ajanı geliştirilmiştir.

Dharma (1999) tarafından yapılan patent çalışmasında, tarım sektöründe yaygın olarak kullanılan amonyum fosfat, kalsiyum fosfat, potasyum nitrat, potasyum klorür gibi organik/inorganik sentetik gübre formülasyonları için bir anti-dust sistemi geliştirilmiştir. Sektöre granüllü tozlar halinde sunulan bu ürünler, taşınma ve/veya kullanım esnasında mekanik etmenler sebebiyle kolayca dağılmakta ve istenmeyen tozuma yapmaktadır. Bu tozumanın çalışanlara verdiği zararın yanı sıra atmosferik kirlenmeye de katkı sağladığı belirtilmektedir. Tozuma miktarını düşürmek için bu çalışmada fosfolipid ile modifiye edilmiş petrol türevi hidrokarbon bileşiği yanı sıra surfektant olarak soya yağ asidi kullanımı ile biyobozunur özellikte bir anti-dust sistemi elde edilmiştir.

2.6.4.3. Yangın direncini arttıran katkılar

Ham formunda iken odun, farklı ağaç türlerine göre değişmekle birlikte, aslında görece iyi yangın direncine sahip bir materyaldir. Termal iletkenliği düşüktür ve ısıya maruz kaldığında kömürleşen ve alt katmanlara ısı transferini azaltan bir tabaka oluşturmaktadır. Ağaç bazlı fiberlevha sektöründe kullanıldığı yüksek yüzey alanına sahip ve kompleks lignin bileşiklerinden arındırılmış lif formunda ise yanıcılığı oldukça yüksektir. Bu dezavantajı mümkün olduğunca ortadan kaldırmak için farklı alev geciktirici katkı malzemeleri kullanılmaktadır.

Alev geciktiriciler, katkılандıkları materyali aleve karşı dirençli hale getirmekten ziyade fiziksel veya kimyasal prosesler ile etkin olarak yanma esnasında alevin büyümesini inhibe eden ve yanma süresini uzatan katkı maddeleridir (Morgan ve Wilkie 2010). Gaz fazında aktive olan alev geciktiriciler, radikal yakalayıcılar oluşturarak zincirleme yanma reaksiyonlarını inhibe etmek veya inert gazlar oluşturarak piroliz reaksiyonlarında oluşan ısı taşıyıcı ve yanıcı gazları seyreltmek suretiyle çalışmaktadır (Di Blasi vd. 2007). Isıya maruz kaldığında kömür oluşturarak şişen ve düşük yoğunlukta bir insüstasyon tabakası oluşturan intümesan alev geciktiriciler de mevcuttur (Laoutid vd. 2009).

Halojen alev geciktiriciler en çok kullanılanlar arasındadır ancak yanma reaksiyonları sırasında saldıkları yüksek ölçüde toksik gazlardan dolayı son dönemlerde gelen kısıtlamalar sonucu kullanımları azalmıştır. Ağaç bazlı panel endüstrisinde son dönemlerde mono ve polifosfat türevleri sıklıkla kullanılmaktadır. Ağırlıkça %10 amonyum polifosfat katkılı levhalarda B1 sınıfına varan yanma direnci değerleri elde edilebilmektedir. Alüminyum trihidrat (Hashim vd. 2005), vermikülit (Wang vd. 2016) ve boron bileşikleri (Ozdemir ve Tutus 2013) gibi inorganik katkılar da kullanılmaktadır.

Guo ve çalışma arkadaşları tarafından 2007 yılında yapılan bir diğer çalışmada odun fiberi kompozitleri içerisine nano ve mikro boyutlu silika bazlı kil ürünlerin eklenmesi ile yanma dirençlerindeki değişim incelenmiştir. Kompozit malzemelerin hazırlanmasında yüksek yoğunluklu polietilen ve odun fiberleri kullanılmıştır. Sisteme ağırlıkça eklenen %5 kil katkısı ile nihai ürünün 40 mm/dakika olan yanma hızının 32 mm/dakikaya düştüğü raporlanmıştır (Guo vd. 2007).

2.6.4.4. Mekanik direnci arttıran katkılar

Mekanik mukavemet değerleri özellikle seçilen ağacın türüne, fiberlerin boyutuna ve seçilen bağlayıcı ile olan uygun kürlenme reaksiyonlarına bağlı olmakla birlikte, bir takım katkı malzemeleri ile bu nicelikleri arttırabilmek mümkündür.

Yapılan bir çalışmada, MDF levhaların mekanik mukavemetini arttırmak amacıyla zeolit Y katkı malzemesi olarak üre formaldehit bağlayıcı miktarına göre %4, %8 ve %12 oranlarında kullanılmıştır. Elde edilen numunelerin elastik modülleri, iç bağlanma kuvvetleri, su alma ve şişme testleri yapılmış ve artan miktarlarda zeolit katkılanması ile mekanik mukavemet özelliklerinin de arttığı, şişme miktarının %57'lere kadar azaldığı belirlenmiştir (Çavdar 2020).

Bir başka çalışmada, kalsiyum karbonat inorganik dolgu maddesi olarak kullanılmış, 550 – 700 ve 850 kg/m³ yoğunluklardaki MDF levhaların içerisine kuru odun lifi yerine %10, %20 ve %30 oranlarında katılanmıştır. CaCO₃ eklenmesi ile bir miktar yükselen pH değeri takip edilmiş ve üre formaldehitin kürlenme reaksiyonlarına negatif bir etkisi olmadığı belirlenmiştir. Bununla birlikte elastik ve mukavemet özellikleri, formaldehit emisyonları da belirlenmiştir. Ağırlıkça %10'a kadar inorganik dolgu katkılanmasının tüm değerleri sabit tuttuğu veya bir miktar iyileşme sağladığı, %10 üzeri katkılama sonucunda ise ciddi düşüşler görüldüğü belirtilmiştir (Ozyhar vd. 2020).

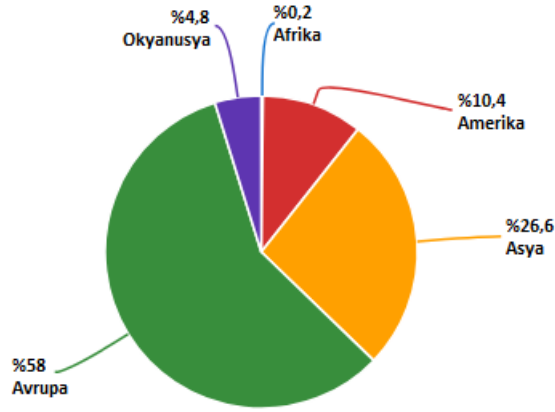
Diatomit, (Li vd. 2016), dolomit, perlit, sepiolit (Ozdemir 2019) gibi çeşitli silika mineralleri de MDF levhanın mukavemetini arttırmak için kullanılabilir. (Ozyhar vd. 2020).

2.7. Ağaç Bazlı Panel Ürünler Sektör Analizi

Ulaşılabilir hammadde ve sürdürülebilir üretim kapasitesi ile ağaç bazlı paneller sirküler ekonominin merkezinde olan ürünlerdir ve talep sürekli artmaktadır. 2019 yılı içerisinde, sektörün öncülüğünü üstlenen Avrupa'nın doğusunda yoğun bir yatırım süreci ile üretim kapasitelerinin arttığı görülmektedir. Asya Pasifik ve Güney Amerika bölgelerinde de ülkelerin gelişmesi ile hız kazanan yapı ve inşaat sektörünün talebi doğrultusunda yatırımlar ve üretim kapasiteleri artmaktadır.

Çizelge 2.4. Fiberlevha sektöründe bölgelerin MDF üretim kapasiteleri (Fiberboard Market Study 2019)

Ülke	2016 – 2017	2017 – 2018
Kuzey Amerika	6.504.000 m ³	6.588.000 m ³
Güney Amerika	8.870.000 m ³	10.252.000 m ³
Orta Doğu & Afrika	1.650.000 m ³	1.907.250 m ³
Asya Pasifik	13.270.000 m ³	15.259.000 m ³
Avrupa	30.406.800 m ³	31.917.800 m ³
Toplam	60.700.800 m³	65.924.050 m³



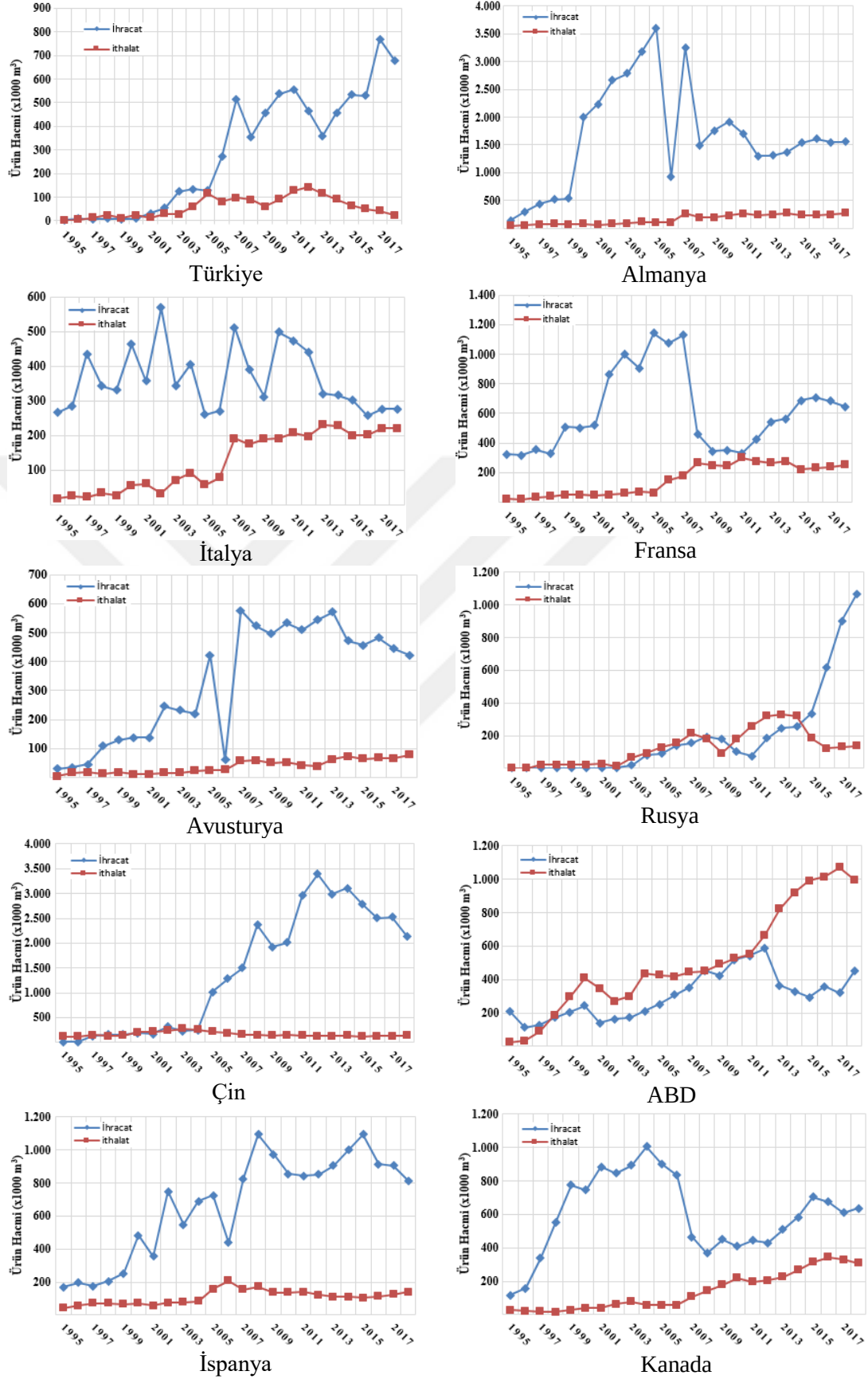
Şekil 2.28. Fiberlevha sektöründe 2018 yılı market payları dağılımı (FAOSTAT 2018)

Sektör verileri incelendiğinde, ham MDF levha üretiminde Türkiye ayrıcalıklı bir konumdadır. Çin hariç tutulan verilerde dünya ülkeleri arasında üretim kapasiteleri en yüksek ilk on firma arasında Türkiye’den Kastamonu Entegre ve Yıldız Entegre olmak üzere iki firma yer almaktadır.

Çizelge 2.5. Fiberlevha sektöründe MDF üretim kapasitesi en yüksek ilk on firma (Çin Hariç) (Fiberboard Market Study 2019)

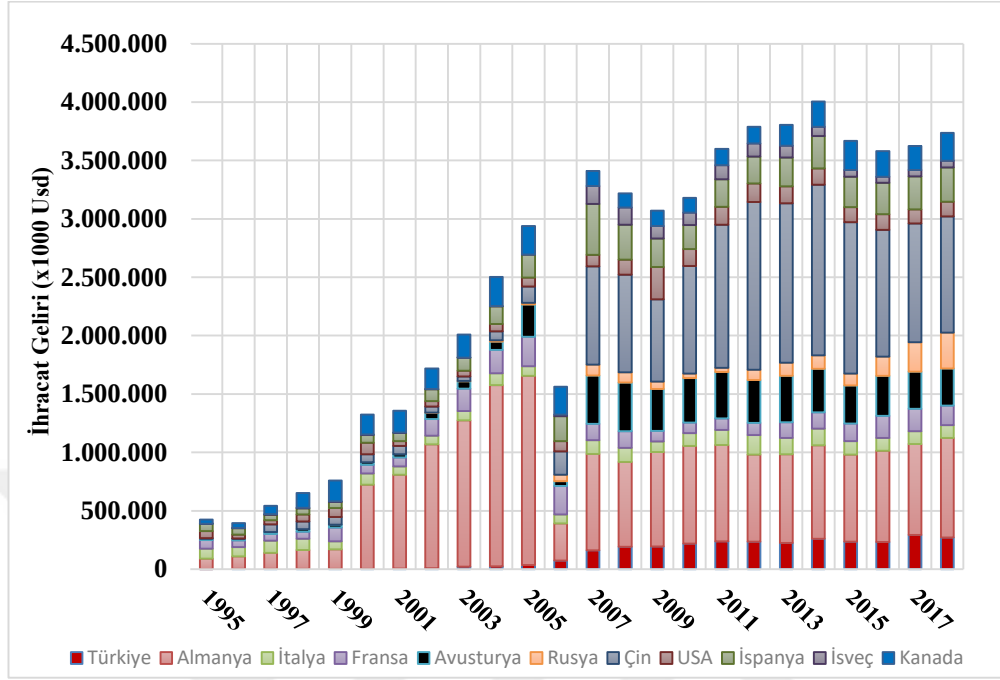
Firma adı	2017 – 2018 MDF üretim kapasitesi
Kronospan	6.034.000 m ³
Sonae Arauco	5.500.000 m ³
Duratex	3.257.000 m ³
Kastamonu Entegre Group	2.135.000 m ³
Swiss Krono Group	2.133.000 m ³
Yıldız Entegre	1.725.000 m ³
Egger	1.670.000 m ³
Dongwha Enterprise Co.	1.646.000 m ³
Unilin S.A.S. (Mohawk Industries)	1.500.000 m ³
Metro-Ply Group	1.450.000 m ³

Sektörde öncü ülkelerin üretim kapasitelerine bağlı olarak ihraç veya ithal ettikleri MDF levhaların hacmine bakıldığında da Türkiye’nin ihracat kapasitesinin gittikçe arttığı ve ithalatının düştüğü gözlenmektedir, bu da ülkemizin ürün talebini kendi kendine karşılayabildiği ve fazla ürünü fırsata çevirdiği anlamına gelmektedir.



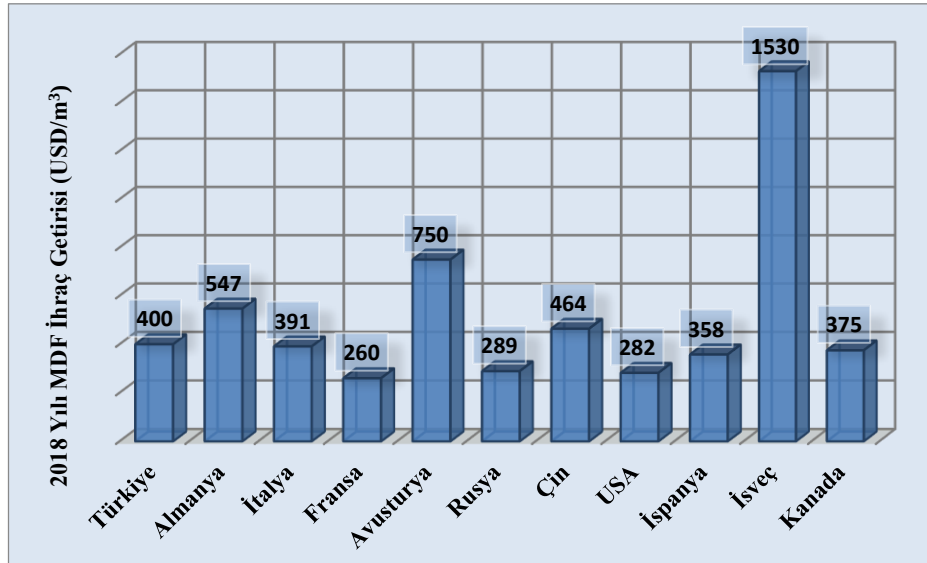
Şekil 2.29. Yıllara göre ülkelerin ihracat ve ithalat kapasiteleri (FAOSTAT, 2018)

MDF levhaların ihracatından elde edilen gelir tablosu kıyaslandığında da artan kapasiteye bağlı olarak Türkiye'nin sektördeki payının gittikçe arttığı gözlenmektedir.



Şekil 2.30. Ülkelerin ihracat gelirleri (FAOSTAT, 2018)

Bununla birlikte 2018 yılı içerisinde ülkelerin ihraç ettikleri MDF hacimleri ve ihraç gelirleri kıyaslandığında metreküp başına elde edilen döviz oranlarına bakıldığında Türkiye'nin orta seviyede kaldığı gözlenmektedir.



Şekil 2.31. İhracattan gelen kar birim fiyat (FAOSTAT, 2018)

Almanya, Avusturya, İsveç gibi sektörün öncüleri olan ve yüksek katma değerli nitelikli ürünler oluşturan ülkelerin metreküp başına ihraç getirileri de yüksektir. Türkiye yüksek üretim kapasitesi ve iyi ürün kalitesi ile orta seviyelerde yer almaktadır. Daha ayrıcalıklı, nitelikli ve katma değeri yüksek levhalar üretimi ile ülkemizde gelişime açık bir alan olduğu anlamına gelmektedir.



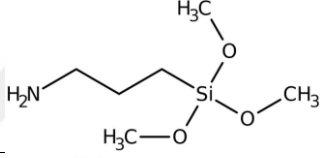
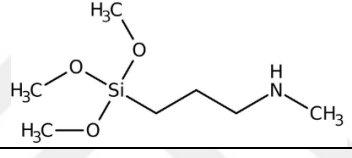
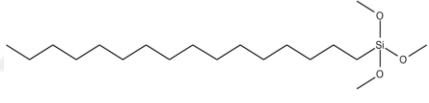
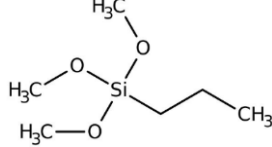
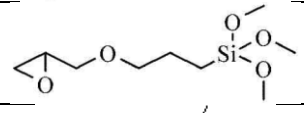
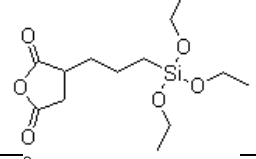
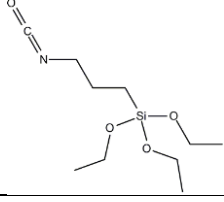
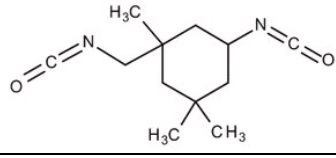
3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

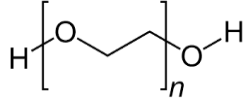
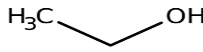
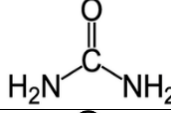
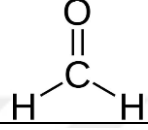
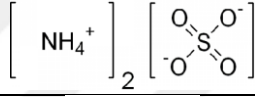
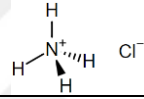
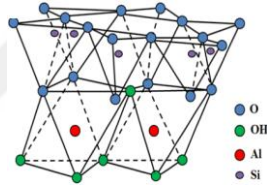
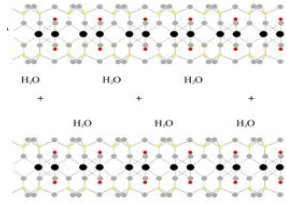
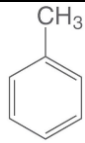
Düşük tozuma özelliğine, iyileştirilmiş su/nem direncine ve mekanik mukavemete ve düşük formaldehit salımına sahip orta yoğunluklu lignoselülozik fiber levhaların elde edilebilmesi için öncelikle lignoselülozik fiberlerin yüzey modifikasyonları üzerine çalışmalar yapılmıştır.

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Çizelge 3.1. Tez çalışmasında kullanılan kimyasallar – set 1

Kimyasal Adı	Kimyasal Formülü	Üretici Firma
3-aminopropiltrimetoksisilan (AMMO)		Sigma-Aldrich
n-metilaminopropil trimetoksisilan (MAMMO)		Sigma-Aldrich
Hekzadesiltrimetoksisilan (HCTMO)		Sigma-Aldrich
Trimetoksi (propil)silan (PTMS)		Sigma-Aldrich
3-glisidoksipropil trimetoksisilan (GLYMO)		Sigma-Aldrich
(3-trietoksisilil)propil süksinik anhidrit (GF-20)		Sigma-Aldrich
3-izosiyanatopropil trietoksisilan (IPTES)		Sigma-Aldrich
İzoforon diizosiyanat (IPDI)		Vestanat

Çizelge 3.2. Tez çalışmasında kullanılan kimyasallar – set 2

Kimyasal Adı	Kimyasal Formülü	Üretici Firma
Polietilen glikol 200		Merck
Polietilen glikol 400		
Polietilen glikol 600		
Hidroklorik asit (HCl)	H – Cl	Merck
Etanol (mutlak)		Merck
Üre		Merck
Formaldehit (%37)		Merck
Amonyum sülfat ((NH ₄) ₂ SO ₄)		Merck
Amonyum klorür ((NH ₄)Cl)		Merck
Halloysit		Esan
Nanokil		Esan
Toluen		Merck

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Çizelge 3.3. Tez çalışmasında kullanılan cihazlar listesi – set 1

Cihazın Adı	Cihazın Markası	Cihazın Özellikleri	Çalışmalardaki Kullanım Alanı
Sanayi Tip Kurutma Ünitesi	Nükleon NKD-250 (Yerli, yaptırıldı)	- 2250 litre kapasite - 70 – 200 °C çalışma aralığı - 12 kW güç girişi	Üretim hattından alınan liflerin % nem içeriklerinin ayarlanmasında kullanıldı.
Nem Tayin Cihazı	Precisa XM60	- 0,001 g terazi hassasiyeti - 30 – 230 °C çalışma aralığı - 0,2 g minimum örnekleme - %0,01 nem ölçüm hassasiyeti - Halojen tipi ısıtıcı	Liflerin % nem içeriklerinin belirlenmesinde kullanıldı.
Lif Tutkal Mikseri	Akdeniz Üniversitesi Teknik Bilimler (Yerli, yaptırıldı)	- Otomatik Kontrollü Püskürtme Nozulu 5 adet - 10 – 100 devir/dakika - 2 adet tahliye hava filtresi - Basınç ayarlı manometre ve kontrol paneli	Liflerin homojen tutkallanma işlemlerinde kullanıldı.
Vakum Emiş Ünitesi	Nilfisk Cfm T40W	- 50 litre kapasite - 19500 cm ² filtre alanı - 70 mm giriş haznesi - Polyester yıldız filtre	Kurutma, tutkallama ve presleme işlemlerinde odun liflerinin transferi için kullanıldı.
PL 100 Laboratuvar Presi	İmal Pal	-Maks. 60x60cm pres alanı, -250 °C ısıtma kapasitesi, -Maks. 250 bar (540 N/cm ²) basınç uygulama,	Kalıplanan odun liflerinin uygun sıcaklık ve basınca maruz bırakarak levha üretiminde kullanıldı.
Partikül (Tozuma) Ölçüm Cihazı	PCE CEL-712/K1	-0,001 – 250 g/m ³ konsantrasyon ölçüm aralığı, -0,001 mg/m ³ hassasiyet, -0 – 55 °C çalışma aralığı,	Levhalara uygulanan mekanik işlemler sonrası oluşan ve özellikle havada askıda kalan partiküllerin (tozuma) miktar analizinde kullanıldı.
Fiberlevha Mekanik Mukavemet Test Ekipmanı	İmal IB600	- Boyut tayini (EN 325) - Yoğunluk (EN 323) - Gerilme kuvveti (EN319) - Yüzey sağlamlığı (EN311) - Vida tutma (EN320) - Eğilme direnci ve elastik modül tayini (EN310).	Preslenen levha numunelerinin mekanik mukavemet testlerinin yapılmasında kullanıldı.
Su Banyosu	Nüve BS402	- 12 litre tank kapasitesi - 90 mm kullanılabilir su yüksekliği - 0 – 80 °C sıcaklık aralığı - 1 dk – 100 sa zamanlayıcı	Preslenen levha numunelerin su alma ve şişme testlerinin yapılmasında kullanıldı.
Formaldehit Emisyon Test Ekipmanı	İmal GA717-2	- 4 test çemberi - Sıcaklık ve hava akış ayarı - Gaz toplayıcı ünitesi	Preslenen levha numunelerinin serbest formaldehit emisyon testlerinin yapılmasında kullanıldı.

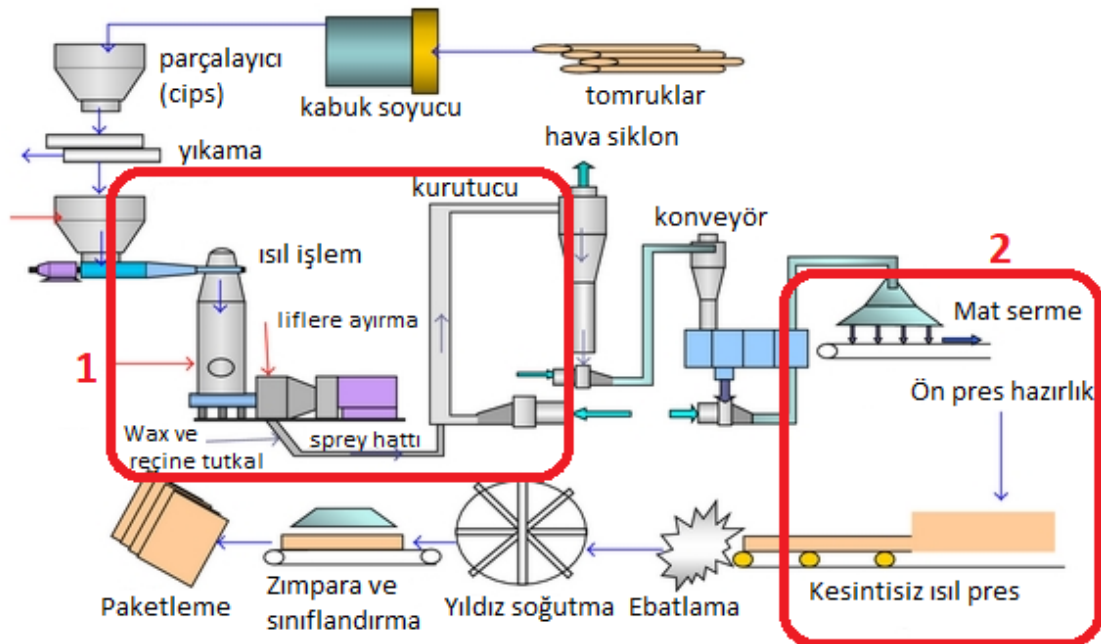
Çizelge 3.4. Tez çalışmasında kullanılan cihazlar listesi – set 2

Cihazın Adı	Cihazın Markası	Cihazın Özellikleri	Çalışmalardaki Kullanım Alanı
Perforatör Ünitesi	Isolab	- Sıcaklık ve çözgen akış ayarı - Formaldehit toplayıcı ünitesi - Yoğunlaştırma ünitesi	Preslenen levha numunelerinin serbest formaldehit emisyon testlerinin yapılmasında kullanıldı.
Mikroskop	Zeiss Axio Lab.A1	- 5 objektif seçeneği (5x - 20x – 50x – 100x – 200x) - 4 farklı kontrast ayarı - LED halojen lamba	Mekanik işlemler sonrası tozuma yapan levhalardan alınan toz fiber numunelerinin partikül boyut belirlenmesinde kullanıldı.
Dispersiyon Cihazı	Yokeş VBR-600	- 6000 devir/dakika maksimum karıştırma hızı - 0,5 – 1,0 ve 5,0 litre çözelti tankı - 1.5 kW motor gücü	İnorganik dolgu maddelerinin tutkal reçine sistemleri içerisinde homojen dispersiyonunda kullanıldı.
pH metre	Mettler Toledo Seven Compact	- pH ölçüm aralığı: -2 – 20 - pH çözünürlüğü: 0,001; 0,001; 0,1 - pH hassasiyeti ($\pm$): 0,002 - Sıcaklık aralığı: -30 °C – 130 °C	Sentez sistemlerinin pH değerlerini takip etmek için kullanıldı.
Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı	Heidolph MR Hei-Tec	- 100 – 1400 rpm karıştırma hızı aralığı - 300 °C'ye kadar ısıtma imkanı	Sentez sistemlerinin hazırlanmasında kullanıldı.
Hassas Terazi	Kern PFB 2000-2	- Maksimum ölçüm aralığı: 2000 g - Hassasiyet: 0,01 g - Doğrusallık ($\pm$): 0,03 g	Sentez sistemlerinin hazırlanmasında kullanıldı.

3.2. Metot

3.2.1. Laboratuvar ölçekli MDF üretim prosesi oluşturulması

Tez çalışması kapsamında yürütülecek çalışmaların laboratuvar ölçeğinde yapılabilmesi için öncelikle bir laboratuvar tipi pres kullanarak, fabrikanın standart olarak üretmekte olduğu MDF (orta yoğunluklu fiberlevha) ürünlerin teknik değerlerine mümkün olduğunca yakın değerlere sahip olan bir referans MDF levha üretmek ilk hedef olmuştur. Bu referans levhaların üretimi esnasında oluşturulacak proses verileri ve pres parametreleri, sonraki basamaklarda yüzey modifikatörleri ile yapılacak çalışmalarda uygun üretim ve bağlı değerlendirme yapabilmek için bir zemin teşkil etmektedir. Bu kapsamda yapılan çalışmalar ve izlenen metot aşağıda belirtilmektedir.



Şekil 3.1. MDF/HDF Fabrika Üretim Prosesi (Li ve Pang, 2006)

MDF (orta yoğunluklu fiberlevha) ve HDF (yüksek yoğunluklu fiberlevha) levhaların fabrika seri üretiminde dünya genelinde standart hale gelmiş olan üretim akış diyagramı Şekil 3.1.'deki gibidir. Yüksek tonajla temin edilen ağaç tomrukları öncelikle bir kabuk soyucu ünitesinden geçerek dış katmandaki işlenmesi zor ve lignin içeriği yüksek ölü tabaka ayrıştırılmaktadır. Bazı spesifik durumlarda bu kabuklar sahip oldukları yüksek lignin içeriği nedeniyle saflaştırma işlemlerinden geçirilerek lignin polimerleri elde edilmekte ve katma değeri yüksek ürünler haline getirmekte kullanılmaktadır. Ligninin saflaştırma ve işleme zorluğu nedeniyle genel olarak izlenen metot ise buradan elde edilen kabukların biyoenerji rafinerilerinde yakılarak tesise elektrik enerjisi sağlamada kullanılmasıdır. Kabuk soyma işleminden geçen odun tomrukları daha sonra yüksek hızda devir daim eden parçalayıcı bıçaklardan geçirilerek cips adı verilen, 5-6 cm'lik küçük odun parçalarına ayrılmakta ve stoklanmaktadır. Üretime girecek olan bu cipsler öncelikle ısıtma işlem reaktörlerinde yüksek sıcaklık ve

çeşitli enzimatik proseslerden geçerek dekompoze edilmektedir. Bu aşamada yine işlenmesi zor olan lignin odun cipslerinden ayrıştırılmakta ve biyoenerji reaktörlerinde yakıt olarak kullanılmaktadır. Ligninden ve ekstraktiflerinden arındırılmış, selüloz ve hemiselüloz içeriği yüksek olan odun cipslerine bu aşamada su ve nem direncini arttırmak, üretim proseslerinde topaklanmaları önleyerek işleme kolaylığı sağlamak gibi nedenlerle wax emülsiyonları (genellikle parafinik) katkılanmaktadır. Daha sonra çok küçük bıçak aralıklarına sahip olan öğütme ünitelerinde birkaç mikron kalınlığında çok ince boyutlu fiberler elde edilecek şekilde parçalanmaktadır. Elde edilen bu fiberler daha sonra MDF ve HDF levhaların ana hammaddesini teşkil edecektir. Sıcak buhar ile birlikte hava itiş ve vakum sistemleri ile odun fiberleri yüksek hızlarda kapalı sistemler içerisinde akış halindeyken, sprey hattında ~14 adet sprey püskürtücü vasıtasıyla öncelikle bağlayıcı görevi gören tutkal reçinesi (genellikle üre ve/veya melamin formaldehit) ve arından sertleştirici (genellikle amonyum sülfat veya amonyum klorür) püskürtülmektedir. Kurutuculardan geçen ve ağırlıkça ~%9 nem ihtiva edecek şekilde tutkallanmış ve kurutulmuş lignoselülozik lifler mat serme hattında taşıyıcı konveyörler üzerine homojen bir şekilde serilmektedir. Serme fiber matının alt ve üst yüzeylerine, pres esnasında bağlayıcı tutkalın kürlenerek metal pres saclarına yapışmasını önlemek amacıyla ayırıcı kimyasal (genellikle polietilen glikol gibi alkil türevleri) püskürtülmektedir. Son olarak uygun ısıtma işlem ve basınç uygulamaları ile serme fiber matları preslenerek nihai şekillendirmesi yapılmakta ve istenilen ölçü ve kalınlıkta MDF / HDF ürünler elde edilmektedir.

Tez konusu çalışmaların yapılabilmesi için öncelikle yukarıda bahsedilen ve Şekil 3.1.'de akış şeması bulunan fabrika üretim proseslerinde 1 (sprey hattı tutkallama ünitesi ve kurutucu ünitesi) ve 2 (mat serme ve ısıtma pres ünitesi) numara ile gösterilen üniteleri laboratuvar ölçeğinde simüle edebilecek cihazların araştırılması ve bir prosesin geliştirilmesi gerekmiştir. Bu kapsamda ilk adım olarak Akdeniz Üniversitesi Teknik Bilimler aracılığıyla bir lif tutkal mikseri üretilmiştir. Cihazın geliştirilmesi aşamasında farklı türde ve açılarda karıştırma paletleri, farklı devirdaim hızları ve karıştırıcı motorları, farklı sirkülasyon rotaları denenmiştir. İlk üretilen prototip ünitelerde merkezi bir sirkülasyon hattına bağlı ve kendi ekseninde dönebilir karıştırma paletlerine sahip ilave dört sirkülasyon hattı kullanılmıştır. Bu prototip ünitesinde üre-formaldehit ile tutkallama yapıldığı zaman odun lifleri adezyon eğilimi arttığından dolayı palet ayakları etrafında toplanarak yığılma yapmış ve sirkülasyon hatlarının tıkanarak hattın tamamen durmasına yol açmıştır. Bu nedenle lif tutkal mikser ünitesinde revizyonlar yapılarak tek bir sirkülasyon hattına bağlı 4 farklı boyutta kol uzunluğuna sahip 8 adet karıştırma paleti içeren, 1 m³ iç hacme sahip, merkezi sirkülasyon hattına 45° açı ile doğrultulmuş ve her biri 35 cm alanı pulverize edebilen 5 adet sprey nozulu içeren sistem üzerinde karar kılınmıştır. Bu ünite ile yapılan çalışmalarda herhangi bir tıkanıklık gözlenmemiş ve odun liflerinin tutkal ile tamamen homojen tutkallanabildiği gözlenmiştir. Bahsedilen ünitenin son durumuna ait görseller Şekil 3.2'de verilmektedir.



Şekil 3.2. Lif tutkallama mikseri; (solda) genel görünüm, (sağda) çırpıcı kollar

Odun liflerinin homojen bir şekilde tutkallanması için lif tutkal mikserinin geliştirilmesinden sonra, süreç esnasında sirkülasyon sonucu topaklanan lignoselüloz fiberlerinin tekrar homojen bir şekilde açılması için bir yöntem gerekmiştir. Aksi halde bu lif topağı oluşumları içerisinde selülozik hücre birimleri tarafından absorplanan aşırı miktarlardaki üre formaldehit tutkalı ve su içeriği, levhaların preslenmesi esnasında yüksek sıcaklık ve basınç altında akışkan forma geçerek hücrelerden taşmakta ve levha yüzeylerinde lekelenmeler yapmaktadır. Daha da önemlisi, bağlayıcı reçinenin homojen yayılmasını önleyerek levhanın bütünsel mukavemetini negatif yönde etkilemektedir. Topak oluşumlarını açmak, nem ve bağlayıcı reçinenin fiberlere homojen yayılmasını sağlamak için fabrika seri üretim ünitelerindeki vakumlu sıcak hava siklon ünitelerini simüle edecek şekilde Nilfisk T40W endüstriyel vakum emiş ünitesi kullanılmıştır. Bu üniteye bulunan vakumlu ve ısıtıcı borular içerisinde birkaç defa geçen işlem görmüş fiberler homojen bir şekilde açılmakta, tutkal ve nem içeriği homojen bir şekilde dağılmaktadır.

Lif tutkal mikseri içerisinde parafin wax, UF bağlayıcı, çeşitli katkı malzemeleri ve modifikatörler ile işlem görmüş odun lifleri, vakum emiş ünitesinde ön kurutma ve homojenleştirme aşamasından sonra levha kalıp ünitesine aktarılarak 50 cm x 50 cm x 40 cm ebatlarında serme matı haline getirilmektedir. Serme matı içerisine levha merkez sıcaklığını ölçecek bir termokupl yerleştirildikten sonra son olarak laboratuvar tipi sıcak pres ünitesi olan İmalPal PL100 cihazında uygun pres parametreleri ile fiberler 18 mm kalınlıkta levha haline getirilmektedir.

Şekil 3.1.'de 1 ve 2 numaralı bölümlerde bulunan proseslerin laboratuvar ölçeğinde simüle edilmesiyle oluşturulan düzeneklerin görüntüsü Şekil 3.3.'de tekrar 1 ve 2 numara olarak belirtilmektedir.



Şekil 3.3. MDF/HDF laboratuvar ölçekli üretim prosesi

3.2.2. Referans MDF levhaların üretilmesi

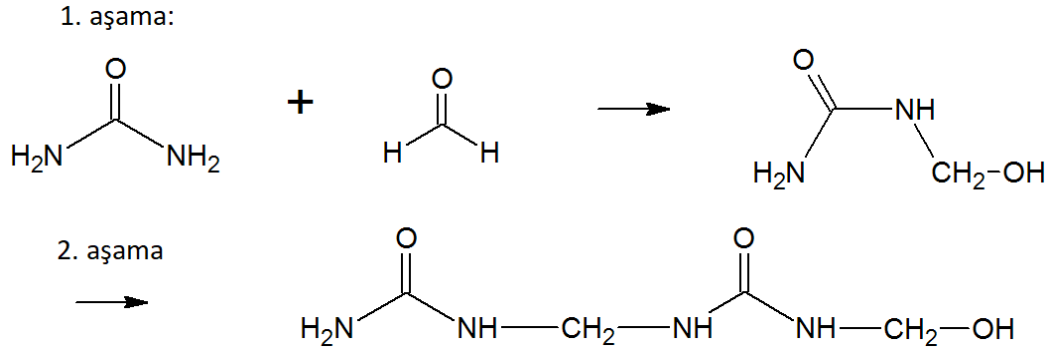
Laboratuvar ölçekli MDF levha üretim prosesinin geliştirilmesi ile birlikte, sonraki çalışmalarda bağlı değerlendirme yapabilmek için zemin teşkil edecek olan referans levha üretim aşamasına geçilmiştir.

3.2.2.1. Üre - formaldehit bağlayıcı reçinenin sentezi

Ağaç panel endüstrisinde odun fiberlerini bir arada tutmak ve levha mukavemetini sağlamak adına çeşitli bağlayıcılar kullanılmaktadır ve üre formaldehit, melamin formaldehit gibi sentetik yapıştırıcılar bu sektörün %80'ini teşkil etmektedir. Sentetik yapıştırıcıların tercih sebebi olmasında hammaddelerin bolca bulunması, ucuz ve kolay erişilebilir olması, üretim ve proses kolaylığı, yeterli raf ömrü ve hızlı kurlanma gibi etmenler rol oynamaktadır. Lignin, tanen, soya proteini gibi doğal yapıştırıcılar ile birlikte özel ürünler (örn: yangına dayanıklılık, sıfır formaldehit emisyonu, denizcilik koşullarına dayanıklılık vb.) için geliştirilen özel yapıştırıcılar sektörün kalan %20'sini temsil etmektedir.

Sentetik yapıştırıcılar arasında dünyada en çok kullanılanı ve standart bağlayıcı haline gelmiş olanı üre formaldehit yapıştırıcılarıdır. Mevcut çalışmada da tüm sistemler için aynı mol oranında ve aynı sentez prosedürü ile üretilen üre formaldehit bağlayıcıları kullanılmış ve detayları aşağıda verilmiştir.

Üre formaldehit reçine sentezi temel olarak; mono-, di- ve trimetilölüre formlarının oluştuğu bir alkali kondenzasyon aşaması ve oluşan metilölürelerin asit ortamında kondenzasyon aşaması olmak üzere kendi içinde iki aşamaya ayrılmaktadır.



Endüstriyel uygulamalarda formaldehit/üre mol oranı 1,0 – 2,5 mol formaldehit / 1 mol üre aralığında değişmektedir. Mevcut çalışmalarda ise standart sistem olarak formaldehit:üre mol oranı 1,04:1,00 alınmıştır. Sentez işlemlerinde %45’lik endüstriyel tip sulu formaldehit çözeltisi ve toz üre kullanılmıştır.

29/32 şilifli ve üç boyunlu cam balon düzeneği içerisine uygun mol oranlarında toz üre tartılarak saf su ilavesi yapılmış, ardından ısıtıcı manyetik karıştırıcı ünitesine yerleştirilerek 40 °C’de ısıtmaya ayarlanmıştır. Bu aşamada kademeli olarak uygun mol oranında formaldehit ilave edilmiş ve çözeltinin pH’ı ağırlıkça %20’lik ve %5’lik NaOH çözeltileri ile 8,2’e ayarlanmıştır. 30 dakika boyunca 40 °C’de reaksiyon sürdürülmektedir. Daha sonra polikondenzasyon için formik asit ile pH ~4,5 dolaylarına ayarlanmakta ve 100 – 120 dakika boyunca 90 °C’de reaksiyon sürdürülmektedir. Son olarak reçine 70 °C’ye soğutulurken pH’ı 8,5’e ayarlanmakta ve bir süre reaksiyon devam ettirilmektedir. Son olarak buz banyosu ile 40 °C’ye soğutulan çözeltiye vakum kurutma uygulanarak ağırlıkça katı içeriği %58’e çekilmektedir. Çözelti henüz sıcakken DIN CUP-4 aparatı ile akış zamanı ölçülmekte ve 24 sn akma zamanına sahip olduğu teyit edilmektedir. Ayrıca 2 g numune alınarak alüminyum folyo içerisine konulmakta, 100 °C’deki etüvde 2 saat boyunca bekletilerek katı madde içeriği doğrulanmaktadır. 1 gün oda koşullarında bekletildikten sonra kullanıma hazır hale gelmektedir.

Sentezlenen 1,04 mol üre formaldehit çözeltisinin levha pres aşamasında yeterli mertebede kürlenmesi için bir sertleştirici ile birlikte kullanılması gerekmektedir. Sertleştirici olarak, toplam sistemin katı içeriğine göre ağırlıkça %0,5’i teşkil edecek şekilde ağırlıkça %4’lük sulu amonyum klorür kullanılmıştır.

3.2.2.2. Pres proses parametrelerinin belirlenmesi ve levhaların üretilmesi

Tez çalışmasının bu kısmından sonra takip eden tüm basamaklarında üretilen kullanılan lignoselülozik fiberler %15 kayın (sert yapraklı ağaç) ve %85 çam (iğne yapraklı ağaç) içerikli olacak şekilde standart tutulmuştur. Tüm levhaların üretiminde 1,04 mol F/U oranına sahip üre-formaldehit reçinesi standart bağlayıcı olarak kullanılmıştır.

Şekil 3.3.’de bahsedilen laboratuvar ölçekli üretim prosesine bağlı kalarak levhaların preslenmesi yapılmıştır. Sıcaklık, pres basıncı, proses zamanı, birincil basınç ve ikincil kalibrasyon bölgeleri gibi parametreleri belirleyebilmek adına referans levha üretimi için ön çalışmalar 15x15 cm ebatlı ürünler üzerinden yapılmıştır.

Çizelge 3.5. Referans levha numune üretiminde pres parametreleri

Proses No	Pres Sıcaklık (°C)	Levha Merkez Sıcaklık (°C)	Pres Basıncı (N/cm ²)	Pres Süresi (sn)	Kullanılan Lif Miktarı (g)	Yoğunluk (kg/m ³)	Tutkallama Öncesi Lif Rutubet (%)	Pres Öncesi Lif Rutubet (%)
1	200	135	200	240	375	1042	2,95	8,27
2	200	135	100	240	375	1027	3,05	8,17
3	200	110	30	180	375	971	3,74	9,08
4	160	113	70	200	375	735	2,25	10,61
5	160	126	70	200	450	961	3,05	10,32
6	160	124	80	200	425	852	2,98	8,68
7	160	110	45	200	370	720	2,54	9,49
8	160	105	35	200	370	692	3,69	7,68
9	160	115	55	200	370	743	2,53	8,08
10	140	106	55	200	375	-	1,98	8,39
11	100	97	55	200	375	-	2,71	7,78
12	160	117	45	200	370	724	2,95	9,41
13	160	114	45	200	370	722	3,05	8,68

Çizelge 3.5’de belirtilen prosesler için de aynı gerçekleşen üretim prosesi, en ideal çıktıları sergileyen 7 numaralı ve paralel denemeleri olan 12 ve 13 numaralı prosesler için şu şekildedir; sanayi tip kurutma ünitesinde 80 °C’de 6 saat boyunca kurutulan ve %2,54 nem ihtiva eden odun liflerinden 370 g tartılarak lif tutkal mikseri içerisine alınmıştır. %60 katı içeriğine sahip parafin wax emülsiyonundan 3,7 g lifler üzerine spreyleneştir. Tartılan lifin teorik tam kuru lif miktarı hesaplanarak, tam kuru life göre ağırlıkça %12 tutkal katısı oluşturacak şekilde 62 g %58’lik üre formaldehit bağlayıcı reçinesi bir cam kap içerisine tartılmıştır. Kabin içerisine ilave olarak, reçine katısına göre ağırlıkça %0,5 olacak şekilde 4,49 g %4’lük amonyum klorür çözeltisi sertleştirici olarak eklenmiştir. Hazırlanan karışım lif tutkal mikserinde bulunan çözelti besleme haznesine aktarılmış, 65 rpm’de, 2 bar hava basıncında ve 10 dakika boyunca karıştırmak suretiyle lignoselülozik lifler homojen bir şekilde tutkallanmıştır. İşlem sonrası liflerden 1,5 g örnek alınarak nem tayin cihazında analizi gerçekleştirilmiş ve %9,49 nem içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu değer presleme için uygundur, %11 ve üzeri nem değerine sahip liflerin preslenmesi esnasında liflerin içerdikleri su miktarı hızlı bir şekilde buharlaşmakta ve serme matını terkederken liflerin de ayrılmasına sebep olarak levha deformasyonlarına yol açmaktadır.



Şekil 3.4. (a) lif kalıplama ve pres ünitesi; **(b)** 15x15 cm levha için serme matı şeklinde ön-form verilmiş lifler

Homojen bir şekilde parafin eklemesi yapılmış, tutkallanmış ve kurutuculardan geçerek uygun nem dengesine getirilmiş lignoselülozik fiberler 15x15 cm'lik bir kalıp içerisine vakum emiş ünitesi yardımı ile aktarılmış ve pres öncesi Şekil 3.4.(b)'de gösterilen serme matı şeklinde ön form oluşturulmuştur. Daha sonra serme matı merkez noktasına bir termokupl yerleştirilerek, 160 °C'de ön ısıtması yapılan İmal Pal PL100 laboratuvar tipi pres ünitesine aktarılmış ve 200 saniye boyunca 45 N/cm² basınç ile presleme yapılmıştır. Bu işlem esnasında levha içi merkez sıcaklığının ~110 °C civarında seyrettiği görülmüştür. Üre formaldehit tutkalının su varlığında hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının istenilen düzeyde gerçekleşmesi için, levha içerisindeki merkez sıcaklığın minimum 100 °C olması gerekmektedir.

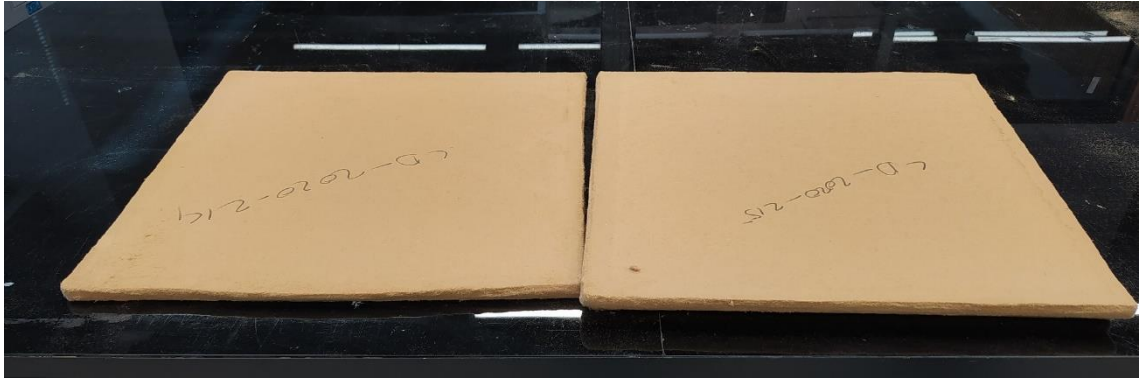
Presleme işlemleri sonrası levha numunelerinin yoğunlukları ölçülmüştür. İstenilen 710-720 kg/m³ değerine en yakın sonucu sergileyen 7 numaralı proseste kullanılan parametreler en uygun sonuçları vermiştir. Bu koşullar kullanılarak proses 12 ve 13 olarak tekrarlamalar yapılmış ve yoğunluk sonuçlarının tutarlı olduğu gözlenmiştir. Bahsedilen süreç için pres anında takip edilen basınç, sıcaklık ve levha kalınlığı değerlerini gösteren akış diyagramları kaydedilmiştir.

Levha üretimi için ön denemelerin yapılması ve ilk parametrelerin belirlenmesini takiben 50x50 cm numune üretimi için ölçek büyütme ve pres parametrelerinde ilgili iyileştirmelerin yapılması gerçekleştirilmiştir.

MDF levha üretimi için presleme esnasında temel olarak 3 aşama izlenmektedir;

- 1) birincil basınç bölgesinde yüksek basınç uygulanarak liflere ön form verilmesi,
- 2) levha merkez sıcaklığının 100 °C’de uygun süre sabit tutularak bağlayıcının kürlenmesi ve aynı zamanda basıncın kademeli azaltılarak buhar atımının sağlanması,
- 3) ikincil basınç kalibrasyon bölgesinde istenilen son kalınlık değerine ulaşılması.

Bu süreç esnasında tutkalın tam kürlenmesi ve istenilen mukavemet değerlerinin elde edilebilmesi için levha içi merkez sıcaklığının, toplam pres süresinin yaklaşık %70’i gibi bir süre içerisinde ve ikincil kalibrasyon basamaklarının öncesinde ~100 °C’ye ulaşması gerekmektedir. Levhanın nihai formunu verecek ve kullanılan üre formaldehit bağlayıcının tam kürlenmesini sağlayacak en önemli basamak olan presleme basamağında uygun sıcaklık, basınç, proses süresi ve basınç kalibrasyon süreçleri çok önem taşımaktadır. Ölçek büyütmede karşılaşılan teknik sorunlar ile ilgili yukarıdaki parametreler her seferinde tek tek ele alınarak proste iyileştirmeler yapılmış ve seri halinde ~90 adet sistem denenmiştir. Üretilen numunelerin eğilme ve çekme dirençleri, yüzey dayanıklılık testleri, levha rutubetleri, suda şişme ve su alma sonuçları, vida tutma kuvvetleri ve levha yoğunluk dağılımları test edilmiş her bir denemeye ait pres akış diyagramları ile kıyaslanarak, tez çalışmasının takip eden basamaklarında kullanılacak optimum pres koşulları belirlenmiştir. Belirlenen şartlar ile üretilen MDF levha numunelerine ait örnekler Şekil 3.5’de verilmektedir. Süreçte yapılan iyileştirmeleri özetleyen pres akış diyagramları bulgular bölümünde verilmiştir.



Şekil 3.5. Laboratuvar ölçekli üretilen 50x50 cm ebatlı MDF levha numuneleri

3.2.3. MDF levhaların tozumasını azaltmaya yönelik lignoselülozik fiber yüzey modifikasyon çalışmaları

Lignoselülozik materyaller bünyelerinde selüloz, hemiselüloz ve lignin türevleri bulundurmaktadırlar ve bu polimerlerin her birinin üzerinde bulunan çok sayıdaki aktif fonksiyonel gruplar sayesinde reaksiyona girebilecekleri türlü yollar mevcuttur. Sahip oldukları fonksiyonel grupların çeşitliliği sayesinde lignoselülozik malzemeler esterifikasyon, alkilasyon, hidroksialkilasyon, graft kopolimerizasyon, çapraz bağlanma, kondenzasyon ve oksidasyon gibi birçok kimyasal modifikasyon sürecinden

geçirilebilmektedir. Bu kimyasal modifikasyon süreçleri arasından proses kolaylığı açısından en uygunu ise hidroksil fonksiyonel gruplar üzerinden hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarını kullanarak modifikasyon yapmaktır. Odun lifinde bulunan selüloz moleküllerinin hidroksil fonksiyonel grupları ve bağlayıcı olarak kullanılan üre formaldehit reçinesinde bulunan hidroksil ve amin fonksiyonel gruplarının her ikisi ile de etkileşime girebilecek fonksiyonel uçlara sahip bileşikler seçilerek fiberlerin birbirleri ile olan tutunma kuvvetini arttırmak ana hedef olmuştur. Böylece mekanik kuvvet ile karşılaşan fiberlerin bu kuvvete karşı gösterdikleri direncin ve esnekliğin artacağı, fiberlerin birbirleri ile tutunarak daha büyük parçacıklar şeklinde kümelenecekleri düşünülmüştür. Literatür verileri incelendiğinde ahşap panel endüstrisi için bir uygulama örneğine rastlanmamakla birlikte, gübre ve çimento gibi çeşitli toz formdaki katkıların tozumasını azaltmak için uzun alkil zincirine sahip çeşitli fonksiyonel bileşiklerin kullanıldığı görülmüştür.

Bu bağlamda lignoselülozik fiberlerin yüzey modifikasyonu için alkil zincir uzunluğu, hidrofob/hidrofil karakter, monomer ve/veya polimer büyüklüğü, oluşturduğu bağ kuvveti gibi açılardan farklı özelliklere sahip alkil, amin, epoksi ve anhidrit fonksiyonel organosilan bileşikleri seçilmiştir.

Çizelge 3.6. Fiber yüzey modifikasyonu için hazırlanan sistemler, set 1

<i>Kullanılan Maddeler</i>	<i>Sistem No.</i>					
	1	2	3	4	5	6
PTMS	0,00292 mol	-	-	-	-	-
GLYMO	-	0,00203 mol	-	-	-	-
MAMMO	-	-	0,00248 mol	-	-	-
GF-20	-	-	-	0,00157 mol	-	-
AMMO	-	-	-	-	0,00248 mol	-
HCTMO	-	-	-	-	-	0,00415 mol
Etanol	0,347 mol	0,347 mol	0,347 mol	0,347 mol	0,347 mol	0,347 mol
H ₂ O	0,00438 mol	0,00305 mol	0,00372 mol	0,00236 mol	0,00372 mol	0,00623 mol
HCl (0,1 M)	4x10 ⁻⁶ mol	4x10 ⁻⁶ mol	4x10 ⁻⁶ mol	4x10 ⁻⁶ mol	4x10 ⁻⁶ mol	4x10 ⁻⁶ mol
Lignoselülozik fiber	25 g	25 g	25 g	25 g	25 g	25 g

Yüzey modifikasyonu için kullanılacak sistemin sentezi için izlenilen prosedür, diğer sistemler için de aynı olacak şekilde heksadesiltrimetoksilan (HCTMO)'ın kullanıldığı 6 numaralı sistem için şu şekildedir: bir cam kap içerisine 16 g (0,347 mol) mutlak etanol ve 0,48 g (0,00415 mol) HCTMO tartılmıştır. Ardından sistem içerisine, ayrı bir kapta hazırlanan 0,11 g H₂O (0,00623 mol) ve 0,4 g 0,1 M HCl karışımı damla damla ilave edilerek hidroliz edilmiş ve 4 saat süreyle karışmaya bırakılmıştır. Her bir sistem için hazırlanan karışımlardaki modifikatör ajan oranı ağırlıkça %3'tür. Sistemlerde

seçilen farklı fonksiyonel uç gruplara sahip silan bileşiklerinin her birinde molekül başına 3 adet alkoksi grubu bulunmaktadır ve hidroliz için yarısı miktarında destile su konularak mol alkoksi/mol su oranı 1,5'e ayarlanmıştır.

Hazırlanan modifikatörler, ağırlıkça modifikatör/fiber oranı %2 olacak şekilde ayrı ayrı 25 g lif üzerine spreyleneştir. Daha sonra referans levhaların üretim prosedüründe belirtilen oranlara bağlı kalarak parafinik wax emülsiyonu ve üre formaldehit bağlayıcı reçine uygulamaları yapılarak vakum emiş/kurutma sistemlerinden geçirilmiş, levha üretimine uygun nem koşullarına getirilmiştir.

Yüzey modifikatörlerin odun fiberleri üzerine (gevreklik, topaklanma trendi, tutkal absorbe edebilme kabiliyeti) ve üre-formaldehit bağlayıcısı üzerine (kürleme süresine etkisi) etkileri incelendiğinde ilk dört sistemin olumsuz sonuç verdiği gözlenmiştir. 5. ve 6. sistemleri oluşturan HCTMO ve AMMO sistemleri uygun bulunmuş, 50x50 cm numune üretimi için ölçek büyütülerek yüzey modifiye lifler ile levha basım sürecine devam edilmiştir. HCTMO ve AMMO sistemlerinin FTIR ve TG analizleri yapılmıştır, bu modifikatörler ile üretilen levhaların mekanik mukavemet testleri, formaldehit emisyon testleri ve tozuma ölçüm testleri gerçekleştirilmiştir. Test sonuçları neticesinde bahsi geçen modifikatörlerin tozmayı bir ölçüde önlemekle beraber, su ve nem dayanımı, iç bağlanma kuvveti, yüzey dayanıklılığı gibi MDF numunelerinin kritik değerlerinde düşmeye sebep olduğu gözlenmiştir. Bu bağlamda Çizelge 3.2'de verilen modifikatör sistemlerinin yanı sıra daha uzun ve esnek alkil zincirlerine sahip ve daha kuvvetli üretilen bağları yapabilen izosiyanat fonksiyonel sistemler kullanılarak liflerin modifikasyon çalışmalarına devam edilmiştir.

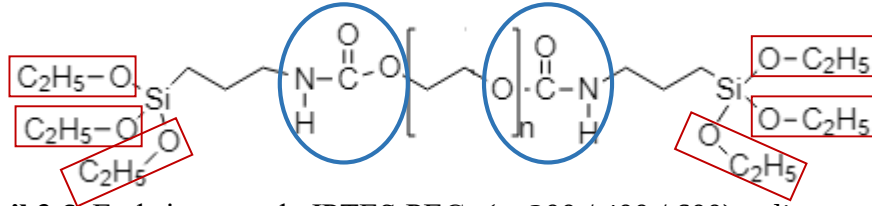
Çizelge 3.7. Fiber yüzey modifikasyonu için hazırlanan sistemler, set 2

<i>Kullanılan Maddeler</i>	<i>Sistem No.</i>			
	7	8	9	10
IPTES	0,12 mol	0,12 mol	0,12 mol	-
IPDI	-	-	-	0,06 mol
PEG 200	0,06 mol	-	-	-
PEG 400	-	0,06 mol	-	-
PEG 600	-	-	0,06 mol	0,12 mol
DBTL	$3,95 \times 10^{-4}$ mol	$3,95 \times 10^{-4}$ mol	$3,95 \times 10^{-4}$ mol	$3,95 \times 10^{-4}$ mol

Üretilen bazlı sistemlerde hidrofilik karakterli 3-izosiyanatopropil trietoksisilan (IPTES) ve hidrofobik karakterli izoforon diizosiyanat (IPDI) ile çalışılmıştır.

IPTES ile yürütülen 7 ve 8 numaralı sistemlerde de aynı sentez prosedürü geçerli olmak üzere 9 numaralı sistem için sentez şu şekildedir; %55,01 katı içeriğine sahip 0,12 mol 30 g 3-izosiyanatopropil trietoksisilan (IPTES) üç boyunlu bir balon içerisine tartılmış ve içerisine >%99,8 katı içeriğine sahip 0,06 mol 36 g polietilen glikol 600 (PEG 600) ilave edilmiştir. Toplam sistemin son katı oranı %78,4'dür ve molce IPTES/PEG600 oranı 2:1'dir. 0,03 g %95'lik dibütil kalay laurat (DBTL) katalizör toluen içerisinde seyreltilerek kullanılmıştır. Sentez reaksiyonu 70 °C'ye ayarlanmış geri soğutuculu reflüks düzeneğinde azot atmosferi altında 1600 rpm karıştırma hızıyla 4 saat süreyle

gerçekleştirilmiştir. Sentez işlemi esnasında saat başı FTIR spektrumları alınmış ve reaksiyon sonu numunelerden TG analizi yapılmıştır.



Şekil 3.6. Etoksi uç gruplu IPTES:PEG_n (n: 200 / 400 / 600) poliüretan polimeri

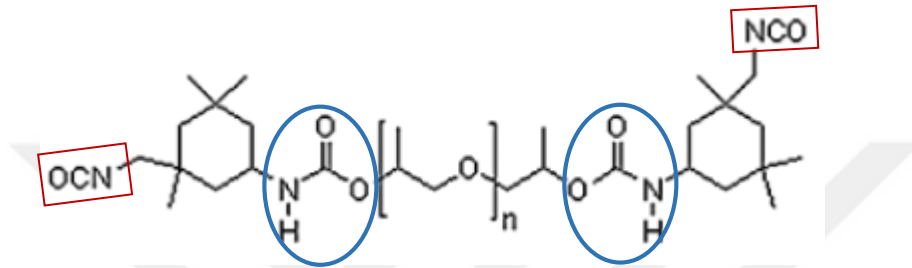
Şekil 3.6'da mavi işaretleme ile gösterilen üretan bağlarının oluşumu FTIR spektroskopisi ile de takip edilmiştir ve reaksiyonu tamamlandıktan sonra geriye kalan kırmızı ile gösterilen alkoksi gruplarının hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmek amacıyla sentezlenen çözeltiden 60 g alınarak 140 g mutlak etanol ile seyreltilmiş, 3,6 g (0,2 mol) saf su damla damla ilave edilmiştir. Son olarak $4,8 \times 10^{-4}$ mol HNO₃ eklenmiş ve 1 saat süreyle manyetik karıştırıcıda 1500 rpm hızda karıştırılarak lignoselülozik fiberlerin modifikasyonu için hazır hale getirilmiştir.

Sistemlerin raf ömürlerini incelemek için falcon tüpleri içerisinde numuneler alınmış ve 72 saat süreyle takip edilmiştir. IPTES:PEG200 sistemi ilk 24 saat içinde opaklaşarak tamamen katılaşmakta ve kullanılamaz hale gelmektedir. IPTES:PEG400 sistemi ~52 saat dolaylarında şeffaf formunu koruyarak katılaşmaktadır. IPTES:PEG600 sistemi ise 72 saat sonra dahi viskozitesini ve sıvı formunu korumakta ve spreyle uygulanabilmektedir. Sistemler arasındaki bu kürlenme süresi farkının, farklı poliollerin kullanıldığı sistemlerde ortamda artık olarak kalan ve FTIR spektrumlarında gözlenen reaksiyona girmemiş hidroksil gruplarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Rafta bekleme süresi boyunca hidroksil grupları vasıtasıyla hidroliz ve kondenzasyon devam ederek sistemin jelleşmesine ve katılaşmasına sebep olmaktadır.



Şekil 3.7. IPTES:PEG200 sistemi 24 saat (solda); IPTES:PEG400 sistemi 52 saat (ortada); IPTES:PEG600 sistemi 72 saat (sağda)

IPTES sistemleri için yapılan TG analizleri ve raf ömürlerinin değerlendirilmesi sonucu en uygun sistemin IPTES:PEG600 sistemi olduğuna karar verilmiş ve takip eden IPDI sisteminde de PEG600 poliolü kullanılmıştır. IPDI ile yürütülen 10 numaralı sistemde sentez prosedürü şu şekildedir; ağırlıkça ~%0,5 IPDI monomeri içeren ve ~%17,3 izosiyanat içeriğine sahip izoforon diizosiyanat (IPDI)(Vestanat T 1890) üç boyunlu bir balon içerisine tartılmış ve içerisine 26,99 g polietilen glikol 600 (PEG 600) ilave edilmiştir. 0,02 g %95'lik dibütil kalay laurat (DBTL) katalizör olarak kullanılmıştır. Toplam sistemde molce IPDI:PEG600 oranı 1:2'dir. Sentez reaksiyonu geri soğutuculu refluks düzeneğinde azot atmosferi altında 1600 rpm karıştırma hızıyla 5 saat süreyle gerçekleştirilmiş ve lignoselülozik fiberlerin modifikasyonu için hazır hale getirilmiştir.



Şekil 3.8. İzosiyanat uç gruplu IPDI:PEG_n (n: 600) poliüretan polimeri

Lignoselülozik fiberlerin yüzey modifikasyonu için hazırlanan 5, 6, 7, 8, 9 ve 10 numaralı sistemler ile ölçek büyütülerek 50 x 50 cm ebatlı MDF levha numunesi üretim sürecine devam edilmiştir. Yüzey modifiye lifler ile üretilen levhaların üretimleri daha önce değinilen referans levha pres proseslerindeki parametrelere bağlı kalarak yürütülmüştür ancak bu sefer ara basamak olarak parafin wax emülsiyonu katkısından önce yüzey modifikatör sistemler sprej nozul vasıtası ile liflere uygulanmıştır.

3.2.4. MDF levhaların mekanik mukavemet ve su/nem direnci değerlerinin artırılmasına ve formaldehit emisyon değerlerinin düşürülmesine yönelik inorganik dolgu maddesi katkılama çalışmaları

Yüksek hidrofobik karaktere sahip olan nanokil ve yüksek yüzey alanına sahip halloysit malzemelerinin odun lifleri içerisine dolgu maddesi olarak karıştırılması suretiyle nihai MDF levhaların çeşitli özelliklerinin artırılması hedeflenmiştir.

3.2.4.1. İnorganik dolgu maddelerinin UF bağlayıcı üzerine etkisi

Bölüm 3.2.3'de verilen ve fiberlerin tozumasını önlemek için kullanılan sıvı formdaki yüzey modifikatörleri doğrudan sprej püskürtme sistemleri ile fiberlerin yüzeylerine uygulanabilmektedir ancak toz formda katkılanacak olan bu inorganik dolgu malzemeleri fiberler üzerine üre-formaldehit tutkalı içerisine katkılanmak suretiyle püskürtülebilmektedir. Bu nedenle öncelikli olarak inorganik katkı malzemelerinin üre-formaldehit (UF) bağlayıcısına karşı etkilerinin incelenmesi gerekmektedir.

1,04 mol F/U oranına sahip UF bağlayıcıları sentezlenmiş ve bir gece bekletildikten sonra kullanıma alınmıştır. Reçine bağlayıcının ağırlıkça % katı miktarına göre ağırlıkça %1, %3 ve %5 inorganik dolgu maddeleri tutkal içerisine eklenmiş ve dispersiyon cihazı ile ~2000 rpm devirde 45 dakika süre ile karıştırılmıştır. Homojen dispersiyon eldesinin ardından sistem içerisine son olarak bağlayıcının katı miktarına göre ağırlıkça %0,5'ini oluşturacak şekilde %4'lük oranında amonyum klorür sertleştirici eklenerek tutkal kullanıma hazır hale getirilmiştir. Her bir tutkal ile ilgili parametreler ölçülmüştür.

Çizelge 3.8. Üre formaldehit bağlayıcı içerisine halloysit katkısı ve parametre değişimi

Sistem No	Tutkal Adı	Tutkal Türü	Ağırlıkça %katı oranı	Mol Oranı F/U	Tutkal pH değeri	
					(NH ₄) ₂ SO ₄ ilave öncesi	(NH ₄) ₂ SO ₄ ilave sonrası
0	Referans	UF	58	1,04	8,21	-
11	%1 Halloysit katkılı	UF	58	1,04	8,24	7,32
12	%3 Halloysit katkılı	UF	58	1,04	8,17	7,20
13	%5 Halloysit katkılı	UF	58	1,04	8,11	6,87

Halloysit katkılı son tutkal formülasyonunun pH değerlerinin 7±0,5 seviyelerinde olması levha basım prosesinde kullanımı açısından uygun olduğunu göstermektedir.

Çizelge 3.9. Üre formaldehit bağlayıcı içerisine nanokil katkısı ve parametre değişimi

Sistem No	Tutkal Adı	Tutkal Türü	Ağırlıkça %katı oranı	Mol Oranı F/U	Tutkal pH değeri	
					(NH ₄) ₂ SO ₄ ilave öncesi	(NH ₄) ₂ SO ₄ ilave sonrası
0	Referans	UF	58	1,04	8,21	-
14	%1 Nanokil katkılı	UF	58	1,04	8,45	7,70
15	%3 Nanokil katkılı	UF	58	1,04	8,35	7,62
16	%5 Nanokil katkılı	UF	58	1,04	8,55	7,45

Nanokil katkılı son tutkal formülasyonunun pH değerlerinin 7±0,5 seviyelerinde olması levha basım prosesinde kullanımı açısından uygun olduğunu göstermektedir.

3.2.4.2. İnorganik dolgu maddelerinin levha pres prosesine etkisi

Ağırlıkça %1, %3 ve %5 oranında inorganik dolgu maddesi katkılanarak hazırlanan UF tutkallar ile önceki bölümlerde anlatılan referans levha pres prosesine bağlı olarak 50 x 50 cm ebatlı MDF levha numuneleri üretilmiştir. Levhaların üretimi esnasında Çizelge 3.10 ve 3.11'de belirtilen parametreler takip edilmiştir.

Çizelge 3.10. Halloysit katkılı MDF levha pres parametreleri

Sistem No	Numune Adı	Ham Lif Rutubeti (%)	Tutkal Sonrası lif rutubeti (%)	Pres Sıcaklık (°C)	Pres Süresi (sn)	Basınç (N/ cm ²)	Levha Merkez Sıcaklık (C°)
0	Referans	2,71	8,39	200	200	300	99,1
11	%1 Halloysit katkılı	2,98	8,75	200	200	300	108,8
12	%3 Halloysit katkılı	2,60	9,70	200	200	300	110,1
13	%5 Halloysit katkılı	3,14	7,84	200	200	300	110,6

Çizelge 3.11. Nanokil katkılı MDF levha pres parametreleri

Sistem No	Numune Adı	Ham Lif Rutubeti (%)	Tutkal Sonrası lif rutubeti (%)	Pres Sıcaklık (°C)	Pres Süresi (sn)	Basınç (N/ cm ²)	Levha Merkez Sıcaklık (C°)
0	Referans	2,71	8,39	200	200	300	99,1
14	%1 Nanokil katkılı	2,27	7,98	200	200	300	102,7
15	%3 Nanokil katkılı	2,54	8,71	200	200	300	105,4
16	%5 Nanokil katkılı	1,75	8,17	200	200	300	102,9

Levha pres prosesinde serme mat kalıbın alt ve üst yüzeyinden uygulanan ısı iki farklı yoldan levha merkezine iletilmektedir. Birincisi ve termal iletkenliğin düşük olması nedeniyle daha az etkili olanı odun liflerinin ve tutkal moleküllerinin ısıyı doğrudan birbirlerine aktarmalarıdır. İkincisi ve asıl etkili olanı ise serme matında bulunan nemin ve kondenzasyon reaksiyonları sonucu oluşan su moleküllerinin buharlaşması ve ısının su buharı vasıtasıyla aktarılmasıdır. Yüksek miktarda hidroksil fonksiyonel yüzey gruplarına ve yüzey alanına sahip inorganik dolgu maddelerinin sistem içerisine eklenmesi su buharının levha kenarlarından (cumba) ayrılmasını zorlaştırarak levha merkez sıcaklığının daha yüksek sıcaklığa daha hızlı yükselmesini sağlamaktadır. Tutkalın tam kürlenmesi ve pres sürelerinin kısılması açısından bu durum pozitif bir getiridir.

3.2.5. Test metotları

Referans MDF levhaların, yüzey modifiye lifler ile üretilen MDF levhaların ve inorganik dolgu malzemesi katkılı lifler ile üretilen MDF levhaların niteliklerinin belirlenmesi için bir takım standartlara uyularak analizler gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizlerin prosedürleri ve bağlı standartları aşağıda belirtilmektedir.

3.2.5.1. Yoğunluk değerinin belirlenmesi

TS EN 323 (Ahşap Esaslı Levhalar-Birim Hacim Ağırlığının Tayini)'de belirtilen esaslarda bahsedilen TS EN 325'e göre belirlenen ebatlarda, 100 x 100 mm olacak şekilde her gruptan 3'er adet numuneler TS EN 326-1'e göre kesilmiş, % (65 ± 5) bağıl rutubet ve (20 ± 2) °C sıcaklık şartlarında sabit kütleye gelene dek şartlandırılmış, her deney parçası 0,01 g hassasiyet ile tartılmıştır.

Örneklerin yoğunlukları Eşitlik 1'e göre hesaplanmış ve kg/m³ cinsinden ifade edilmiştir.

$$p = \frac{m}{b_1 \times b_2 \times t} \times 10^6 \quad [1]$$

Burada;

p : yoğunluk

m : deney parçasının kütlesi (g),

b_1, b_2 ve t , deney parçasının boyutları (mm)

3.2.5.2. Kalınlık, genişlik ve uzunluk tayini

TS EN 324-1 (Ahşap Esaslı Levhalar-Levha Boyutlarının Tayini-Bölüm 1: Kalınlık, Genişlik ve Uzunluğun Tayini)'de belirtilen esaslara göre (16 ± 1) mm çapa kadar düz, paralel ve dairesel yüzeyleri ölçebilen, (4 ± 1) newton ölçme kuvveti uygulayan ve 0,05 mm hassasiyete sahip bir mikrometre ölçme aleti ile ölçümler alınmıştır. Levhaların kalınlıkları, levha köşelerinden 50 mm içeriden, uzun ve kısa kenarların tam ortalarından olmak üzere, toplam sekiz noktadan %1 hassasiyetle ölçülmüş ve sonuçların aritmetik ortalamaları mm cinsinden ifade edilmiştir.

3.2.5.3. Rutubet miktarının tayini

TS EN 322 (Ahşap Esaslı Levhalar-Rutubet Miktarının Tayini)'de belirtilen esaslara göre, numunelerin kesimi TS EN 326-1'e göre yapılmıştır. Deney parçasının kütlesi minimum 20 g olmasına dikkat edilmiş ve ilk tartma numune alınır alınmaz yapılmıştır. Ardından her numune parçası, kurutma fırınında (103 ± 2) °C sıcaklıkta değişmez kütleye ulaşmaya kadar kurutulmuş ve birbirini izleyen iki tartım arasındaki kütle farkının %0,1'den az olması durumuna gelindiğinde sabit tartıma gelindiği kabul edilip sonlandırılmıştır.

Her deney parçasının rutubet miktarı yüzde olarak %0,1 yaklaşımla Eşitlik 2'ye göre hesaplanmıştır.

$$H = \frac{m_H - m_O}{m_O} \times 100 \quad [2]$$

Burada;

H : deney parçasının rutubeti (%)

m_H : deney parçasının numunenin alınması sırasındaki kütlesi (g)

m_O : deney parçasının kurutmadan sonraki kütlesi (g)

3.2.5.4. Eğilme ve elastikiyet modülü tayini

TS EN 310 (Ahşap Esaslı Levhalar-Eğilme Dayanımı ve Eğilme Elastikiyet Modülünün Tayini)'da belirtilen esaslara göre ölçümler alınmıştır. $(15 \pm 0,5)$ mm çapta iki adet paralel silindirik dayanak ve ortada bunlara eşit uzaklıkta $(30 \pm 0,5)$ mm çapında silindirik bir kuvvet uygulama başlığından oluşan ve %1 hassasiyetle ölçüm alabilecek bir kuvvet ölçme aletinden yararlanılmıştır. Analizi yapılacak numuneler, TS EN 326-1'e göre (50 ± 1) mm genişliğinde ve deney parçasının anma kalınlığının 20 katı ± 50 mm olacak şekilde ebatlanmıştır. Düzenek içerisine yerleştirilen levha numunesi üzerine kuvvet sabit hızla uygulanmış ve uygulanan en büyük kuvvet %1 hassasiyet ile ölçülmüştür.

Elastik modülün hesaplanması Eşitlik 3'e göre yapılmaktadır ve sonuçlar N/mm^2 cinsinden ifade edilmektedir.

$$Em = \frac{l_1^3 (F_2 - F_1)}{4 b t^3 (a_2 - a_1)} \quad [3]$$

Burada;

Em : elastikiyet modülü, N/mm^2

l_1 : dayanakların eksenleri arasındaki uzaklık, mm

b : deney parçasının genişliği, mm

t : deney parçasının kalınlığı, mm

$F_2 - F_1$: yük – sehim diyagramı oranlılık bölgesindeki yük artışı, N

F_1 : yaklaşık olarak, en büyük kuvvetin %10'u olmalı,

F_2 : yaklaşık olarak, maksimum yükün %40'ı olmalı,

$a_2 - a_1$ = kuvvet artışları nedeniyle deney parçası uzunluğunun ortasında meydana gelen sehim artışıdır.

3.2.5.5. Eğilme direncinin tayini

TS EN 310 (Ahşap Esaslı Levhalar-Eğilme Dayanımı ve Eğilme Elastikiyet Modülünün Tayini)'da belirtilen esaslara göre elastikiyet modülü tayininde kullanılan aynı düzenek ve koşullar kullanılmaktadır.

Eğilme direnci Eşitlik 4 ile hesaplanmaktadır.

$$fm = \frac{3 F_{max} l_1}{2 b t^2} \quad [4]$$

Burada;

fm : eğilme dayanımı, N/mm²

F_{max} : en büyük kuvvet, N

l_1 , b ve t : levha boyutları, mm

3.2.5.6. Yüzey dik çekme direnci tayini

TS EN 319 (Yonga Levhalar ve Lif Levhalar-Levha Yüzeyine Dik Çekme Dayanımının Tayini)'da belirtilen, TS EN 326-1'e göre deney parçaları kare şeklinde ve (50 ± 1) mm olacak şekilde düzgün bir şekilde kesilmiştir. Her deney parçası uygun bir yapıştırıcı kullanılarak yükleme bloklarına yapıştırılmıştır. Metal bloklar arasına yapıştırıldığı durumlarda silikon, erimiş sıcak tutkal ve epoksi tutkalı, sert ahşap ve kontrplak bloklar arasına yapıştırıldığı durumlarda erimiş sıcak tutkal, epoksi tutkalı, polivinil asetat, üre formaldehit veya fenol – rezonsinal tutkalı kullanılabilir. Yapılan çalışmalarda alüminyum metal aparatlar üzerine silikon vasıtası ile numuneler yapıştırılmış ve 45 dakika şartlandırılmıştır.

Deney ekipmanının kavrama çeneleri arasına yerleştirilen deney parçalarının yüzeylerine %1 hassasiyetle dik yönde çekme kuvveti uygulanmış ve (60 ± 30) saniyede maksimum kuvvete ulaşacak şekilde ayarlanmıştır. Sonuçlar %1 hassasiyetle ölçülerek N/mm cinsinden ifade edilmektedir. Dik çekme direnci Eşitlik 5 ile hesaplanmaktadır.

$$f_t^1 = \frac{F_{max}}{a \times b} \quad [5]$$

Burada;

f_{max} : kopma yükü, N

a ve b : deney parçasının uzunluk ve genişliği, mm



Şekil 3.9. İmal IB600 test ekipmanı

3.2.5.7. 24 saat daldırma - suda şişme tayini

TS EN 317 (Yonga Levhalar ve Lif Levhalar-Su İçerisine Daldırma İşleminden Sonra Kalınlığına Şişme Tayini)'de belirtilen esaslara göre, pH değeri 7 ± 1 ve sıcaklığı $(20 \pm 1) ^\circ\text{C}$ 'de sabit tutulan su banyosu içerisine TS EN 326-1'e göre (50 ± 1) mm ebatlarda kesilen kare şeklinde numuneler su yüzeyinden (25 ± 5) mm aşağıda olacak şekilde daldırılmış ve 24 saatlik periyotlarda kalınlık ölçümleri alınmıştır.

Sonuçlar Eşitlik 6 ile hesaplanarak % cinsinden ifade edilmektedir.

$$G_t = \frac{t_2 - t_1}{t_1} \times 100$$

[6]

Burada;

G_t : kalınlığına şişme, %

t_1 : deney parçasının suya daldırmadan önceki kalınlığı, mm

t_2 : deney parçasının suya daldırıldıktan sonraki kalınlığı, mm



Şekil 3.10. Nüve BS402 su banyosu

3.2.5.8. Vida tutma mukavemeti tayini

TS EN 320 (Lif Levhalar-Vida Tutma Mukavemetinin Tayini)’de belirtilen esaslara göre (75 ± 1) mm ebatlarda kesilen numuneler üzerine $(2,7 \pm 0,1)$ mm çapında ve (19 ± 1) mm derinliğinde vida delikleri açılmıştır. Test için EN ISO 1478’de belirtildiği üzere 1,4 mm uç kalınlığına ve 4,2 mm x 38 mm boyutlara sahip çelik vidalar kullanılmıştır. Vidaların her biri numune içerisine $(15 \pm 0,5)$ mm girecek şekilde vidalanmıştır. Hazırlanan numuneler Şekil 3.10’da gösterilen test aparatının çeneleri arasına yerleştirilerek (10 ± 1) mm/dk hızla maksimum kuvvet uygulanana kadar teste tabi tutularak ölçümler alınmıştır. Sonuçlar N/mm cinsinden ifade edilmektedir.

3.2.5.9. Yüzey sağlamlığı tayini

TS EN 311 (Ahşap Esaslı Levhalar-Yüzey Sağlamlığı-Deney Metodu)’de belirtilen esaslara göre $(35,6 \pm 0,1)$ mm çapında ve eğilmeyi önleyecek yeterli kalınlıkta mantar şekilli çelik yastıklar kullanılmıştır. Sıcak silikonlar vasıtası ile çelik yastıklar, numunelerin ortasında açılan oyuk kısma yapıştırılmış ve çelik askı içerisine yerleştirilmiştir. Şekil 3.10’da gösterilen İmal IB600 cihazı ile kopmanın oluşması için (60 ± 30) saniye süre ile sabit bir hızda kuvvet uygulanmış ve kopma anındaki kuvvet değeri kaydedilmiştir.

Sonuçlar Eşitlik 7 ile hesaplanarak N/mm² cinsinden ifade edilmektedir.

$$SS = \frac{F}{A}$$

[7]

Burada;

SS: yüzey sağlamlığı, N/mm²

F: en büyük kuvvet, N

A: numune yüzey alanı, mm²

3.2.5.10. Serbest formaldehit salımı tayini

TS EN 12460-5 (Ahşap Esaslı Levhalar-Formaldehit Salımının Belirlenmesi-Bölüm 5:Ekstraksiyon Yöntemi(Perforatör Yöntemi))’de belirtilen esaslara göre preslenen levha numuneleri öncelikle oda sıcaklığında 72 saat boyunca şartlandırılmış ve ardından 25 mm x 25 mm ebatlarında toplamda ~500 g olacak şekilde parçalar kesilmiştir.

Kesilen parçalardan en az dört adet veya en az 20 g olacak şekilde saat camı üzerine alınarak (103 ± 2) °C sıcaklığa ayarlanmış etüv içerisinde sabit tartıma, ağırlık farkı %0,1’den az gelene dek ~12 saat boyunca şartlandırılmıştır. Desikatör içerisinde soğutulan numunelerin son ağırlık ölçümleri yapılarak levhaların % nem içerikleri Eşitlik 8’e göre belirlenmiştir.

$$H = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100$$

[8]

Burada;

H: nem içeriği, %

m₁: kurutma öncesi tartılan ağırlık, g

m₀: kurutma sonrası tartılan ağırlık, g

Kesilen parçalardan 110 g kadarı tartılarak 600 ml tolüen ile birlikte yuvarlak dipli balon içerisine alınmıştır. Perforatör düzeneği içerisine su yüzeyi ve sifon çıkışı arasında 20 – 30 mm kalacak şekilde 1000 ml destile su doldurulmuştur. Gaz absorpsiyon ünitesi de 100 ml destile su ile doldurularak yoğunlaştırıcı ile birlikte perforatör düzeneğine takılmış, ısıtıcı ve soğutma suyu üniteleri açılmıştır. 70 – 90 damla/dakika reflüks hızına ayarlanmış tolüenin düzenli olarak sirkülasyonu, kaynamanın başlamasından itibaren (120 ± 5) dakika boyunca sürdürülmüştür. Gaz absorpsiyon ünitesindeki formaldehit içeren destile su analiz edilmek üzere alınmıştır. Formaldehit miktarının tayini asetilaseton metodu ile fotometrik olarak tayin edilmiştir.

Tayin metodu temel olarak formaldehite özgü olan Hantzsch reaksiyonuna dayanmaktadır. Sulu formaldehit, amonyum iyonları ve asetilaseton ile reaksiyona girerek diasetildihidrolutidin (DDL) moleküllerini oluşturmakta ve 412 nm dalga boyunda absorpsiyon vermektedir.

Öncelikle ön hazırlık süreci olarak, 4 ml asetilaseton bir balon içerisine alınarak destile 1000 ml’e tamamlanmıştır. Aynı bir balon içerisinde 200 g amonyum asetat destile su ile 1000 ml’e tamamlanmıştır. Perforatör düzeneğinden alınan formaldehit ihtiva eden

su çözeltisinden 10 ml alınarak 10 ml asetilaseton ve 10 ml amonyum asetat çözeltileri ile 50 ml'lik balon içerisinde karıştırılmıştır. Balon homojen bir şekilde karıştırıldıktan sonra 60 °C sıcaklıktaki su banyosu içerisinde 10 dakika süreyle şartlandırılmıştır. Işık görmeyecek şekilde oda sıcaklığına soğutulan balon içerisindeki karışımın bir spektrofotometre cihazı kullanarak 412 nm dalgaboyunda analizi yapılmıştır. Numune analizinin yanı sıra kör denemeler de yapılmaktadır.

Sonuçlar Eşitlik 9 ile hesaplanarak perforatör değeri mg formaldehit/100g levha olacak şekilde ifade edilmektedir.

$$\text{perforatör değeri} = \frac{(A_s - A_b) \times f \times (100 + H) \times V}{m_H} \quad [9]$$

Burada;

A_s : ekstrakte edilen çözelti ile yapılan analizin absorbanası

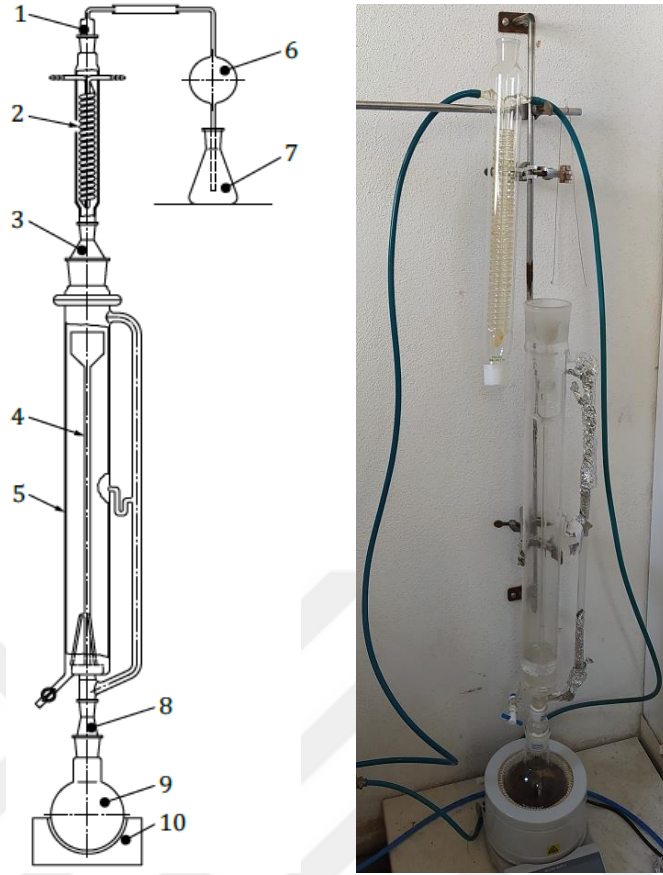
A_b : destile su ile yapılan analizin absorbanası

f : kalibrasyon eğrisinin eğimi, mg/ml

H : ağaç bazlı levha ürünün ağırlıkçe nem içeriği, %

m_H : test edilen numunelerin ağırlığı, g

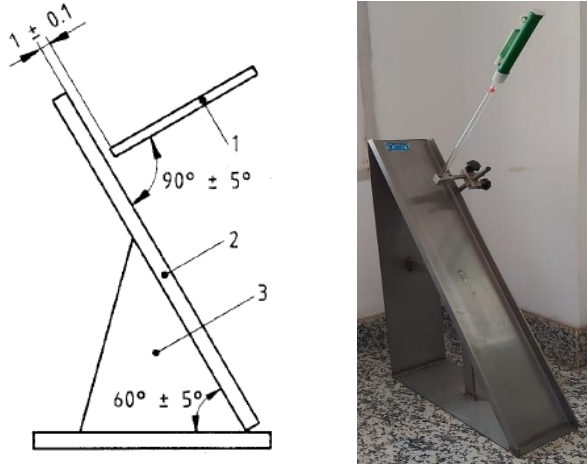
V : balonun hacmi, 2000 ml standart



Şekil 3.11. Ekstraksiyon aparatı kesit gösterimi (solda); (1) 29/32 konik adaptör; (2) dimroth soğutucu; (3) 45/40'dan 71/51'e konik dönüştürücü; (4) filtre girişi; (5) perforatör aparatı; (6) çift cidarlı tüp; (7) 250 ml balon; (8) 29/32'den 45/40'a konik dönüştürücü; (9) 45/40 soketli 1000 ml balon; (10) ısıtıcı manto ve (sağda) düzenek gösterimi

3.2.5.11. Yüzey adsorpsiyonu tayini

TS EN 382-1 (Lif Levhalar-Yüzey Absorpsiyonu Tayini Bölüm 1)'de belirtilen esaslara göre (300 ± 2) mm boyuna ve (100 ± 2) mm enine sahip levha parçaları kesilerek, zımpara yönleri aşağı bakacak şekilde destek ekipmanı üzerinde $(60 \pm 5)^\circ$ eğimli olarak yerleştirilmiştir. Tutucu üzerindeki pipet, deney numunesi yüzeyinden (1 ± 0.1) mm uzaklıkta ve $(90 \pm 5)^\circ$ dik olarak konumlandırılmıştır. 1 ml tolue pipetten (4 ± 1) saniye içinde ve oda sıcaklığı şartlarında levha üzerine boşaltılmış ve eğimli deney parçası yüzeyinden serbestçe akmasına müsaade edilmiştir. Toluenin sebep olduğu izin azami boyu, deney numunesi kenarlarına paralel bir çizgi boyunca ± 1 milimetre hassasiyet ile ölçülmüştür.



Şekil 3.12. Toluen analizi destek aparatı kesit görünümü (solda) ve ekipman görünümü (sağda)

3.2.5.12. Tozuma miktarı ve tanecik boyut tayini

ISO 21501-4 Bölüm 4 (Light Scattering Airborne Particle Counter for Clean Spaces)'de belirtilen esaslara göre kalibre edilmiş ve $0,001 \text{ mg/m}^3$ çözünürlüğe, $0,001 - 250.000 \text{ mg/m}^3$ ölçüm aralığına sahip MicroDust Pro CEL-712/K1 model analiz cihazı kullanılarak tozuma miktarları ölçülmüştür. $100 \times 100 \text{ mm}$ ebatlarında kesilen levha numuneleri, $0,08 \text{ m}^3$ sabit iç hacmine sahip pleksiglass malzemedan yapılan bir kabin içerisinde yatar testere ünitesi ile 20 mm 'lik genişliklerde sabit sürelerde kesilmiştir. Mekanik kesim esnasında kabinin tavanında bulunan aralıktan CEL-712/K1 tozuma ölçüm cihazının probu sarkıtılmakta ve askıda kalan küçük boyutlu toz partiküllerinin mg/m^3 cinsinden havadaki konsantrasyonunu ölçmektedir. Her bir ölçüm öncesi testerenin tüm iç elemanları, kabin iç bölgesi ve probun ölçüm noktası yüksek basınçlı hava tutularak temizlenmiş ve sıfırlamalar yapılmıştır.



Şekil 3.13. PCE CEL – 712/K1 tozuma ölçüm test aparatı



Şekil 3.14. Tozuma ölçümleri için yatar testere ünitesi, CEL-712/K1 cihazı ve kabin

Mekanik kesim ve tozuma ölçümleri esnasında, kabinin tavan kısmına çift taraflı siyah bant yapıştırılarak askıda kalan tozların banda yapışması sağlanmış ve daha sonra mikroskop görüntüleri Zeiss Lab. AX10 model ekipman alınmıştır. Mikroskop görüntüleri üzerinden tozuma yapan partiküllerin ortalama parçacık boyutları belirlenmiştir.

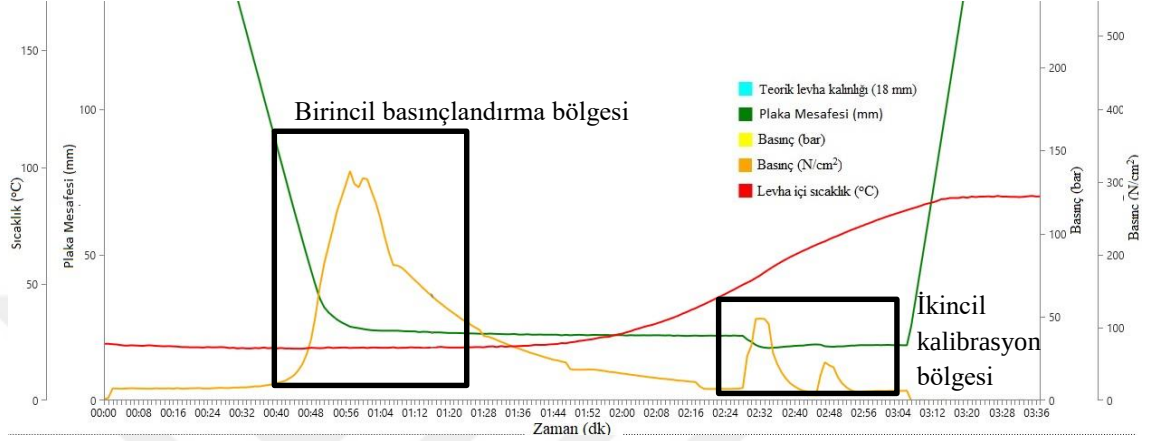


Şekil 3.15. Zeiss Axio Lab A1 mikroskop

4. BULGULAR

4.1. Levha Pres Parametreleri ve Etkileri

Çalışma boyunca geliştirilecek MDF levhaların nizami bir şekilde üretilmesi için yapılan referans levha üretimi ön çalışmalarında Bölüm 3.2.2.2’de detayları verilen prosesin ve pres parametrelerinin levha pres diyagramına etkileri takip edilmiştir.



Şekil 4.1. Referans MDF levha basım ön çalışmalar pres akış diyagramı

Referans levhaların üretimi için kullanılan ilk metotlarda başarılı sonuçlar alınamamış ve uygun levhalar üretilenmemiştir. UF tutkal yeterli mertebede kürlenemediği için liflerin iç bağlanması çok düşük olmakta, el ile uygulanan basınç ile bile kolayca kırılabilir. Ayrıca levha kalınlığı istenilen 18 mm’den yüksek gelmiştir. Sebep olan faktörleri belirlemek için pres koşullarının levha pres diyagramına olan etkileri incelenmiştir.

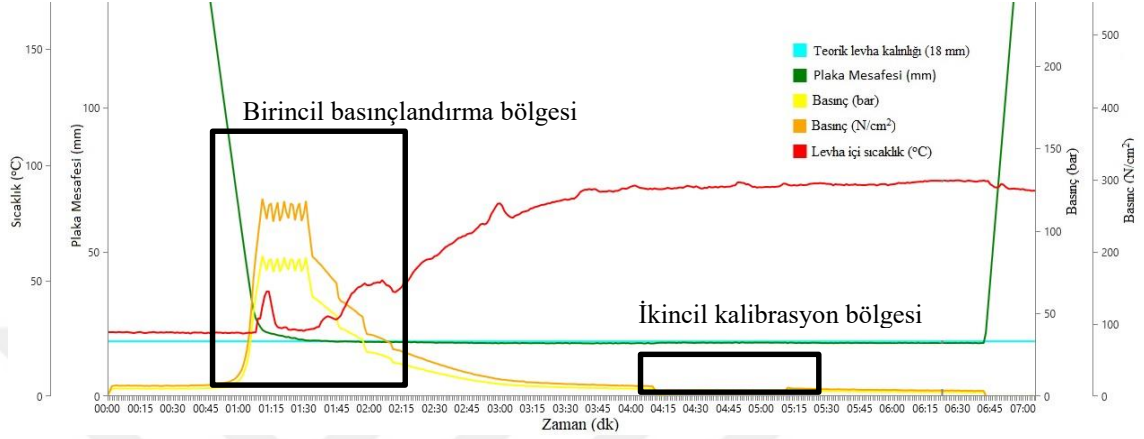
İlk etapta göze çarpan, UF tutkalın hidroliz ve kondenzasyon sonucu tam kürlenebilmesi için gerekli olan ~100 °C levha içi merkez sıcaklığına çok geç ulaşıldığı olmuştur. Merkez sıcaklık istenilen değere ulaştıktan kısa bir süre sonra pres süreci sonlanmaktadır.

İkinci etapta göze çarpan durum, birincil basınçlandırma bölgesinde uygulanan basıncın yeterli salınım göstermediği olmuştur. Bu basamakta ~300 N/cm² gibi yüksek basınca maruz kalan lignoselülozik fiberlerin adsorbe ettikleri UF tutkalı akışkan hale gelerek birbirine yakın fiberlerin tüm yüzeyine homojen yayılmakta ve fiber matı içerisinde bulunan nem basınç ile birlikte mat içerisine dağılmaktadır. Basıncın artırılıp azaltılması ile bu sürece katkıda bulunabileceği belirlenmiş ve İmalPal PL100 cihazı sonraki çalışmalarda bu bölgedeki basınçta ±10 bar ve 8 kez salınım yapacak şekilde programlanmıştır.

Son olarak dikkat çeken durum ise ikincil basınç kalibrasyon bölgesinin çok erken yapıldığıdır. Levha içi sıcaklığın belirli bir süre 100 °C seyretmesi ile UF tutkalın tam kürlenmesini takiben, fiber matı üzerine son etapta ekstra bir basınç uygulaması ve salımı ile liflerin son kez sıkıştırılmaları, fazla nemlerini atmaları ve uygun kalınlığa gelmeleri

sağlanmaktadır. Erken yapıldığı durumda levha üzerine olumsuz etkileri olmaktadır.

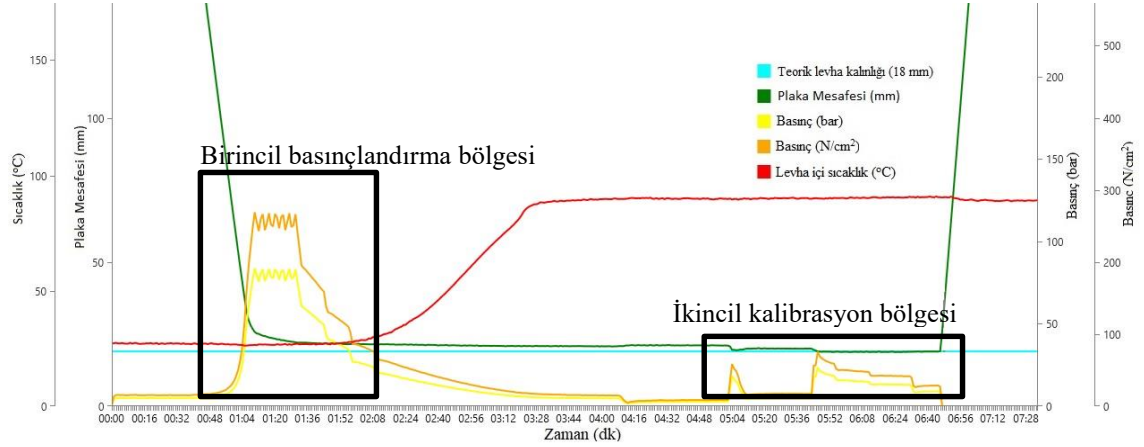
Belirtilen gözlemler sonucu sonraki referans levha basım süreci için levha pres süresi uzatılmış, birincil basınçlandırma bölgesinde salınım artırılmış ve ikincil kalibrasyon bölgesi pres diyagramının sonuna çekilmiştir. Ayrıca fiberlerin %nem içeriği artırılmıştır.



Şekil 4.2. Referans MDF levha basım ön çalışmalar iyileştirilmiş pres akış diyagramı

Şekil 4.2’de verilen diyagramdan görülebileceği gibi levha içi merkez sıcaklık sabit bir artış sergilememekte ve dalgalı bir yükseliş göstermektedir. Bu durumun birincil sebebi lignoselülozik fiberlerin yüksek %nem içerikleri ve serme matı boyunca bu nemin homojen dağılmamış olmasıdır. İkincil sebep ise lignoselülozik fiberlerin lif tutkal mikseri içerisinde tutkallama ve dairesel sirkülasyonu esnasında döner pedallar tarafından küçük topaklar haline gelmeleridir. Üre formaldehit tutkalının sıcaklık altında hidroliz ve kondenzasyonundan oluşan su buharı bu topaklar içerisinde hapsolmakta ve ısının dengesiz bir şekilde yükseliş trendi göstermesine neden olmaktadır. Diyagramda ayrıca ikincil kalibrasyon bölgesinde, artan pres süresi nedeniyle yeniden basınçlandırma yapılamadığı da görülmektedir.

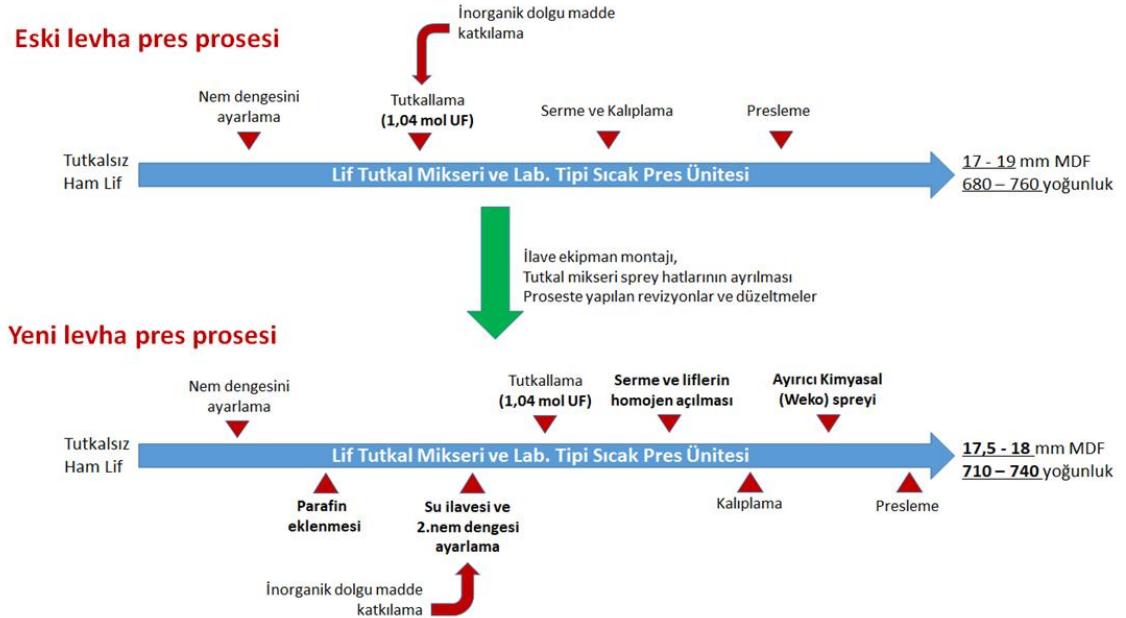
Gözlemlenen noktalar neticesinde lignoselülozik fiberlerin %nem içeriği için uygun ve hassas nokta belirlenmiş, lif tutkal mikseri içerisinde tutkallama sonrası oluşan topaklanmaların açılması için ekstra olarak vakum emiş ve ısıtıcı kurutma süreçleri eklenmiştir. Ayrıca ikincil kalibrasyon bölgesinde tutkalın tam kürlenmesi ile levhanın son formunu alabilmesi için İmalPal PL100 pres cihazına uygun parametreler yeniden programlanmıştır.



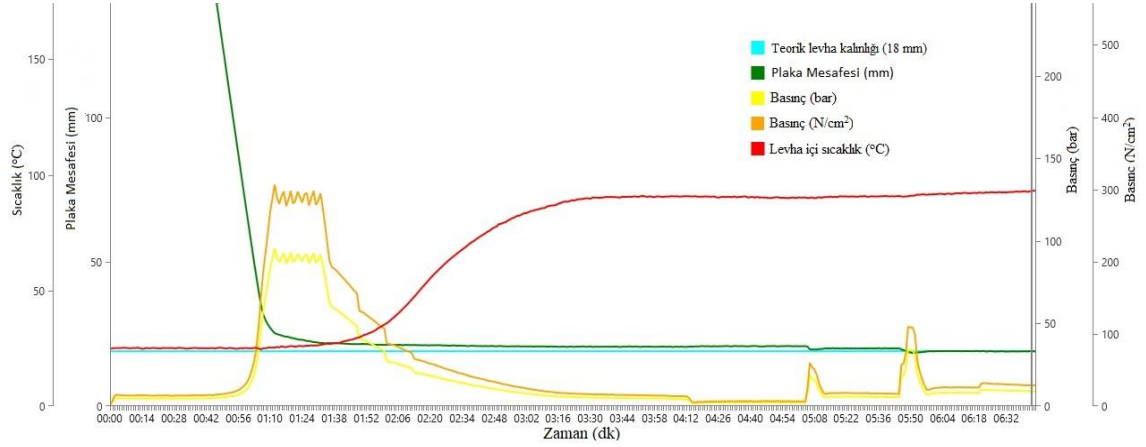
Şekil 4.3. Referans MDF levha basımı için nihai pres akış diyagramı ve parametreleri

Referans levha üretimi için yapılan ön çalışmalarda gözlemlenen hataların düzeltilmesi ile iyileştirmeler ile bundan sonraki çalışmalarda standart levha pres prosesini teşkil edecek parametreler belirlenmiştir. Şekil 4.3’de verilen son referans levha diyagramı incelendiğinde istenilen sıcaklık, basınç ve kalınlık değerlerine istenilen sürelerde ulaşıldığı teyit edilmiştir.

Referans levha basınç süreçlerinde edinilen tecrübeler ile birlikte eski ve yeni levha pres prosesleri aşağıdaki akış şemasında verilmektedir.

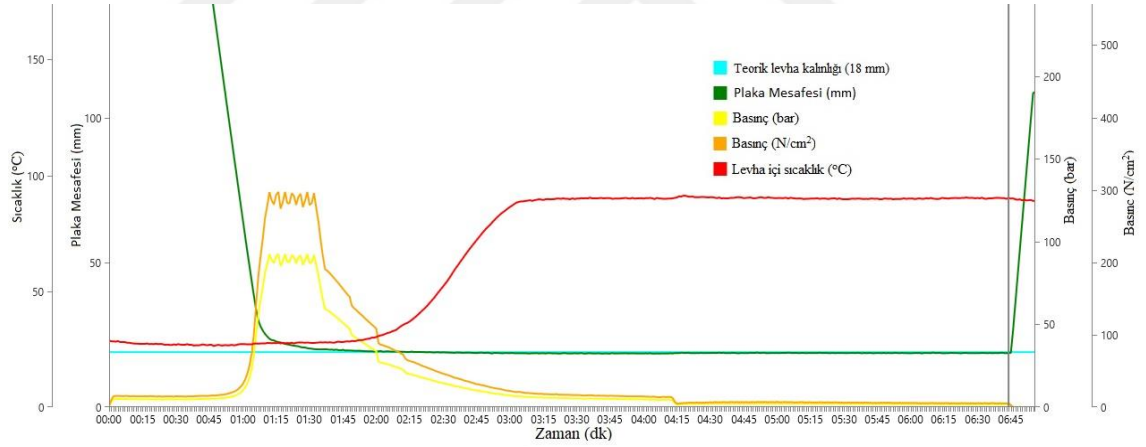


Şekil 4.4. MDF levha basımı için ön çalışma ve iyileştirilmiş süreçler akış şeması



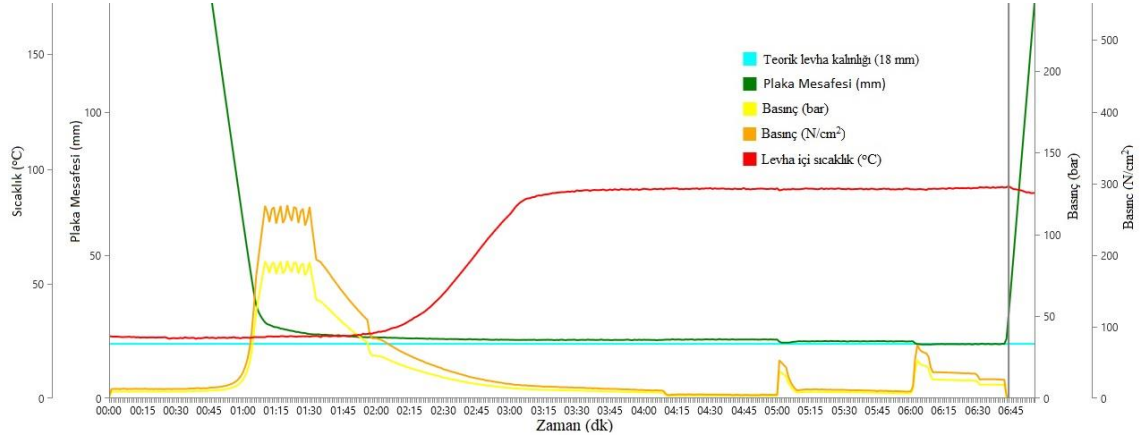
Şekil 4.5. AMMO modifiye fiberler ile üretilen MDF levha pres akış diyagramı

AMMO kimyasalı ile ön modifikasyonları yapılmış lignoselülozik fiberler ile üretilen MDF levha numunelerinin akış diyagramlarında birincil basınçlandırma ve ikincil kalibrasyon bölgelerinde istenilen basınç ve kalınlık değerlerine ulaşılmıştır. ~100 °C levha içi merkez sıcaklığına ~2dk 30sn dolaylarında ulaşılmış ve ~4dk 30sn boyunca kürlenme devam ettirilmiştir.



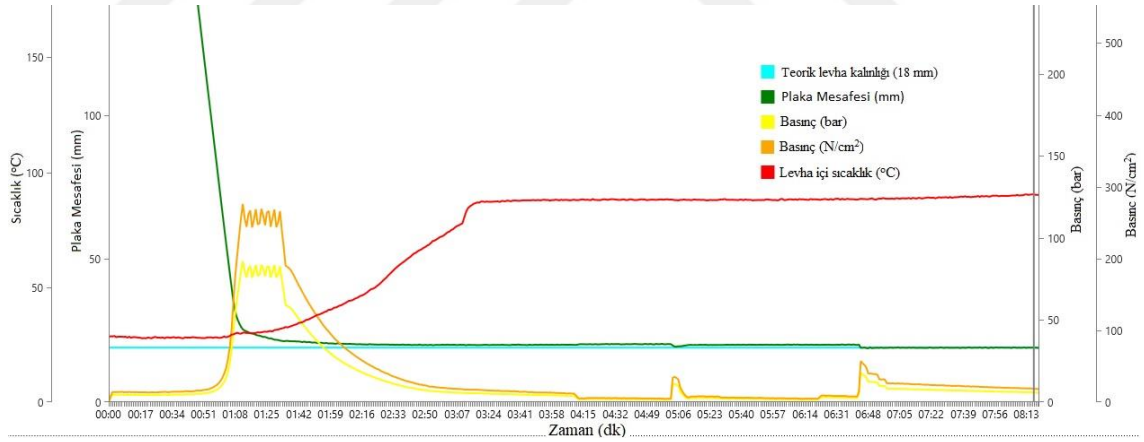
Şekil 4.6. HCTMO modifiye fiberler ile preslenen MDF levha pres akış diyagramı

HCTMO kimyasalı ile ön modifikasyonları yapılmış lignoselülozik fiberler ile üretilen MDF levha numunelerinin akış diyagramlarında birincil basınçlandırma ve ikincil kalibrasyon bölgelerinde istenilen basınç ve kalınlık değerlerine ulaşılmıştır. ~100 °C levha içi merkez sıcaklığına ~2dk 45sn dolaylarında ulaşılmış ve ~4dk 30sn boyunca kürlenme devam ettirilmiştir.



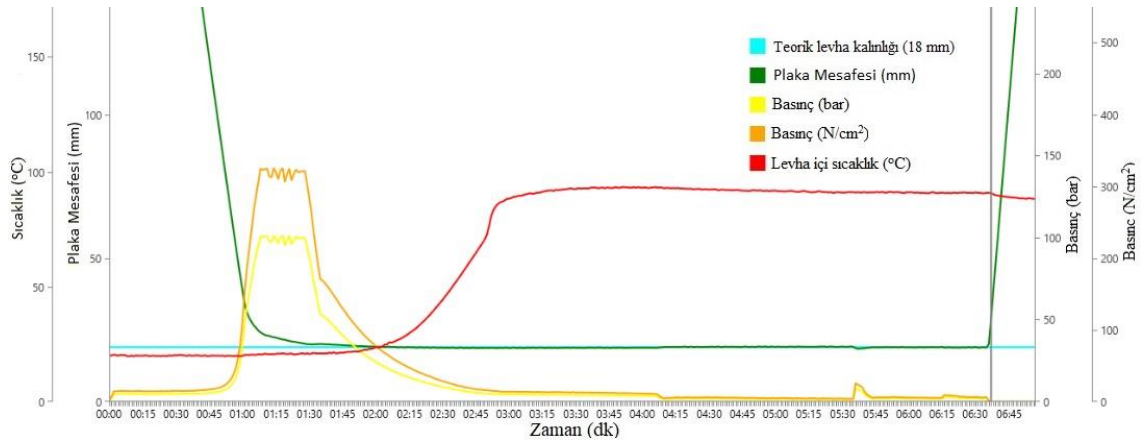
Şekil 4.7. IPTES:PEG600 modifiye fiberler ile preslenen MDF levha pres akış diyagramı

IPTES:PEG600 kimyasalı ile ön modifikasyonları yapılmış lignoselülozik fiberler ile üretilen MDF levha numunelerinin akış diyagramlarında birincil basınçlandırma ve ikincil kalibrasyon bölgelerinde istenilen basınç ve kalınlık değerlerine ulaşılmıştır. ~100 °C levha içi merkez sıcaklığına ~2dk 45sn dolaylarında ulaşılmış ve ~4dk 30sn boyunca kürlenme devam ettirilmiştir.

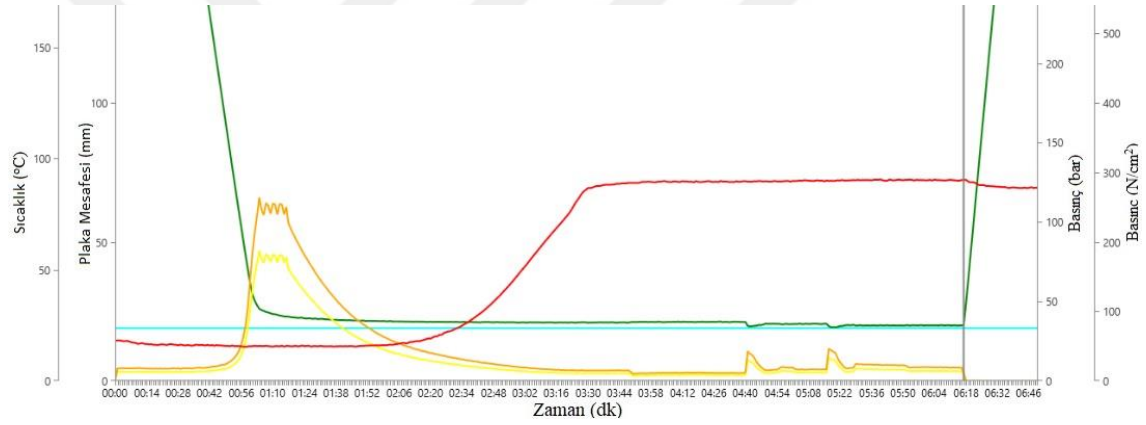


Şekil 4.8. IPDI:PEG600 modifiye fiberler ile preslenen MDF levha pres akış diyagramı

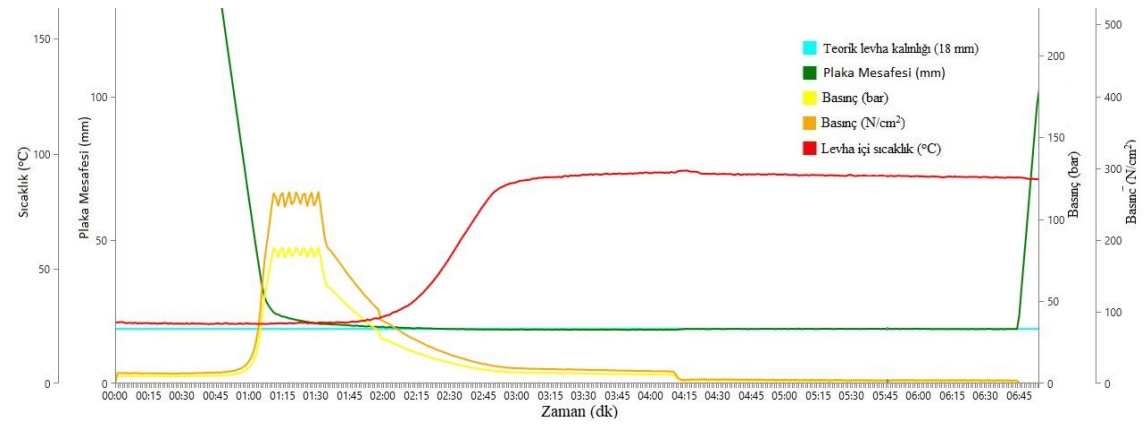
IPDI:PEG600 kimyasalı ile ön modifikasyonları yapılmış lignoselülozik fiberler ile üretilen MDF levha numunelerinin akış diyagramlarında birincil basınçlandırma ve ikincil kalibrasyon bölgelerinde istenilen basınç ve kalınlık değerlerine ulaşılmıştır. ~100 °C levha içi merkez sıcaklığına ~3dk 05sn dolaylarında ulaşılmış ve ~5dk 10sn boyunca kürlenme devam ettirilmiştir. IPDI:PEG600 polimerinin levha pres süresinin uzamasına sebep olduğu gözlenmektedir.



Şekil 4.9. Halloysit katkıli fiberler ile preslenen MDF levha pres akış diyagramı



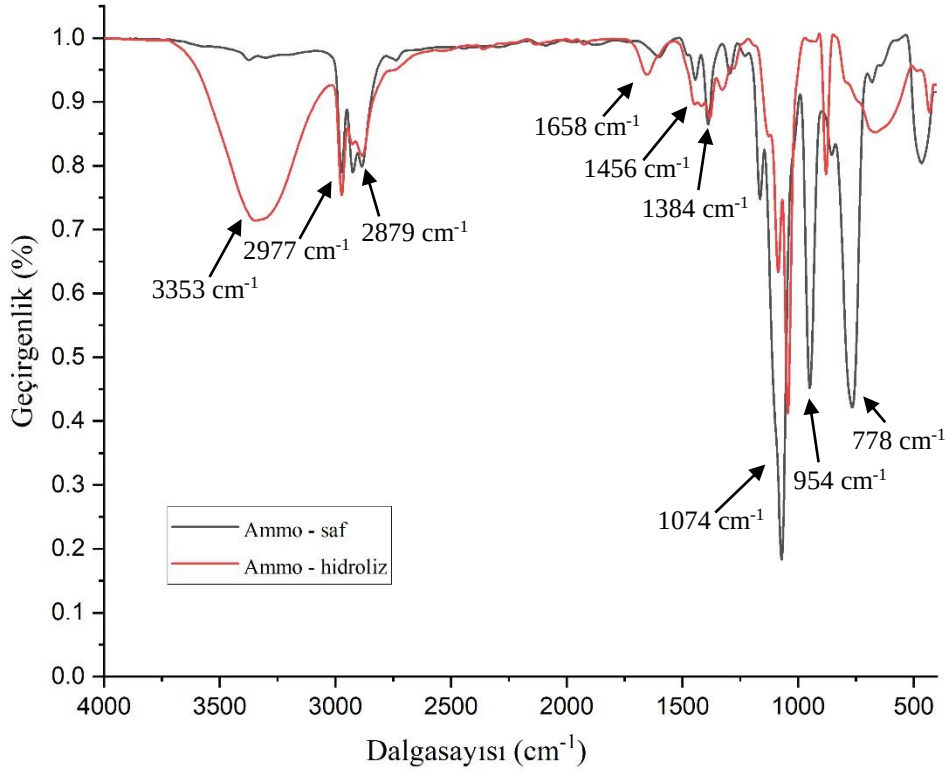
Şekil 4.10. Nanokil katkıli fiberler ile preslenen MDF levha pres akış diyagramı



Şekil 4.11. IPTES:PEG600 modifiye fiberler ile Halloysit + Nanokil (%3 - %2) katkıli MDF levha pres akış diyagramı

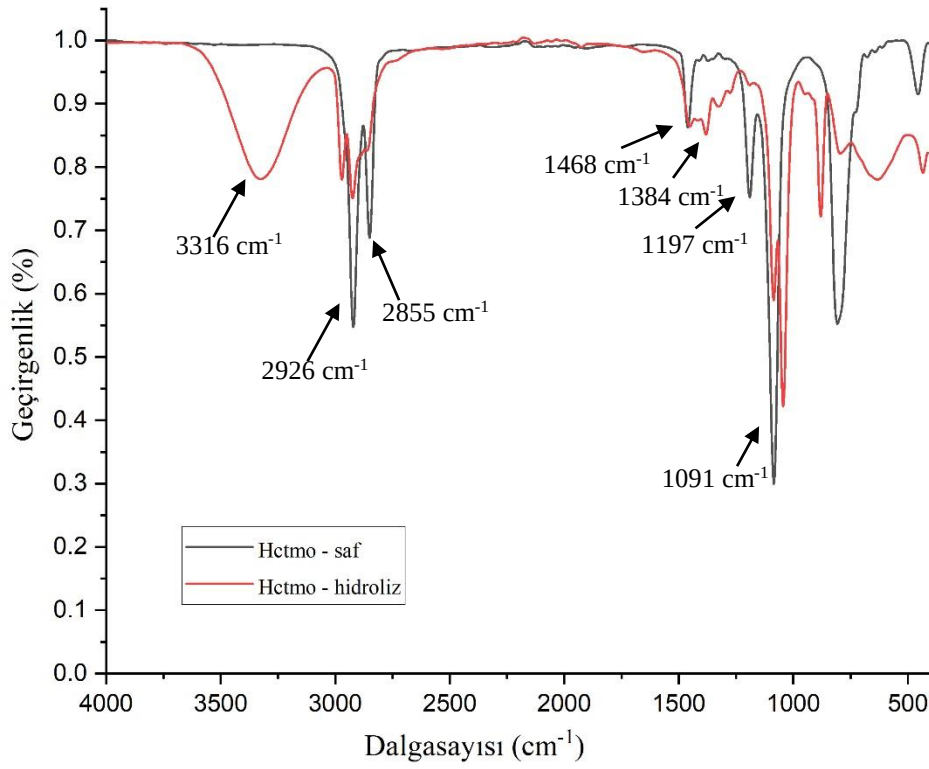
IPTES:PEG600 kimyasalı ile ön modifikasyonları yapılmış lignoselülozik fiberler içerisine tutkal katısına göre ağırlıkça %3 halloysit ve %2 nanokil dolgu maddesi katkılanmış MDF levha numunelerinin akış diyagramlarında birincil basınçlandırma ve ikincil kalibrasyon bölgelerinde istenilen basınç ve kalınlık değerlerine ulaşılmıştır. ~100 °C levha içi merkez sıcaklığına ~2dk 45sn dolaylarında ulaşılmış ve ~4dk 30sn boyunca kurlenme devam ettirilmiştir.

4.2. FT-IR Spektrumları



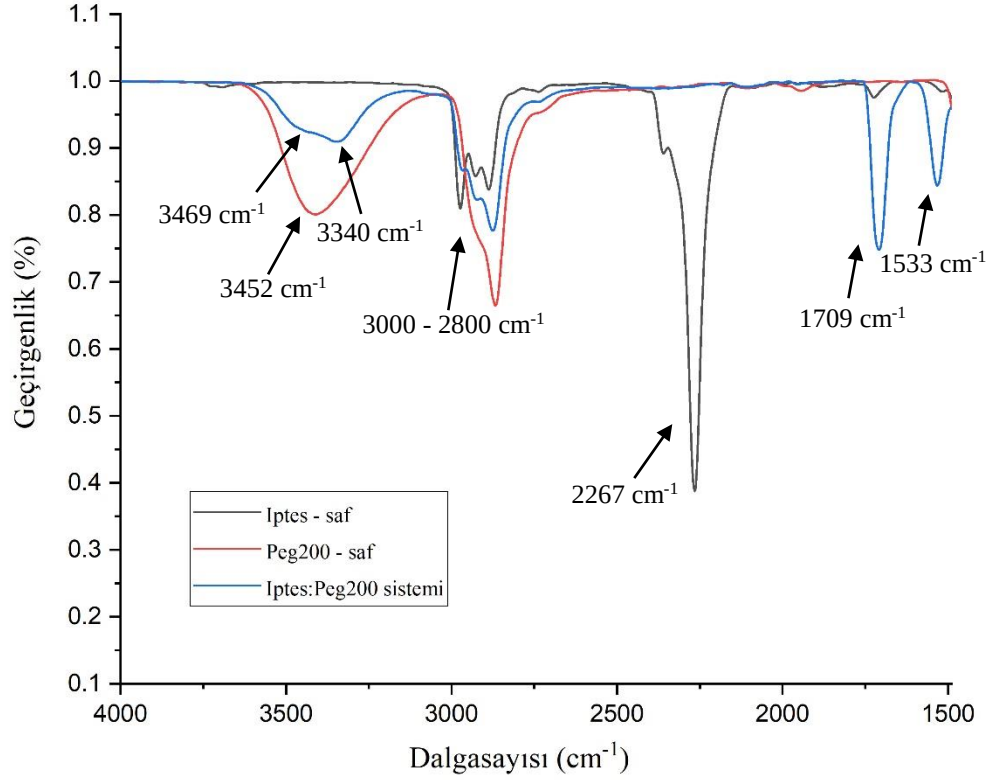
Şekil 4.12. 5 numaralı (AMMO) sistemi infrared spektrumu

Hidroliz sonrası 3353 cm⁻¹'de gözlenen Si-O-H gerilmesi ve 1074 cm⁻¹ Si-OCH₃'de gözlenen pikin şiddetinin azalması ile alkoksi gruplarının hidroliz olarak harcandığı ve hidroksil grupları oluşturduğu yorumlanmaktadır. 1658 cm⁻¹ gözlenen -O-H eğilmesi ortamda az miktarda hidroliz suyunun arttığını belirtmektedir. Ayrıca 2977 cm⁻¹'de -CH₃ ve 2879 cm⁻¹'de -CH₂- gerilmesi, 1456 cm⁻¹ -CH₃ ve 1384 cm⁻¹'de -CH₂- gerilmesi, 954 cm⁻¹ ve 778 cm⁻¹'de -Si-O- titreşimleri gözlenmektedir.



Şekil 4.13. 6 numaralı (HCTMO) sistemi infrared spektrumu

Hidroliz sonrası 3316 cm^{-1} 'de gözlenen Si-O-H gerilmesi ve 1091 cm^{-1} Si-OCH₃'de gözlenen pikin şiddetinin azalması ile alkoksi gruplarının hidroliz olarak harcandığı ve hidroksil grupları oluşturduğu yorumlanmaktadır. ~1600-1650 cm^{-1} dolaylarında-O-H eğilme titreşimi gözlenmediği için hidroliz suyunun tamamen tüketildiği düşünülmektedir. Ayrıca 2926 cm^{-1} 'de -CH₃ ve 2855 cm^{-1} 'de -CH₂- gerilmesi, 1468 cm^{-1} -CH₃ ve 1384 cm^{-1} 'de -CH₂- gerilmesi gözlenmektedir.



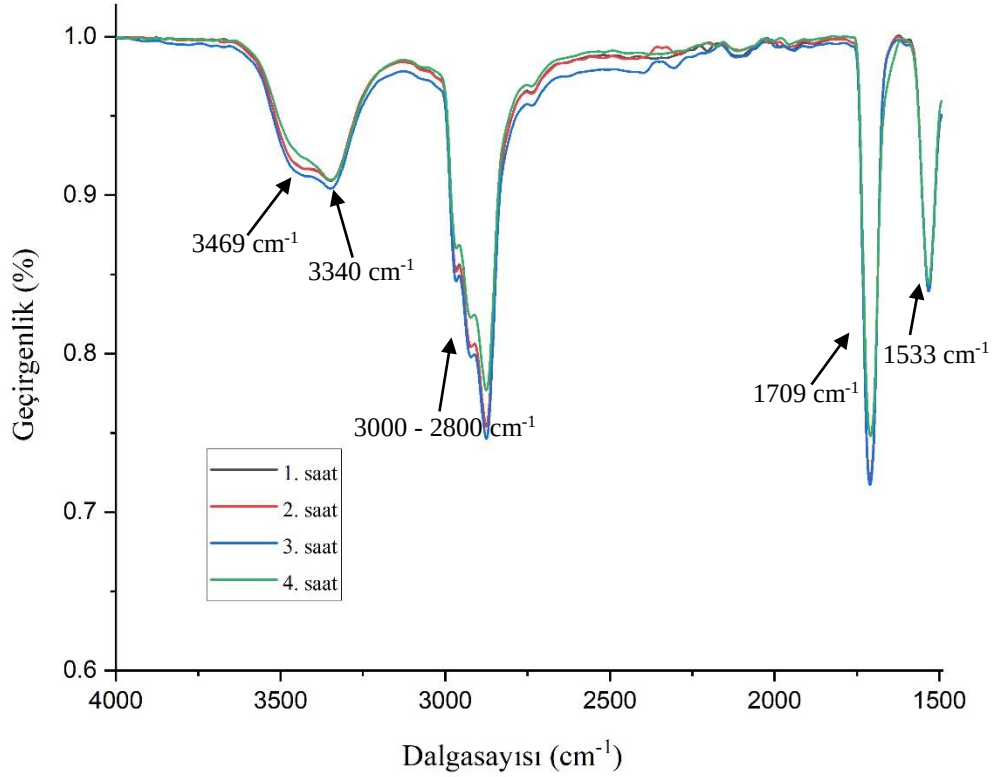
Şekil 4.14. 7 numaralı (IPTES:PEG200) sistemi infrared spektrumu

Literatür verileri göz önüne alındığında (Cakic 2015 ve Mishra 2006) poliüretan sistemlerinde izlenmesi gereken pikler ve karşılık gelen dalgasayıları aşağıda verilmektedir;

- 3500 – 3150 cm^{-1} / -N-H gerilme titreşimleri
- 3550 – 3200 cm^{-1} / -O-H gerilme titreşimleri
- 3000 – 2800 cm^{-1} / -C-H gerilme titreşimleri
- ~2270 cm^{-1} / -NCO gerilme titreşimleri
- 1800 – 1700 cm^{-1} / -üretan-C=O titreşimleri
- 1520 – 1530 cm^{-1} / -C-N ve N-H titreşimleri
- 1223 – 1243 cm^{-1} / bağlı -C-N ve -C-O gerilme titreşimleri
- 1070 – 1100 cm^{-1} / -C-O-C gerilme titreşimleri

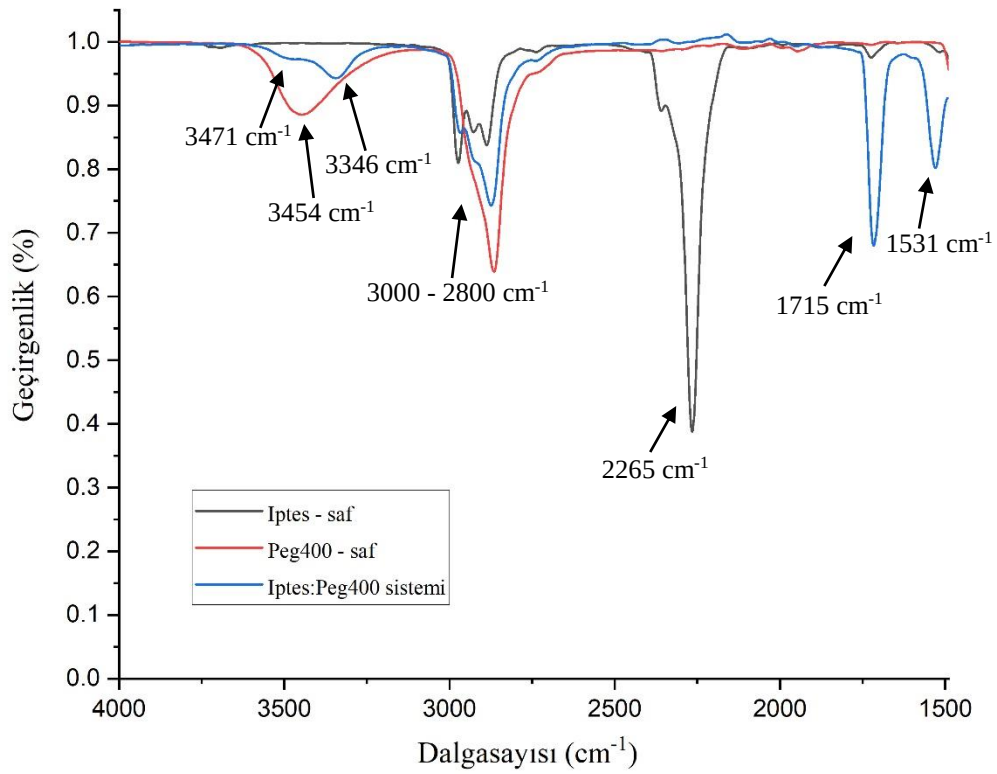
IPTES izosiyanat ve PEG200 poliol'ü sentez sistemlerinde reaksiyon sonrası polimerik numunelerden alınan FT-IR spektrumlarında poliüretan bağlarına özgü bu karakteristik pikler gözlenmiştir. Şekil 4.14.'de PEG200 poliol'den gelen hidroksil gruplarına ait 3452 cm^{-1} 'de gelen yayvan pikin şiddetinin azaldığı ve 3340 cm^{-1} 'de -N-H pikinin oluştuğu görülmektedir. 3469 cm^{-1} 'de gözlenen pik ortamda reaksiyona girmemiş fazla -OH gruplarının varlığını göstermektedir. IPTES izosiyanatına ait 2247 cm^{-1} 'de

gözlenen $-NCO$ pikinin tamamen kaybolduğu, 1709 cm^{-1} ve 1533 cm^{-1} 'de ürethan gruplarına özgü $-C=O$, $-C-N$ ve $-N-H$ piklerinin oluştuğu görülmektedir.



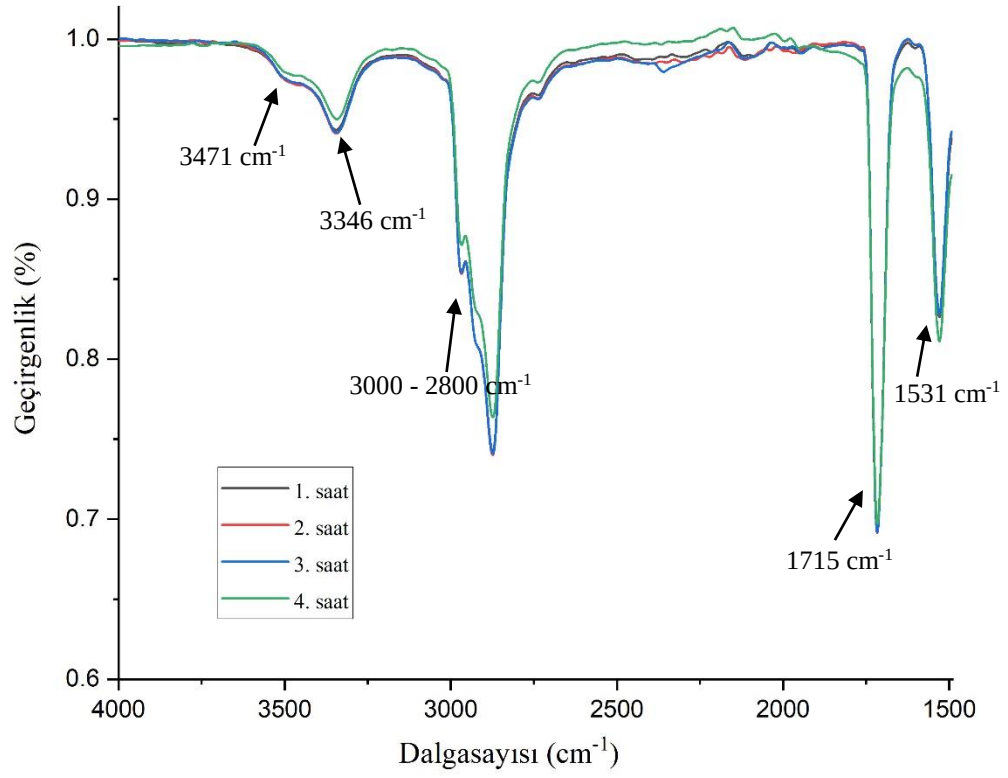
Şekil 4.15. 7 numaralı (IPTES:PEG200) sistemi saatlik reaksiyon takibi

Yukarıda detayları verilen IPTES:PEG200 sisteminin 4 saat süreyle reaksiyon takibi yapılmış ancak anlamlı bir değişiklik gözlenmemiştir. Reaksiyon ilk bir saat içerisinde tamamlanarak poliüretan oluşumu sağlanmaktadır.



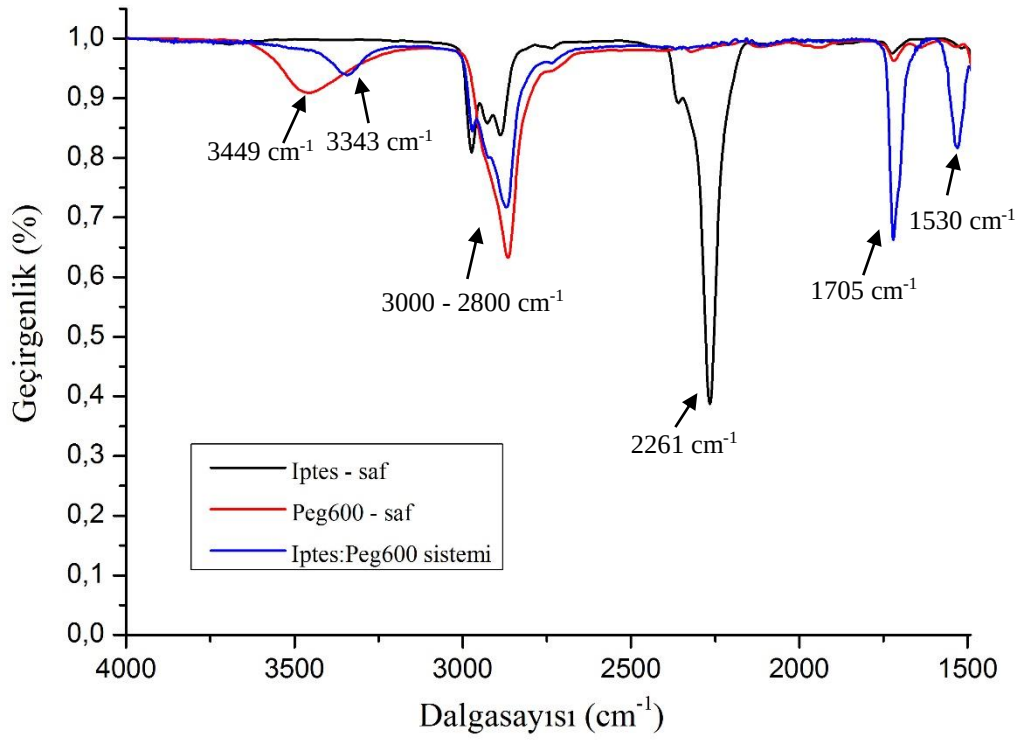
Şekil 4.16. 8 numaralı (IPTES:PEG400) sistemi infrared spektrumu

Şekil 4.14. altında detayları verilen karakteristik poliüretan pikleri IPTES:PEG400 sistemi için takip edilmiştir. Şekil 4.16'da PEG400 poliol'den gelen hidroksil gruplarına ait 3454 cm^{-1} 'de gelen yayvan pikin şiddetinin azaldığı ve 3346 cm^{-1} 'de -N-H pikinin oluştuğu görülmektedir. 3471 cm^{-1} 'de gözlenen pik ortamda reaksiyona girmemiş fazla -OH gruplarının varlığını göstermektedir. IPTES izosiyanatına ait 2265 cm^{-1} 'de gözlenen -NCO pikinin tamamen kaybolduğu, 1715 cm^{-1} ve 1531 cm^{-1} 'de üretan gruplarına özgü -C=O , -C-N ve -N-H piklerinin oluştuğu görülmektedir.



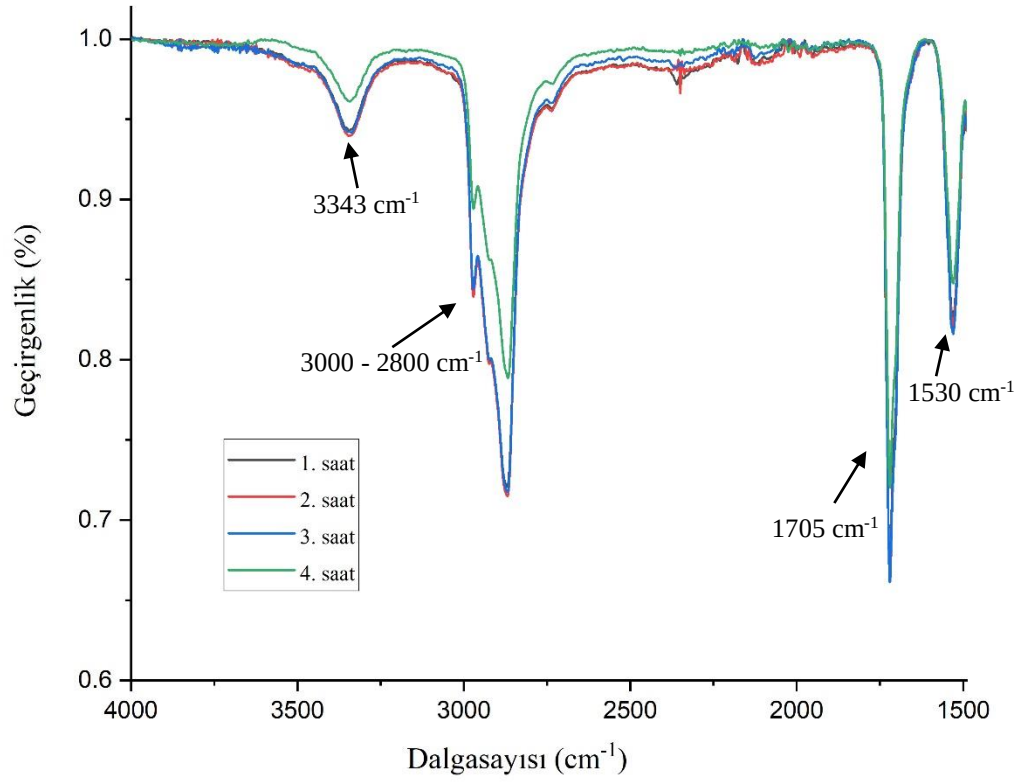
Şekil 4.17. 8 numaralı (IPTES:PEG400) sistemi saatlik reaksiyon takibi

Yukarıda detayları verilen IPTES:PEG400 sisteminin 4 saat süreyle reaksiyon takibi yapılmış ancak anlamlı bir değişiklik gözlenmemiştir. Reaksiyon ilk bir saat içerisinde tamamlanarak poliüretan oluşumu sağlanmaktadır.



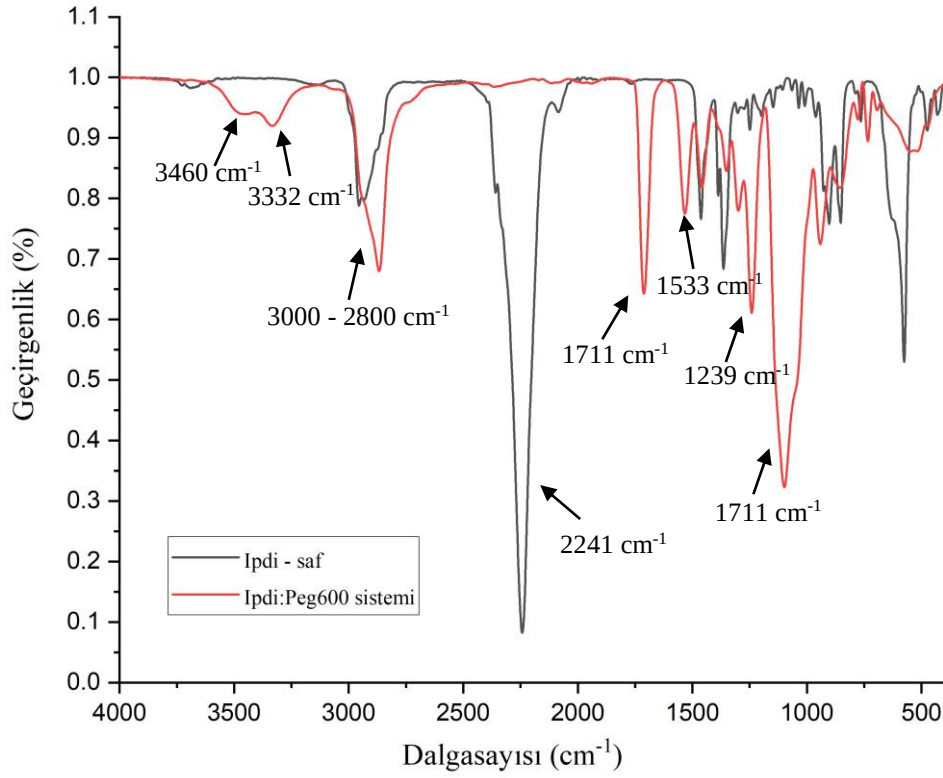
Şekil 4.18. 9 numaralı (IPTES:PEG600) sistemi infrared spektrumu

Şekil 4.14. altında detayları verilen karakteristik poliüretan pikleri IPTES:PEG600 sistemi için takip edilmiştir. Şekil 4.18'de PEG600 poliol'den gelen hidroksil gruplarına ait 3449 cm^{-1} 'de gelen yayvan pikin şiddetinin azaldığı ve 3343 cm^{-1} 'de -N-H pikinin oluştuğu görülmektedir. Reaksiyona girmemiş fazla -OH gruplarının varlığına dair bir pik gözlenmemektedir. IPTES izosiyanatına ait 2261 cm^{-1} 'de gözlenen -NCO pikinin tamamen kaybolduğu, 1705 cm^{-1} ve 1530 cm^{-1} 'de üretan gruplarına özgü -C=O , -C-N ve -N-H piklerinin oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4.19. 9 numaralı (IPTES:PEG600) sistemi saatlik reaksiyon takibi

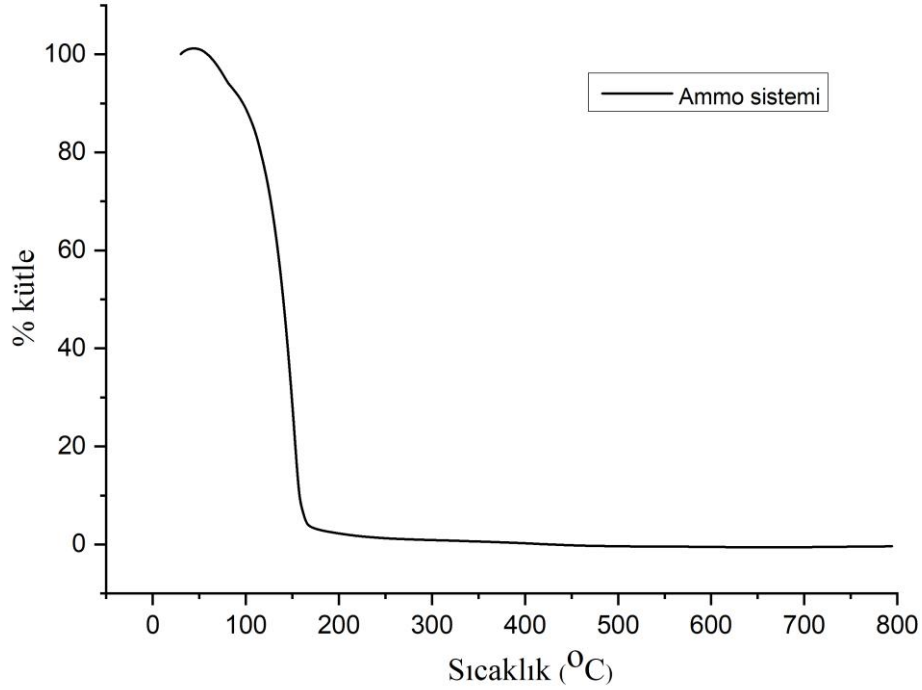
Yukarıda detayları verilen IPTES:PEG600 sisteminin 4 saat süreyle reaksiyon takibi yapılmış ancak anlamlı bir değişiklik gözlenmemiştir. Reaksiyon ilk bir saat içerisinde tamamlanarak poliüretan oluşumu sağlanmaktadır.



Şekil 4.20. 10 numaralı (IPDI:PEG600) sistemi infrared spektrumu

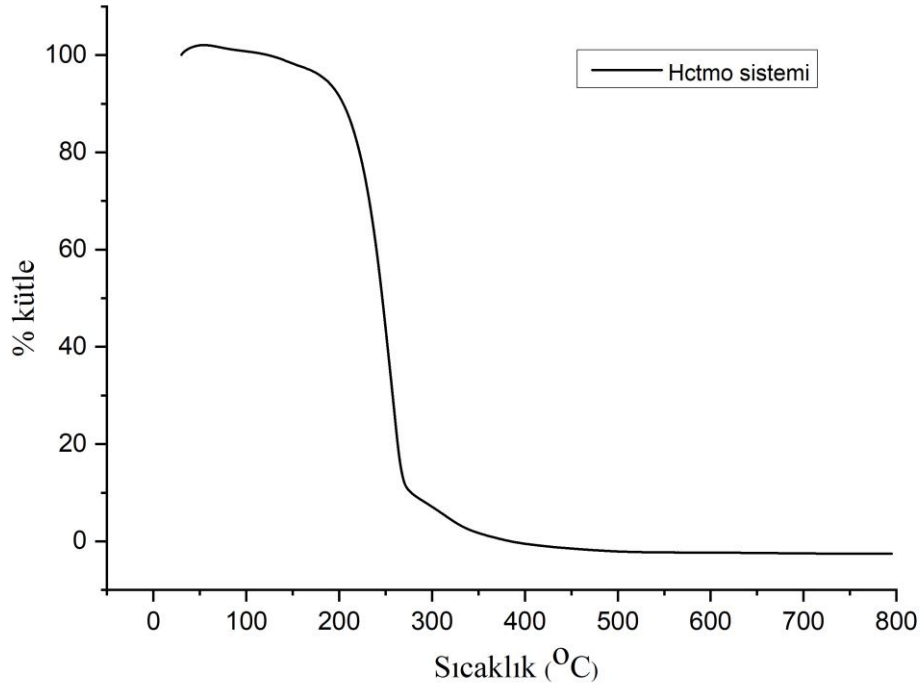
Şekil 4.14. altında detayları verilen karakteristik poliüretan pikleri IPDI:PEG600 sistemi için takip edilmiştir. Şekil 4.20’de IPTES izosiyanatına ait 2241 cm^{-1} ’de gözlenen -NCO pikinin tamamen kaybolduğu, 3332 cm^{-1} ’de -N-H titreşim pikinin oluştuğu görülmektedir. 3460 cm^{-1} ’de gözlenen pik ortamda reaksiyona girmemiş -OH gruplarının varlığını belirtmektedir. 1711 cm^{-1} ve 1533 cm^{-1} ’de üretan gruplarına özgü -C=O , -C-N ve -N-H piklerinin oluştuğu görülmektedir. 1239 cm^{-1} ’de -C-N ve -C-O gerilmeleri ve 1072 cm^{-1} ’de -C-O-C gerilme piki gözlenmektedir.

4.3. TG Analizleri



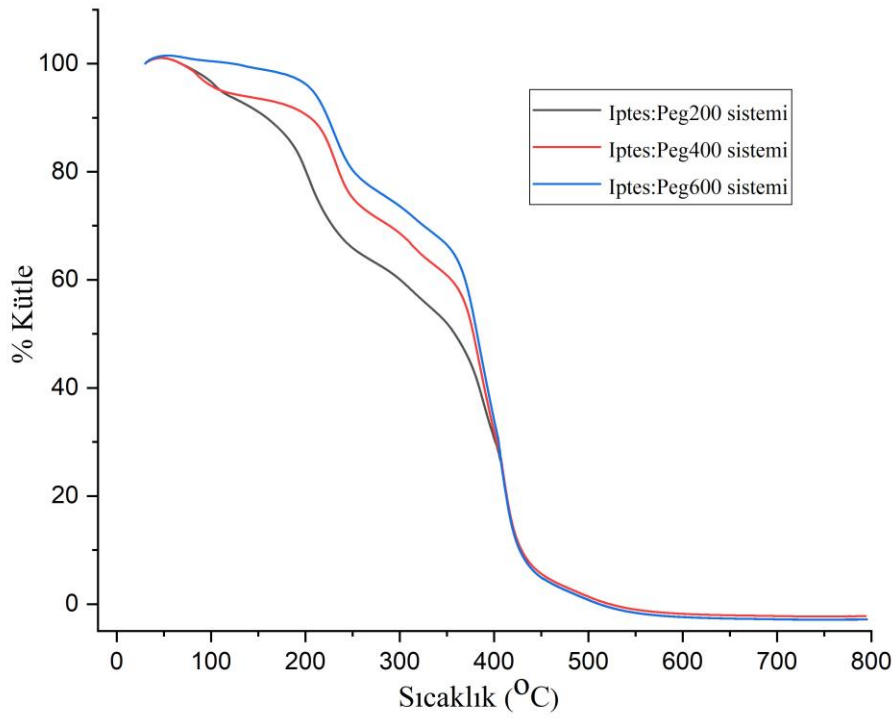
Şekil 4.21. 5 numaralı AMMO sistemi için TG eğrisi

Lignoselülozik liflerin yüzey modifikasyonu için hazırlanan AMMO sisteminin TG analizleri yapılmış ve ~80 °C'lerden itibaren sistemin hızlı bir şekilde bozunmaya başladığı gözlenmiştir. MDF levhaların üretimi esnasında serme matının alt ve üst yüzeylerinde bulunan odun fiberleri ~220 °C, merkezde bulunan odun fiberleri ise ~100 °C sıcaklığa uzun süreler ile maruz kalmaktadır. Ayrıca, seri üretim proseslerinde (Bkz: Şekil 3.1.) odun cipslerinin liflendirildikten sonra geliştirilen yüzey modifikatörü ile işlem görme ve tutkallama sonrası presleme için serme matına ulaşması esnasında ~100 - 120 °C'lerde sıcak buhar ile taşındığı da göz önüne alınmalıdır. Ortalama bir değer vermek gerekirse, geliştirilen modifikatörün MDF levha üretim prosesleri esnasında ~150 – 200 °C gibi sıcaklıklarda termal kararlılık göstermesi gerekmektedir. Bu bilgiler ışığında, lignoselülozik liflerin yüzey modifikasyonu için geliştirilecek sistemin yüksek sıcaklıklara dayanıklı olması gerekmektedir ve AMMO modifikatörü bu bağlamda yetersiz kalmaktadır.



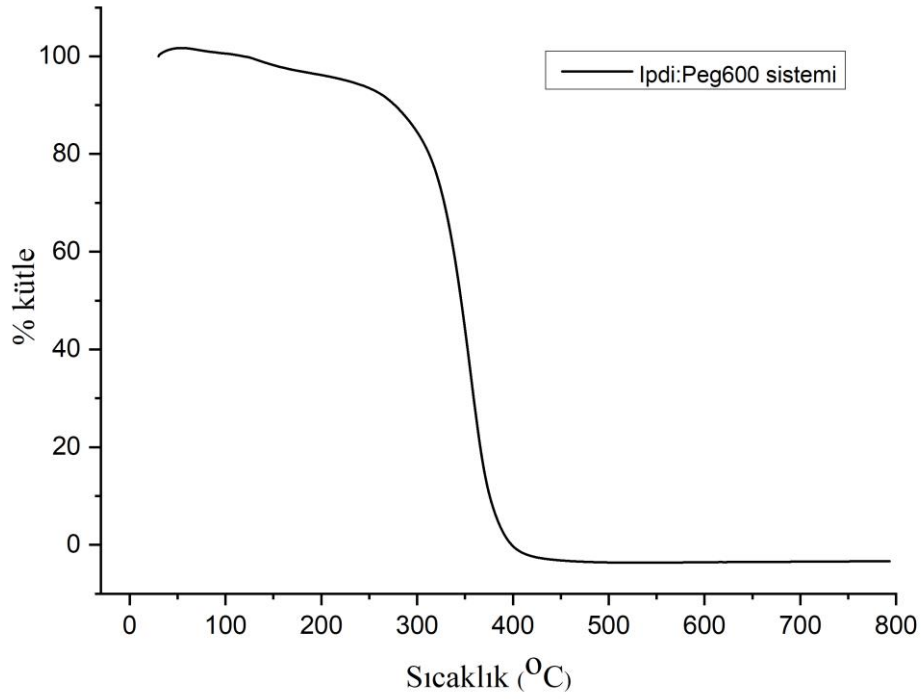
Şekil 4.22. 6 numaralı HCTMO sistemi için TG eğrisi

Lignoselülozik liflerin yüzey modifikasyonu için hazırlanan HCTMO sisteminin TG analizleri yapılmış ve ~180 °C'lerden itibaren sistemin hızlı bir şekilde bozunmaya başladığı gözlenmiştir. Şekil 4.21'de belirtilen nedenlerden ötürü HCTMO sistemi yetersiz kalmaktadır.



Şekil 4.23. 7, 8 ve 9 numaralı IPTES:PEG poliüretan bazlı sistemler TG eğrileri

Lignoselülozik liflerin yüzey modifikasyonu için hazırlanan poliüretan sistemlerinin TG analizleri yapılmıştır. PEG bileşiklerinin ~300 – 400 °C sıcaklıklarda (Khairuddin 2016) ve poliüretan bağlarının çoğunlukla ~200 – 300 °C sıcaklıklarda (Ketata 2005) termal bozunmaya uğradığı bilinmektedir. Poliüretan bağının termal kararlılığı sentez koşullarına olduğu kadar başlangıç öncül materyallerine de bağlıdır. Bir poliüretan bileşiği termal dekompozisyona uğramaya başladığı durumda ilk olarak orijinal poliöl ve izosiyanat bileşikler bozunmaya başlamakta, takiben çeşitli alken, sekonder amin ve karbondioksit bileşiklerinin oluşması ve evaporasyonu ile kütle kaybıyla devam etmektedir. Sistemlerde öncül izosiyanat bileşikler aynı tutulduğundan, kullanılan poliollerin artan kütlesi ile sentezlenen poliüretan bileşiklerinin termal kararlılığının da arttığı görülmektedir. TG grafiğinde 150 – 250 °C arasındaki ilk omuz bölgesindeki bozunmalar incelendiğinde IPTES:PEG600 sisteminin diğer sistemlere göre çok daha kararlı olduğu belirlenmiştir. 250 – 400 °C arasındaki ikinci omuz bölgesindeki poliöl gruplarının termal dekompozisyonu incelendiğinde yine PEG600 sisteminin daha kararlı olduğu görülmektedir. En uygun davranışı gösteren IPTES:PEG600 sistemi ~230 °C’lerden itibaren ~400 °C’lere kadar kademeli bir şekilde bozunmakta ve MDF levha üretim prosesleri esnasında karşılaşacağı ~150 – 200 °C sıcaklık koşullarına yeterli dayanımı sergilemektedir.



Şekil 4.24. 10 numaralı IPDI:PEG600 sistemi TG eğrisi

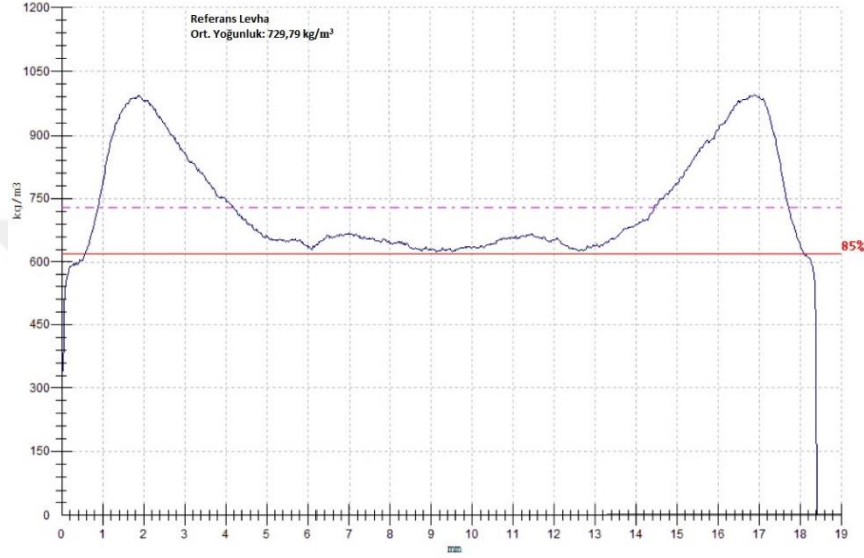
Lignoselülozik liflerin yüzey modifikasyonu için hazırlanan diğer bir üretan sistemi olan IPDI:PEG600 sisteminin TG analizi yapılmış ve ~300 °C'lerden itibaren ~400 °C'lere kadar kademeli bir şekilde bozunma sergilediği gözlenmiştir. ~150 – 250 °C aralığındaki bölgede poliüretan bağlarının bozunmasının, IPTES kullanılan sistemlere göre minimal olduğu belirlenmiştir. Buna bağlı olarak oluşan poliüretan bileşiğinin termal kararlılığının daha yüksek olduğu yorumu yapılmıştır ve MDF levha üretim prosesleri esnasında karşılaşılabilecek ~150 – 200 °C sıcaklık koşullarına yeterli dayanımı sergilemektedir.

4.4. Referans ve Katkılı MDF Levhaların Testleri

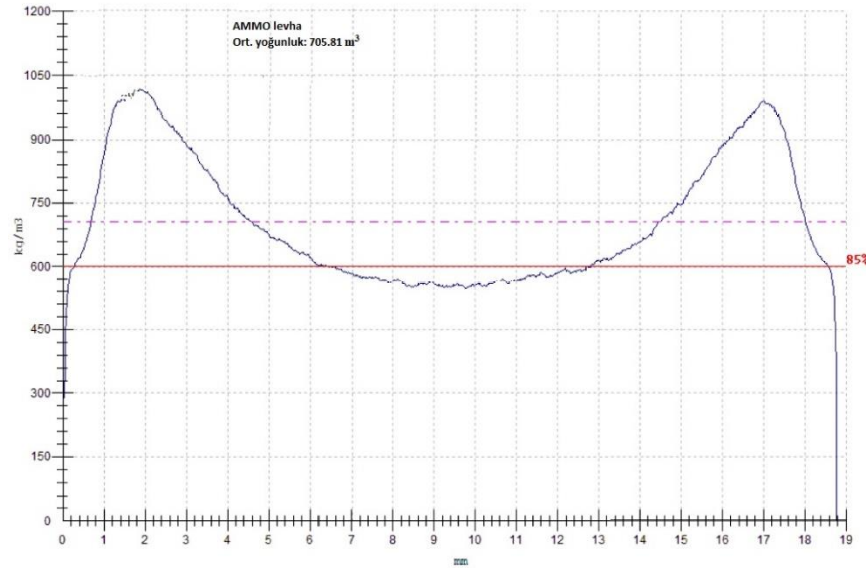
Tozuma önleyici modifikatörler ile işlem gören fiberler ve inorganik dolgu malzemesi katkılı fiberler ile üretilen MDF levhaların ilgili testleri yapılarak, referans MDF levhalar ile kıyaslanmıştır.

4.4.1. Tozuma önleyici modifikatör katkılı MDF levhaların testleri

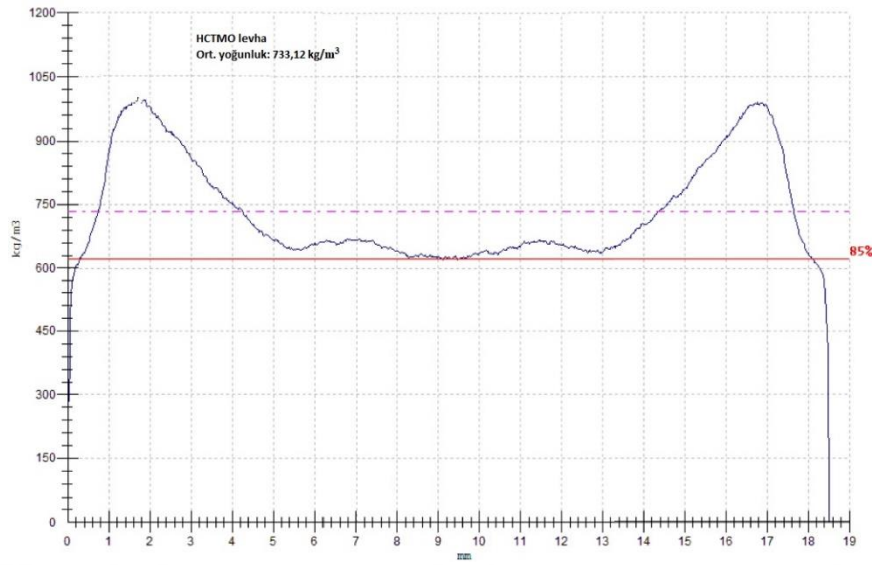
4.4.1.1. Yoğunluk dağılım grafikleri



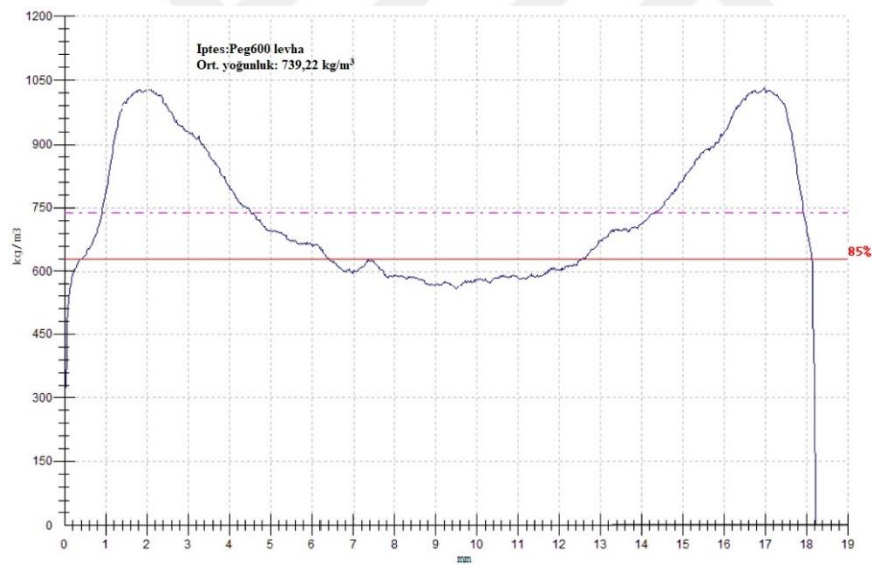
Şekil 4.25. Referans MDF levha numunesi yoğunluk dağılım grafiği



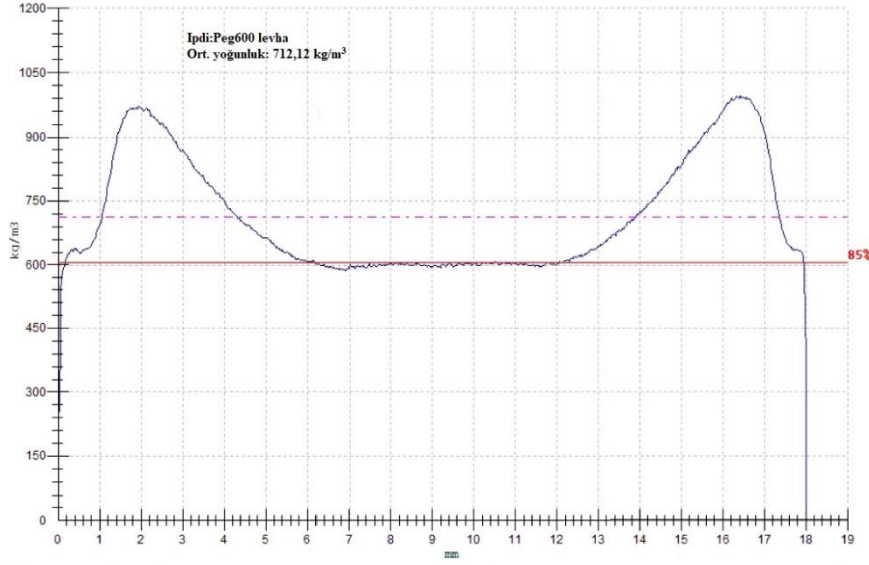
Şekil 4.26. AMMO modifiye fiberler ile üretilen MDF levha numunesi yoğunluk dağılım grafiği



Şekil 4.27. HCTMO modifiye fiberler ile üretilen MDF levha numunesi yoğunluk dağılım grafiği



Şekil 4.28. IPTES:PEG600 modifiye fiberler ile üretilen MDF levha numunesi yoğunluk dağılım grafiği



Şekil 4.29. IPDI:PEG600 modifiye fiberler ile üretilen MDF levha numunesi yoğunluk dağılım grafiği

Belirlenen pres parametreleri ile basılan levhalardan alınan yoğunluk grafiklerinde merkez bölge yoğunluk dağılımının ve yüzey yoğunluk dağılımının referans örnekler baz alındığında uygun aralıklarda olduğu görülmüştür. Lif modifikasyonunun bu etmen üzerine olumsuz bir etkisi bulunmamaktadır.

4.4.1.2. Fiziksel ve mekanik mukavemet testleri

Yüzey modifikasyonlarının MDF levhaya olan fiziksel ve mekanik etkilerini incelemek için her bir sistemden 5 paralel levha numunesi üretilmiş ve her test için sonuçların ortalaması çizelgelerde belirtilmiştir. Sistemler, inorganik dolgulu levha ve muadili referans levhalardan ayrı olarak, kendi içlerinde bağlı değerlendirilmektedir. Levhaların üretiminde parafin emülsiyon eklemesi yapılmıştır, su alma ve şişme testleri bu kapsamda incelenmelidir.

Çizelge 4.1. Referans ve katkılı MDF levhaların eğilme direnci testi sonuçları

Sistem No	Numune Adı	Eğilme direnci			
		Uzunluk (mm)	Genislik (mm)	Esneklik (N/mm ²)	Elastiklik (N/mm ²)
0	Referans	410,00	49,32	38,03	3107,19
5	AMMO	410,00	49,30	42,00	3634,04
6	HCTMO	410,00	49,27	38,66	3584,71
9	IPTES:P600	410,00	49,32	46,30	4128,77
10	IPDI:P600	410,00	49,10	42,14	3655,55

Fiberlerin yüzey modifikasyonu sonucu tüm sistemlerde esnekliğin ve elastik modülün arttığı görülmektedir. IPTES:P600 sisteminin en yüksek değerlere sahip numune olmasından dolayı, tozuma analiz testinde yatar testere ile mekanik işlem görmesi sonucu en az tozuma yapan ürün olması beklenmiş ve analiz sonuçlarında da aynı doğrultuda sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 4.2. Referans ve katkılı MDF levhaların çekme direnci testi sonuçları

Sistem No	Numune Adı	Çekme direnci			
		Uzunluk (mm)	Genislik (mm)	Kuvvet (N)	İç Bağlanma (N/mm ²)
0	Referans	49,66	49,42	956,50	0,39
5	AMMO	49,73	49,36	1058,00	0,43
6	HCTMO	49,63	49,27	802,50	0,33
9	IPTES:P600	49,64	49,45	1087,50	0,45
10	IPDI:P600	49,71	49,10	1049,50	0,42

Üre-formaldehit bağlayıcısı ile kolayca etkileşime girebilecek amin ve izosiyanat uç gruplarına sahip 5, 9 ve 10 numaralı sistemlerde paralel ölçüde levha içi iç bağlanmanın arttığı gözlenmektedir. Hidrofobik karakterde uzun alkil zincirine sahip 6 numaralı sistemde ise hidrofilik karakterdeki bağlayıcı ile uyumsuzluk nedeniyle iç bağlanmanın negatif yönde etkilendiği gözlenmiştir. Artan iç bağlanma kuvveti ile birlikte numunelerin tozuma analiz testinde yatar testere ile mekanik işlem görmesi sonucu tozumalarının da azalması beklenmiş ve analiz sonuçlarında da aynı doğrultuda sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 4.3. Referans ve katkılı MDF levhaların yüzey dayanıklılık testi sonuçları

Sistem No	Numune Adı	Yüzey Dayanıklılığı			
		Uzunluk (mm)	Genislik (mm)	Kuvvet (N)	Yüzey dayanıklılık (N/mm ²)
0	Referans	49,69	49,45	1313,00	1,31
5	AMMO	49,69	49,26	996,50	1,02
6	HCTMO	49,70	49,38	860,00	0,86
9	IPTES:P600	49,68	49,45	1234,50	1,23
10	IPDI:P600	49,73	49,43	1268,00	1,27

Hidrofobik karakterdeki HCTMO sisteminin UF bağlayıcı ile uyumsuzluğunun etkisi yüzey dayanıklılık testinde de gözlenmektedir. 5 numaralı sistemde ise AMMO modifikatörünün levha pres esnasında ~220 °C'deki sıcak pres sacı ile doğrudan teması sonucu termal bozunmaya uğradığı ve üre formaldehitin yüzeydeki kürlenmesini olumsuz etkileyerek levha numunelerinin yüzey dayanıklılığında azalmaya neden olduğu

düşünülmektedir. Benzer durum bir ölçüde 9 ve 10 numaralı sistemlerde de gözlenmektedir. TG analizlerine dayanılarak yapılan bu yorum, termal dayanıklılık sıralaması $10 > 9 > 5$ numaralı sistemlerin yüzey dayanıklılık sonuçları ile de eşleşmektedir. 5 numaralı sistem için elde edilen yüzey dayanıklılık sonucu oldukça düşük olsa da, 9 ve 10 numaralı sistemler için sonuçlar kabul edilir sınırlar içerisindedir.

Çizelge 4.4. Referans ve katkılı MDF levhaların vida tutma testi sonuçları

Sistem No	Numune Adı	Vida Tutma		
		Uzunluk (mm)	Genislik (mm)	Kenar (N)
0	Referans	74,54	74,78	960,50
5	AMMO	74,90	74,66	855,50
6	HCTMO	74,56	74,65	834,00
9	IPTES:P600	74,58	75,17	890,50
10	IPDI:P600	74,89	74,44	893,50

Vida tutma test sonuçları Çizelge 4.3’de yapılan gözlemler ile değerlendirilmektedir. Levha pres süreci esnasında levha merkez sıcaklığı ~4,5 dakika boyunca ~100 °C sıcaklıklarda sabit tutulmaktadır ve modifikatörün termal dekompozisyonuna bağlı olarak üre formaldehit bağlayıcının kürlenme davranışına göre vida tutma mukavemetlerinin azaldığı düşünülmektedir. 9 ve 10 numaralı sistemler için sonuçlar kabul edilir sınırlar içerisindedir.

Çizelge 4.5. Referans ve katkılı MDF levhaların su alma ve suda şişme testi sonuçları

Sistem No	Numune Adı	Uzunluk (mm)	Genişlik (mm)	Kalınlık (mm)	Ağırlık (g)	Suda Şişme		Su Alma	
						Kalınlık 24 saat (mm)	Kalınlık Şişme 24 saat (%)	Ağırlık 24 saat (g)	Su Alma 24 saat (%)
0	Referans	49,72	49,38	16,77	32,94	17,87	6,59	39,81	20,91
5	AMMO	49,27	49,70	16,44	31,64	18,02	9,58	39,22	23,92
6	HCTMO	49,72	49,26	15,90	31,77	19,39	21,99	45,35	42,92
9	IPTES:P600	49,42	49,71	16,84	30,05	17,66	7,13	38,32	27,61
10	IPDI:P600	49,25	49,68	16,48	33,59	19,11	15,96	46,56	38,68

Su alma test sonuçları incelendiğinde 9 ve özellikle 10 numaralı sistemlerde artış olduğu gözlenmektedir. 10 numaralı sistemde 9 numaralı sisteme göre daha fazla su alma ve şişmenin nedeninin, FTIR spektrumlarında da görülebileceği gibi, sistemde reaksiyona girmemiş artık hidroksil gruplarından kaynaklandığı düşünülmektedir. 5 ve 9 numaralı sistemler için test sonuçları kabul edilir sınırlar içerisinde iken 6 ve 10 numaralı sistemlerde çok fazla su absorpsiyonu meydana gelmektedir.

4.4.1.3. Serbest formaldehit salımı testleri

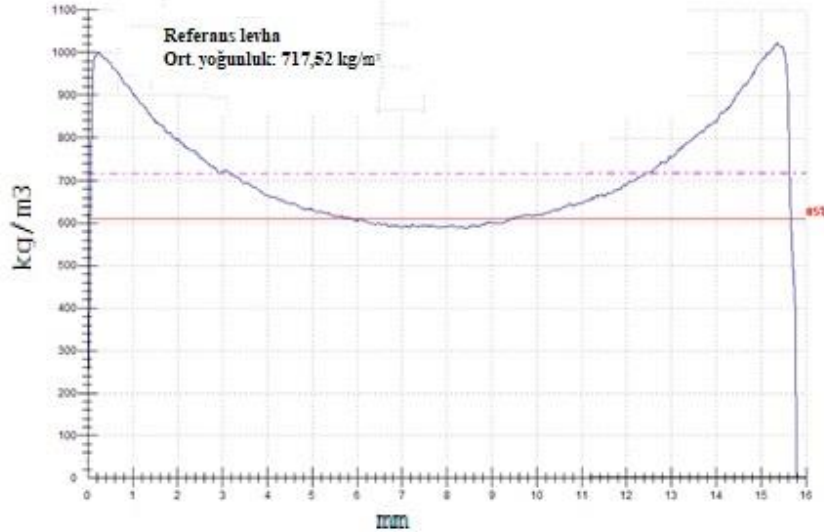
Çizelge 4.6. Referans ve katkılı MDF levhaların serbest formaldehit salımı testi sonuçları

Sistem No	Numune Adı	Perforatöre konulan numune miktarı (g)	Rutubet %	Cihazdan Okunan Değer mg/l	F Faktörsüz Sonuç mg/100g	Sonuç mg/100g
0	Referans	103,16	6,15	9,59	19,74	22,33
5	AMMO	102,63	5,61	5,04	10,37	11,55
6	HCTMO	104,10	5,57	6,76	13,71	15,35
9	IPTES:P600	101,12	5,49	0,91	1,94	2,19
10	IPDI:P600	104,36	4,27	2,22	4,40	5,68

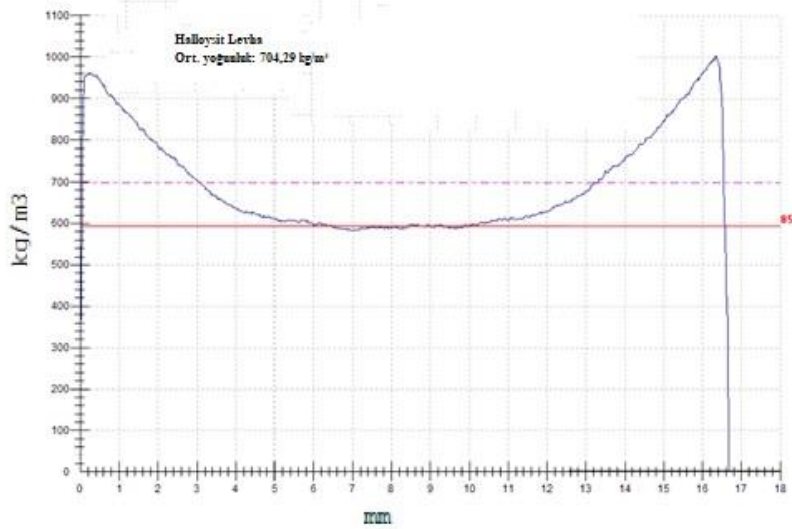
Amin, hidroksil ve izosiyanat grupları, levha üretiminde artık olarak kalan serbest formaldehit molekülleri ile halihazırda hızlı reaksiyon vererek bağlayabilecek özelliğe sahiptir. Bu durum serbest formaldehit salımı testlerinde de görülmektedir ve tüm sistemlerde bir azalma mevcuttur. 9 ve 10 numaralı sistemlerde ise izosiyanat varlığı nedeniyle formaldehitin daha da fazla bertaraf edilmesi söz konusudur.

4.4.2. İnorganik dolgu malzemesi katkılı MDF levhaların testleri

4.4.2.1. Yoğunluk dağılım grafikleri



Şekil 4.30. Halloysit katkılı fiberler ile üretilen MDF levha numunesi yoğunluk dağılım grafiği



Şekil 4.31. Nanokil katkılı fiberler ile üretilen MDF levha numunesi yoğunluk dağılım grafiği

Belirlenen pres parametreleri ile basılan levhalardan alınan yoğunluk grafiklerinde merkez bölge yoğunluk dağılımının ve yüzey yoğunluk dağılımının uygun aralıklarda olduğu görülmüştür. İnorganik dolgu maddesi katkılamanın bu etmen üzerine olumsuz bir etkisi bulunmamaktadır.

4.4.2.2. Fiziksel ve mekanik mukavemet testleri

İnorganik dolgu maddesi katkılamanın MDF levhaya olan fiziksel ve mekanik etkilerini incelemek için her bir sistemden 5 paralel levha numunesi üretilmiş ve her test için sonuçların ortalaması çizelgelerde belirtilmiştir. Sistemler, yüzey modifikatörü uygulanmış ve muadili referans levhalardan ayrı olarak, kendi içlerinde bağlı değerlendirilmektedir. Su alma ve şişme testlerinde, yalnızca dolgu maddesinin etkinliğinin değerlendirilmesi amacıyla, levhalara rutin metot olan parafin ilavesi uygulanmamıştır. Su alma ve şişme test sonuçları bu bağlamda bağlı olarak değerlendirilmeli ve önceki bölümdeki parafin uygulanmış sonuçlar ile kıyaslanmamalıdır.

Çizelge 4.7. Halloysit katkılı levhaların su alma ve şişme testleri

Sistem No	Levha Adı	Uzunluk (mm)	Genişlik (mm)	Kalınlık (mm)	Ağırlık (g)	Suda Şişme		Su Alma	
						Kalınlık 24 saat (mm)	Kalınlık Şişme 24 saat (%)	Ağırlık 24 saat (g)	Su Alma 24 saat (%)
0	Referans	49,03	48,91	17,60	31,93	22,72	29,13	61,32	92,36
11	%1 Halloysit katkılı	48,94	48,81	19,99	29,82	22,03	25,23	61,20	84,39
12	%3 Halloysit katkılı	49,86	49,67	18,01	29,66	22,23	26,28	62,11	81,10
13	%5 Halloysit katkılı	49,85	49,91	19,36	36,75	21,47	21,92	58,19	81,96

Ağırlıkça %3'e kadar halloysit katkı malzemesinin eklenmesi ile su alma değerlerinde bir azalma olduğu ve %5 orana çıkıldığında kötüleşmenin başladığı görülmektedir.

Çizelge 4.8. Halloysit katkılı levhaların mekanik mukavemet değerleri

Sistem No	Levha Adı	Eğilme Direnci (N/mm ²)	Elastikiyet Modülü (N/mm ²)	Çekme Direnci (N/mm ²)	Yüzey Dayanıklılığı (N/mm ²)	Vida Tutma (N)	Yoğunluk Dağılımı (Kg/m ³)
0	Referans	25,07	2256,58	0,34	0,34	1102,50	735,03
11	%1 Halloysit katkılı	25,75	2757,59	0,63	1,54	1412,00	726,72
12	%3 Halloysit katkılı	26,79	2938,11	0,52	1,08	1355,50	756,57
13	%5 Halloysit katkılı	16,93	534,83	0,21	0,97	1332,50	801,29

Mekanik testler sonucu burada da %3'e kadar halloysit katkılamasının eşik değeri olduğu görülmektedir. %3 seviyesine kadar termoset reçine kurlenmesinde nükleasyon etkisinden dolayı olumlu yönde etki gösterir ve tüm değerlerde bir artış gözlenirken %5 katkılama noktasında artık bir safsızlık gibi davranıp yapıyı zayıflatıcı yönde fonksiyon göstermesi nedeniyle levha yoğunluğu artmasına rağmen özelliklerinde ani ve ciddi bir düşüş gözlenmektedir.

Çizelge 4.9. Nanokil katkılı levhaların su alma ve şişme testleri

Sistem No	Levha Adı	Uzunluk (mm)	Genişlik (mm)	Kalınlık (mm)	Ağırlık (g)	Suda Şişme		Su Alma	
						Kalınlık 24 saat (mm)	Kalınlık Şişme 24 saat (%)	Ağırlık 24 saat (g)	Su Alma 24 saat (%)
0	Referans	49,03	48,91	17,60	31,93	22,72	29,13	61,32	92,36
14	%1 Nanokil katkılı	49,87	49,97	17,61	32,19	22,30	28,61	64,24	83,99
15	%3 Nanokil katkılı	48,90	48,92	17,71	32,27	21,87	26,97	63,85	76,74
16	%5 Nanokil katkılı	50,15	50,21	17,57	35,73	21,62	23,06	63,11	72,90

Hidrofobik karakterdeki nanokil dolgu maddesinin artan miktarlarda eklenmesi ile beklenildiği gibi su alma ve şişme değerlerinde de aynı oranda azalma söz konusudur.

Çizelge 4.10. Nanokil katkılı levhaların mekanik mukavemet değerleri

Sistem No	Levha Adı	Eğilme Direnci (N/mm ²)	Elastikiyet Modülü (N/mm ²)	Çekme Direnci (N/mm ²)	Yüzey Dayanıklılığı (N/mm ²)	Vida Tutma (N)	Yoğunluk Dağılımı (kg/m ³)
0	Referans	25,07	2256,58	0,34	0,34	1102,50	735,03
14	%1 Nanokil katkılı	23,21	2471,39	0,53	1,39	1144,50	742,04
15	%3 Nanokil katkılı	24,75	2769,00	0,41	1,23	1119,50	754,93
16	%5 Nanokil katkılı	17,66	537,86	0,25	1,05	1101,00	769,51

Mekanik testler sonucu, halloysit katkılanmasında gözlemlendiği üzere burada da %3'e kadar nanokil katkılamanın eşik değeri olduğu görülmektedir. %3 seviyesine kadar termoset reçine kürlenmesinde nükleasyon etkisinden dolayı olumlu yönde etki gösterir ve tüm değerlerde bir artış gözlenirken %5 katkılama noktasında artık bir safsızlık gibi davranıp yapıyı zayıflatıcı yönde fonksiyon göstermesi nedeniyle levha yoğunluğu artmasına rağmen özelliklerinde ani ve ciddi bir düşüş gözlenmektedir.

4.4.2.3. Serbest formaldehit salımı testleri

Çizelge 4.11. Halloysit katkılı levhaların formaldehit salımı testi sonuçları

Sistem No	Levha Adı	Perforatöre konulan numune miktarı (g)	Rutubet %	Cihazdan Okunan Değer mg/l	F Faktörsüz Sonuç mg/100g	Sonuç mg/100g
0	Referans	103,16	6,15	9,59	19,74	22,33
11	%1 Halloysit katkılı	103,84	6,87	9,52	19,60	20,57
12	%3 Halloysit katkılı	106,26	6,05	10,6	16,83	17,13
13	%5 Halloysit katkılı	103,57	5,22	5,67	11,52	13,49

Halloysit malzemesi nanotüp yapısı ve sarmal yapısının iç bölümlerinde çok miktarda bulunan hidroksil grupları vasıtasıyla, levha üretimi esnasında uygulanan sıcak pres işlemi sırasında gaz fazına geçen serbest formaldehit moleküllerini yakalamakta ve bağlamaktadır. Emisyon testi sonuçlarında da bu durum gözlenmekte ve artan halloysit katkılmasına bağlı olarak ~%40 oranında serbest formaldehit salımında azalma meydana gelmektedir.

Çizelge 4.12. Nanokil katkılı levhaların formaldehit salımı testi sonuçları

Sistem No	Levha Adı	Perforatöre konulan numune miktarı (g)	Rutubet %	Cihazdan Okunan Değer mg/l	F Faktörsüz Sonuç mg/100g	Sonuç mg/100g
0	Referans	103,16	6,15	9,59	19,74	22,33
14	%1 Nanokil katkılı	101,29	6,97	9,41	19,88	21,98
15	%3 Nanokil katkılı	101,5	7,61	7,18	15,22	18,54
16	%5 Nanokil katkılı	104,25	5,17	9,29	14,94	16,87

Gözenekli bir yapıya sahip nanokil malzemesi de serbest formaldehit moleküllerinin tutulması noktasında etkin bir rol oynamaktadır. Her ne kadar halloysit molekülü kadar fonksiyonel özelliğe sahip olmasa da artan nanokil ilavesi ile de formaldehit emisyonunda azalma meydana geldiği görülmektedir.

4.4.3. Referans ve katkılı MDF levhaların tozuma miktarı ölçümleri

Çizelge 4.13. MDF levha numunelerinin tozuma miktarları ve partikül boyutları

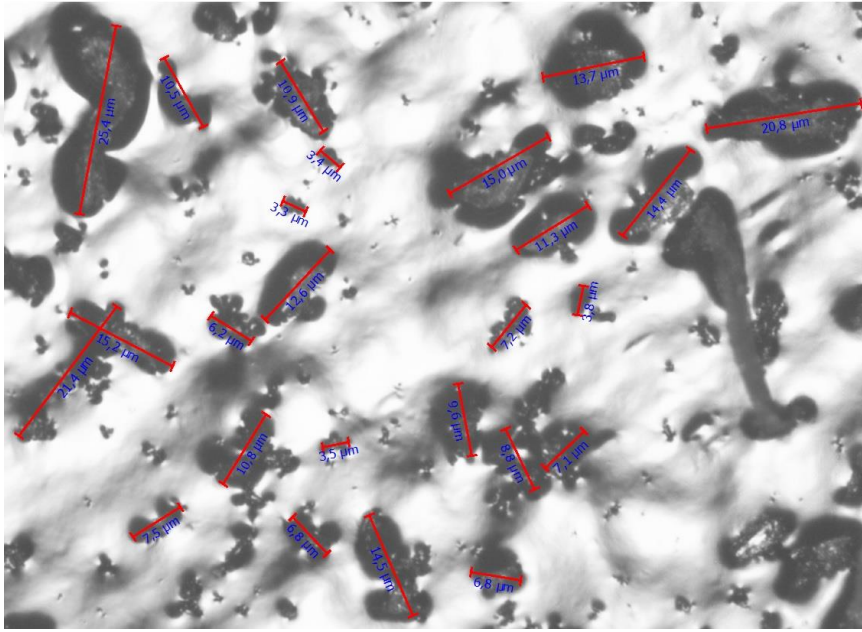
Sistem No	Numune Adı	Tozuma Miktarı (mg/m ³)	Tozuma Miktarında % Değişim	Ortalama Toz Partikül Boyutu	Toz Partikül Boyutu % Değişim
0	Referans Standart MDF	8,7	----	10,8 µm	---
5	AMMO katkılı MDF	5,4	- %37,9	14,8 µm	+ %37,0
6	HCTMO katkılı MDF	7,9	- %9,2	12,4 µm	+ %14,8
9	IPTES:PEG600 katkılı MDF	4,8	- %44,8	19,0 µm	+ %75,9
10	IPDI:Peg600 katkılı MDF	5,1	- %41,4	21,0 µm	+ %94,4
13	Halloysit katkılı MDF	9,1	+ %4,6	8,3 µm	- %23,1
16	Nanokil katkılı MDF	10,8	+ %24,1	6,8 µm	- %36,9
17	IPTES:PEG600 + %3 Halloysit + %2 Nanokil	6,9	- %20,7	12,2 µm	+ %12,9

MDF levhaların mekanik etmenler karşısında (testere kesim vb.) oluşturdukları tozuma miktarını azaltmak için lignoselülozik fiberlerin modifikasyonu için uygun görülen 5, 6, 9 ve 10 numaralı sistemler ile üretilen MDF numunelerinin hepsinde tozuma miktarında olumlu yönde bir düşüş bulunmaktadır. En iyi sonucun elde edildiği 9 numaralı sistem olan IPTES:PEG600 modifikatör sistemi ile üretilen levhaların yatay testerede kesilmesi sonucu oluşup havada askıda kalan tozumanın miktarında %44,8 oranında azalma görülmektedir. Referans levhaya göre yarı yarıya iyileşmenin görüldüğü bu numunelerde oluşan toz partiküllerinin boyutlarında da %75,9 oranında bir büyümenin olduğu görülmüştür. Partikül boyutlarının büyümesi ile toz partiküllerinin yerçekimi etkisi ile zemine çökmesi hızlanmakta ve havada askıda kalan tanecik sayısında azalmaya sebep olmaktadır. 10 numaralı IPDI:PEG600 sisteminde ise %94,4 oranında partiküllerde büyüme gözlenirken tozuma miktarı IPTES:PEG600'e göre bir miktar düşmektedir. Tozuma azaltılmasında en düşük etki HCTMO modifikatörü kullanılan sistemlerde görülmektedir. Bunun nedeninin lignoselülozik fiberler ve HCTMO sistemi arasında uyumsuzluk nedeniyle düşük bağ kuvveti olduğu düşünülmektedir. Çizelge 4.2'de verilen iç bağlanma kuvveti sonuçları da bu doğrultuyu göstermektedir.

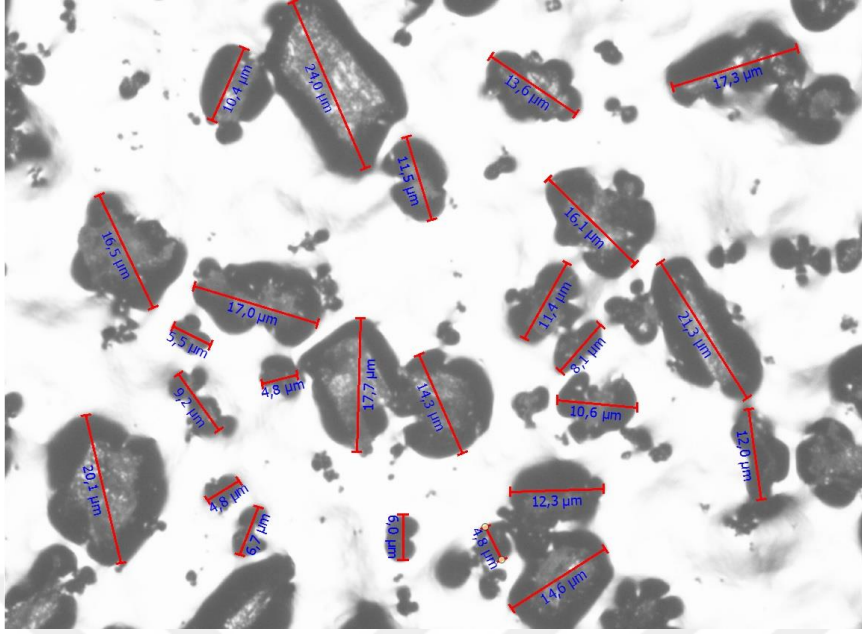
İnorganik dolgu maddeleri katkılı MDF levhalarda ise tozuma miktarı beklendiği gibi aksi yönde artmaktadır. Hidroksil grubu taşıyan bu dolgu maddeleri odun lifleri

yerine üre-formaldehit bağlayıcı ile etkileşime girerek fiberlerin birbirleri ve bağlayıcı reçine molekülleri ile bağ oluşumlarını bir ölçüde azaltmaktadır. Aynı zamanda çok küçük partikül boyutuna sahip bu dolgu maddeleri mekanik kuvvete maruz kaldığında fiberlerden kolayca koparak ortama salınmakta ve tozuma katkıda bulunmaktadır. İnorganik dolgu maddelerinin oluşturduğu bu negatif yöndeki etkiyi azaltmak için tozuma önleyici lif modifikatörleri arasından optimum performansı sergileyen IPTES:PEG600 ile modifiye edilmiş lifler kullanılarak MDF levhalar basılmış ve olumlu sonuçlar alınmıştır.

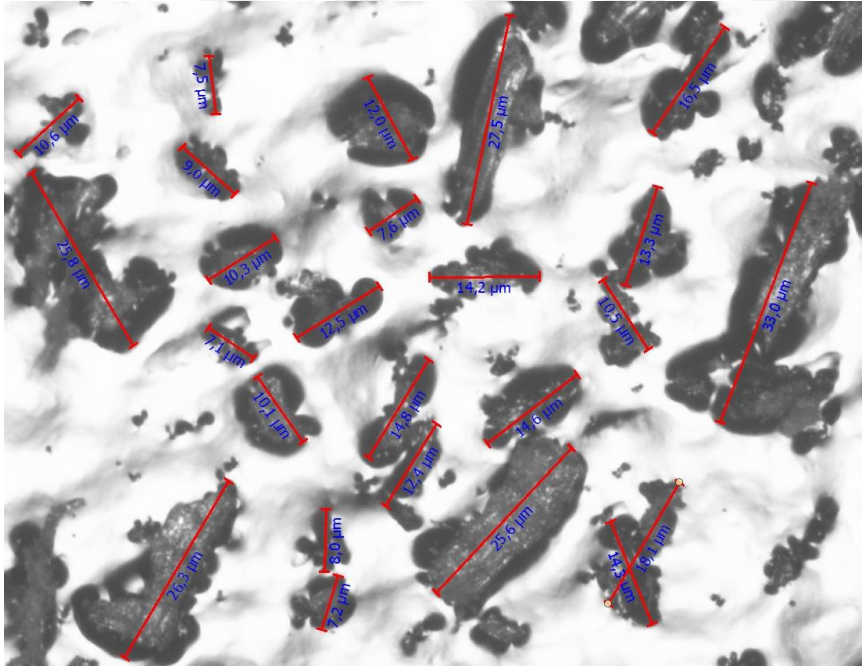
Referans ve katkılı MDF levhaların tozuma analizleri için yatay testere ünitesinde kesilmeleri sırasında oluşan toz partikülleri toplanmış ve mikroskop ile incelenmiştir. Aşağıdaki şekillerde mikroskop görüntüleri verilmektedir.



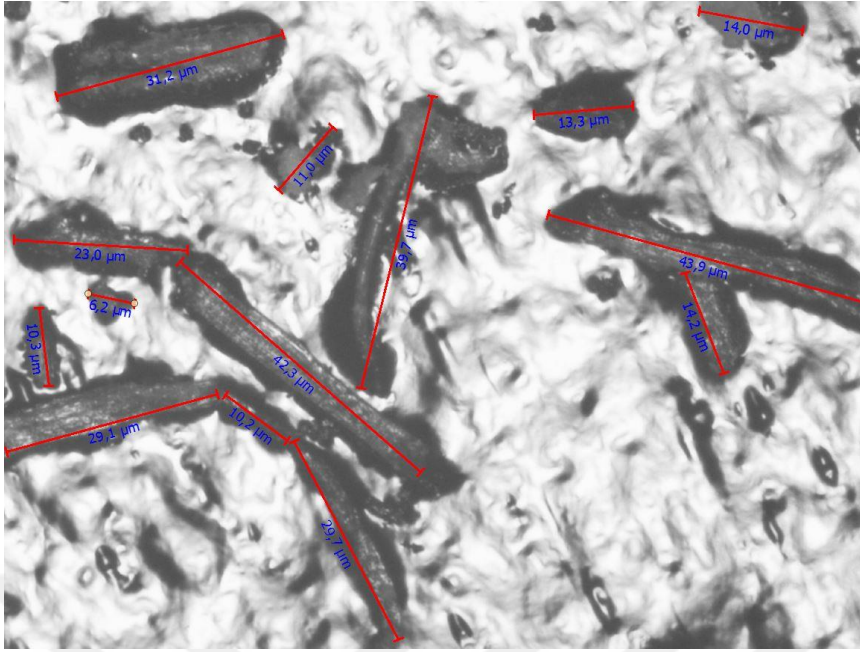
Şekil 4.32. Referans standart MDF levha toz partikülleri mikroskop görüntüsü (5x büyütme)



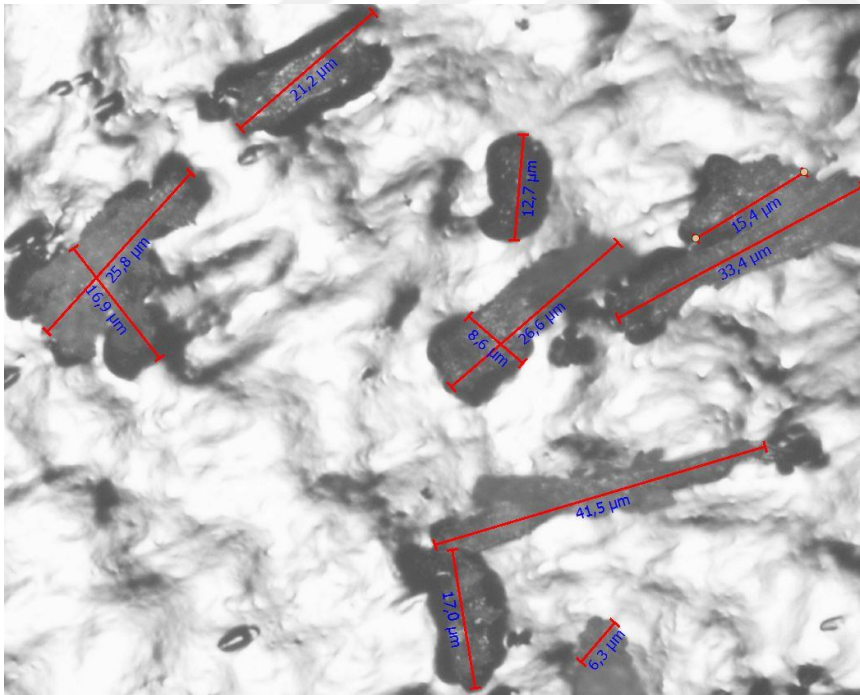
Şekil 4.33. AMMO katkılı MDF levha toz partikülleri mikroskop görüntüsü (5x büyütme)



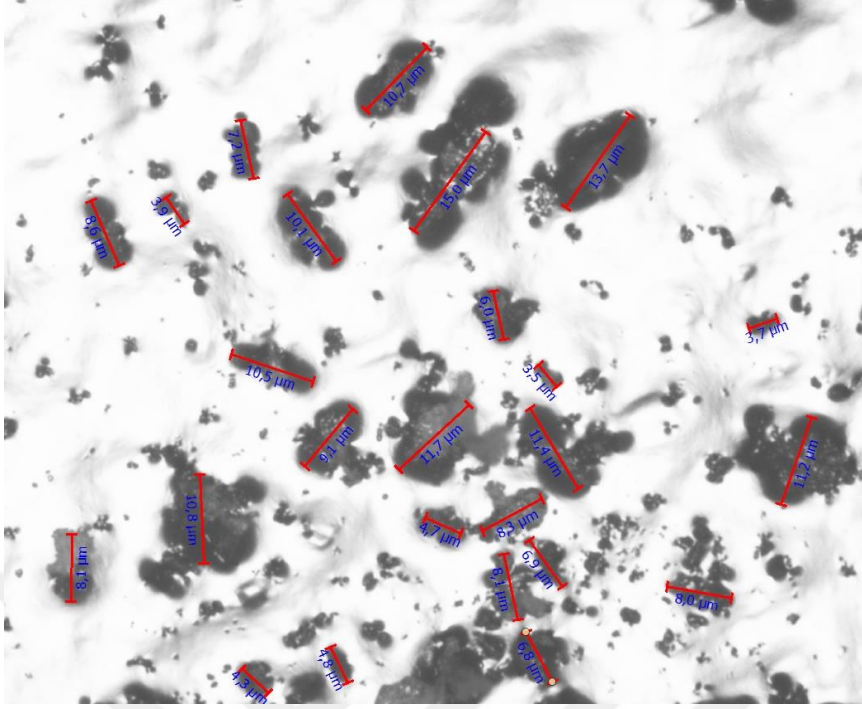
Şekil 4.34. HCTMO katkılı MDF levha toz partikülleri mikroskop görüntüsü (5x büyütme)



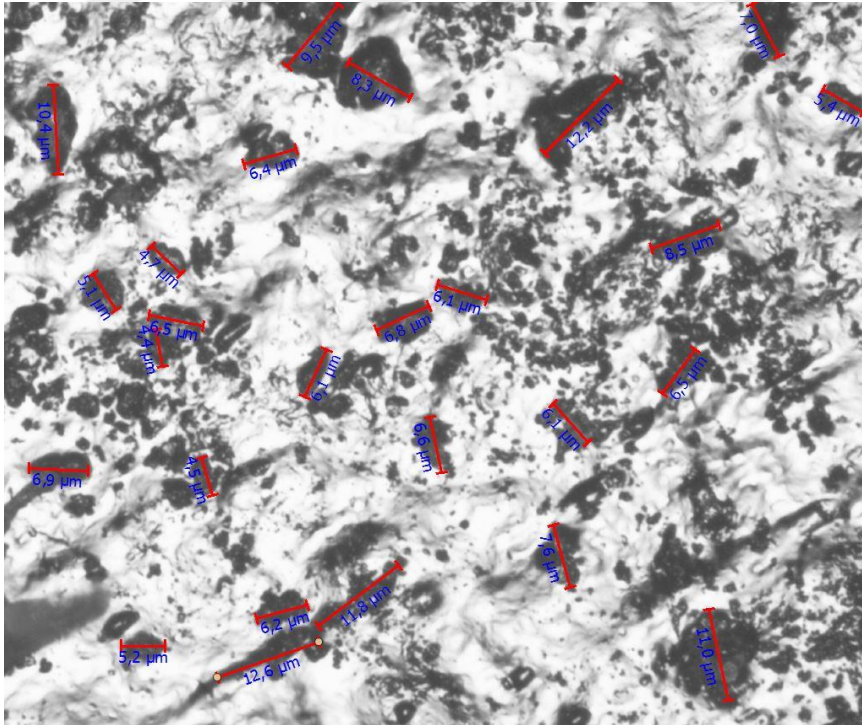
Şekil 4.35. IPTES:PEG600 katkılı MDF levha toz partikülleri mikroskop görüntüsü (5x büyütme)



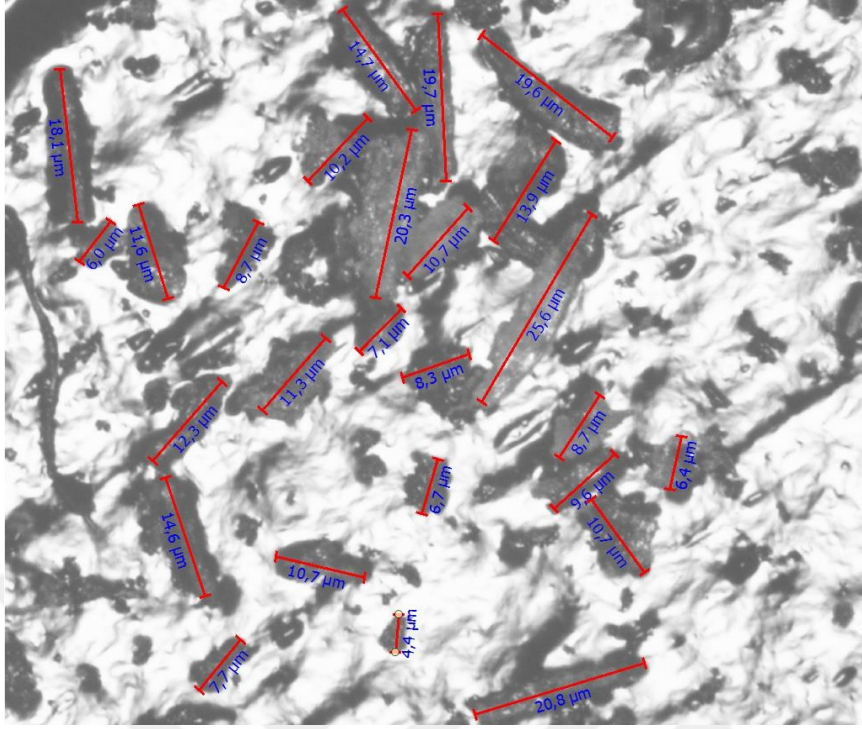
Şekil 4.36. IPDI:PEG600 katkılı MDF levha toz partikülleri mikroskop görüntüsü (5x büyütme)



Şekil 4.37. Halloysit katkılı MDF levha toz partikülleri mikroskop görüntüsü (5x büyütme)



Şekil 4.38. Nanokil katkılı MDF levha toz partikülleri mikroskop görüntüsü (5x büyütme)



Şekil 4.39. IPTES:PEG600 modifiye lifler ve halloysit + nanokil (wt %3 / %2) katkılı MDF levha toz partikülleri mikroskop görüntüsü (5x büyütme)

5. TARTIŞMA

Bu çalışma, lignoselülozik fiber materyallerinin hammadde olarak kullanıldığı ağaç panel sektörü ürünleri arasından özellikle MDF levha ürünlerine yönelik olup, levhaların mekanik etmenler karşısında tozuma miktarlarını düşürmek, formaldehit emisyonlarını azaltmak ve su/nem direnci gibi fiziksel özellikleri yanısıra mekanik mukavemet değerlerini arttırmak gibi amaçlar doğrultusunda yürütülmüştür.

Lignoselülozik hammaddeler arasında en çok tüketilen ahşap ürünleri her ne kadar doğal, sıcak ve zararsız gelse de çeşitli zararlı özellikleri bulunmaktadır. Örneğin birçok ağaç türü kendi formunda iken hücrelerinde bir miktar formaldehit barındırmaktadır ve ağaç bileşenlerinin toz formda solunması durumunda medikal komplikasyonlar oluşabilmektedir. Ağaç ürünlerini hammadde kullanarak formaldehit bazlı sentetik yapıştırıcılar kullanarak katma değerli ürünler elde edilen ahşap panel sektörü ürünlerinde ise durum daha da ciddi bir hale gelmektedir. Ağaç hammaddesinin kendi bünyesinde barındırdığı toksik bileşenlere ek olarak bir de serbest formaldehit içeriği eklenmektedir. Ahşap panel ürünlerinin kesilmesi, tornalanması, vidalanması, delinmesi gibi çeşitli mekanik kuvvet uygulanan durumlarda meydana gelen yüksek miktardaki tozuma solunduğu zaman beraberinde bu formaldehit içeriğini de solunum yolu sistemine getirmektedir. Hâlihazırda doğrusal yapıda olan fiberler solunum yolunda doku üzerine yapışabilmekte veya saplanabilmekte ve bu zararlı toksik bileşenleri doğrudan kan yollarına ve hücre birimlerine enjekte edebilmektedir. Bu durumun uzun süreli yaşanması halinde başta nazal kanseri olmak üzere çok ciddi medikal sorunlar oluşabilmektedir.

Bahsedilen tozuma problemini mümkün olduğunca azaltmak maksadıyla lignoselülozik fiberlerin yüzey modifikasyonlarının yapılması ve fiberlerin mekanik etmenler karşısında daha esnek ve birbirlerine daha sıkı tutunma özelliği sergileyerek daha büyük formda ve daha az sayıda toz partikülleri oluşturarak tozuma yapmaları sağlanmaya çalışılmıştır. Literatür verileri incelendiğinde ahşap panel endüstrisi için bir uygulama örneğine rastlanmamakla birlikte, gübre ve çimento gibi çeşitli toz formdaki katkıların tozumasını azaltmak için uzun alkil zincirine sahip çeşitli fonksiyonel bileşiklerin kullanıldığı görülmüştür.

Bu bağlamda lignoselülozik fiberlerin yüzey modifikasyonu için alkil zincir uzunluğu, hidrofob/hidrofil karakter, monomer ve/veya polimer büyüklüğü, oluşturduğu bağ kuvveti gibi açılardan farklı özelliklere sahip alkil, amin, epoksi ve anhidrit fonksiyonel organosilan bileşikleri seçilmiştir. Modifikatör bileşenlerin fiberlerin fiziksel özellikleri ve nihai olarak MDF levha ürünü üzerine etkilerini belirlemek için yapılan testler sonucu tozuma önleyici olarak çalışılan 10 sistem arasından 4 ana sistem belirlenmiş ve kıyaslamaları yapılmıştır.

Çizelge 5.1. Belirlenen 4 ana modifikatör sistemi ile üretilen MDF levhaların tozuma testi sonuçları

Sistem No	Numune Adı	Tozuma Miktarı (mg/m ³)	Tozuma Miktarında % Değişim	Ortalama Toz Partikül Boyutu	Toz Partikül Boyutu % Değişim
0	Referans Standart MDF	8,7	----	10,8 µm	---
5	AMMO katkılı MDF	5,4	- %37,9	14,8 µm	+ %37,0
6	HCTMO katkılı MDF	7,9	- %9,2	12,4 µm	+ %14,8
9	IPTES:Peg600 katkılı MDF	4,8	- %44,8	19,0 µm	+ %75,9
10	IPDI:Peg600 katkılı MDF	5,1	- %41,4	21,0 µm	+ %94,4

Tozuma miktarını azaltmak için çalışılan sistemler arasında en iyi performansı sergileyen IPTES:PEG600 sistemi ile yapılan MDF levhalarda ~%45 seviyelerinde bir azalmanın olduğu görülmüştür ve beklenen yönde oluşan toz partiküllerinin boyutlarında ~%76 seviyelerinde artış söz konusudur. Partikül boyutlarının da büyümesi ile oluşan toz taneciklerinin yerçekimi etkisi ile zemine çökme süresi kısaltmakta ve havada askıda kalarak solunum yollarına ulaşabilecek toz partiküllerinin miktarı azalmaktadır. Bu durum toz partiküllerinin sayısal analizleri ve mikroskop görüntüleri ile doğrulanmaktadır.

Çizelge 5.2. Belirlenen 4 ana modifikatör sistemi ile üretilen MDF levhaların mekanik mukavemet ve fiziksel test sonuçları

Sistem No	Levha Adı	Eğilme Direnci (N/mm ²)	Elastikiyet Modülü (N/mm ²)	Çekme Direnci (N/mm ²)	Yüzey Dayanıklılığı (N/mm ²)	Vida Tutma (N)	Su Alma 24 saat (%)
0	Referans	38,03	3107,19	0,39	1,31	960,50	20,91
5	AMMO katkılı MDF	42,00	3634,04	0,43	1,02	855,50	23,92
6	HCTMO katkılı MDF	38,66	3584,71	0,33	0,86	834,00	42,92
9	IPTES:Peg600 katkılı MDF	46,30	4128,77	0,45	1,23	890,50	27,61
10	IPDI:Peg600 katkılı MDF	42,14	3655,55	0,42	1,27	893,50	38,68

Tozuma miktarını azaltmak için çalışılan sistemlerin MDF levha ürünlerin fiziksel ve mekanik mukavemet özellikleri üzerine etkisini incelemek için yapılan testlerde optimum sistem 9 numaralı IPTES:PEG600 sistemi sahip olduğu yüksek elastikiyet modülü, esneklik katsayısı, düşük tozuma ve büyük ebatlı toz partikülleri oluşturma eğilimi ile birlikte diğer testlerde de kabul edilir seviyede performans gösterdiğinden dolayı optimum sistem olarak belirlenmiştir. 10 numaralı IPDI sistemi diğer testlerde kabul edilir sınırlarda olmasına karşın su alma ve şişme testinde çok yüksek su/nem absorpsiyonu sergilemiştir. 6 numaralı HCTMO sistemi hemen hemen bütün testlerde negatif sonuç sergilemiştir ve 5 numaralı AMMO sisteminin levha pres anında termal dekompozisyona uğradığı belirlenmiştir.

Çizelge 5.3. Belirlenen 4 ana modifikatör sistemi ile üretilen MDF levhaların serbest formaldehit salım testi sonuçları

Sistem No	Numune Adı	Perforatöre konulan numune miktarı (g)	Rutubet %	Cihazdan Okunan Değer mg/l	F Faktörsüz Sonuç mg/100g	Sonuç mg/100g
0	Referans	103,16	6,15	9,59	19,74	22,33
5	AMMO	102,63	5,61	5,04	10,37	11,55
6	HCTMO	104,10	5,57	6,76	13,71	15,35
9	IPTES:P600	101,12	5,49	0,91	1,94	2,19
10	IPDI:P600	104,36	4,27	2,22	4,40	5,68

Amin, hidroksil ve izosiyanat grupları, levha üretiminde artık olarak kalan serbest formaldehit molekülleri ile halihazırda hızlı reaksiyon vererek bağlayabilecek özelliğe sahiptir. Bu durum serbest formaldehit salımı testlerinde de görülmektedir ve tüm sistemlerde bir azalma mevcuttur. 9 ve 10 numaralı sistemlerde ise izosiyanat varlığı nedeniyle formaldehitin daha da fazla bertaraf edilmesi söz konusudur. Özellikle 9 numaralı IPTES:PEG600 sisteminde formaldehit emisyonunda önemli bir düşüş görülmektedir.

Lignoselülozik fiberlerin tozuma derecelerini azaltma yönünden izlenecek yüzey modifikasyon metotları, standart üretim prosedürleri esnasında ek proses basamaklarının eklenmesini gerektirmektedir. Modifikatör sistemlerinin hazırlanacağı ek reaksiyon tankları, modifikatörlerin fiberlere uygulanabilmesi için sprej püskürtme sistemlerine yapılacak ek sprej nozul birimleri, akış diyagramlarına girilecek ek kurutma ve nemlendirme süreci gibi parametreler gereklidir. Mevcut çalışma ile bu parametreler belirlenmiş olup, fabrika seri üretim prosesleri için ölçeklendirme yapılarak pilot denemeye çevrilme olasılığı bulunmaktadır. Tozuma önleyici modifikatör bileşikleri aynı zamanda MDF levhaların serbest formaldehit salımı, elastikiyet modülü gibi çeşitli niteliklerini de arttırmaktadır ancak bahsedildiği gibi bu sistemlerin uygulanabilmesi için ek proses ve ekipmanlar ile birlikte çeşitli yatırımlar gereklidir.

Standart haline gelmiş üretim sistemleri ve akış diyagramlarını bozmadan MDF levhaların su ve nem direnci, serbest formaldehit salım değerleri ve mekanik mukavemetleri arttırmak istendiğinde durumlarda ise, tez çalışmasının diğer ikincil ana

konusu olan inorganik dolgu malzemesi katkılama çalışmaları ile birtakım sonuçlar elde edilmiştir. Bu kapsamda nanotüp yapıya sahip haloysit ve hidrofobik karaktere sahip nanokil malzemeleri kullanılmıştır ve mevcut üretimlerde kullanılan standart üre-formaldehit tutkalları içerisinde dispersiye edilerek rutin üretim proseslerinde değişiklik yapmadan kullanılabilir hale getirilmiştir.

MDF levhaların üretiminde kullanılan üre formaldehit bağlayıcılarda dünya genelinde standartlaşmış bir prosedür haline gelmiş olarak formaldehit miktarı molce üre miktarına göre daha fazla alınmaktadır. Bunun başlıca sebebi olası molekül çarpışmalarının sayısını ve böylece reaksiyon oluşumlarının seviyesini arttırarak kürlenmenin hızlanmasını sağlamak, bu sayede de üretim hat hızlarını mümkün olan en üst seviyeye çekmektir. Bu durum verimlilik ve karlılık açısından pozitif sonuçlar getirirse de, çevre kirliliği ve sağlığa olan etkileri nedeniyle reaksiyona girmemiş serbest formaldehit varlığı açısından negatif sonuçlar doğurmaktadır. Serbest formaldehit moleküllerini bertaraf etmek için çeşitli yakalayıcı (catcher) ve bağlayıcı (scavenger) bileşikler ve çözümleri mevcuttur. Çok katmanlı nanotüp yapısı ile haloysit katkı malzemesi etkili bir yakalayıcı bileşendir ve tez çalışması ile levhalara katkılanabilecekleri eşik değerleri ve etkinlikleri değerlendirilmiş, üretim esnasında uygulanmaları için rotalar ve proses şartları belirlenmiştir.

MDF levhaların üretiminde kullanılan odun cipslerine liflendirmeden hemen önce uygulanan parafin absorpsiyonu levhaların su ve nem direncini arttırmak için uygulanan standartlaşmış bir metottur ve levhaların orta ve uzun vadede ortam bağıl nemine karşı yapısal bütünlüğüne katkı sağlayan önemli bir faktördür. Çeşitli dolgu malzemeleri ile parafinin bu etkinliğinin artırılmasına ve aynı zamanda fiziksel mukavemet değerlerine katkıda bulunulabilir. Bu bağlamda tez çalışmasında üzerine yoğunlaşılacak hidrofobik karakterdeki nanokil partiküllerinin levhada katkılanabilecekleri eşik değerleri ve etkinlikleri değerlendirilmiş, üretim esnasında uygulanmaları için rotalar ve proses şartları belirlenmiştir.

Çizelge 5.4. Haloysit ve nanokil inorganik dolgu malzemeleri optimum katkılama değerleri ve etkinlik sonuçları

Sistem No	Levha Adı	Eğilme Direnci (N/mm ²)	Elastikiyet Modülü (N/mm ²)	Çekme Direnci (N/mm ²)	Yüzey Dayanıklılığı (N/mm ²)	Vida Tutma (N)	Su Alma 24 saat (%)
0	Referans	25,07	2256,58	0,34	0,34	1102,50	92,36
12	%3 Haloysit katkı	26,79	2938,11	0,52	1,08	1355,00	81,10
15	%3 Nanokil katkı	24,75	2769,00	0,41	1,23	1119,50	76,74

6. SONUÇLAR

Tez çalışması kapsamında, doğal lignoselülozik fiberlerin sahip olduğu ve aşağıda bahsedilen dezavantaj yaratan özelliklerinin bertaraf edilmesi amacıyla fiberlerin fonksiyonel yüzey modifikasyonları gerçekleştirilmiş ve üç ana başlık altında çalışmalar yürütülmüştür;

a) Lignoselülozik fiberlerin mekanik etmenler karşısında kolay parçalanma ve çok küçük boyutta toz partikülleri oluşturma eğiliminin, fiberlerin kimyasal yüzey modifikasyonları yapılması vasıtasıyla minimuma indirgenmesi.

b) Lignoselülozik fiberlerin doğası gereği higroskopik davranış göstermesi nedeniyle levhaların su ve nem absorbe etme eğilimi parafinik emülsiyonlarla belirli sınırlar içerisinde kontrol edilse de çeşitli katkı malzemeleri ile su ve nem direncinin daha da artırılması.

c) Lignoselülozik fiberlerin bağlanmasını ve mukavemetini sağlamak için kullanılan formaldehit bazlı sentetik reçinelerin kullanımından kaynaklanan serbest formaldehit emisyonunun, yüzey modifikatörleri ve katkı maddeleri vasıtasıyla miktarının azaltılması.

Elde edilen sonuçlar;

- 1) Tozumayı azaltmak için seçilecek olan yüzey modifiye edici ajan sisteminin termal bozunma kararlılığının üretim süreçleri esnasında karşılaşacağı ~100 – 200 °C sıcaklıklarda yüksek olması gerekmektedir. Bu bağlamda TG analizleri değerlendirildiğinde izosiyanat fonksiyonel gruplu öncül sistemler ile çalışılan poliüretan bazlı sert ve esnek bölgelere sahip olan modifikatör sistemlerinin en uygun sonuçları verdiği ve ~250 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda prosesin yürütülmesi için yeterli dayanıma sahip olduğu belirlenmiştir.
- 2) Poliüretan sistemlerinde raf ömrü, kürlenme süreleri ve termal kararlılık açılarından değerlendirildiğinde yüksek molekül ağırlıklı poliol öncülleri kullanmanın pozitif sonuçlar verdiği belirlenmiştir. FTIR spektrumları ile reaksiyonlarda artakalan poliol gruplarının belirlenmesi ve TG eğrileri de sonuçlar teyit edilerek IPTES:PEG600 sisteminde karar kılınmıştır.
- 3) Belirli bir eşik değerine kadar fiberlerin yüzey modifikasyonunun veya inorganik dolgu maddesi ilavesinin MDF levha ürünlerin nitelikleri üzerine negatif bir etkisi bulunmamaktadır.
- 4) Fiberlerin yüzey modifikasyonu için belirlenen kritik eşik değeri, tam kuru lif miktarına göre ağırlıkça %2'dir.
- 5) Fiberlere eklenecek inorganik dolgu malzemeleri için belirlenen kritik eşik değeri, kullanılan bağlayıcı reçinenin katı miktarına göre ağırlıkça %3'dür.
- 6) IPTES:PEG600 sistemi tozuma önleyici modifikatör sistemler arasından levha ürünlerinin mekanik niteliklerine etkisi ile birlikte değerlendirildiğinde optimum koşulları sergilemekte, tozuma miktarında %45 azalma ve toz partiküllerinin boyutlarında %76 artış sağlamaktadır.
- 7) İnorganik dolgu maddelerinin katılanması ile levha ürünlerin mekanik etkiler karşısında tozuma yapma derecesi yükselmekte ve oluşan partiküllerin ortalama boyutları da negatif etki gösterecek bir şekilde düşmektedir. Negatif bu etkiyi,

tozuma önleyici modifikatör sistemler ile birlikte kullanılmaları sureti ile pozitifte çevirmek ve %20 seviyesinde tozuma azaltımı sağlamak mümkün olmaktadır.

- 8) Fiberlerin izosiyanat öncüllü poliüretan sistemleri ile yüzey modifikasyonları, nihai ürünlerde serbest formaldehit emisyonunu da azaltıcı yönde ve %80+ seviyelerinde azalmalar gözlenmektedir ancak bu sistemler için ekstra proses dizaynı ve ekipman yatırımı gereklidir.
- 9) Çok katmanlı nanotüp yapısı ile halloysit inorganik dolgu maddesi katkılanması ile serbest formaldehit emisyonunu azaltıcı yönde ve ~%40 seviyelerinde azalmalar gözlenmektedir. Halloysit dolgu maddesi kullanımı için ekstra proses dizaynı ve ekipman yatırımı gerekliliği bulunmamaktadır.
- 10) Hidrofobik yapısı ile nanokil inorganik dolgu maddesi katkılanması ile levha ürünlerin su ve nem direncinde arttırıcı yönde ve %20 seviyelerinde artış gözlenmektedir. Nanokil dolgu maddesi kullanımı için ekstra proses dizaynı ve ekipman yatırımı gerekliliği bulunmamaktadır.

7. KAYNAKLAR

- Amaral-Labat, G.A., Pizzi, A., Goncalves, A.R., Celzard, A., Rigolet, S. 2008. *Jour. Appl. Polymer Sci.*, 108, pp. 624-632.
- Auden, W. H. 1952. *Woods*. Listener, Dec. II.
- Barker, S. A., Tun, H. C., Doss, S. H., Gray, C. J., Kennedy, J. F. 1971. *Carbohydr. Res.*, 17, pp. 471.
- Bauer, T., Westelynck, A., Wiessler, A. 2016. Anti-dust additive composition for construction material. International Patent No. WO2016/079176 A1
- Bettelheim, M., Cedwall, J. 1948. *Svenska Kem. Tidskr.*, 60, pp. 208.
- Blackwell, J., Gardner, K.H., Kolpak, F.J. 1977. Cellulose Chemistry and Technology (Ed: J.C. Arthur) *ACS Symposium Series* 48, Washington, pp. 42-55.
- Bramwell, M. 1976. *The International Book of Wood*. Simon and Schuster, New York.
- Braun, D. and Ritzert, H. J. 1987. *Kunststoffe*, 77, pp. 1264.
- Brelid, P.L., Simonson, R. 1999. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 57 (5), pp. 383-389.
- Cakic, S., Stamenkovic, J., Djordjevic, D., Ristic, I. 2015. Synthesis and degradation profile of cast films of PPG-DMPA-IPDI aqueous polyurethane dispersions based on selective catalysts. *Polym. Degrad. Stab.*, 94, pp. 2015–2022.
- Calv, L.R. 1999. Canada Patent No: 2042476.
- Chang, S.T., Chang, H.T. 2001. *Polymer Degradation and Stability*, 71(2), pp. 261-266.
- Christiansen, A.W. 1990. *Wood and Fiber Sci.* 22(4), pp. 441-459.
- Conner, A.H., Lorenz, L.F., River, B.H. 1989. Carbohydratemarkodified PF resins formulated at neutral conditions, *ACS Symposium Series*, 385 (Adhesives from Renewable Resources) pp. 355-369.
- Corey, A., Gray, C. 1924. *Ind. Eng. Chem.*, 16, 853, 1130.
- Cremonini, C. and Pizzi, A. 1999. *Holz Roh Werkstoff* 57, 318.
- Çavdar A.D. 2020. Effect of zeolite as filler in medium density fiberboards bonded with urea formaldehyde and melamine formaldehyde resins. *Journal of Building Engineering*, Volume 27.
- Dharma, R.K. 1999. Dust reduction agents for granular inorganic substances. US Patent No. 5968222
- Derjaguin B. und Lazarev W. 1934. Untersuchungen der äußeren Reibung an Glimmer, *Kolloid-Z.* 69, pp. 11.
- de Jong J.L., de Jonge, J. 1953. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 72, pp. 207.
- Di Blasi, C., Branca, C., Galgano, A. 2007. Flame Retarding of Wood by impregnation with Boric Acid – Pyrolysis Products and Char Oxidation Rates. *Polymer Degradation and Stability*, 92, pp. 752-764.
- Dieste, A., Krause, A., Mai, C., Sebe, G., Grelier S., Militz, H. 2009. *Holzforschung*, 63(1), pp. 89-93.

- Dieste, A., Krause, A., Bollmus, S., Militz, H. 2008. Holz als Roh - und Werkstoff, 66(4), pp. 281-287.
- Dyana J. M., Vukusic S., Abdala A. A. 2013. Melamine formaldehyde curing studies and reaction mechanism. *Polymer Journal*, 45, pp. 413–419.
- Ekman, R., Eckerman, C., Holmbom, B. 1990. *Nord. Pulp. Pap. Res. J.*, 5, 96.
- El Mansouri, N. E., Pizzi, A., Salvado, J. 2007. *Jour.Appl.Polymer Sci.*, 103(3), pp. 1690-1699.
- Epmeier, H., Westin, M., Rapp, A. 2004. *Scandinavian Journal of Forest Research*, Supplement, 19(5), pp. 31-37.
- Epmeier, H., Johansson, M., Kliger, R., Westin, M. 2007. *Holzforschung*, 61(1), pp. 34-42.
- FAOSTAT (Food and Agriculture Organization of the United Nations). 2018. <http://www.fao.org/faostat/en/#home> [Son erişim tarihi: 08.08.2020]
- Felby, C., Pedersen L.S., Nielsen, B.R. 1997. *Holzforschung*, 51 (3), pp. 281-286.
- Fengel, D. and Wegener, G. 1984. Wood: Chemistry, Ultrastructure and Reactions. Walter de Gruyter, Berlin, pp. 613.
- Ferrero, F. and Bongiovanni, R. 2006. Improving the surface properties of cellophane by air plasma treatment. *Surface and Coatings Technology*, 200(16-17), pp. 4770-4776.
- Fiberboard Market Study. 2019. Published by AWA BV, (Maurice Wassen eds.), pp. 38 – 54.
- Fiberboard Market Study. 2019. Published by AWA BV (Maurice Wassen eds.), pp. 55.
- Frazier, C.E. 2003. Isocyanate Wood Adhesives, Chapter 33 in Handbook of Adhesive Technology, 2nd Edition, (A.Pizzi and K.L.Mittal Eds.), Marcel Dekker, New York, pp 681- 694.
- Gardner, D. J., Oporto, G.S., Mills, R., Samir, M.A.S.A. 2008. *Jour. Adhesion Sci. Technol.* 22, pp. 545-567.
- Gassan, J. and Gutowski, V. S. 2000. *Composites Science and Technology*, 60, pp 2857-2863.
- Gindl, W., Dessipri, E., Wimmer, R. 2002. *Holzforschung*. 56(1), pp. 103 -107.
- Gray, V. R. 1962. *Forest Prod. Jour.* 12(6), pp. 452-461.
- Greminger, G. K. and Kromel, K. L. 1980. in Handbook of Water-Soluble Gums and Resins (R. L. Davison, ed.), McGraw-Hill, New York, Chap. 3.
- Guo, G., Park, C.B., Lee, Y.H., Kim, Y.S., Sain, M. 2007. Flame Retarding Effects of Nanoclay on Wood–Fiber Composites. *Polym. Eng. Sci.*, 47, pp. 330–336.
- Hakkou, M., Petrissans, M., Gerardin, P., Zoulalian, A. 2005. *Polymer Degradation and Stability*, 89, pp. 1-5.
- Hakkou, M., Petrissans, M., Gerardin, P., Zoulalian, A. 2006. *Polymer Degradation and Stability*, 91(2), pp. 393-397,

- Harada, Y. 1991. Proceedings of the International Symposium on Chemical Modification of Wood, Kyoto, Japan, May 17-18.
- Hashim R., How L.S., Kumar R.N., Sulaiman O. 2005. Some of the properties of flame retardant medium density fiberboard made from rubberwood and recycled containers containing aluminium trihydroxide. *Bioresour. Technol.*, 96, pp. 1826–1831.
- Haupt, R.A., Sellers, Jr. 1994. *T. Forest Prod. Jour.* 44(2), pp. 69-73.
- Hon, D. N. S. 1996. Functional Natural Polymers: A New Dimensional Creativity in Lignocellulosic Chemistry, Clemson University Clemson, South Carolina, pp 5.
- Hon, D. N. S. 1996. Functional Natural Polymers: A New Dimensional Creativity in Lignocellulosic Chemistry, Clemson University Clemson, South Carolina, pp 6.
- Hon, D. N. S. and Shiraishi, N. 1991. Wood and Cellulosic Chemistry, Marcel Dekker, New York, p. 1020.
- Hosseyini, M.J.M., Rahimi, S. 2014. Effect of Nanoclay Particles on the Properties of Particleboards. *Jour. Basic. Appl. Sci. Res.*, 4 (3), pp. 280 – 287.
- Hse, C.Y. 1972. *Forest Products Journal*, 2251-56.
- Hill, C. 2005. in Chemical Modification of wood (II): reaction with other chemicals in Wood Modification - Chemical, thermal and other processes, John Wiley & Sons, pp. 77-97.
- Hill C.A.S. 2006. Wood Modification. Chemical, thermal and other processes, John Wiley & Sons Ltd.
- Hubbe, M.A., Rojas, O.J., Lucia, L.A., Sain, M. 2008. *Bioresources*, 3, 929.
- Ishikawa, N., Matsuhisa, H. 1985. *Nippon Kagaku Kaishi*, 1247.
- Kharazipour, A., Haars, A., Shekholeslami, M., Httermann, A. 1991. *Adhesion*, 35(5), pp. 30-36.
- Khairuddin, E., Pramono, S. B., Utomo, V., Wulandari, A., Zahrotul, W., Clegg, F. 2016. The effect of polyethylene glycol Mw 400 and 600 on stability of Shellac Waxfree. *Journal of Physics: Conference Series*, 776, 012054.
- Ketata, N., Sanglar, C., Waton, H., Alamercery, S., Delolme, F., Raffin, G., Grenier-Loustalot, M.F. 2005. Thermal Degradation of Polyurethane Bicomponent Systems in Controlled Atmospheres. *Polymers & Polymer Composites*. Vol 13, Issue 1.
- Kim, D.Y., Yochiharu, N., Masahisa, W., Shigenori, K., Takeshi, O. 2001. *Holzforschung*, 55, pp. 521-524.
- Laine, J.E., Goring, D. A. I. 1977. Influence of Ultrasonic Irradiation on the Properties of Cellulosic Fibers. *Cell. Chem. Technol*, 11(5) pp. 561-567.
- Lande, S., Westin, M., Schneider, M. 2008. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 484, 1/[367] - 12/[378].
- Lande, S., Westin, M., Schneider, M. 2004. *Scandinavian Journal of Forest Research*, Supplement, 19(5), pp. 22-30.

- Lande, S., Westin, M., Schneider, M.H. 2004. *Management of Environmental Quality*, 15(5), pp. 529-540.
- Laoutid, F., Bonnaud, L., Alexandre, M., Lopez-Cuesta, J., Dubois, P. 2009. New Prospects in Flame Retardant Polymer Materials: From Fundamentals to Nanocomposites. *Materials Science and Engineering R.*, 63, pp. 100-125.
- Lapicque, F., Dellacherie, E. 1986. *Jour. Contr. Release.*, 4, pp. 39-45.
- Leckband, D. 2004. *Polymeric Materials Sci. Eng.*, 90, pp. 266.
- Lei, H., Pizzi, A., Navarrete, P., Rigolet, S., Redl, A., Wagner, A. 2010. *Jour. Adhesion Sci. Technol.*, 24(8), pp. 1583-1596.
- Li, X., Luo, J., Li, J., Gao, Q. 2016. Effects of diatomite inorganic fillers on the properties of a melamine-urea-formaldehyde resin. *Jour. Appl. Polym. Sci.*, 133, 44095.
- Lora, J.H., Glasser, W.G. 2002. *Jour. Polym. Environ.* 10, 39.
- Lu, Y. Lu, Y.C., Hu, H.Q., Xie, F.J., Wei, X.Y., Fan, X. 2017. Structural Characterization of Lignin and Its Degradation Products with Spectroscopic Methods, Spectroscopy in Fuels, *Journal of Spectroscopy*, Volume 2017, pp 15
- Malin, C. J., Mench, J. W., Fulkerson, B., Hiatt G. D. 1957. *Ind. Eng. Chern.* 49:84.
- Marchessault, R.H., Sundararajan, P.R. 1983. Polysaccharides, 2, 11.
- Meyer, K.H. and Misch, L. 1937. *Helv. Chim. Acta*, 20, 232.
- Minato, K., Ito, Y. 2004. *Journal of Wood Science*, 50(6), pp. 519-523.
- Mishra, A., Chattopadhyay, D., Sreedhar, B., Raju, K. 2006. FT-IR and XPS studies of polyurethane-urea-imide coatings. *Prog. Org. Coat.*, 55, pp 231–243.
- Morgan, A. and Wilkie, C. 2010. An introduction to Polymeric Flame Retardancy, its Role in Materials Science, and the Current State of the Field.", *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, CRC Press.
- Nagieb A. Z. and El Gammel, A. A. 1986. *Jour. Appl. Polym. Sci.*, 31:179.
- Nevell, T. P. 1963. in *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Vol. 3 (R. L. Whistler and J. N. Bemiller, eds) Academic Press, New York, pp. 164-185. 31.
- Nishimura, H., Okano, T., Asano, I. 1981. *Mokuzai Gakkaishi*, 27, 709.
- Nozawa, Y., Hasegawa M., Higashide F. 1981. *Kobunshi Ronbunshu*, 38:39.
- Obataya, E., Minato, K. 2009. *Journal of Wood Science*, 55(1), pp. 23-26.
- Oosterom, R., Ahmed, T.J., Poulis, J.A., Bersee, H.E.N. 2005. Adhesion Performance of UHMWPE after Different Surface Modification Techniques. *Medical Engineering & Physics*, 28(4), pp. 323-330.
- Ozdemir, F. and Tutus, A. 2013. Effects of fire retardants on the combustion behavior of high-density fiberboard. *BioResources*, 8(2), pp. 1665-1674.
- Ozdemir, F. 2019. Mineral content in MDF. *BioResources*, 14(1), pp. 2277-2286.
- Ozmen, N. 2007. *Journal of Applied Sciences*, 7(5), pp. 710-714.

- Ozyhar, T., Depnering, T., Ridgway, C., Welker, M., Schoelkopf, J., Mayer, I., Thoemen, H. 2020. Utilization of inorganic mineral filler material as partial replacement for wood fiber in medium density fiberboard (MDF) and its effect on material properties. *European Journal of Wood and Wood Products*, Vol. 78, pp. 75–84.
- Pal, R. 2007. Rheology of Particulate Dispersions and Composites, CRC Press, Boca Raton.
- Pavlat, A.E. and Slater, R. F. 1971. Low temperature plasma chemistry, I. Shrink proofing of wool. *Appl. Polym. Symp.*, 18, pp. 1317-1324.
- Payen, A. 1838. *Comptes rendus*, 7, 1052.
- Petersen, H. 1987. Aminoresins, in *Methods of Organic Chemistry*, Vol. E20, Macromolecular substances (H. Bartl and J. Falbe Eds.), G.Thieme, Stuttgart, pp. 1811-1890.
- Phillip, B., Wegenknecht, W. 1974. *Cellul. Chem. Technol.* 14:13.
- Pizzi, A. 1980. in *Wood Adhesives- Chemistry and Technology*, Vol. I (A. Pizzi, ed.) Marcel Dekker, New York, 1983, Chap.4; *Macromol. Sci. Chem. Ed.* C18(2), pp. 247.
- Pizzi, A. 1983. *Wood Adhesives, Chemistry and Technology*, Vol. 1, Marcel Dekker Inc., New York.
- Pizzi, A. and Stephanou, A. 1993. *Appl. Polymer Sci.*, 49, pp. 2157 – 2170.
- Pizzi, A. 1994. *Advanced Wood Adhesives Technology*. Marcel Dekker Inc. New York.
- Pizzi, A., Garcia, R., Wang, S. 1997. *Jour. Appl. Polymer Sci.*, 66, pp. 255-266.
- Pizzi, A., Kueny, R., Lecoanet, F., Massetau, B., Carpentier, D., Krebs, A., Loiseau, F., Molina, S., Ragoubi, M. 2009. High resin content natural matrix/natural fibre biocomposites. *Industrial Crops and Products*, 30 (2), pp. 235-240.
- Pizzi, A. 2016. Natural Adhesives, Binders and Matrices for Wood and Fiber Composites, *Lignocellulosic Fibers and Wood Handbook*, Naceur Belgacem and Antonio Pizzi (eds.), pp. 279.
- Pizzi, A. 2016. Synthetic Adhesives for Wood Fibers and Composites, *Lignocellulosic Fibers and Wood Handbook*, (Naceur Belgacem and Antonio Pizzi (eds.), pp. 247-276.
- Porter, T. 2006. Toxic Woods, Wood identification and use, pp. 27 – 32, GMC Publications.
- Pu, Y., Ragauskas, A.J. 2005. *Canadian Journal of Chemistry*, 83 (12), pp. 2132-2139.
- Rowell, R.M., Wang, R.H.S., Hyatt, J.A. 1985. Conference paper. Reaction of aspen and southern pine wood flakes with gaseous ketene. pp. 221.
- Rowell, R.M., Youngquist, J.A., Sachs, I.B. 1987. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 7(4), pp. 183-188.
- Rowell, R.M. 1999. Chemical modification of wood. In: Gatenholm, P., and Chihani, T., (Eds.), *Proceedings of the International Workshop on Frontiers of Surface*

- Modification and Characterization of Wood Fibers, Fiskebackskil, Sweden, May 30–31, pp. 31–47.
- Rowell, R.M. 2005. in Chemical Modification of wood in Handbook of wood chemistry and wood composites, Taylor and Francis, pp.381-420.
- Schijlen, E.G.W., de Vos, C.H.R., van Tunen, A.J., Bovy, A.G. 2004. *Phytochemistry*, 65, 2631.
- Samir, M.A.S.A., Alloin, F., Paillet, M., Dufresne, A. 2004. *Macromolecules*, 37, 4313.
- Sarkanen, K. V. and Ludwig, C. H. 1971. Lignin, Wiley-Interscience, New York, p. 916.
- Sato, T., Motomura, S., Karatsu, K. 1985. *Sen-i-Gakkaishi*, 41 :1235-T240.
- Seino, T., Yoshioka, A., Fujiwara, M., Chen, K. L., Erata, T., Tabata, M., Takai M. M. 2001. ESR Studies of radicals generated by ultrasonic irradiation of lignin solution. An Application of the Spin Trapping Method.. *Wood Sci. Technol.*, 35 (1-2) pp. 97-106.
- Sinnige, L. 2009. “Formulation and method for dust control of fibre insulation”, International Patent No WO2009/046521 A1
- Sjostrom E., Westermarck, U. 1998. in Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking (Eds: E. Sjostrom and R. Alen) Springer-Verlag, Heidelberg, Germany, pp. 1-19.
- Smythe, L.E. 1947. *Jour. Phys. Colloid Chem.* 51, pp. 369.
- Soignet, D. M., Hinojosa, O., Ward, T. L., Benerito, R. R. 1982. The Effects of Plasma irradiation on Saccharides. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 17(3), pp. 403-414.
- Soulard, C., Kamoun, C., Pizzi, A. 1999. *Jour. Appl. Polymer Sci.*, 72 (2), pp. 277-289.
- Stamm, A. J. 1964. Wood and Cellulose Science, Ronald Press, New York, NY, pp. 312-342.
- Stephens, R.S., Kutscha, N.P. 1987. *Wood Fiber Sci.* 19(4), pp. 353 – 361.
- Stevanovic, T. 2016. Chapter 3: Chemical Composition and Properties of Wood, Lignocellulosic Fibers and Wood Handbook: Renewable Materials for Today's Environment, N. Belgacem and A. Pizzi (eds.), p.52.
- Stevanovic, T. 2016. Chapter 3: Chemical Composition and Properties of Wood, Lignocellulosic Fibers and Wood Handbook: Renewable Materials for Today's Environment, N. Belgacem and A. Pizzi (eds.), p.52.
- Stone, R. B. Jr. and Barrett, J. R. Jr. 1962. U.S.D.A. Study Reveals Interesting Effects of GasPlasma Radiations on Cotton Yarn, *Textile Bull.* 88, 65-68.
- TAPPI standard T-203-om93: 1993. Alpha, Beta and Gamma cellulose in pulp
- Temiz, A., Terziev, N., Eikenes, M., Hafren, J. 2007. *Applied Surface Science*, 253(12), pp. 5355-5362.
- Thorsen, W.J. 1971. Improvement of Cotton Spinnability, Strength, and Abrasion Resistance by Corona Treatment, *Textile Research Journal*, 41 (5), pp. 455-458.

- Tillman, A.M., Rowell, R.M., Simonson, R. 1986. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 6(2), pp. 293-309.
- Tillman, A.M. 1987. in Chemical modification of lignocellulosic materials: A comparison of processes, Chalmers Tekniska Hogskola, Doktorsavhandlingar, 643, pp. 52.
- Traskman B., and Tammela, V. 1986. *Jour. Appl. Polym. Sci.*, 31 : 2043.
- Trosa, A. and Pizzi, A. 1998. *Holz Roh Werkstoff*, 56, pp. 229-233.
- Tze, W.T., O'Neill, S.C., Gardner, D.J., Tripp, C.P., Shaler, S.M. 2004. in Proceedings of the Seventh International Conference on Wood fiber-Plastic Composites. *Forest Products Society*, Madison, WI, USA, pp. 29-35.
- Verma, P., Dyckmans, J., Militz, H., Mai, C. 2008. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 80(1), pp. 125-133.
- Yano, H., Sugiyama, J., Nakagaito, A.N., Nogi, M., Matsuura, T., Hikita, M., Handa, K. 2005. *Adv. Mater.* 17, 153.
- Yuan, X., Jayaraman, K., Bhattacharyya, D. 2004. Effects of plasma treatment in enhancing the performance of wood fibre - polypropylene composites, *Composites: Part A*, 35, pp. 363-f 374.
- Wang, C.L., Lin, T.S., Li, M.H. 2002. *Taiwan Journal of Forest Science*, 17(4), pp. 483-490.
- Wang, J., Wang, F., Gao, Z., Zheng, M., Sun, J. 2016. Flame retardant medium-density fiberboard with expanded vermiculite. *BioResources*, 11, pp. 6940–6947.
- Wescott, J.M., Frihart, C.R., Lorenz, L. 2006. Durable soy-based adhesives, Proceedings Wood Adhesives. *Forest Products Society*, Madison, Wisconsin.
- Xie, Y., Krause, A., Mai, C., Militz, H., Richter, K., Urban, K., Evans, P.D. 2005. *Polymer Degradation and Stability*, 89(2), pp. 189-199.
- Xie, Y., Krause, A., Militz, H., Mai, C. 2006. *Progress in Organic Coatings*, 57(4), pp. 291-300.

ÖZGEÇMİŞ



ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Doktora 2014 – 2020	Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Antalya
Yüksek Lisans 2011 – 2014	Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Antalya
Lisans 2006 – 2011	Akdeniz Üniversitesi Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Antalya

MESLEKİ VE İDARİ GÖREVLER

Ar-Ge Yöneticisi 2020 – Devam Ediyor	AGT Ağaç San. ve Tic. A.Ş. Ar-Ge Merkezi, AOSB3, Antalya
Ar-Ge Uzmanı 2017 – 2020	AGT Ağaç San. ve Tic. A.Ş. Ar-Ge Merkezi, AOSB3, Antalya
Araştırmacı & Bursiyer 2011 – 2017	Çeşitli Tubitak Projelerinde Nanoen Ar-Ge Mühendislik Danışmanlık San. ve Tic. Ltd. Şti.

ESERLER

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

- 1- Camurlu, H. E., Gencer, A., Becer, B. 2014. Comparative catalytic study on the carbothermic formation of hexagonal boron nitride with Li, Na, K and Ca carbonates. Journal of Materials Science.
- 2- Camurlu, H. E., Gencer, A., Becer, B., Ozdogan, S. 2013. Catalytic effect of potassium carbonate on carbothermic production of hexagonal boron nitride. Ceramics International.

Başvuru aşaması:

- 3- Genç, A. Genç, G.M., Akarsu, M., Arpac, E. 2020. Sol-Gel synthesis of Sn / Fe doped TiO₂ nanoparticles, industrial application on lignocellulosic materials and evaluation of their performance, Ceramics International.

Ulusal / Uluslararası patentler;

- 1- WO2018101898 (A1), 2018 – Budakoğlu, R., Akarsu, M., Genç, A., “Transparent Uv Protective Hard Coating Comprising Anorganic Nanoparticles and Coated Glass”
- 2- EP000003191418(A1), 2017 – Akarsu, Murat, TR; Arpac, Ertuğrul,TR; Burunkaya, Esin,TR; Gencer, Ahmet,TR; Kesmez, Omer,TR, Schmidt, Helmut,DE; Suzuki, Koichi,JP; “Ultradünne Glas- Und Keramikverbunde, Verfahren Zu Deren Herstellung Und Anwendung”
- 3- WO2016037707 (A1), 2016 - Arpac, Ertugrul [Tr]; Akarsu, Murat [Tr]; Kesmez, Ömer [Tr]; Gencer, Ahmet [Tr]; Burunkaya, Esin [Tr]; Schmidt Helmut [De]; Suzuki, Koichi [Jp], “Ultrathin Glass And Ceramic Composites, Method For Producing Same, And Application”
- 4- TPE Başvuru No: 2016/17722, Budakoğlu R., Akarsu M., Genç A., “Anorganik Nanopartiküller İçeren Saydam UV Koruyucu Sert Kaplama Ve Kaplamalı Cam”
- 5- TPE Başvuru No: 2015/16987, Neslihan Tamsu Selli, Ayşe Tunalı, Tuğçe Kırbaş, Ahmet Genç, “Fotokatalitik ve Antibakteriyel Özellikte Kaplama Kompozisyonu, Bu Kompozisyonun Kullanıldığı Yüzeyler ve Kompozisyonun Uygulama ve Hazırlanma Yöntemi”
- 6- DE102013017216 (A1), 2015 - Arpac Ertugrul [Tr]; Akarsu Murat [Tr]; Burunkaya Esin [Tr]; Gencer Ahmet [Tr]; Schmidt Helmut [De], “Im Vakuum Nasstechnisch Beschichtete Substrate Und Verfahren Zu Ihrer Herstellung Und Zu Ihrer Verwendung”
- 7- TPE Başvuru No: PT2013/00267, 2013, G02. Murat Akarsu, Esin Burunkaya, G. Merve Kurtbelen, Ahmet Gencer, Ertugrul Arpac, (Nanoen Ar-Ge Dan. Muh. Ltd. Sti.), "Bitki büyümesini destekleyici karışım"

Ulusal / Uluslararası bilimsel toplantılar

1- Kirbas, T., Tunalı, A., Selli, N.T., Talsik, E., Genç, A. 2016. Photocatalytic Coating For Ceramic Tiles: Synthesis Of Metal Doped $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Mixed Oxide Based Thin Film. NANOTR-12.

2- Çamurlu, H.E., Genç, A. 2015. Preparation Of Silica Nanoparticle Coatings Containing Hexagonal Boron Nitride.

3- Koç, S., Genç, G., M., Genç, A., Arpaç, E., Çetin, H. 2014. Dermatophagoides pteronyssinus ve D. farinae Ev Tozu Akarlarına Karşı Bazı Bitki Uçucu Yağ Bileşenlerinin Öldürücü Etkisinin Araştırılması. II. Ulusal Vektör Mücadelesi Sempozyumu.

4- Akarsu, M., Genç, A., Kahraman, G., Budakoğlu, R. 2014. Cam Yüzeylerde Saydam UV Koruyucu Kaplamaların Geliştirilmesi. 29. Cam Sempozyumu, Kadir Has Üniversitesi.

Ulusal / Uluslararası konferans katılımları

1- 2020, M.Era-Net Project Collaboration, RISE Institute.

2- 2019, 15th Nanoscience And Nanotechnology Conference, NANOTR-15.

3- 2018, 332nd International Conference on Science, Technology, Engineering and Management, ISER ICSTEM.

4- 2018, 11th European Wood Based Panel Symposium, Fraunhofer Institute for Wood Research.