

57759

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

KALEM İMALATINDA KULLANILAN AĞAÇ MALZEMENİN
KİMYASAL YÖNDEN İNCELENMESİ

Kimyager Ömer DALMAN

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"Yüksek Lisans (Kimya)"
Ünvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 12.01.1996

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 01.02.1996

İ.Ş. YÜKSEK ÖĞRETİM
DOKÜMAN TASYON M.

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Mustafa ÖZDEMİR

Jüri Üyesi : Doç.Dr. Nurettin YAYLI

Jüri Üyesi : Y.Doç.Dr. Mehmet TÜFEKÇİ

Enstitü Müdürü : Prof.Dr. Fazlı ARSLAN

OCAK - 1996
TRABZON

57759

ÖNSÖZ

"Kalem İmalatında Kullanılan Ağaç Malzemenin Kimyasal Yönden İncelenmesi" konulu bu araştırma, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü bünyesinde Yüksek Lisans tezi olarak hazırlanmıştır.

Bu çalışma sırasında her türlü kolaylığı gösteren ve bilimsel katkılarını esirgemeyen tez hocam Sayın Prof.Dr.Mustafa ÖZDEMİR'e içtenlikle teşekkürü bir borç bilirim. Ders ve tez aşamalarında yardımlarını ve katkılarını gördüğüm Kimya Bölümü Öğretim Üyeleri ve Araştırma Görevlilerine, Giresun Adel-Lata Fabrikasındaki çalışmalarında fabrikanın bütün imkanlarından yararlanmamı sağlayan değerli fabrika müdürü Sayın Ali OCAK'a, Orman Fakültesi öğretim üyelerinden Y. Doç. Dr. Ümit C. YILDIZ ve Y. Doç. Dr. Gürsel ÇOLAKOĞLU'na, Öğretim Görevlisi Ertan İSKENDEROĞLU'na, IR spektrumlarının yorumlanmasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Y.Doç.Dr. Mehmet TÜFEKÇİ ve Y.Doç.Dr.Kemal SANCAK'a şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında her türlü manevi ve maddi desteğini gördüğüm aileme ve isimlerini yazamadığım değerli arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Trabzon, Ocak 1996

Ömer DALMAN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	II
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİL LİSTESİ	VII
TABLO LİSTESİ	VIII
SEMBOL LİSTESİ	IX
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Odunda Bulunan Kimyasal Madde Sınıfları	2
1.3. Odunun Bileşenlerine Ayrılması	3
1.4. Odun-Su İlişkileri ve Odunun Çalışması	5
1.4.1. Odunun Çalışma Mekanizması	6
1.4.2. Selüloz	7
1.4.3. Mikrofibril ve Fibriller	7
1.4.4. Adsorbsiyon ve Desorbsiyon	8
1.4.5. Çalışmanın Sakıncaları	10
1.5. Odun-Su İlişkilerini Azaltıcı ve Su Almayı Önleyici Yöntemler	11
1.5.1. Su Almayı Önleyici (Water Repellent) Yöntemler	12
1.6. Odunun Anatomik Yapısı	16
1.6.1. İğne Yapraklı Ağaç (İ.Y.A) Odunları	16
1.6.2. Yapraklı Ağaç (Y.A) Odunları	17
1.6.3. Odunda Sıvıların Hareketi	17
1.7. Emprenye Maddeleri ve Uygulama Yöntemleri	19
1.7.1. Emprenye Maddeleri	19
1.7.1.1. Yağlı Emprenye Maddeleri	19
1.7.1.2. Suda Çözünen Emprenye Maddeleri	19
1.7.1.3. Organik Çözücüde Çözünen Emprenye Maddeleri	19
1.7.2. Uygulama Yöntemleri	20
1.7.2.1. Basınç Uygulamayan Yöntemler	20

1.7.2.1.1. Fırça ve Püskürtme Yöntemleri	20
1.7.2.1.2. Kısa ve Uzun Süreli Daldırma Yöntemleri	20
1.7.2.1.3. Sıcak-Soğuk Açık Tank Yöntemi	20
1.7.2.1.4. Diffüzyon Yöntemi	20
1.7.2.2. Basınç Uygulayan Yöntemler	21
1.7.2.2.1. Dolu Hücre (Bethell) Yöntemi	21
1.7.2.2.2. Boş Hücre (Rueping) Yöntemi	21
1.7.2.3. Vakum Uygulayan Yöntemler	21
1.7.3. İdeal Model	22
1.8. Kurşun Kalem Endüstrisinde Kullanılan Ağaç Türleri	23
1.8.1. Kalem Ardıcı (<i>Juniperus virginiana</i> L.)	23
1.8.2. Su Sediri (<i>Libocedrus cedurrers</i> Torr.)	23
1.8.3. Afrika Ardıcı (<i>Juniperus piocera</i> Hichst)	23
1.8.4. Boylu Ardıç (<i>Juniperus excelsa</i> Bieb.)	23
1.8.5. Kokulu Ardıç (<i>Juniperus feoedidissima</i> Willd.)	24
1.8.6. Toros Sediri (<i>Cedrus libani</i> A. Fichard)	24
1.8.7. Kara Kavak (<i>Populus nigra</i>) ve İtalya Servi Kavağı (<i>Populus nigra</i> subsp. <i>nigra</i> cv- <i>italica</i>)	24
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	25
2.1. Materyal	25
2.1.1. Ağaç Malzeme	25
2.1.2. Emprenye Maddeleri	25
2.2. Metod	26
2.2.1. Emprenye İşlemi	26
2.2.1.1. Dolu Hücre (Bethell) Yöntemi	27
2.2.1.2. Çözeltinin Hazırlanması	27
2.2.1.3. Emprenye İşleminin Yapılması	28
2.3. Kurutma İşlemi	28
3. BULGULAR	30
3.1. Örneklerin Spektroskopik Analize Hazırlanması	30
4. İRDELEME VE DEĞERLENDİRME	32
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	33
6. KAYNAKLAR	34
7. ÖZGEÇMİŞ	36

ÖZET

Bu çalışmada, kurşun kalem endüstrisinde kullanılan kavak odunun nem alışverişini önlemek için uygulanan emprenye yöntemi sonunda ağaç malzeme üzerinde kimyasal ve fiziksel yönde bir değişikliğin olup olmadığı incelenmiştir.

Denemelerde İtalya Servi Kavağı (*Populus nigra* subsp. *nigra*) radyal biçme yöntemiyle, 5x72x185 mm boyutlarında deneme örnekleri hazırlanmıştır. Örnekler, %8'lik parafin çözeltisi hazırlanarak Dolu Hücre Yöntemiyle emprenye edilmişlerdir. Emprenye öncesi ve sonrası ağaç malzemelerin IR spektrumları alınarak karşılaştırılması yapılmıştır.

Elde edilen sonuçlar ağaç malzemenin kimyasal yapısında bir değişikliğin olduğunu göstermemesine rağmen, fiziksel özelliklerinde önemli değişmelerin olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Kavak odunu, parafin çözeltisi, Dolu Hücre Yöntemi, Odun emprenyesi, IR spektroskopisi.

SUMMARY

The Chemical Investigation of Wood Material Used in Pencil Manufacture

In this work, an investigation was made of find out whether an application of impregnation method was any effect on physical and chemical properties of wood material.

In the experiments, state samples with 5x72x185 mm dimension were prepared from Italian poplar (*Populus nigra* subsp. *nigra*) by radial cutting technique. The samples were impregnated by full-cell impregnation process in 8% paraffin solution. A comparison of the IR spectra was made before and after the impregnation process.

The results have indicated some important physical changes was observed although significant change on chemical properties of wood material.

Key Words: Poplar wood, paraffin solution, Full-Cell impregnation method, wood impregnation, IR spectroscopy.

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Odun Bileşiklerinin İdealize Edilmiş Taslağı	4
Şekil 2. Serbest su ve bağlı su	5
Şekil 3. Hücrenin enine kesit şeması	6
Şekil 4. Selülozun açık formülü	7
Şekil 5. Odunsu hücre çeperinde fibriller ve fibril yapısı	8
Şekil 6. Misel yapısı	8
Şekil 7. Teğet ve radyal kesilmiş odunlar	10
Şekil 8. Su almayı önleyici ve boyut stabilizasyonu sağlayıcı yöntemlerin genişleme/ zaman eğrisi	12
Şekil 9. Su almayı önleyici (water repellent) işleminin genişleme zaman eğrisi	13
Şekil 10. Kılcal borularda suyun yüzeyi ıslattığı (a) ve ıslatmadığı (b) durumları	18
Şekil 11. İdeal modele göre hücre çeperlerinin hidrofob tabakayla kaplanması	22
Şekil 12. Örnek elde edilmesinde işlem akışı	26
Şekil 13. Çalışmada kullanılan emprenye tesisi şeması	27
Şekil 14. Emprenyesiz lataların IR spektrumu, (KBr, cm^{-1})	30
Şekil 15. Emprenyeli lataların IR spektrumu, (KBr, cm^{-1})	31

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Kavak örnekleri kurutma programı	29
Tablo 2. Emprenyesiz odunun IR spektrumu deęerlendirmesi (KBr, cm ⁻¹)	32
Tablo 3. Emprenyeli odunun IR spektrumu deęerlendirmesi (KBr, cm ⁻¹)	32



SEMBOL LİSTESİ

- P_c : Kapiler basınç farkı
 σ : Sıvı yüzey gerilim katsayısı
 θ : Sıvı / katı temas açısı
r : Kılcal boru yarıçapı
K.T.(e) : Kuru termometre
P.F. : Psikrometrik fark
Y.T. : Yaş termometre
B.N. : Bağlı nem
D.R. : Denge rutubeti
 $\bar{\nu}$: Dalga sayısı, cm⁻¹
%T : Yüzde geçirgenlik

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

İnsanoğlunun var oluşundan beri kullanılan ağaç malzeme, günümüzde de çok daha değişik amaçlar için kullanılmaktadır. Orman varlığının giderek azalması nedeniyle ağaç malzemenin en iyi biçimde değerlendirilmesi kaçınılmaz bir durumdur. Günümüzde 4000'den fazla endüstriyel ürün kısmen veya tamamen ağaç malzemedен kaynaklanmaktadır. Örneğin; yapıştırıcılar, boyalar, cilalar, plastikler, şekerler, reçineler, duvar kaplamaları, lif levhaları, kontraplaklar, yağlar, dezenfektanlar, alkoller, tuvalet kağıdı, peçeteler, kağıt torbalar, ilaçlar, odun kömürü, sabunlar, çatı kaplama materyali, mürekkepler, hayvan yemleri, patlayıcılar gibi daha pek çok madde ağaç malzemedен yapılır.

Günümüzde odun ve kereste üretimi, tüm tüketimi karşılayacak ölçüde değildir. Orman ürünlerinden yararlanma biçimi de, bir ülkeden diğerine değişmektedir. Gelişmiş ülkelerde kesilen odunun ancak önemsiz bir kısmı yakıt olarak kullanılırken az gelişmiş ülkelerde ormandan elde edilen hasılatın büyük bir kısmı yakıt olarak tüketilmektedir. Kanada gibi ormanca zengin bazı ülkelerde kesim artıkları toplanarak temizlik amacıyla yakılırken birçok ülkede insanlar bir parça odun bulabilmek için büyük çaba sarfetmek zorundadırlar.

Bilindiği gibi odun higroskopik bir maddedir. Tam kuru haldeki bir odun havanın nemi ile temas geçirilirse civarındaki havanın bağıl nem basıncı odunun içerisindeki su çekme gücüne eşit oluncaya ve hava ile odun arasında higroskopik bir denge meydana gelinceye kadar içerisinde su çekmektedir. Odun ile hava arasında meydana gelen bu higroskopik denge havanın sıcaklığı ve bağıl nemine bağlı olarak değişmektedir. Havanın belli sıcaklık ve bağıl nem dereceleri odunda belli bir kuruluk derecesi meydana getirmektedir. Odun bu kuruluk derecesine uymadığı takdirde kullanım yerinin sıcaklık ve bağıl nemi tarafından tayin edilen higroskopik denge rutubetine doğru kurumakta veya nem almaktadır. Böylece higroskopik nem bölgesi olan %0 ile %28 nem dereceleri arasında odunun boyutlarında ve hacminde nem alma ile genişleme, kuruma ile daralma meydana gelmektedir. "Çalışma" olarak ifade edilen boyutlardaki bu değişme, her yönde aynı olmadığından gerilmelerin hasıl olmasına ve bu hal ise çatlama, çarpılma, eğilme, kamburlaşma ve birleşme yerlerinin açılıp kapanması gibi çeşitli sakıncalara yol açmaktadır. Bu durum boyut stabilizasyonunun özellikle önem kazandığı bazı kullanım alanlarında (parke, uçak ve gemi aksamı, mekik, ahşap kalıp, elektrik

izolatörleri, alet sapları, müzik aletleri, küçük el sanatları, mobilya ve kurşun kalem endüstrisi gibi) daha belirgin hale gelmektedir. Bunun dışında kereste endüstrisinde kuruma paylarının bırakılması zorunluluğu ortaya çıkmaktadır. Son olarak, üretim aşamaları arasında, yarı mamul haldeyken, ağaç malzemenin belirli rutubet derecelerini aşmaması gerekebilmektedir.

Bu nedenlerle ağaç malzemenin rutubetini kontrol altına almak ve "çalışmasını" azaltmak birçok kullanım yerinde gerekli olmaktadır. Bu amaçla çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler genel anlamda, fiziksel ve kimyasal etkili olarak iki temel gruba ayrılabilir. Fiziksel etkili yöntemler, odunda gözenekli yapı içindeki kapiler boşlukları çeşitli su almayı önleyici maddelerle doldurmak şeklinde koruma sağlarken, kimyasal etkili yöntemler odunda bulunan higroskopik grupları hidrofobik gruplara çevirerek etki yapmaktadır.

Rutubeti kontrol edilmek istenen ağaç malzemenin özelliklerine ve kullanım alanlarına göre bu iki yöntemden biri tercih edilebilmektedir.

Odunun ekonomiklik sınırları içinde böyle bir muameleye tabi tutulmasıyla, değişik kullanım alanlarında özellikle hammadde ve verim kayıplarının azaltılabileceği kuşkusuzdur.

Bu çalışmada Giresun Adel-Lata Fabrikasında kurşun kalem için ağaç işleme süreci esnasındaki kimyasal ve fiziksel değişimler enstrümental yöntemlerle incelenecektir.

1.2. Odunda Bulunan Kimyasal Madde Sınıfları

Odunun kimyasal bileşimi oldukça komplekstir. Odunsu doku anatomik yapının bir sonucu olarak düzenli bir yapı göstermeyen ve basit fiziksel karışımlar halinde bulunmayan çok sayıda kimyasal bileşiklerden oluşur. Bu nedenle odunun kimyasal özellikleri, bileşenlerin özelliklerinden ayrıntılı bir biçimde çıkarılamamaktadır.

Ağaç malzemenin büyük bir kısmı yüksek molekül ağırlığına sahip maddelerden oluşmakta ve bu nedenle de iç içe nüfuz eden yüksek polimerler sistemi olarak tanımlanmaktadır. Önemli yapısal değişimler olmaksızın bu polimerlerin ayrılması, izole edilmesi zor ve deney tekrarında aynı sonuçların eldesi güç bir iştir. Bunların yapısını ve özelliklerini açıklığa kavuşturmak için uzun ve yorucu araştırmalar gereklidir.

Odunda bulunan bileşikler aşağıda olduğu gibi kimyasal bir sınıflandırmayla belirli gruplara ayrılabilir:

Karbonhidratlar: Oundaki karbonhidratlar polisakkaritlerce temsil edilmektedir. Odun materyalinin 3/4'ünü oluştururlar. Bu sınıfa selüloz, hemiselüloz, nişasta, pektik maddeler, suda çözünen polisakkaritler girmektedir. Ağırlıkça odunun

yarısını selüloz oluşturur. Özsuyunda ve gelişen dokularda bulunan şekerler önemsiz miktarlarda yer alır.

Fenolik maddeler: Fenolik maddeler odunun %20-30'unu meydana getirir. Fenolik maddelerin en önemli kısmını lignin olarak tanınan bir sistem oluşturur. Fenolik maddelerin bir kısmı su veya organik çözücülerde çözünebilmektedir (tanenler, flobafenler, renkli maddeler ve lignanlar).

Terpenler: Terpenler ve terpenoit bileşikler hem uçucu hem de uçucu olmayan bileşikler içerir. Bu grup, ibrelilerde %5'e kadar ulaşır. Yapraklılarda ise hiç bulunmaz ya da çok az miktarda bulunur. Terebantinde bulunan uçucu bileşiklerle reçineyi oluşturan reçine asitleri en önemli bileşiklerdendir.

Alifatik asitler: Tüm ağaçlarda yüksek yağ asitleri esterler biçiminde yer alır. Az miktarlarda da serbest olarak bulunmaktadır. Asetik asit polisakkaritlerle esterleşmiş olarak %1-5 arasında yer alır.

Alkoller: Bu gruba alifatik alkoller (yağ alkolleri), steroller ve terpen alkoller girmektedir. Alkoller hem serbest hem de esterleşmiş olarak odunda yer almaktadır.

Aldehitler: Odunda az miktarda bulunan bileşiklerdir. Bunların en önemli grubu alifatik hidrokarbonlardır.

Alkaloitler: Bazı ağaç türlerinde bulunan alkaloitler en önemli miktarlara ulaşmaktadır. Genellikle düşük miktarlarda belirlenmiştir.

Proteinler: Proteinler gelişen dokularda önemli miktarlara ulaşır da gelişmiş (odunlaşmış) dokularda ancak %1 kadardır.

Polihidrik alkoller: Polihidrik alkollerde (siklitoller) odunun miktarda önemsiz bileşiklerindendir.

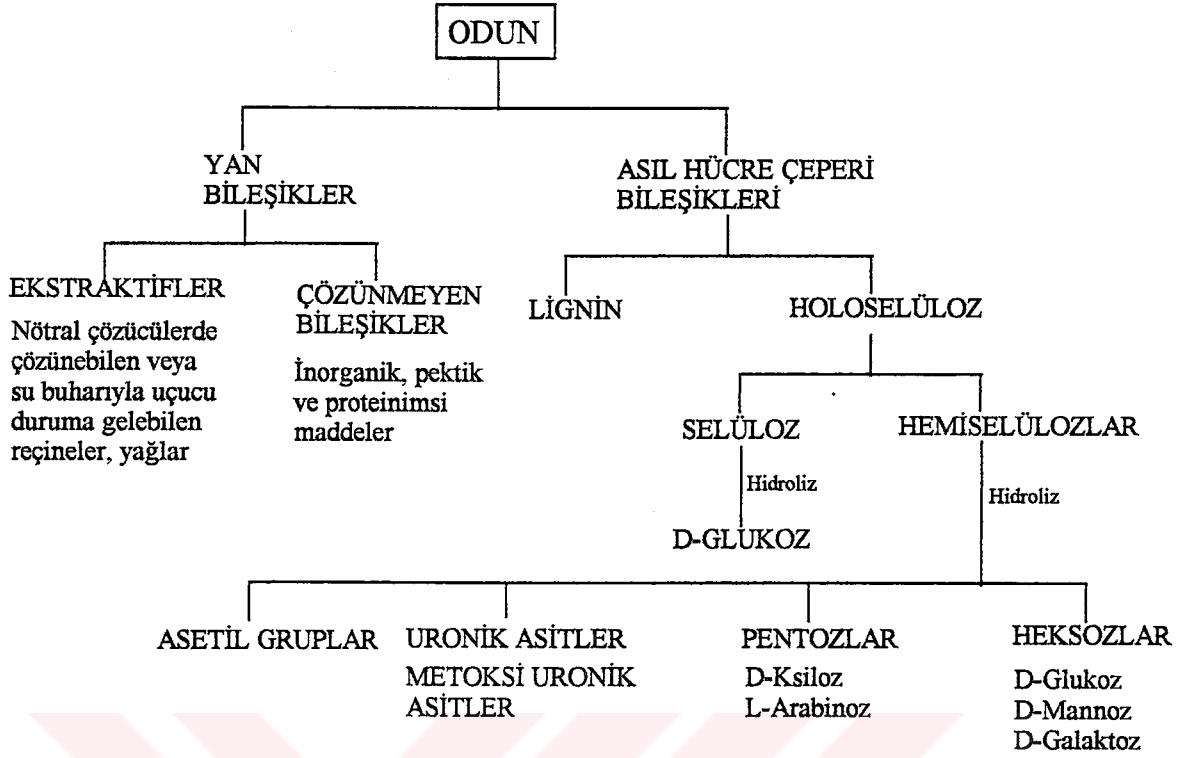
İki değerli asitler: Genellikle kalsiyum tuzları biçiminde bulunur. Kalsiyum karbonat, CaCO_3 ve kalsiyum oksalat, $\text{Ca}(\text{COO})_2$, gibi.

İnorganik bileşikler: İnorganik bileşiklerin miktarı ılıman iklim kuşağında gelişen ağaç türlerinde %0.5'den daha azdır.

1.3. Odunun Bileşenlerine Ayrılması

Odunun bileşenlerine ayrılmasında tümüyle sonuca ulaşacak yöntemler bulunmuş değildir. Odun materyalinin karışık yapısı analitik yöntemlerin kesin sonuçlara ulaşabilmesini önlemektedir. Odun bileşenleri Şekil 1'de verilmiştir (1).

Odunun nötral çözücülerde ve soğuk suda çözünebilen veya su buharıyla uçucu duruma gelebilen bileşenlerine EKSTRAKTİFLER denilmektedir. Ekstraktiflerden arındırılmış odun lignin ve polisakkaritlerden oluşur. Polisakkaritler selülozla birlikte nonselülozik polisakkaritleri de içermektedirler.



Şekil 1. Odun Bileşenlerinin İdealize Edilmiş Taslağı.

Selüloz hidroliz sonucu D-Glukoz, Hemiselülozlar olarak bilinen nonselülozik polisakkaritler D-Glukozdan başka diğer şekerleri de vermektedir. Odun polisakkaritlerinin komple hidroliziyle D-Glukoz, D-Mannoz, D-Galaktoz, D-Ksiloz ve L-Arabinoz meydana gelir. Şekerlerden başka nonselülozik polisakkaritler uronik asitlerle monometiluronik asitleri de içermektedir.

Şekerler odunda polimerler biçimde birleşmiş, genellikle uzun lineer zincirler halindedir. Polisakkarit polimerlerin ayrılması ve izolasyonu zor bir işlem olup kantitatif olarak belirlenmesi imkanı olmamıştır.

Ekstraktiflerden arınmış odundan ligninin uzaklaştırılmasıyla odunun polisakkarit fraksiyonu elde edilir. Odundan ekstraktiflerin uzaklaştırılmasına delignifikasyon denir. Ligninin uzaklaştırılmasıyla elde edilen ürüne Holoselüloz adı verilir. Holoselüloz elde edilmesi amacıyla kullanılan yöntemler (delignifikasyon yöntemleri):

a. Ekstraktiflerden arınmış odunun biri diğerini izleyecek biçimde klorlanması ve organik bir bazın (monoetanolamin, $H_2NCH_2CH_2OH$) alkollü çözeltisiyle ekstrakte edilmesi,

b. Sodyum kloritin ($NaClO_2$) asitlendirilmiş seyreltik çözeltisiyle muamele edilmesi. Bu yöntemle elde edilen holoselüloza klorit holoselülozu denilmektedir.

Nonselülozik polisakkaritler alkalilerde iyi çözünmektedir. Çözünen maddeler hemiselüloz olarak adlandırılmaktadır. Polisakkarit preparatlarından seyreltik alkali

çözeltileriyle ekstraksiyon sonucu hemiselülozlar uzaklaştırılır. Bu amaçla %18'lik sodyum hidroksit, NaOH çözeltisi kullanılır. %18'lik sodyum hidroksit çözeltisinde çözünmeyen kısım Alfa selüloz olarak bilinir.

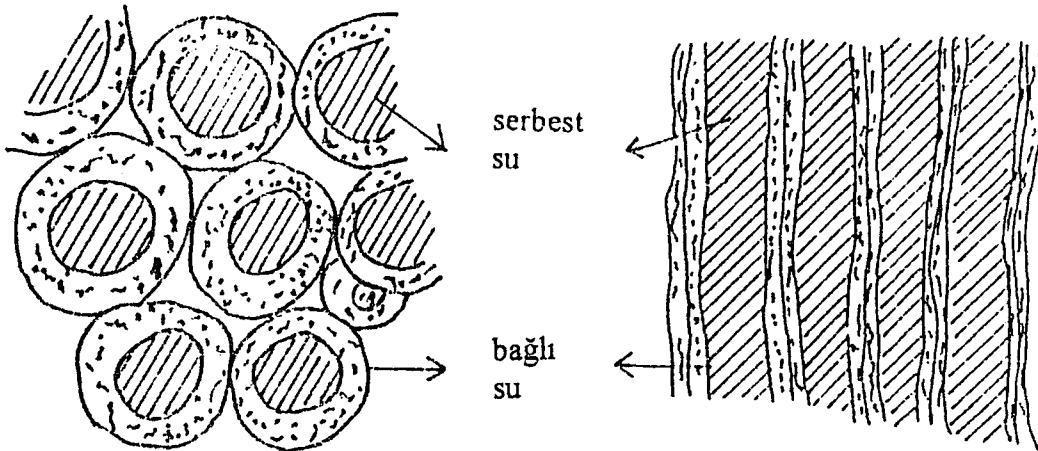
Odunda nonselülozik polisakkaritlerle asetik asidin esteri biçiminde birleşmiş olan asetil grupları (CH_3CO) asit veya alkalin hidroliz yardımıyla asetik asit CH_3COOH olarak uzaklaştırılır.

Ligninin belirli bir bileşimi olan saf bir madde biçiminde izole edilmesi imkanı yoktur. Polisakkaritlerin hidrolizini gerçekleştiren asit konsantrasyonlarında lignin çözünmez bir durumdadır. Ligninin doğrudan belirlenmesi amacıyla kullanılan yöntemler (klason yöntemine göre sülfürik asitle, H_2SO_4 , muamele) asit hidrolizinden sonra çözünmeyen ligninin tartımına dayanmaktadır (1).

1.4. Odun-Su İlişkileri ve Odunun Çalışması

Geniş ölçüde gözenekli yapıya sahip bir cisim olan odun, bu özelliği ile bünyesinde su tutabilmektedir. Odunun temel yapı ünitesi olan hücre birimi üzerinden tanımlama yapmak gerekirse, su odundaki bu gözenekli yapı içinde iki ayrı yerde tutulur: Lümen adı verilen ve çıplak göz ya da adi mikroskopla görülebilen hücre boşluklarıyla, submikroskopik yapıda çıplak gözle görünmeyen hücre çeperi içerisindeki miseller ve fibriller arası boşluklar olmak üzere iki ayrı yerde tutulur ve Şekil 2'de gösteriliyor (2).

Hücre boşluğu ya da "lümen" de tutulan suya "serbest su" adı verilmektedir. Hücre çeperi içinde fibriller ve miseller arası boşluklarda tutulan su ise "bağlı su" olarak adlandırılır (2).



Şekil 2. Serbest su ve bağlı su.

Taze halde oldukça fazla miktarda su ihtiva eden odun, kurumaya bırakıldığında bünyesinden öncelikle serbest su buharlaşmaktadır. Odunda serbest suyun tamamen buharlaştığı ve sadece hücre çeperi içerisindeki bağlı suyun bulunduğu duruma odunun "lif doygunluk noktası" denilmekte ve bu noktadaki ortalama rutubet derecesi %28 olarak kabul edilmektedir (2).

Odun, %0 rutubet derecesi yani tam kuru hal ile, lif doygunluk noktası adı verilen %28 rutubet derecesi arasında bünyesine su alarak genişleyebilmekte veya bünyesinden su vererek daralabilmektedir. Boyutlarda ve hacimde meydana gelen bu genişleme ve daralmaya "odunun çalışması" denilmektedir (3).

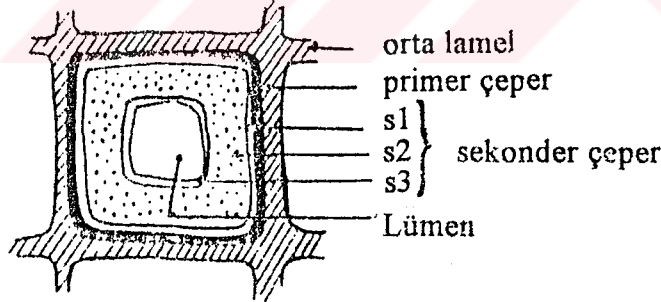
1.4.1. Odunun Çalışma Mekanizması

Odunun çalışması onun yapısının doğal bir sonucudur. Odunun çalışmasının temel olarak iki sebebi vardır.

1. Selüloz, hemiselüloz ve az da olsa lignin bileşenlerinde bulunan ve higroskopik özellik gösteren serbest hidroksil, OH⁻, grupları.

2. Odunun misel yapısı nedeniyle çok geniş bir iç yüzeye sahip bulunuşu (3).

Yapraklı ve iğne yapraklı ağaç odunlarının temel yapı birimi olan hücre, hücre çeperi ve hücre boşluğu (lümen) olmak üzere iki kısma ayrılmaktadır.



Şekil 3. Hücrenin enine kesit şeması.

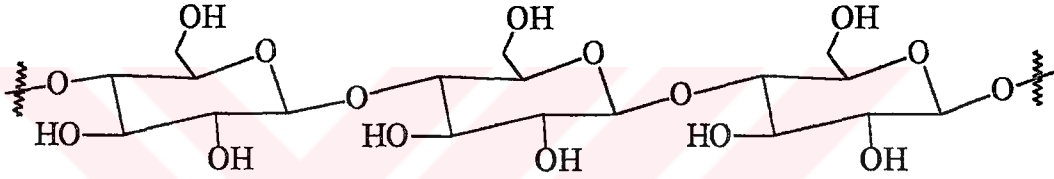
Böyle bir hücrenin teşekkülü sırasında önce primer çeper meydana gelmekte, daha sonra hücre çeperi kalınlaşmaya başlayarak protoplazmanın faaliyetiyle sekonder çeper ortaya çıkmaktadır. Orta lamel ise hücreleri birbirine bağlayan birleştirici, yapıştırıcı eleman görevini üstlenmektedir (Şekil 3).

Odunsu hücre çeperinin temel kimyasal bileşenleri olan selüloz, hemiselüloz ve lignin hücre çeperi içinde farklı şekil ve miktarlarda bulunmaktadır. Odunsu hücre çeperi, alt ve üst extremeler olmakla birlikte yaklaşık olarak %50 selüloz, %20-35 hemiselüloz ve %16-33 lignin içermektedir (1).

1.4.2. Selüloz

Odunsu hücre çeperinin en önemli bileşeni olan selüloz, glukoz moleküllerinin uç uca eklenmesiyle zincir şeklinde lineer moleküller oluşturmakta ve genellikle lifler yönünde uzanmaktadır. Odunun fiziksel özellikleri, büyük ölçüde selüloz moleküllerinin lifler yönünde uzanmasından kaynaklanmakta ve bu durum odun-su ilişkileri bakımından önemli bulunmaktadır.

Bir selüloz molekülünde 8-12 bin glukoz birimi bulunur. Her glukoz biriminde ise üç adet serbest hidroksil grubu, OH^- , vardır. Birbirine 1,4- β -glukozidik bağlarla bağlanarak selüloz molekülünü oluşturan glukoz birimlerinin içerdiği bu higroskopik hidroksil, OH^- , grupları nedeniyle selüloz molekülleri suyu kendisine bağlama yeteneğine sahiptir (Şekil 4).

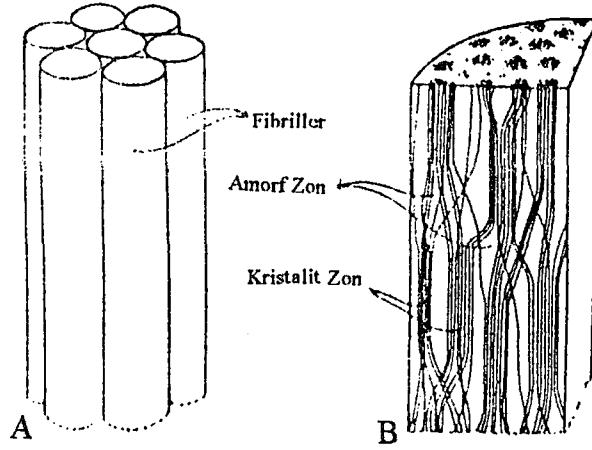


Şekil 4. Selülozun Açık Formülü.

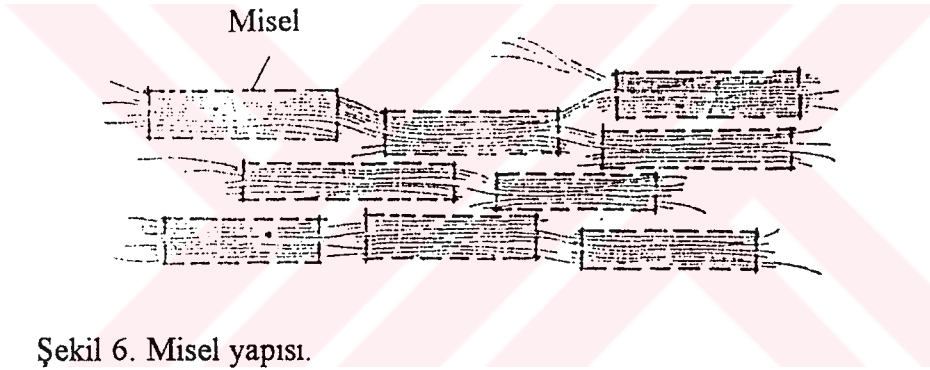
1.4.3. Mikrofibril ve Fibriller

Selüloz molekülleri demetler biçiminde birbirleriyle birleşmişlerdir. En küçük demet olan "elementel fibril" aynı yönde uzanan 40 adet selüloz molekülünden meydana gelmektedir. Elementel fibriller de güçlü hidrojen bağlarıyla bir araya gelerek daha büyük demetleri, elektron mikroskobuyla görülebilen en küçük yapısal birim olan "mikrofibriller" i oluşturur (1). Mikrofibriller ise kısmen tek tek iplikçiler halinde kısmen de birleşerek selülozik iskelet dokusunu oluştururlar (Şekil 5).

Son yıllarda, odunsu hücre çeperinde selüloz moleküllerinin oluşturduğu yapı, saçak-misel teorisinde tanımlandığı şekliyle kabul edilmektedir. Bu teoriye göre; yukarıda açıklandığı gibi teşkil edilen ve yaklaşık 2 bin selüloz molekülü içeren mikrofibriller ve onların meydana getirdiği fibril yapısı içerisinde uzun selüloz moleküllerinin birbirine paralel ve düzenli uzandıkları kısımlar ile birbirine paralel olmadıkları düzensiz kısımlar bulunmaktadır. Selüloz moleküllerinin birbirine paralel ve düzenli şekilde uzandıkları kısımlara "kristalit zon", bunun aksine birbirine paralel olmayıp düzensiz şekilde uzandıkları kısımlara ise "amorfi zon" adı verilmektedir. Kristalit zon, ayrıca "misel" olarak da anılmaktadır (Şekil 6). Böylece gerek miseller gerekse mikrofibriller arasında kapiler boşluklar meydana gelmektedir (5).



Şekil 5. Odunsu hücre çeperinde fibriller ve fibril yapısı. A. Yedi paralel fibrilden oluşmuş bir fibril demeti. B. Fibrilin boyuna kesiti, amorf ve kristalit zonlar.



Şekil 6. Misel yapısı.

Bu mikrofibriller nedeniyle odun, çok büyük bir iç yüzeye sahip bulunmakta ve bu durum odunun su çekmesinin temel nedenlerinden birini oluşturmaktadır. A.S.Stamm'e göre, 1 cm^3 tam kuru odunun hücre boşlukları veya lümenlerinin teşkil ettiği iç yüzeyi 1000 cm^2 , 1 g odunda hücre çeperi fibril yapısı nedeniyle meydana gelen iç yüzeyi ise $2.106 \text{ cm}^2/\text{g}$ dır (5).

1.4.4. Adsorbsiyon ve Desorbsiyon

Odunun çalışması sadece hücre çeperinde bulunan bağlı suyla ilgili bulunduğundan, odunsu hücre çeperindeki suyun hangi şekillerde tutulduğu önem arz etmektedir. A.S.Stamm'e göre odunsu hücre çeperindeki su üç ayrı şekilde tutulmaktadır:

1. Organik madde olması sebebiyle odunsu hücre çeperinin yapısında bulunan su. Bu suyun odunun kimyasal yapısını değiştirmeden çıkarılması mümkün değildir.
2. Hücre çeperinin iç yüzeylerine bağlı bulunan su.

3. Hücre çeperi içerisindeki kapiler boşluklarda kondense edilmiş bulunan su (5).

Adsorbsiyon, odun yüzeyindeki moleküllerle su buhar molekülleri arasında Van der Waals kuvvetleri yardımıyla su buharının odun tarafından tutulmasıdır. Desorbsiyon ise, adsorblanan rutubetin buharlaşma yoluyla havaya geçmesidir (2).

Adsorbsiyon farklı aşamalar halinde görülmektedir. Bu aşamaların ilki olan kimyasal adsorbsiyon aşamasında, düşük rutubet dereceleri söz konusudur. Odun rutubeti %0-6, havanın bağıl nemi ise %0-21 dereceleri arasındadır. Bu aşamada selüloz molekülündeki hidroksil, -OH, grupları, çevresindeki havanın su moleküllerini kimyasal yolla bünyesine bağlamaktadır. Bu olayda, su kristalit zonda bulunan selüloz molekülleri misellerin yüzeyine bağlanmakta, serbest durumdaki bütün hidroksil gruplarının tamamen su ile birleşerek doygun hale gelmesiyle kimyasal adsorbsiyon aşaması sona ermektedir (2,5).

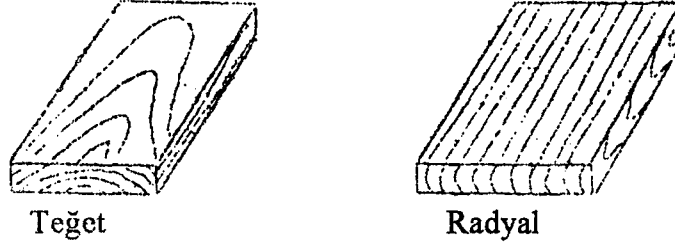
Havanın bağıl nemi %21-60, odun rutubeti de %6-15 dereceleri arasında bulunurken fiziksel adsorbsiyon aşaması meydana gelmektedir. Bu aşamada, odunun çok geniş olan iç yüzeyi nedeniyle atmosferden su buharı çekilerek, birden fazla moleküller tabaka halinde hücre çeperinin iç yüzeyi üzerine kondense edilerek yerleşmektedir (5).

Son aşama olan kapiler kondenzasyonda ise odun rutubeti %15'in üstündeki miktarlarda, havanın bağıl nemi ise %60-90 arasında bulunmaktadır. Burada, önceki aşamada oluşan birden fazla katlı adsorbsiyon tabakaları çok katlı moleküler adsorbsiyon tabakaları haline gelmektedir. Su buharının, selüloz moleküllerinin düzensiz uzandıkları amorf zonlarda oluşan kapiler boşluklara kondense edildiği bu aşamada, fibriller arası boşluklara da su yerleşmektedir (5).

Su bu şekilde hücre çeperi içinde fibriller arasına girerek, çeperin şişmesini sağlamaktadır. Fibriller birbirinden uzaklaşarak şişme ve kalınlaşmayı meydana getirirler. Bu olay odunun lif doygunluk noktası değerine ulaşıncaya kadar devam etmekte; ancak bu noktadan itibaren alınan su hücre çeperinde değil, hücre boşluklarında (lümenlerde) serbest su olarak tutulmakta ve odunun genişlemesine etki etmemektedir. Yani odunun su alarak genişlemesi veya su vererek daralması, %0-28 rutubet dereceleri arasında hücre çeperine bağlı suyun azalıp artmasıyla meydana gelmektedir.

Genel olarak ağaç malzeme liflere paralel yönde en az, yıllık halkalara dik yani radyal yönde daha fazla ve yıllık halkalara paralel yani teğet yönde ise en fazla çalışmaktadır (Şekil 7).

Ayrıca yaz odunu ilkbahar odununa, diri odun öz oduna oranla daha az çalışmaktadır. İğne yapraklı ağaçlarda genellikle liflere paralel yöndeki çalışma diğer ağaçlara oranla daha azdır. İğne yapraklılar içinde, çam da, liflere paralel yöndeki



Şekil 7. Teğet ve radyal kesilmiş odunlar.

çalışma diğer iğne yapraklı ağaçlara oranla daha fazladır. Bununla birlikte, yapraklı ağaçlardan kayın teğet yönde daha fazla çalışır. Hacim bakımından çalışma, odun içindeki selüloz miktarın artması ile fazlalaşır (5).

Kısaca, odundaki daralma ve genişleme odunun fibril ve hücre yapısına bağlı bulunmaktadır.

1.4.5. Çalışmanın Sakıncaları

Önceki bölümlerde açıklandığı üzere, çok sayıda ihtiva ettiği hidroksil grupları ve çok geniş iç yüzeyi sebebiyle higroskopik yapıda olan odun özellikle %0-28 rutubet dereceleri arasında, bünyesinden su vererek ya da bünyesine su alarak hacmini ve boyutlarını değiştirebilmekte ve "çalışma" adı verilen bu durum ağaç malzemedede istenmeyen bir durumdur.

Özellikle boyut stabilizasyonunun önem kazandığı bazı kullanım alanlarında bu sakınca daha da artmaktadır. Örneğin parke, uçak ve gemi aksamında kullanılan ahşap kalıp, tüfek imalindeki ahşap aksam, bıçak, v.b. alet sapları, küçük el sanatları ve oyma işleri, mobilya ve kurşun kalem endüstrisi gibi alanlarda kullanılan ağaç malzemenin boyutlarını değiştirmemesi gerekir. Döşmeden evvel aşırı derecede kurutup, döşendikten sonra rutubet aldığı için şişen ve kalkan veya bunun tam tersine yeterince kurutulmadığı için rutubet vererek daralan ve aralarında boşluklar bırakan parke döşemeleri ve rutubetli ortamda sıkıştırılarak monte edilen ve kuru hava koşullarında fazlasıyla gevşek bir hal alan kapı ve çekmece üniteleri en çarpıcı örnekler arasında yer almaktadır.

Ayrıca anizotrop yapısı nedeniyle odunun değişik üç yönde farklı miktarlarda çalışması iç gerilmelere sebep olmakta, bunun sonucunda da çarpılma, eğilme, kenar ve yüzeylerin kamburlaşması, çatlama gibi kusurlar meydana gelmektedir.

Bunlara ek olarak, ağaç malzemenin çalışması sebebiyle kereste endüstrisinde kuruma paylarının bırakılması zorunluluğu doğmaktadır.

Üretim aşamaları arasında mamul haldeki ağaç malzemenin belirli rutubet derecelerinde bulunması gerekebilir. Bu ağaç malzemeyi işleyen makinaların verimliliği ve sonuçta oluşacak ürünün kalitesi açısından gerekli olabilir.

Son olarak çalışmanın ötesinde, ağaç malzemenin fazla miktarda su içermesi onun ağırlığının ve dolayısı ile taşınma masraflarının artmasına sebep olmaktadır.

Anlaşılacağı gibi ağaç malzemenin rutubet alması veya vermesi sakıncalı ve çoğu kez mutlak giderilmesi gerekli olumsuz bir özellik durumundadır.

1.5. Odun-Su İlişkilerini Azaltıcı ve Su Almayı Önleyici Yöntemler

Oldukça sakıncalı bir özellik olan rutubet alma ve çalışmanın azaltılması çok eskiden beri ilgi duyulan bir konu olmuştur. Bu tip sorunların enaçık çözümü "çalışması" az olan odunu kullanmaktır, fakat bu her zaman gerçekçi olmamaktadır. Bununla birlikte kullanım yerine göre uygun ağaç türünün seçilmesi, bazı konstrüksiyon yöntemlerinin uygulanması, kontraplak, yonga ve lif levha gibi malzemelerin bulunması diğer amaçlar yanında çalışmayı azaltma çabalarına da dayanmaktadır.

Aslında etkili ve usulüne uygun yapılan bir yapay kurutmanında higroskopik özellikleri büyük ölçüde iyileştirdiğini unutmamak gerekir.

Rutubet alıp verme ve çalışmayı önlemeye yönelik ilk yöntemler arasında su ile yıkama veya su buharı ile muamelede yer almaktadır. Yeni kesilmiş ve taze haldeki ağaç malzemenin akan tatlı su içinde uzunca süre bekletilmesiyle mannan, ksilan, protein, şeker, nişasta v.b. maddelerin yıkanması sonucu odunun çalışmasının bir miktar azaltıldığı ileri sürülmektedir. Su buharı ile muamelede ise, bu işlemle bağlantılı olarak yüksek ısı derecelerinin etkisi nedeniyle odunun su alma suretiyle genişlemesi, uygulanan sıcaklık derecesi ve basınca bağlı olarak belli miktarlarda azaltılabilmektedir.

Fakat burada asıl üzerinde durulacak yöntemler, sadece odunsu etkileşimini azaltmaya yönelik yöntemler olacaktır. Söz konusu bu yöntemler iki temel grup altında toplanmaktadır.

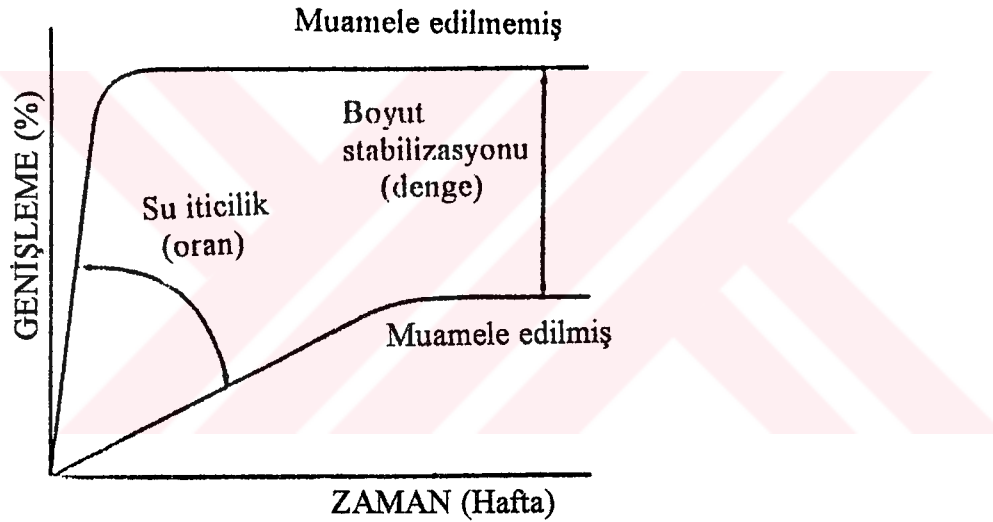
1. Literatürde "water repellency" olarak adlandırılan su almayı önleyici yöntemler,
2. Literatürde "dimensional stabilization" şeklinde ifade edilen, boyut stabilitesi veya boyut değişmezliği sağlayan yöntemler (6).

Bu iki farklı yöntem grubu çoğu kez aynı anlamda kullanılsalar bile, odundaki rutubeti kontrol etmeye yönelik yaklaşımları tamamen farklıdır.

Birinci grupta yer alan su almayı önleyici işlemlerin etkisi, odunda artan sıvı su oranını kontrol etme ya da önleme yeteneği olarak açıklanabilir. Bu tip yöntemler genellikle fiziksel etkili yöntemlerdir. Yani hücre boşluklarının bazı hidrofobik maddelerle doldurulması söz konusudur. Bunlara örnek olarak parafin, wax ve silikon yağlarına daldırma verilebilir.

İkinci grupta boyut stabilitesi sağlayan işlemlerin etkisi ise, odunda rutubet artışından kaynaklanan genişleme ve daralmayı azaltma veya önleme yeteneği olarak açıklanabilir. Bu grupta yer alan yöntemler genellikle kimyasal etkilidir.

Şekil 8'de her iki grup yöntemle muamele edilmiş ve edilmemiş ağaç malzeme için zamana karşı tipik bir genişleme örneklenmektedir. Üstteki eğri muamele edilmemiş ağaç malzemenin nasıl sürekli şekilde su aldığını ve maksimum dereceye genişlediğini göstermektedir. Daha alttaki eğri ise muamele edilmiş malzemenin teorik planını göstermektedir. Burada hem su almayı önleyici (water repellency) hem de boyut değişmezliğinin (dimensional stability) sağlandığı görülmektedir. Dikkat edilirse, su almayı önleyiciliğin bir oranı ifade ettiği, boyut değişmezliğinin ise bir denge olayı olduğu ortadadır (6).

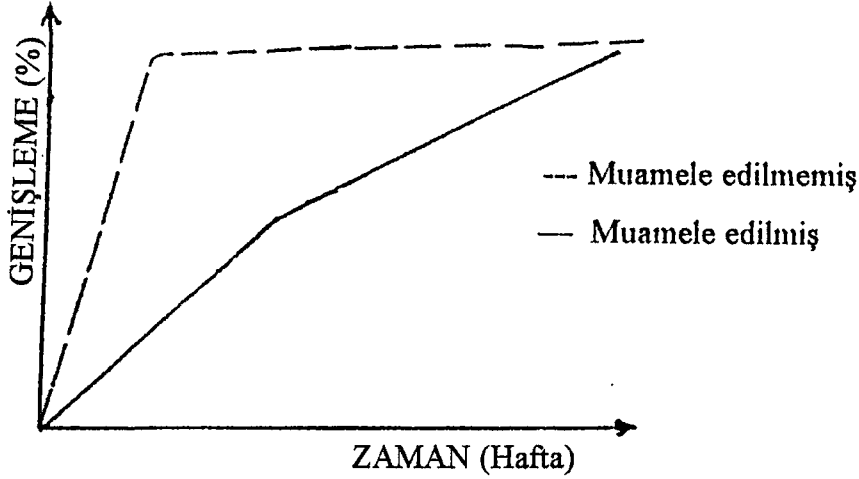


Şekil 8. Su almayı önleyici ve boyut stabilizasyonu sağlayan yöntemlerin genişleme/zaman eğrisi.

1.5.1. Su Almayı Önleyici (Water Repellent) Yöntemler

Daha öncede belirtildiği gibi bu yöntem fiziksel etkilidir. Böyle yöntemlerin etkinliği, odunda artan sıvı su oranını kontrol etme ya da önleme yeteneğine yöneliktir. Fiziksel etkili bu yöntemlerin karakteristik genişleme/zaman eğrisi Şekil 9'da görülmektedir (6).

Buna göre, işlem sonucu odundaki rutubet artış oranı azalmakta ancak genişleme oranı zamanla doğal haldeki odunla yaklaşık aynı olmaktadır. Yani rutubet alarak genişleme olayı doğal haldeki oduna nazaran zaman bakımından 5-6 defa daha fazla



Şekil 9. Su almayı önleyici (water repellent) işleminin genişleme/zaman eğrisi.

uzatılmakta, böyle bir işleme maruz bırakılan ağaç malzeme, muamele edilmemiş malzemeden daha geç sürede fakat sonuçta onunla aynı derecede genişlemekte ve çalışmaktadır.

Bu yöntemin temel prensibi, gözenekli bir yapıya sahip olan odundaki boşlukların parafin, wax, silikon yağları gibi bazı koruyucu tabaka teşkil eden maddelerle kaplanması şeklinde ifade edilebilir.

Su almayı önleyici özellikte maddeler odundaki kapiler yapı içindeki boşluklara fiziksel olarak bağlanırlar. Su almayı önleyici karışımlar çoğunlukla parafin kökenlidir. Bu karışımlarda çözücü olarak çoğunlukla hafif organik çözücüler (toluen, tiner, white spirit, benzen v.b.) kullanılmaktadır.

Verimlilik ve ürün kalitesi bakımından yarı mamul ağaç malzemenin belirli rutubet derecelerini aşmaması istenebilir. Su almayı önleyici karışımlar belli bir zaman için ağaç malzemenin adsorbe edeceği su miktarını kontrol edebilmek ve azaltmak için kullanılabilirler. Örneğin, kurşun kalem imalatında, otomatik makinaların kusursuz kalem elde edebilmesi için, yarı mamul halindeki lataların (slat) rutubetinin %6-8'i aşmaması tercih edilmektedir. Üretim fazlası latanın stokta bekletilmesi sırasında bu rutubet derecesini aşması sakıncasını önleyebilmek için ise su almayı önleyici karışımlardan faydalanmak gerekecektir.

Yukarıda açıklanan su almayı önleyici (parafin) karışımlardan başka rutubete karşı koruyucu iç ve dış yüzey tabakaları oluşturan bazı koruyucu maddeler de kullanılmaktadır. Bunlar arasında dış yüzey tabakası oluşturanlara örnek olarak basit sürme, püskürtme yoluyla uygulanan yağlı vernikler, saf bezir yağı, selülozik lak, reçine ve ispirto lakları, asfalt lakları odun iç yüzeyini kaplayan maddeler arasında ise

alüminyum tozu veya pigment ihtiva eden fenol formaldehit, alkid reçineleri, bezir yağı ve gomlak macunu sayılabilir.

Parafin gerek çözücüsüz gerekse çözücüyle birlikte bu amaç için en çok kullanılan maddedir. Bu maksatla; J.D. Mac Lean, 12 saat suda beklettiği ağaç malzemeyi basınçlı emprenye kazanında 105°C'deki parafin ile 2 saat süreyle emprenye etmiştir.

Alman metoduna göre %20-25 rutubetteki ağaç malzeme, önce kazan içinde alçak basınca maruz bırakılır, sonra 110°C deki parafin ile 2-3 atm. basınçta, 2 saat süreyle emprenye edilir.

Wiertelak ve Comechi'nin sıcak-soğuk yöntemine göre yaş haldeki ağaç malzeme 71°C deki parafin içine daldırılmakta, sonra parafin sıcaklığı sırasıyla 105°C ve 135°C'ye çıkarılmaktadır.

Bu şekilde uygulanan yöntemlerde odun içine alınan parafin miktarı genellikle odun ağırlığı kadar olmaktadır. Sonuçta muamele edilen ağaç malzeme doğal haldeki kadar su almakta ise de, bu olay doğal haldeki malzemeye oranla daha uzun zamanda meydana gelmektedir (5).

Parafin uygun bir çözücüde çözüldükten sonra kullanılması durumunda, parafin odun içerisine daha iyi ve derin nüfuz etmektedir. Fakat özellikle odunun ısı iletkenliğinin az oluşu sebebiyle çözücünün odun içerisinden tekrar geri kazanılmasında güçlüklerle karşılaşmaktadır (5).

A.Nowak yaş ve kuru ağaç malzemeye önce vakum, sonra da 70-100°C deki emprenye karışımını 30 dak. süreyle, 6-8 atm. basınçta uygulamıştır. Emprenye karışımında, triklor etilen içinde çözülmüş montan mumu (parafin benzeri bir madde) ve sentetik reçine yer almıştır. Bu yöntemde odun içine yerleşen mum ve reçine miktarı odun ağırlığının %6-15'i arasındadır. Su alma oranı ise doğal haldeki malzemeye oranla, 120 saat suda bekletme sonunda %70-75 oranında azalmaktadır (5).

W.C.Feist, %1.5 parafin, %10 abalin reçinesi, %88.5 karıştırılmış mineral alkollerden (çözücü olarak) oluşan bir karışımla, liflere dik yönde kesilen kereste parçalarını ve pencere doğramalarını 3 dakikalık daldırma yöntemiyle muamele etmişlerdir. 20 yıl süreyle dış hava koşullarına maruz bırakılan numunelerde yüksek bir su almayı önleyici bir etkinlik elde edildiği belirtilmektedir (7).

E.V.Voulgaridis ve W.B.Banks, 2x2x30 cm boyutlarında ve hava kurusu halde bulunan sarıçam ve kayın numunelerini iki ayrı su almayı önleyici karışımla 3 dakikalık daldırma yöntemi kullanarak emprenye etmişlerdir. Su almayı önleyici karışımların ilkinde %0.5 parafin waks, %10 hidrojene edilmiş reçine esteri, ikincisinde ise yine %0.5 parafin waks ve %10 düz zincirli hidrokarbon reçinesi kullanılmıştır. Bu maddeler "Shellsol 300" adlı organik çözücüde çözüldürülmüşlerdir. Daha sonra muamele edilen numuneler çeşitli zaman aralıklarıyla suya daldırılarak, muamele edilmemiş kontrol numunelerine göre %60-70 oranında su almayı önleyici etkinlik elde edilmiştir (8).

E.Voulgaridis, %10 düz zincirli hidrokarbon reçinesine ilave olarak %1'lik parafin waks (erime noktası 56°C) kullanılmış ve bunları white spirit çözücüsü içinde çözdürmüştür. Deney sonuçlarına göre muamele edilen örneklerin su alımı %70-75 oranında azaltılmıştır (9).

M.H.Schneider, Ladin diri odununda karbontetraklorürde çözünmüş bezir yağının su almayı önleyici etkinliğini araştırmış ve bezir yağı ile emprenye edilen odunda serbest yağ asitlerinin miktarının arttığını ve her bir serbest yağ asidi molekülünün 90 su molekülünün yerini alarak ve 6 hidrojen bağı oluşturarak su almayı önleyici etkinlik sağladığını belirlemiştir (10).

E.A.Voulgaridis, reçine yerine polistiren kullanarak yaptığı çalışmada polistirenin de su almayı önleyici etkinliğine sahip olduğunu kanıtlamışlardır (9).

Son zamanlarda su almayı önleyici karışımlarla ilgili yeni araştırmalar yapılmakta, özellikle pratikte uygulamanın ekonomikliği konusu incelenmektedir.

Ü.C.Yıldız ve H.Hafizoğlu, çeşitli ağaç türlerinin 0.5x5x18.5 cm boyutlarındaki latalarda; I (%3 parafin, %97 white spirit), II (%3 parafin, %10 alkid reçinesi, %87 white spirit) ve III (%3 parafin, %15 bezir yağı, %12 white spirit) numaralı su almayı önleyici karışımları, basit batırma; sıcak-soğuk kazan ve kademeli basınç yöntemlerine göre işlemler yaparak ağaç malzemenin su alımını azaltmaya çalışmışlardır. Sonuçta batırma yöntemlerinde III numaralı karışımların en etkili olduğu ortaya konmuştur. Tüm yöntemlere göre en uygun ağaç türünün kızılğaç olduğu belirtilmiştir. II ve III numaralı karışımların, tüm türler göz önüne alındığında %50-80 arasında su almayı önleyici etkinlik sağlandığı belirlenmiştir (11).

I.Rıfat, çeşitli ağaç türlerinin odunlarını polietilenglikol (PEG-600) %10, polietilenglikol ile aseton karışımı (PEG+%2 aseton); parafin (%3), parafin ile madeni yağ karışımı gibi emprenye çözeltileri kullanarak, dolu hücre ve kademeli basınç yöntemlerine göre emprenye etmiş ve deneyler sonucunda Kavak ve Kızılğaç'ta parafin ve mineral yağ karışımının en iyi sonucu verdiğini ortaya koymuştur (12).

E.İskenderoğlu, İtalya Servi Kavağı ve Adi Kızılğaç türlerinden 5x72x185 mm boyutlarındaki latalarda; parafin (%6, %8, %10 ve %12'lik konsantrasyonlarda), madeni yağ (%2, %4 ve %6'lık konsantrasyonlarda) parafin/madeni yağ karışımı (%6 ve %8 parafin, %0.5, %1.0, %1.5 ve %2.0 madeni yağ konsantrasyonlarda) ve parafin/vazelin karışımı (%6 ve %8 parafin, %0.5, %1.0, %1.5 ve %2.0 vazelin konsantrasyonlarında) ile dolu hücre yöntemi uygulayarak emprenye etmişler. Sonuçta en uygun konsantrasyonun kavak ve kızılğaç türlerinde %8 olduğunu ortaya koymuştur (13).

1.6. Odunun Anatomik Yapısı

1.6.1. İğne Yapraklı Ağaç (İ.Y.A) Odunları

İğne yapraklı ağaçlarda su ileten elemanlar boyuna traheidler ve öz ışını traheidleridir. Paranzimatik hücreler ise yaşayan ağaçlarda karbonhidratların depo edilmesini sağlar. Boyuna paranzim hücreleri, reçine kanallarını çevreleyen epitel hücreleri ve öz ışını paranzimleri paranzimatik hücreler olarak adlandırılmaktadır. Boyuna traheidler iğne yapraklı ağaç odunlarının büyük bir kısmını (%90-95) teşkil ederler. Traheidler birbirleriyle temas ettikleri yerlerde radyal yüzeyleri boyunca incelmış uçları ihtiva ederler. İlkbahar odununda hücre lümeni geniş ve çeperler çok incedir. Bu hücrelerde radyal çap çok büyüktür. Yaz odununda ise çeperler kalın ve hücre boşlukları dardır. Traheid uzunluğu yaklaşık olarak çapın 100 katı kabul edilmektedir (3).

Boyuna traheidler arasında ve boyuna traheidlerle öz ışını traheidleri arasında kenarlı geçit çiftleri, bu hücrelerle paranzim hücreleri arasında yarı kenarlı geçit çiftleri, boyuna paranzim ve öz ışını hücrelerinin kendi aralarında ise basit geçit çiftleri mevcuttur. Boyuna yöndeki sıvı akışı kenarlı geçit çiftleri yardımıyla meydana gelir. Radyal yöndeki sıvı akışı ise çoğunlukla öz ışını hücreleri arasından oluşmaktadır. Geçit çiftleri genellikle traheidlerin radyal çeperleri üzerinde bulunurlar. Yaz odununda ilkbahar odununkinden daha küçük ve daha az sayıda kenarlı geçit çiftleri vardır. Bundan dolayı sıvı akışının büyük çoğunluğu teğet yönünde meydana gelir. Bir geçit, geçit zarı ile birlikte sekonder çeperde bir delikten ibarettir. İğne yapraklı ağaçlarda geçit zarı üstünde toros adı verilen kalınlaşmış bir kısım mevcuttur. Sekonder çeperde deliği teşkil eden kısma "porus" denilmektedir ve çapı torosun yarısı kadardır. Torosun çevresindeki geçit zarı kısmına "margo" adı verilir. Margo yarıçap yönünde uzanan mikrofibrillerle torusu hücre çeperine bağlamaktadır. Margodaki mikrofibriller arasındaki delikçikler (açıklıklar) sıvıların ve küçük katı parçacıkların geçit zarı (margo) vasıtasıyla bir traheidden diğerine geçmesine izin vermektedir (3).

İğne yapraklı ağaçlarda kenarlı geçit çiftlerinde özellikle öz odunda permeabilityyi azaltan 3 faktör mevcuttur. Birincisi geçit aspirasyonu olup selüloz zincirleri arasında hidrojen bağları teşkil ederek torosun porusu sıkı bir şekilde kapatması halidir. İkinci faktör geçitin margo kısmının ekstraktif maddelerle tıkanması şeklinde etkili olmaktadır. Üçüncü hal ise lignine benzer maddelerle margodaki açıklıkların tıkanmasıdır (3).

1.6.2. Yapraklı Ağaç (Y.A.) Odunları

Yapraklı ağaç odununda hacim olarak en büyük kısmı traheler ve lifler teşkil etmektedir. Bundan dolayı sıvıların akışı bakımından bu hücreler en fazla önem taşımaktadır. Paranzimatik hücreler ise boyuna paranzimler, öz ışını paranzimleri ve sakız kanalları etrafındaki epitel hücrelerdir.

Trahelerin odun hacmine oranı %5-60 arasında değişmekte ve bu tip hücreler genellikle boyuna yöndeki sıvı akışına en az direnç göstermektedir. Dağınık traheli ağaç türlerinde traheler yıllık halka içerisinde dağınık bir şekilde bulunurlar ve büyüklük bakımından yeknesaklık gösterirler. Buna karşılık halkalı traheli ağaç türlerinde ilkbahar odunu traheleri yaz odunundakinden çok daha büyüktür. Traheler nispeten kısa olup perforasyon tablaları basit, merdivenimsi veya çok delikli olmaktadır. Çünkü açıklıklar büyük ve tablalar nispeten incedir. Böylece traheler uzun, açık bir tüp veya kapiler boru gibi görev yapmaktadır. Çok delikli perforasyon tablasını ihtiva eden ağaç türlerinde sıvı akışı güçleşmektedir (3).

Traheler ile lifler ve traheidler arasındaki geçitler kenarlı geçit tipindedir. Bunların paranzim hücreleri ile aralarındaki geçitler ise yarı kenarlı tiptedir. Y.A. odununda kenarlı geçitlerde torus bulunmamaktadır. Geçit zarları bütün geçit odası boyunca devamlı olup primer çeper materyalini ihtiva etmektedir. Mikro fibrillerin istikametinde gelişi güzel yönlerde olup çok sıktır. Torus olmadığı için bu geçitler aspirasyon durumuna geçmezler. Yapraklı ağaç odunu geçit zarlarında sıvı akışı için belirli açıklıklar bulunmamaktadır. Ancak mikro fibriller arasında muntazam olmayan akış yolları vardır ve bunlar bir filtre kağıdındaki akış yollarına benzetilmektedir (3).

Trahe lümenlerinde oluşan "tüller" sıvı akışına geniş ölçüde engel olmaktadır. Lifler, lif traheidleri ve libriform lifleri olmak üzere iki tipte toplanırlar. Lif traheidleri kenarlı, libriform lifleri basit geçitlidir. Lif traheidlerinde lümenler daha geniştir (3).

Yapraklı ağaç odunlarında traheidler genellikle ince çeperli ve kolayca nüfuz edilebilir yapıdadır. Ancak hacimdeki oranları çok düşüktür (3).

1.6.3. Odunda Sıvıların Hareketi

Odunda hücre boşlukları ve hücre çeperi içerisindeki açıklıklarda sıvıların hareketi kapiler borularda sıvıların hareketi ile ilgili esaslara uymaktadır.

İğne yapraklı ağaçlarda sıvı akışı kenarlı geçit çiftleri yardımı ile traheidler arasından olmaktadır. Yapraklı ağaç odunlarında ise geçit çiftleri yanında, trahe lümenleri ve liflerde meydana gelmektedir. Her iki ağaç türündeki sıvı akışı kılcal borulardaki akış modeline benzerlik göstermektedir.

Katı madde ile temas halindeki sıvı molekülleri arasında mevcut adhezyon kuvveti, sıvı içindeki kohezyon kuvvetinden daha büyük iken, sıvı katı madde yüzeyine yayılmaz. Bu durumda katı ve sıvı arasındaki temas açısı (θ) 90° 'den büyüktür (14).

Kılcal borudaki bir sıvı kavisli bir yüzeye sahiptir. (Şekil 10). Bu kavisli yüzeyden geçen ve çoğu kez kapiler basınç olarak adlandırılan basınç farkı (P_c) kelvin eşitliğinden türetilen şu bağıntıyla verilir:

$$P_c = 2\sigma \cos\theta / r \quad (1)$$

Burada; σ : Sıvı yüzey gerilimi katsayısı
 θ : Sıvı/katı temas açısı
 r : Kılcal boru yarıçapıdır (2).



Şekil 10. Kılcal borularda suyun yüzeyi ıslattığı (a) ve ıslatmadığı (b) durumları.

Odunun yapısı basit bir kılcal boru modelinden önemli miktarda sapmakta ise de, yapısı içinde kapiler penetrasyonun genel prensiplerinin geçerli olduğu kabul edilmekte ve P_c temas açısının (θ) kosinüsüne bağlı kalmaktadır (14).

Sıvı fazda su içeren sistemlerde, temas açısının (θ) 90° 'den küçük olduğu yüzeyler hidrofilik, buna karşılık temas açılarının 90° den büyük olduğu yüzeyler hidrofobik olarak adlandırılır. Bir katı yüzeyin su ile hidrojen bağları oluşturabilme yeteneğindeki polar fonksiyonel gruplara sahipse hidrofilik yapıda, aksine polar olmayan gruplar özellikle metil grupları içeren yüzeyler ise büyük oranda hidrofobik olma eğilimindedir (15).

Odunsu hücre çeperinde bulunan selüloz, hemiselüloz ve lignin anabileşenleri primer ve sekonder alkolik hidroksil grupları bakımından zengin olduklarından odun yüzeyinin sıvılarla yaptığı temas açısı çoğunlukla 90° den küçük ve hidrofilik yapıdadır.

1.7. Emprenye Maddeleri ve Uygulama Yöntemleri

1.7.1. Emprenye Maddeleri

Ağaç malzemenin kullanım ömrünü artırmak, çalışmasını azaltmak için kullanılan kimyasal maddelere emprenye maddeleri denir. Emprenye maddeleri TS 788 standardına göre 3 gruba ayrılırlar.

1. Yağlı emprenye maddeleri
2. Suda çözünen emprenye maddeleri
3. Organik çözücüde çözünen emprenye maddeleri

1.7.1.1. Yağlı Emprenye Maddeleri

Bu gruba giren en önemli emprenye maddesi kreazottur. Mevcut emprenye maddeleri içerisinde ağaç malzemenin ömrünü en çok uzatan emprenye maddelerindedir. Ancak ağır kokusu vardır. Bu nedenle kapalı yerlerde kullanılması sakıncalıdır. Kreazotla emprenye edilen ağaç malzemenin boyanması zordur (3).

1.7.1.2. Suda Çözünen Emprenye Maddeleri

Suda çözünen emprenye maddeleri bakır, krom, arsenik, bor, çinko, sodyum, potasyum gibi maddelerin tuzlarının karışımından meydana gelir. Yurdumuzda bakır/krom/arsenik bileşimindeki Tanalith-C ve bakır/krom/bor bileşimindeki Tanalith-CBC ve Kolmatik-CB adlı emprenye maddeleri yaygın olarak kullanılmaktadır.

Suda çözünen emprenye maddeleri ile emprenye edilmiş ağaç malzeme kokusuzdur, boyanabilir ve yapıştırılabilirler. Emprenye işleminden sonra ağaç malzemenin hemen kullanılması sakıncalıdır. Emprenye maddesinin odun lifleri tarafından iyice tutulması için ağaç malzemenin 3-4 hafta kurutulması zorunludur (3).

1.7.1.3. Organik Çözücüde Çözünen Emprenye Maddeleri

Organik çözücülü emprenye maddeleri bakır naftenat, çinko naftenat, tributil kalay oksit ve pentakloro fenol gibi maddelerdir.

Organik çözücü olarak terebentin, tiner, mineral sprit gibi kolay uçucu maddeler kullanılır. Emprenye işleminden sonra bu maddeler hemen uçar ve koruyucu madde ağaç malzemenin içinde kalır. Bu tip emprenye maddelerinin içerisine dieldirin, lindane gibi böcek öldürücüler ile parafin ve sentetik reçine gibi su geçirmeyen maddeler ilave edilebilir (15).

1.7.2. Uygulama Yöntemleri

Emprenye maddeleri ağaç malzeme içerisine üç şekilde nüfuz ettirilir. Bunlar;

1. Basınç uygulamayan yöntemler
2. Basınç uygulayan yöntemler
3. Vakum uygulayan yöntemler

1.7.2.1. Basınç Uygulamayan Yöntemler

1.7.2.1.1. Fırça ve Püskürtme Yöntemleri

Bu yöntemle hazırlanan emprenye maddesi ağaç malzemenin yüzeyine fırça ve pulvarizatörle püskürülerek uygulanır.

1.7.2.1.2. Kısa ve Uzun Süreli Daldırma Yöntemleri

Bu yöntemlerde ağaç malzemeler içerisinde emprenye maddesi bulunan kaplara bir kaç saniye ile birkaç hafta arasında değişen sürelerle daldırılır.

1.7.2.1.3. Sıcak-Soğuk Açık Tank Yöntemi

Bu yöntemde ağaç malzeme içerisinde soğuk emprenye maddesi bulunan kazana yerleştirilir. Kazanın altındaki ocak yakılarak emprenye çözeltisi 85° ye kadar ısıtılır. Bu durumda 4 saat bekletilir ve kazan daha sonra soğumaya bırakılır. Çift kazanlı uygulamada ise 1.kazanda ağaç malzeme ısıtılıp daha sonra içerisinde soğuk emprenye çözeltisi bulunan ikinci kazana yerleştirilir. Bu yöntemin uygulanmasında organik çözücülü emprenye maddeleri çabuk tutuşabilme özelliklerinden dolayı sakıncalıdır. Basınç uygulamayan yöntemler içerisinde emprenye maddesinin ağaç malzemeye en iyi nüfuz etmesini sağlayan bir metoddur (15).

1.7.2.1.4. Diffüzyon Yöntemi

Diffüzyon yöntemi yeni kesilmiş ağaç malzemelerde uygulanır. Ağaç malzeme kabukları soyulduktan sonra yüksek konsantrasyonda hazırlanmış emprenye maddesinin içerisine dikey olarak konur. Emprenye maddesi ağaç malzemenin yarısına kadar yükseldikten sonra ters çevrilerek diğer emprenye maddesinin içerisine batırılır. Böylece ağaç malzemenin tamamen emprenyesi sağlanır. Emprenye işleminde bir tek emprenye

maddesi kullanılırsa bunun adı basit diffüzyon, iki emprenye maddesi kullanılırsa çift diffüzyon yöntemi olarak adlandırılır.

1.7.2.2. Basınç Uygulayan Yöntemler

Bu yöntemlerle emprenye maddesi ağaç malzemenin içerisine istenen miktarda gönderilebilir. Bunların en önemlileri Dolu Hücre (Bethell) yöntemi ile Boş Hücre (Rueping) yöntemidir.

1.7.2.2.1. Dolu Hücre Yöntemi

Bu yöntemde emprenye edilecek ağaç malzemenin rutubetinin %28'den fazla olmaması gerekir. Emprenye silindirinin içerisine emprenye edilecek malzemeler konulduktan sonra 63.5 cm Hg basıncına eşdeğerde ilk vakum uygulanır. Vakum devam ederken silindirin içerisi emprenye maddesi ile doldurulur. Vakum işlemine son verilir ve 15 atmosfere kadar basınç uygulanır. Basınç işlemine son verdikten sonra emprenye maddesi boşaltılır. Sonra vakum işlemi uygulanır. Daha sonra emprenyeli ağaç malzemeler dışarı alınır.

1.7.2.2.2. Boş Hücre Yöntemi

Bu yöntemde ağaç malzeme emprenye silindiri içerisine yerleştirildikten sonra ilk vakum uygulanmaz. Emprenye maddesi silindire doldurulduktan sonra 7-10 atmosfer basınç uygulanır. Arzu edilen miktarda emprenye maddesi ağaç malzemeye emdirildikten sonra silindir boşaltılır ve vakum işlemi uygulanır (3,15).

1.7.2.3. Vakum Uygulayan Yöntemler

Vakum işlemi organik çözücülü emprenye maddeleri ile uygulanır. Ağaç malzeme emprenye kazanına yerleştirildikten sonra vakum uygulanır. Vakum devam ederken emprenye maddesi kazana doldurulur. Vakum işlemine son verilir. Emprenye maddesinin ağaç malzemeye nüfuzu ya normal atmosfer basıncı ile sağlanır veya bazen de 1-2 atmosfer basınç uygulanır. Emprenye maddesi kazandan boşaltıldıktan sonra son vakum uygulanır. Bu yönteme çift vakum veya Vac-Vac yöntemi de denir.

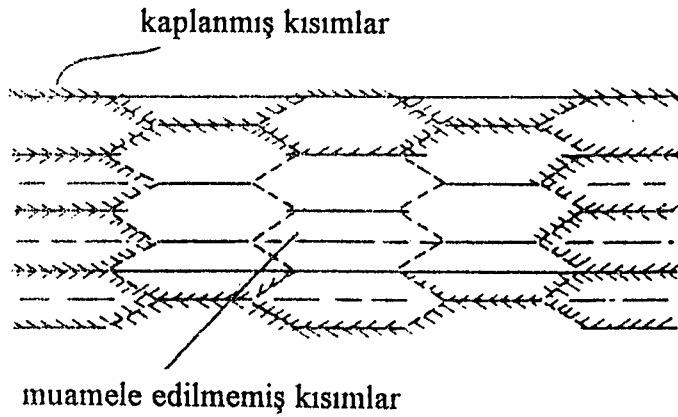
1.7.3. İdeal Model

Böyle tipik bir su almayı önleyici karışım ağaç malzemeye uygulandığında, odun yapısı içinde dış taraftaki hücrelerin hidrofob maddelerle tamamen kaplanarak buralarda daha önce açıklanan temas açısının ters çevrilmesi sonucu ($\theta > 90^\circ$) hidrofob yüzeylerin elde edildiği ve iç kısımlardaki hücre çeperlerinin ise boş kaldığı kabul edilir (Şekil 11). Gerek daldırma gerekse basınç/vakum etkili emprenye durumlarında, muameleden sonra çözücünün buharlaşması için beklenmektedir. İdeal modele göre kaplanmış bulunan yüzeylerden sıvının girebilmesi için Pc'den büyük bir basınç uygulanmalıdır (6).

Fakat uygulamada, bu ideal modelden büyük oranda sapmalar olabilmektedir. Banks ve Carrager'e göre odunda bırakılan "su almayı önleyici" materyalin dağılımı, çözücünün buharlaşması sırasında meydana gelen kapiler kuvvetler nedeniyle homojen olmamaktadır. Sonuç olarak muamele edilen zonlarda bile, hücre çeperinin büyük kısmı çöktürülmek istenen su almayı önleyici maddeden yoksun kalacaktır.

Tüm bu sınırlamalara rağmen, su almayı önleyici karışımların, belli bir zaman periyodunda, odunda alınan su miktarını önemli ölçüde kontrol edebildikleri bilinmektedir.

Daha önce belirtildiği gibi üretim aşamaları arasında yarı mamul haldeyken, ağaç malzemenin belirli rutubet derecelerini aşmaması, onu işleyen makinanın verimliliği ve sonuçta oluşacak ürünün kalitesi açısından gerekli olabilir. Böyle bir durumda, su almayı önleyici karışımlar, belli bir zaman periyodunda, ağaç malzemede alınan su



Şekil 11. İdeal modele göre hücre çeperlerinin hidrofob tabakayla kaplanması.

miktarını kontrol edebilmek ve azaltmak için kullanılabilirler. Örneğin, kurşunkalem endüstrisinde, otomatik kalem makinalarında hatasız kalemin üretilmesi için yarı mamul haldeki lataların (slat) rutubetinin %6-8'i aşmaması tercih edilmektedir. Üretim

fazlası latanın stokta bekletilmesi sırasında bu rutubet derecesini aşması gibi bir sakıncayı önleyebilmek için su almayı önleyici karışımlardan faydalanmak gerekecektir.

1.8. Kurşun Kalem Endüstrisinde Kullanılan Ağaç Türleri

1.8.1. Kalem Ardıcı (*Juniperus virginiana* L.)

Kurşun kalem için en uygunu olup doğal yayılış bakımından ABD'nin doğu yarısında Florida dışında kuzeyde Kanada'ya ve kısmen Teksas ve Meksika'ya kadar uzanmaktadır (16).

Diri odun beyaz ve dar, öz odun morumsu kahve renkte düzgün lifli ince textürlüdür. Odunu hoş kokuya sahiptir. Mobilyacılıkta kullanılır.

1.8.2. Su Sediri (*Libocedrus cedurrers* Torr)

Kaliforniya dağlarında, Nevada'da ve sahil dağlarında doğal olarak yetişen su sediri en iyi gelişmesini zengin topraklar üzerinde ve nemli vadi içlerinde yapar. Hızlı büyür, kışlara oldukça dayanıklıdır (17).

Diri odunu hemen hemen beyaz ve 10 cm'ye kadar genişliktedir. Öz odunu kırmızı kahverenkli düzgün ve yeknesak lifli orta tekstürlüdür.

Su inşaatı, travers, Venedik storları yapımında kullanılır.

1.8.3. Afrika Ardıcı (*Juniperus procera* Hichst)

Doğu Afrika'da yüksek orman mntıklarına yayılış alanlarıdır. Hızlı büyür, uygun yetişme bölgesinde 30 metre yükseklik ve 3 metreye kadar çap yapabilir.

Diri odun dar ve beyaz ile kırmızımsı beyaz, öz odunu ise açık kahverengi ile koyu kırmızımsı, boyuna şeritli ve küçük kırmızı beneklidir. Odunu ince tekstürlü olup sedir kokusu mevcuttur.

Tornacılık, oymacılık, marangozluk ve mobilya üretiminde kullanılır.

1.8.4. Boylu Ardıç (*Juniperus excelsa* Bieb)

Ortalama 500-2500 m yükseklikler arasında özellikle Toroslarda Pozantı, Ulukışla, Maraş, Adıran, Mersin, Silifke, Anamur, Antalya, Bolu, Çankırı, Sivas, Muğla, İzmir, Amasya, Tokat, Gümüşhane, Artvin, Yozgat orman bölgelerinde bulunmaktadır. 20 metreye kadar boy yapabilmektedir.

Diri odun sarımsı beyaz renkte olup geniş, özodun sınırı kaba dalgalı renkli morumsu kırmızı kahverenginde olup, bu ardıçta çoğunlukla mor renk hakimdir. Odunu özel bir kokuya sahip değildir.

Tel direği, maden direği, su inşaatı, mobilyacılık ve yapılarda kullanılır.

1.8.5. Kokulu Ardiç (*Juniperus feoedidissima* Wild)

Bu ağaç türü Anadolu'da, Kafkaslarda, Kuzey İran'da, Makedonya'da, Yunanistan ve Arnavutluk sınırında, Akdeniz Adalarında genel olarak yüksek yerlerin kurak ve kalkerli yamaçlarında bulunur. 20 metreye kadar boy yapabilir ve gövdeleri tamamen düzgün olup, piramidal bir tepe tacına sahiptir (17).

Kabuğu kül veya kırmızımsı kahverengidir. Diri odunu boylu ardiça göre daha pembemsi beyaz renklidir. Öz odun kendine özgü belirli hoş bir kokuya sahiptir. Kullanış yerleri boylu ardiçla aynıdır.

1.8.6. Toros Sediri (*Cedrus libani* A.Richard)

Türkiye'de halk arasında "katran ağacı" adı verilen bu türün esas yayılış sahası güney anadoluda toroslar üzerinde bulunmaktadır. Dolgun gövdeli, kalın dallı, gençlikte piramidal bir tepeye sahiptir (17). 40 metreye kadar boy ve 3 metreye kadar çap yapabilmektedir (18).

Diri odun hafif kırmızı renkte olup oldukça geniş bir tabaka teşkil etmektedir. Öz odunu açık sarımsı ve kırmızımsı kahverenkli. Toros sediri odununda normal halde reçine kanalları bulunmaz. Ancak yıllık halkalara teğet yönde uzanan patolojik reçine kanalları bulunur (19).

En önemli kullanım yerleri tel direği, travers, yapı malzemesi, mobilyacılık ve kağıt endüstrisidir (19).

1.8.7. Karakavak (*Populus nigra*) ve İtalya Servi Kavağı (*Populus nigra* subsp. *nigra cv-italica*)

Yurdumuzda kavak ağacının çeşitli türleri olup nehir ve su kenarlarında çok rastlanırlar. Nemli topraklardan hoşlanırlar. Kesim yaşı melez karakavaklarda 13-14 yıl, yerli karakavaklarda ise 20-25 yıl civarındadır.

İtalya servi kavağı dişi bir kolon olup ılıman iklimli, sulanabilen düz veya az meyilli arazilerde iyi gelişme gösterirler.

Karakavak odununda traheler genellikle dağınık olarak dizilmiştir. Yetiştirme yeri ve diğer bazı faktörlere bağlı olarak yarı halkalı traheli odunlara da rastlanılmaktadır. Traheler genellikle yıllık halkanın ilkbahar odunu kısmında daha yoğundur. Trahelerde perforasyon tablası basit tiptedir.

Öz ışınları hem homoselüler hem de heteroselüler tiptedir. Boyuna paransim apotraheal ve paratrahealdir (20).

Odunları çoğunlukla parke, karisör, mobilya ve kontrplak yapımında kullanılırlar.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Materyal

2.1.1. Ağaç Malzeme

Halen Giresun Adel-Lata Fabrikasında kullanılmakta olan İtalyan Servi Kavağı (*Populus nigra* subsp. *nigra*) deneme materyali olarak alınmıştır. Türkiye'de doğal veya endüstriyel plantasyonlar halinde yetiştirilir ve anatomik yapısı bakımından çok iyi emprenye olabilme özelliğine sahiptir.

Ağaç malzeme örnekleri radyal yönde biçilerek aşağıdaki standartlarda kalem lataları boylarına getirildi.

Kalınlık : 5 mm

Genişlik : 72 mm

Uzunluk : 185 mm

Bu durum gerek deneme materyali eldesindeki standartlara uygunluk gerekse eğilme, çatlama ve çalışmayı azaltma bakımından önemlidir. Şekil 12'de örnek elde edilmesinde işlem akışı görülmektedir.

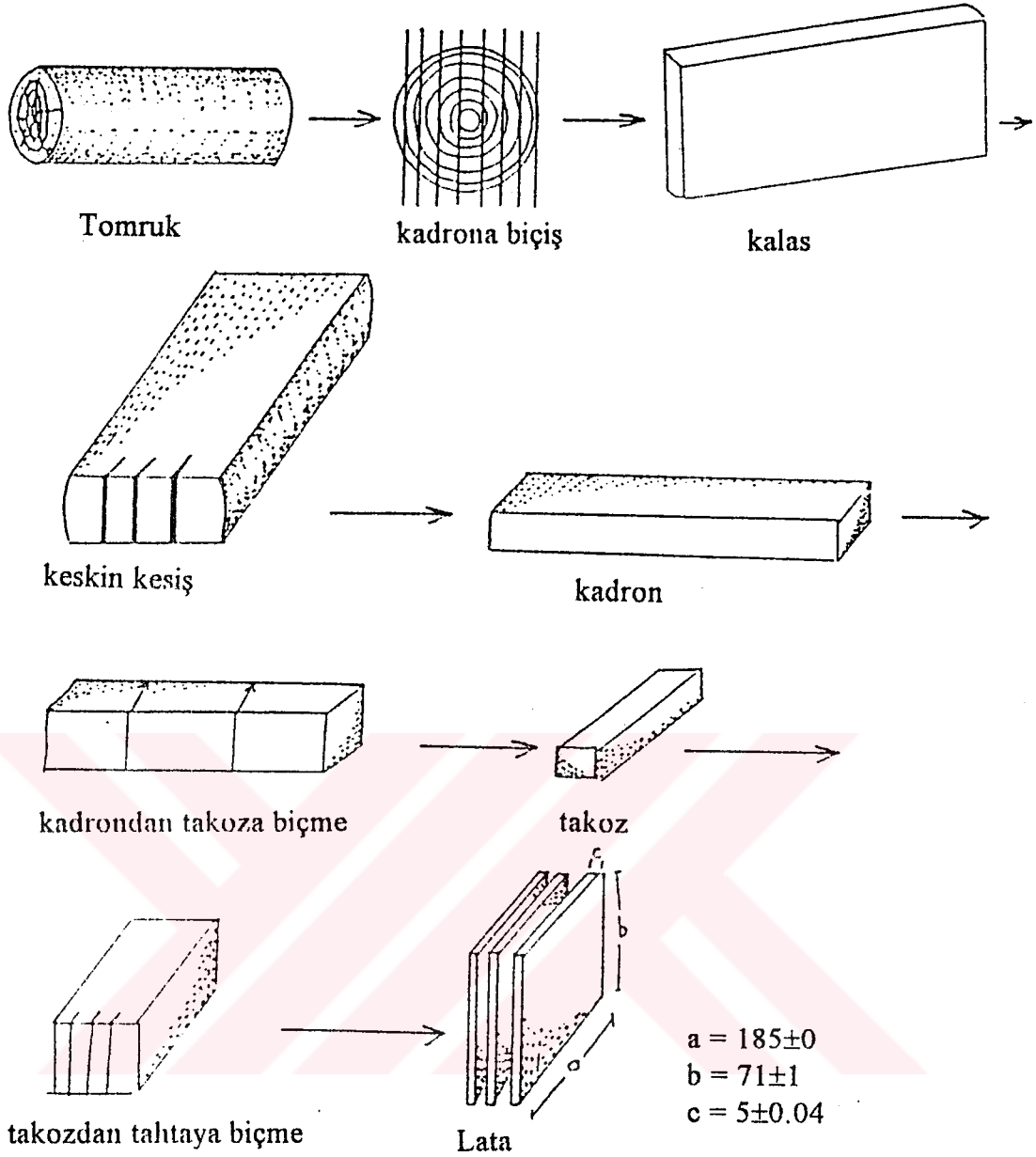
2.1.2. Emprenye Maddeleri

Kurşun kalemde aranılan özellikler şöyle sıralanabilir: Kolay uçlanabilmesi için yumuşak olması, ağaç kısmının gül kurusu yeknesak bir renkte, hoş kokulu ve iyi bir yüzey işlem kalitesinde olmasıdır.

Emprenye maddesi olarak parafin kullanılıp, çözeltinin iyi nüfuz etmesi ve yeknesak bir renk verilmesi yönünden çözeltilere trietanol amin, emülgatör (patent) ve çeşitli renklerde asidik boyalar katılmıştır.

Parafin: Literatürde parafinin çözelti içinde %0.5 ile %5 arasında çeşitli oranlarda kullanıldığı görülmektedir. Ancak kalemde su almayı önleyici özelliğinin yanısıra oduna yumuşaklık kazandırması bakımından %8'lik çözeltisi kullanılmıştır.

Parafin, alifatik hidrokarbonların alkanlar grubuna dahil olan ve petrolün 300°C nin daha üstündeki sıcaklıklarda destilasyonu sırasında yüksek kaynama noktalı fraksiyonlardan elde edilen bir organik maddedir. Polar olmadığı için polar ve düşük polarite gösteren çözücülerde iyi çözünmez (21). Ancak apolar çözücülerde çözünür.



Şekil 12. Örnek elde edilmesinde işlem akışı.

51-55°C arasında erir. Mum yapımı, kibrit çöpü, su izolasyonu, konserve işlerinde kullanılır.

Trietanol amin: 277°C'de kaynar, 21.2°C'de erir. Su, alkol ve kloroform da çözünür.

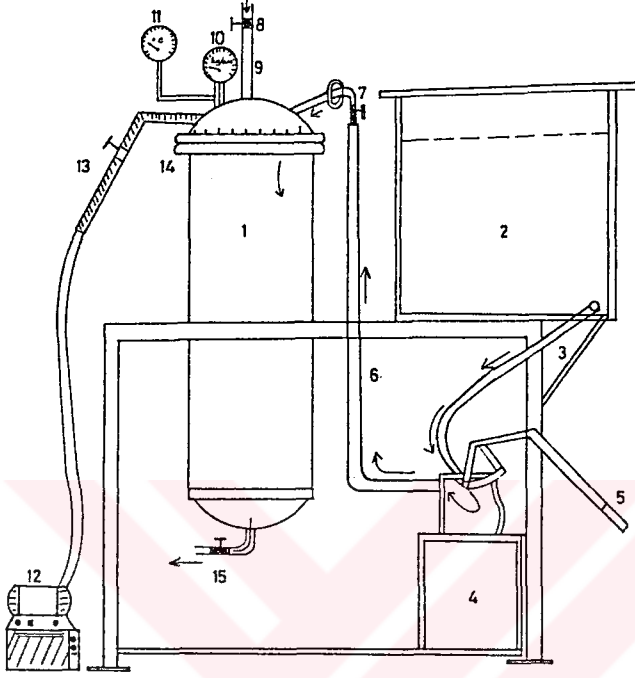
2.2. Metod

2.2.1. Emprenye İşlemi

Kurşunkalem kalitesini etkileyen odunun yüksek orandaki emrenye maddesi alımını "Adsorbsiyon" sağlamak amacıyla "Dolu Hücre Metodu" uygulanmıştır.

2.2.1.1. Dolu Hücre (Bethell) Yöntemi

Dolu Hücre Yöntemi Şekil 13'de görülen laboratuvar tipi empenye tesisinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 13. Çalışmada kullanılan empenye tesisi şeması.

- | | |
|--------------------------|-------------------------|
| 1. Empenye silindiri | 9. Buhar basıncı |
| 2. Çözelti tankı | 10. Basınç göstergesi |
| 3. Çözelti çıkış hortumu | 11. Sıcaklık göstergesi |
| 4. Hidrolük piston | 12. Vakum pompası |
| 5. Piston manivelası | 13. Vakum giriş musluğu |
| 6. Çözelti gidiş musluğu | 14. Silindir kapağı |
| 7. Çözelti giriş musluğu | 15. Boşaltma musluğu |
| 8. Buhar giriş musluğu | |

2.2.1.2. Çözeltinin Hazırlanması

Laboratuvar çözelti tankı 25 litreliktir. Çözelti tankınının 1/5'i 70°C'deki sıcak suyla doldurulur. 2 kg parafin, parafin eritme tankında eritilir. Erimiş parafin emülsiyon hazırlama tankına alınır ve üzerine 0.11 L emülgatör (Dehydrofen C 10) ve 0.09 L trietanol amin ilave edilerek 30 dakika karıştırılır. Karıştırma işlemi sonunda emülsiyon tankına 70°C sıcaklıkta 2-2.5 L sıcak su alarak 30 dakika çözelti karıştırılır. Karışım homogenizörden 70°C sıcaklıkta ve 200 atm basınçta geçirilir. Emülsiyon

homogenizörden geçirilerek boya tankına alınır. 13.5 g kırmızı boya, 13.1 g turuncu boya ve 2.69 g siyahı boyaları sıcak suyla yavaş yavaş dökerek bir kapta kendi arasında iyice karıştırılır. Karışmış boyalar boya hazırlama tankına alınır ve 30 dakika çözeltiyle karıştırılır. Hazır hale gelmiş emülsiyon çözelti tankına basılır (Fabrikanın teknik el kitabından).

2.2.1.3. Emprenye İşleminin Yapılması

1. Hazırlanan latalar, emprenye silindiri (1) içine yerleştirilir.
2. (7) nolu çözelti girişi, (8) nolu buhar girişi ve (15) nolu boşaltma muslukları kapatılarak silindirin hava ile teması kesilir. (13) nolu vakum musluğu açılarak, (12) nolu elektrikli vakum pompası yardımıyla 600 mm Hg'ya eşit vakum uygulanmaya başlanır.
3. Bu vakum 1 saat devam ettirilir.
4. Vakum sona erdirilir ve (13) nolu vakum musluğu kapatılır.
5. (2) nolu tankta bulunan çözelti (4) nolu hidrolik piston yardımıyla, (7) nolu çözelti girişi musluğunun açılmasıyla emprenye silindirine doldurulur. Hidrolik piston (5) nolu manivelenin yukarı-aşağı hareket ettirilmesiyle çalıştırılır. Emprenye silindiri tamamen doldurulduktan sonra (8) nolu buhar girişi musluğu açılarak buharın silindir çeperlerinde dolaşması ve sıcaklığı yükseltmesi sağlanır. Bu arada hidrolik piston çalıştırılarak basınç 8.5-9 atmosfere, sıcaklık 50°C den 85 °C ye yükseltilir. Bu basınç iki saat süreyle sürdürülür.
6. İşlem sonunda basınç kaldırılarak (15) nolu boşaltma musluğu vasıtasıyla çözelti geri alınır. Daha sonra örnek yüzeylerinde çözelti birikiminin kalmaması için son vakum uygulanır.
7. (14) nolu silindir kapağı açılarak içerideki deney örnekleri dışarıya alınır.

2.3. Kurutma İşlemi

Emprenye işleminden sonra örnekler kurutma fırınlarında kurutulmuştur.

Kurutmanın başlangıcında 55°C sıcaklık uygulanmıştır. Bu durumda eğilme ve çatlama önlemek için bağıl nem %90 olmak üzere yüksek tutulmuştur. Tablo 1'de odun örneklerinde uygulanan kurutma programı verilmiştir.

Örneklerin kurutma işlemi 4 aşamada gerçekleştirilmiştir.

1. Isıtma periyodu: Bu periyodun amacı kurutma sıcaklığına kadar fırın havası ve odun örneklerinin ısıtılması ve otoklav içinde örneklere nüfuz ettirilen parafinin daha derine işlemesini sağlamaktır. Otoklavdan çıkan latalar en kısa zamanda fırınlara sevk edilir.

Tablo 1. Kavak örnekleri kurutma programı.

Zaman (saat)	K.T. (e) (°C)	P.F.	Y.T. (°C)	B.N. (%)	D.R. (%)
24	55	2	53	90	17.9
24	60	3	57	86	15.3
24	60	5	55	77	12.5
24	60	7	53	70	10.6
24	65	10	55	60	8.5
24	65	14	51	48	6.7
24	70	16	54	45	6.0
24	70	18	52	39	5.4
24	75	20	55	35	4.9
24	75	24	51	27	4.0
24	75	28	47	20	3.1
12	75	18	57	39	5.4
12	75	11	64	58	7.8

K.T. (e) : Kuru termometre
P.F. : Psikrometrik fark
Y.T. : Yaş termometre
B.N. : Bağıl nem
D.R. : Denge rutubeti

2. Esas Kurutma Periyodu: En az 132 saat süren bu devrede lataların maksada uygun olmayan fazla suyu uzaklaştırılır.

3. Dengeleme Periyodu : Latalardaki rutubetin homojen olarak dağılımı sağlanır. Fazla kuruyan yüzey kısımları bir miktar rutubet alırken iç kısımların bir miktar daha kuruması sağlanır.

4. Şartlandırma Periyodu : Kurutma işlemi sırasında odunda meydana gelen iç gerilmeleri gidermeyi amaçlar.

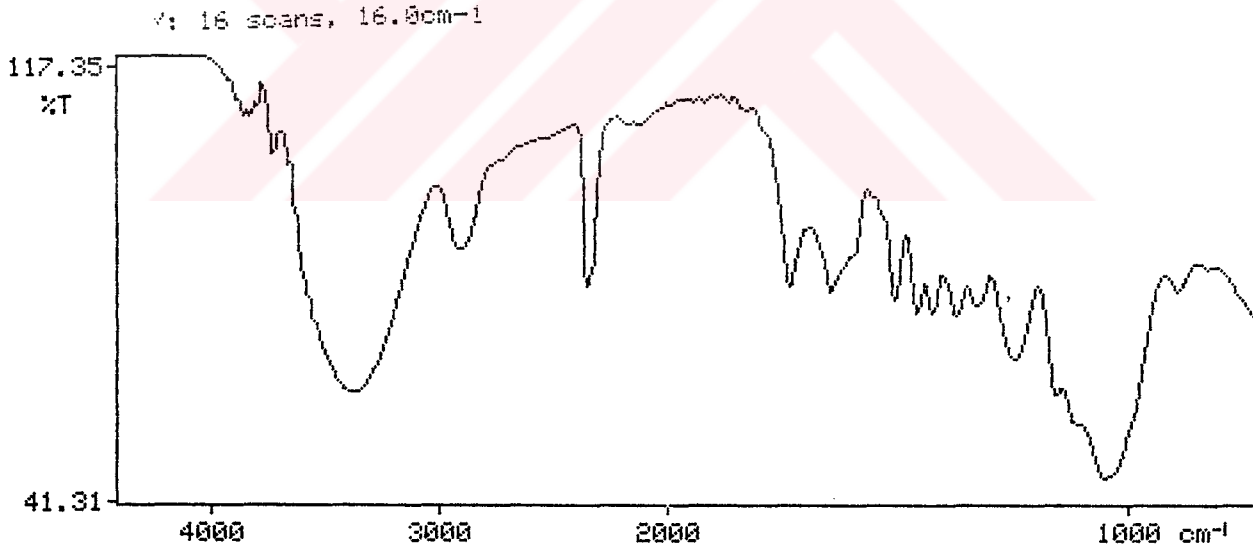
Kurutma sonunda örneklerin rutubeti %6 kadardır.

3. BULGULAR

3.1. Örneklerin Spektroskopik Analize Hazırlanması

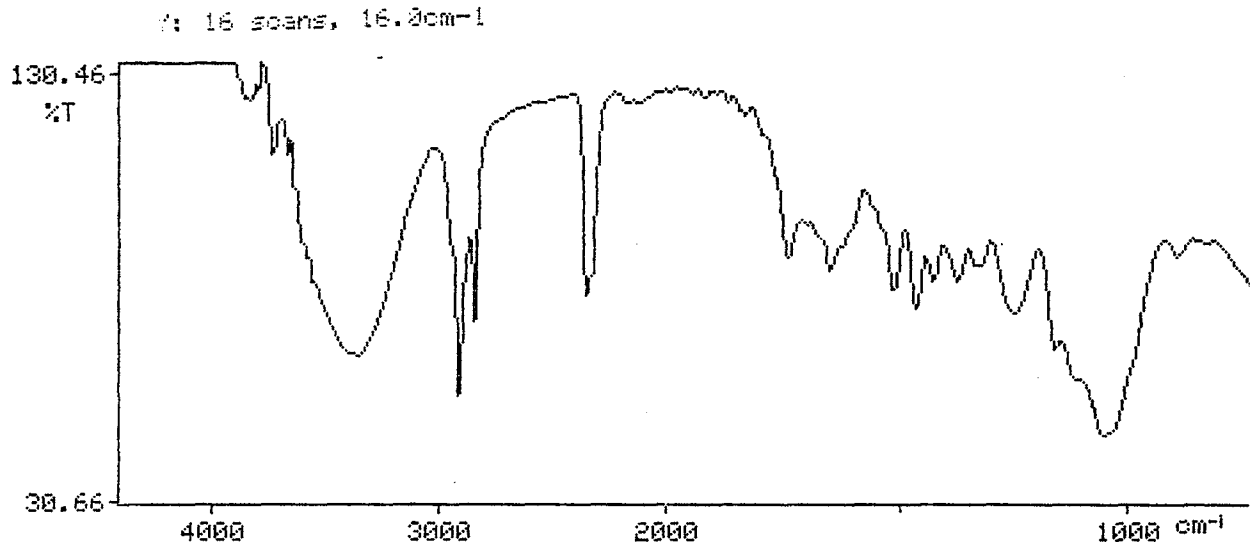
Emprenyesiz ve emprenyeli latalar ayrı ayrı küçük parçalara ayrıldıktan sonra uygun bir değirmende öğütülerek un haline getirildi. Bunlar daha sonra gözenekleri 0.05 mm'lik bir elekte elenerek elek altı alındı ve ayrı ayrı kaplara kondu. Her bir örnekten 1-5 mg alınarak 100 mg KBr ile agat havanda iyice karıştırılarak ince, homojen bir karışım yapıldı. Yeteri kadar yüksek basınçta (10 ton/cm²) bu karışım preslenerek parlak geçirgen bir tablet haline getirildi ve spektrumlar, PERKIN ELMER 1600 Series IR cihazında alındı.

Yukarıda belirtildiği şekilde hazırlanan numune örneklerinin IR spektrumları Şekil 14 ve Şekil 15'de verilmiştir.



Şekil 14. Emprenyesiz lataların IR spektrumu, (KBr, cm⁻¹).

* 2340 cm⁻¹ görülen pik havanın CO₂'inden ileri gelmektedir.



Şekil 15. Emprenyeli lataların IR spektrumu, (KBr, cm⁻¹).

* 2340 cm⁻¹ görülen pik havanın CO₂'inden ileri gelmektedir.

4. İRDELEME VE DEĞERLENDİRME

Şekil 14 ve Şekil 15'de gösterilen IR spektrumlarının değerlendirilmesi ile ilgili veriler Tablo 2 ve Tablo 3'de verilmiştir.

Tablo 2. Emprenyesiz odunun IR spektrum değerlendirilmesi (KBr, cm^{-1}).

O-H gerilim	3360 cm^{-1}
C-OH gerilim	1050 cm^{-1}
O-H deformasyon	1410 cm^{-1}
C=O gerilim	1740 cm^{-1}
C-H gerilim	2850 cm^{-1}
C-H eğilim	1460 cm^{-1}
C-H eğilim	1380 cm^{-1}
C-O-C gerilim	1230 cm^{-1}

Tablo 3. Emprenyeli odunun IR spektrum değerlendirilmesi (KBr, cm^{-1}).

O-H gerilim	3360 cm^{-1}
C-OH gerilim	1050 cm^{-1}
O-H deformasyon	1410 cm^{-1}
C=O gerilim	1740 cm^{-1}
C-H gerilim (simetrik)	2850 cm^{-1}
C-H gerilim (asimetrik)	2926 cm^{-1}
C-H eğilim	1460 cm^{-1}
C-H eğilim	1380 cm^{-1}
C-O-C gerilim	1230 cm^{-1}

Çalışmamızda öncelikle emprenyesiz odunun spektroskopik analize hazırlanmasından sonra alınan IR spektrumlarında yapılan değerlendirmede belirgin olarak ortaya çıkan önemli fonksiyonel gruplar O-H, 3360 cm^{-1} ; C=O, 1740 cm^{-1} ; C-H, 2830 cm^{-1} gruplarıdır.

Emprenye edildikten sonra alınan IR spektrumunun değerlendirilmesinde ise göze çarpan önemli iki nokta vardır. Bunlardan birincisi önemli fonksiyonel gruplara ait piklerin aynen korunduğu, ikincisi ise mevcut gruplara ilaveten emprenye edilmekten ileri gelen doymuş hidrokarbonlara ait olan C-H, 2926 cm^{-1} gerilim bandının ortaya çıkmasıdır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Spektrumların değerlendirilmelerinde ortaya çıkan ana sonuç emrenye işleminden geçirilen odunun mevcut kimyasal yapısında bu işlemin herhangi bir kimyasal değişmeye sebep olmadığını, buna karşın emprenye işlemi sırasında odunun bünyesine alınan parafinin odundaki bazı fiziksel özellikler (yumuşaklık, dayanıklılık gibi) üzerinde olumlu ve kayda değer etkiler yaptığı gözlenmiştir.

Emprenye işleminde kullanılan parafinin odunun kimyasal yapısında herhangi bir değişikliğe sebep olmaması ve sadece bir dolgu ve dayanıklılık malzemesi olarak fonksiyon yüklenmesi sonucunun ortaya konması insan sağlığı açısından ortaya çıkabilecek olumsuz sonuçları gidermesi açısından son derece önemlidir.

Araştırmada elde edilen bulgulara göre sonuç olarak aşağıdaki noktalar belirtilebilir:

1. Emprenye işlemi sırasında lataların bünyesine aldığı parafinin latalardaki bazı fiziksel özellikler (yumuşaklık, dayanıklılık, boyanma kolaylığı gibi) üzerinde olumlu etkisinden dolayı, insan sağlığı açısından da zararlı bir etkisi olmadığından özellikle kalem endüstrisi için tercih edilebilir.

2. Çok yüksek oranda boyut stabilizasyonu gerektiren kullanım alanlarında (müzik aletleri, uçak ve gemi aksamı gibi) bu yöntem uygun düşmeyebilir.

6. KAYNAKLAR

1. Hafizoğlu, H., Orman Ürünleri Kimyası Ders Notları, K.Ü. Basımevi, Trabzon, 1982.
2. Örs, Y., Fiziksel ve Mekaniksel Ağaç Teknolojisi I.Kısım Ders Notları, K.Ü. Basımevi, Trabzon, 1986.
3. Berkel, A., Ağaç Malzeme Teknolojisi, II. Cilt, Sermet Matbaası, İstanbul, 1972.
4. Bostancı, Ş., Kağıt Hamuru Üretimi ve Ağartma Teknolojisi, K.T.Ü Basımevi, Trabzon, 1987.
5. Berkel, A., Ağaç Malzeme Teknolojisi, I. Cilt, Kurtulmuş Matbaası, İstanbul, 1970.
6. Roger, M., Rowel W. ve Banks, B., Water Repellency and Demensional Stabilitiy of Wood, Forest Product Laboratory, General Tecnical Report FPL-50, Madison Wis., 1985.
7. Feist, M.C. ve Mroz, E.A., Protecting Millwork with Water Repellent Preservatives Forest Prod. J., 28, 1977, 1-7.
8. Voulgaridis, E. ve Banks W.B., Laboratory Evaluation of the Performance of Water Repellents Applied the Long Wood Specimens, Holzforshung 37(5), 1983, 261-266.
9. Voulgaridis, E., Effect of Water Temperature and Melting Point of Wax on Water Repellency in Treated Wood, Holzforshung and Holzverwertung 38, 6, 1986, 141-144.
10. Schneider M.H., Hydrosopicity of Wood Ipregnated With Linseed Oil, Wood Science, 14, 3, 1980, 107-114.
11. Yıldız, Ü.C. ve Hafizoğlu, H., Su İtici Maddelerle Odunda Su Alımının Azaltılması, TÜBİTAK Doğa Tarım ve Ormancılık Dergisi, 14, 1990, 368-375.

12. İlhan, R., Türkiye'nin Bazı Ağaç Türlerinin Kurşun Kalem Yapımında Değerlendirilmesi Olanakları Üzerine Araştırmalar, TÜBİTAK Doğa Tarım ve Ormancılık Dergisi, 14, 1990, 368-375.
13. İskenderoğlu, E., Bazı Ağaç Türlerinin Kurşun Kalem Endüstrisinde Kullanılması İmkanları, Yüksek Lisans Tezi, KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1993.
14. Adam, N.K., Water Proofing and Water Repellency Moiliet 3.L., Ed. Principles of Water Repellency, London, Elsevier, 1963.
15. Erten, P., Ağaç Malzemelerden Yapılacak Binalarda Çürümeye Karşı Alınması Gereken Önlemler, M.P.M. Yayınları No:338, Ankara, 1985.
16. Bagemann, H.F., Lexikon der Nutzholzer Emmi Kittel, Köln-Rhein, 1962.
17. Kayacık, H., Orman ve Park Ağaçlarının Özel Sistematiği, I.Cilt, İstanbul, 1965.
18. Gökmen, H., Açık Tohumlular (Gymnospermae), Orman Bakanlığı Orman Genel Müdürlüğü Yayınları, Sıra No:253, Seri No:49, Ankara, 1970.
19. Berkel, A., Lübnan Sediri'nin Teknik Vasıfları, Ziraat Vekaleti Orman Umum Müdürlüğü Yayınlarından, Sıra No:93, Seri No:18, İstanbul, 1954.
20. Merev, N., Odun Anatomisi ve Odun Tanıtımı, K.Ü. Basımevi, 1515, Trabzon, 1981.
21. İkizler, A., Organik Kimyaya Giriş, K.Ü. Basımevi, 3985, Trabzon, 1985.

F.E. YUKSEKÖĞRETİM ENSTİTÜSÜ
DOKÜMANTASYON BİF

7. ÖZGEÇMİŞ

1972 yılında Görele'de doğdu. 1988 yılında Görele Lisesi'nden mezun oldu. 1989-1990 öğretim yılında K.T.Ü Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde lisans eğitime başladı. 1993 yılında Kimyager ünvanıyla mezun oldu. 1993-1994 öğretim yılında K.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisansa başladı. Halen bu eğitime devam etmektedir. Yabancı dili İngilizce'dir.

