

Kızılçam kabuk taneni ile modifiye edilmiş üre formaldehit tutkalının özellikleri

The properties of urea formaldehyde adhesive modified with Red Pine bark tannin

Kadir YEŞİLTEPE¹  Oktay GÖNÜLTAŞ² 

¹ Bursa Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Bursa, Türkiye

² Bursa Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Bursa, Türkiye

Eser Bilgisi / Article Info

Araştırma makalesi / Research article

DOI: [10.17474/artvinofd.1285070](https://doi.org/10.17474/artvinofd.1285070)

Sorumlu yazar / Corresponding author

Kadir YEŞİLTEPE

e-mail:kadiryasiltepe52@hotmail.com

Geliş tarihi / Received

18.04.2023

Düzeltilme tarihi / Received in revised form

21.07.2023

Kabul Tarihi / Accepted

22.07.2023

Elektronik erişim / Online available

15.10.2023

Anahtar kelimeler:

Kabuk

Kızılçam

Tanen

Üre formaldehit

FTIR

Keywords:

Bark

Red pine

Tannin

Urea formaldehyde

FTIR

Özet

Bu çalışmada kızılçam kabuk taneni ile modifiye edilmiş üre formaldehit tutkalının performans özellikleri ortaya konulmuştur. Kızılçam kabuğundan ekstraksiyon ile tanen elde edilmiş ve bu tanen üre formaldehit tutkalına, tutkal katı maddesine oranla %5-50 arasında katılarak modifiye üre formaldehit tutkalı elde edilmiş, bu tutkalın performans özellikleri ortaya konulmuştur. Modifiye tutkal örneklerinin viskozite, katı madde miktarı, jel süresi, pH ve tutkaldaki serbest formaldehit tayini yapılmıştır. Tüm tutkal örneklerinin ıslak ve kuru dayanım değerlerini ortaya koymak için kayın kaplama kullanılarak Lap Shear çekme dayanımı testleri gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda modifiye tutkalların FTIR analizleri ve yapışma hattının mikroskopik görüntüleri alınarak analiz edilmiştir.

Modifiye edilmiş tutkal grupları arasında tanen kullanım oranı arttıkça tutkal viskozite ve jelleşme süresinin arttığı görülmüştür. Tanen oranı %15 olan U4 modifiye tutkal grubunda jelleşme süresi 340 sn. olarak kaydedilmiştir. Modifiye edilmiş tutkalın serbest formaldehit tayini sonuçları incelendiğinde tanen oranının artmasıyla tutkaldaki serbest formaldehit miktarında azalma meydana gelmiştir. En düşük serbest formaldehit değeri U5 örneğinde %0.32 olarak belirlenmiştir. Modifiye tutkal örneklerinde belirlenen 2972 ve 2901 cm⁻¹ piklerinde keskinleşme ve belirginleşme, 1123 cm⁻¹ bölgesindeki tepe noktası kayması ve pik genişlemesi ile örneklerdeki kimyasal modifikasyon ve yeni bağların oluşumu ortaya konulmuştur.

Abstract

In this study, the performance properties of urea formaldehyde adhesive modified with red pine bark tannin were investigated. Tannin was obtained by extraction from red pine bark and it was added to the urea formaldehyde adhesive in proportions ranging from 5% to 50% relative to the adhesive's solid content to obtain modified urea formaldehyde adhesive, and the performance properties of this adhesive were revealed. The modified adhesive samples were analyzed for viscosity, solid content, gel time, pH, and free formaldehyde content. Lap Shear tensile strength tests were conducted on beech veneer to determine the wet and dry strength values of the adhesive samples. Additionally, FTIR analysis and microscopic imaging were performed on the modified adhesive samples.

As the tannin utilization rate increased, the viscosity and gelation time of the adhesive also increased. The U4 modified adhesive group, with a 15% tannin ratio, had a gelation time of 340 seconds. The amount of free formaldehyde in the adhesive decreased with increasing tannin ratio, with the U5 sample having the lowest value of 0.32% compared to 0.90% in the urea formaldehyde (U1). FTIR analysis revealed peak shifts and broadening in the 1123 cm⁻¹ region, indicating chemical modification and the formation of new bonds in the modified adhesive samples. Additionally, sharpening and clarification were observed at 2972 and 2901 cm⁻¹ peaks.

GİRİŞ

Dünya nüfusunun artmasıyla birlikte son yıllarda ahşap ve ahşap ürünlerine olan talebin sürekli olarak arttığı bilinmektedir. İnsanlık tarihi boyunca ağaç malzemeye olan ihtiyacın artmasından dolayı günümüzde doğal kaynaklar üzerindeki tüketim baskısı sürekli olarak artmaktadır. Orman ürünleri sektöründe kullanılacak hammaddenin talebi karşılamakta yetersizliğinden dolayı ahşap esaslı levha üretim gereksinimi ortaya çıkmıştır. Ahşap esaslı levha ürünleri arasında, lif levha, yonga

levha, kontrplak ve kaplama levhalar bulunmaktadır. Bu levha ürünlerinde sıklıkla kullanılan tutkallar genellikle formaldehit ile farklı polimerlerin oluşturduğu termoset reçinelerdir.

Formaldehit, kötü kokulu keskin ve renksiz, bir maddedir. Eczacılık, deterjan ve kimya sanayisinde ana ve ara madde olarak kullanılmaktadır (McMurry 1995). Ahşap kompozitlerde kullanılan ahşap tutkallarının yaklaşık olarak %95'inin formaldehit bazlı olduğu bildirilmektedir (Kumar ve Pizzi 2019). Üre formaldehit (UF) reçineleri ise

ağşap bazlı panellerde dünya çapında toplam tutkal kullanımının yaklaşık %85'ini oluşturmaktadır ve bunu melamin ve fenolik formaldehit tutkalları takip etmektedir (Kristak ve ark. 2023). 2006 yılında Uluslararası Kanseri Araştırma Ajansı (IARC), formaldehiti insanlar için kanserojen maddeler sınıfına (Grup 1) dahil ederek ağşap panel levha üreticilerini ürünlerinde formaldehit salınım değerlerini daha düşük seviyelere indirmeyi amaçladı. İç ortamlarda formaldehit salınımı cilt hassasiyeti, mide bulantısı, cilt ve solunum yolu tahrişi, genetik toksisite, geniz bölgesi kanserleri ve lösemi gibi insan sağlığı sorunlarıyla ilişkili olduğu ortaya konulmuştur (Lebkowska ve ark. 2017).

Orman işletmeleri ve odun esaslı üretim yapan tesislerde tomrukların işlenmesi sırasında ortaya çıkan kabuk önemli bir atık materyaldir. Kabuk, odundan sonra ağaç gövdesinin ikinci dokusu olarak bilinir. Ağaçtaki kabuk miktarı yaklaşık olarak %10 ile %20 arasındadır. Bu oranlar ağacın türüne ve yetiştirme koşullarına ve iklim özelliklerine göre değişiklik gösterebilmektedir (Fengel ve Wegener 1984). Bu kadar önemli ve fazla miktarda olan bir materyalin atık durumda olmasından dolayı uygun şekillerde bertaraf edilmesi gerekmektedir. Fakat kabuk önemli bir biyokütle olmasından dolayı farklı proseslerde işlenerek katma değerli ürünlere dönüştürülerek ülke ekonomisine kazandırılması gerekmektedir (Gönültaş ve Uçar 2017). Kabuğun yapısında bulunan ekstraktif maddeler yaklaşık olarak kabuğun kuru miktarının %20-40'ını oluşturur (Sjöström 1981).

Tanenlerin renkleri, açık kahve renkten beyaz renge kadar değişiklik gösterebilir (Khanbabaee ve Ree 2001). Kondanse tanenlerin ana bileşenlerinin kateşinler (flavan-3-oller) ve lökoantosiyanidinler (flavan-3,4-dioller) olduğu bilinmektedir. Flavonoid grubunun içerisinde yer alan bu bileşikler bitki dünyasında oldukça fazla yer tutmaktadır. Dünyada yaklaşık olarak her yıl 200.000 ton ticari tanen üretimi yapılmaktadır. Bu üretimin yaklaşık olarak %90'dan fazlası kondanse tanenler oluşturmaktadır (Pizzi 2006). Özellikle *Acacia* kabuğu ve *Quebracho* öz odununda bulunan kondanse tanenler birden fazla araştırmalarda yer almaktadır (Balaban 2003). Kızılçam (*Pinus brutia*) kabuğunun moleküler karakterislik ve moleküler bileşimini inceleyen bir araştırmada kateşin birimlerinin *Pinus brutia* türüne ait monomerik bileşenlerinden meydana geldiği bildirilmiştir (Uçar ve ark. 2013).

Sentetik reçinelerin yüksek mekanik dayanım ile rutubet direnci özelliklerinin yanında pahalı olması ve yenilenemeyen petrol bazlı hammaddelerden üretildiği

bilinmektedir (Zhou ve Du 2019). Kapalı mekanlarda yapı, yalıtım-izolasyon malzemeleri ile mobilya malzemeleri olarak kullanılan lif levha, yonga levha ve kontrplak gibi levha ürünleri kanserojen formaldehit salınımına neden olmaktadır. Günümüzde levha ürünleri kaynaklı formaldehit salınım miktarlarının düşürülmesi amacıyla üre formaldehit reçinesini oluşturan formaldehit ve üre mol oranı düşürülmeye başlanmıştır (Fink 2005). Levha ürünlerinde formaldehit emisyonunu düşürmenin bir diğer yolu ise tutkal formasyonuna formaldehit tutucuların eklenmesidir. Bu çalışmanın amacı; endüstriyel atık durumundaki ağaç kabuklarının yapısında önemli miktarda bulunan doğal fenolik bileşik tanenlerin eldesi ve biyo bazlı formaldehit tutucu olarak kullanılmasıdır. Bu tanenler kullanılarak modifiye edilen üre formaldehit tutkalındaki serbest formaldehit miktarını azaltmak, kabuk taneninin doğal formaldehit tutucu potansiyelini ortaya koymaktır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

Bu çalışmada kullanılan Kızılçam (*Pinus brutia*) kabuğu Konya bölgesinden temin edilmiştir. Temin edilen kızılçam kabuğu öncelikle içerisinde bulunan istenmeyen parçalardan ayrıştırılmıştır. Sonrasında kızılçam kabuğu açık hava ortamında bir süre bekletilerek hava kurusu (%12) rutubete kadar kurutulmuştur. Ardından kabuklar küçük parçalara ayrılmış ve laboratuvar tipi değirmen (Fritsch P19) kullanılarak öğütülmüştür. Üre formaldehit tutkalı (U1 nolu örnek) ise Çamsan Ordu Ağaç Sanayi A.Ş.'den temin edilmiştir.

Yöntem

Kabuk Taneni Ekstraksiyonu

Öğütülen kabuklardan elde edilen kabuk tozu örnekleri ultrasonik banyo (Bandelin Sonorex Digiplus DL5) kullanılarak ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon işlemi 1:8 kabuk çözücü oranında, 60°C sıcaklıkta, tam kuru kabuk tozuna oranla %2.5 Na₂SO₃ ve %0.50 Na₂CO₃ içeren sulu çözelti kullanarak 30 dakika süre ile gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon işlemi sonrasında ekstrakt çözeltisi vakum altında süzölmüştür. Bu çözeltinin manyetik ısıtıcı ve hot plate üzerinde suyu uzaklaştırılarak toz tanen elde edilmiştir.

Ekstraksiyon Verimi ve Stiasny Sayısı Tayini

Kabuk ekstraksiyonunda tanen verimi ekstrakt çözeltisinde bulunan fenolik madde miktarının ekstraksiyonda kullanılan kabuğa oranlanması ile belirlenmiştir. Ekstrakt çözeltisindeki toplam kondanse tanen miktarının belirlenmesinde kullanılan stiasny sayısının belirlenmesi için 50 mL %0.4'lük ekstrakt çözeltisine 10 mL %40'luk formaldehit ve %5 mL konsantre HCl çözeltisi eklenmiştir. Karışım manyetik karıştırıcıda geri soğutucu altında 30 dakika kaynatılır. Süre sonunda çöken maddeler porozitesi 3 olan krozelerden vakum altında süzülür. Ardından 500 mL kaynar suyla yıkanır ve 105°C'deki etüvde kurutulup tartılır. Ağırlık kaybından gidilerek stiasny sayısı belirlenmiştir (Yazaki ve Hillis 1977).

Modifiye Tutkal Formülasyonu Hazırlanması

Üre formaldehit tutkalına tutkal katı maddesine oranla %5 ila %50 arasından değişen oranlarda kızılçam taneni eklenerek modifiye edilmiştir (Çizelge 1). UF tutkalı ve kızılçam taneni manyetik karıştırıcı ile yaklaşık 45 dakika boyunca karıştırılarak homojen karışım elde edilmiştir.

Çizelge 1. Modifiye tutkal formülasyonları

Grup	Tanen (%)	UF (%)
U1	0	100
U2	5	95
U3	10	90
U4	15	85
U5	20	80
U6	25	75
U7	30	70
U8	35	65
U9	40	60
U10	45	55
U11	50	50

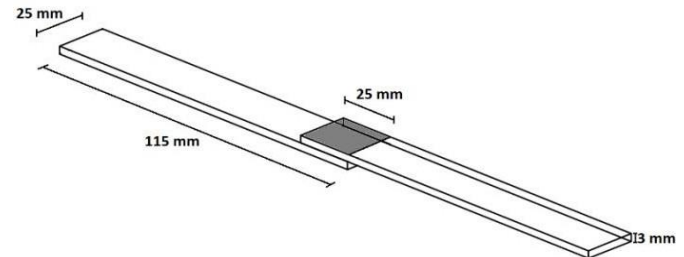
Modifiye Tutkalların Özelliklerinin Belirlenmesi

Modifiye edilen tutkalların katı madde tayini BS 5350-B2 (1976) standartlarına göre belirlenmiştir. Viskozite ölçümü Brookfield DV2TRVCJO viskozimetre cihazı kullanılarak 20°C sıcaklıkta CZ-52 cone spindle yardımıyla 10 rpm hızda ölçülmüştür. Tutkal formülasyonlarının jelleşme zamanları 95°C sıcaklıkta sertleştirici olarak %20'lik amonyum klorür kullanılarak gerçekleştirilmiştir. (Pizzi ve Stephanou 1994). Örneklerde serbest formaldehit tayini EN ISO 9397 (1997) standardına göre

yapılmıştır. Tutkal örneklerinin pH değeri (HANNA Edge) pH metre cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

Lap Shear Yapışma Testi

Farklı oranlarda tanen kullanılarak elde edilen modifiye tutkallarda sertleştirici olarak %20'lik amonyum klorür çözeltisi tutkalın %10'u miktarında kullanılmıştır. Elde edilen bu tutkalların yapışma performansları Lap Shear testi yapılarak belirlenmiştir. Test örneği Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Lap Shear test örneği boyutları

Tutkal örnekleri kusursuz kayın örneklerine 0.020 ile 0.025 g/cm² olacak şekilde bir fırça yardımıyla uygulanmıştır. Hazırlanan Lap Shear örneklerine laboratuvar tipi CARVER marka hidrolik preste 140°C sıcaklıkta 4 dakika boyunca basınç uygulanarak presleme işlemi yapılmıştır. Aynı zamanda örneklerde kalınlık standardizasyonu sağlamak için presleme işlemi yapılmadan önce pres içerisine 4.5mm kalınlıkta kalınlık çubukları yerleştirilmiştir (Şekil 2).



Şekil 2. Lap Shear örneklerini presleme işlemi

Islak dayanım testleri için ayrılan yapışma örnekleri ise 24 saat süre ile 20°C sıcaklıktaki su içerisinde bekletilmiştir. Süre sonunda su içerisinde bulunan Lap Shear örnekleri havlu kâğıt üzerine alınarak üzerindeki fazla suyun uzaklaşması sağlanmıştır. Ardından tüm Lap Shear örnekleri 2 hafta süresince %65 bağıl nem ve 20°C sıcaklık şartlarında iklimlendirme odasında bekletilmiştir. Süre sonunda çekme testleri SHIMADZU üniversal mekanik test cihazında çekme hızı 3mm/dk. olacak şekilde ayarlanarak çekme testleri yapılmıştır.

FTIR Analizi

Çalışma kapsamında incelenen tutkal örnekleri 75°C sıcaklıktaki etüvde 12 saat süre ile bekletilerek kürlenmiştir. Daha sonra bu örnekler havan yardımıyla toz haline getirilmiş FTIR spektrumları Bruker Opticks Tensor37 markalı FTIR cihazı ATR modülünde 4000-400 cm⁻¹ dalga boyu aralığında, 4 cm⁻¹ çözünürlükte, 32 ölçüm şeklinde alınmıştır. Spektrum Opus 14 yazılımı kullanılarak işlenmiştir.

Yapışma Hattı Mikroskopik Analizi

Kızılçam taneni kullanılarak modifiye edilmiş üre formaldehit tutkalının kullanıldığı 11 grup Lap Shear örneği her bir grubundan 1'er tane Lap Shear örneği alınarak Cinhell marka mini şerit testere makinasında yapışma hattından kesilerek küp şeklinde örnekler hazırlanmıştır. Bu örnekler stereo mikroskop altında yapışma hattı incelenerek tutkal penetrasyon özellikleri gözlenmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Ekstraksiyon Verimi ve Stiasny Sayısı Tayini

Kızılçam kabuğu ultrases destekli ekstraksiyon sonucunda ekstraksiyon verimi %29.76 olarak belirlenmiştir. Kabuk ekstraktındaki formaldehit ile reaksiyona girebilen kondanse tanen miktarını belirlemek için kullanılan stiasny sayısı ise 87.05 olarak bulunmuştur.

Modifiye Tutkalın Özellikleri

Üre Formaldehit tutkalına farklı oranlarda kızılçam taneni eklenerek elde edilen modifiye tutkalın özellikleri Çizelge 2'de verilmiştir.

Çam tanenlerinin floroglusinol A halkası ile reaktivitesinin oldukça yüksek olduğu bildirilmektedir (Pizzi ve Mittal 2003). UF tutkalı modifikasyonunda farklı oranlarda tanen

kullanımı sonucu hazırlanan modifiye tutkal örneklerinin özellikleri incelendiğinde kullanılan toz tanen oranlarının artmasıyla tutkal katı madde miktarının arttığı görülmektedir. Çalışma kapsamında incelenen grupların katı madde miktarı 52.57 ila 56.62 arasında belirlenmiştir. Ancak özellikle U10 ve U11 nolu örneklerde yüksek oranda tanen eklenmesi sonucu tutkalın karıştırılmaz bir özellik almasından dolayı bu örneklere tutkal katı maddesine oranla %5 civarından su eklenmiştir. Bu nedenle bu iki grup örneğin katı madde değerlerinde kendinden önceki gruplara göre bir düşüş söz konusudur. Ticari üre formaldehit tutkalının (U1) viskozite değerlerine bakıldığında 39.69 cP olduğu görülmektedir. Tutkal modifikasyonu konusunda yapılan çalışmalarda tanen oranı arttıkça viskozite değerinin genel olarak arttığı gözlemlenmiştir. Benzer durum Gonultas (2018) tarafından da bildirilmiştir. Özellikle tanen modifikasyon oranı %50 olan U11 örneğinde viskozitenin 3741 cP ile en yüksek değere ulaştığı görülmüştür. Benzer şekilde kabuk tanenleri kullanılarak üretilen tutkallarda tanen konsantrasyonlarının %40'ın üzerinde olması durumunda viskozite değerlerinin hızla yüksek değerlere çıktığı bildirilmektedir (Pizzi ve Mittal 2003).

Çizelge 2. Tutkal performans özellikleri

Grup	Katı madde (%)	Viskozite (cP)	pH	Jelleşme süresi (sn)	Serbest formaldehit (%)
U1	54.57	39.69	7.79	171	0.93
U2	56.62	49.62	7.69	209	0.47
U3	55.26	109.1	7.88	260	0.41
U4	54.20	119.1	7.88	340	0.38
U5	55.05	476.3	7.92	335	0.32
U6	56.38	664.8	7.84	335	0.40
U7	56.38	1419	7.58	295	0.36
U8	55.85	1062	7.62	300	0.41
U9	55.36	2014	7.62	290	0.30
U10	52.65	1617	7.61	215	0.47
U11	52.57	3741	7.56	165	0.46

Tutkal örneklerinin pH değerlerine bakıldığında 7.56 ila 7.92 değer aralığında olduğu görülmektedir. Tanen örneği ekstraksiyon çözeltilsinin pH değeri ise 6.87 olarak belirlenmiştir. Daha asidik özellik gösteren kabuk taneni ekstraksiyon aşamasında sülfitleme ile ekstraktın asidiklik özelliğini de kaybettiği görülmektedir. Bu ekstraktın artan oranlarda kullanılması ile de modifiye tutkallarda pH değeri 7.56'ya kadar düşmüştür.

Jelleşme zamanı değerlerine bakıldığında ise U1-U4 örnekleri arasında tanen oranı arttıkça jelleşme süresinin

de arttığı gözlemlenmiştir. Fakat U4 örneğinden sonra tanen oranı arttıkça jelleşme süresinin farklı oranlarda azaldığı görülmektedir. Jelleşme zamanı ile ilgili Gonultas (2018) tarafından yapılan bir çalışmada %40 çam taneni formaldehit sertleştirici ilâvesi ile yapılan biyotutkal örneğinde 52 sn. olarak belirlenmiştir. Bir başka araştırmacı ise pH 7 değerinde radiata çam taneni ile hegzamin kullanılan formülasyonda 95 sn. jel zamanı bildirilmektedir (Santos ve ark. 2018). Genel olarak tanen tutkal çalışmalarında düşük jel zamanı değerlerine sahip örnekler yüksek viskozite ile düşük raf ömrü değerlerine neden olmaktadır (Pizzi 1994).

Ticari UF tutkalı olan U1 örneği serbest formaldehit içeriği %0.93 olarak belirlenmiştir. U2 örneğinden başlayarak U5 örneğine kadar yapılan analizde serbest formaldehit oranının sürekli olarak azaldığı ve U5 örneğinde formaldehit oranının %0.32 ye kadar düştüğü görülmektedir. Bu U9 nolu örnekten sonra belirlenen en düşük değerdir. Çizelge 2'deki serbest formaldehit değerleri incelendiğinde özellikle tanen modifikasyon oranının %5'ten %20'ye kadar (U2-U5) tutkal serbest formaldehit içeriği üzerinde önemli etkisi olduğu daha sonra artan oranlarla bu etkinin daha sınırlı olduğu ortaya konulmuştur. Khristinova ve ark. (1998) tarafından akasya taneni kullanılarak yapılan çalışmada üre formadehit tutkalı için en düşük formadehit emisyonu değerleri %10 tanen modifikasyonu ile elde edilmiştir.

Bilindiği gibi kondanse tanen flavonoid molekülleri üre formaldehit tutkalı içerisinde serbest durumdaki formaldehit ile reaksiyona girerek metilen köprü bağları oluşturmaktadır. Ancak bu flavonoid moleküllerinin büyüklüğü, sınırlı mobilizasyonu ve reaktif bölgelerine ulaşılabilirlik problemlerinden dolayı artan tanen oranıyla metilen köprü bağları oluşumu sınırlı kalmaktadır (Pizzi ve Mittal 2003).

Lap Shear Yapışma Testleri Sonuçları

Lap Shear örnekleri kuru ve ıslak dayanım sonuçları Şekil 3'te verilmiştir. Ticari UF örneğine ait U1 nolu örnek hem ıslak (3.73) hem de kuru dayanım (4.82) değerlerinde çalışma kapsamında belirlenen en yüksek değerlere sahiptir. Modifiye tutkal örneklerinde en yüksek dayanım değerleri U4 örneğinde belirlenmiştir. Kuru dayanım için en yüksek değer 3.58 N/mm² iken ıslak dayanım değeri 1.52 N/mm²'dir. U4 nolu örnek %15 tanen içermektedir ve çalışma kapsamında belirlenen en yüksek jelleşme zamanına sahip örnektir. Söz konusu örneğin etkin bir şekilde çapraz bağlanma özelliklerine sahip olduğu değerlendirilmektedir. Kuru dayanım değeri en düşük

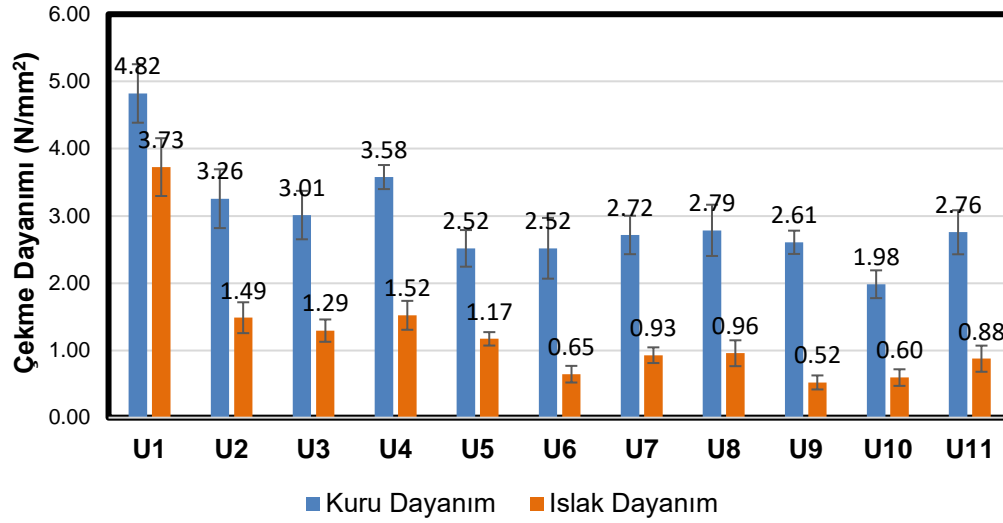
olan Lap Shear örnekleri 1.98N/mm² değerinde olan U10 Lap Shear örneğidir. Modifiye tutkalların kuru ve ıslak dayanım değerlerine bakıldığında U2 örneğinden itibaren dayanım değerinde genel olarak tanen kullanımı ile düşüş meydana geldiği söylenebilir. Bu çalışmada elde edilene benzer değerler Soytürk (2019) tarafından da belirlenmiştir. Yapışma testi sonuçları ile diğer tutkal performans test sonuçları ve serbest formaldehit değerleri birlikte değerlendirildiğinde üre formaldehit tutkalı için en uygun tanen modifikasyon değerinin %15-20 değerleri olduğu görülmektedir.

FTIR Analizi Sonuçları

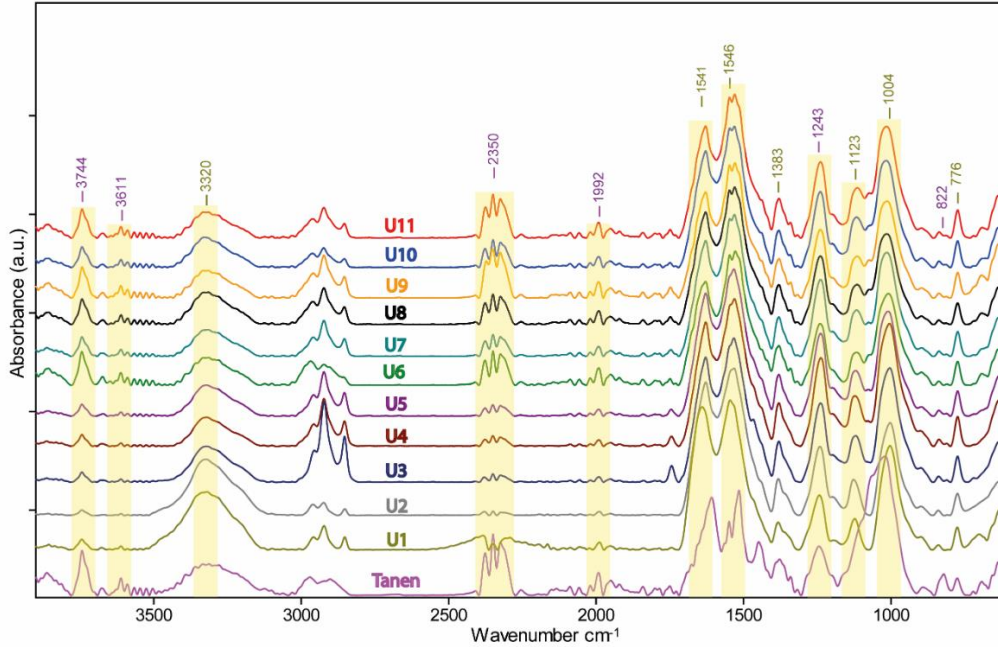
Çalışma kapsamında elde edilen kızılçam taneni ve tutkal örneklerine ait FTIR sprektrumları Şekil 4'te verilmiştir. Kızılçam taneni spektrumu incelendiğinde 3300 cm⁻¹ bandı fenolik ve alifatik yapılara ait -OH gruplarına ait yapılarıdır. Aynı örnekte geniş OH bandı ile örtüşen ve tipik olarak zayıf bir omuz şeklinde görülen aromatik bileşiklerin C-H gerilim piki 2922 cm⁻¹ de belirlenmiştir (Ricci ve ark. 2015). 1380-1370 cm⁻¹ bölgesinin fenolik-OH grupları gerilim vibrasyonu ve metil gruplarındaki alifatik-CH deformasyonu olarak tanımlanmaktadır (Chupin ve ark. 2013). Tanen örneklerinde hidrolize tanen içeceğine işaret eden 1710 cm⁻¹ bölgesi piki kızılçam kabuk taneni örneğinde bulunmamaktadır (Gönültaş ve Balaban Uçar 2012, Ricci ve ark. 2015, Olejar ve ark. 2019).

Üreformaldehit reçenesi için 3320 cm⁻¹ piki bağlı halde bulunan -NH gruplarına aittir (Roumeli ve ark. 2012). 2920-2890 cm⁻¹ arasındaki bölge metilen grupları C-H gerilim piki olduğu bildirilmektedir. Bu piklerin yoğunluğundaki artışın UF ile kızılçam taneni arasında oluşan hidrojen bağlarından kaynaklanabileceği bildirilmektedir (Kawalerczyk ve ark. 2020, Rigg-Aguilar ve ark. 2020).

Benzer şekilde modifiye tutkal örneklerinde 2972 ve 2901 cm⁻¹ bölgeleri piklerinde de bu keskinleşme ve belirginleşme görülmektedir. Bu durumun kürlenmiş modifiye reçinede eter ve metilen bağlarının artması sonucunda meydana geldiği bildirilmektedir. Ek olarak modifiye örneklerde 1123 cm⁻¹ bölgesindeki tepe noktası kayması ve pik genişlemesini eter bağı titreşimleri ile açıklamaktadır (Roumeli ve ark. 2012). Soto ve ark. (2005) ph 10 civarında, halkalı, eter yapıların bazik ortam nedeni ile açılması sonucunda 1140-1040 cm⁻¹ bölgesi piklerinden daha düşük pik yoğunluğuna neden olduğunu bildirmektedir. Spektrum incelendiğinde bu durum modifiye tutkal örneklerinde 1123 cm⁻¹ pikinin pik yoğunluğunda düşüş şeklinde belirlenmiştir.



Şekil 3. Lap Shear yapışma testi sonuçları



Şekil 4. Modifiye tutkallara ait FTIR spektrumu

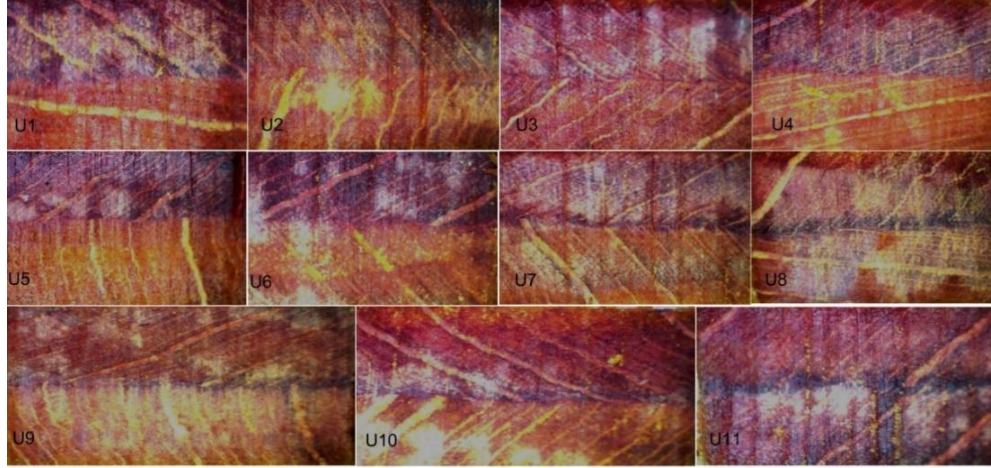
Mikroskop Görüntü Analizi

Yapıştırılmış Lap Shear örnekleri mikroskop ile incelenerek modifiye edilmiş tutkalların penetrasyon özellikleri incelenmiştir (Şekil 5).

Mikroskop ile tutkal yapıştırma hatlarında yapılan görüntülemelerde modifiye edilmemiş (U1) tutkalının beyaz-renksiz oluşundan dolayı şeffaf bir yapışma hattı elde edilmiştir. Ancak modifiye tutkal örneklerinde artan tanen oranıyla birlikte tutkal örneklerinin rengi koyu kahverengiye doğru değişmektedir. Bu durum mikroskopik görüntülerde de görülmektedir. Ayrıca söz

konusu resimler ile tutkal yapışma hattında penetrasyon özellikleri de incelenmek istenmiş olup genel olarak modifiye tutkal örneklerinde artan tanen oranının viskozite artışına neden olmasıyla birlikte tutkalın ahşap malzemeye penetrasyon özelliklerini olumsuz etkilemediği bilinmektedir. Ancak mikroskopik görüntüler incelendiğinde çalışma kapsamında en yüksek tanen modifikasyon oranına sahip U11 örneğinde bile tutkalın yapışma hattında yaklaşık 7-8 hücrenin penetre olduğu görülmektedir. Kim (2010) tarafından yapılan benzer bir çalışmada akçağaç kaplamadan elde edilen kontrplakta tutkal hattı ışık mikroskobu ile görüntü alınarak belirlenmiştir. Yüzey yapıştırma mukavemetinin

benzerliği ve tüm yapışma sistemlerinde görülen canlı tutkal hattı çizgileri görülmüştür. Bu sürekli tutkal hattı mevcut çalışma örneklerinde de belirlenmiştir.



Şekil 5. Örneklerinin yapışma hatlarının mikroskopik görüntüleri

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre kızılçam taneni kullanılarak modifiye edilen üre formaldehit tutkalının ıslak dayanım değerleri incelendiğinde ticari üre formaldehit (U1) örneği ıslak dayanım değeri çalışma kapsamında modifiye örnekler arasından elde edilen en yüksek ıslak dayanım değerine sahip U4 örneğinde bile %59.3 daha düşük değer elde edilirken, en kötü ıslak dayanıma sahip modifiye örnekte (U9) bu kayıp oranı %86.1'e kadar çıkmaktadır.

Modifiye örneklerde elde edilen kuru dayanım değerleri incelendiğinde ise en iyi çekme dayanımı U4 örneğinde belirlenmiş olup, kayıp sadece %25.8 kadardır. Aynı örnekler için serbest formaldehit değerlerinde ise %59.2 gibi önemli bir oranda düşüş görülmüştür. Viskozite sonuçlarına göre modifiye edilmiş U7 (%30) ve U8, U9, U10 ve U11 no'lu örneklerde viskozite 1000 cP değerinin üzerine çıkarak kullanımını kısıtlamaktadır. Ayrıca kuru ve ıslak yapışma dayanımı değerleri de dikkate alınırsa kızılçam taneni ile üre formaldehit tutkalı modifikasyonunda %30 ve üzeri değerlerin uygun olmadığı ortaya konulmuştur.

FTIR analizinden elde edilen sonuçlara göre tanen ve üre formaldehit örneği için beklenen karakteristik pikler belirlenmiştir. Modifiye tutkal örneklerinde belirlenen 2972 ve 2901 cm^{-1} bölgeleri piklerinde keskinleşme ve belirginleşme, 1123 cm^{-1} bölgesindeki tepe noktası kayması ve pik genişlemesi ile örneklerdeki kimyasal modifikasyon ve yeni bağların oluşumu ortaya

konulmuştur. Yapışma hattının mikroskopik görüntüler aracılığıyla incelenmesiyle örneklerde nitelikli bir yapışma için gereken sürekli bir tutkal hattının bulunduğu yine kontrol örneğine göre penetrasyon özelliklerinde önemli bir kayıp meydana gelmediği görülmüştür.

Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde bu tip modifiye tutkallar daha çok rutubetsiz ortamlarda, iç mekânların suya maruz kalınmayacağı yerlerinde kullanılmasının uygun olabileceği değerlendirilmektedir. Ayrıca modifiye tutkalların formülasyon çalışmalarına devam ederek ıslak dayanım değerlerini iyileştirici çalışmalarla tutkal formülasyonları da geliştirilebilir.

BİLGİLENDİRME

Bu çalışma, Bursa Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim dalında yürütülen "Kızılçam (*Pinus brutia*) kabuk taneni ile modifiye edilmiş üre formaldehit tutkalının özellikleri" başlıklı yüksek lisans tezinden üretilmiştir.

KAYNAKLAR

- Balaban M (2003) Orman Ürünleri Kimyası. Basılmamış Ders Notları.
- BS 5350-B2 (1976) Methods of Test for Adhesives: Determination of Solids Content. British Standards Institute, London.
- Chupin L, Motillon C, Bouhtoury CE, Pizzi A, Charrier B (2013) Characterisation of maritime pine (*Pinus pinaster*) bark tannins extracted under different conditions by spectroscopic methods, FTIR and HPLC. *Industrial Crops and Products*, 49:897-903.
- EN ISO 9397 (1997) Plastics—Phenolic Resins—Determination of Free-Formaldehyde Content—Hydroxylamine Hydrochloride Method; European Committee for Standardization (CEN): Brussels, Belgium.

- Fengel D, Wegener G (1984) Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Walter de Gruyter. Berlin New York, 3-11-008481-3.
- Fink JK (2005) Reactive polymers fundamentals and applications, New York. Plastics Design Library, 978-0815515159.
- Gönültaş O, Balaban Uçar M (2012) Fıstıkçamı (*Pinus pinea*) kabuğunun tanen bileşimi, KSÜ Doğa Bilimleri Dergisi, Özel Sayı:80-84.
- Gönültaş O, Uçar MB (2017) Doğu Ladini (*Picea orientalis*) ve Meşe (*Quercus spp.*) kabuklarının kimyasal bileşimi. Türkiye Ormanlık Dergisi, 18(4):321-327.
- Gonultas O (2018) Properties of pine bark tannin-based adhesive produced with various hardeners. Bioresources, 13(4):9066-9078.
- Kawalerczyk J, Dziurka D, Mirski R, Szentner K (2020) Properties of plywood produced with urea-formaldehyde adhesive modified with nanocellulose and microcellulose. Drvna industrija, 71(1): 61-67.
- Khanbabaee K, Ree T (2001) Tannins: Classification and definition. Nat. Prod. Rep., 18:641-649.
- Khrstova P, Yossifov N, Gabir S, Glavchev I, Osman Z (1998) Particle boards from sunflower stalks and tannin-modified UF resin. Cellulose Chemistry and Technology, 32(3-4):327-337.
- Kim S (2010) The reduction of formaldehyde and VOCs emission from wood-based flooring by green adhesive using cashew nut shell liquid (CNSL). Journal of Hazardous Materials, 182(1-3):919-922.
- Kristak L, Antov P, Bekhta P, Lubis MAR, Iswanto AH, Reh R, Hejna A (2023) Recent progress in ultra-low formaldehyde emitting adhesive systems and formaldehyde scavengers in wood-based panels: A review. Wood Material Science & Engineering, 18(2):763-782.
- Kumar RN, Pizzi A (2019) Environmental Aspects of Adhesives-Emission of Formaldehyde. Adhesives for Wood and Lignocellulosic Materials, Wiley-Scrivener Publishing: Hoboken, NJ, USA, 293-312.
- Lebkowska M, Zaleska-Radziwill M, Tabarnacka A (2017) Adhesives based on formaldehyde-environmental problems. Journal of Biotechnology Computational Biology and Bionanotechnology, 98(1):53-65.
- Pizzi A (1994) Advanced Wood Adhesives Technology. Marcel Dekker Inc., New York, 978-0824-7926-64.
- Pizzi A, Stephanou A (1994) Fast vs. slow-reacting non-modified tannin extracts for exterior particleboard adhesives. Holz als Roh-und Werkstoff, 52:218-222.
- Pizzi A, Mittal KL (2003) Handbook of Adhesive Technology. Second Edition, Revised and Expanded, Marcel Dekker, New York, 0-8247-0986-1.
- Pizzi A (2006) Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding: opportunities and issues. Journal of Adhesion Science and Technology, 8 (20):829-846.
- Ricci A, Olejar KJ, Parpinello GP, Kilmartin PA, Versari A (2015) Application of fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in the characterization of Tannins. Applied Spectroscopy Reviews, 50: 407-442.
- Roumeli E, Papadopoulou E, Pavlidou E, Vourlias G, Bikiaris D, Paraskevopoulos KM, Chrissafis K (2012) Synthesis, characterization and thermal analysis of urea-formaldehyde/nanoSiO₂ resins. Thermochimica Acta, 527:33-39.
- Santos J, Delgado N, Fuentes J, Fuentealba C, Vega-Lara J, García DE (2018) Exterior grade plywood adhesives based on pine bark polyphenols and hexamine. Industrial Crops and Products, 122:340-348.
- Soto R, Freer J, Baeza J (2005) Evidence of chemical reactions between di- and poly-glycidyl ether resins and tannins isolated from *Pinus radiata* D. Don bark. Bioresource Technology, 96(1):95-101.
- Soytürk EE (2019) Fıstıkçamı kabuk taneni ve valeks taneni ile hazırlanan biyotutkalların özelliklerinin belirlenmesi. Bursa Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Bursa.
- Sjöström E (1981) Wood Chemistry Fundamentals and Applications. Academic Press Inc, San Diego, pp. 223, California, USA.
- Olejar KJ, Ricci A, Swift S, Zujovic Z, Gordon KC, Fedrizzi B, Kilmartin PA (2019) Characterization of an antioxidant and antimicrobial extract from cool climate, white grape marc. Antioxidants, 8(7):232.
- Uçar MB, Uçar G, Pizzi A, Gönültaş O (2013) Characterization of *Pinus brutia* bark tannin by MALDI-TOF MS and ¹³CNMR. Industrial Crops and Products, (49):607-704.
- Yazaki Y, Hillis WE (1977) Polyphenolic extractives of *Pinus radiata* bark. Holzforschung.
- Zhou X, Du G (2019) Application of Tannin Resin Adhesives in the Wood Industry. Tannins- Structural Properties, Biological Properties and Current Knowledge, Edited by Dr. Alfredo Aires.