

ε-KAPROLAKTON İLE MODİFİYE EDİLMİŞ PAVLONYA, KAVAK VE ÖKALİPTUS ODUNUNUN TEMEL KİMYASAL BİLEŞENLERİ VE FTIR ANALİZİ

Oktay GÖNÜLTAŞ¹ Mahmut Ali ERMEYDAN¹ Zeki CANDAN²

¹ Bursa Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, 16310, Bursa, TÜRKİYE

² İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, 34473, İstanbul, TÜRKİYE
oktay.gonultas@btu.edu.tr

Özet- Bu çalışmada, pavlonya, kavak ve ökaliptus odunları, hücre çeperlerine hidrofobik bir biyobozunur polimer olan poli (ε-kaprolakton) (PCL) aşılmasıyla modifiye edilmiştir. Odunun modifikasyonu işleminin başarısı, modifikasyon için kullanılan polimerin odunun temel bileşenlerine etkin bir şekilde bağlanmasına bağlıdır. Poli (ε-kaprolakton) modifikasyonu sonrasında odunun temel bileşenlerindeki değişimler temel odun analiz yöntemleriyle incelenmiştir. Bu amaç için odunun sıcak su çözünürlüğü, klason lignini, holoselüloz, alfa selüloz ve kül içeriği belirlenmiştir. Ayrıca üç odun örneğinin modifikasyon öncesi ve sonrasında FTIR spektrumları alınmış ve örneklerdeki fonksiyonel gruplardaki değişim incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre PCL modifiye örneklerde kül miktarı, sıcak su çözünürlüğü ve holoselüloz miktarında artış meydana gelirken, lignin ve α-selüloz miktarında düşüş belirlenmiştir. FTIR spektrumlarına göre 1721 cm⁻¹ PCL karbonil piki işlem görmemiş odun örneklerinde bulunmazken, modifiye odun örneklerinde bu pik belirlenmiştir. Bu durum örneklerdeki kimyasal modifikasyonu göstermektedir. PCL modifiye odun örneklerinde, işlem görmemiş odun örneğine göre 1595 cm⁻¹, 1505 cm⁻¹, 1423 cm⁻¹, 1157 cm⁻¹ ve 898 cm⁻¹ pikleri örneklerdeki selüloz ve polyozlardaki değişimi ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler- poli(ε-kaprolakton), odun, kimyasal modifikasyon, FTIR

MAIN CHEMICAL COMPONENTS AND FTIR ANALYSIS OF CHEMICALLY MODIFIED PAULOWNIA, POPLAR, AND EUCALYPTUS WOOD BY ε-CAPROLACTONE

Abstract- In this study, Paulownia, poplar and eucalyptus woods have been modified by grafting poly (ε-caprolactone) (PCL) which is a hydrophobic biodegradable polymer. The success of the wood modification process depends on the efficient linkage between the polymer used for modification and the main components of the wood. The changes in the main components of wood after poly (ε-caprolactone) modification were investigated by wet chemical analysis methods of wood. For this purpose, hot water solubility, the acid-insoluble lignin content, holocellulose content, α-cellulose content

Bu makale, 4. Uluslararası Mobilya ve Dekorasyon Kongresi'nde sunulmuş ve İleri Teknoloji Bilimleri Dergisi'nde yayınlanmak üzere seçilmiştir.

and ash content of the woods were determined. FTIR spectra were taken both for before and after the modification of the three wood samples and the change in the functional groups in the samples was investigated. According to the obtained results, the amount of ash, hot water solubility and holocellulose content increased in the PCL modified wood samples, while a decrease for lignin and α -cellulose content was determined. FTIR spectrum of the samples showed that the carbonyl peak of PCL at 1721 cm^{-1} was not found in the untreated wood samples, while this peak was determined for all modified wood samples. This indicates the presence of the chemical modification in the wood samples. In PCL modified wood samples, the peaks at 1595 cm^{-1} , 1505 cm^{-1} , 1423 cm^{-1} , 1157 cm^{-1} and 898 cm^{-1} reveals the change in cellulose and polyoses according to the untreated wood sample.

Key Words- poli(ϵ -caprolacton), wood, chemical modification, FTIR.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Odun hammaddesi panel levha üretiminde, kaplama sektöründe ve masif halde mobilya üretiminde yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Son dönemde ülkemizde orman ürünleri ve mobilya sektörünün hızlı büyümesine paralel olarak odun hammaddesine olan ihtiyaç hızla artmaktadır. Artan talebin yurt içinden karşılanamaması nedeniyle yurt dışından tomruk ithal edilmektedir. Bunların yanında artan talebi karşılamak için özellikle hızlı büyüyen türler ve endüstriyel plantasyonlar ile orman ürünleri sektörünün hammadde ihtiyacının karşılama olanakları üzerinde çalışılmaktadır.

Kavak (*Populus tremula* L.), pavlonya (*paulownia* spp.) ve okaliptüs (*Eucalyptus camaldulensis* Dehn.) hızlı büyüyen ağaç türlerdir. Moleküler üstü yapısı ve kimyasal bileşiminden dolayı ilgili türlerin odunlarının kısıtlı fiziksel ve mekaniksel özellikleri ve düşük boyutsal stabilite, biyolojik dayanım özellikleri kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Ancak bu hızlı büyüyen ağaç türü odunlarının doğal yapısından kaynaklanan zayıflıkları çeşitli kimyasal modifikasyon metotları uygulanarak iyileştirilebilir.

Odunun kimyasal modifikasyonu konusunda günümüze kadar yapılmış birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalar incelendiğinde odunun boyutsal stabilitesi ve biyolojik dayanım özelliklerini iyileştirmek için en çok kullanılan yöntemler epoksiler, anhidritler ve izosiyanatlar ile reaksiyonlar şeklindedir [1-4]. Odunun boyutsal stabilitesi ve diğer performans özelliklerini iyileştirmek amacıyla kullanılan modifikasyon işleminin başarısı, kullanılan reaktifin odunun hücre duvarında bulunan OH gruplarıyla kovalent bağ oluşturmaya bağlıdır [5]. Odun temel bileşenlerindeki OH gruplarının çeşitli kimyasallar ile bağlanmasıyla odunun rutubet alma özelliklerinin iyileşmesinin yanında odun temel bileşenlerinde zamanla meydana gelen enzimatik reaksiyonları da engeller [2]. Ticari uygulamalarda odunun modifikasyonunda kullanılan kimyasal maddenin toksisitesi, korozyonluk özellikleri ve fiyatı en önemli parametrelerdir [2]. Son yıllarda artan çevresel kaygılarla kimyanın birçok alanında olduğu gibi odun modifikasyonu alanında da çevre dostu, biyobozunur özellik gösteren polimer matrikslere olan ilgi artmaktadır. Poli (ϵ -kaprolakton) (PCL) biyobozunur özellikteki sentetik bir polimerdir. PCL'nin biyodegradasyonu mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilir [6]. Yarı kristalin yapıda, doğrusal alifatik polyester olan ve hidrofobik özellik gösteren PCL alkollü ortamlarda, metal katalizör varlığında halka açılma polimerizasyon reaksiyonu verebilir [7,8].

Literatür incelendiğinde PCL gibi biyobozunur özellik gösteren sentetik bir polimerin odun modifikasyonunda kullanılabilirliği ile ilgili çalışmalar sınırlı sayıdadır. Bu çalışmada, biyobozunur poli (ϵ -kaprolakton) (PCL) aşılınmasıyla hücre çeperleri modifiye edilen kavak,

pavlonya ve okalıptüs odunlarının modifikasyonu sonrasında odunun ana bileşenlerindeki değişimler temel odun analiz yöntemleri ve FTIR analizi ile incelenmiştir.

2. YÖNTEM (METHOD)

2.1. Odun Modifikasyonu (Wood Modification)

Modifikasyon işleminde kullanılan ϵ -caprolactone (CL), pyridine, tin(II) octoate (Sn(oct)₂), acetone, dimethyl formamide (DMF) Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir. Pavlonya, kavak ve okalıptüs diri odun örnekleri 1 cm x 0,5 cm x 1 cm boyutlarında kesilerek 63°C'deki etüvde 12 saat boyunca kurutulmuştur. Ardından üç türün odun örneklerinde kimyasal modifikasyon işlemi Ermeydan tarafından belirtildiği şekilde gerçekleştirilmiştir [7].

2.2. Temel Odun Bileşenleri (Main Wood Components)

Kimyasal analizlerde kullanılacak modifiye edilmiş ve edilmemiş odun örnekleri öğütme işlemi için uygun boyutlara parçalanmıştır. Ardından örnekler IKA MF 110 laboratuvar tipi değirmeninde öğütülmüştür. Daha sonra öğütülmüş örnekler TAPPI T 257 cm-85'de verilen uygun analiz boyutuna (40-100 mesh) Fritsch A3 Sparttan eleme sistemi ile elenerek cam kavanozlara konulmuş ve etiketlenmiştir.

Örneklere bulunan anorganik bileşikler, bu materyalin 525°C'de yakılması sonucunda kül olarak tayin edilmektedir. Kül tayini Tappi T 211 om- 85'e göre yapılmıştır. Örneklere sıcak su çözünürlüğü değerleri Tappi T 207 om-88 standardına göre belirlenmiştir. Bu çalışmadaki odun örneklerinin holoselüloz miktarı Jayme ve Wise tarafından geliştirilen asitlendirilmiş sodyum klorit yöntemine göre yapılmıştır [9,10]. Reaksiyon ortamının sıcaklığı Balaban'ın belirttiği üzere 75° C olarak uygulanmıştır [11]. Kabuk örneklerinde kalıntı lignin miktarı Runkel yöntemine göre belirlenmiştir [12]. Lignin tayininde kullanılan örneklerdeki ekstraktif maddelerin ligninle kondenzasyon ürünleri oluşumunu önlemek için uzaklaştırılmıştır. Bu amaç için önce sikloheksan, ardından etanol-sikloheksan ile sokslet sisteminde ardışık ekstraksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Odun örneklerinin α -selüloz miktarı % 17,5'lük NaOH çözeltisi kullanılarak Tappi T 203'e göre belirlenmiştir.

2.3. FTIR Analizi (FTIR Analysis)

Öğütülmüş odun örnekleri 50°C'deki etüvde 12 saat boyunca kurutulmuştur. Ardından örneklerinin yapısındaki fonksiyonel grupları incelemek amacıyla, FTIR spektrumları Bruker Tensor 37 cihazında ATR modülü kullanılarak alınmıştır. 4000-400 cm⁻¹ dalga boyu aralığında, 4 cm⁻¹ çözünürlükte, 32 ölçüm şeklinde yapılmıştır. Elde edilen spektrumlar Bruker OPUS 7.2 yazılımı kullanılarak değerlendirilmiştir.

3. BULGULAR (FINDINGS)

3.1. Temel Odun Bileşenleri (Main Wood Components)

Modifiye edilmiş ve edilmemiş kavak, pavlonya ve okalıptüs odunlarına ait analiz sonuçları Tablo 1'de verilmiştir. Örneklere kül tayini sonuçları incelendiğinde, her üç odun türü için de modifikasyon işlemi sonrasında örneklerdeki kül miktarında artış meydana geldiği görülmektedir. Bu artışın, modifikasyon işleminde PCL'nin halka açılma reaksiyonunda metal bazlı kataliz olarak kullanılan kalayın hücre çeperinde birikmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir [7]. Modifiye edilmemiş kavak, pavlonya ve okalıptüs odun örneklerinde sıcak su çözünürlük değerleri sırasıyla % 2,87, 6,81 ve % 7,51 olarak belirlenirken aynı türlerin modifiye edilmiş odun örneklerinde bu değerler % 3,37, 9,34 ve % 13,76 şeklindedir. Her üç tür

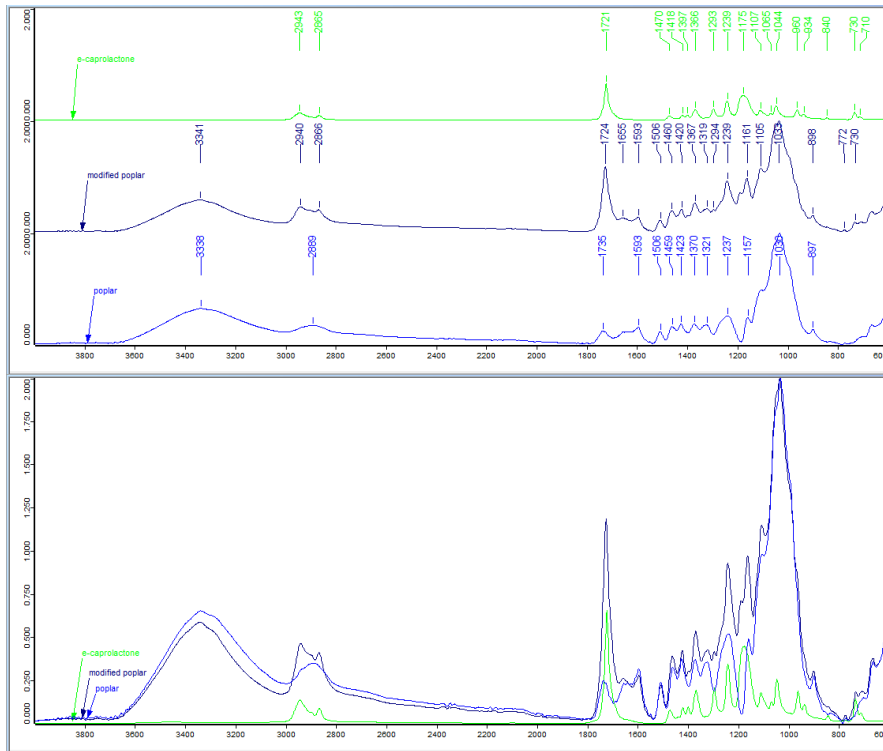
odun örneklerinin modifikasyon işlemi sonrasında sıcak su çözünürlük değerlerinde artış olduğu görülmektedir. Bu artışın sebebi modifikasyon işleminde solvent olarak kullanılan DMF'in odunun temel bileşenleri ve ekstraktifler üzerindeki bozandırıcı etkisi ve hücre çeperinde bulunan ve odun bileşenleri ile çapraz bağlanma yapamayan modifikasyon kimyasallarının sıcak su ile yıkanması olabilir. Bunların yanında modifiye edilmiş ve edilmemiş okaliptüs odunlarında belirlenen yüksek sıcak su çözünürlük değeri söz konusu odun örneklerinin yüksek oranda fenolik ekstraktif içeriğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Odun örneklerindeki lignin tayini sonuçları Tablo 1'de verilmektedir. Her üç türün odun örnekleri için modifikasyon işlemi sonrasında örneklerin lignin miktarlarında hafif düşüş görülmektedir. Bu düşüşün sebebinin modifikasyon çözeltilisinde odun örneklerinin şişirmek amacıyla kullanılan DMF solventinin örneklerdeki ligninin amorf kısımlarının yıkanarak modifikasyon çözeltilisine geçmesi olabilir [7]. Her üç türün modifiye edilmiş örneklerinde gerçekleştirilen lignin tayini sonuçlarına benzer şekilde örneklerdeki α -selüloz miktarlarında da hafif düşüş belirlenmiştir. Bu düşüşün, modifikasyon çözeltilisinin selülozun amorf bölgeleri ile etkileşime girerek uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Her üç odun türü için holoselüloz miktarı sonuçları incelendiğinde modifikasyon işlemi sonrasında örneklerdeki holoselüloz miktarında hafif artış olduğu görülmektedir. Aynı örneklerde α -selüloz miktarı azalırken holoselüloz miktarındaki bu artış, modifiye odun örneklerinde polyozların diğer hücre duvarı bileşenleri olan selüloz ve lignine göre modifikasyon polimerleri ile daha etkin bir şekilde bağ yaptığını ortaya koymaktadır.

Tablo 1. Odun analiz sonuçları, % (The result of wood analysis, %)

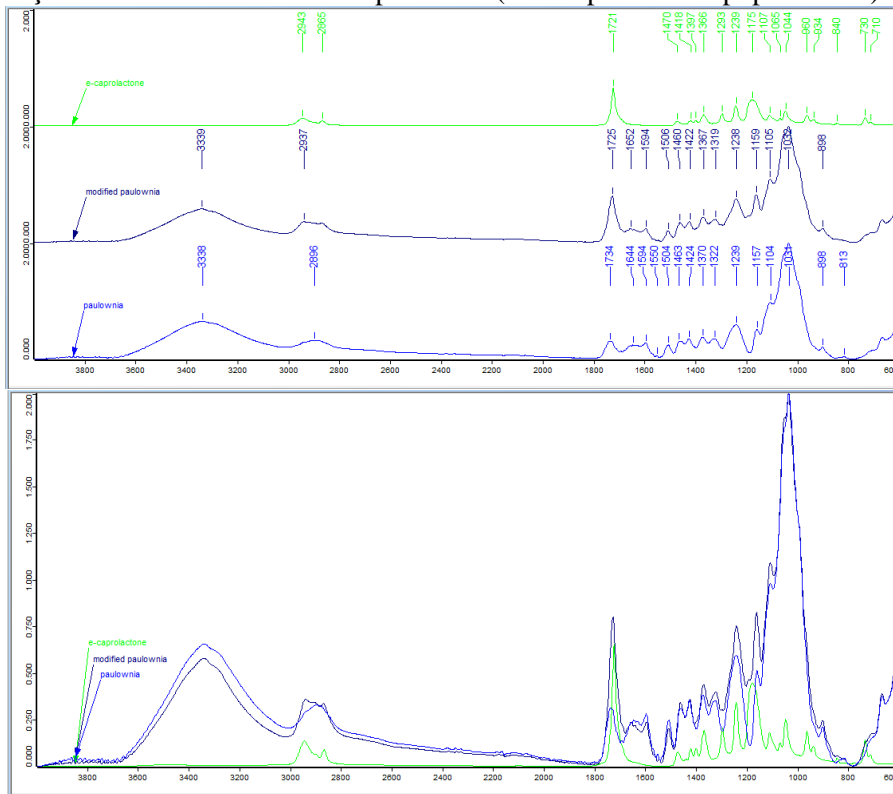
Örnekler	Kül Tayini	Sıcak Su Çözünürlüğü	Lignin Tayini	Holoselüloz Miktarı	α -selüloz miktarı
Kavak	0,82	2,87	22,49	79,09	47,54
Modifiye Kavak	1,85	3,37	21,19	81,94	41,36
Pavlonya	0,48	6,81	23,23	73,71	47,34
Modifiye Pavlonya	2,07	9,34	22,01	76,39	45,69
Okaliptüs	0,14	7,51	31,22	76,62	50,42
Modifiye Okaliptüs	0,79	13,76	30,70	77,05	50,25

3.2. FTIR Analizi (FTIR Analysis)

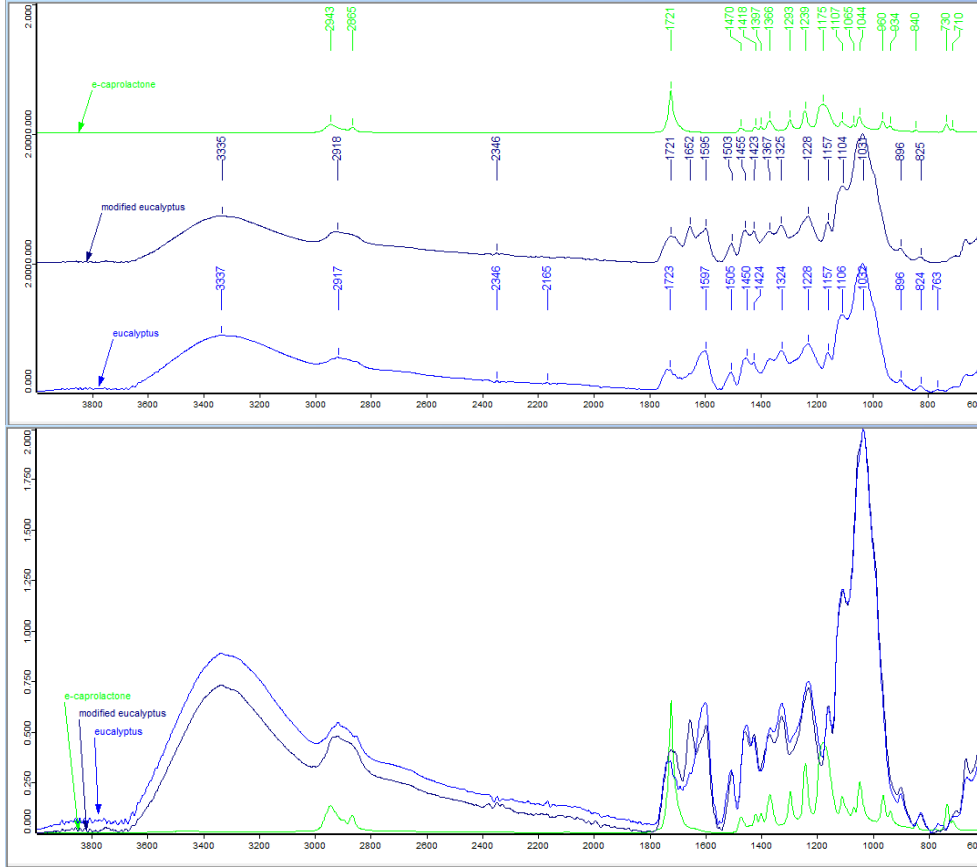
Kavak, pavlonya ve okaliptüs odun örneklerine ait FTIR spektrumları Şekil 1., Şekil 2. ve Şekil 3.'te verilmiştir. PCL polimeri için 1721 cm^{-1} 'de belirlenen karbonil (C=O) piki karakteristiktir [13-15]. FTIR spektrumları incelendiğinde, her üç türün modifiye edilmemiş odun örneklerinde $1735\text{-}1723\text{ cm}^{-1}$ 'de selüloz ve polyozlara ait karbonil bandı görülmektedir. Aynı örneklerin modifiye edilmiş örneklerinde ise karbonil pikleri $1725\text{-}1721\text{ cm}^{-1}$ bandına kaymış ve pik şiddetinde önemli artış meydana gelmiştir. Bu durum örneklerdeki modifikasyonu ortaya koymaktadır. Yapraklı ağaç odunu lignini için 1595 cm^{-1} ve 1505 cm^{-1} 'deki aromatik halka C=C gerilim pikleri karakteristik özelliktedir [16,17]. Üç türün FTIR spektrumları incelendiğinde, modifiye edilmiş örneklerde, işlem görmemiş odun örneklerine göre 1595 cm^{-1} ve 1505 cm^{-1} 'de belirlenen piklerin şiddeti azalmakta, küçük dalga boyuna kaymaktadır. Örneklerde 1423 cm^{-1} 'de belirlenen selüloz CH_2 gerilim pikinin şiddeti, modifiye edilmiş örneklerde artmakta ve söz konusu pik küçük dalga boylarına doğru kaymaktadır. İşlem görmemiş örneklerde 1157 cm^{-1} selüloz ve polyozlardaki asimetric C-O-C gerilim piki görülmektedir. Üç türün modifiye odun örneklerinde söz konusu pikin şiddeti önemli miktarda artmış, kavak ve pavlonya örneğinde bu pik yüksek dalga boylarına doğru kaymaktadır. 1157 cm^{-1} pikindeki bu değişimler odun örneklerinin temel bileşenlerinden selüloz ve polyozlarda meydana gelen modifikasyonu ortaya koymaktadır. Modifiye edilmemiş örneklerde 898 cm^{-1} 'de belirlenen pik selülozdaki C-H halka gerilim piki [16,17]. Modifiye örneklerin FTIR spektrumları incelendiğinde bu pikin şiddetinin arttığı görülmektedir.



Şekil 1. Kavak odunu FTIR spektrumu (FTIR spectrum of poplar wood)



Şekil 2. Pavlonya odunu FTIR spektrumu (FTIR spectrum of paulownia wood)



Şekil 3. Ökalyptus odunu FTIR spektrumu (FTIR spectrum of eucalyptus wood)

4. SONUÇ VE TARTIŞMA (CONCLUSION AND DISCUSSION)

Bu çalışmada poli (ϵ -kaprolakton) (PCL) ile modifiye edilmiş kavak, pavlonya ve okalyptüs odununun kimyasal yapısındaki değişim temel odun analiz metotları ve FTIR analizi ile incelenmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen verilere göre PCL ile modifiye odun örneklerinde kül miktarında modifikasyon işlemi kataliz olarak kalay kullanımından dolayı arttığı görülmüştür. PCL ile modifiye edilmiş odun örneklerinde sıcak su çözünürlüğü artmaktadır. Özellikle yapısında yüksek oranda fenolik ekstraktif içeren okalyptüs odununda PCL modifikasyon işleminin etkisi sınırlı olduğu ortaya konulmuştur. Modifiye örneklerde temel odun bileşenlerinden lignin ve α -selüloz miktarı azalırken holoselüloz miktarında artış belirlenmiştir. Bu durum modifikasyonu işlemi ile odun polyozları ile PCL arasında etkin bir bağ oluşumu olduğunu ortaya koymaktadır. Örneklerin FTIR spektrumları incelendiğinde, PCL polimeri için karakteristik 1721 cm^{-1} karbonil piki işlem görmemiş örneklerde bulunmazken modifiye odun örneklerinde belirlenmiştir. 1595 cm^{-1} ve 1505 cm^{-1} 'deki lignin piklerinde azalma görülürken, polyoz ve selüloz birimleri için karakteristik 1423 cm^{-1} , 1157 cm^{-1} ve 898 cm^{-1} pik şiddetlerinde artış belirlenmiştir.

5. KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1]. Çetin, N. S., Özmen, N., Tingaut, P., Sebe, G. (2005). New transesterification reaction between acetylated wood and tetramethoxysilane: A feasibility study. *European polymer journal*, 41(11), 2704-2710.
- [2]. Kumar, S. (2007). Chemical modification of wood. *Wood and Fiber Science*, 26(2), 270-280.

- [3]. Rowell, R. M. (2006). Chemical modification of wood: A short review. *Wood Material Science and Engineering*, 1(1), 29-33.
- [4]. Li, J. Z., Furuno, T., Kato, S., Uehara, T. (2000). Chemical modification of wood by anhydrides without solvents or catalysts. *Journal of wood science*, 46(3), 215-221.
- [5]. Ermeydan, M. A. (2016). Chemical modification of spruce wood with combination of mesyl chloride and poly (ϵ -caprolactone) for improvement of dimensional stability and water absorption properties. *Kastamonu University Journal of Forestry Faculty*, 16(2).
- [6]. Shimao, M. (2001). Biodegradation of plastics. *Current opinion in Biotechnology*, 12(3), 242-247.
- [7]. Ermeydan, M. A., Cabane, E., Hass, P., Koetz, J., Burgert, I. (2014). Fully biodegradable modification of wood for improvement of dimensional stability and water absorption properties by poly (ϵ -caprolactone) grafting into the cell walls. *Green Chemistry*, 16(6), 3313-3321.
- [8]. Arbelaiz, A., Fernandez, B., Valea, A., Mondragon, I. (2006). Mechanical properties of short flax fibre bundle/poly (ϵ -caprolactone) composites: Influence of matrix modification and fibre content. *Carbohydrate Polymers*, 64(2), 224-232.
- [9]. Jayme, G. (1942). Preparation of holocellulose and cellulose with sodium chlorite. *Cellul. Chem*, 20, 43-49.
- [10]. Wise, L. E. (1946). Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemicelluloses. *Paper Trade*, 122, 35-43.
- [11]. Balaban, M. (2002). NaClO₂ delignifikasyonunda sıcaklık değişimlerinin etkisi. *Journal of the Faculty of Forestry Istanbul University*, 52(2), 39-50.
- [12]. Runkel R.O.H., Wilke K.D. (1951). Zur Kenntnis des thermoplastischen Verhaltens von Holz. II. Mittl. *Holz Roh-Werkstoff*, 9: 260-270.
- [13]. Lönnberg, H., Fogelström, L., Zhou, Q., Hult, A., Berglund, L., Malmström, E. (2011). Investigation of the graft length impact on the interfacial toughness in a cellulose/poly (ϵ -caprolactone) bilayer laminate. *Composites Science and Technology*, 71(1), 9-12.
- [14]. Bellani, C. F., Pollet, E., Hebraud, A., Pereira, F. V., Schlatter, G., Averous, L., Branciforti, M. C. (2016). Morphological, thermal, and mechanical properties of poly (ϵ -caprolactone)/poly (ϵ -caprolactone)-grafted-cellulose nanocrystals mats produced by electrospinning. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(21).
- [15]. Demirgöz, D., Elvira, C., Mano, J. F., Cunha, A. M., Pişkin, E., Reis, R. L. (2000). Chemical modification of starch based biodegradable polymeric blends: effects on water uptake, degradation behaviour and mechanical properties. *Polymer Degradation and Stability*, 70(2), 161-170.
- [16]. Colom, X., Carrillo, F., Nogues, F., Garriga, P. (2003). Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy. *Polymer degradation and stability*, 80(3), 543-549.
- [17]. Pandey, K. K., Pitman, A. J. (2003). FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. *International biodeterioration & biodegradation*, 52(3), 151-160.