

Alkali Konsantrasyonunun Odun Unu Dolgulu PVC Kompozitlerin Mekanik Özelliklerine Etkisi

Nasır NARLIOĞLU^{1,*}

¹ İzmir Katip Çelebi Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, İzmir, Türkiye

Makale Tarihiçesi

Gönderim: 03.02.2022

Kabul: 23.03.2022

Yayın: 15.04.2022

Araştırma Makalesi



Öz – Bu çalışma, modifiye edilmiş odun ununun termoplastik kompozitler üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Bu amaçla, farklı konsantrasyonlarda (%0-3-6-12) alkali (sodyum hidroksit (NaOH)) ile muamele edilmiş odun unu, polivinil klorür (PVC) polimerine ilave edilerek odun-PVC kompozitleri üretilmiştir. Alkali muamelesinin odun-PVC kompozitlerin mekanik özelliklerine etkisini tespit etmek için çekme direnci, çekmede elastikiyet modülü, eğilme direnci, eğilmede elastikiyet modülü ve sertlik değerleri belirlenmiştir. Alkali ile muamele edilmiş odun unu içeren kompozit numunelerin çekme direnci, eğilme direnci ve elastikiyet modülü değerleri muamele edilmemiş odun unu içerenlerinkine kıyasla daha yüksek tespit edilmiştir. En yüksek çekme ve eğilme direnci değerleri %6 NaOH muameleli odun unu içeren kompozit numunesinde tespit edilmiştir. Ayrıca, kompozitlerin sertlik değerlerinin, alkali muamelesinden çok fazla etkilenmediği görülmüştür. Bunlara ek olarak, termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları, alkali muamelesinin kompozit malzemelerin termal kararlılığında artışa sebep olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler – Alkali muamelesi, mekanik özellikler, odun unu, polivinil klorür

Effect of Alkaline Concentration on Mechanical Properties of Wood Flour Filled PVC Composites

¹ İzmir Katip Çelebi University, Faculty of Forestry, Department of Forest Industrial Engineering, İzmir, Turkey

Article History

Received: 03.02.2022


Accepted: 23.03.2022

Published: 15.04.2022

Research Article

Abstract – This study was carried out to determine the effect of modified wood flour on thermoplastic composites. For this purpose, wood flour treated with alkali (sodium hydroxide (NaOH)) at different concentrations (0-3-6-12%) were added to polyvinyl chloride (PVC) polymer to produce wood-PVC composites. In order to determine the effect of alkali treatment on the mechanical properties of wood-PVC composites, tensile strength, tensile modulus, flexural strength, flexural modulus and hardness values were determined. It was determined that the tensile strength, flexural strength and modulus of elasticity values of the composite samples containing alkali-treated wood flour were higher than those containing untreated wood flour. The highest tensile and flexural strength values were determined in the composite sample containing 6% NaOH treated wood flour. In addition, it was observed that the hardness values of the composite samples were not affected much by the alkali treatment. In addition, thermogravimetric analysis (TGA) results showed that alkali treatment caused an increase in the thermal stability of composite materials.

Keywords – Alkali treatment, mechanical properties, wood flour, polyvinyl chloride

¹  nasirnarlioglu@gmail.com

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author

1. Giriş

Lignoselülozik dolgu maddeli kompozitler, hafif ve düşük maliyetli olmalarının yanı sıra çevre dostu olmaları nedeniyle hem bilimsel hem de ticari olarak büyük ilgi görmüşlerdir (Ashori, 2008; Lu vd., 2008; Kallakas vd., 2015). Cam, kil, taş yünü vd. inorganik dolgu maddelerine kıyasla, kenevir, jüt, odun unu gibi lignoselülozik dolgu maddelerinin yüksek özgül dirence sahip olmaları, çeşitli polimerlerle karışabilir olmaları, yenilenebilir bir kaynaktan elde edilmeleri ve ucuz olmaları sebebiyle polimer kompozit üretiminde dolgu maddesi olarak kullanımı oldukça yaygındır.

Polivinil klorür (PVC), en yaygın kullanılan termoplastiklerden biridir. Örneğin pencere ve kapı çerçeveleri, dış cephe kaplaması, borular, elektrik telleri, pencere profilleri ve diğer dış mekanlar için bina ve inşaatta birçok uygulama yerleri vardır (Ge vd., 2004; Wirawan vd., 2009; Khalil vd., 2013). PVC, çeşitli aşındırıcı sıvılara karşı olağanüstü kimyasal dirence sahiptir ve diğer termoplastiklerin çoğundan daha fazla direnç ve sertlik sunar (Wirawan vd., 2009). PVC, esas olarak yaygın kullanılan tuzdan (NaCl) üretilen kloro ihtiyaç duyar. Ağırlık bazında, klor toplam ağırlığın %56,8'ini oluşturur. Bu nedenle, PVC petrol ve doğal gaz fiyatlarından diğer polimerlere göre daha az etkilenir (Nass, 1985; Wirawan vd., 2009). PVC polimerinin, poliolefin (polietilen ve polipropilen gibi) polimerlerine kıyasla daha ucuz olması, farklı direnç isteklerine cevap verecek türlere sahip olması ve çeşitli katkı maddeleriyle özelliklerinin geliştirilebilir olması gibi birtakım avantajlarından dolayı çoğu plastik ve polimer kompozit üreticileri PVC'yi diğer polimerlere tercih etmektedirler. Son zamanlarda, odun lifi takviyeli PVC kompozitler, makul mekanik özellikleri yanı sıra düşük rutubet, biyolojik direnç, uzun ömür, ahşap benzeri yüzey performansı ve geri dönüştürülebilirlik nedenleriyle oldukça ilgi çekicidirler (Clemons, 2002; Clemons ve Ibach, 2004).

Doğal lifler: odun dışı lifler ve odun lifleri olarak iki kategoride sınıflandırılabilir. Odun unu şeklindeki doğal lifler, doğal lif takviyeli kompozitlerin hazırlanmasında sıklıkla kullanılmıştır (Wirawan vd., 2009). Doğal liflerin polimerlere katkı sağlayan birtakım özelliklere sahip olmalarının aksine bazı dezavantajları da vardır. Doğal liflerin en belirgin dezavantajları, lif ve polimer matris arasındaki zayıf uyum ve liflerin rutubet hassasiyetidir (Faruk vd., 2012; Oladele vd., 2019). Diğer yandan, doğal liflerin yapısında bulunan selüloz ve lignindeki hidroksil (OH) grupları nedeniyle bu lifler, kimyasal muamele için iyi bir potansiyele sahiptir. OH gruplarının reaksiyonu, doğal liflerin yüzey enerjisini ve polaritesini değiştirebilir (Ghasemi ve Farsi, 2010). Yüksek hidrofilik odun lifleri ile hidrofobik polimerler arasındaki zayıf uyumluluk, mekanik özelliklerin kaybıyla ilişkilidir. Bu nedenle, polimer matris ve odun unu arasındaki ara-yüzey yapışmasını geliştirmek için, odun ununun kimyasal modifikasyonu uygun bir çözümdür (Kallakas vd., 2015). Doğal liflerin özelliklerinin geliştirilmesi için birçok lif modifikasyonu yöntemleri mevcuttur. Bu modifikasyon yöntemleri arasında ısıtma işlemi, plazma ve korona muamelesi gibi fiziksel yöntemlerin yanında asetilasyon, silan ve alkali muamelesi gibi kimyasal yöntemler yaygın modifikasyon yöntemleridir (Hill, 2006; Rowell, 2006; Faruk vd., 2012). Merserizasyon olarak da adlandırılan selülozik liflerin alkali ile muamele işlemi, mikrofibril yapısını değiştirmek, hidrojen bağlarını bozmak, yüzey pürüzlülüğünü artırmak, safsızlıkları gidermek, yüksek kaliteli lifler üretmek ve üretilen bu liflerle polimer matrisi güçlendirmek, çoğu araştırmacılar tarafından sıklıkla başvurulan yöntemlerden biridir (Ray vd., 2001; Siregar vd., 2010; Cuebas vd., 2020). Alkali muamele ile selülozun kristalitesi artar, odun liflerinin safsızlıkları ve şişmesi azalır, bu da daha az sayıda OH grubu ile sonuçlanır (Kallakas vd., 2015). Alkali muamelesi veya merserizasyon işlemi, termoplastikleri ve termosetleri güçlendirmek için doğal liflere uygulanan yaygın kimyasal muamele yöntemlerinden biri olup, bu yöntemle hücre duvarının dış yüzeyini kaplayan belirli miktarda mum, yağ ve lignin giderilebilmektedir (Faruk vd., 2012). Ayrıca, alkali muamele yöntemi diğer kimyasal muamele yöntemlerine kıyasla daha ucuz bir yöntemdir (Aziz ve Ansell, 2004).

Bu çalışma, farklı konsantrasyonlardaki alkali muamelesinin odun-PVC kompozitlerin mekanik özelliklerine etkisini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Bu amaçla ilk önce sarıçam odun unu sodyum hidroksit (NaOH) ile muamele edilmiş, ardından PVC polimerine eklenerek kompozit malzemeler üretilmiştir. Bu çalışma,

literatürde sınırlı sayıda bulunan modifiye edilmiş lignoselülozik madde dolgulu PVC kompozitlerle ilgili yapılan çalışmalardan farklı olarak, NaOH ile muamele edilmiş sarıçam odununun PVC polimerine eklenmesiyle üretilen kompozit malzemelerin bazı özelliklerinin incelenmesi açısından diğer çalışmalardan farklılık göstermektedir.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Materyal

Kompozit malzeme üretimi için dolgu maddesi olarak sarıçam (*Pinus sylvestris*) odununu kullanılmıştır. Sarıçam odunu Pakiş Kereste şirketinden (Kahramanmaraş, Türkiye), odununun alkali muamelesi için kullanılan sodyum hidroksit (NaOH) Merck firmasından temin edilmiştir. Ayrıca, kompozit üretimi için kullanılan PVC (polivinil klorür - K65) polimeri Petkim'den (Petrokimya Holding A.Ş.) temin edilmiştir. PVC polimeri, poliolefinlerden (polietilen, polipropilen) farklı olarak işlenmeleri esnasında yüksek sıcaklıklara maruz kaldıklarında termal olarak stabil olmamaları sebebiyle bazı katkı maddelerine gereksinim duymaktadırlar. Bu çalışmada PVC'nin renk ve ısı stabilizasyonu için titanyum dioksit (TiO_2), çinko stearat ($CH_3(CH_2)_{16}COO)_2Zn$) ve epoksitlenmiş soya yağı (ESBO) kullanılmıştır. ESBO (Drapex 39), Polivinil Plastik Sanayi ve Tic. Ltd. Şti.'den (İstanbul, Türkiye), kalsit, titanyum dioksit ve çinko stearat ise Aker Kimya firmasından (İstanbul, Türkiye) temin edilmiştir.

2.2. Metot

2.2.1. Dolgu Maddesi Hazırlığı ve Alkali Muamelesi

Dolgu maddesi olarak kullanılan sarıçam odununun, kompozit üretimine uygun hale getirilmesi için ilk önce keser yardımıyla yongalama işlemi yapılmıştır. Ardından, odun yongaları laboratuvar tipi öğütücüde öğütülmüştür. Daha sonra, öğütülmüş odununu sarsak elek vasıtasıyla parçacık boyutlarına göre sınıflandırılmıştır. Bu çalışmada kompozit malzeme üretimi için 40 – 60 mesh parçacık aralığındaki odununu kullanılmıştır. Elenerek tasnif edilmiş odununu oda sıcaklığında 6 saat süresince ayrı ayrı üç farklı konsantrasyonda (%3-6-12) NaOH çözeltisi ile muamele edilmiştir. NaOH çözeltisi hazırlığı için destile su kullanılmıştır. 6 saat sonunda odununu ve alkali (NaOH) karışımı saf su ile yıkanarak süzölmüş, ardından 103 °C'ye ayarlı fırında tam kuru hale gelinceye kadar kurulmuştur. Doğal liflerin alkali ile muamelesi işleminde, alkali (NaOH, KOH vb.) konsantrasyonunun %0,03 ile %40 arasında, işlem süresinin ise birkaç dakika ile 48 saat arasında olduğu bildirilmiştir (Bartos vd., 2020).

2.2.2. Kompozit Malzeme Üretimi

Katkı maddeleri (%5 ESBO, %2 çinko stearat, %2 kalsit ve %1 titanyum dioksit) PVC polimerine ilave edildikten sonra iyice karıştırılmıştır. Ardından, odununu ve katkı maddeli PVC polimeri Tablo 1'de verilen oranlara göre kovan sıcaklık profili sırasıyla; 100-120-140-160-175 °C'ye, vida hızı 50 d/d'ye ayarlı laboratuvar tipi çift vidalı ekstruder vasıtasıyla karıştırılarak, bir adet muamele edilmemiş odununu dolgulu (kontrol), üç adet farklı konsantrasyonlarda alkali muameleli odununu dolgulu, toplam dört adet farklı kompozit karışım parametrelerinde odun-PVC kompozit peletleri üretilmiştir. Daha sonra, üretilen peletlerden hidrolik pres yardımıyla sıcak pres kalıplama tekniğine uygun (ASTM D4703-10), 250 x 250 x 3 mm ebatlarında levhalar üretilmiştir. Üretilen levhalar mekanik testler için standart boyutlara getirilmiş, ardından 50 ± 5 bağıl nem ve 23 ± 2 °C'de bir hafta süresince şartlandırılmıştır.

Tablo 1

Kompozit malzeme karışım oranları

Numune kodu	NaOH konsantrasyonu (%)	Odun unu (%)	PVC (%)
PW0	0		
PW3	3	25	75
PW6	6		
PW12	12		

2.2.3. Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi

Kompozit malzemelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi için sırasıyla, çekme direnci, eğilme direnci ve sertlik testleri yapılmıştır. Çekme ve eğilme direnci testleri 2 kN kapasiteli elektromekanik üniversal test makinesinde, sertlik testi ise dijital Shore D sertlik testi cihazında yapılmıştır. Çekme direnci ve eğilme direnci testleri sırasıyla ASTM D638 ve ASTM D790 standartlarına göre, sertlik testi ise ASTM D2240 standardına göre yapılmıştır.

2.2.4. Termal Özelliklerin Belirlenmesi

Kompozit malzemelerin termal analizleri, termogravimetrik analiz (TGA) cihazı (Shimadzu TA60) kullanılarak, oda sıcaklığından 600 °C'ye kadar, 10 °C/dk'lık ısıtma hızı ve 50 mL/dk'lık akış hızına ayarlı azot gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

2.2.5. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizleri

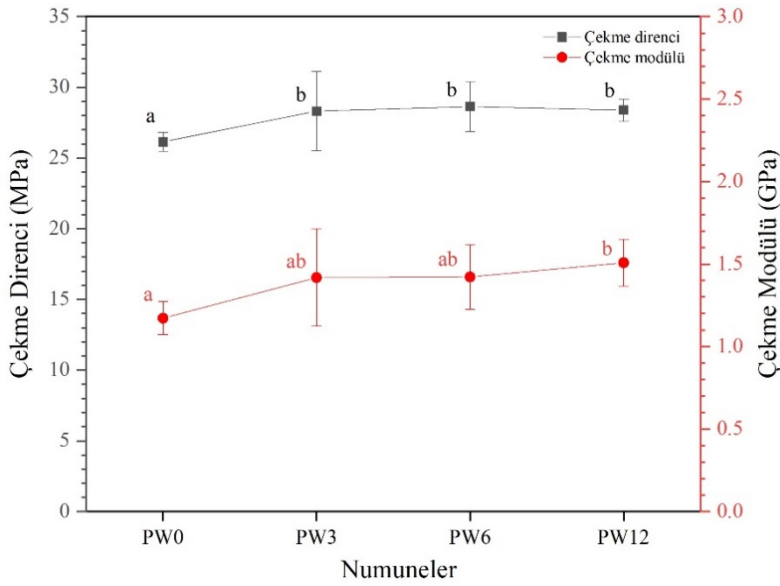
Alkali muamelesi sonrası odun ununun yapısında meydana gelen değişiklikleri incelemek için FTIR analizleri yapılmıştır. FTIR analizlerinden önce numuneler tam kuru hale gelinceye kadar kurutulup, fosfor pentaoksit bulunan desikatörde soğuyuncaya kadar bekletilmiştir. Kurutulmuş numuneler potasyum bromür (KBr) ile agat havanda karıştırıldıktan sonra KBr/numune peletleri elde edilmiştir. Numunelerin FTIR analizleri, Shimadzu 8400s FTIR spektrofotometresi kullanılarak yapılmıştır.

2.2.6. İstatistiksel Analizler

Mekanik test sonuçlarının birbirleriyle karşılaştırılması için SPSS programında (IBM SPSS Statistics-Version 22) varyans analizi (ANOVA) ve Duncan testi yapılmıştır. Test sonuçlarına göre örnekler arasındaki istatistiksel anlamlılık ($p < 0,05$) grafikler (Şekil 1-2-3) üzerinde belirtilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

Kompozit numunelerinin çekme direnci ve çekmede elastikiyet modülleri Şekil 1'de verilmiştir. Numunelerin çekme dirençleri karşılaştırmalarına göre en düşük çekme direnci değeri alkali muamelesiz kompozit örneğinde (PW0) 26,14 MPa olarak ölçülmüştür. Alkali muamelesi sonrası kompozit numunelerinin çekme direnci değerlerinde artış görülmüştür. Kompozit örnekleri arasında en yüksek çekme direnci değeri %6 alkali muameleli kompozit örneğinde (PW6) 28,63 MPa olarak tespit edilmiştir. Ayrıca alkali muameleli kompozit örneklerinin çekme direnci değerlerinin birbirlerine yakın değerler sergiledikleri görülmüş ve çekme direnci değerleri aralarındaki farkların istatistiksel olarak anlamsız olduğu tespit edilmiştir ($p > 0,05$). Numunelerin çekme modülleri karşılaştırmalarına göre, alkali muameleli odun unu içeren kompozitlerin daha yüksek çekme modülü değerleri sergiledikleri görülmüştür. Alkali muamelesiz kompozit örneğinin (PW0) çekme modülü değeri 1,17 GPa olarak ölçülmüştür. Bunlara ek olarak, %3-6-12 konsantrasyonlarda alkali ile muamele edilmiş odun unu içeren; PW3, PW6 ve PW12 kompozit numunelerinin çekme modülü değerleri ise sırasıyla 1,41 GPa, 1,42 GPa ve 1,50 GPa olarak ölçülmüştür.

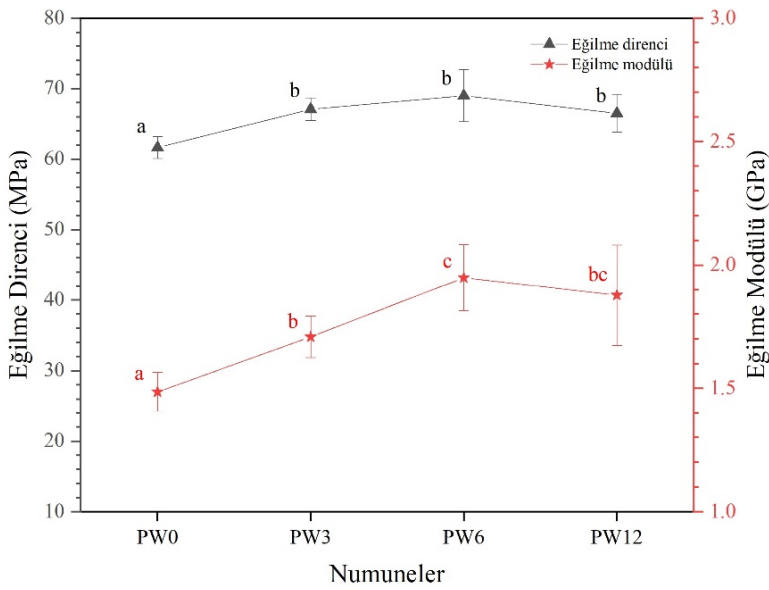


Şekil 1. Kompozit numunelerinin çekme direnci ve çekmede elastikiyet modülleri

Alkali ile muamele edilmiş liflerin, muamele edilmemiş liflerden daha iyi çekme direncine sahip olduğu bildirilmiştir (Mylsamy ve Rajendran, 2010; Reddy vd., 2013). Rout vd., (2001) yaptıkları çalışmada, %2 alkali muameleli Hindistan cevizi lifi eklenmiş polyester kompozitlerin çekme dirençlerinde önemli gelişmeler olduğunu bildirmişler. Alkali muameleli ve muamelesiz muz lifi takviyeli PLA kompozitlerin mekanik özelliklerinin incelendiği başka bir çalışmada, liflerin alkali ile muamelesinin kompozitlerin çekme dirençlerini %18,4 ile %33,5 arasında artırdığını bildirmişlerdir (Pannu vd., 2021). Diğer bir çalışmada henequen (*Agave fourcroydes*) lifinin alkali muamelesi sonrasında lif ve matris arasındaki etkileşimin geliştirilmesine katkı yaptığı rapor edilmiştir (Valadez-Gonzalez vd., 1999). Ghasemi ve Farsi, (2010) çalışmalarında, kayın odun lifinin NaOH ile muamelesi sonrası polipropilen (PP) matrise eklenmesi sonucunda üretilen kompozitlerin, çekme direnci ve modülünün, muamele edilmemiş odun lifi takviyeli kompozitlerinkine kıyasla daha yüksek değerler sergilediklerini bildirmişler. Kompozitlerin üstün çekme direnci sergilemeleri, alkali muamelesinin liflerdeki safsızlıkları ortadan kaldırarak, lif yüzeyinin tutunma özelliklerini geliştirmesine ve pürüzlü bir yüzey yapısının açığa çıkarılmasına bağlanmıştır (Siregar vd., 2010). Ayrıca, alkali muamelesi sonrası lif demetlerinin daha küçük liflere ayrılması sebebiyle oluşan etkili yüzey alanının, polimer matris ile uyumluluğu artırdığı bildirilmiştir (Mohanty vd., 2000). Bunlara ek olarak, alkali muamelesinin selüloz sarmal açısında azalmaya ve selüloz zincirinin moleküler yöneliminde artışa neden olabileceği belirtilmiştir (Gassan ve Bledzki, 1999). Jiang vd., (2018) sorgum sapını farklı konsantrasyonlarda (%0,5-2,5-4,5-6,5) NaOH ile muamele ettikten sonra PVC polimerine ekleyerek kompozit üretmişler ve ürettikleri kompozitlerin çekme direnci ve çekme modülünde, muamele edilmemişlerinkine kıyasla sırasıyla %31,8 ve %27,7 oranlarında gelişme görüldüğünü bildirmişler. Bu gelişmeyi, alkali muamelesi sonrası liflerin yeniden düzenlenmesinin yanı sıra hemiselüloz, lignin ve diğer safsızlıkların yapıdan uzaklaştırılmasına bağlamışlar. Benzer şekilde bu çalışmada, odun ununun alkali muamelesi sonrası PVC polimerine eklenmesiyle kompozitlerin çekme dirençlerinde görülen artışın, odunun hemiselüloz bileşenindeki azalışa ek olarak, liflerin tekrar düzenlenmesi, lif demetlerinin daha küçük liflere ayrılması sonucunda lif polimer matris arasındaki etkileşimin artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Kompozit numunelerinin eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülleri Şekil 2'de gösterilmiştir. Alkali muameleli odun unu içeren numunelerin eğilme direnci değerlerinin, muamele edilmemiş odun unu içeren numunelerinkine kıyasla daha yüksek olduğu görülmüştür. Alkali muamelesi sonrası kompozitlerin eğilme direnci değerlerindeki artış eğilimi %6 alkali muamelesine kadar olmuş, daha sonra %12 alkali muamelesi

sonrası bir miktar azalmıştır. Ayrıca alkali muameleli kompozitlerin eğilme direnci değerlerinin istatistiksel olarak benzer oldukları görülmüştür ($p>0,05$). Kompozit numuneleri arasında en düşük eğilme direnci değeri, alkali muamelesiz odununu içeren PW0 kompozit numunesinde 61,66 MPa, en yüksek eğilme direnci değeri ise %6 alkali muameleli odununu içeren PW6 kompozit numunesinde 68,99 MPa olarak ölçülmüştür. Bunlara ek olarak, alkali muamelesi sonrasında kompozit örneklerinin eğilme modüllerinde kayda değer artışlar görülmüştür ($p<0,05$). En düşük eğilme modülü değeri alkali muamelesiz odununu içeren kompozit numunesinde (PW0) 1,48 GPa olarak, en yüksek eğilme modülü değeri ise %6 alkali muameleli odununu içeren kompozit örneğinde (PW6) 1,94 GPa olarak ölçülmüştür. Ayrıca, %3 alkali muameleli odununu içeren kompozit numunesinin (PW3) eğilme modülü değeri 1,70 GPa olarak, %12 alkali muameleli odununu içeren kompozit numunesinin (PW12) eğilme modülü değeri ise 1,87 GPa olarak ölçülmüştür. Bu çalışmada, alkali konsantrasyonundaki artışa bağlı eğilme direnci ve elastikiyet modülünde görülen azalışlar ise yüksek alkali konsantrasyonu sebebiyle odun liflerinin daha fazla şişmesi sonucu lignin bileşeninin odun yapısından uzaklaşmasına bağlanmıştır.

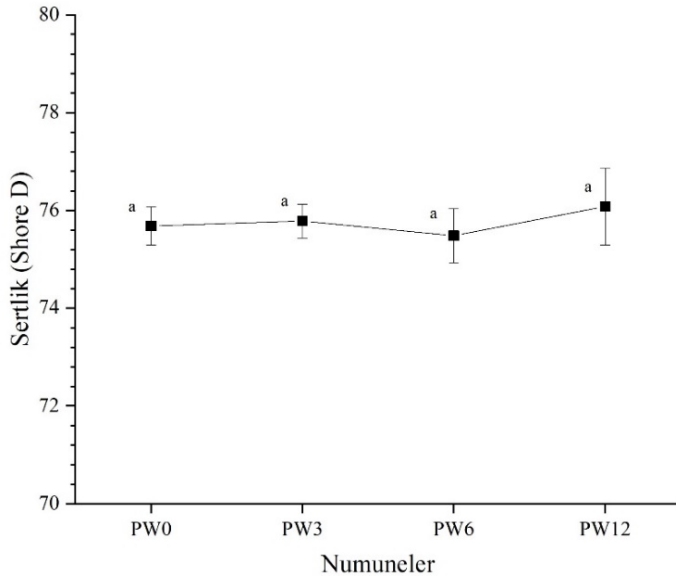


Şekil 2. Kompozit numunelerinin eğilme direnci ve eğilmeye elastikiyet modülleri

Alkali muamelesi, lif yüzeyinin pürüzlülüğünü artırır, bu da mekanik kilitleme ve kimyasal bağlama yoluyla odun plastik kompozitlerin (OPK) mekanik özelliklerini iyileştirmeye yardımcı olur (Gwon vd., 2010). Siregar vd., (2010) çalışmalarında, ananas yaprak liflerini farklı konsantrasyonlarda NaOH ile muamele ettikten sonra polistiren (high impact polystyrene) matrisine ilave etmişler. Çalışma sonucunda alkali muamelesiz lif içeren kompozitin eğilme direnci değerinin 31,66 MPa, %2 ve %4 alkali muameleli lif içeren kompozitlerin eğilme dirençlerinin ise sırasıyla 34,37 MPa ve 40,78 MPa olduğunu bildirmişler. Aynı çalışmada kompozitlerin eğilme modüllerinin 4,29 GPa'dan, 4,46 GPa ve 4,55 GPa'ya yükseldiğini tespit etmişler. Ray vd., (2001) yaptıkları çalışmada, farklı süreler (2, 4, 6, 8 saat) boyunca %5 konsantrasyonda NaOH ile muamele ettikleri jüt lifini, ağırlıkça farklı oranlarda (%0-8-15-23-30-35) vinilester reçinesine ekledikten sonra kompozit malzeme üretmişler. Ürettikleri kompozitlerin eğilme dirençlerinde ve elastikiyet modüllerinde alkali muamelesi sonrası gelişme görüldüğünü bildirilmişlerdir. Aynı çalışmada, 6 saat süresince alkali ile muamele edilmiş jüt lifi içeren (ağırlıkça %30) kompozit numunesinin eğilme direnci değerinin 180,6 MPa'dan, 195,9 MPa'ya yükseldiği, elastikiyet modülünün ise kontrol numunesine kıyasla yaklaşık %25 artış sergilediğini rapor etmişler. Diğer bir çalışmada, huş odunununun alkali ile muamelesinde, NaOH konsantrasyonunun %5'ten %17,5'e çıkarılması durumunda, eğilme direnci değerinin 33,1 MPa'dan 36,9 MPa'ya yükseldiği bildirilmiştir. Başka bir çalışmada, dolgu maddesi olarak pirinç sapı

kullanılan PVC matrisli kompozitlerde, pirinç sapının 80 °C’de 1 saat süresince %5 ve %10 NaOH ile muamelesinin kompozitlerin direnç özellikleri üzerinde kayda değer gelişmelere sebep olduğu bildirilmiştir (Kamel, 2004). Alkali konsantrasyonunun %10’dan fazla olması durumunda, aşırı alkalinin odun ununun yüzeyini zayıflattığı ve odun lifleri arasındaki aşındırıcı etkileşimlerin bir sonucu olarak kompozitlerin eğilme direncinin hafifçe azaldığı önceki çalışmalarda bildirilmiştir (John vd., 2008; Gwon vd., 2010). Bu nedenle, OPK’lerde üstün mekanik özellikler elde etmek için optimum konsantrasyonda NaOH seçimi önemlidir (Kallakas vd., 2015). Bu çalışmada, odun ununun alkali ile muamelesi sonrası kompozitlerin eğilme direnci ve modülü, %6 alkali konsantrasyonuna kadar artmış, %12 alkali konsantrasyonunda ise yavaşça azalmıştır.

Kompozit malzemelerin Shore D sertlik değerleri Şekil 3’te verilmiştir. Odun ununun alkali ile muamelesi sonrası kompozitlerin sertliklerinde kayda değer bir değişiklik görülmemiştir ($p>0,05$). Alkali ile muamele edilmemiş kompozit numunesinin (PW0) Shore D sertlik değeri 75,68 olarak ölçülmüştür. Bunlara ek olarak, %3-6-12 konsantrasyonlarında NaOH ile muamele edilmiş kompozit örneklerinin (PW3, PW6 ve PW12) sertlikleri ise sırasıyla 75,78, 75,48 ve 76,08 olarak ölçülmüştür. Shore sertlik ölçeği sınıflandırmalarına göre, bu çalışmada üretilen kompozit malzemelerin ekstra sert malzemeler sınıfında olduğu görülmüştür. Bir kompozitin sertliği, dolgu maddesinin matris içindeki dağılımına bağlıdır. Odun unu gibi sert dolgu maddelerinin termoplastik polimer matrisle homojen bir şekilde karıştırılması sonucunda, polimer matrisin sertliği artmaktadır. Genellikle, daha esnek matrisin varlığı, elde edilen kompozitlerin daha düşük sertlik sergilemesine neden olur (Premalal vd., 2002; Siddika vd., 2014). Dolgu parçacıklarının kauçuk veya plastiğe eklenmesi, polimer zincirlerinin esnekliğini veya elastikliğini azaltarak daha sert bir kompozit elde edilmesine olanak sağlar (Jamil vd., 2006). Saini vd., (2010) yaptıkları çalışmada, şeker kamışı küspe tozunu oda sıcaklığında 30 dakika süresince %1 konsantrasyonda NaOH ile muamele etmişler ve ardından, muamele edilmiş ve edilmemiş şeker kamışı küspe tozunu ayrı ayrı PVC matrisine ekleyerek ürettikleri kompozitlerin sertliğinin alkali muamelesi ile önemli değişiklik göstermediğini (muamele edilmemişlerin Shore D sertliğini 73, muamele edilmişlerinkini ise 72) bildirmişler.



Şekil 3. Kompozit numunelerinin Shore D sertlikleri

Kompozit numunelerinin termal analiz (TGA) sonuçlarından elde edilen 1. ve 2. aşama bozunma değerleri Tablo 2’de verilmiştir. Odun ununun alkali ile muamelesi sonrasında kompozit malzemelerin 1. aşama bozunma sıcaklığı derecelerinde genel olarak artış, ağırlık kaybı oranlarında ise birbirine yakın (yaklaşık

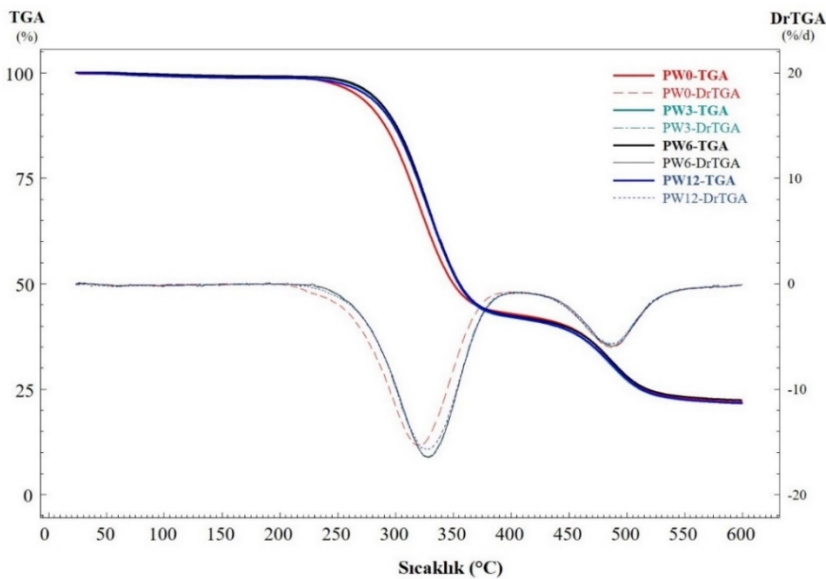
%57) değerler görülmüştür. Odunun, termal analiz sonuçlarında 400 °C'nin altındaki bozunmaların odunu oluşturan selüloz, hemiselüloz ve lignin bileşenlerinden kaynaklandığı bildirilmiştir (Kim vd., 2006). Bunlara ek olarak, 2. aşama bozunma sıcaklıklarının bütün numunelerde benzer olduğu ve ağırlık kaybı oranlarının da birbirlerine yakın değerler sergiledikleri görülmüştür. Zhang vd., (2019) okalıptüs odun lifi takviyeli PVC kompozitlerle ilgili yaptıkları çalışmalarında, odun liflerinin 100 °C'de 1 saat süresince farklı konsantrasyonlarda (% 1-3-5-7) NaOH ile muamele edilmesinin, PVC kompozitlerin bozunma sıcaklıklarında artışa sebep olduğunu bildirmişler. Başka bir çalışmada ise PVC polimerine alkali muameleli şeker kamışı küspe tozu eklenmesi sonucunda kompozitlerin termal stabilitesinin %10 oranında arttığı rapor edilmiştir (Saini vd., 2010).

Tablo 2

TGA sonuçlarından elde edilen 1. ve 2. aşama bozunma değerleri

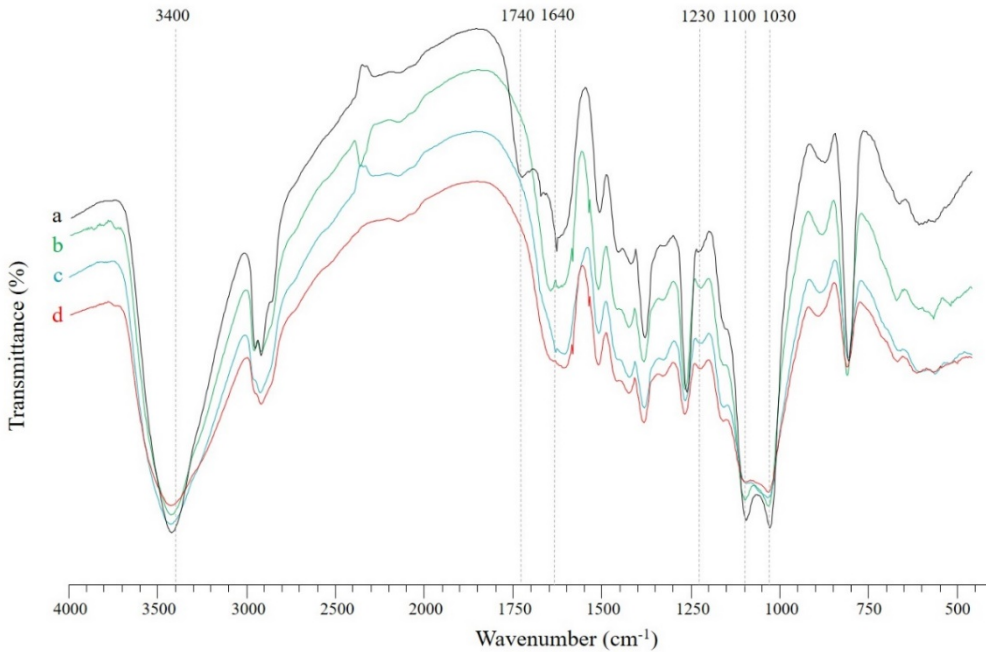
Numuneler	1. aşama bozunma sıcaklığı (°C)	1. aşama ağırlık kaybı (%)	2. aşama bozunma sıcaklığı (°C)	2. aşama ağırlık kaybı (%)
PW0	315,83	56,55	483	20,94
PW3	324,04	57,45	482,42	20,39
PW6	324,38	57,13	483,60	20,12
PW12	323,14	57,05	483,03	20,41

Kompozit numunelerine ait termogram eğrileri Şekil 4'te gösterilmiştir. Alkali ile muamele edilmemiş odunu dolgulu kompozit numunesine (PW0) ait bozunma eğrisi (kırmızı eğri) diğer kompozitlere ait bozunma eğrilerinden önce görülmüştür. Bunun nedeni, PW0 numunesinin diğer kompozit numunelerinden farklı hemiselüloz içermesine bağlanmıştır. Odun bileşenleri arasında hemiselüloz en az termal stabiliteye sahip olan bileşendir. Odun bileşenlerinden lignin ise yüksek sıcaklıklarda tamamen bozunan son bileşendir (Hosseinaei vd., 2012). Bu çalışmada, alkali muameleli odununu içeren kompozit numunelerinin bozunma sıcaklıklarının, alkali muamelesiz numuneninkinden daha yüksek olması sebebiyle bozunma eğrileri geç görülmüştür. Ayrıca, alkali muameleli odununu içeren kompozit numunelerinin birbirine yakın sıcaklıklarda bozulması sebebiyle TGA eğrilerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir.



Şekil 4. Kompozit numunelerinin termogram eğrileri

Alkali muamelesiz ve muameleli odun unlarına ait FTIR spektrumları Şekil 5'te gösterilmiştir. Bu çalışmada, odun unlarının alkali muamelesi sonrasında 3400 cm^{-1} bölgesindeki bant yoğunluklarında hafif bir azalma görülmüştür. Bazı araştırmacılar, bunun nedeninin hidroksil (OH) gruplarındaki azalmalardan kaynaklandığını bildirmişler (Owen ve Thomas, 1989). Alkali ile muamele edilen liflerin 3400 cm^{-1} bölgesindeki FTIR spektrumundaki azalma, meriserizasyondan sonra liflerin hidrofobik hale gelmesine bağlanmıştır (Cuebas vd., 2020). Başka bir çalışmada, selülozün OH gruplarının ve hemiselülozün C–O gruplarının gerilme titreşimlerine atfedilen 3400 cm^{-1} ve 1052 cm^{-1} 'deki piklerin şiddetlerinin alkali muamelesi sonrası azaldığı belirtilmiş (Barreto vd., 2011; Ikhlef vd., 2012). Diğer bir çalışmada, 1740 cm^{-1} 'deki pikin, hemiselülozün karbonil grubuna (C=O) veya ligninin ferulik ve p-kumarik asidinin karboksilik grubunun ester bağına karşılık geldiği belirtilmiştir (Parre vd., 2019). Alkali muamelesi sonrası hemiselüloz ve ligninin kısmen uzaklaştırılması sebebiyle 1740 cm^{-1} 'deki karbonil grubunu karakterize eden bandın şiddetinin azaldığı veya kaybolduğu önceki çalışmalarda rapor edilmiştir (Madhuban vd., 1985; Ikhlef vd., 2012; Cuebas vd., 2020). Benzer şekilde bu çalışmada, alkali muamelesi sonrası 1740 cm^{-1} 'deki pikin kaybolduğu görülmüştür. Ayrıca, hemiselülozün asetil grubuna ait C=O gerilmesi ve adsorbe edilmiş su ile ilişkili olduğu öne sürülen 1644 cm^{-1} 'deki pik yoğunluğunun azalması, alkali muamelesi sonrası hemiselülozların kısmen uzaklaşmasına bağlanmıştır (Sgriccia vd., 2008; Ikhlef vd., 2012). Yaklaşık 1232 cm^{-1} 'deki (C–O) bant yoğunluğunun alkali muamelesinden sonra yavaş yavaş azaldığı ve NaOH konsantrasyonunun %5'ten yüksek olduğu durumda kaybolduğu bildirilmiştir (Liu vd., 2017). FTIR spektrumlarına ait 1030 cm^{-1} 'deki bantlar, selüloz ve hemiselülozlardaki C–O–C gerilmesine atfedilmiştir (Faix, 1992; Rodrigues vd., 1998). Bu çalışmada, 1100 cm^{-1} ve 1030 cm^{-1} 'lerdeki pik şiddetlerinde görülen azalmalar, alkali muamelesi sonrası hemiselüloz ve ligninin odun yapısından uzaklaştırılmasına bağlanmıştır.



Şekil 5. Alkali muamelesiz (a) ve alkali muameleli (b: %3, c: %6, d: %12) odun unlarına ait FTIR spektrumları

4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada, farklı konsantrasyonlarda alkali (NaOH) ile muamele edilmiş odun unu dolgulu PVC kompozitlerin çekme direnci, eğilme direnci ve elastikiyet modülü değerlerinde artış tespit edilmiştir. Kompozitler arasında en yüksek direnç değerleri genel olarak %6 alkali muameleli odun unu içeren kompozit örneğinde görülmüştür. Bunlara ek olarak, alkali muamelesinin kompozitlerin sertlik değerleri üzerinde istatistiksel olarak önemli bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Odun unununun alkali muamelesi sonrası yapısında bulunan hemiselüloz bileşeninin uzaklaşması sebebiyle, alkali muameleli odun unu içeren kompozitlerin termal kararlılığında, alkali muamelesiz odun unu içeren kompozitlerinkine kıyasla gelişme görülmüştür.

Bu çalışma, alkali muameleli odun unu dolgulu poliolefin matrisli kompozitlerle ilgili yapılan çalışmalarından farklı olarak, sarıçam odun unununun NaOH ile farklı konsantrasyonlarda 6 saat süresince muamelesi sonrası PVC polimerine ilave edilerek yapılmıştır. Bu çalışma neticesinde, alkali muamelesinin kompozitlerin özelliklerini geliştirdiği görülmüştür. Sonraki çalışmaların, değişik lignoselülozik dolgu maddelerinin farklı muamele yöntemleriyle yapısının değiştirilmesi ve ardından çeşitli polimerlerle karıştırılarak üretilen kompozitlerin özelliklerinin incelenmesi üzerine yapılması, bu konuya katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Teşekkür

Bu çalışmanın yapılması için laboratuvar desteklerinden dolayı Prof. Dr. Nihat Sami ÇETİN ve Prof. Dr. M. Hakkı ALMA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Kaynaklar

- ASTM D4703-10 (2010). Standard practice for compression molding thermoplastic materials into test specimens, plaques, or sheets, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA.
- ASTM D638-14 (2014). Standard test method for tensile properties of plastics, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA.
- ASTM D790-17 (2017). Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA.
- Aziz, S. H. and Ansell, M. P. (2004). The effect of alkalization and fibre alignment on the mechanical and thermal properties of kenaf and hemp bast fibre composites: part 2—cashew nut shell liquid matrix. *Composites Science and Technology*, 64(9), 1231-1238.
- Barreto, A. C. H., Rosa, D. S., Fehine, P. B. A. and Mazzetto, S. E. (2011). Properties of sisal fibers treated by alkali solution and their application into cardanol-based biocomposites, *Composites Part A*, 42(5), 492-500.
- Bartos, A., Anggono, J., Farkas, Á. E., Kun, D., Soetaredjo, F. E., Móczó, J., Antoni, A., Purwaningsih, H. and Pukánszky, B. (2020). Alkali treatment of lignocellulosic fibers extracted from sugarcane bagasse: Composition, structure, properties. *Polymer Testing*, 88, 106549.
- Clemons, C. (2002). Wood-plastic composites in the United States: The interfacing of two industries. *Forest Products Journal*. 52 (6),10-18.
- Clemons, C. M. and Ibach, R. E. (2004). Effects of processing method and moisture history on laboratory fungal resistance of wood-HDPE composites. *Forest Products Journal*. 54 (4), 50-57.
- Cuebas, L., Bertolini, J. A., Barros, R. T. P. D., Cordeiro, A. O. T., Rosa, D. D. S. and Martins, C. R. (2020). The incorporation of untreated and alkali-treated banana fiber in SEBS composites. *Polímeros*, 30.
- Faix, O. (1992). Fourier transform infrared spectroscopy. In *Methods in Lignin Chemistry*, Ed. Lin, S.Y., Dence, C.W., Springer, pp. 83-109.

- Faruk, O., Bledzki, A. K., Fink, H. P. and Sain, M. (2012). Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Progress in Polymer Science*, 37(11), 1552-1596.
- Gassan, J. and Bledzki, A. K. (1999). Possibilities for improving the mechanical properties of jute/epoxy composites by alkali treatment of fibres. *Composites Science and Technology*, 59(9), 1303-1309.
- Ge, X. C., Li, X. H. and Meng, Y. Z. (2004). Tensile properties, morphology, and thermal behavior of PVC composites containing pine flour and bamboo flour. *Journal of Applied Polymer Science*, 93(4), 1804-1811.
- Ghasemi, I. and Farsi, M. (2010). Interfacial behaviour of wood plastic composite: effect of chemical treatment on wood fibres. *Iranian Polymer Journal*, 19, 10811-818.
- Gopal, M., Bhaduri, S. K., Banerjee S. K. and Sao, K. P. (1985). Acetylation of jute and infrared spectra of acetylated jute. *Indian Journal of Textile Research*, 10(68), 68-70.
- Gwon, J. G., Lee, S. Y., Chun, S. J., Doh, G. H. and Kim, J. H. (2010). Effect of chemical treatments of wood fibers on the physical strength of polypropylene based composites. *Korean. J. Chem. Eng.* 27, 651-657.
- Hill, C. A. S. (2006). Modifying the properties of wood, In: *Wood Modification: Chemical, Thermal and Other Processes*, John Wiley and Sons, Ltd., England.
- Hosseinaei, O., Wang, S., Enayati, A. A. and Rials, T. G. (2012). Effects of hemicellulose extraction on properties of wood flour and wood–plastic composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43(4), 686-694.
- Ikhlef, S., Nekkaa, S., Guessoum, M. and Haddaoui, N. (2012). Effects of alkaline treatment on the mechanical and rheological properties of low-density polyethylene/spartium junceum flour composites. *ISRN Polymer Science*, Article ID 965101, 7 pages.
- Jamil, M. S., Ahmad, I. and Abdullah, I. (2006). Effects of rice husk filler on the mechanical and thermal properties of liquid natural rubber compatibilized high-density polyethylene/natural rubber blends. *Journal of Polymer Research*, 13(4), 315-321.
- Jiang, L., He, C., Fu, J. and Li, X. (2018). Wear behavior of alkali-treated sorghum straw fiber reinforced polyvinyl chloride composites in corrosive water conditions. *BioResources*, 13(2), 3362-3376.
- John, M. J., Francis, B., Varughese, K. T. and Thomas, S. (2008). Effect of chemical modification on properties of hybrid fiber biocomposites. *Compos. Part A: App. Sci. Man*, 39, 352-363.
- Kallakas, H., Shamim, M. A., Olutubo, T., Poltimäe, T., Krumme, A. and Kers, J. (2015). Effect of chemical modification of wood flour on the mechanical properties of wood-plastic composites. *Agronomy Research*, 13(3), 639-653.
- Kamel, S. (2004). Preparation and properties of composites made from rice straw and poly (vinyl chloride)(PVC). *Polymers for advanced technologies*, 15(10), 612-616.
- Khalil, H. A., Tehrani, M. A., Davoudpour, Y., Bhat, A. H., Jawaid, M. and Hassan, A. (2013). Natural fiber reinforced poly (vinyl chloride) composites: A review. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 32(5), 330-356.
- Kim, J. P., Yoon, T. H., Mun, S. P., Rhee, J. M. and Lee, J. S. (2006). Wood–polyethylene composites using ethylene–vinyl alcohol copolymer as adhesion promoter. *Bioresource Technology*, 97(3): 494-499.
- Liu, X., Lv, S., Jiang, Y., Shi, J., Tan, H., Gu, J. and Zhang, Y. (2017). Effects of alkali treatment on the properties of WF/PLA composites. *Journal of adhesion science and Technology*, 31(10), 1151-1161.
- Mohanty, A. K., Khan, M. A. and Hinrichsen, G. (2000). Surface modification of jute and its influence on performance of biodegradable jute-fabric/Biopol composites. *Composites Science and Technology*, 60(7), 1115-1124.
- Mylsamy, K. and Rajendran, I. (2010). Investigation on physio-chemical and mechanical properties of raw and alkali-treated *Agave americana* fiber. *Journal of Reinforced Plastics and composites*, 29(19), 2925-2935.

- Nass, L. (1985). Encyclopedia of PVC. New York: Marcel Dekker.
- Oladele, I. O., Ibrahim, I. O., Akinwekomi, A. D. and Talabi, S. I. (2019). Effect of mercerization on the mechanical and thermal response of hybrid bagasse fiber/CaCO₃ reinforced polypropylene composites. *Polymer Testing*, 76, 192-198.
- Owen, N. L. and Thomas, D. W. (1989). Infrared studies of “hard” and “soft” woods. *Applied spectroscopy*, 43(3), 451-455.
- Pannu, A. S., Singh, S. and Dhawan, V. (2021). Effect of alkaline treatment on mechanical properties of biodegradable composite (BF/PLA) rod. *Materials Today: Proceedings*, 46, 9367-9371.
- Parre, A., Karthikeyan, B., Balaji, A. and Udhayasankar, R. (2019). Investigation of chemical, thermal and morphological properties of untreated and NaOH treated banana fiber. *Materials Today: Proceedings*, 22(3), 347-352.
- Premalal, H. G., Ismail, H. and Baharin, A. (2002). Comparison of the mechanical properties of rice husk powder filled polypropylene composites with talc filled polypropylene composites. *Polymer Testing*, 21(7), 833-839.
- Ray, D., Sarkar, B. K., Rana, A. K. and Bose, N. R. (2001). Effect of alkali treated jute fibres on composite properties. *Bulletin of Materials Science*, 24(2), 129-135.
- Reddy, K. O., Reddy, K. R. N., Zhang, J., Zhang, J. and Varada Rajulu, A. (2013). Effect of alkali treatment on the properties of century fiber. *Journal of Natural Fibers*, 10(3), 282-296.
- Rodrigues, J., Faix, O. and Pereira, H. (1998). Determination of lignin content of Eucalyptus globulus wood using FTIR spectroscopy. *Holzforchung*, 52, 46-50.
- Rout, J., Misra, M., Tripathy, S. S., Nayak, S. K. and Mohanty, A. K. (2001). The influence of fibre treatment on the performance of coir-polyester composites. *Composites Science and Technology*, 61(9), 1303-1310.
- Rowell, R. M. (2006). Chemical modification of wood: A short review. *Wood Matrl. Sci. Eng* 1, 29-33.
- Saini, G., Narula, A. K., Choudhary, V. and Bhardwaj, R. (2010). Effect of particle size and alkali treatment of sugarcane bagasse on thermal, mechanical, and morphological properties of PVC-bagasse composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 29(5), 731-740.
- Sgriccia, N., Hawley, M. C., and Misra, M. (2008). Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites. *Composites. Part A, Applied Science and Manufacturing*, 39(10), 1632-1637.
- Siddika, S., Mansura, F., Hasan, M. and Hassan, A. (2014). Effect of reinforcement and chemical treatment of fiber on the properties of jute-coir fiber reinforced hybrid polypropylene composites. *Fibers and Polymers*, 15(5), 1023-1028.
- Siregar, J. P., Sapuan, S. M., Rahman, M. Z. A. and Zaman, H. M. D. K. (2010). The effect of alkali treatment on the mechanical properties of short pineapple leaf fibre (PALF) reinforced high impact polystyrene (HIPS) composites. *Journal of Food, Agriculture and Environment*, 8(2), 1103-1108.
- Valadez-Gonzalez, A., Cervantes-Uc, J. M., Olayo, R. J. I. P. and Herrera-Franco, P. J. (1999). Effect of fiber surface treatment on the fiber-matrix bond strength of natural fiber reinforced composites. *Composites Part B: Engineering*, 30(3), 309-320.
- Wirawan, R., Zainudin, E. S. and Sapuan, S. M. (2009). Mechanical properties of natural fibre reinforced PVC composites: a review. *Sains Malaysiana*, 38(4), 531-535.
- Zhang, K., Cui, Y. and Yan, W. (2019). Thermal and three-body abrasion behaviors of alkali-treated eucalyptus fiber reinforced polyvinyl chloride composites. *BioResources*, 14(1), 1229-1240.