



# MELEZ KAVAK (*POPULUS EURAMERICAN I-214*) LİFLERİNİN SUKSİNİK ANHİDRİTLE MODİFİKASYONU: I. OPTİMUM ESTERLEŞTİRME PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ

Zehra ODABAŞ SERİN\*<sup>1</sup>, Mustafa USTA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>KSÜ Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, K.MARAŞ

<sup>2</sup>KTÜ Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, TRABZON

## ÖZET

Bu çalışmada melez kavak (*Populus euramericana I-214*) liflerinden üretilecek MDF'lerin özelliklerini iyileştirmek amacıyla lifler, suksinik anhidritle modifiye edilmiştir. Optimum modifikasyon parametrelerini belirlemek amacıyla farklı reaksiyon sıcaklıkları (100, 120, 140°C), reaksiyon süreleri (30, 60, 90, 120, 150, 180dk) ve anhidrit konsantrasyonları (tam kuru lif ağırlığına oranla %25 ve %50) denenmiştir. Yapılan 36 varyasyon arasından optimum esterleştirme koşullarını tayin edebilmek için esterleştirilen lifler üzerinde ağırlık artışı, asit değeri, sabunlaşma değeri, monoester, diester ve toplam ester miktarı hesaplanmıştır. Bunun yanı sıra liflerin, su tutma kapasitesi de belirlenmiştir. Elde edilen veriler göz önüne alındığında suksinik anhidrit için optimum esterleştirme reaksiyonu, tam kuru lif ağırlığına oranla %50 anhidrit ilavesinde, 120°C reaksiyon sıcaklığında ve 90 dk reaksiyon süresinde bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Suksinik Anhidrit, Melez Kavak, Monoester, Diester, Modifikasyon

## MODIFICATION OF POPLAR WOOD (*POPULUS EURAMERICAN I-214*) FIBERS WITH SUCCINIC ANHYDRIDE: I<sup>ST</sup> DETERMINATION OF OPTIMUM ESTERIFICATION PARAMETERS

## ABSTRACT

In this study, fibers obtained from poplar wood (*Populus euramericana I-214*) were modified with succinic anhydride to improve the properties of Medium Density Fiberboard (MDF). To determine the optimum modification parameters fibers were modified in different reaction temperatures (100, 120, 140 C°), reaction time (30, 60, 90, 120, 150, 180min.) and succinic anhydride ratio (25% and 50% based on weight of oven dry fibers). In order to determine the optimum esterification conditions among the 36 variations weight percent gain, acid value, saponification value, monoester, diester and total ester content of esterified fibers were determined. Also, water repellent values were investigated. When the data were taken into account the optimal conditions for succinic anhydride were defined as following: anhydride ratio 50% (based on weight of oven-dried fiber), reaction temperature 120 C° and reaction time 90 min.

**Keywords:** Succinic Anhydride, Poplar Wood, Monoester, Diester, Modification

\* Yazışma yapılacak yazar: zehra@ksu.edu.tr

Makale metni 03.05.2010 tarihinde dergiye ulaştırılmış, 21.05.2010 tarihinde basım kararı alınmıştır.

## 1. GİRİŞ

Nüfusun hızlı bir şekilde artması göz önüne alındığında, orman ürünlerine olan ihtiyaç da her geçen gün artmakta ve çeşitlenmektedir. Bu durum gün geçtikçe azalan orman kaynaklarımızın akılcı bir şekilde değerlendirilmesini zorunlu hale getirmiştir.

1990'lı yılların başlarından itibaren odun panel endüstrisinde (yongalevha, MDF, çimentolu levha ve yönlendirilmiş yongalevha) kavak odununun kullanımı yaygın olarak araştırılmakta ve gelecekte kavak odununun önemli bir konuma geleceği bildirilmektedir (Van Acker, 2000). Bu noktadan hareketle çalışma kapsamında hızlı büyüyen bir tür olan Melez Kavak (*Populus euramericana* I-214) odunu ve modifikasyon ajanı olarak suksinik anhidrit tercih kullanılmıştır. Suksinik anhidritin hücre çeper bileşenlerinin hidroksil grubuyla reaksiyona girmesi sonucu monoester olarak adlandırılan serbest karboksilli asit içeren bir yapı meydana gelmektedir. Reaksiyon ilerlediğinde karboksilli asit ve odunun hidroksil grupları arasında bir çapraz bağlanma oluşmaktadır. Bu reaksiyona ise diester oluşumu denmektedir (Hassan et al., 2000a). Matsuda and Ueda (1985), esterleştirilmiş odunda monoester miktarının yükselmesiyle odunun termoplastikliğinin arttığını, diester miktarının yükselmesiyle ise düştüğünü tespit etmişlerdir (Matsuda, 1987). MDF üretimi sırasında melez kavak liflerine yüksek bir termoplastik özellik kazandırarak levhaların fiziksel ve mekaniksel özelliklerini iyileştirmek için monoester miktarı yüksek, diester miktarı düşük lifler elde etmek önem arz etmektedir. Bu koşulları sağlayacak optimum reaksiyon parametrelerini belirleyebilmek amacıyla liflerin suksinik anhidrit ile modifikasyonu sırasında farklı reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve tam kuru lif ağırlığına oranla anhidrit ilavesi yapılarak en uygun esterleştirme şartları belirlenmeye çalışılmıştır. Daha sonra yapılacak çalışmada ise optimum esterleştirme parametrelerinde suksinik anhidrit ile modifiye edilen liflerden MDF üretimi yapılarak, levhaların fiziksel ve mekaniksel özellikleri kontrol levhalarıyla karşılaştırılacaktır.

## 2. MATERYAL VE METOT

Denemelerde hammadde olarak hızlı büyüyen bir tür olan Melez Kavak (*Populus euramericana* I-214) odunu tercih edilmiştir. Düzce bölgesinden temin edilen Melez Kavak tomrukları Divapan Entegre Ağaç Panel San. ve Tic. A.Ş.'de "Asplund Defibratör Yöntemine" göre liflendirilmiştir. Liflendirme şartları: Buhar basıncı 7,5 bar ve buhar sıcaklığı 175 °C, pişirme süresi 2,5 dk'dır. Kapasitesi 6 m<sup>3</sup> olan pişirme kazanında pişirilen yongalar daha sonra diskli rafinörde mekanik olarak liflendirilmiştir. Bu işlemden sonra elde edilen liflerin rutubeti %11 olacak şekilde kurutucuda kurutulmuştur.

Denemelerde Melez Kavak liflerini esterleştirmek amacıyla Merck ürünü olan suksinik anhidrit (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>) ile katı halde olan suksinik anhidriti (SA) çözmek için Lab-Scan firmasına ait aseton kullanılmıştır.

Esterleştirme reaksiyonu üzerinde uygulanan sıcaklığın, sürenin ve ilave edilen kimyasal madde konsantrasyonunun etkili olduğu bilinmektedir (Hill and Mallon, 1998). Reaksiyon parametrelerinin (sıcaklık, süre ve ilave edilen kimyasal madde miktarı) etkisi liflerde meydana gelen ağırlık artışı, asit ile sabunlaşma değeri, monoester ve diester miktarı ile ölçülmektedir (Matsuda, 1987). Monoester ve diester miktarı bu liflerden üretilecek olan levhaların boyutsal kararlılık gibi özelliklerini etkilediği bildirilmiştir (Hill and Mallon, 1998).

Yukarıdaki verilen bilgiler ışığında esterleştirilen liflerde en yüksek monoester ve en düşük diester içeriğini verecek olan reaksiyon parametrelerini belirlemek amacıyla denemelerde farklı reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve anhidrit ilavesi yapılmıştır. SA ile yürütülen denemelerde Tablo 1'de görüldüğü üzere reaksiyon sıcaklığı olarak 100, 120 ve 140 °C seçilirken reaksiyon süresi olarak 30, 60, 90, 120, 150, 180 dk ve tam kuru lif ağırlığına oranla (TKLAO) %25 ve %50 anhidrit ilavesi kullanılmıştır. Buna göre SA ile yürütülen çalışmalarda 36 varyasyon denenmiştir.

Öncelikle amaç, optimum reaksiyon parametrelerini saptamak olduğu için başlangıçta az miktarda lifle çalışılmıştır. Buna göre hava kurusu 5 gr lif, 0,001 g hassasiyetteki terazide tartıldıktan sonra tam kuru dara ağırlığı belli bir behere konmuş ve 103±2 °C'da gece boyunca kurumaya bırakıldıktan sonra tam kuru lif ağırlığını (M<sub>0</sub>) belirlemek üzere tartılmıştır. TKLAO ilave edilecek olan anhidrit miktarı terazide tartıldıktan sonra 100 ml'lik bir beher aktarılmıştır. Daha önceden yapılan denemeler sonunda 5 gr lifi ıslatmak için 34 ml

asetonun gerekli olduğu tespit edilmişti. Buna göre katı olan anhidrit, 34 ml asetonda çözündürülmüştür. Bu işlemin ardından beherdeki anhidrit-aseton karışımı bir baget yardımıyla karıştırılarak liflerin üzerine dökülmüş ve liflerin çözelti ile iyi bir şekilde karışması sağlanmıştır. Fazla olan asetonun uçması için lifler 30 dk süre ile oda sıcaklığında bırakılmıştır. Bu sürenin sonunda lifler reaksiyonun gerçekleşmesi için etüve konmuştur. Reaksiyon süresinin sonunda örnekler dışarıya alınmış ve lifler ile reaksiyona girmemiş SA uzaklaştırmak amacıyla örnekler belli bir miktardaki saf su ile yıkanmıştır. Bu yıkama işleminin ardından örnekler 103±2°C'lık bir etüvde kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan örneklerin emprenye sonrası ağırlıklarını ( $M_r$ ) belirlemek üzere hassas terazide tartımı yapılmıştır. Her bir örnek grubu için 3 tekrar yapılmış olup %95 güven aralığında çalışılmıştır. Modifikasyon sonrası örnekler daha sonraki deneyleri yürütmek amacıyla cam kavanozlarda muhafaza edilmiştir.

Tablo 1. Kavak liflerinin SA ile modifiye edilmesinde kullanılan deney planı

Sıcaklık (°C)	Tam kuru lif ağırlığına oranla %25 SA ilavesi						Tam kuru lif ağırlığına oranla %50 SA ilavesi					
	Süre (dk)						Süre (dk)					
100	30	60	90	120	150	180	30	60	90	120	150	180
120												
140												

## 2.1. Modifikasyon Sonrası Lifte Meydana Gelen Ağırlık Artışının Belirlenmesi

Timar ve arkadaşlarının (1999) yaptığı çalışmaya göre yapılan her modifikasyon işleminin ardından kimyasal maddenin liflere ne oranda tutunduğunu belirlemek üzere modifikasyon öncesi ve sonrası liflerin tam kuru ağırlıkları belirlenerek liflerde meydana gelen yüzde ağırlık artışı (weight percent gain) belirlenmiştir.

## 2.2. Esterleştirilmiş Lifler Üzerinde Asit Değeri, Sabunlaşma Değeri, Monoester, Diester ve Toplam Ester Miktarının Hesaplanması

Esterleştirilen liflerin levha üretimi sırasında iyi bir termoplastik özellik gösterebilmesi için monoester içeriğinin yüksek, diester içeriğinin ise düşük olması gerekir. Bunu sağlayacak olan optimum esterleştirme parametrelerini belirleyebilmek amacıyla esterleştirilen liflerin asit ve sabunlaşma sayısı bilinmelidir. Monoester miktarı asit değerinden, diester miktarı asit ile sabunlaşma değeri arasındaki farktan türetilmektedir. Toplam ester miktarı, monoester ile diester toplamından hesaplanmaktadır (Matsuda, 1987). Asit ve sabunlaşma değerinin belirlenmesinde Matsuda'nın (1987) yöntemi kullanılmıştır. Matsuda'nın (1987) çalışmasında hammadde odun olup örnek miktarı 0,3 gr'dır. Ancak bizim çalışmamızda hammaddenin lif olması nedeniyle 0,3 gr ile titrasyon yapmak mümkün olmamıştır. Bu nedenle hammadde miktarı 0,1 gr olarak değiştirilmiştir. Monoester, diester ve toplam esterinin hesaplanmasında yine Matsuda'nın (1987) çalışmasından yararlanılmıştır.

## 2.3. Liflerin Su Tutma Kapasitesinin Belirlenmesi

Melez kavak liflerinin su tutma kapasitesinin belirlenmesinde tekstil liflerin karakterize edilmesinde kullanılan teknik (ASTM D 2402-90) kullanılmıştır.

## 2.4. İstatistiksel Analizde Kullanılan Yöntemler

Deney sonuçlarının değerlendirilmesinde çoğul varyans analizi kullanılmıştır. Varyans analizi TKLAO %25 ve %50 anhidrit ilavesi sonucu elde edilen değerlere ayrı ayrı yapılmıştır. Elde edilen farkların anlamlı bulunması durumunda, Student Newman-Keuls testi uygulanarak varyans ortalamaları karşılaştırılmış ve homojenlik grupları test edilmiştir. İstatistik analizlerin gerçekleştirilmesinde, SPSS 11.5 for Windows istatistik paket programından yararlanılmıştır.

### 3. BULGULAR

100, 120 ve 140°C reaksiyon sıcaklığında, 30, 60, 90, 120, 150 ve 180 dk reaksiyon süresinde ve TKLAO %25 ve %50 SA kullanılarak yapılan modifikasyon sonucu elde edilen ortalama ağırlık artışları, bu liflere ait asit değerleri, sabunlaşma değerleri, monoester miktarı diester miktarı, toplam ester miktarı, su tutma kapasitesi değerleri ile standart sapmalar Tablo 2’de verilmiştir.

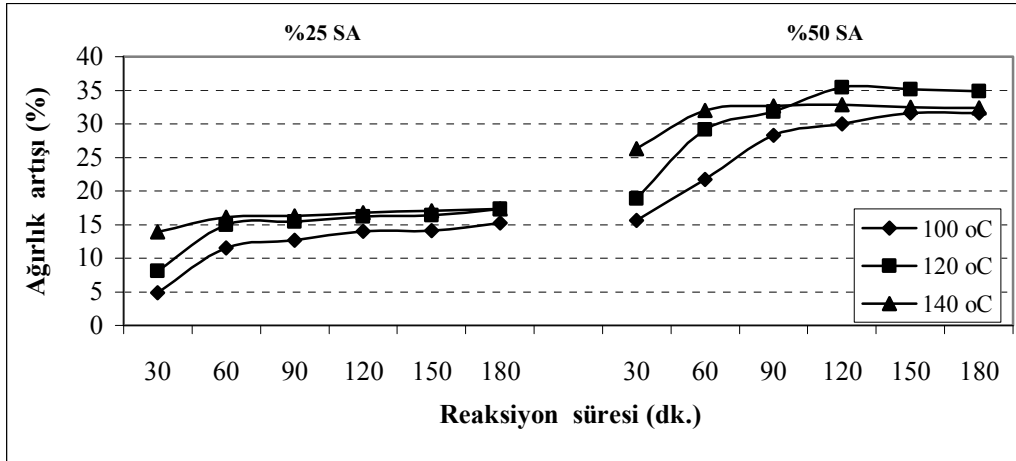
Tablo 2. Farklı reaksiyon şartlarında esterleştirilen liflere ait bazı özellikler

	SÜRE (dk)	Tam kuru lif ağırlığına oranla %25 SA ilavesi						Tam kuru lif ağırlığına oranla %50 SA ilavesi						
		30	60	90	120	150	180	30	60	90	120	150	180	
AĞIRLIK ARTIŞI (%)	Sıcaklık (°C)	100	4,83 ±0,01	11,49 ±0,17	12,62 ±0,04	14,02 ±0,27	14,05 ±0,05	15,22 ±0,15	15,62 ±0,23	21,73 ±0,04	28,26 ±0,02	30,01 ±0,00	31,63 ±0,30	31,65 ±0,17
		120	8,09 ±0,01	14,92 ±0,00	15,46 ±0,02	16,15 ±0,03	16,41 ±0,12	17,37 ±0,05	18,89 ±0,15	29,16 ±0,25	31,83 ±0,01	35,43 ±0,07	35,15 ±0,07	34,89 ±0,03
		140	13,90 ±0,10	16,14 ±0,05	16,29 ±0,25	16,76 ±0,05	17,08 ±0,19	17,37 ±0,25	26,31 ±0,55	31,97 ±0,03	32,70 ±0,13	32,89 ±0,07	32,46 ±0,25	32,39 ±0,29
ASİT DEĞERİ (eq/kg)	Sıcaklık (°C)	100	0,41 ±0,00	0,14 ±0,00	0,26 ±0,00	0,22 ±0,00	0,24 ±0,00	0,24 ±0,00	0,96 ±0,00	0,62 ±0,00	0,66 ±0,00	0,53 ±0,00	0,64 ±0,00	0,45 ±0,00
		120	0,82 ±0,01	0,57 ±0,01	0,50 ±0,00	0,70 ±0,00	0,62 ±0,00	0,57 ±0,00	1,39 ±0,01	0,94 ±0,01	1,08 ±0,01	1,05 ±0,00	1,05 ±0,00	0,94 ±0,01
		140	0,55 ±0,00	0,46 ±0,01	0,50 ±0,01	0,47 ±0,00	0,49 ±0,00	0,42 ±0,00	0,96 ±0,00	0,66 ±0,01	0,80 ±0,01	0,77 ±0,00	0,67 ±0,00	0,78 ±0,01
SABUNLAŞMA DEĞERİ (eq/kg)	Sıcaklık (°C)	100	3,48 ±0,00	4,58 ±0,10	4,76 ±0,09	4,80 ±0,00	4,90 ±0,07	4,93 ±0,00	4,43 ±0,00	5,57 ±0,04	6,13 ±0,15	6,40 ±0,10	6,49 ±0,12	6,58 ±0,00
		120	3,91 ±0,07	4,87 ±0,07	4,89 ±0,02	4,89 ±0,02	5,22 ±0,02	5,22 ±0,04	4,96 ±0,04	6,39 ±0,00	6,57 ±0,02	6,89 ±0,09	6,92 ±0,06	7,31 ±0,05
		140	4,71 ±0,05	4,90 ±0,00	4,95 ±0,01	5,04 ±0,02	5,06 ±0,02	5,00 ±0,03	6,02 ±0,04	6,48 ±0,07	6,68 ±0,11	6,71 ±0,00	6,81 ±0,02	6,69 ±0,00
MONOESTER MİKTARI (%)	Sıcaklık (°C)	100	3,81 ±0,00	0,99 ±0,00	2,40 ±0,02	2,00 ±0,00	2,20 ±0,00	2,27 ±0,01	10,61 ±0,02	6,96 ±0,01	7,93 ±0,05	6,39 ±0,03	7,94 ±0,00	5,39 ±0,12
		120	7,86 ±0,14	5,59 ±0,12	4,86 ±0,00	7,14 ±0,03	6,28 ±0,00	5,70 ±0,00	15,54 ±0,11	11,19 ±0,13	13,23 ±0,13	13,21 ±0,00	13,29 ±0,00	11,74 ±0,16
		140	4,31 ±0,00	4,40 ±0,12	4,88 ±0,11	4,56 ±0,03	4,82 ±0,04	3,99 ±0,00	10,28 ±0,00	7,71 ±0,18	9,60 ±0,14	9,21 ±0,00	7,94 ±0,00	9,40 ±0,15
DİESTER MİKTARI (%)	Sıcaklık (°C)	100	4,52 ±0,00	12,82 ±0,44	12,72 ±0,40	13,51 ±0,00	13,81 ±0,31	14,11 ±0,01	5,00 ±0,02	14,79 ±0,20	18,41 ±0,79	21,59 ±0,53	21,20 ±0,63	23,81 ±0,01
		120	3,58 ±0,40	11,03 ±0,40	11,87 ±0,11	10,16 ±0,12	12,45 ±0,11	13,17 ±0,20	4,12 ±0,13	17,39 ±0,11	17,37 ±0,14	20,13 ±0,49	20,14 ±0,34	23,52 ±0,13
		140	11,17 ±0,24	12,43 ±0,10	12,30 ±0,07	13,10 ±0,11	13,04 ±0,12	13,47 ±0,12	15,46 ±0,23	21,43 ±0,52	21,16 ±0,68	21,72 ±0,00	23,19 ±0,12	21,31 ±0,12
TOPLAM ESTER (%)	Sıcaklık (°C)	100	8,33 ±0,00	13,81 ±0,44	15,12 ±0,39	15,51 ±0,00	16,01 ±0,31	16,38 ±0,00	15,61 ±0,00	21,75 ±0,21	26,34 ±0,80	27,98 ±0,51	29,15 ±0,63	29,20 ±0,01
		120	11,44 ±0,32	16,62 ±0,30	16,74 ±0,11	17,30 ±0,10	18,72 ±0,11	18,87 ±0,20	19,66 ±0,19	28,58 ±0,02	30,60 ±0,13	33,35 ±0,49	33,43 ±0,34	35,26 ±0,29
		140	15,48 ±0,24	16,83 ±0,02	17,18 ±0,05	17,66 ±0,11	17,86 ±0,08	17,46 ±0,12	25,74 ±0,23	29,13 ±0,34	30,76 ±0,56	30,93 ±0,00	31,13 ±0,12	30,72 ±0,03
SU TUTMA KAPASİTESİ	Sıcaklık (°C)	100	1,45 ±0,21	1,13 ±0,13	1,09 ±0,19	1,09 ±0,38	1,02 ±0,17	0,96 ±0,22	1,18 ±0,14	1,00 ±0,06	0,99 ±0,23	0,95 ±0,10	0,91 ±0,16	0,91 ±0,11
		120	1,10 ±0,30	1,04 ±0,21	0,96 ±0,12	0,93 ±0,13	0,91 ±0,09	0,91 ±0,15	1,04 ±0,06	0,93 ±0,05	0,92 ±0,14	0,88 ±0,08	0,86 ±0,12	0,84 ±0,06
		140	1,04 ±0,16	1,01 ±0,09	0,86 ±0,05	0,84 ±0,06	0,83 ±0,09	0,80 ±0,10	0,85 ±0,11	0,85 ±0,07	0,85 ±0,06	0,85 ±0,06	0,80 ±0,08	0,80 ±0,02

## 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

### 4.1. Esterleştirilmiş Liflerin Ağırlık Artışı Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi

Tablo 2 ve Şekil 1’de görüldüğü üzere ağırlık artışı sıcaklık ve süreye göre yükselmiştir. Bu durum, hücre çeperi bileşenlerinde bulunan -OH grupları ile kimyasal madde arasında esterleştirme reaksiyonun ilerlediğini göstermektedir (Matsuda, 1987; Freddi et al., 1999). En yüksek ağırlık artışı %35.43 ile TKLAO %50 SA ilavesinde, 120 °C reaksiyon sıcaklığında ve 120 dk reaksiyon süresinde; en düşük ağırlık artışı ise %4.83 ile TKLAO %25 SA ilavesinde, 100 °C ve 30 dk’da elde edilmiştir. Çoğul varyans analiz sonucuna göre %25 ve %50 SA ilavesinde elde edilen ağırlık artışı üzerinde; reaksiyon sıcaklığı, süresi ve bu faktörlerin karşılıklı etkileşimleri % 5 yanılma olasılığı içinde anlamlı bulunmuştur. Newman-Keuls test sonuçlarına göre ( $p \leq 0.05$ ) reaksiyon süresi sabit tutulduğunda ağırlık artışı, her iki SA ilavesinde sıcaklığa göre farklı bulunmuş ve Şekil 1’de görüldüğü üzere genel olarak en yüksek 140 °C’da elde edilmiştir. Reaksiyon süresinin artmasıyla hem %25 hem de %50 SA ilavesinde ağırlık artışı yükselmiştir. Ancak %50 SA ilavesinde 150 dk ile 180 dk arasında istatistiksel anlamda bir fark meydana gelmemiştir.



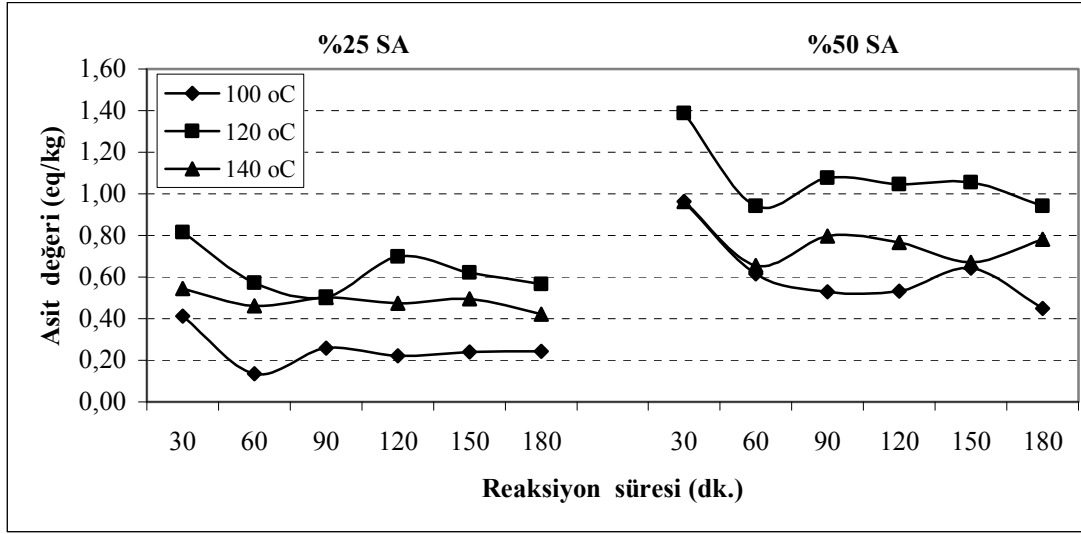
Şekil 1. Farklı reaksiyon şartlarında SA ile modifiye edilmiş liflerde meydana gelen ağırlık artışları (%)

%50 SA ilavesinde ve 140 °C’da elde edilen ağırlık artışları 90 dk’dan sonra 120°C’dakilere göre az olmuştur. göstermektedir (Hassan vd., 2000a; 2000b).

### 4.2. Esterleştirilmiş Liflerin Asit Değeri Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi

Şekil 2’de görüldüğü üzere en yüksek asit değeri %25 ve %50 SA ilavesinde 120 °C’da elde edilmiştir. Bu durum SA ile odun bileşenleri arasındaki reaksiyonun monoester formunda ilerlediğini göstermektedir. Asit değerinin 140 °C’da azalması diester oluşumunun başladığını yani serbest karboksilli grupların, odunun hidroksil gruplarıyla çapraz bağlandığını ortaya koymaktadır (Hassan et al., 2000a).

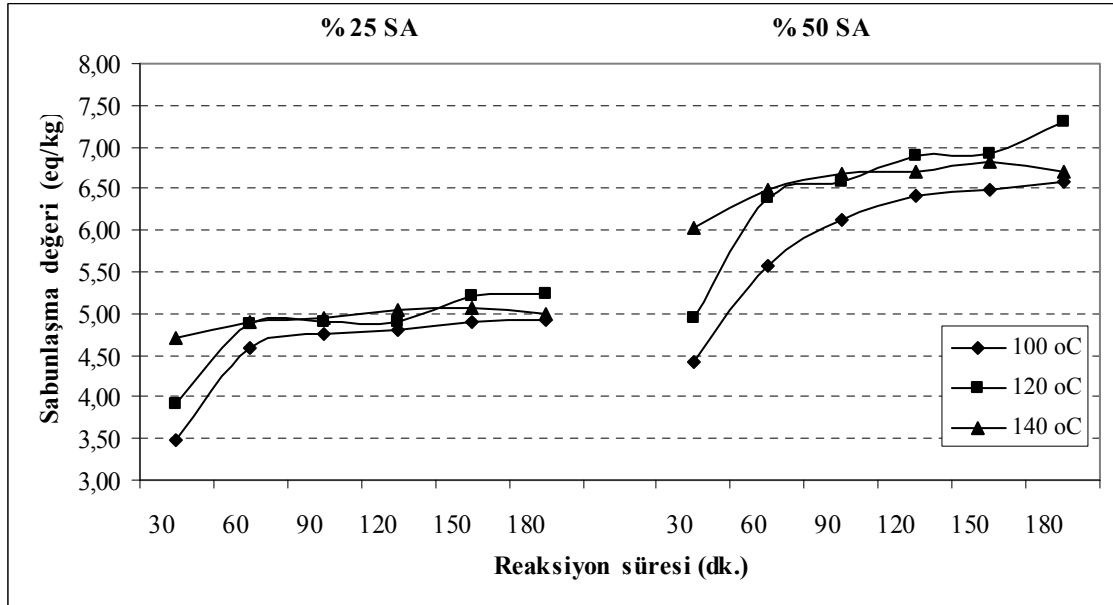
Çoğul varyans analiz sonucuna göre her iki SA ilavesinde; reaksiyon sıcaklığı, süresi ve bu faktörlerin karşılıklı etkileşimlerinin asit değeri üzerindeki etkileri %5 yanılma olasılığıyla anlamlı bulunmuştur. Modifiye edilmemiş liflerin asit değeri 0,10 eq/kg olarak tespit edilmiştir.



Şekil 2. Farklı reaksiyon şartlarında SA ile modifiye edilmiş liflerin asit değerleri (eq/kg)

#### 4.3. Esterleştirilmiş Liflerin Sabunlaşma Değeri Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi

Genel olarak SA esterleştirilen liflerin sabunlaşma değerleri Şekil 3'de görüldüğü üzere reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve anhidrit konsantrasyonunun artmasıyla yükselmiştir. %50 SA ilavesinde 140 °C ve 120 dk'dan sonra sabunlaşma değerinde görülen düşüşler ağırlık artışında görülen azalmalardan ileri gelmektedir. Bu durum liflerde meydana gelen ağırlık artışı ile sabunlaşma değeri arasında bir ilişki olduğunu göstermektedir (Marchetti et al., 2000). Tablo 2 incelendiğinde en yüksek sabunlaşma sayısının 7,31 eq/kg ile TKLAO %50 SA ilavesinde 120 °C ve 180 dk'da; en düşük sabunlaşma sayısının ise TKLAO %25 SA ilavesinde ve 100 °C ve 30 dk olduğu görülmektedir. Modifiye edilmemiş liflerin sabunlaşma değeri ise 1,78 eq/kg ( $\pm 0,05$ ) olarak tespit edilmiştir.



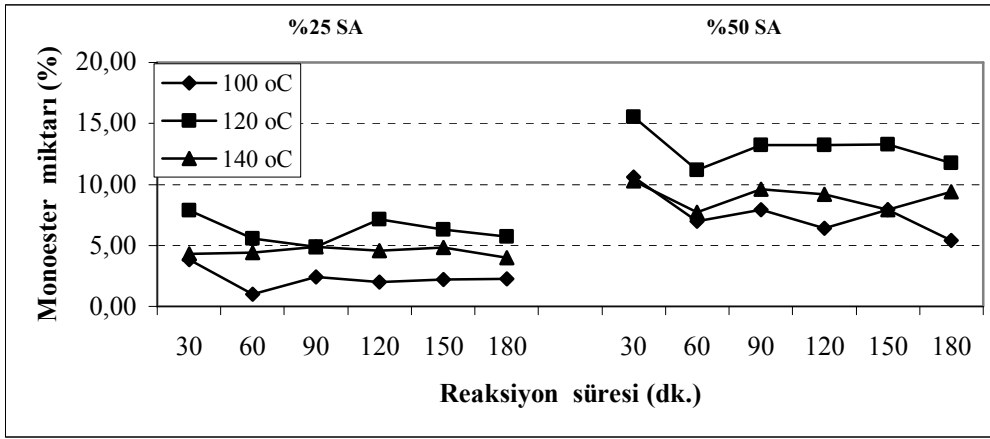
Şekil 3. Farklı reaksiyon şartlarında SA ile modifiye edilmiş liflerin sabunlaşma değerleri (eq/kg)

Newman-Keuls test sonuçlarına göre ( $p \leq 0,05$ ) %25 SA ilavesinde 90 dk ile 120 dk ve 150 dk ile 180 dk arasındaki fark belirgin bulunmamıştır. %50 SA ilavesinde elde edilen sabunlaşma değerleri süreye göre farklı tespit edilmiştir.

#### 4.4. Esterleştirilmiş Liflerin Monoester Miktarı Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi

Çoğul varyans analiz sonucuna göre %25 ve %50 SA ilavesinde elde edilen monoester miktarı üzerinde; reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve bu faktörlerin karşılıklı etkileşimleri %5 yanılma olasılığıyla anlamlı bulunmuştur. Newman-Keuls test sonucuna göre ( $p \leq 0,05$ ) monoester miktarı, sıcaklığa bağlı olarak hem %25 hem de %50 SA ilavesinde farklı olmuş ve Şekil 4’de görüldüğü üzere en yüksek 120°C’da elde edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı sabit tutulduğunda ise, süreye bağlı olarak her iki SA ilavesinde ortalamalar arasındaki fark belirgin bulunmuştur.

Tablo 2’ye göre en yüksek monoester miktarı %15,54 ile TKLAO %50 SA ilavesinde 120 °C ve 30 dk’da, en düşük monoester miktarı ise %25 SA ilavesinde %0,99 ile 100 °C ve 60 dk’da elde edilmiştir. Monoester miktarının 140 °C’da azalması, bu sıcaklıkta diester oluşumunun meydana geldiğini göstermektedir.

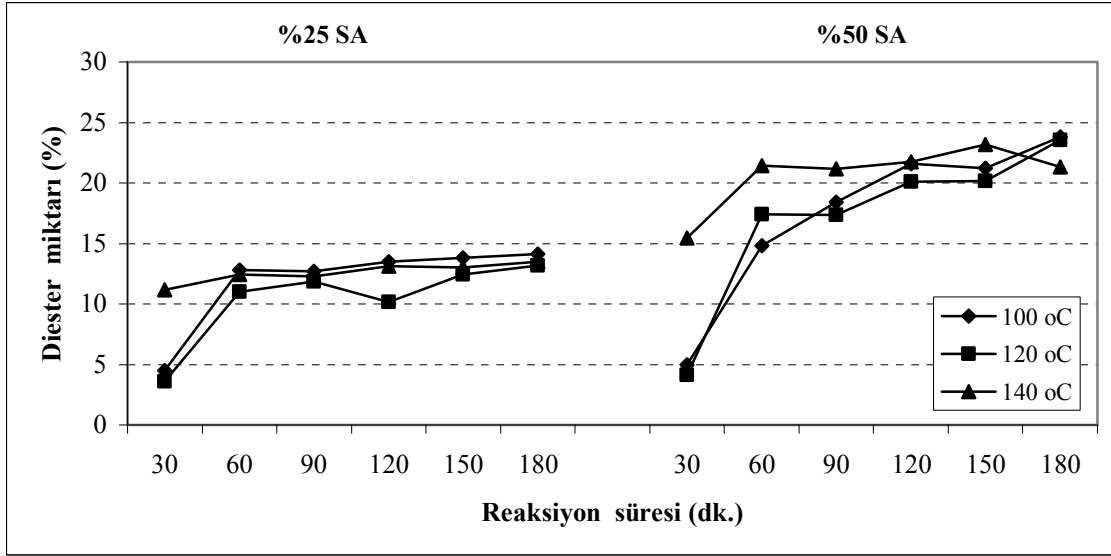


Şekil 4. Farklı reaksiyon şartlarında SA ile modifiye edilmiş liflerin monoester miktarı (%)

#### 4.5. Esterleştirilmiş Liflerin Diester Miktarı Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi

Tablo 2’ye göre en yüksek diester miktarı TKLAO %25 SA ilavesinde %14,11 ve %50 SA ilavesinde %23,81 ile 100 °C ve 180 dk’da; en düşük diester miktarı ise %25 SA ilavesinde %3,58 ve %50 SA’te %4,12 ile 120 °C ve 30 dk’da tespit edilmiştir.

Çoğul varyans analiz sonucuna göre hem %25 ve %50 SA ilavesinde elde edilen diester miktarı üzerinde; uygulanan reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve bu faktörlerin karşılıklı etkileşimleri %5 yanılma olasılığıyla anlamlı bulunmuştur. Newman-Keuls test sonuçlarına göre ( $p \leq 0,05$ ) reaksiyon süresi sabit tutulduğunda diester miktarı, her iki SA ilavesinde reaksiyon sıcaklığının değişmesiyle farklı bulunmuş ve Şekil 5’de görüldüğü üzere en az 120 °C’da tespit edilmiştir. En yüksek monoester miktarının bu sıcaklıkta tespit edildiği daha önce ifade edilmişti. Ancak 140 °C’da diester miktarı artmıştır. Bu demektir ki esterleştirme reaksiyonu sonucu life bağlanan, serbest karboksilli asit grupları ile lifte bulunan hidroksil grupları arasında bir çapraz bağlanma meydana gelmektedir (Hassan vd., 2000a). Reaksiyon sıcaklığı sabit alındığında ise diester miktarı, %25 ve %50 SA ilavesinde reaksiyon süresinin artmasıyla yükselmiştir. Ancak %25 SA’te 60, 90 ve 120 dk arasında istatistiksel anlamda bir fark meydana gelmemiştir.

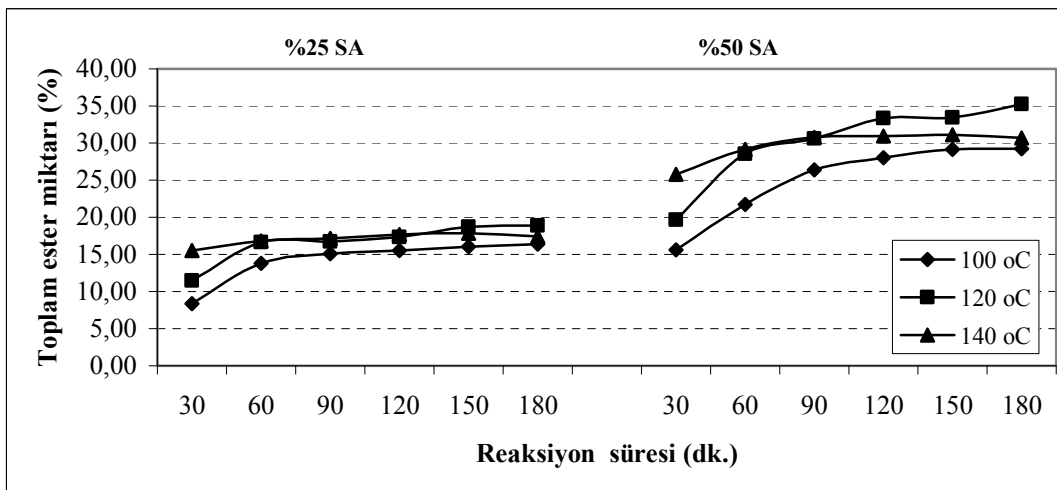


Şekil 5. Farklı reaksiyon şartlarında SA ile modifiye edilmiş liflerin diester miktarı (%)

#### 4.6. Esterleştirilmiş Liflerin Toplam Ester Miktarı Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi

Toplam ester miktarının artmasıyla odunun veya liflerin higroskopikliği azalmaktadır. Bu durum kimyasal maddenin odun hücre çeperini şişirmesinden ileri gelmektedir (Matsuda, 1987). Bu nedenle esterleştirilmiş liflerin toplam ester miktarının bilinmesi önemlidir. Tablo 2 ve Şekil 6'da görüldüğü üzere en yüksek toplam ester miktarı TKLAO %25 SA ilavesinde %18,87 ve %50 SA ilavesinde %35,26 ile 120 °C ve 180 dk'da; en düşük toplam ester miktarı ise %25 SA'te %8,33 ve %50 SA'te %15,61 ile 100 °C ve 30 dk'da tespit edilmiştir.

Çoğul varyans analiz sonucuna göre her iki SA ilavesinde; reaksiyon sıcaklığı, süresi ve bu faktörlerin karşılıklı etkileşimlerinin toplam ester miktarı üzerindeki etkileri %5 yanılma olasılığıyla anlamlı bulunmuştur. Newman-Keuls test sonuçlarından ( $p \leq 0,05$ ) görüldüğü üzere reaksiyon sıcaklığı sabit tutulduğunda ise toplam ester miktarı sürenin artışıyla birlikte yükselmiştir. Ancak %25 SA ilavesinde 150 dk ile 180 dk arasındaki fark istatistiksel olarak belirgin bulunmamıştır.

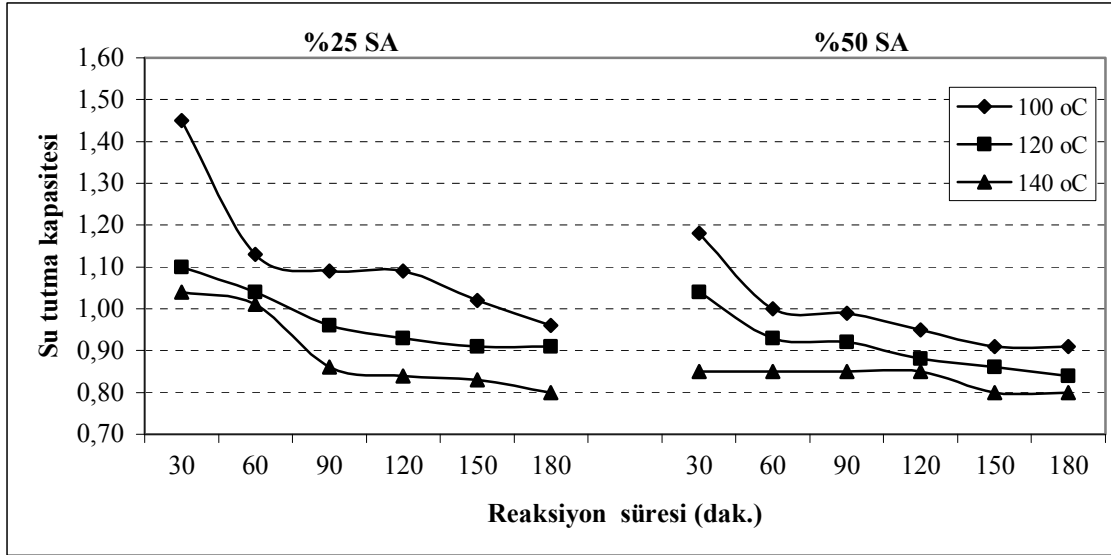


Şekil 6. Farklı reaksiyon şartlarında SA ile modifiye edilmiş liflerin toplam ester miktarı (%)



#### 4.7. Esterleştirilmiş Liflerin Su Tutma Kapasitesi Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi

Şekil 7’de görüldüğü üzere genel olarak esterleştirilmiş liflerin su tutma kapasitesi reaksiyon sıcaklığının, süresinin ve anhidrit konsantrasyonunun yükselmesiyle azalmıştır. Bu durum kimyasal modifikasyon sonucu hücre çeperinin şişmesi ve hücre çeperinde bulunan mikropilar boşlukların bloke edilmesiyle açıklanabilmektedir (Hill et al., 2004; Papadopoulos and Hill, 2003). Kontrol örneğinin su tutma kapasitesi 1.90 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 7. Farklı reaksiyon şartlarında SA ile modifiye edilmiş liflerin su tutma kapasitesi

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Kimyasal modifikasyon sonrası liflerde oluşan ağırlık artışı, monoester ve diester miktarı göz önüne alındığında optimum esterleştirme reaksiyonu suksinik anhidrit için tam kuru lif ağırlığına oranla %50 anhidrit ilavesinde 120 °C reaksiyon sıcaklığında ve 90 dk reaksiyon süresinde bulunmuştur. Buna göre MDF üretiminde kullanılacak melez kavak liflerine yüksek bir termoplastik özellik kazandırabilmek için suksinik anhidrit ile yapılan modifikasyonlarda yukarıda belirtilen parametreler uygulanmalıdır.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma KTÜ Araştırma Fonu (Proje No: 21.113.002.1) tarafından desteklenmiştir

## KAYNAKLAR

- o ASTM D 2402 1991. Standard Test Method for Water Retention of Textile Fibers (Centrifuge Procedure), pp.661-663.
- o Freddi, G., Tsukada, M. and Shiozaki, H. 1999. Chemical Modification of Wool Fibers with Acid Anhydrides, Journal of Applied Polymer Science, 71, 1573-1579.
- o Hassan, M.L., Rowell, R.M., Fadi, N.A., Yacuob, S.F. and Christiansen A.W. 2000a Thermoplasticization of Bagasse. I. Preparation and Characterization of Esterified Bagasse Fibers, Journal of Applied Polymer Science, 76, 561-574.
- o Hassan, M.L., Rowell, R.M., Fadi, N.A., Yacuob, S.F. and Christiansen A.W. 2000b. Thermoplasticization of Bagasse. II. Dimensional Stability and Mechanical Properties of Esterified

- Bagasse Composite, *Journal of Applied Polymer Science*, 76, 515-586.
- Hill, C.A.S. and Mallon, S. 1998. The Chemical Modification of Scots Pine with Succinic Anhydride or Octenyl Succinic Anhydride. I. Dimensional Stabilisation, *Holzforschung*, 52, 427-433.
  - Hill, C.A.S., Hale, M. and Forster, S. 2004. Investigations of the Role of Cell Wall Moisture Content and Micropore Blocking in the Decay Protection Mechanism of Anhydride Modified Wood, Final Workshop COST Action E22 'Environmental Optimisation of Wood Protection, Lisboa, Portugal, 22-23 March 2004, 8p.
  - Marchetti, V., Clément, A., Gérardin, P. and Loubinoux, B. 2000. Synthesis and Use of Esterified Sawdusts Bearing Carboxyl Group for Removal of Cadmium (II) from Water, *Wood Science and Technology*, 34, 167-173.
  - Matsuda, H. and Ueda, M. 1985. Preparation and Utilization of Esterified Woods Bearing Carboxyl Groups. IV. Plasticization of Esterified Woods, *Mokuzai Gakkaishi*, 31, 3, 215-221.
  - Matsuda, H. 1987. Preparation and Utilization of Esterified Woods Bearing Carboxyl Groups, *Wood Science and Technology*, 21, 75-88.
  - Papadopoulos, A.N. and Hill, C.A.S. 2003. The Sorption of Water Vapour by Anhydride Modified Softwood, *Wood Science Technology*, 37, 221-231.
  - Timar, M.C., Pitman, A. and Mihai, M.D. 1999. Biological Resistance of Chemically Modified Aspen Composites, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 43, 181-187.
  - Van Acker, J. 2000. Assessment of the Biological Performance of Wood and Wood-Based Panel Products in Relation to End-Use, PhD, University of Ghent, Belgium.