

## SAKSİNİK ANHİDRİT MODİFİKASYONU İLE *EUCALYPTUS GRANDIS* W. HILL ex MAIDEN DIRİ ODUNUNA BOYUTSAL SABİTLİK KAZANDIRILMASI

Nihat Sami ÇETİN<sup>1</sup>, Gamze GÜLTEKİN, Nilgöl ÖZMEN

<sup>1</sup>Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Orman Fakültesi, 46060, Kahramanmaraş, nihatcetin@ksu.edu.tr

### ÖZET

Ülkemizde de olduğu gibi, kısıtlı orman kaynaklarına sahip ülkelerde hızlı yetişen odun türlerinin plantasyonu önem taşımaktadır. 1885 yılında ilk defa Türkiye'de dikimi gerçekleştirilen okaliptüs türleri hızlı yıllık artım özellikleri sayesinde ekonomik açıdan büyük önem taşımaktadır. Selüloz ve kağıt, kompozit ve odun kömürü üretimi gibi endüstriyel kullanımlarda çok yönlü ve kullanışlı özellikleriyle oldukça geniş kullanım alanı bulunan okaliptüs odununun, yüksek oranda çalışma göstermesi (%14 hacimsel değişim) nedeniyle çeşitli kullanım alanlarında değerlendirilmesi kısıtlı kalmaktadır.

Bu çalışmada, *Eucalyptus grandis* diri odun örnekleri saksinik anhidrit ile pridin kataliz eşliğinde üç farklı reaksiyon sıcaklığında (80, 100 ve 120°C'de) ve farklı reaksiyon sürelerinde kimyasal modifikasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Saksinik anhidrit modifikasyonu ile maksimum %56 ağırlık kazancı (WPG) seviyeleri elde edilmiştir. Reaksiyon ilk üç saat içerisinde tamamlanmış, reaksiyon süresinin artırılması WPG seviyelerinde bu noktadan sonra belirgin bir artış meydana getirmemiştir. Reaksiyon Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre (FTIR) analizi ile karakterize edilmiştir.

Farklı seviyelerde saksinik anhidrit ile modifiye edilen örneklerin boyutsal değerleri (ASE) odun örneklerinin 5 gün süresince saf su içerisinde vakum altında bekletilmesi takibinde 103±2°C fırında 2 gün kurutulması testi ile elde edilmiştir. Sonuç olarak, %35 WPG seviyelerinde modifiye edilen okaliptüs örneklerine %43 oranında daralmaya veya şişmeye karşı etkinlik derecesi (ASE) kazandırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kimyasal modifikasyon, *Eucalyptus grandis*, Boyutsal Sabitlik, Saksinik anhidrit

## DIMENSIONAL STABILISATION OF *EUCALYPTUS GRANDIS* W. HILL ex MAIDEN SAPWOOD WITH SUCCINIC ANHYRIDE

### ABSTRACT

Plantation of fast growing wood species has many advantages in the countries where the forest resources are limited like in Turkey. *Eucalyptus* species, which have economic importance because of their fast growth, first were introduced in the 1885's. It has been widely used on several industrial applications such as cellulose and paper industry, composites and production of charcoal because of versatility and usefulness of wood. But, it may not be suitable for use in those parts of places that have large seasonal changes in atmospheric moisture because of high dimensional changes of wood (14%).

In this study, *Eucalyptus grandis* sapwood species were modified with succinic anhydride in the presence of pridin as a catalyst at different reaction temperatures (80, 100, 120°C) and reaction times. Maximum 56% WPG values were obtained at 3 hours reaction time and not changed significantly with a further increment in the reaction time.

ASE values were calculated from the result of water soaking (5 days in deionised water) and oven-dry (2 days at 105±2°C) test. As a result, ca. 43% ASE values were obtained due to chemical modification of wood at 35% of WPG.

Keywords: Chemical modification, *Eucalyptus grandis*, Dimensional Stability, Succinic anhydride

## GİRİŞ

Odun ve odun kökenli materyallerin kullanımı hızlı nüfus artışının ve endüstriyel gelişmeye bağlı olarak artış göstermektedir. Tüketim miktarı kadar üretim yapılamaması sonucunda dünya orman alanları ortalama her yıl 9,4 milyon hektar azalma gösterdiği rapor edilmiştir (Özkurt, 2002). Orman ürünlerine olan talebin karşılanması ve kısıtlı orman kaynakların tüketiminin önüne geçilmesi için çeşitli alternatif çözümler aşağıda belirtilmiştir (Rowell vd., 1991; Maloney, 1992; Grigoriou vd., 2000); bunlar:

- Hızlı yetişen (kavak, okaliptüs vb.) ağaç türlerinin veya kenaf, keten vb. yıllık bitkilerin yetiştirilmesi
- Odun ve odun kökenli ürünlerin geri dönüşümü
- Tarım yan ürünlerinin ve atıklarının değerlendirilmesi (pamuk, mısır, tütün, ayçiçeği sapsarı vb.)

Ülkemizde de olduğu gibi, kısıtlı orman kaynaklarına sahip ülkelerde hızlı yetişen odun türlerinin plantasyonu önem taşımaktadır. Okaliptüs cinsi ülkemize ilk defa 1885 yılında *Eucalyptus camaldulensis* türü ile girmiş ve okaliptüs türleri hızlı yıllık artım özelliği sayesinde ekonomik açıdan büyük önem taşıdığı rapor edilmiştir (Saygıdeğer, 1987). Okaliptüslerde yıllık artımın türlere ve yetişme ortamına büyük oranda değişim gösterdiği ve 1 m<sup>3</sup> ile 50 m<sup>3</sup> arasında olabildiği belirtilmiştir. *Eucalyptus grandis* türleri ile yapılan orijin denemesinde 5. yıl sonunda bazı orijinlerin 50,5 m<sup>3</sup>/ha yıllık artıma ulaştıkları tespit edilmiştir (Avcıoğlu ve Gürses, 1988). Okaliptüs türleri ile ilgili araştırma çalışmaları Doğu Akdeniz Ormancılık Araştırma Müdürlüğü tarafından 1967 yılında başlamış ve okaliptüs cinsine ait 191 tür ve 609 orijin test edilmiştir (Özkurt, 2002). Okaliptüs odunu dünyada kullanım alanlarına bakıldığında başta selüloz ve kağıt, mobilya, parke ve kompozit endüstrilerinde, ülkemizde ise ambalaj sanayi, yakacak odun ve odun kömürü üretimi gibi oldukça geniş kullanım alanlarında değerlendirilmektedir.

Okaliptüs odununun kullanım alanlarını kısıtlayan en önemli dezavantajları arasında, kurutma zorluğu ve kurutma esnasında meydana gelen şekil değişikliği, çalınması yani havanın bağıl nemine bağlı olarak daralma ve genişlemesi gelmektedir. Kimyasal modifikasyon işlemi okaliptüs (*Eucalyptus camaldulensis*) diri odun örnekleri üzerine uygulanmış ve asetik anhidrit ile %14'ler seviyesinde kimyasal olarak modifiye edilen okaliptüs odunları %70'ler seviyesinde daralmaya veya şişmeye karşı etkinlik derecesi (ASE) kazandırılmıştır (Çetin ve Özmen, 2008). Başka bir çalışmada, okaliptüs (*Eucalyptus grandis*) diri odunlarına boyutsal stabilite sağlamak için propionik anhidrit ile pridin kataliz eşliğinde farklı ağırlık kazançları elde edilecek şekilde kimyasal modifikasyon işlemi gerçekleştirilmiş ve %26 WPG seviyelerinde modifiye edilen okaliptüs diri odun örneklerine %83 oranında daralmaya veya şişmeye karşı etkinlik derecesi (ASE) kazandırıldığı belirtilmiştir (Çetin vd., 2009).

Bu çalışmada, halkasal anhidrit olan saksinik anhidrit ile okaliptüs (*Eucalyptus grandis*) diri odunlarının modifiye edilmesi ve bunun sonucunda oduna kazandırılan boyutsal stabilite tespiti için çalışma gerçekleştirilmiş ve modifiye edilen örnekler FTIR analizi ile karakterize edilmiştir. Kimyasal modifikasyon işleminin odunun şişme ve daralmasına karşın etkinlik derecesinin bulunması için 5 gün saf suda, takibinde 2 gün

105±3°C'deki fırında bekletilmiş ve bu işlem 10 kez tekrar edilerek şişmeye karşı etkinlik (ASE) derecesi tespit edilmiştir.

## YÖNTEM

Kimyasal modifikasyon işlemi öncesi odun örnekleri (2 cm x 2 cm x 0,5 cm; teğet x radyal x uzunlaması) boyutlarında kesilmiş, yıllık halkalar birbirine paralel olan örnekler seçilmiştir. Kimyasal modifikasyon işlemi öncesi örnekler 6 saat boyunca toluen/aseton/etanol karışımı (4/1/1, hacim/hacim) ile sokslet aleti yardımıyla ekstraksiyon işlemine tabi tutularak ekstraktif maddelerinden arındırılmış ve 105±3°C'deki fırında gece boyunca kurutulmuş, 30 dakika süresince fosfor pentoksit içeren desikatörde bekletilen örneklerin ağırlıkları ( $W_1$ ) ölçülmüştür.

Bu çalışmada okalıptüs (*Eucalyptus grandis*) diri odun örnekleri farklı reaksiyon sıcaklıklarında (80, 100 ve 120°C) ve farklı reaksiyon sürelerinde (10, 15, 30, 60, 120, 180 ve 360 dakika) pridin kataliz eşliğinde saksinik anhidrit ile kimyasal olarak modifiye edilmişlerdir. Modifikasyon işlemi sonrası reaksiyona girmemiş kimyasalların uzaklaştırılması için örnekler 6 saat boyunca toluen/aseton/etanol karışımı (4/1/1, hacim/hacim) ile sokslet aleti yardımıyla ekstraksiyon işlemi uygulanmış ve sonrasında 105±3°C'de gece boyunca fırında kurutulan örnekler fosfor pentoksit içeren desikatör içerisinde 30 dakika bekletildikten sonra ağırlıkları ( $W_2$ ) hassas terazide tartılmış ve mikrometre yardımıyla hacimleri (V) ölçülmüştür.

Modifikasyon işlemi sonrası örneklerde meydana gelen yüzde ağırlık kazancı (WPG) değerleri aşağıdaki formül 1 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$WPG (\%) = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 \quad (\text{Formül 1})$$

$W_1$  = Modifikasyon önceki fırın kuru örnek ağırlığı

$W_2$  = Modifikasyondan sonra fırın kuru örnek ağırlığı

### Boyutsal Sabitlik Testi

Saksinik anhidrit modifiye edilmiş fırın kuru odun örneklerinin ebatları, ±0.01 mm hassasiyet ile mikrometre yardımıyla ölçüldü. Ölçümlerden sonra, odun blokları destile edilmiş su içerisinde vakum ve atmosfer basıncı döngüsü uygulanarak su ile tam doymun hale getirildi. Örnekler toplam 5 gün süre ile suda bekletildikten sonra su ile doymun hacimleri belirlendi. Ölçümlerden sonra, bloklar etüve alınarak 105°C'de 48 saat süre ile değişmez bir kuruluk sağlanıncaya kadar kurutuldu. Tamamen kurutulan örneklerin ebatları tekrar ölçüldü. Fırın kuru ve suda bekletme işlemleri toplam 10 kez tekrar edildi. Şişme katsayısı (S %) formül 2 ve boyutsal sabitlik etkinlik (ASE %) değerleri formül 3 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$S\% = \left[ \frac{(H_{yaş} - H_{kuru})}{H_{kuru}} \right] \times 100 \quad (\text{Formül 2})$$

S% = Şişme katsayısı

H<sub>yaş</sub> = Yaş hacim

H<sub>kuru</sub> = Fırın kurusu hacim

$$ASE\% = \left[ \frac{(S_{kontrol} - S_{modifiye})}{S_{modifiye}} \right] \times 100 \quad (\text{Formül 3})$$

ASE% = Boyutsal sabitlik etkinliği

S<sub>kontrol</sub> = Modifiye edilmemiş odunun şişme katsayısı

S<sub>modifiye</sub> = Modifiye edilmiş odunun şişme katsayısı

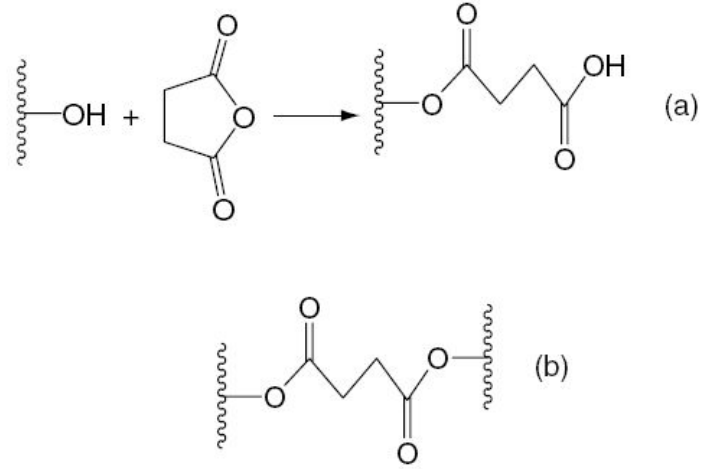
#### FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) Analizi

Saksinik anhidrit modifiye edilmiş ve kontrol odun örnekleri öğütüldükten sonra potasyum bromür (KBr) ile %1'lik karışım hazırlanarak kalıp içerisinde şeffaf bir tablet haline getirildi. Tabletler Shimadzu FTIR-8400S Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre cihazı ile 4 cm<sup>-1</sup> (40 skan) ile infrared absorpsiyon spektrasi sağlandı.

#### BULGULAR

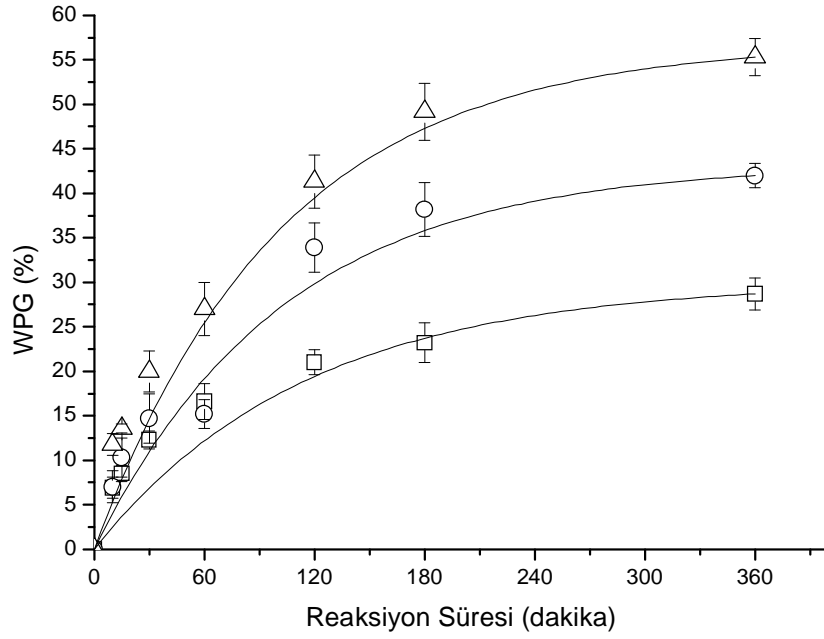
##### Okalıptüs odun bloklarının saksinik anhidrit ile modifikasyonu

Okalıptüs odun blokları ile saksinik anhidrit arasında gerçekleşen reaksiyonun mekanizması Şekil 1'de gösterilmiştir. Farklı reaksiyon süreleri ve reaksiyon sıcaklıklarının ağırlık kazançları (WPG) değerleri üzerine etkisi Şekil 2'de gösterilmiştir. Şekil 2'den de görüleceği gibi, okalıptüs odun blokları 120°C'de gerçekleştirilen saksinik anhidrit modifikasyonu ile %56'lık bir ağırlık kazancı (WPG) sağlamıştır. %35'in üstünde ağırlık kazancı (WPG) değerleri elde edildiğinde örneklerde çatlama meydana gelmiş ve %40 üzerindeki WPG değerlerinde ise modifikasyon sonucunda örnek hacminde meydana gelen artış nedeniyle örnekler tamamen parçalanmıştır. 100°C'de gerçekleştirilen saksinik anhidrit modifikasyon işleminde ise 360 dakika sonunda %42 seviyelerinde WPG değerlerine ulaşılmıştır. 80°C gerçekleştirilen modifikasyon işleminde daha düşük ağırlık kazancı değerleri elde edilmiştir (6 saat reaksiyon süresi sonrasında maksimum %29 WPG değerine ulaşılmıştır).

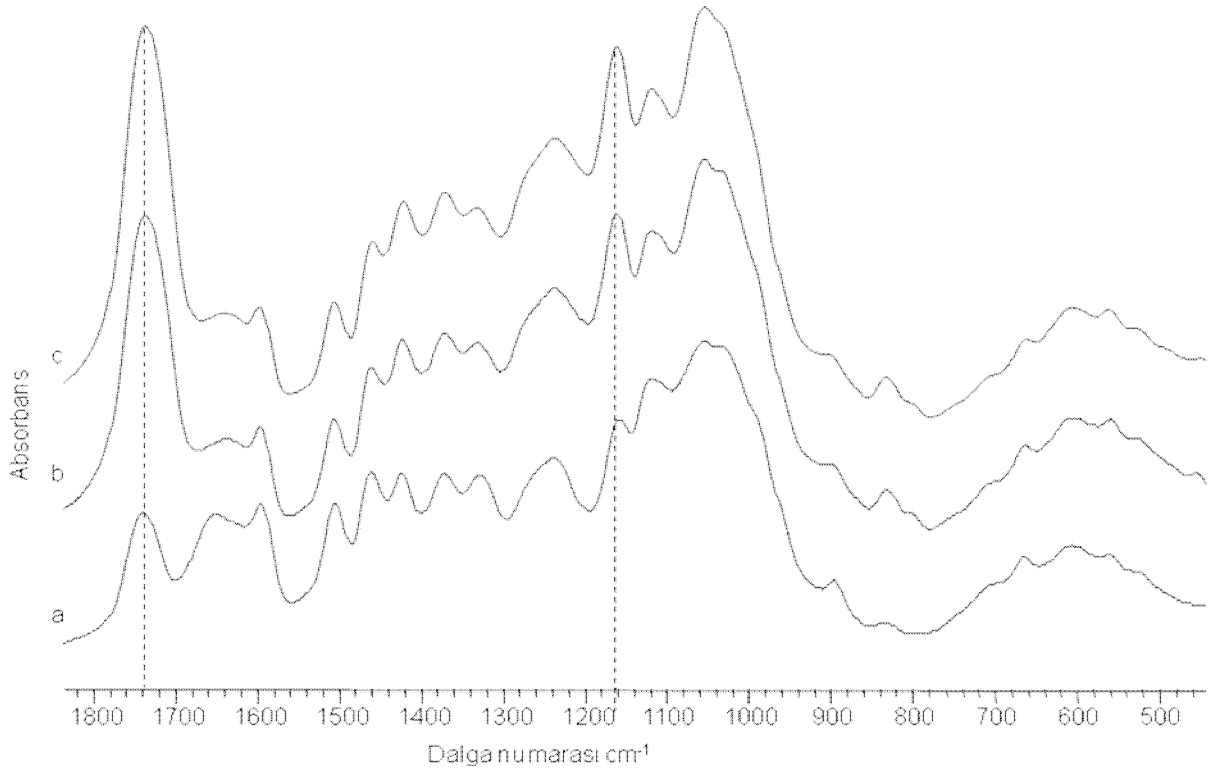


Şekil 1. Odun ile SA arasında gerçekleşen reaksiyon (a) ve diester oluşumu –çapraz bağ- (b) (Hill 2006)

Saksinik anhidrit ile okaliptüs odun bloklarının arasında gerçekleşen reaksiyon FTIR spektra analizi ile karakterize edilmiştir. Şekil 3’de saksinik anhidrit ile modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş (kontrol örnekleri) okaliptüs örneklerinin FTIR spektrası gösterilmektedir. Saksinik anhidrit ile modifiye edilmiş odun örneklerinin spektrasında, saksinil grubunun odunun hidrosil grubuna ester bağı ile bağlandığını  $1748\text{ cm}^{-1}$ ’de oluşan yeni pik ile ispatlanmakta ve bu pik oduna bağlanan karbonil gruplarından ( $\nu_{\text{C=O}}$ ) kaynaklanmaktadır.  $1162\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik de saksinik anhidrit modifikasyonundan sonra artış göstermiştir, bu pikler saksinil gruplarının yapısında bulunan C-H bağına karşılık gelmektedir (Silverstein vd., 1991).



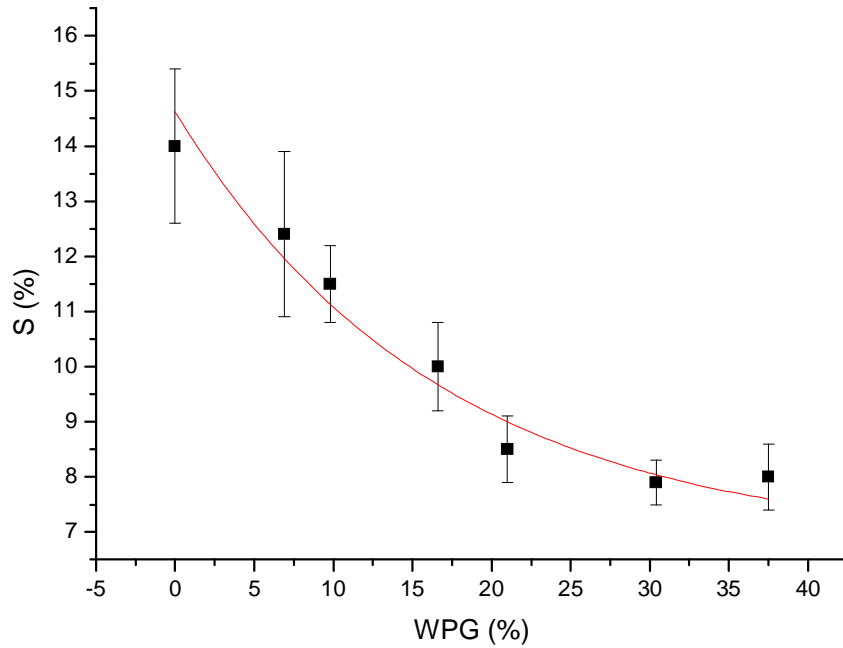
Şekil 2. Farklı reaksiyon süreleri ve sıcaklıklarında (üçgen= 80°C, daire= 100°C ve kare= 120°C) saksinik anhidrit ile modifiye edilen okaliptüs diri odun yüzde ağırlık kazancı (WPG) değerleri



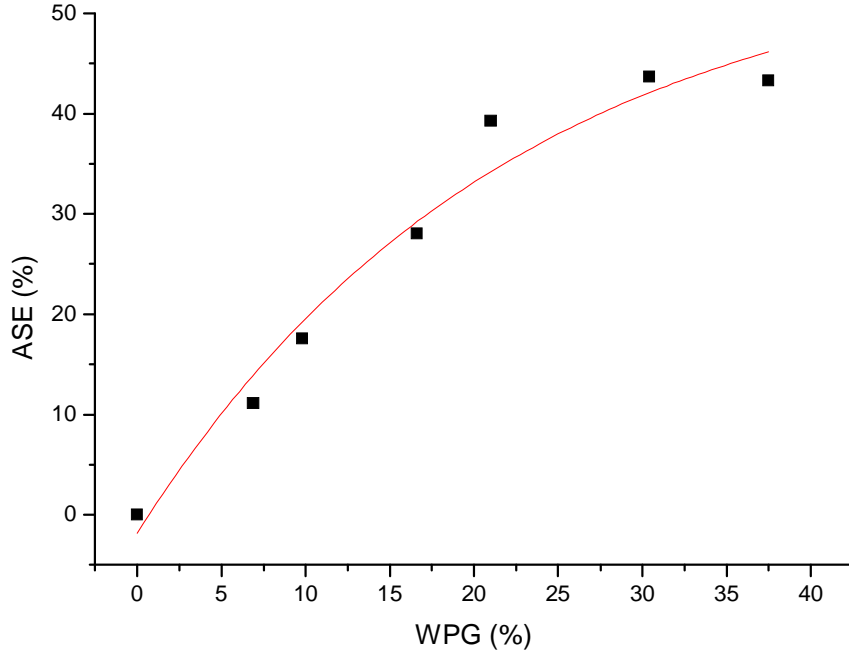
Şekil 3. Okaliptüs (*Eucalyptus grandis*) diri odunlarının saksinik anhidrit modifikasyonu öncesi (a) ve sonrası (b= %34 WPG; c= %42 WPG) FTIR analiz sonuçları

Saksinik anhidrit ile modifiye edilmiş okalıptüs odunlarının boyutsal stabilite testleri üzerine, ağırlık kazancının etkisi araştırılmıştır. Modifiye edilen örneklerle sağlanan altı farklı ağırlık kazancı (%6,9; %9,8; %16,6; %21; %30,4 ve %37,5) esas alınarak, 5 gün suya daldırma ve 2 gün fırında bekletme döngüsü toplam 10 kez tekrar edildi. Modifiye edilen örneklerde her bir ağırlık grubu için 5 adet ve kontrol örneği olarak 20 adet örnek kullanılmıştır. Kontrol ve farklı seviyelerde saksinik anhidrit modifiye edilen örneklerin yüzde şişme katsayıları [S(%)] hesaplanmış ve sonuçlar Şekil 4'te gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi kontrol okalıptüs örnekleri %14'ler gibi şişme katsayısı gösterirken, saksinik anhidrit ile %20 WPG ve üzeri seviyelerde modifiye edilen okalıptüs örneklerinde şişme katsayısı %8'ler seviyesine düşmüştür.

Modifikasyon işleminin odunun boyutsal stabilitesi üzerine etkisini daha iyi anlayabilmek için şişmeye karşı etkinlik derecesi (ASE) değerleri hesaplanarak Şekil 5'de gösterilmiştir. %30 seviyelerinde saksinik anhidrit ile modifiye edilen örnekler en iyi ASE değerleri (%44) sergilemiştir. Yapılan başka bir çalışmada %7, %9, %15, %19 ve %26 WPG değerlerinde propionik anhidrit modifiye edilmiş okalıptüs örnekleri %13, %34, %54, %75 ve %83 ASE değerlerini göstermiştir (Çetin vd., 2009). Bu sonuçlardan da görüleceği gibi okalıptüs odununa saksinik anhidrit ile yapılan modifikasyon işlemi propionik anhidrite göre daha az etkin olmaktadır.



Şekil 4. Farklı WPG (%) değerlerinde saksinik anhidrit ile modifiye edilen okalıptüs örneklerinin şişme katsayıları (S(%))



Şekil 5. Farklı WPG (%) değerlerinde saksinik anhidrit ile modifiye edilen okaliptüs örneklerinin şişmeye karşı etkinlik değerleri (ASE (%))

## SONUÇ

Saksinik anhidrit modifikasyonu ile okaliptüs diri odununa orta derecede boyutsal sabitlik kazandırılması mümkündür. Saksinik anhidrit ile %7, %10, %17, %21, %30 ve %38 WPG seviyelerinde modifiye edilen okaliptüs diri odunları %11, %18, %28, %39, %44 ve %43 seviyelerinde şişmeye karşı etkinlik derecesi (ASE) kazandırılmıştır. Bu seviye diğer anhidritler ile yapılan modifikasyon işlemlerinde kazandırılan ASE değerlerine göre oldukça düşük değerlerdir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma, KSÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi tarafından desteklenmiştir (Proje No: 2007/3–10).

## KAYNAKLAR

- Avcıoğlu, E. ve Gürses, M. K., 1988. *Eucalyptus grandis* Orijin Denemesi, Kavak ve Yabancı Tür Orman Ağaçları Araştırma Enstitüsü Teknik Bülten No: 142, İzmit.
- Çetin, N. S. ve Özmen, N. 2008. Asetillendirme ile *Eucalyptus camaldulensis* Dehin. Diri Odununa Boyutsal Sabitlik Kazandırılması. I. Ulusal Okaliptüs Sempozyumu, Tarsus, M. Yılmaz, A.E. Akay ve A. Yüksel (eds.), İrfan Ajans, Adana, 134-141.



- Çetin, N. S., Gültekin, G., Özmen, N. ve Birinci, E. 2009. Propionik anhidrit modifikasyonu ile Eucalyptus Grandis W. Hill ex Maiden diri odununa boyutsal sabitlik kazandırılması. I. Ulusal Batı Karadeniz Ormancılık Kongresi Bildiriler Kitabı, M. Sarıbaş, L. G. Kaya (eds.), ISSN: 1302-0943, Cilt II, 647-655.
- Grigoriu, A., Passili, C. ve Voulgaridis, E. (2000), Experimental Particleboards from Kenaf Plantations Grown in Greece. Holz als Roh- und Werkstoff. 58, 309-314.
- MALONEY, T. M. 1992. Effects of Improved Product Design and Processing Technologies on Future Demand for Wood Fibre. In Wood Product Demand and the Environment. A Forest Products Research Society International Conference Proceedings. 101-107.
- Özkurt, A. 2002. Management of Fast Growing Plantations. Kavak ve Hızlı Gelişen Orman Ağaçları Araştırma Enstitüsü, İzmit.
- Rowell, R. M., Youngquist, J. A. ve McNatt, D. 1991. Composites from Recycled Materials. In proceeding 25th International Particleboard/Composite Materials Symposium W.S.U., Pulman, Washington, 301-314.
- Saygıdeğer, S., 1987: Tarsus-Karabucak Eucalyptus Ormanlarında Bazı Eucalyptus Türleri Arasında Büyüme Hızı, Verim ve Kalori Değerleri Karşılaştırmaları. Kavak ve Hızlı Gelişen Yabancı Tür Orman Ağaçları Araştırma Enstitüsü Dergisi, 1987/1, İzmit.
- Silverstein, R. M., Bassler, G. C. ve Morrill, T. C. 1991. Spectrometric Identification of Organic Compounds. John Wiley and Sons, Inc., Singapore.