

ODUN VE SELÜLOZDA MEYDANA GELEN RENK DEĞİŞMELERİ ÜZERİNE ARAŞTIRMALAR

H. Turgut Şahin*

* Arş.Gör. Dr., SDÜ Orman Fak., Orman End. Müh. Böl., Orman Ürünleri Kimyası ve Teknol. ABD,
Isparta

ÖZET

Bu çalışmada 2 yapay ortamın (UV ve plazma) dört değişik odun örneği (Kavak, Meşe, Douglas göknarı, Ladin) ve selülozda sebep olduğu renk değişimleri incelenmiştir. Ayrıca ultraviyole (UV) ve vakum ultraviyole (VUV) ışınları sonucu oluşan muhtemel fotokimyasal reaksiyonlar ile doğal renklerde meydana gelen değişimleri (parlaklık/koyuluk) ölçülmüş ve yüzde olarak sapmalar belirtilmiştir. Ultraviyole deneyleri sonucunda, iğne yapraklı ağaç odunlarında meydana gelen renk koyulaşmasının yapraklı ağaçlara göre daha yüksek ve işlem zamanı ile pozitif bir ilişkisi olduğu görülmüştür. Argon-plazma deneyleri sonucunda ise selülozun kimyasal yapısında belirgin farklılaşmaların olduğu ve kromofor özelliği (renk verme) bulunan yeni kimyasal grupların oluştuğu anlaşılmıştır. Selülozun yüzeyinde oluşan bu kromofor grupların varlığı TFAA ve PFPH ile türevlendirilerek ve XPS (X-ışınları fotoelektron spektroskopisi) analizleri ile ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: XPS, Ultraviyole Işınlari, Renk Koyulaşması, Fotokimyasal Reaksiyonlar, Selüloz

THE STUDIES OF COLOR CHANGES IN WOOD AND CELLULOSE

ABSTRACT

In this study, the effects of two artificial conditions (UV and plasma) on four different woods (poplar, oak, douglas fir, spruce) and cellulose were studied and color changes determined. After the UV and VUV treatments, the affects of possible photochemical reactions on changes of natural colors as darkness/lightness were calculated and compared with untreated samples. It was observed that the behaviors of wood samples were different for each artificial condition. In UV experiments, gymnosperm woods showed higher color changes than angiosperm woods. Extended reaction time usually affects positively on color darkness in gymnosperm woods. In the argon-plasma experiments, it was also observed that inert gas-plasma affects not only change of chemical structure but also formation new chromospheres on cellulose structure. Plasma treated papers were derivatized with Trifluoroacetoanhydride (TFAA) and Pentafluorophenylhydrazine (PFPH) chemicals in order to better understanding of those newly formed chemical groups. XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) method was used for analyzing of underivatized and derivatized samples.

Keywords: XPS, UV, Color Darkness, Photochemical Reactions, Cellulose

1. GİRİŞ

Odunun doğal rengi, çoğunlukla yapısında bulunan ekstraktif maddelerin farklılığına ve oranlarına bağlı olarak çok çeşitlilik gösterebilmektedir. Bu farklılıklar yalnızca farklı odunlar arasında olmayıp hatta aynı odun türünde de oluşabilmektedir. Ayrıca odunların kesin renk tanımları çok nadir olarak yapılmakta, eğer renk tanımının yapılması gerekli ise, bu durumlarda kullanılan yaklaşım ve standartlar açık bir şekilde belirtilmelidir.

Bilindiği gibi, odunun kimyasal yapısını lignin, hemiselüloz, selüloz ve ekstraktif maddeler oluşturmaktadır. Biyolojik veya kimyasal yolla meydana gelen değişiklikler yalnız odunun anatomik yapısını değil, aynı zamanda bu yapıyı oluşturan moleküllerin de belli derecelerde değişmesine yol açar. Özellikle biyolojik yönden dayanıksız ve herhangi bir koruyucu yüzey işlemi (Boya, vernik, cila vb.) görmemiş odunların yüzeyinde, hava ve dış atmosferik şartların etkisiyle fotokimyasal reaksiyonların oluşmaktadır. Bu karmaşık reaksiyonların sonucu olarak odunların hem estetik hemde doğal özelliklerinin özellikle renklerinin değişmesi kaçınılmazdır. Ayrıca odunlarda oluşan bu değişmeler sonucunda, biyolojik yönden yapısı zayıflayarak, yüzeye mikroorganizmaların yerleşmesiyle bunların sebep olduğu farklılaşmalar olabilir (çürüklük, küflenme, renk farklılaşması vb.). Dış atmosferik ortamlarda ise güneş ve morötesi ışınlarının (UV), odunların yüzeylerinde meydana getirdiği fotokimyasal reaksiyonlar en büyük problemdir. Bu reaksiyonlar sonucu odunu oluşturan kimyasal grupların yapısı bozunmakta veya belli derecelerde değişebilmektedir. Özellikle ortamda bulunan oksijen, diğer kimyasal gruplarla etkileşip reaksiyonları hızlandırıcı etki yapabilir.

Bilindiği gibi ışık, elektromagnetik enerjisi olan çok yoğun, küçük partikül demetlerinden oluşur. Bu partiküllere foton denir ve bunların belli bir dalga boyu (λ) vardır. Planck denkleminde ışığın veya fotonların sahip olduğu enerji seviyesi (E) hesaplanabilir

$$E = Nhc/\lambda$$

Buradaki h planck sabitini (6.625×10^{-34} J.s) c ise ışığın hızını (3.10^8 ms⁻¹) N ise fotonların yoğunluğunu belirtmektedir. Bu denklemden anlaşılacağı üzere, fotonların yoğunluğu ve hızları yükseldikçe elektronların birbirlerini itme oranı dolayısı ile sahip oldukları enerjileri yükselmektedir. Görünür ışık bölgesinde (400-800 nm) ışınların sahip olduğu enerji yaklaşık olarak 150-300 kJ/mol arasında, Ultraviyole dediğimiz çıplak gözle

ODUN VE SELÜLOZDA MEYDANA GELEN RENK DEĞİŞMELERİ ÜZERİNE ARAŞTIRMALAR

farkedilemeyen ışınların (200-400 nm) sahip olduğu enerji seviyeleri ise 300-600 kJ/mol civarında değişmektedir. Odunun yapısını oluşturan selüloz, lignin ve hemiselüloz daki karbon-karbon, karbon-oksijen ve karbon-hidrojen arasındaki bağlanma enerjilerinin 280-500 kJ/mol olduğu gözönünde tutulursa, 400 nm den daha az dalga boyuna sahip fotonların odunun yapısını oluşturan bir çok kimyasal bağı koparmaya ve böylece yeni reaksiyonların oluşmasına yetecek enerjiye sahip olduğu anlaşılabilir. Çizelge 1 de odunun kimyasal yapısında bulunan bazı kimyasal bağlar ile sahip oldukları bağlanma enerjileri ve ışınların çeşitli dalga boylarındaki kuantum enerjileri verilmiştir (1).

Çizelge 1. Bazı kimyasal gruplar ve bağlanma enerjileri

Basit bağ türü	Bağlanma enerjisi (kJ/mol ⁻¹)	Eşdeğer enerjili ışığın dalga boyu (nm)
O-H	460	250
C-H	406	280
C-O	356	340
C-C	339	350
O-O	280	430

Yapılan bir araştırmaya göre, 280 nm den daha uzun dalga boyundaki ultraviyole ışınlarının, selülozun polimer zincirlerinin kopmasına ve karbon 1 (C₁) ile karbon 5 (C₅) ten hidrojenin uzaklaşmasına sebep olabileceği, 254 nm ve daha uzun dalga boyundaki ultraviyole ışınlarının ise karbon 5 (C₅) ve karbon 6 (C₆) dan ve selüloz yan zincirlerden metil gruplarının uzaklaşmasına ve serbest radikal oluşumuna sebep olabileceği ESR (electron spin resonance) denemeleri sonucunda açıklanmıştır (1).

Dış atmosferik ortamlarda, güneş ışınlarının herhangi bir koruyucu yüzey işlemi görmemiş odun yüzeylerini etkilemesi sonucunda meydana

SDÜ ORMAN FAK ÜLTESİ DERGİSİ

gelmesi muhtemel fotokimyasal reaksiyonlara bir örnek olarak, atmosferde bulunabilen ve hava kirliliğine sebep olan kükürtdioksit (SO₂) gazı ile reaksiyonları verilebilir. Bu karmaşık reaksiyonlar olarakda odunların yüzeylerinde hem kimyasal hemde fiziksel değişmeler oluşabilmektedir. Hon (1) tarafından kükürtdioksit gazının, odunun yapısında meydana getirdiği fotokimyasal reaksiyon örnek olarak aşağıda verilmiştir.

- I. Odun + hν (ışın) → Odun serbest radikalleri
Odun serbest radikalleri + SO₂ + O₂ → Oksidasyona uğramış ürünler
- II. hν + SO₂ + 1/2 O₂ → SO₃
SO₃ + H₂O → H₂SO₄
H₂SO₄ + Odun → Bozunmaya uğramış yapı
- III. SO₂ + O₂ + katalizatör → SO₂ + H₂O
SO₂ + H₂O → H₂SO₄
H₂SO₄ + Odun → Bozunmaya uğramış yapı

Yukarıda özetlenen reaksiyonlardanda görüleceği üzere, dış atmosferik şartlarda ışınların sebep olduğu kimyasal reaksiyonlar odunun yapısında önemli derecede bozunmalara ve değişmelere sebep olabilir. Makroskopik olarak gözlenebilen en belirgin farklılık ise doğal renklerde meydana gelen farklılaşmalar (koyuluk, açıklık, parlaklık vb.) ile yüzeylerde oluşan bozunmalardır (sertlik, yumuşaklık, koku vb.).

2. DENEYSEL YÖNTEMLER

2.1 Odun ve selüloz örnekleri

Bu araştırmada 4x4 cm boyunda radyal yönde kesilmiş Kavak (*Populus nigra*), Meşe (*Quercus rubra*), Douglas göknarı (*Pseudotsuga menziesii*) ve Ladin (*Picea abies*) diri odunları kullanılmıştır. Odun örnekleri herhangi bir denemeye tabi tutulmadan önce, 25 °C sıcaklık ve % 65 bağıl neme sahip özel olarak düzenlenmiş test odasında % 10-12 rutubete (hava kurusu) kadar kurutulmu, daha sonra deney düzeneği oluşturulmuştur. Ayrıca ladin odunlarından kraft yöntemi kullanılarak üretilmiş ve standart parlaklığına kadar ağartılmış (~ % 85, Tappi 525 standardına göre), içinde selülozdan başka hiç bir katkı yada dolgu maddesi bulunmayan kağıt örnekleride, asal-gaz (argon) plazma ortamında işleme tabi tutulmuştur.

ODUN VE SELÜLOZDA MEYDANA GELEN RENK DEĞİŞMELERİ ÜZERİNE ARAŞTIRMALAR

2.2. Deneyler

Odon örnekleri standard UV kaynağında, atmosferik koşullarda 5, 10, 15 gün süre ile kısa dalgalı ($\lambda < 300$ nm) ultraviyole (UV) ışınlarına tabi tutulmuştur. Ayrıca atmosferik koşulların renk değişimine etkisinin azaltılması ve kromofor oluşumunun daha iyi incelenebilmesi amacı ile plazma ortamında asal gaz (argon) kullanılarak vakum ultraviyole ışınlarının (VUV) odunların yüzeylerinde meydana getirdiği renk değişimleri incelenmiştir. Plazma denemeleri, elektrodları paralel ve aygıtın içinde olan bir plazma reaktöründe yapılmıştır. Enerji kaynağı olarakda 40 kHz gücündeki bir radyo frekans (RF) enerji kaynağından yararlanılmıştır. Deneyler bittikten sonra işleme tabi tutulmuş örnekler çok dikkatli bir şekilde toplanmış ve hava almayacak şekilde plastik torbalara konarak renk ölçümlerin yapıldığı merkeze getirilmiştir.

Bu çalışmanın amacı odunların kesin renk tanımlarının yapılması olmayıp *CIE Lab* 1964 (Commission Internationale d'Eclairage) standardından yararlanılarak odunların doğal renklerinde meydana gelen *parlaklık/koyuluk* değerlerinin (denemele tabi tutulmamış örneklerden) sapmasının *yüzde* olarak hesaplanmasıdır (ΔL). Kullanılan standardın prensibine göre, 10° algılayıcı açısı ile birlikte, gün ışığı 6500 kelvin de standart ışın ilüminasyonu (D_{65}) olarak kullanılmaktadır. Fakat *CIE Lab* değerlerinin hesaplanabilmesi için önce *CIE* renk eşdeğerli fonksiyon (*CIE XYZ tristimulus*) ve *CIE* referans değerlerinin (X_n, Y_n, Z_n) hesaplanması veya bilinmesi gerekmektedir. Aşağıdaki denklemler yardımı ile meydana gelen *parlaklık/koyuluk* (L), *kırmızılık/yeşillik* (a) ve *sarıklık/mavilik* (b) derecelerinde meydana gelen değişimler hesaplanabilir.

$$L : f(Y/Y_n) - 16$$

$$a : 500 [f(X/X_n) - f(Y/Y_n)]$$

$$b : 200 [f(Y/Y_n) - f(Z/Z_n)]$$

Denklemlerdeki;

L: *parlaklık/koyuluk* derecesini (0 ile 100 arasında bir değerdir ve rakam küçüldükçe koyuluğun arttığı anlaşılır, 0 siyahı, 100 ise kusursuz beyazlığı ifade eder.)

SDÜ ORMAN FAK ÜLTESİ DERGİSİ

a : kırmızılık (a^+)-- yeşillik (a^-) derecesini

b : sarılık (b^+)-- mavilik derecesini (b^-) belirtmektedir

Yukarıdaki denklemlerde belirtilen hesaplamaların tümü bilgisayar tarafından sürekli kontrol edilebilir bir durumda CHROMA-QC hazır programı kullanılarak ACS-Chroma Sensor, CS-5 modeli bir alet yardımı ile otomatik olarak yapılmıştır. Ayrıca plazma işleme tabi tutulan selüloz (kağıt) örnekleri için ise Tappi (Technical Assoc. of Pulp and Paper Ind., T 525) parlaklık standardı kullanılarak denemeler sonucunda parlaklık değerinde meydana gelen sapmalar (%) olarak belirtilmiştir.

Argon- plazma işlemleri sonucu selülozun yapısında meydana geldiği tahmin edilen yeni kimyasal ve fonksiyonel grupların belirlenebilmesi için, örnekler spesifik fonksiyonel gruplarla reaksiyon verebilen kimyasal maddelerle türevlendirilmiştir. Bu amaç için vakum ortamında (desikatör içinde) trifluoroaseticanhidrid (TFAA) kağıt yüzeylerindeki hidroksil grubu ve pentaflorfenilhidrazin (PFPH) de karbonil grupları ile reaksiyon vermesi sonucu belirlenebileceği düşünülmüştür (işlem zamanı 5 saat). Selülozun sütürüküründe meydana gelen değişimler ve oluşan yeni kimyasal gruplar hem türevlendirilmiş hemde türevlendirilmemiş örneklerde XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) tekniği kullanılarak karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

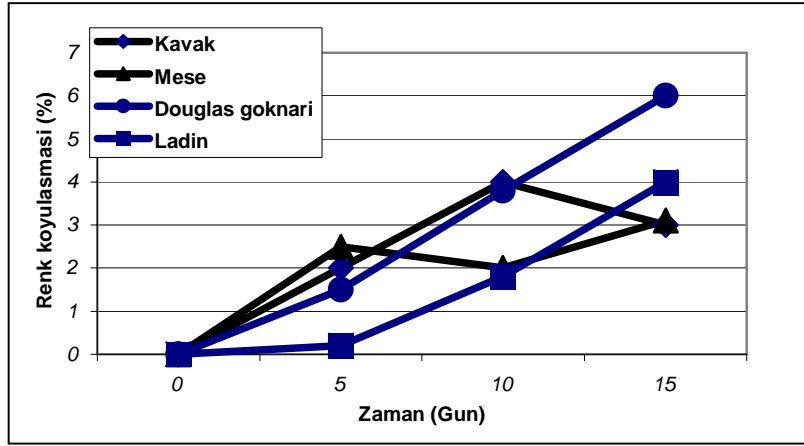
Yukarıda bahsedildiği üzere, fotokimyasal reaksiyonların derecesi ışığın yoğunluğu ve bunu oluşturan fotonların sahip olduğu enerji seviyesi

(λ : *dalga boyu*) ile yakından ilgilidir. Ayrıca odunların yapısında doğal olarak bulunan kimyasal bileşenler ve sahip oldukları anatomik özelliklerde atmosferik koşullar altında doğal olarak sahip oldukları renk özelliklerini etkileyebilmektedir.

Şekil 1 de, atmosferik koşullarda UV ışınlarına maruz kalmış odunların zamana bağlı olarak göstermiş oldukları *renk koyulaşmaları* (% farklılaşma değerleri) grafiksel olarak gösterilmiştir. Buradan da görüldüğü üzere, iğne yapraklı ağaçlar (Ladin ve Douglas göknarı) UV ile işlem sonucu, işlem zamanının artması ile doğru orantılı olarak arttığı ve meydana gelen *renk koyulaşmasının* yapraklı ağaçlara göre daha yüksek olduğu anlaşılmıştır. Diğer yandan yapraklı ağaç odunları (Kavak ve Meşe) UV ışınları ile

ODUN VE SELÜLOZDA MEYDANA GELEN RENK DEĞİŞMELERİ ÜZERİNE ARAŞTIRMALAR

etkileşmesi bazı farklılıklar göstermektedir. Meşe odunlarında ilk 5 gün, kavak odunlarında ise ilk 10 gün işlem zamanı sonucunda renk koyulaşmasının doğru orantılı olarak arttığı, maksimuma ulaştıktan sonra ters yönde bir değişime uğradığı izlenmiştir.

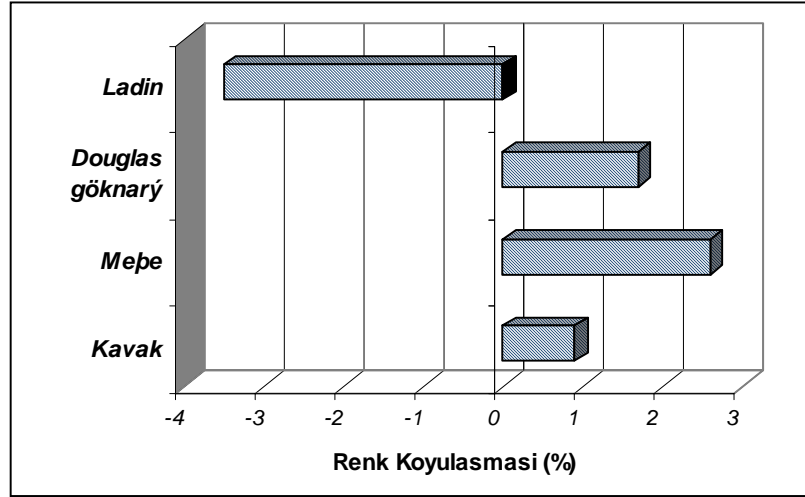


Şekil 1. UV Ile Odunlarda Meydana Gelen Renk Koyulaşmaları (%)

Lignin çok miktarda aromatik, fenolik, karbonil ve karboksilik grupları yapısında bulundurmaktadır. Bu özelliğinden dolayı görünebilir ve görünemez ışınları emme özelliği, karbonhidratlara göre (hemiselüloz, selüloza) çok daha iyidir. Böylece lignin değişik enerji seviyelerindeki ışınlar ile daha fazla etkileşime girerek daha fazla reaksiyona verme kabiliyetine sahiptir. Bu karmaşık fotokimyasal reaksiyonlar sonucunda polimerik yapısı belli derecede bozunmaya uğrayabilir. Özellikle dalga boyu 350 nm den daha düşük ışınlar ligninin yapısında fenol radikalleri oluşmasına neden olabilirler. Ayrıca selüloz tarafından emilen foton enerjisinin bir kısmının lignine transfer edilebilmesi mümkündür. İlave olarak da ibrelili ve yapraklı ağaç odunlarını birbirinden ayıran en önemli özelliklerden birisi, yapılarındaki kimyasal bileşenlerin hem oran hemde içerik olarak farklı olmasıdır. Zira iğne yapraklı ağaçların ligninleri *koniferil* yapı elemanlarından, yapraklı ağaçlarınki ise *syringyl* yapı elemanlarından teşekkül etmektedir ve iğne yapraklı ağaçlar genel olarak % 2-10 daha fazla lignine sahiptirler. Ligninin sütürüküründeki ve oranlarındaki bu farklılıklar, iğne ve yapraklı ağaç

odunlarının özellikle fotokimyasal reaksiyonlara karşı farklı derecelerde reaksiyona girme kabiliyeti göstermesine sebep olabilirler. Ayrıca, iğne yapraklı ağaçların ligninlerinin yapraklı ağaçlarınkine göre kimyasal reaksiyonlara karşı daha dirençli olduğu da bilinmektedir. Yukarıda lignin ile sayılan bu özelliklerden dolayı, Şekil 1 de görülen UV ışınlarının iğne ve yapraklı ağaç odunlarında sebep olduğu renk değişim derecelerinin farklı olması mümkündür.

Şekil 2 de ise reaktif olmayan, asal-gaz (argon) kullanılarak plazma tekniği yardımı ile vakum ultravioleto (VUV) ışınların odun yüzeylerinde meydana getirdiği renk koyulaşması dereceleri incelenmiştir. Şekilde görüldüğü üzere odunlarda normal UV ortamına nazaran daha az oranda bir renk koyulaşması (% 0.9-2.6) oluşmuştur. Ayrıca burada çok ilginç bir durum ortaya çıkmış ve ladin odununun yüzeyinde yaklaşık % -3.5 oranında renk parlaklığı görülmüştür.



Şekil 2. Plazma Denemeleri Sonucunda Odunda Meydana Gelen Renk Değişmesi (Güç; 100 W, Zaman; 10 dakika, basınç; 300 mTorr)

Yapılan spektrometrik analizler sonucunda argon-gaz plazma ortamında odunların yüzeylerinde herhangi yeni kimyasal atomun oluşmadığı fakat yüzeylerdeki fonksiyonel grup oranlarının deney şartlarına bağlı olarak

ODUN VE SELÜLOZDA MEYDANA GELEN RENK DEĞİŞMELERİ ÜZERİNE ARAŞTIRMALAR

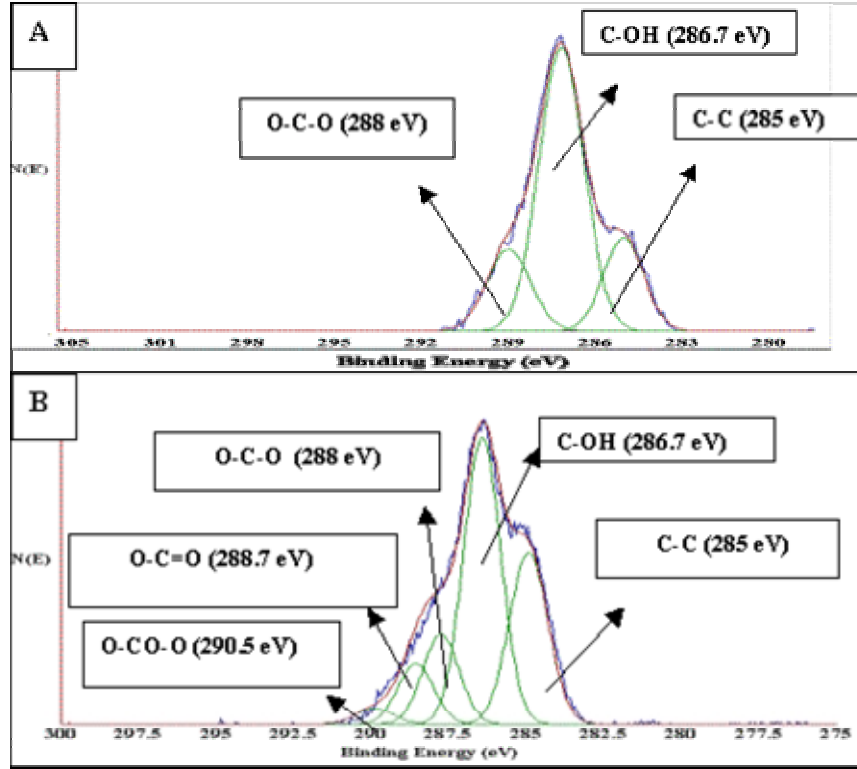
değiştirdiği anlaşılmıştır. Yapılan bazı araştırmalara göre, odunların doğal renklerinin oluşmasında çok önemli yeri olan ekstraktif maddelerin plazma ortamında yapısının bozunabildiği, bir kısmının ise uzaklaştığı veya okside olabileceği belirtilmiştir (2,3,4). Işık enerjisinin odun yüzeyinde emilmesi sonucu oksijen de açığa çıkabilir, açığa çıkan oksijen hızlı bir şekilde serbest radikaller ile iletişime geçerek hidrojenperoksit oluşumunu sağlayabilir. Hidroperoksitler ısı ve ışığa karşı dayanıksız olmasından dolayı ayrışarak *kromofor* (renkli) gruplara dönüşebilir. Bu oluşan gruplara örnek olarak karbonil ve karboksil grupları gösterilebilir. Bu değişimler sonucunda, odunun yüzeyindeki renk pozitif veya negatif olarak değişebilir. Ayrıca plazma işlemi sonucunda, odun yüzeylerinde uzun süre canlı kalabilen serbest radikaller bulunabilir ve atmosferdeki oksijen ile reaksiyona girerek yüzeylerde renk değişimine sebep olabilir. Yapılan bu çalışmada ve Şekil 2 de bulunan sonuçlar yukarıdaki bulguları desteklemektedir.

Herne kadar selülozu kaynağından izole ederken ve saflaştırırken moleküllerin hareketi ve istenmeyen/kontrol edilemeyen reaksiyonlar sonucunda bazı doğal özelliklerinde küçük değişikliklerin olduğu kabul edilsede, temel kimya yapısının değişmediği göz önüne alınarak, ladin odunundan kraft yöntemi ile elde edilmiş ve Tappi test metodu 525 standardı kullanılarak ağartılmış (parlaklık derecesi; % 85) selüloz) argon-plazma denemelerine tabi tutulmuştur. Böylece asal-gaz ortamında VUV ışınları ile beraber argon atomlarının selüloz üzerinde oluşturduğu kimyasal reaksiyonlar sonucunda doğal renklere olan değişimler incelenmiştir.

Bilindiği gibi selüloz, alkol hidroksil (C-OH) ve eter (O-C-O) gruplarını yapısında bulundurur. Saf olarak izole edilmiş selüloz da eter grubunun hidroksile oranı 1/5 tir ve hidrojenin hesaba katılmaması durumunda, oksijenin karbona oranı da 0.83 tür. (C: % 54.5 ve O: % 45.5). Yapılan spektrometrik (XPS) ölçümler sonucu ise kullanılan ladin selülozunda oksijenin karbona oranı 0.85 bulunmuştur (C: %54 ve O: % 46). Oksijen oranındaki çok küçük artışa rağmen kullanılan kağıdın (selüloz) saflığının yüksek olduğu kabul edilebilir.

Şekil 3 de karşılaştırmalı olarak herhangi bir işleme tabi tutulmamış (A) ve argon-plazma işlemine tabi tutulmuş (B) selülozun yüksek çözünürlüklü karbon (High- Resolution Carbon, HR C_{1s}) XPS spektrumu görülmektedir. Argon-plazma işlemi sonucunda üç fonksiyonel gruplu HR

C_{1s} spektrumunun yeni fonksiyonel grupların selülozda oluşması sonucunda beşli bir yapıya dönüştüğü görülmektedir. Yani selülozun yapısındaki gruplara ilave olarak [C-C (285 eV), C-O (286.7 eV) ve O-C-O (288 eV)] 288.7 eV da O=C-OH (karboksil) ve 290.5 eV da O-CO-O (ester) gruplarının oluştuğu, XPS spektrumundan izlenebilmektedir.



Şekil 3. İşleme Tabi Tutulmamış (A) ve Argon-Plasma Ortamında İşleme Tutulmuş (B) Selülozun Yüksek Çözünürlükteki XPS Spektrumu (XPS HR C_{1s})

Selülozun yapısında oluşan bu değişimler ve yeni kimyasal grupların oluşması ise olasılıkla anhidroglukopiranoz birimleri arasındaki β (1-4) glikozidik bağlarda piranoz halka oluşumunu sağlayan yarı asetal C₁-O-C₅ bağlarının parçalanmasından kaynaklanabilir. Bu arada plazma ortamında yeterli enerjinin olması nedeni ile C₅ ve C₆ bağlarının kopması

ODUN VE SELÜLOZDA MEYDANA GELEN RENK DEĞİŞMELERİ ÜZERİNE ARAŞTIRMALAR

dehidrometilasyona yol açabilir. Ayrılan CH₂OH gruplarının radikalize olmasını formil gruplarına dönüşmesi ve CO, CO₂ oluşumları izleyebilir.

Selüloz yapısındaki karbon ve oksijen (C ve O) yüzdelerinin plazma parametrelerine (zaman ve güç) bağlı olarak nasıl değiştiği Çizelge 2 de verilmiştir. Buradan da görüleceği gibi bütün plazma denemelerinde, karbon oranı belirli bir şekilde artarken oksijen oranının azaldığı izlenmiştir. En yüksek karbon oranı veya buna bağlı olarak en düşük oksijen 500 W güçte ve 5 dakikalık deney sonucu alınmıştır. Selüloz yapısındaki oksijenin azalması, yukarıda belirtilen bazı oksijenli küçük yapıların (CO, CO₂, metanol gibi) oluşumunu ve polimerden ayrıldıklarını göstermektedir.

Çizelge 2. Selülozdaki Karbon ve Oksijen Oranlarının Zaman ve Güce Bağlı Olarak Değişmesi

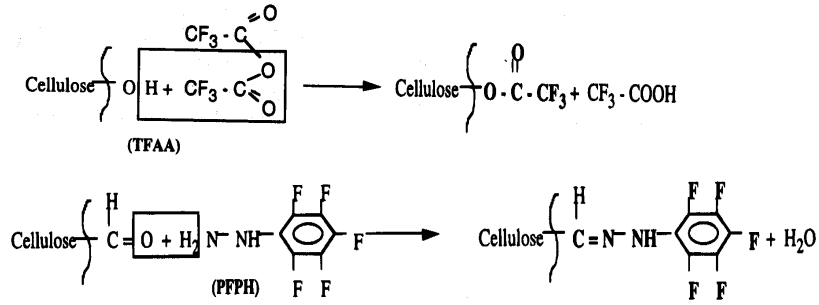
	<u>100 Watt</u>		<u>300 Watt</u>		<u>500 Watt</u>	
	C	O	C	O	C	O
Kontrol	56	44	56	44	56	44
1 Dak.	58	42	58.5	41.5	60	40
5 Dak.	57.3	42.7	59.3	40.7	63.9	36.1
10 Dak.	57.6	42.4	58.3	41.7	63.5	36.5

Daha önce yapılan argon-plazma denemelerinde, argon iyonlarının bombardımanı altındaki polimerik maddelerin yüzeylerindeki C-C and C-H bağlarının kolayca koptuğu, devamında da çift bağlı veya ortamdaki serbest radikallerin birbiri ile bağ yapması sonucu çapraz-bağ (*cross-linking*) yapısında bir sütünürükürün oluşabileceği bildirmiştir (6). Plazma ortamında oluşan argon iyonlarının, selüloz molekülleri ile kolayca etkileşebileceği ve sahip oldukları kinetik enerjiyi yüzeydeki atomlara transfer edebileceği de düşünülebilir. Plazma ortamındaki karmaşık reaksiyonlar sonucunda, yeni oksijen ve karbon içeren fonksiyonel gruplar oluşabileceği gibi bazı

SDÜ ORMAN FAK ÜLTESİ DERGİSİ

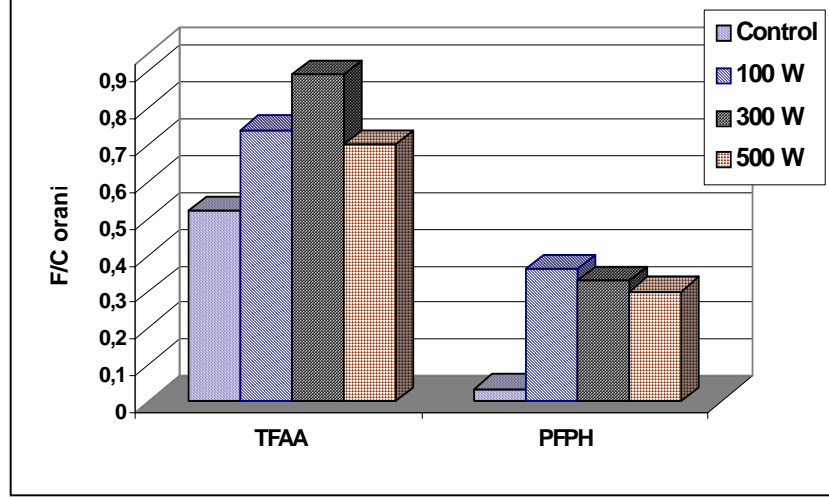
moleküllerin parçalanması da olabilir. Bu oluşabilecek kimyasal gruplara örnek olarak hidroksil ve karbonil grupları verilebilir.

Trifluoroasetik anhidrit (TFAA) in hidroksil fonksiyonel grubu, pentaflorfenilhidrazinin (PFPH) de karbonil grubu ile verdiği reaksiyonlar aşağıda özet olarak verilmiştir. Selüloz yüzeylerinde meydana gelen ve flor içeren kimyasal yapılarının oluşması (*fluoroacid anhydrides ve fluorophenyl hydrazones*) XPS yardımı ile belirlenmiş ve ayrıntılı olarak incelenmiştir.



Şekil 4'de görüldüğü üzere florun karbona oranı (F/C) PFPH ile türevlendirilmiş örneklerde artan güçte bağı olarak azalmıştır. Bunun en önemli açıklaması ise hidroksil gruplarının yerini yeni oksijen içeren ve muhtemelen de eter yapısındaki gruplara dönüşmesidir. Öte yandan TFAA işlemi ile türevlendirme, argon-plazma ile işlem görmüş örneklerde az da olsa yapılarındaki hidroksil gruplarının arttığını göstermektedir. Bu durumda muhtemelen selülozun yüzeyinde meydana gelen bağ kopmaları ve çok ince, nanometrik seviyedeki tabakanın yüzeylerden uzaklaşması sonucunda TFAA moleküllerinin daha derinlerdeki OH grupları ile reaksiyon verme kabiliyetinin artması sonucunda yüzeydeki flor oranının artmasına olabilir.

ODUN VE SELÜLOZDA MEYDANA GELEN RENK DEĞİŞMELERİ ÜZERİNE ARAŞTIRMALAR



Şekil 4. Argon-Plasma İşlemine Tabi Tutulmuş Kağıtta TFAA Ve PFPH Derivatization Sonucunda Florin/Karbon (F/C) Oranının Değişmesi

4. SONUÇ

İğne ve yapraklı ağaç odunların kimyasal yapılarındaki farklılıklar (özellikle lignin sütürüktürlerinin farklı olması) görünebilir ve görünemez ışınların sebep olduğu fotokimyasal reaksiyonların da farklı derecelerde etki etmesine ve doğal renklere *parlaklık/koyuluk* farklılaşması oluşmasına neden olabilir.

Argon-plazma işlemine tabi tutulmuş kağıt örneklerinde, artan deney zamanı ve gücün yüzeylerde belirgin şekilde *renk koyulaşmasına* sebep olduğu ve bunun sonucunda da kağıdın parlaklık değerinin büyük derecede kaybolarak % 85 den % 6 ya kadar düştüğü buna karşılık yüzeydeki sarılık derecesinin ise % 4 (işlem görmemiş) den % 26 ya kadar yükseldiği gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar yüzeylerde artan karbon atomunun ve buna bağlı olarak da renk verme özelliği olan kromoforların, özellikle karbonil gruplarının oluşması ile mümkün olabilir. Selülozun yapısındaki bu kimyasal farklılaşmalar, C-C, C-O ve C-H bağlarının bir kısmının kopması sonucunda bazı atomların polimerik ortamdan uzaklaşması ile H-C=O, O-C=O, ve O-CO-O, yapısında fonksiyonel gruplarının oluştuğu TFAA ve PFPH ile türevlendirme ve XPS analizleri sonucunda anlaşılmıştır.

KAYNAKLAR

1. HON, N-S. D., Photochemistry of Wood, *Wood and Cellul. Chem.*, D. Hon and N. Shiraishi (Eds), *Markel Dekker. Inc.* NY, 525-555, 1991.
2. CARLSSON ve STROM, G., Reduction and Oxidation of Cellulose Surfaces by Means of Cold Plasma, *Langmuir*, 7, 2492-2497, 1991.
3. CARLSSON ve STROM, G., Adhesion Between Plasma-treated Cellulosic Materials and Polyethylene, *Surf. Interface Anal.*, 17, 511-515, 1991.
4. CARLSSON ve STROM, G., Improved Wettability of ctmp Pulp by Oxygen Plasma Treatment, *Nordic Pulp & Paper Research J.*, 9,72-76, 1994.
5. HON, N-S. D ve FEİST, C. W., *Wood & Fiber Sci.* Vol. 25, No. 2, 1993.
6. HUA, Z. Q., SİTARU, R., DENES, F ve YOUNG, R. A., Mechanisms of Oxygen and Argon-RF-plasma Induced Surface Chemistry of Cellulose, *Plasmas and Polymers*, 2 (3): 199-223, 1997.
7. FENGEL, D ve WEGENER G., Wood, Chemistry, Ultrastructure, Reactions, *Walter de Gruyter Public.* Berlin., Germany, 1984.
8. PANSHIN, J. A., Textbook of Wood Tech.,Vol.1, *McGraw-Hill Public.* NY, 1970.
9. BRUNNER, C.C., SHAW, B. G., BUTLER, A.D and FUNK, W.J., *Wood & Fiber Sci.* Vol. 22, No. 4 , 413-428 (1990).
10. CHAND., TIWARY, R.K and ROHATGI, P.K., Bibliography :Resource Structure Properties of Natural Cellulosic Fibres-an Annotated Bibliography, *J. of Material Sci.* 23, 381-387, 1988.
11. FUNG, D.P.C., Kinetics and Mechanism of the Thermal Degradation of Cellulose, *Tappi J.* 52 (2): 319-321, 1969.
12. ROWELL, R.M., The Chemistry of Solid Wood, *American Chemical Society Public.*, Washington, D.C. 1984.