

Ekstraksiyon reçinesinden (Crude wood resin) $AlCl_3$ eşliğinde fenolik reçinelerin polimerizasyonu ve modellenmesi

Merve Genç^{a,*} , Naile Angın^a , Muhammed Yusuf Aksakal^a , Murat Ertaş^a , Ömür Aras^b 

Öz: Artan çevre sorunlarıyla birlikte, çevreye toksik etkisi daha az olan ve biyolojik olarak parçalanabilen doğal polimerlere olan ilgi her geçen gün artmaktadır. Doğal reçine, gelecek vaat eden değerli yenilenebilir bir odun dışı orman ürünü olup, birçok biyokimyasal ürünün üretilmesinde doğal bir kaynak olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada, yenilikçi bir polimerizasyon tekniği ile ekstraksiyon reçinesi (Crude Wood Resin), terebentin ve fenolden $AlCl_3$ eşliğinde terpen-rosin fenolik reçine (TRFR) sentezlenmesi amaçlanmaktadır. Sentez aşamasına geçmeden önce ham reçine distilasyon ile terebentin ve kolofana ayrılmış ve gaz kromatografi - kütle spektroskopisi (GC-MS) cihazı ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen TRFR örnekleri, Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR), asit sayısı, sabunlaşma sayısı ve yumuşama noktası analizleri ile karakterize edilmiştir. Ayrıca, sentez reaksiyonlarının modellenmesi Yapay Sinir Ağı (YSA) 2 girdi (sıcaklık ve terebentin/ekstraksiyon reçine oranı) ve 4 çıktı (reaksiyon verimi, asit değeri, sabunlaşma değeri ve yumuşama noktası) ile tasarlanmıştır. En yüksek reaksiyon verimi $60^{\circ}C$ 'de üretilen, terebentin/ekstraksiyon reçine oranının 1/2 olduğu örnekte bulunmuştur. En düşük asit ve sabunlaşma değerleri sırasıyla 90,79 ve 103,79 mg KOH/g olarak hesaplanmıştır. En yüksek yumuşama noktası $79^{\circ}C$ olarak bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Ekstraksiyon reçinesi, Fenolik reçineler, Biyopolimer, Kolofan, Yapay sinir ağı

Polymerization and modeling of phenolic resins from crude wood resin in the presence of $AlCl_3$

Abstract: With increasing environmental problems, interest in natural polymers that have less toxic effects on the environment and are biodegradable is increasing day by day. Natural resin is a promising and valuable renewable non-wood forest product and is used as a natural resource in the production of many biochemical products. In this study, it is aimed to synthesize terpene-rosin phenolic resin (TRFR) from crude wood resin, turpentine and phenol in the presence of $AlCl_3$ with an innovative polymerization technique. Before proceeding to the synthesis stage, the raw resin was separated into turpentine and rosin by distillation and characterized with a gas chromatography - mass spectroscopy (GC-MS) device. The synthesized TRFR samples were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR), acid number, saponification number and softening point analyses. Moreover, the modeling of synthesis reactions Artificial Neural Network (ANN) was designed with 2 inputs (temperature and turpentine/crude wood resin ratio) and 4 outputs (reaction yield, acid value, saponification value and softening point). The highest reaction efficiency was found in the sample produced at $60^{\circ}C$ with a turpentine/crude wood resin ratio of 1/2. The lowest acidity and saponification values were calculated as 90.79 and 103.79 mg KOH/g, respectively. The highest softening point was found to be $79^{\circ}C$.

Keywords: Crude wood resin, Phenolic resins, Biopolymer, Rosin, Artificial neural network

1. Giriş

Son yıllarda, doğal kaynaklardan elde edilen biyopolimerler giderek önem kazanmaktadır (Zhang vd., 2022). Biyopolimerler özellikle biyolojik olarak parçalanabilirlik, biyoyumulluk, düşük maliyet ve yenilenebilir olma özellikleri ile öne çıkmaktadır (Pradhan vd., 2020). Öte yandan, petrokimya bazlı polimerlerin ciddi çevresel sorunlara yol açması ve kaynaklarının da hızla tükendiği bilinmektedir (Sarıka vd., 2021). İnsan sağlığı üzerinde de olumsuz etkileri bulunan bu gibi petrokimyasal ürünler yerine doğal reçine gibi sürdürülebilir malzemelerin

kullanımına olan ilgi giderek artmaktadır (Komut, 2019; Yılmaz vd., 2024).

Doğal reçine, çam ağaçlarının biyolojik faktörlere karşı savunma mekanizması sonucu oluşan çok değerli bir odun dışı orman ürünü olarak bilinmektedir (Tsanaktsidis vd., 2013). Özellikle kimya endüstrisinin hızla geliştiği günümüzde birçok biyokimyasal ürünün üretilmesinde doğal, yenilenebilir bir kaynak olarak kullanılmaktadır (Favvas vd., 2015). Ülkemiz reçine üretimine uygun kızılçam ormanları ile dünyada ilk sıralarda yer almaktadır (Genç, 2023). Fakat reçine, türevleri halinde önemli miktarda ülkemizdeki farklı sektörler tarafından ithal edilmektedir. TÜİK verilerine göre, ülkemizde 2023 yılı için ithal edilen toplam kolofan türevleri

✉ ^a Bursa Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, 16310, Bursa

^b Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 16310, Bursa

@ ^{*} **Corresponding author** (İletişim yazarı): mervegencc1608@gmail.com

✓ **Received** (Geliş tarihi): 04.07.2024, **Accepted** (Kabul tarihi): 02.12.2024



Citation (Atıf): Genç, M., Angın, N., Aksakal, M.Y., Ertaş, M., Aras, Ö., 2024. Ekstraksiyon reçinesinden (Crude wood resin) $AlCl_3$ eşliğinde fenolik reçinelerin polimerizasyonu ve modellenmesi. Turkish Journal of Forestry, 25(4): 520-529.

DOI: [10.18182/tjf.1510494](https://doi.org/10.18182/tjf.1510494)

miktarı 28.039.834 kg olup, buna karşılık 55.664.413 USD ödendiği görülmektedir. İthal edilen 22.259.769 kg terebentin türevleri için ise, 60.981.692 USD ödenmiş olup, terebentin ve kolofan türevlerine 2023 yılı ithalatında ödenen döviz miktarı 116.646,105 USD olduğu bilinmektedir (Deniz ve Aydın, 2023). Günümüzde doğal reçine üretimi akma reçine, ekstraksiyon reçinesi ve sülfat reçinesi olmak üzere üç farklı yöntemle yapılmaktadır. Ekstraksiyon reçinesi, diğer reçine türlerinden üretim tekniği ve hammadde olarak çam ağaçlarının dip kütük ve köklerinin kullanılması açısından farklılık göstermektedir. Üretim tekniği kökte bulunan reçinenin yapısını bozmadan uygun bir çözücü yardımıyla reçine eldesini kapsamaktadır (Linlin vd., 2005). Ekstraksiyon reçinesi temel olarak uçucu kısım terebentin ve katı kısım kolofan olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır (Beglinger, 1958; Angın ve Ertaş, 2021). Terebentin monoterpenler ve seskiterpenlerden oluşan kimyasal bir karışım olarak bilinmektedir (Liang vd., 2023) Kolofan ise %90 oranında reçine asitlerinden (abietik ve pimarik asit tipi) oluşmaktadır. Reçine asit molekülleri çift bağ ve karboksil grubu olmak üzere iki reaktif bölge içermektedir. Kimyasal reaksiyonlar bu bölgelerin birinde veya her ikisinde de meydana gelebilmektedir. Bu durum, reçineyi kimyasal kullanım için uygun bir polimer haline getirmektedir. Doğal reçine, fizikokimyasal özelliklerini değiştirmek ve farklı kullanımlara uyum sağlamak için sıklıkla kimyasal olarak türevlendirilmektedir. Türevlendirme, fenol ve maleik anhidrit gibi kimyasalların reaksiyonuyla, alkollerle esterleştirmeyle veya orantısızlaştırma reaksiyonları ile meydana gelebilmektedir (Yadav vd., 2016). Fenolün, terpen reçinelerinde daha yüksek polarite vermek amacıyla yaygın olarak kullanıldığı bilinmektedir (Phun vd., 2017).

Fenolik reçineler, 1911 yılında Japonya'da ilk başarılı deneme üretiminden bu yana sürekli olarak geliştirilmektedir (Hirano ve Asami, 2013). Günümüzde terpen fenolik reçineler ve rosin fenolik reçineler gibi farklı modifiye edilmiş fenolik reçineler üretilmektedir (Tang vd., 2021). Terpenik reçinelerde pinen kaynağı olarak terebentinin yapısında bulunan terpenler (α -pinen, β -pinen) kullanılır ve reaksiyon mekanizması terpenler üzerinden ilerlemektedir. Terpenlerin, bazı kimyasal reaksiyonlarda sentezi başlatan madde olarak kullanıldığı bilinmektedir (Wilbon vd., 2013). Rosin bazlı fenolik reçinenin üretim mekanizması ise reçine asitleri üzerinden ilerlemektedir. Abietan tipi reçine asitleri (levopimarik, palustrik, abietik ve neoabietik asitler) polimerizasyon reaksiyonlarına eğilim göstermektedir. Reçine asitlerinin ($C_{19}H_{29}COOH$) yapısındaki konjuge çift bağ, fenol ile kolayca reaksiyona girerek polimerizasyonun gerçekleşmesini sağlayan yeni bir halka yapısı oluşturmaktadır (Tang vd., 2021)

Ticari olarak kullanılan terpen fenol reçineleri, terpenin bir fenol ile uygun çözücü içerisinde bir katalizör varlığında reaksiyona sokulmasıyla üretilmektedir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra reçineli ürün, solvent ve yan ürünlerinden damıtma yoluyla izole edilmektedir (Fink, 2018). Terpen-rosin fenolik reçineler ise terpen ve kolofanın aynı anda fenol ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilmektedir. Böylece ham reçinenin terebentin ve kolofana ayrılmasına gerek kalmadan, distilasyon masrafı bertaraf edilerek katma değerli bir ürün meydana gelmektedir (Genç, 2023). Terpenlerin fenol ile verdiği reaksiyon bir Diels-Alder reaksiyonudur ve tüm reaksiyonlar bu mekanizma üzerinden yürümektedir (Munkhbat, 2011). Reaksiyonda katalizör olarak lewis asitleri ($AlCl_3$, BF_3 , $ZnCl_2$) kullanılmaktadır.

Alüminyum klorür, polimerizasyon için gereken süreyi kısaltmada, ürün veriminde etkili olmasında ve ekonomik açıdan uygun olması sebebiyle yaygın olarak tercih edilmektedir (Samuel G. Burroughs, 1939).

Bu çalışmada, doğal terpen-rosin fenolik reçinesinin (TRFR), kolofan ve terebentinin ön damıtmaya gerek kalmadan tek adımda birlikte reaksiyona sokularak sentezlenmesi ve modellenmesi amaçlanmaktadır. Kullanılan yöntem ve reçine kaynağı olarak ekstraksiyon reçinesinin kullanılması ile önceki yapılan çalışmalardan farklılık göstermektedir. Çalışmanın literatürde doğal reçine bazlı biyopolimerler üzerine yapılan sınırlı araştırmalara katkı sağlayacağı öngörülmektedir.

2. Materyal ve yöntem

2.1 Materyal

Çalışmada, ham madde olarak kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) köklerinden hekzan ekstraksiyonuyla elde edilen ekstraksiyon reçinesi kullanılmıştır. Ekstraksiyon reçinesi IVA Reçine ve Biyokütle Sanayi AŞ. tarafından sağlanmıştır. Yapılan ön analizlere göre, kullanılan ekstraksiyon reçinesi %20 terebentin ve %80 kolofandan oluşmaktadır. Terebentin içerisinde %71 oranında α -pinen bulunmaktadır. Polimerizasyon ve karakterizasyonda toluen (Sigma Aldrich), fenol (Sigma Aldrich), $AlCl_3$ (Sigma Aldrich), sodyum bikarbonat (Sigma Aldrich), etil alkol (IsoLab, %99.9) ve n-hekzan (VWR) kullanılmıştır.

2.2 Yöntem

2.2.1 Ekstraksiyon reçinesinin bileşenlerinin kimyasal karakterizasyonu

Terebentin ve kolofanın yapısında bulunan kimyasal bileşenleri karakterize edebilmek için gaz kromatografisi - kütle spektrometresi (GC-MS) cihazı (Agilent) kullanılmıştır.

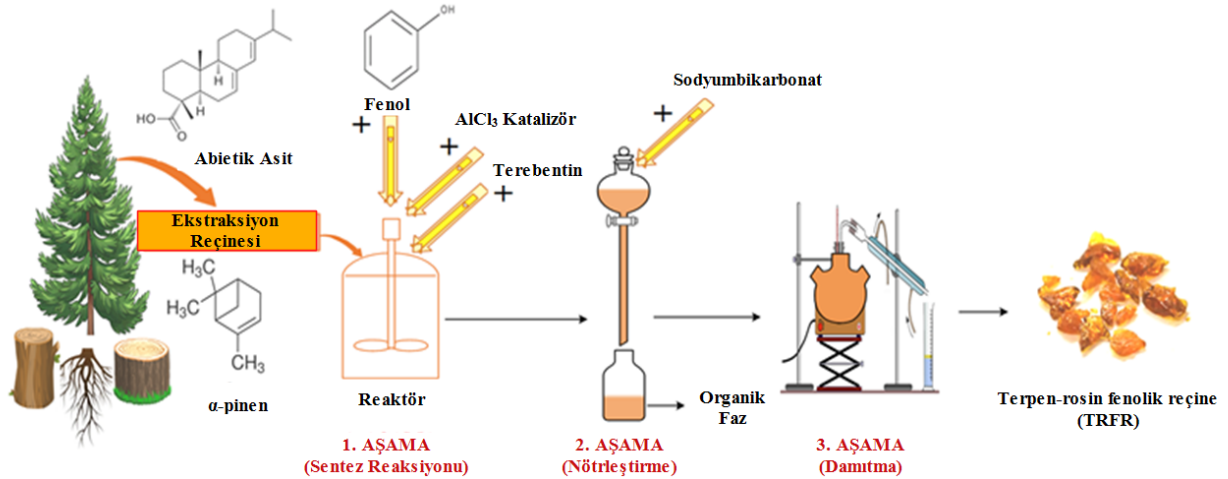
Kolofanın GC-MS analizi için öncelikle esterleştirme ön işlemleri yapılmıştır. Esterleştirme ön için; 0,3 g kolofan numunesi balona tartılmıştır. Balona %2'lik metanollü KOH eklenmiş ve balondaki karışım geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Geri soğutucunun tepesinden Borontrifluoride (BF_3) eklenmiş ve 5 dakika daha kaynatılmıştır. Son olarak karışıma; 5 ml hekzan eklenip 1 dakika daha kaynatılmıştır. Geri soğutucudaki tüm buharlar yoğunlaşır balona indikten sonra balondaki karışıma bir miktar doymuş tuz çözeltisi eklenip karıştırılarak ayırma hunisine alınmıştır. Nötrleşene kadar birkaç kez yıkandıktan sonra fazlar ayrılmıştır. Üst faz GC 'ye enjekte edilecek esterleşmiş numunedir.

Bileşenlerin tayini için uygulanan metotta taşıyıcı gaz olarak Helyum (He) gazı, sabit faz olarak ise Agilent HP-5MS (%5 fenil metil siloksan çapraz bağlı; 0,25 μ m; 30 m x 0,250 mm) kapiler kolonu kullanılmıştır. Sıcaklık programı 60 °C'de 10 dk bekletilip 4 °C/dk artış hızı ile sıcaklığın 220 °C'ye yükseltilmesi, 220 °C'de 10 dk bekletilip yine 1 °C artış hızı ile terebentin için 240 °C'ye kolofan için ise 300 °C'ye yükseltilmesi şeklinde optimize edilmiştir. Çalışmada enjektör sıcaklığı 250 °C, iyonizasyon enerjisi 70 eV olarak belirlenmiştir.

2.2.2 TRFR sentezi

Terpen-rozin fenolik reçine (TRFR) üretimi sırasıyla sentez reaksiyonu, nötrleştirme ve damıtma olmak üzere 3 aşamadan oluşmaktadır. (Şekil 1). TRFR sentezi sıcaklık ayarlı ve karıştırılmalı bir reaktörde (Parr Instruments Company, Illinois, USA) gerçekleştirilmiştir. Reaktör önceden inert azot gazıyla süpürülmüştür. TRFR sentezi için doğal reçine ve terebentin Çizelge 1’de belirtilen miktarlarda reaktöre koyulduktan sonra üzerine 250 ml toluen eklenmiş ve homojen bir karışım elde edilene kadar 20 dakika boyunca 120 rpm’de karıştırılmıştır. Çizelge 1’de verilen parametreler ön deneme sonuçlarına göre belirlenmiştir.

Daha sonra reaktöre 25 g fenol eklenmiş ve karıştırılmaya devam edilmiştir. Son olarak 2 g katalizör ($AlCl_3$) ilave edilmiş ve 1 atm basınçta 4 saat reaksiyonun gerçekleşmesi beklenmiştir (Deshpande ve Locko, 2003). Reaktörden alınan karışım 2 M sodyum bikarbonat çözeltisi ile nötrleştirilmiş ve organik faz, damıtma için farklı bir şişeye aktarılmıştır. Çözücüyü ve reaksiyona girmemiş fenolü uzaklaştırmak için sıcaklık kontrollü bir damıtma işlemi gerçekleştirilmiştir. Nihai ürün (TRFR) sertleşmesi için soğumaya bırakılmıştır. Reaksiyon örneklerinin bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri karakterize edilerek reaksiyon verimi Eşitlik 1’e göre hesaplanmıştır.



Şekil 1. Terpen-rozin fenolik reçine üretim aşamaları
Figure 1. Production stages of terpene-rozin phenolic resin

Çizelge 1. TRFR üretiminin reaksiyon parametreleri

Table 1. Reaction parameters of TRPR production

Örnek no	Örnek adı	Terebentin (g)	Ekstraksiyon reçinesi (g)	Sıcaklık (°C)	Verim (%)
1	TRFR-Kontrol	0	150	40	67,79
2	TRFR-100/50	100	50	40	61,99
3	TRFR-75/75	75	75	40	79,75
4	TRFR-50/100	50	100	40	81,67
5	TRFR-25/125	25	125	40	73,93
6	TRFR-T50	50	100	50	79,90
7	TRFR-T60	50	100	60	82,16
8	TRFR-T70	50	100	70	81,74
9	TRFR-T80	50	100	80	81,30

$$\% \text{Reaksiyon verimi} = [W/W_g \times 100] \quad (1)$$

W = Nihai ürün miktarı (g)

W_g = Giren maddelerin toplam ağırlığı (g) (ham reçine + terebentin + fenol)

2.2.3 FTIR analizi

Üretilen terpen-rozin fenolik reçine örneklerinin kimyasal yapısının aydınlatılabilmesi ve yapılarında bulunan fonksiyonel grupları görebilmek için örneklerin 4 cm^{-1} çözünürlükte $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında ATR donanımlı Bruker Tensor 37 marka cihazda spektrumları alınmıştır.

2.2.4 NMR analizi

Yüksek verimle üretilen TRFR-T80 örneğinin moleküler yapısını aydınlatmak için NMR analizi yapılmıştır. Seçilen TRFR örneğine tek boyutlu proton (1H) ve karbon (^{13}C) analizleri uygulanmıştır. NMR spektrumları, $25^\circ C$ 'de ve 1 saniyelik zaman aralığında 5 mm'lik probalar kullanılarak bir Varian Mercury-Plus 400 MHz NMR Spektrometresi ile elde edilmiştir. Örnekler döteryumlanmış metanol (%98,9 Merck) içerisinde 20 mg/ml konsantrasyonlarla hazırlanmıştır.

2.2.5 Asit sayısı tayini

Asit sayısı tayini, TS 4862 nolu standartına uygun olarak yapılmıştır. 4 gram TRFR örneği bir erlen içerisine koyulduktan sonra üzerine 100 ml etanol eklenmiş ve çözünmesi için karıştırılmıştır. Karışıma, indikatör olarak %1'lik (w/v) olarak hazırlanmış, fenolftalein çözeltisinden 1 ml eklenmiştir. Nihai karışım, etanol ile hazırlanan 0,5 N potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi kullanılarak titre edilmiştir. Asit değeri Eşitlik 2 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Asit sayısı} = \frac{A \times N \times 56,1}{B} \quad (2)$$

- A= Harcanan KOH çözeltisinin hacmi (ml)
 N= KOH çözeltisinin normalitesi
 B= Başlangıçta kullanılan kolofanın ağırlığı (g)
 56,1= KOH molekül ağırlığı (g/mol)

2.2.6 Sabunlaşma sayısı tayini

Sabunlaşma sayısı, TS 4863 nolu standartına uygun olarak yapılmıştır. 4 gram TRFR örneği bir erlen içerisine koyulduktan sonra üzerine 100 ml etanol eklenmiş ve çözünmesi için karıştırılmıştır. Karışıma 50 ml KOH çözeltisi ilave edilerek sabunlaşma reaksiyonunun sağlanması için geri soğutucu altında 1 saat kaynatılmıştır. Daha sonra karışımın üzerine indikatör olarak 1 ml %1 (w/v) fenolftalein çözeltisi damlatılmıştır. Nihai karışım, etanol ile hazırlanan 0,5 N sülfürik asit (H₂SO₄) çözeltisi kullanılarak titre edilmiştir. Sabunlaşma değeri Eşitlik 3 yardımı ile hesaplanmıştır.

$$\text{Sabunlaşma sayısı} = \frac{(B-A) \times N \times 56,1}{C} \quad (3)$$

- A= Deneysel örneği için harcanan H₂SO₄ çözeltisinin hacmi (ml)
 B= Şahit örnek için harcanan H₂SO₄ çözeltisinin hacmi (ml)
 C= Başlangıçta kullanılan kolofanın ağırlığı (g)
 N= H₂SO₄ çözeltisinin normalitesi
 56,1= KOH molekül ağırlığı (g/mol)

2.2.7 Yumuşama noktası analizi (Halka ve Bilye)

TRFR örneklerinin yumuşama noktası TS 9070 standardına uygun olarak halka ve bilye tekniği ile ölçülmüştür. Erimiş TRFR örnekleri pirinç halka içerisine dökülerek yaklaşık 30 dk oda sıcaklığında sertleşmesi için bekletilmiştir. Üzerine standart ağırlıklı çelik bilyeler yerleştirilmiş ve distile su bulunan beher içerisine daldırılmıştır. Beher, ısıtıcıya alınmış ve dakikada 5±0,5°C yükselecek şekilde ısıtılmıştır. Çelik bilyelerin destekleyici zemine değdiği noktadaki sıcaklık yumuşama noktası olarak kaydedilmiştir.

2.2.8 YSA modellemesi

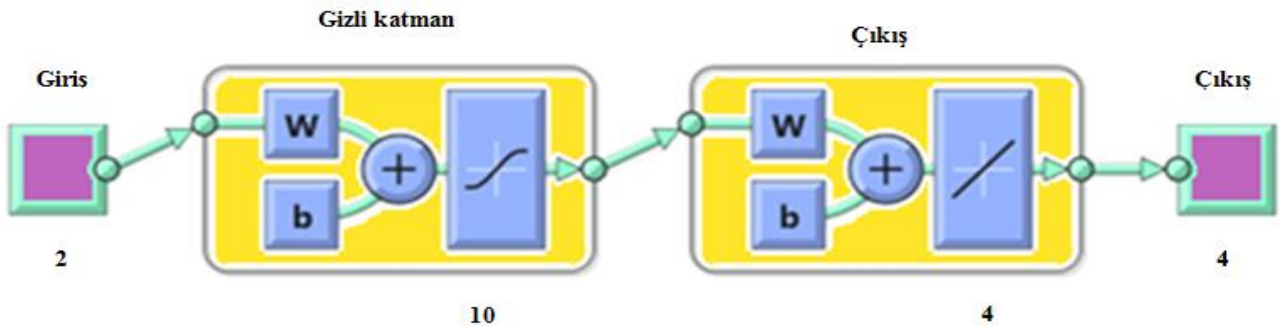
Yapay sinir ağları deneysel girdi ve çıktıları kullanarak ampirik modeller oluşturan bir yöntemdir. Bunun için yapay nöronlar kullanır ve yapay sinir hücreleri arasındaki bağlantıları optimize ederek girdilere yanıt olarak çıktıları tahmin etmeye çalışmaktadır. YSA 2 giriş (sıcaklık ve terebentin/doğal reçine oranı) ve 4 çıkış (reaksiyon verimi, asit değeri, sabunlaşma değeri ve yumuşama noktası) ile tasarlanmıştır. Deneysel bulguların %70'i eğitim %15'i kontrol ve %15'i test verileri için kullanılmıştır. Eğitim algoritması olarak "Levenberg-Marquardt" yöntemi seçilmiştir (Baydır ve Aras, 2022). Gizli katmanın nöron sayısı 10 olarak belirlenmiş olup ağ yapısı Şekil 2'de özetlenmiştir.

Ağın eğitimi farklı koşullarda denenmiş ve en iyi sonuç için regresyon eğrileri oluşturulmuştur. Elde edilen regresyon katsayılarına (0,96-0,99) göre ağın iyi eğitildiği ve güçlü tahmin yeteneği olduğu söylenebilir.

3. Bulgular ve tartışma

3.1 Ekstraksiyon reçinesinin bileşenlerinin kimyasal karakterizasyonu

Terebentin ve Kolofana ait GC-MS Analiz sonuçları Çizelge 2 ve Çizelge 3'te verilmiştir.



Şekil 2. YSA ağı genel görünümü
 Figure 2. ANN network overview

Çizelge 2. Ekstraksiyon reçinesi terebentinin GC-MS analiz sonuçları

Table 2. Results of GC-MS analysis of extraction resin turpentine

RT (dk)	Bileşen	Bulunma yüzdesi (%)	CAS Numarası
4,22	delta-3-Carene	0,24	013466-78-9
4,68	alpha-Terpinene	0,17	000099-86-5
4,91	beta-Pyrone	0,30	070469-53-3
5,43	alpha-Pinene	71,60	000497-32-5
5,73	Camphene	8,13	000079-92-5
5,86	Verbenene	0,14	998041-88-1
6,46	beta-Pinene	3,14	018172-67-3
6,81	beta-Myrcene	1,20	000123-35-3
7,23	Sabinene	0,20	003387-41-5
7,43	3-Carene	1,55	013466-78-9
7,88	p-Cymene	0,71	000099-87-6
8,02	D-Limonene	9,11	005989-27-5
10,47	alpha-Pinene oxide	0,93	001686-14-2
10,77	p-Menth-1-ene	0,58	998072-16-0
12,26	trans-2-Caren-4-ol	0,58	014590-83-1
18,61	alpha-Terpinolene	0,49	000096-08-2
19,30	cis-p-mentha-1(7),8-dien-2-ol	0,27	998071-95-0
Karakterizasyon yüzdesi (%)		%99,30	

Çizelge 3. Ekstraksiyon reçinesi kolofanın GC-MS analiz sonuçları

Table 3. Results of GC-MS analysis of extraction resin rosin

RT (dk)	Bileşen	Bulunma yüzdesi (%)	CAS Numarası
47,77	Anthracene	3,97	068757-80-2
48,89	1-Terphenyl	5,12	061875-99-8
48,95	10-hexahydrophenanthrene	2,89	023963-77-1
50,52	Podocarpic acid	5,4	005947-49-9
50,99	Arenarine	3,75	998295-58-1
51,4	Naphthalene	2,63	301643-35-6
52,1	10,18-Bisnorabieta	3,71	006566-19-4
53,15	Dichloroquinoline	1,31	998331-93-7
53,95	beta-Carboline	2,87	998428-34-5
55,17	Isopimaric acid	2,33	019907-21-2
55,46	Phenanthrene	1,68	000483-65-8
56,12	3,5-Dimethoxystilbene	2,84	998296-86-9
58,11	Dihydroisopimaric acid	5,01	072088-13-2
58,24	Palusturic acid	2,75	998508-95-9
59,19	Dehydroabietic acid	26,25	001235-74-1
60,33	Abietic acid	10,06	000127-25-3
Toplam karakterizasyon yüzdesi (%)		%82,57	

3.2. Polimerizasyon reaksiyonunun verimi

Terebentin/ekstraksiyon reçine oranının, sıcaklığın ve TRFR polimerizasyon reaksiyonunun verimi üzerindeki etkisi araştırılmış ve sonuçlar Şekil 3'te sunulmuştur.

İlk deney grubunda terebentin/ekstraksiyon reçine oranının reaksiyon verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Bu grupta sıcaklık 40 °C'de sabit tutularak terebentin/ekstraksiyon reçine oranları 100/50, 75/75, 50/100, 25/125 olarak dört kademe değiştirilmiş ve en yüksek TRFR verimi 50/100 oranında %81,67 olarak (4 nolu reaksiyon) bulunmuştur. Literatürde daha önce yapılan fenolik modifikasyon çalışmasında terebentin/doğal reçine oranı 1/2 seçildiğinde %80 üzerinde verim elde edildiği bildirilmiştir (Locko ve Deshpande, 2003). TRFR-25/125 örneğinde olduğu gibi 1/2 oranından uzaklaşılırdıkça verimin düşmesi bunu destekler niteliktedir.

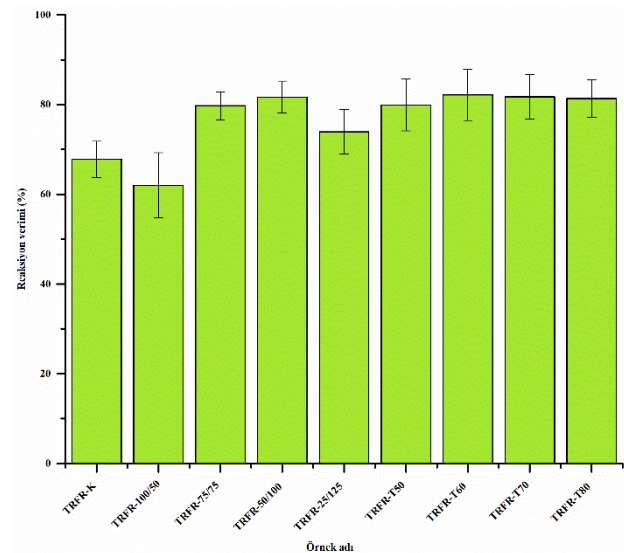
İkinci deney grubunda ise, terebentin/ekstraksiyon reçine oranı 50/100 olarak sabit alınıp sıcaklık değerleri 40°C, 50°C, 60°C, 70°C ve 80°C olarak artırılmıştır. Burada ise en yüksek

verim (%82,16) 60°C' de sentezlenen TRFR-T60 örneğinde (7 nolu reaksiyon) tespit edilmiştir. Fakat reaksiyon verimleri incelendiğinde ilk deney grubundaki 50/100 oranında 40°C' deki verimle, (%81,67), 60°C' deki verim (%82,16) arasında az bir fark (%1) olduğu görülmüştür.

Ayrıca, renk kalite sınıfının belirlenmesinde önemli bir parametredir. Sıcaklık artışı ile amber renginden uzaklaşıldığı ve ürün renginin koyulaştığı bilinmektedir (Genç, 2023). Bu sebeple terebentin/ekstraksiyon reçine oranı 50/100 ve 40°C olarak seçilmesinin enerji maliyeti ve ürün rengi bakımından daha uygun olduğu düşünülmektedir.

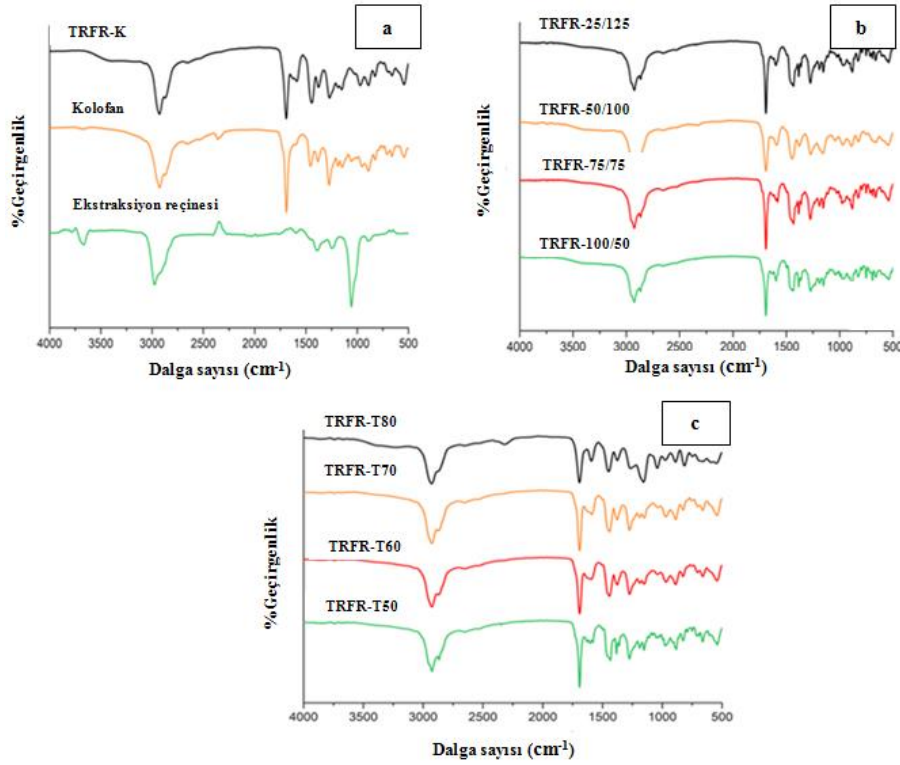
3.3. FTIR Analizi

TRFR örneklerinin FTIR spektrumları Şekil 4'te verilmiştir. TRFR örneklerinde 2935 cm⁻¹ ve 2870 cm⁻¹ görülen bantlar C-H gerilme bölgesinde (3000-2850 cm⁻¹) yer almaktadır. Bu bölgede görülen kuvvetli absorpsiyon pikleri, çoğunlukla hidrojen ve karbon atomları arasındaki gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1440 cm⁻¹ yakınında görülen bantlar CH₂ ve CH₃ varlığını göstermektedir. 1685 cm⁻¹ bandı C=O karbonil gerilme bölgesinde (1800-1650 cm⁻¹) yer almaktadır. Tüm reçinelerde ayırt edici bir bant olarak görülen güçlü bir karbonil (C=O) gerilmesidir. Parmak izi bölgesindeki (1550-650 cm⁻¹) bantlar her özel reçine için karakteristiktir (Martín-Ramos vd., 2018). 1440 cm⁻¹, 1267 cm⁻¹, 1147 cm⁻¹, 885 cm⁻¹ ve 835 cm⁻¹ pikleri bu bölgede yer almaktadır. Ayrıca 1147 cm⁻¹ 1267 cm⁻¹ bantları C-O gerilme titreşimine ve olası bir karboksilik asit varlığına işaret etmektedir. Öte yandan, kolofan ve TRFR örneklerinin FTIR spektrumlarının oldukça benzer olduğu görülmüştür. Analizler örnekler kürlenikten sonra gerçekleştirilmiştir. Örneklerin kürlenmesi sırasında çapraz bağlanma reaksiyonunun meydana geldiği düşünülmektedir. Bu sebeple kolofanın FTIR spektrumları ile TRFR arasındaki fark net olarak görülemez (Angın, 2024).



Şekil 3. Farklı koşullar altında TRFR polimerizasyon reaksiyonunun verimi

Figure 3. Yield of TRFR polymerization reaction under different conditions



Şekil 4. a) TRFR-K, kolofan ve ekstraksiyon reçinesi; b,c) TRFR örneklerinin FTIR spektrumları
Figure 4. a) TRPR-K, rosin and extraction resin; b,c) FTIR spectra of TRPR samples

3.4 NMR Analizi

Yüksek verimle (%81,30) elde edilen TRFR-T80 örneğine ait tek boyutlu ^1H NMR spektrumu ve kimyasal kayma değerleri Şekil 5'te gösterilmiştir. C-H bağlarından kaynaklanan kimyasal kaymaların 0,64-2,40 ppm arasında olduğu tahmin edilmektedir. 4,62-5,86 ppm arasındaki kayma, çift bağlı karbon (C=C) atomlarına bağlı hidrojenlerin varlığını göstermektedir. 7,11 ppm civarındaki kayma aromatik halka yapısını temsil etmektedir. 8,07-12,26 ppm arasında meydana gelen pikler TRFR yapısındaki karboksilik asit ve ester bağlarına işaret etmektedir. Analiz sonuçlarına göre; TRFR yapısında C-H bağı yapan zincire bağlı yaklaşık 300 tane hidrojen atomu tespit edilmiştir. Bu durum, polimerleşmenin gerçekleştiğine işaret etmektedir. (Bicu ve Mustata, 1996).

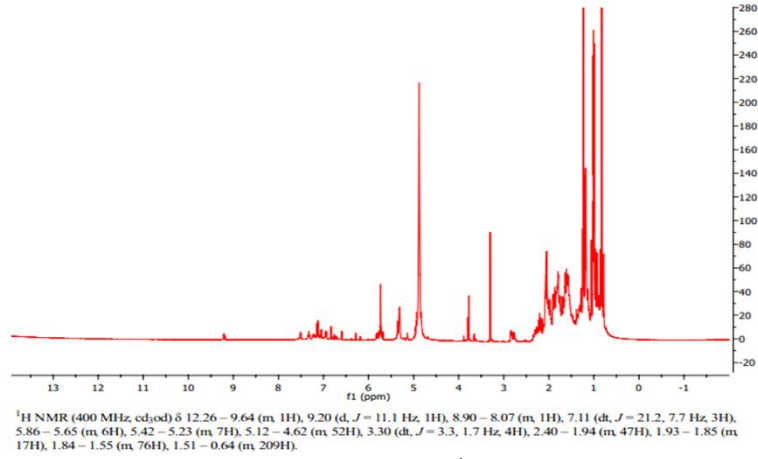
TRFR-T80 örneğinin ^{13}C spektrumu Şekil 6'da verilmiştir. Karbondan kaynaklanan kaymalar 13,09 ile 181,08 ppm arasında gözlemlenmiştir. 13,09 ile 37,37 ppm arasındaki pikler $-\text{CH}_3$ bağlarını temsil etmektedir.

TRFR'nin sentezinde reaksiyona fenolün dahili ile birlikte nihai üründe $-\text{OH}$ bağı yapısının olması beklenmektedir. Ayrıca, TRFR'nin sentezi Diels-Alder sentez reaksiyonu üzerinden yürüdüğü için nihai üründe halkalı bir yapı oluşması beklenmektedir. Bunu destekler şekilde, 51,1 ppm civarındaki kayma C-O bağından ve 120-145 ppm arasındaki kayma ise aromatik halka yapısına işaret etmektedir. 181,2 ppm civarında görülen $-\text{COOH}$ karboksilik asit yarılanmasının reaksiyon ortamında kalan eser miktardaki reçine asitlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Angın, 2024).

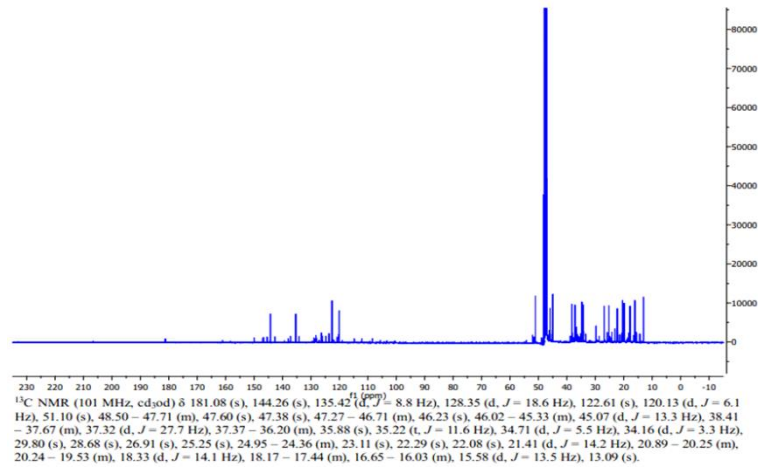
3.5 Asit ve sabunlaşma sayısı

TRFR örneklerinin asit ve sabunlaşma değerleri hesaplanarak kolofan değerleri ile karşılaştırılmıştır. (Şekil 7). Asit sayısı, reçine içerisinde bulunan serbest reçine asitleri miktarı ile doğrudan ilişkilidir. Polimerizasyon reaksiyonu sırasında fenolün kimyasal olarak reçine asitlerine bağlanmasıyla birlikte asitlikte düşüş beklenmektedir. Bu sebeple, TRFR numunelerinin kolofana göre daha düşük asit ve sabunlaşma değerine sahip olması arzu edilmektedir. Kolofanın asit ve sabunlaşma değerleri sırasıyla 167,32 ve 174,09 mg KOH/g olarak bulunmuştur. TRFR örneklerine bakıldığında örneklerin asit sayısı 90,79 ile 122,19 mg KOH/g arasında değiştiği görülmektedir. Ayrıca en yüksek sabunlaşma değeri 136,30 mg KOH/g TRFR-K nolu kontrol örneğinde en düşük ise 103,79 mg KOH/g olarak TRFR-T60 nolu örnekte bulunmuştur. Bu bulgular ışığında tüm TRFR örneklerinin kolofana göre daha düşük asit ve sabunlaşma değerlerine sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Bu düşüş polimerizasyon reaksiyonunun başarılı olduğunun bir göstergesi olarak değerlendirilmiştir. Bunu destekler şekilde, en düşük asit değerleri yüksek reaksiyon verimine sahip örneklerde (4 ve 9 nolu reaksiyon) bulunmuştur.

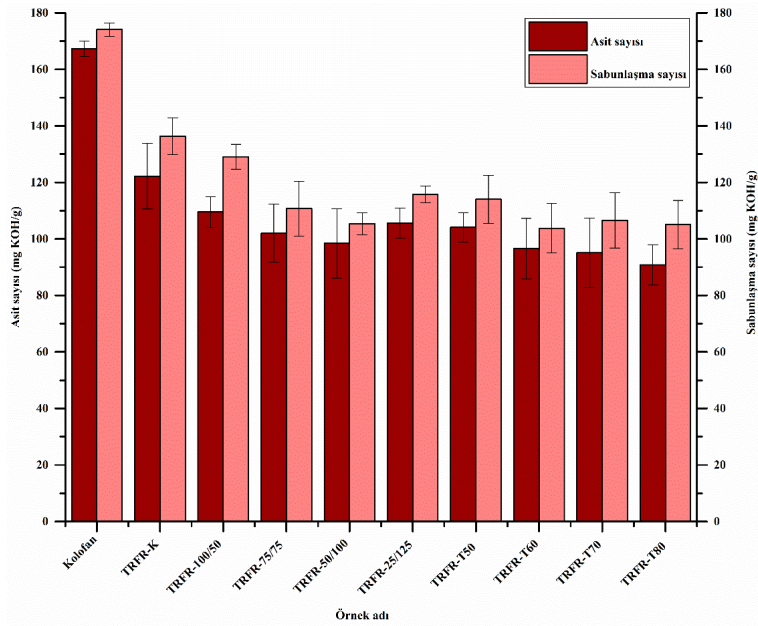
En yüksek asit değeri (122,19 mg KOH/g) TRFR-K (1 nolu reaksiyon) örneğinde bulunmuştur. Bu, reaksiyon ortamında sadece ham reçine olması ve terebentinin seyreltici etkisinin olmamasından kaynaklandığı şeklinde değerlendirilmiştir. Reaksiyon veriminin artmasıyla birlikte asit sayısının düştüğü gözlemlenmiştir.



Şekil 5. TRFR-T80 örneğinin ^1H NMR analizi
Figure 5. ^1H NMR analysis of TRPR-T80 sample



Şekil 6. TRFR-T80 örneğinin ^{13}C -NMR analizi
Figure 6. ^{13}C -NMR analysis of TRPR-T80 sample



Şekil 7. Kolofan ve TRFR örneklerinin asit ve sabunlaşma değerleri
Figure 7. Acid and saponification values of rosin and TRPR samples

3.6 Yumuşama noktası analizi (Halka ve Bilye)

Kolofan ve TRFR örneklerinin yumuşama noktaları Çizelge 4'te gösterilmiştir. TRFR örneklerinin yumuşama noktası 60°C ile 79°C arasında değiştiği görülmüştür.

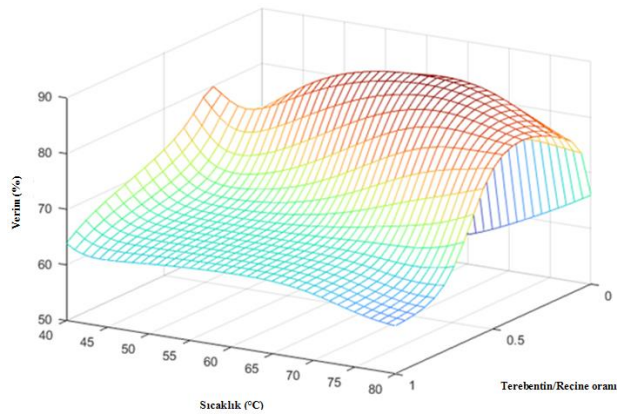
Çizelge 4'te görüldüğü üzere, 40 °C reaksiyon sıcaklığı ile elde edilen TRFR-50/100 örneğinin yumuşama noktası 79°C iken, 60 °C reaksiyon sıcaklığı ile elde edilen TRFR-T60 örneğinin yumuşama noktası 75°C olarak bulunmuştur. Yumuşama noktasında 4 °C'lik bir fark ürünün fiziko kimyasal özelliklerinde ve kullanım sahasında önemli farklılıklara neden olabilir. Bu açıdan da en uygun terebentin/ekstraksiyon reçine oranı, TRFR-50/100 (4 nolu reaksiyon) olarak görülmektedir.

Reaksiyon veriminin düşük olduğu örneklerde (TRFR-K, TRFR-100/50 ve TRFR-25/125) yumuşama noktası 70°C'nin altına düştüğü gözlemlenmiştir. Kolofana kıyasla yumuşama noktasında yaklaşık iki kat bir artış gözlemlenmiştir.

Literatürde, akma reçine kullanılarak üretilen politerpen reçinelerin yumuşama noktasının 80-120 °C arasında olabileceği belirtilmiştir. Kullanılan gum oleoresin içerisinde bulunan reçine asitlerine bakıldığında palustrik asit (%21,9), abietik asit (%46,7), neoabietik asit (%12,6), pimarik asit (%6) ve izopimarik asit (%5,8) asitlerinin baskın olduğu görülmüştür (Zhaobang, 1995). Pimarik ve izopimarik reçine asitlerinin dahil olduğu pimarik tip asitlerin; levopimarik, palustrik ve abietik asitlerinin dahil olduğu abietik tip reçine asitleriyle kıyaslandığında ısıya karşı daha kararlı oldukları bilinmektedir (Chen, 1992).

Çizelge 4. Kolofan ve TRFR örneklerinin yumuşama noktası
Table 4. Softening point of rosin and TRPR samples

Örnek adı	Yumuşama noktası (°C)
Kolofan	41,30
TRFR-K	64,70
TRFR-100/50	60,10
TRFR-75/75	72,00
TRFR-50/100	79,00
TRFR-25/125	69,70
TRFR-T50	70,80
TRFR-T60	75,85
TRFR-T70	73,60
TRFR-T80	76,20



Şekil 8. Sıcaklık ve terebentin/reçine oranının TRFR'nin reaksiyon verimine etkisi

Figure 8. The effect of temperature and turpentine/resin ratio on the reaction yield of TRPR

Ülkemizdeki kızılçam ve sahil çamı akma reçine (gum oleoresin) kolofanları ile ilgili yapılan bir çalışmada ise, sırasıyla abietik asit (%32,15-16,19), neoabietik asit (%22,05-13,66), pimarik asit (%16,44-27,13), izopimarik asit (%1,40-7,89) olarak bulunmuştur (Deniz vd., 2019).

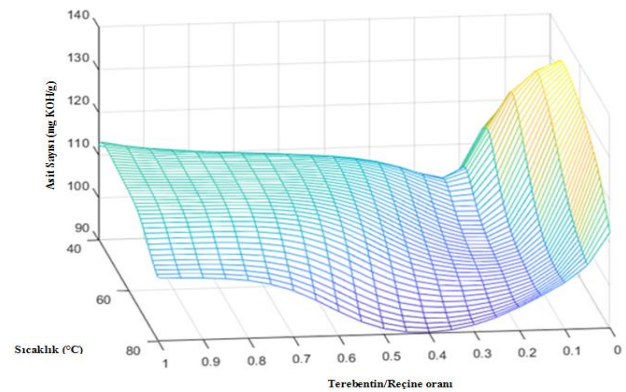
Çin kaynaklı akma reçine kolofan analizinde pimarik asitlerin toplamı (pimarik ve izopimarik asit) %11,8 iken, ülkemiz kaynaklı sahil çamı kolofanında pimarik asitlerin toplamı (pimarik ve izopimarikasit) %35,02 olarak tespit edilmiştir. Kızılçam kolofanındaki pimarik asitlerin miktarı ise, %19,75 olup, sahil çamı kolofanındaki pimarik tip reçine asitlerinin kızılçam kolofanı içerisindeki pimarik tip reçine asitlerine kıyasla yaklaşık iki katı olduğu görülmüştür (Deniz vd., 2019).

Çalışma kapsamında hammadde olarak kullanılan ekstraksiyon reçinesinin yapısında pimarik tip asitlere kıyasla, abietik tip reçine asitleri daha fazla bulunduğu için yumuşama noktasının bir miktar daha düşük çıkması beklenen bir durum olarak değerlendirilmiştir. Dolayısıyla reçinenin elde edildiği kaynağın nihai ürünün yumuşama noktasına doğrudan etki ettiği düşünülmektedir (Genç, 2023).

3.7 YSA modellemesi

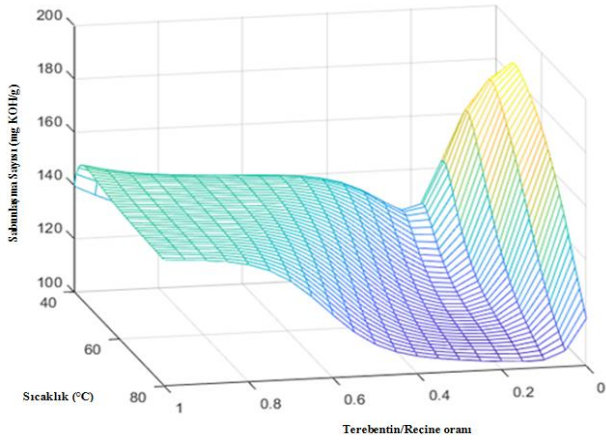
TRFR sentezinin modellemesi reaksiyon verimi, asit değeri, sabunlaşma değeri ve yumuşama noktasına göre gerçekleştirilmiştir. Yüzey etkisi grafikleri Şekil 8-11'de gösterilmiştir.

Şekil 8, sıcaklığın TRFR veriminde çok etkin bir parametre değil iken terebentinin optimum bir orana (~0,4) sahip olduğu ve bu oranın altı ve üstünde verimin düştüğünü göstermiştir. Terebentin/ekstraksiyon reçine oranının (Şekil 9-10) 0,6'dan büyük ve 0,4'ten küçük olduğu parsel alanlarında, asit ve sabunlaşma değerleri yüksek kalmıştır. Bu olay ideal stokiometrik orandan sapmaya bağlanmıştır. YSA modeli, istenen düşük asit ve sabunlaşma değeri için optimum terebentin/ekstraksiyon reçine oranının yaklaşık 1/2 olduğunu öne sürmüştür. Şekil 11'den anlaşılacağı üzere yumuşama noktasının yüzey etki grafiğinin verime benzer bir karakteristik özellik sergilediği gözlemlenmiştir.

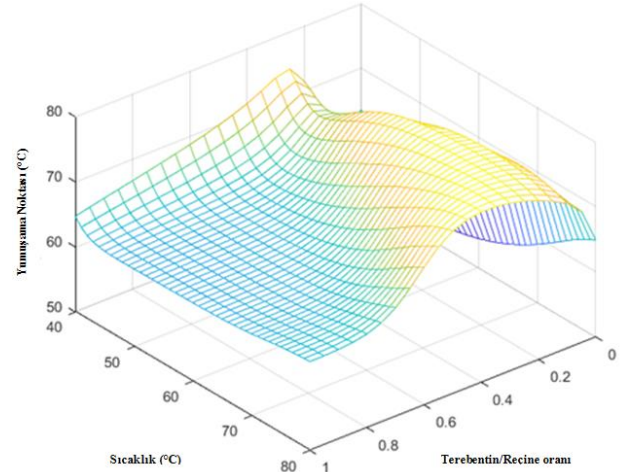


Şekil 9. Sıcaklık ve terebentin/reçine oranının TRFR'nin asit sayısına etkisi

Figure 9. The effect of temperature and turpentine/resin ratio on the acid number of TRPR



Şekil 10. Sıcaklık ve terebentin/reçine oranının TRFR'nin sabunlaşma sayısına etkisi
Figure 10. The effect of temperature and turpentine/resin ratio on the saponification number of TRPR



Şekil 11. Sıcaklık ve terebentin/reçine oranının TRFR'nin yumuşama noktasına etkisi
Figure 11. The effect of temperature and turpentine/resin ratio on the softening point of TRPR

4. Sonuç

Bu çalışmada, ekstraksiyon reçinesi fenol ile türevlendirilmiş ve yenilikçi bir polimerizasyon tekniği kullanılarak %82,16 verimle TRFR sentezi gerçekleştirilmiştir (7 nolu reaksiyon). Reaksiyon verimine terebentin/ekstraksiyon reçine oranı doğrudan etki ederken sıcaklığın etkisi daha az olduğu görülmüştür. FTIR ve NMR analiz sonuçları, TRFR'nin başarıyla sentezlendiğini göstermiştir. Asit ve sabunlaşma sayısı değerlerinin reaksiyon verimiyle doğrudan ilişkili olduğu görülmüştür. Reaksiyon veriminin yüksek olduğu örneklerde asit ve sabunlaşma sayısı daha düşük bulunmuştur. Terebentin/ekstraksiyon reçine oranının reaksiyon verimine benzer şekilde yumuşama noktası üzerinde de doğrudan etkisi olduğu görülmüştür. En yüksek yumuşama noktası 79°C olarak TRFR-50/100 örnekte tespit edilmiştir (4 nolu örnek). YSA modelleri, maksimum reaksiyon verimi için optimum terebentin/ekstraksiyon reçine oranının 0,4 ile 0,5 arasında olması gerektiğini ileri sürmüştür. Bu bulgular ışığında, terebentin/ekstraksiyon reçine oranının TRFR-50/100 ve sıcaklığın 40°C olarak alındığı 4 nolu reaksiyonun enerji maliyeti, reaksiyon verimi ve ürün rengi açısından en uygun olduğu kanaatine varılmıştır.

Açıklama

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK, Proje No: 120O609) tarafından desteklenmiştir. Değerli katkı ve desteklerinden ötürü TÜBİTAK'a teşekkürlerimizi sunarız. Ayrıca NMR analizleri için Ege Üniversitesi EBİLTEM NMR Laboratuvarı'na, ekstraksiyon reçinesi ve teknik veri temini için İva Reçine Biyokütle Sanayi A.Ş. ve M. Emin Güle'ye teşekkürlerimizi sunarız.

Kaynaklar

- Angın, N., 2024. Doğal terpen-rozin fenolik reçinenin çevreci bir yaklaşımla sentezi ve yapay sinir ağları ile modellenmesi. Doktora tezi, Bursa Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Bursa.
- Angın, N., Ertaş, M., 2021. Farklı çözücü türlerinin ekstraksiyon reçinesinin verimi ve kimyasal özellikleri üzerine etkisi. Turkish Journal of Forestry, 22(4): 439–443.
- Baydır, E., Aras, Ö., 2022. Artificial neural networks for the prediction of electrochemical etched micro channel dimensions. El-Cezeri, 9(3): 1112–1120.
- Beglinger, E., 1958. Distillation of resinous wood (Revised Report 496). Madison (WI): Forest Products Laboratory, United States Department of Agriculture, Forest Service.
- Bicu, I., Mustata, F., 1996. Crosslinked polymers from resin acids. Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics, 234(1): 91–102.
- Burroughs, S.G., 1939. U.S. Pat. 288, 390.
- Chen, G.F., 1992. Developments in the field of rosin chemistry and its implications in coatings. Progress in Organic Coatings, 20(2): 139–167.
- Deniz, İ., Aydın, İ., 2023. The effect of acid amount in acid paste in resin production from red pine (*Pinus brutia* ten.) and maritima pine (*Pinus pinaster* ait.) puan. 5th International Non-Wood Forest Products Symposium-2023, 26 - 28 September, Bartın, Türkiye, pp.52-53.
- Deniz, İ., Pekgözlü, K. A., Dönmez, İ.E., Karaoğul, E., Yılmaz, B., Ceylan, E., Aydın, İ., 2019. Ülkemizde Üretilen Kolofanların Kimyasal Özellikleri. Kolofan ve Türevleri Çalıştayı, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, İstanbul.
- Favvas, E.P., Kouvelos, E P., Papageorgiou, S.K., Tsanaktisid, C.G., Mitropoulos, A.C., 2015. Characterization of natural resin materials using water adsorption and various advanced techniques. Applied Physics A: Materials Science and Processing, 119(2):735–743.
- Fink, J.K., 2018. "Terpene Resins", Reactive Polymers: Fundamentals and Applications (Ed: Fink, J.K.), pp. 403–415.
- Genç, M., 2023. Ham reçineden AlCl₃ eşliğinde doğal terpen-rozin fenolik reçinelerin sentezi ve karakterizasyonu: Sıcaklığın etkisi. Yüksek Lisans tezi, Bursa Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Bursa.
- Hirano, K., Asami, M., 2013. Phenolic resins-100 years of progress and their future. Reactive and Functional Polymers, 73(2): 256–269.

- Komut, O., 2019. Odun dışı orman ürünlerine ilişkin paydaş farkındalığı: Orman köylüsü örneği. *Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 20(1): 110–117.
- Liang, J., Chen, X., Wang, L., Wei, X., Mo, K., Xiong, Z., Liang, J., 2023. Influence of a novel resin tapping method on the resin yield and turpentine chemical composition of Masson pine (*Pinus massoniana*). *Industrial Crops and Products*, 204, 117377.
- Linlin, W., Xiaopeng, C., Youyan, L., Yuanjiao, Z., Zhangfa, T., 2005. Isolation and application of rosin acids. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 24(11): 1301
- Deshpande, A., Locko, G., 2003. Phenolic-modified rosin terpene resin. Google Patents. WO2003095514A2.
- Martín-Ramos, P., Fernández-Coppel, I.A., Ruíz-Potosme, N.M., Martín-Gil, J., 2018. Potential of ATR-FTIR spectroscopy for the classification of natural resins. *Biology, Engineering, Medicine and Science Reports*, 4(1): 03–06.
- Munkhbat, O., 2011. Thermally Cleavable Multiarm And Mikroarm Star Polymers Via Diels-Alder / Retro Diels-Alder Strategy. Yüksek Lisans Tezi, Boğaziçi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Phun, L., Snead, D., Hurd, P., Jing, F., 2017. Industrial applications of pine-chemical-based materials. *Sustainable Polymers from Biomass*, (eds C. Tang and C.Y. Ryu), pp.151–179.
- Pradhan, S., Brooks, A. K., Yadavalli, V. K., 2020. Nature-derived materials for the fabrication of functional biodevices. *Materials Today Bio*, 7: 100065.
- Sarika, P. R., Nancarrow, P., Khansaheb, A., Ibrahim, T., 2021. Progress in bio-based phenolic foams: Synthesis, properties, and applications. In *ChemBioEng Reviews*, 8(0):6, 612–632.
- Tang, K., Zhang, A., Ge, T., Liu, X., Tang, X., Li, Y., 2021. Research progress on modification of phenolic resin. *Materials Today Communications*, 26: 101879.
- TS 4862, 1986. Çam Reçinesi - Kolofanda Asit Sayısının Tayini. TSE, Ankara
- TS 4863, 1986. Çam Reçinesi - Kolofanda Sabunlaşma Sayısının Tayini. TSE, Ankara
- TS 9070, 1991. Çam Reçinesi - Kolofanda Yumuşama Noktası Tayini. TSE, Ankara
- Tsanaktsidis, C.G., Favvas, E.P., Scaltsoyiannes, A.A., Christidis, S.G., Katsidi, E.X., Scaltsoyiannes, A.V., 2013. Natural resins and their application in antifouling fuel technology: Part I: Improving the physicochemical properties of diesel fuel using natural resin polymer as a removable additive. *Fuel Processing Technology*, 114: 135–143.
- Wilbon, P.A., Chu, F., Tang, C., 2013. Progress in renewable polymers from natural terpenes, terpenoids, and rosin. *Macromolecular Rapid Communications*, 34(1): 8–37.
- Yadav, B.K., Gidwani, B., Vyas, A., 2016. Rosin: Recent advances and potential applications in novel drug delivery system. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 31(2): 111–126.
- Yılmaz, B., Deniz, İ., Fazlı, H., Bekircan, O., Pranovich, A., Karaoğul, E., 2024. Sustainable thermoplastic road marking paint production from natural modified rosins. *BioResources*, 19(2): 2160–2178.
- Zhang, X., Ma, H., Qin, W., Guo, B., Li, P., 2022. Antimicrobial and improved performance of biodegradable thermoplastic starch by using natural rosin to replace part of glycerol. *Industrial Crops and Products*, 178, 114613.
- Zhaobang, S., 1995. Production and standards for chemical non-wood forest products in China. (No. CIFOR Occasional Paper no. 6). Bogor, Indonesia.