

YENİ KOMPOZİTLER ÜRETMEK AMACIYLA DOĞAL LİGNOSELÜLOZİK LİFLER İLE SENTETİK POLİMERLER ARASINDA UYUM SAĞLAYAN BİRLEŞTİRİCİ MADDELER VE METOTLAR

N. Sami ÇETİN M. Hakkı ALMA M. Altay BAŞTÜRK
KSÜ., Orman Fakültesi, Orman Endüstrisi Mühendisliği Bölümü, Kahramanmaraş

ÖZET

Odun lifi ve polimer kompozitlerinde (OLPK) kullanılan izosiyanat, epoksit ve anhidrit esaslı uyum sağlayıcı maddeler polar olan odun lifleri ile polar olmayan polimerik materyaller arasındaki uyum ve yapışmayı iyileştirmekte önemli bir rol oynar. Bu makalede, hidrofil olan (suyu seven) odun lifleri ile hidrofob olan (suyu iten) polimer kompozitleri arasında uyum sağlayan başlıca birleştirici veya uyum sağlayıcı maddeler (coupling agent), bunların oduna muameleleri ve şu anda üretimi söz konusu olan odun lifi ve polimerlerin karışım teknolojilerine değinilecektir. Şimdiye kadar 40'tan fazla kimyasal madde birleştirici olarak araştırmalarda ve üretimde kullanıla gelmiştir. Bu maddeler, organik, inorganik ve organik-inorganik gruplar olarak sınıflandırılır. Bunların arasında organik maddeler daha kuvvetli yüzeylerarası adhezyonu sağladıklarından dolayı, inorganiklerden daha iyidirler. Şu anda kullanılan en popüler maddeler; izosiyanatlar, anhidritler, silanlar ve anhidritler ile modife edilmiş kopolimerlerdir. Ara bağlayıcı maddeler, genellikle odun lifi, polimer veya her ikisinin de yüzeyine daldırma, birlikte karıştırma, spreyleme veya diğer metotlarla kullanılmaktadır. Bu birleştirme muamelesi için uygun 3 ana proses mevcuttur: (a) Karışım sırasında direkt kaplama; (b) karışımdan önce tam kaplama; (c) karışımdan önce kısmi kaplama. Kaplama veya graflama yoluyla odun lifi ve polimerlerin ön muamelesi odun lifi-polimer kompozitlerinin mekanik özelliklerini iyileştirmek için tercih edilen metottur.

Anahtar Kelimeler: Uyum sağlayıcı maddeler, polimer, odun lifi, kompozit

CHEMICAL AGENTS AND METHODS PROVIDING COMPATIBILITY BETWEEN LIGNO-CELLULOSIC FIBERS AND SYNTHETIC POLYMER TO OBTAIN NEW COMPOSITES

ABSTRACT

Coupling agents used in wood fiber and polymer composites (WFPC) play a very important role in the improving of the compatibility and adhesion between polar wood fibers and non-polar polymeric matrices. In this article, coupling agents, pretreatment, and mixing technology for wood fiber and polymer presently used in the production of WFPC were undertaken. As yet, more than 40 coupling agents have been used in manufacturing and research. These agents are as follows: organic and organic-inorganic groups. Among these, organic agents are better than inorganic agents due to their much stronger interfacial adhesion. The most popular coupling agents presently

being used include isocyanates, anhydrides, silanes and anhydride-modified copolymers. Coupling agents are generally coated on the surface of wood fiber, polymer or both by compounding, blending, soaking, spraying, or other methods. Three basic processes suitable for coupling treatment are discussed: directly coating during mixing and fully or partly pretreating before mixing. The pretreatment of wood fiber and polymer by coating or grafting is the selected method to improve the mechanical properties of WFPC.

Keywords: Coupling agent, polymer, wood fiber, composite

GİRİŞ

Odon lifi ve polimer kompozitleri normal olarak odun lifi ile polimerlerin karışımının basınç ve sıcaklık altında preslenmesi veyahut kalıplanması ile üretilir. Çoğu polimerler özellikle termoplastikler, hidrofil olan polar odun lifleri ile uyumlu olmayan polar olmayan hidrofobik maddelerdir. Bu nedenle polimer ve OLPK'daki odun lifleri arasında zayıf bir yapışma ortaya çıkmaktadır (1). Üretimde odun lifleri ve termoplastik matriksleri arasındaki adhezyon ve uyumluluğu geliştirmek amacıyla birleştirici kimyasal maddeler (coupling agent) kullanılmıştır. Bu kimyasal birleştirici maddeler, lignoselülozik lifler ile diğer sentetik polimer yüzeyleri arasında bağ oluşturabilmek amacıyla lignoselülozik yüzeylerle küçük miktarlarda muamele edilen maddelerdir.

Genellikle birleştirici maddeler, bağ yapıcı maddeler ve kompatibilizerler ve ayırıcı maddeleri (dispersing) içeren yüzeyi aktifleştirici maddelerden (surfactants) oluşmaktadır (2). Bağ yapan maddeler aşağıdaki mekanizmalardan biri veya bir kaç ile odun lifleri ve termoplastik polimerler arasında bir köprü rolü oynar. Kovalent bağ, polimer zinciri yumaklanması (entanglement) ve hidrojen bağında olduğu gibi kuvvetli ikincil bir etkileşimdir (3, 4). Kompatibilizerler ara yüzey gerilimini azaltarak, birbirine başka şekilde karışmayan polimerler arasında uyumluluk sağlamak amacıyla kullanılır. Asetik anhidrit ve metil izosiyanat gibi bazı kompatibilizerler tek fonksiyonlu maddelerdir. Bunlar liflerin yüzey enerjisini azaltır ve yüzeyi polarsızlaştırarak plastik matrikse daha fazla uyumlu hale getirir. Bazı bağ yapıcı maddeler maleik anhidrit ile muamele edilmiş polipropilen (MAPP), maleik anhidrit ile muamele edilmiş stiren-etilen/bütlen stiren (SEBS-MA) ve stiren maleik anhidrit (SMA) örneklerinde olduğu gibi OLPK'larda kompatibilizer olarak görev yaparlar. Ayırıcı maddeler polimer matriks ile odun lifleri arasındaki yüzeylerarası enerjiyi düşürerek yumaklaşma oluşturmaksızın, polimer ile odun liflerinin dağılımının üniform olmasına yardımcı olarak yeni ara yüzeyler oluştururlar. Örneğin, stearik asit ve onun metalik asitleri matrikste odun liflerinin ayrılma özelliklerini iyileştirmek için kullanılır. Genellikle kompatibilizerler ve ayırıcı maddeler lif-matriks ara yüzeylerinde kuvvetli adhezyon teşkil etmezler. Böylece, bağ yapan maddeler, kompatibilizerler ve ayırıcı maddeler arasında fonksiyonel bir fark mevcuttur. Bununla birlikte, bütün bağ yapan ve yüzey aktifleştirici maddeler bu makalede birleştirici maddeler olarak tek bir isim altında toplanmıştır.

Odon polimer kompozitleri konusunda bir çok makale yayınlanmıştır (1-6). Bu çalışmalarda, çok değişik odun-plastik kompozitlerinin yapılmasında ve üretim

teknolojisinde kullanılan odun lifleri ve polimerlerin ön muameleleri ve kimyasal modifikasyonları ele alınmıştır. Fakat hiçbirinde bu alanda kullanılan birleştirici maddeleri ve günümüzde kullanılan ön işlem metotları sistematik olarak ele alınmamıştır. Bu çalışmadaki amaç, OLPK üretiminde kullanılan birleştirici maddeleri, odun lifleri ve polimer ön işlem metotlarını, ve bunların karışım teknolojilerini kapsamlı bir biçimde toplu olarak ele almaktır.

BİRLEŞTİRİCİ KİMYASAL MADDELER

Tarihi Gelişim

Bridgeford (7) olefinik olarak doymamış monomerleri, odun lifi ve termoplastik polimerler arasındaki uyumu sağlamak için demir katyonları ve H₂O₂ içeren bir katalizör sistemi ile odun liflerine bağlamak (grafting) için bir yol bulmuştur. Meyer 1968'de (8) odun-polimer materyallerin mekanik özelliklerini çapraz bir bağlayıcı madde olarak adlandırdığı birleştirici bir maddenin kullanımı ile iyileştirdiğini öne süren ilk kişidir. Daha sonra Gaylord 1972'de serbest bir radikal başlatıcı ortamında polietilen (PE) veya polivinil klorür (PVC) ile selülozu kombine etmek için birleştirici bir madde olarak maleik anhidrit (MA) patentini almıştır.

Her ne kadar böyle ise de, 1980'lere kadar OLPK'larda birleştirici madde kullanımına çok az ilgi gösterilmiştir. 1980 ile 1985 yılları arasında OLPK'daki izosiyanat ve MA'nın kullanımı ile ilgili bir takım patentler alınmıştır (9, 10). Daha sonra Xanthos 1983 yılında (11) γ -metakril oksipropiltrimetoksi silan (A-174) ve N, N'-m-fenilen dimaleinit (BMI veya PDM); odun unu ve polipropilen kompozitlerinin mekanik özellikleri iyileştirilmek amacıyla kullandı. OLPK'lara rutubetli ortamlarda boyutsal stabilitesini sağlamak amacıyla bazı birleştirici maddeleri, örneğin silan A-174 ve propilen oksit (PO) kullanılmıştır (12).

Polipropilen ve selüloz unu ile üretilen kompozitlerde MA'nın birleştirici madde olarak ilk defa kullanımı Klason ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir (13). Woodhams ve arkadaşları (14), epolene E-43 (bir tür düşük molekül ağırlıklı MAPP) termomekanik kağıt hamuru ve PP kompozitlerinde birleştirici madde olarak başarılı bir şekilde kullanmışlardır. Bu iki çalışma OLPK'lerde kullanılan kimyasal birleştirici maddeler üzerinde yapılan araştırmalar olarak önemli bir yere sahiptir.

Kanada'da Kokta grubu odun unu-polimer kompozitlerinin yapımında izosiyanat, alkolsisilan ve anhidrit birleştirici maddeler hakkında bir dizi araştırmalar yapmışlardır. Bunlar eriyik karışım kompozitlerinde polimetilen polifenil izosiyanat (PMPPIC)'in başarılı bir birleştirici maddesi olduğunu uzun süren çalışmalar sonucunda tespit etmişlerdir. Hatta Kokta 1988'de (15) selüloz lifi ve PE kompozitleri için PMPPIC için patent almıştır. Japonya'da Shiraishi grubu (16) çalışmalarını yüksek molekül ağırlıklı MAPP uygulaması üzerinde yoğunlaştırmıştır. Amerika ve İsveç'te yapılan çalışmaların çoğu enjeksiyon kalıplama, ekstrüzyon ve transfer kalıplama gibi eriyik karışık proseslerde MAPP'nin ve diğer birleştirici maddelerin uygulanması üzerinde yapılmaktadır.

Birleştirici Maddelerin Sınıflandırılması ve Aksiyonu

OLPK'larda 40'tan fazla birleştirici kimyasal madde kullanılmıştır (Tablo 1). Bu maddeler inorganik, organik ve organik-inorganik gruplar olarak sınıflandırılmaktadır.

Organik maddeler aşağıdaki şekilde sıralanabilir: izosiyanat, anhidritler, amitler, abriatlar, klorotriazinler, epoksitler, organik asitler, monomerler, polimerler ve kopolimerler. OLPK'larda kullanılan inorganik maddeler, silikat gibi sadece bazı inorganik birleştirici maddelerdir. Organik-inorganik maddeler ise silan ve titanları içermektedir.

Tablo 1. OLPK'lerde Kullanılan Birleştirici Maddeler

Birleştirici Maddeler	Katkı Maddeleri*
Organik Maddeler	
1. Akriyatlar: Glicidil metakrilat (GMA), Hidroksietil metakrilat (HEMA)	TBPP, TBPP
2. Amitler ve imitler: N,N'-m-Phenilen bismaleiksimid	DCP
3. Anhidritler: Asetik anhidrit (AA), Alkil saksinik anhidrit (ASA) Saksinik anhidrit (SA), Ftatik anhidrit (PHA), Maleik anhidrit (MA)	BPO, pridin BPO veya TBPP
4. Klorotriazinler ve türevleri: 2-dialilamino 4,6-dikloro-s-triazin (AACA) 2-oktilamino 4,6-dikloro-s-triazin (OCA), metakrilik asit, 3-((4,6-dikloro-s-triazin-2-yl) amino)propil ester (MAA-CAAPE)	BPO BPO BPO
5. Epoksitler: Butilen oksit (BO), Propilen oksit (PO)	
6. İzosiyanatlar: Etil izosiyanat (EIC), Heksamtilen diizosiyanat (HMDIC) Poli[etilen(polifenil izosiyanat)](PEPPIC), Poli[metilen(polifenil izosiyanat)] (PMPPIC), Toluen 2,4-diizosiyanat (TDIC)	DCP
7. Organik asitler: Abietik asit (ABAC), Linoleik asit (LAC)	
8. Monomerler: Akriilonitril (AN), Butil akrilat (BA), Epoksi propil metakrilat (EPMA), Metakrilik asit (MAA), Metil metakrilat (MMA) Stiren, Vinil bileşikleri	Vazo/γ-ışınları veya CS ₂ /H ₂ O ₂ /Fe ⁺² veya N ₂ / H ₂ O ₂ /(CH ₃) ₂ SO ₄ veya K ₂ S ₂ O ₅ /H ₂ O ₂
9. Polimer ve kopolimerler: Etil/vinil asetat (E/VAC), Maleik anhidritli polietilen (MAPE), Maleik anhidritli polipropilen (MAPP) N,N'-m-fenilen bismaleiksimid ile modifiye edilmiş polipropilen (BBP) Polimetakrilik asit (PMAA), Polistiren/polimetakrilik asit (PS-PMAA) Polivinil asetat (PVAC), Mono- ve dimetilolmelamin resin (DMM) Fenol formaldehit reçinesi, Stiren-etilen-butilen-stiren/maleik anhidrit (SEBS-MA) Stiren/maleik anhidrit (SMA)	DCP or TBPP ksilen
İnorganik maddeler	
1. Sodyum silikat (Na ₂ SiO ₃)	MA ve PMPPIC
Organik ve İnorganik maddeler	
1. Silanlar Vinil(2-metoksietoksi)silan (A-172) γ-metakriloksipropiltrimetoksi silan (A-174) β-(3,4-Epoksi sikloheksil)etiltrimetoksi silan (A-186) γ-Glicidoksil propiltrimetoksi silan (A-187) γ-Aminopropiltrimetoksi silan (A-1100)	CCl ₄ , DCP CCl ₄ , DCP, CH ₃ OH LPO veya DTBPO LPO veya DTBPO DCP veya BPO, MA p-ksilen
2. Titanlar Titanyum di(dioktilpayrofosfat)aksiasetat (KR 138S)	CH ₂ Cl ₂

BPO:benzol peroksit, DCP: dikumil peroksit, LPO: laurul peroksit, TBPP: tert butil peroksit, DTBPO: di-tert-butil peroksit

Organik birleştiriciler normalde kendi meleküler yapılarında iki veya çok fonksiyonlu gruplara sahiptir. İzosiyanatın -N=C=O ve maleik anhidritin [-(ClO₂)O-] ve diklorotriazin (-Cl-) gibi fonksiyonel gruplar kovalent veya hidrojen bağ oluşturmak için selüloz ve ligninin esas olarak polar olan OH (hidroksil grubu) grupları ile

reaksiyona girerler (3, 4, 17). Organik birleştirici maddeler, graft kopolimerizasyonu ile polimer matriksleri modifiye edebilir. Böylece daha kuvvetli adhezyon, hatta çapraz bağlanma (ara yüzeylerde) elde edilmektedir.

İnorganik birleştirici maddeler muhtemelen odun liflerinin yüzey polaritesini etkisiz hale getirerek (counteract) odun lifi ve polimer arasındaki uyumu artırır (13, 18, 19). Organik-inorganik maddeler bu yapıda hibrit bileşiklerdir. Örneğin, titanlar genellikle bir titan merkezini içerir ve bu inorganik atomu çevreleyen bir organik kısım mevcuttur. Bu maddelerdeki organik kısmın fonksiyonu OLPK'lardaki birleştirici etkinliğini belirler. Organik-inorganik birleştirici maddelerin fonksiyonu organik ve inorganik maddelerin arasında bir özellik göstermektedir.

MA, AA, SA ve PHA gibi anhidritler OLPK'larda popüler birleştirici maddelerdir. AA, SA ve PHA karboksilat (-COO-) gibi iki fonksiyona sahiptir. Bu esterleşme veya hidrojen bağı yoluyla odun liflerine bağlanır. Fakat MA bir karbon-karbon çift bağı (C=C) ile α , β -doymamış karbonil bileşiğidir. Bu konjugeli yapı büyük ölçüde radikal bir başlatıcı altında konjuge ilavesi yoluyla heterosiklik halkasının üstündeki C=C çift bağının polimer matriksi ile graft reaktivitesini artırır. Bu durumda ara yüzeyde çapraz bağlama veya kuvvetli adhezyon temin eder (20). Fakat, MA'nın molekül zinciri polimer matriksinden ve odun liflerinininkinden daha kısadır. Bu farklı yapı ara yüzey adhezyonu artırmak için MA'yı fazla etkin kılmaz (21, 22). Böylece MA genellikle graft polimerizasyonu yoluyla polimer matriksi değiştirmek için kullanılır. Oluşan kopolimerler (örneğin MAPE, MAPP, SEBS-MA ve SMA) birleştirici madde olarak kullanılır (23).

İzosiyanat, Üretan oluşumu (veya bir karbonat) yoluyla odun liflerini bağlar. Bu da esterleşme reaksiyonundan daha fazla hidrolize karşı dayanıklılığı sağlamaktadır (24, 25). Moleküler yapıdaki farklılıktan dolayı, izosiyanatın reaktivitesi aşağıdaki sıraya göre bir azalma göstermektedir: PMPPIC > TDIC > HMDIC > EIC. PMPPIC ve TDIC'deki benzen halkalarının delokalize olmuş π elektronlarının PS ile daha kuvvetli bağların oluşmasına neden olur. Ayrıca, selüloz faz ve polimer faz (PS veya PVC) sürekli olarak ara yüzeyde PMPPIC ile birbirlerine bağlanır. Halbuki TDIC, HMDIC ve EIC'nin yapısı bu hususta olumsuz rol oynarlar. Bu maddenin etkinlikleri Şekil 1'de mukayese edilmektedir. Birleştirici maddelerin diğer tipleri ile karşılaştırıldığında birleştirici bir madde olarak PMPPIC ile üretilen kompozitler en yüksek çekme dirençlerine sahiptirler. Böylece, PMPPIC yukarıda söz konusu edilen izosiyanatlar arasında en iyi birleştirici madde olmaktadır.

Organik-inorganik birleştirici maddeler arasında R-Si(OR')₃ olarak temsil edilen silanlar OLPK'larda kullanılan daha iyi performansa sahiptirler. Çünkü silanların selüloz veya ligninin hidroksil gruplarına bağlanması; ya silana bağlı alkoksil grup (-OR') veya silanın hidrolizli ürünlerine (silanol) direkt olarak hidrojen veya eter bağları ile tamamlanmaktadır. Silanlardaki fonksiyonel grup (-R) da birleştirici maddeyi etkilemektedir. Silanlar vinil, epoksi ve amino gruplarını içermektedir. Bunların arasında en zayıf ve sadece hidrojen bağı yapan NH₂ grubuna sahip silanlardır.

Bazı termoset reçine tutkalları (fenol formaldehit reçinesi (FF) ve monodimetilolmelamin (DMM) reçinesi gibi) OLPK'larda bir bağlayıcı madde olarak rol oynar. FF ve DMM reçineleri odun liflerine metilen köprüsü (-CH₂-) ile çapraz

bağlanabilir. Metilen grubu odun liflerindeki –OH grupları ile metilol grupları (-CH₂OH) arasındaki kondenzasyon reaksiyonu ile elde edilir.

Bu metilol grupları termoplastik matriksle reaksiyona giremediği halde, FF ve DMM moleküle birikim yoluyla matriksle yüzeylerarası bir adhezyonu geliştirmektedir. MA'a benzer olarak akrilik asitler ve metakrilatlar (e.g. MAA, MMA, EPMA ve GMA) da çapraz bağlama veya kuvvetli yüzeyler arası adhezyona yol açan α , β doymamış karbonil yapısını içerebilir. Abietik ve linoleik asit gibi organik asitler kendi molekül yapılarında dien ve karboksilat grupları içermektedir. Bu yapılar da yüzeyler arasında kuvvetli adhezyon yapmaya yardımcı olmaktadır.

KARIŞTIRMA TEKNOLOJİSİ

Karıştırma Prosesi

OLPK'larda kaplama ve graft metotlarına bağlı olarak, birleştirme işlemleri genellikle basit üç prosese ayrılabilir (Şekil 1). Karıştırma işlemi sırasında birleştirici madde, odun lifleri ve polimer yüzeylerine direkt olarak kaplanabilir (4, 16). Bu metot tek aşamalı olup oldukça basit ve ucuzdur (Şekil 1 A).

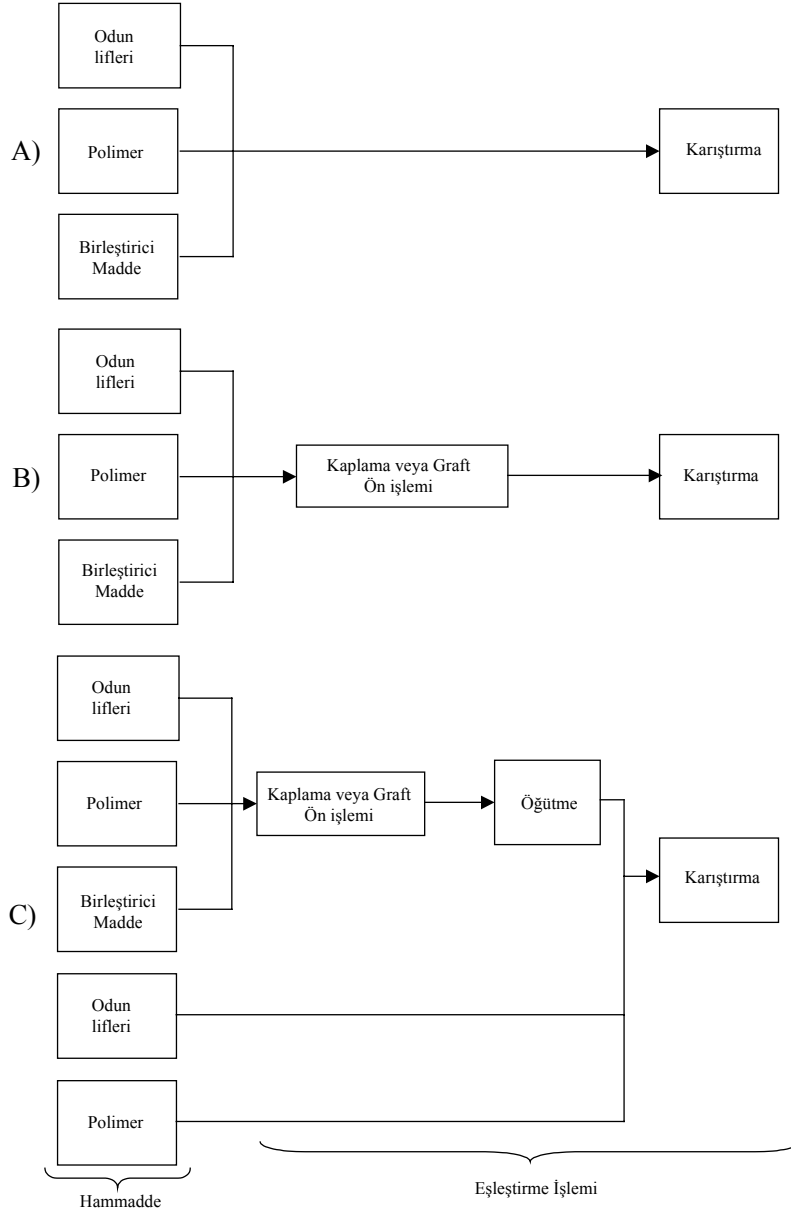
İki aşamalı metotta ise karıştırma işleminden önce kaplama (coating) veya graft işlemleri yapılmaktadır (Şekil 1 B ve C). İkinci proseste karıştırma işleminden önce odun lifleri ve polimer yüzeylerine veya her ikisine birden birleştirici maddeler ile kaplama veya graft yapılır (21). Bu iki aşamalı işlemde eriyik halde karışım (melt-blending) formasyonu için karışım sonucu genellikle 20 mesh boyutlarında öğütülür (26, 18, 19, 22). Üçüncü proseste ise kullanılan polimer ve odun liflerinin bir kısmı birleştirici madde ile işleme tabi tutulur, ve daha sonra bir ön işlem görmemiş odun lifleri ile polimer karıştırılır (18). Bu üç yöntem de eriyik halde karışım (melt-blending) kompozitlerin yapımında uygundur. İkinci proses ise (Şekil 1 B) hava ile şekillendirilmiş (air-formed) kompozitlerde tercih edilmektedir.

Stepak and Daoust 1983'de (2) iki aşamalı proseslerin (Şekil 1 B ve 1 C) tek aşamalılarından daha iyi sonuç verdiğini belirtmişlerdir. İki aşamalı metot, odun lifleri ve polimer arasında iyi bir adhezyon sağlamak için daha az birleştirici madde ve kısa süre gerekmektedir. Buna ilave olarak, iki aşamalı metot yüzeylerarası alanı artırarak, OLPK'ların mekanik özellikleri iyileştirir.

Karıştırma Oranları

Eriyik halde karışım (melt-blending) için birleştirici maddelerin oranları genellikle, odun ağırlığının %2-8'i kadardır. Normal karışımlarda, odun lifi ağırlığının polimer matriksinin ağırlığına oranı ise ağırlıkça 50:50'dir. Hava ile şekillendirme (air-formed) prosesinde ise bu oran yüzde 1-4 arasındadır (odun lifi ağırlığının matriks ağırlığına oranı ise 70:30) (4, 18). OLPK'larda kullanılan toplam birleştirici madde oranı kompozit ağırlığının yüzde 1-3'nü geçmemektedir. OLPK'nın optimum mekanik özelliklerini veren birleştirici maddeler, odun lifleri ve termoplastik polimerlerinin karışım oranları Tablo 2'de gösterilmiştir.

Kompozitlerin birleştirme etkinliğini, birleştirici maddelerinin konsantrasyonu belirlemektedir. Genellikle, mekanik özellikler birleştirici maddenin konsantrasyonunun artması ile belli bir noktaya kadar artış göstermektedirler (örnek olarak PMPPIC, MA, PHA, ve MAPP) ve daha yüksek konsantrasyon değerlerinde ise mekanik



Şekil 1 OLPK'larda üç basit birleştirici (eşleştirme) işlemi: A) Karıştırma esnasında direkt kaplama B) ve C) Karıştırmadan önce ön işlemlerle muamele. B) Odun lifleri, polimer, veya her ikisi birden eşleştirme maddeleri ile kaplanması veya graflanması C) odun liflerinin ve polimerin sadece bir kısmı birleştirici maddeler ile bir ön işlem gördükten sonra herhangi bir ön işlem görmemiş odun lifleri ve polimer ile karıştırılır.

edilmesinin sebepleri arasında: 1- Farklı yan ürünlerin oluşumu, 2- Reaksiyona girmemiş ve graft olmamış birleştirici madde konsantrasyonunun artması, 3- Eşleştirme reaksiyonunun engellenmesi yatmaktadır (4, 21, 25). Bunun doğal sonucu olarak, gereğinden fazla miktardaki birleştirici madde birleştirme reaksiyonlarını olumsuz yönde etkilemekte, hatta adhezyona yardımcı olmaktan ziyade önleyici etki gösterebilmektedir.

Katkı Maddeleri

Özellikle graft kopolimerizasyonunda başlatıcılar (initiators) birleştirme işlemleri esnasında birleştirici maddeler için gerekmektedir. En çok kullanılan başlatıcı maddeleri arasında; organik peroksitler, dikumil peroksitler (DCP), benzol peroksit (BPO), lauril peroksit (LPO), tert-butil peroksi benzonat (TBPB), ve di-tert butil peroksit (DTBPO) (Tablo 1). DCP genellikle BMI, MAPP, PMPPİ ve silanlar ile, BPO ise MA, SA, silan A 1100 ve klorotriazinler ile kullanılır. TBPB bir serbest radikal başlatıcısı (free radical initiator) olarak MA ve akrilatlar için kullanılır. LPO ve DTBPO silan birleştirici maddesi için kullanılabilir.

Tablo 2. OLPK'larda kullanılan birleştirici maddesi, polimer, ve odun liflerinin optimum oranları

Polimerler	Odun Lifi	Birleştirici Maddeler ^b	Karıştırma Sıcaklığı ^c	Fabrikasyon Metodu
PP	WF	MAPP	-	Enjeksiyon kalıplama
%70	%30	%6		
PS685D	CTMP (söğüt)	A-172, A-174	145-225°C	Carver Pres
%70	%30	%4	(70-75°C)	
PP	WF	MAPP (E-43)	215°C	Enjeksiyon kalıplama
%50	%50	%5	(200°C)	
PP	CTMP (ladin)	MAPP (E-43)	RT	Hava-formlu, sıcak pres
%12-15 veya %27-30	%70 veya %85	%1-4		
PP	RGP (<i>Pinus radiata</i>)	MAPP	170°C	Sıcak pres
%50	50%	%5	(200°C)	
PS201	CTMP (%75 ladin + %20 balsam+%5 söğüt)	PMPPIC	175°C	Carver Pres
%70-80	%20-30	%8	(175°C)	
PS201	CTMP (söğüt)	PHA	175°C	Kalıplama
%65	%35	%10		
PVC	CTMP (söğüt)	PMPPIC	145-150°C	Carver Pres
%70-80	%20-30	%1-5		
PS685D	TMP (söğüt)	PMAA	180-200°C	Transfer kalıplama
%75	%25	%4		
HDPE	CTMP (söğüt)	PMPPIC	130-160°C	Carver Pres
%70	%30	%7	(RT)	

^aRT oda sıcaklığı, PP-polipropilen, PS-polistiren, PVC-polivinil klorit, HDPE-yüksek yoğunlukta polipropilen, WF-odun unu, TMP-termomekanik kağıt hamuru, CTMP kimyasal termomekanik kağıt hamuru, RGP-rafine edilmiş mekanik hamuru, A-172-viniltri(2-metoksietoksi)silan, A-174-γ-metakriloksi propiltrimetoksi silan, MAPP-maleated polipropilen, PHA-ftalik anhidrit, PMAA-polimetarilik asit, ve PMPPIC-poli[metilen(polifenil izosiyanat)]. ^bodun ağırlığına oranla. ^cparantez içerisindeki değerler, kaplama sıcaklığını göstermektedir.

Graft reaksiyonlarında peroksit konsantrasyonu genellikle ağırlık olarak yüzde 0,5-1 arasındadır. Fazla miktardaki peroksit kompozitin mekaniksel özelliklerini olumsuz olarak etkilemektedir. Çünkü, peroksitlerin ortamda çok bulunması durumunda selüloz ve polimer moleküler zincirlerinin kesilmesine neden olur. DCP, BPO ile karşılaştırıldığında MA için daha iyi başlatıcı olduğu bulunmuştur. Bunun nedeni ise DCP'nin serbest radikal yüksek termal sabitesine sahip oluşu ile daha iyi graft performansına neden olmaktadır. Serbest radikal başlatıcı 2-2'-azobisisobutilonitril (vazo diye adlandırılır) genellikle gama radyasyonu ile stiren ve vinil monomerlerinin graft kopolimerizasyonu işlemlerinde kullanılır.

Belli birleştirici maddeler, belli organik çözücüler gerektirebilmektedirler. Örneğin, silan A-172 ve A-174 için karbontetraklorür (CCl₄): Titan birleştirici maddelerinde, örneğin KR 138S için metilendiklorür (CH₂Cl₂) kullanılmaktadır. Diğer solventler ise ksilan, pridin, metanol, ve etanoldur.

Kompozitlerin fiziksel ve mekaniksel özelliklerini artırılması için karışıma birleştirme işlemleri esnasında antioksidanlar, sabitleyiciler (stabilizers), plastikleştiriciler ve diğer katkı maddeleri ilave edilebilir. Örnek olarak, kompozitlerde alev direncini sağlamak için alüminyum trihidrat Al(OH)₃, magnezyum oksit (MgO), borik asit (H₃BO₃) veya boraks (Na₂B₄O₇) katılabilir. Magnezyum oksit ve boron bileşikleri odun liflerini yüksek sıcaklarda kompozit prosesi sırasında termal çözülme ve bozulmaya karşı korurlar. Ayrıca, orta miktarda MgO ilavesi MA'nın performansını artırır, çünkü MgO su ve asit grubu ile reaksiyona girer ve karboksilat iyonu ürününü verirler (-COO⁻). Mg⁺² iki karboksilat iyonu ile çapraz bağ maddesi gibi birbirlerin karşılıklı etkileyerek, iyonomer sistemini üretirler. Birleştirme işlemlerinde birinci dereceden kullanılan organik katkı maddeleri arasında dioktil ftalat (DOP), baryum asetat (BaAc), İyonol, yağ asitlerinin mono- ve di-gliseritleri (GMS), ve disteril tipdipropiyonat (DSPT) gelmektedir.

Karıştırma Koşulları

Sıcaklık ve süre gibi karıştırma koşulları ve karıştırma hızı direkt olarak kaplama kalitesini ve birleştirici madde performansını etkilemektedir. Genellikle karıştırma sıcaklığı odun lifleri ve termoplastik polimerlerinin 200°C'nin altında bozulma ve dağılmasını önlemek için kontrol altında tutulur. Örneğin, PP ve mekanik kağıt hamuru kompozitlerinde optimum karıştırma süresi 10 dakika, sıcaklığı 180°C ve karıştırma hızı 50 devir/dk'dır. Maldas ve Kokta 1990'da (26, 18) kimyasal termomekanik kağıt hamuru (CTMP) ve PS kompozitlerinin mekanik özelliklerinin en iyi olduğu karıştırma süresinin, 15 dakika, sıcaklığın ise 175°C olduğunu belirtmişlerdir. Sıcak eriyik karışimli (melt-blending) kompozitlerde, odun lifleri ve polimerin birleştirici maddeleri ile direkt olarak karıştırılması sırasında, birleştirme maddelerinin yüzeylerarasında daha iyi dağılımını sağlamak için karışım 5-10 kez (yaklaşık 6-8 dakika) tekrar karıştırılmayı gerektirir. Dönme hızının birleştirme işleminin etkinliği üzerine etkisi karıştırma süresinin etkisinin aynıdır. Takase ve Shiraishi (16) orta dereceli karıştırma hızlarının, lif uzunluğu dağılımı ve birleştirme işlemi üzerinde daha olumlu sonuçlar verdiklerini belirtmişlerdir.

SONUÇLAR

OLPK'larda polar odun lifleri ile polar olmayan polimer matriksleri arasındaki uyumu ve adhezyonu iyileştirmede birleştirici maddeler çok önemli bir rol oynar. Şimdiye kadar üretimde ve araştırmalarda 40'tan fazla birleştirici madde kullanılmıştır. Organik birleştiriciler ara yüzelerde daha kuvvetli bir adhezyon verdiklerinden dolayı inorganik olanlardan daha iyidirler. Üretimde ve araştırmalarda bir çok birleştirici madde kullanılmasına rağmen, en popüler olanı izosiyanatlar, anhidritler, silanlar ve anhidrit ile modifiye edilmiş kopolimerlerdir (PMPPIC ve MAPP). Birleştirici maddeler genellikle odun lifleri, polimerler veya her ikisinin yüzeyinde karışım, daldırma, spreyleme, bileşik oluşturma veya diğer kaplama metotları ile kaplanırlar. Üretim ve araştırmalarda üç ana karışım prosesi bulunmaktadır.

Birleştirici maddeler direkt olarak enjeksiyonla kalıplama, ekstrüzyon ve transfer kalıplama gibi yollarla eriyik karışımı formasyonunda odun lifi ve polimerle karışabilir. Bunlar aynı zamanda odun lifi, polimer veya her ikisinin de yüzeyinde graflanabilir veya kaplanabilir. Daha sonra önceden muamele edilmiş ve muamele edilmemiş odun lifi ve polimerler ile karıştırılırlar. Genellikle odun liflerinin ön muamelesi ve polimerlerin kaplama veya graflaması OLPK'ların mekanik özelliklerini artırmaya yardımcı olur. Birleştirici maddelerin muamelesi seçiminde önemli faktörlerin bazıları aşağıdaki gibidir: Konsantrasyon, birleştirici maddelerin kimyasal yapısı, odun lifi ve matriksinin seçimi (biçim, boyut ve tür), odun lifinin matriks ağırlığına oranı, formasyon metodu ve mamulün son kullanımında istenilen özellikler.

KAYNAKLAR

1. KLASON, C., J. KUBAT ve H.-E. STROMVALL. 1984. The efficiency of cellulosic fillers in common thermoplastics, part I. Filling without processing aids or coupling agents. *Int. J. Polym. Mater.* 10: 159-187.
2. STEPEK, J. VE H. DAOUST. 1983. Additives for plastics. *Polymer/properties and applications 5*. Springer-Verlag, New York, NY. P.84.
3. RAJ, R. G., B. V. KOKTA, D. MALDAS VE C. DANEALULT. 1988. Use of wood fibers in thermoplastic composites: VI: İsoyanat as a bonding agent for polyethylen-wood fiber composites. *Polym. Comp.* 9(6):404-411.
4. MALDAS, D., B. V. KOKTA VE C. DANEALULT. 1989. Influence of coupling agents and treatments on the mechanical properties of cellulose fiber-polystyrene composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 37:751-775.
5. HAMED, P. VE A. Y. CORAN. 1978. Reinforcement of polymers through short cellulose fibers. Sayfa 29-50. Editör R. B. Seymour. Additives for plastics, vol. I. State of the art. Academic Press, New York, NY.
6. MEYER, J.A. 1981. Wood-polymer materials: State of the art. *Wood Sci.* 14(2):49-54.
7. BRIDGEFORD, D. J. 1963. US Patent 3,083,118.
8. MEYER, J. A. 1965. Treatment of wood-polymer systems using catalyst heat techniques. *Forest Prod. J.* 15(9):362-364.
9. CORAN, A. Y. VE R. PATEL. 1982. US Patent 4,323,625.
10. NAKAMURA, T., M. OKAMURA, Y. MORIGUCHI VE T. HAY. 1983. US Patent 4,404,427

11. XANTHOS, M. 1983. Processing conditions and coupling agent effects in polypropylene/wood flour composites. *Plast. Rubber Process. Appl.* 3(3):223-228.
12. ROWELL, R. M., D. I. GUTZMER, I. B. SACHS VE R. E. KINNEY. 1976. Effects of alkylene oxide treatments on dimensional stability of wood. *Wood Sci.* 9(1):51-54.
13. DALVAG, H., C. KLASON VE H.-E. STROMVALL. 1985. The efficiency of cellulosic fillers in common thermoplastics, part II. Filling with processing aids and coupling agents. *Int. J. Polym. Mater.* 11:9-38.
14. WOODHAMS, R. T., G. THOMAS VE D. K. RODGERS. 1984. Wood fibers as reinforcing fillers for polyolefins. *Polym. Eng. Sci.* 24(15):1166-1171.
15. KOKTA, B. V. 1988. US Patent 4,791,020.
16. TAKSE, S. VE N. SHIRAISHI. 1989. Studies on composites from wood and polypropylene. II. *J. Appl. Polym. Sci.* 37:645-659.
17. ZADORECKI, P. VE P. FLODIN 1985 Surface modification of cellulose fibers. II. The effect of cellulose fiber treatment on the performance of cellulose-polyester composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 30:3971-3983.
18. MALDAS, D., B. V. KOKTA VE C. DANEALU. 1989. Thermoplastic composites of polystyrene: Effect of different wood species on mechanical properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 38:413-439.
19. MALDAS, D. VE B. V. KOKTA. 1990a. Effects of coating treatments on the mechanical behavior of wood fiber-filled polystyrene composites. II: Use of inorganic salt/polyvinyl chloride and isocyanate as coating components. *J. Reinf. Plast. Comp.* 8:2-12.
20. MORRISON, R. T. VE R. N. BOYD. 1992. Organic chemistry, 6. Baskı, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, NJ, Sayfa 971-985.
21. MALDAS, D. VE B. V. KOKTA. 1990. Influence of polar monomers on the performance of wood fiber reinforced polystyrene composites. I. Evaluation of critical conditions. *Int. J. Polym. Mater.* 14(3-4):165-189.
22. MALDAS, D., B. V. KOKTA, R. G. RAJ VE C. DANEALU. 1988. Improvement of the mechanical properties of sawdust wood fiber-polystyrene composites by chemical treatment *Polymer* 29:1255-1265.
23. SANADI, A. R., R. M. ROWELL VE R. A. YOUNG. 1992. Estimation of fiber-matrix interfacial shear strengths in lignocellulosic-thermoplastic composites. Sayfa 81-92. Editörler R. M. Rowell, T. L. Laufenberg ve J. K. Rowell. Materials interactions relevant to recycling of wood-based materials, cilt 266. Materials Research Society, Pittsburgh, PA.
24. MALDAS, D. VE B. V. KOKTA. 1990. Influence of phthalic anhydride as a coupling agent on the mechanical behavior of wood fiber-polystyrene composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 41:185-194.
25. JOHN, W. E. 1982. Isocyanate as wood binders: A review *J. Adhes.* 15:59-67.
26. MALDAS, D. VE B. V. KOKTA. 1989. Improving adhesion of wood fiber with polystyrene by the chemical treatment of fiber with a coupling agent and the influence on the mechanical properties of composites. *J. Adhes. Sci. Technol.* 3(7):529-539.