

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**LİF VE KAĞIT TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI**

**ORTA YOĞUNLUKTA LİF LEVHA (MDF) ÜRETİMİNDE KULLANILAN  
ÜREFORMALDEHİT TUTKALINA FARKLI KİMYASAL MADDELER İLAVE  
EDİLEREK SERBEST FORMALDEHİT İÇERİĞİNİN AZALTILMASI**

**DOKTORA TEZİ**

**Sevda BORAN**

**ŞUBAT 2010  
TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**LİF VE KAĞIT TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI**

**ORTA YOĞUNLUKTA LİF LEVHA (MDF) ÜRETİMİNDE KULLANILAN  
ÜREFORMALDEHİT TUTKALINA FARKLI KİMYASAL MADDELER İLAVE  
EDİLEREK SERBEST FORMALDEHİT İÇERİĞİNİN AZALTIILMASI**

**Sevda BORAN**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde  
"Doktor (Lif ve Kağıt Teknolojisi)"  
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 31.12.2009  
Tezin Savunma Tarihi : 23.02.2010**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa USTA  
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Hüseyin KIRCI  
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Nurettin YAYLI  
Jüri Üyesi : Prof.Dr. İlhan DENİZ  
Jüri Üyesi : Prof.Dr. Güneş UÇAR**

**Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Salih TERZİOĞLU**

**Trabzon 2010**

## ÖNSÖZ

“Orta Yoğunlukta Liflevha (MDF) Üretiminde Üreformataldehit Tutkalına Farklı Kimyasal Maddeler İlave Edilerek Serbest Formaldehit İçeriğinin Azaltılması” adlı bu çalışma Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Lif ve Kağıt Teknolojisi Anabilim Dalı’nda Doktora Tezi olarak hazırlanmıştır.

Bu çalışmada, ülkemizde MDF sanayisinde gün geçtikçe önemi artan ve dünyada sınırlama getirilen tutkalın serbest formaldehit yayılımını azaltılmasını amaçlayan özgün tez konusunun çalışılmasını sağlayan, çalışmanın her aşamasında karşılaşılan sorunların aşılmasında fikirlerinden yararlandığım, her konuda destek ve yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Mustafa USTA’ya sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Çalışma sürecini sürekli olarak izleyen, devamı ve başarıyla bitirilmesi için değerli görüş ve katkılarını esirgemeyen sayın hocalarım Prof. Dr. Hüseyin KIRCI, Prof. Dr. Nurettin YAYLI, Prof. Dr. İlhan DENİZ’e teşekkür ederim. Çalışmalarımın tüm aşamalarında değerli görüş ve önerileriyle çalışmamı yönlendiren, her zaman ilgi ve desteğini gördüğüm Doç. Dr. Esat GÜMÜŞKAYA ve Yrd.Doç.Dr. Sedat ONDARAL’a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında çok fazla yardımını gördüğüm Çamsan A.Ş. şirketine ve tutkalın teminini sağlayan Gentaş Kimya A.Ş.’ye ayrıca sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunarım. Tez çalışması kapsamında her zaman yardım ve desteğini benden esirgemeyen Yrd.Doç.Dr. Derya USTAÖMER, Arş.Gör. Evren ERSOY KALYONCU, Öğr.Gör. Emrah PEŞMAN, Arş.Gör. Ayfer DÖNMEZ ÇAVDAR, Arş.Gör. Eylem DİZMAN TOMAK, Arş.Gör. Tarık GEDİK, Arş.Gör. Yasin BALABAN’a, Yrd.Doç.Dr. Ali İhsan KADIOĞULLARI’na ve tüm mesai arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın hazırlanmasında 20051130021 kodlu Bilimsel Araştırma projesi ile maddi destek sağlayan KTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri birimine teşekkür ederim. Her zaman manevi olarak yanımda hissettiğim babacığım ve çalışmalarım süresince bana destek olan ve beni bugünlere getiren aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sevda BORAN  
Trabzon 2010

## İÇİNDEKİLER

|                                                                             | <u>Sayfa No</u> |
|-----------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| ÖNSÖZ .....                                                                 | II              |
| İÇİNDEKİLER .....                                                           | III             |
| ÖZET .....                                                                  | VIII            |
| SUMMARY .....                                                               | IX              |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....                                                       | X               |
| TABLolar DİZİNİ .....                                                       | XIV             |
| TABLolar DİZİNİ .....                                                       | XIV             |
| KISALTMALAR DİZİNİ .....                                                    | XVII            |
| 1. GENEL BİLGİLER .....                                                     | 1               |
| 1.1. Giriş .....                                                            | 1               |
| 1.2. MDF Üretiminin Tarihi Gelişimi .....                                   | 3               |
| 1.3. MDF Üretiminde Kullanılan Yapıştırıcı Maddeler .....                   | 5               |
| 1.3.1. Üre Formaldehit Tutkalı (ÜF) .....                                   | 5               |
| 1.3.1.1. Üre ile Formaldehitin Kondenzasyonu .....                          | 6               |
| 1.3.1.2. Üre Formaldehit Tutkalının Özelliklerini Etkileyen Faktörler ..... | 9               |
| 1.3.2. Fenol Formaldehit Tutkalı (FF) .....                                 | 10              |
| 1.3.3. Melamin Formaldehit Tutkalı (MF) .....                               | 10              |
| 1.3.4. Diğer Yapıştırıcı Maddeler .....                                     | 11              |
| 1.4. MDF Üretiminde Tanen Kullanımı .....                                   | 12              |
| 1.4.1. Hidrolize Olabilen Tanen .....                                       | 13              |
| 1.4.2. Kondense Tanen .....                                                 | 13              |
| 1.5. Formaldehit Emisyonu ve Oluşumu .....                                  | 14              |
| 1.6. Formaldehit Emisyonuna Etki Eden Faktörler .....                       | 16              |
| 1.6.1. Formaldehit Tutucuların Etkisi .....                                 | 16              |
| 1.7. Formaldehit Emisyonu Belirleme Yöntemleri .....                        | 18              |
| 1.7.1. Perforatör Yöntemi .....                                             | 18              |
| 1.7.2. Desikatör Yöntemi .....                                              | 19              |
| 1.7.3. Gaz Analizi Yöntemi .....                                            | 19              |
| 1.7.4. Chamber Yöntemi .....                                                | 19              |

|           |                                                                                          |    |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.7.5.    | Flask Yöntemi.....                                                                       | 19 |
| 1.8.      | Formaldehitin İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri ve Günümüzde Formaldehit Sınırlamaları..... | 20 |
| 2.        | YAPILAN ÇALIŞMALAR.....                                                                  | 26 |
| 2.1.      | Materyal.....                                                                            | 26 |
| 2.1.1.    | Hammadde.....                                                                            | 26 |
| 2.1.2.    | Tutkal.....                                                                              | 26 |
| 2.1.3.    | Kullanılan Kimyasal Maddeler.....                                                        | 27 |
| 2.1.3.1.  | Üre Çözeltisi.....                                                                       | 27 |
| 2.1.3.2.  | Tanen Çözeltisi.....                                                                     | 28 |
| 2.1.3.2.1 | Tanenin Kabuktan Ekstraksiyonu İşlemi.....                                               | 28 |
| 2.1.3.3.  | Propilamin.....                                                                          | 28 |
| 2.1.3.4.  | Metilamin.....                                                                           | 28 |
| 2.1.3.5.  | Etilamin.....                                                                            | 29 |
| 2.1.3.6.  | Siklopentilamin.....                                                                     | 29 |
| 2.1.3.7.  | Formaldehit Tutucu.....                                                                  | 30 |
| 2.1.4.    | Sertleştirici Madde.....                                                                 | 30 |
| 2.1.5.    | Parafin.....                                                                             | 31 |
| 2.2.      | Metot.....                                                                               | 31 |
| 2.2.1.    | Deneme Levhalarının Üretim Şablonunun Belirlenmesi.....                                  | 31 |
| 2.2.2.    | Deneme Levhalarının Üretiminden Önce Yapılan İşlemler.....                               | 33 |
| 2.2.2.1.  | Liflerin Kurutulması ve Rutubetlerinin Belirlenmesi.....                                 | 33 |
| 2.2.2.2.  | Hidrolik Pres.....                                                                       | 34 |
| 2.3.      | Levhaların Üretimi.....                                                                  | 35 |
| 2.4.      | Deneme Levhalarının Özelliklerinin Belirlenmesi.....                                     | 37 |
| 2.4.1.    | Rutubet Miktarının Belirlenmesi.....                                                     | 37 |
| 2.4.2.    | Yoğunluk Değerlerinin Belirlenmesi.....                                                  | 38 |
| 2.4.3.    | Yüzeye Dik Çekme Direncinin Belirlenmesi.....                                            | 38 |
| 2.4.4.    | Eğilme Direncinin Belirlenmesi.....                                                      | 39 |
| 2.4.5.    | Elastikiyet Modülünün Belirlenmesi.....                                                  | 39 |
| 2.4.6.    | Kalınlık Artışının Belirlenmesi.....                                                     | 40 |
| 2.4.7.    | Su Alma Oranlarının Belirlenmesi.....                                                    | 40 |
| 2.4.8.    | Levhaların Serbest Formaldehit Emisyonunun Belirlenmesi.....                             | 41 |
| 2.5.      | İstatistiksel Yöntem.....                                                                | 43 |
| 3.        | BULGULAR.....                                                                            | 44 |

|        |                                                                                                                                      |     |
|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.1.   | Ön Deneme Levhalarına Ait Bulgular .....                                                                                             | 44  |
| 3.2.   | Kontrol Levhalarına Ait Bulgular .....                                                                                               | 45  |
| 3.3.   | Rutubet Miktarına Ait Bulgular .....                                                                                                 | 46  |
| 3.4.   | Yoğunluk Değerlerine Ait Bulgular .....                                                                                              | 49  |
| 3.5.   | Yüzeye Dik Çekme Direncine Ait Bulgular .....                                                                                        | 54  |
| 3.6.   | Eğilme Direncine Ait Bulgular .....                                                                                                  | 59  |
| 3.7.   | Elastikiyet Modülüne Ait Bulgular .....                                                                                              | 64  |
| 3.8.   | Kalınlık Artışına Ait Bulgular .....                                                                                                 | 69  |
| 3.8.1. | 24 Saatte Kalınlık Artışına Ait Bulgular.....                                                                                        | 69  |
| 3.9.   | Su Alma Oranına Ait Bulgular .....                                                                                                   | 74  |
| 3.9.1. | 24 Saatte Su Alma Oranına Ait Bulgular.....                                                                                          | 74  |
| 3.10.  | Serbest Formaldehit Oranına Ait Bulgular.....                                                                                        | 80  |
| 4.     | İRDELEME.....                                                                                                                        | 83  |
| 4.1.   | Rutubet Miktarına Ait Bulguların İrdelenmesi .....                                                                                   | 84  |
| 4.2.   | Yoğunluk Miktarına Ait Bulguların İrdelenmesi .....                                                                                  | 85  |
| 4.3.   | Yüzeye Dik Çekme Direncine Ait Bulguların İrdelenmesi .....                                                                          | 87  |
| 4.3.1. | Kontrol Levhalarının Yüzeye Dik Çekme Direncine Ait Bulguların İrdelenmesi.....                                                      | 87  |
| 4.3.2. | ÜF Tutkalına Üre Çözeltisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Yüzeye Dik Çekme Direncine Ait Bulguların İrdelenmesi .....            | 88  |
| 4.3.3. | ÜF Tutkalına Tanen Çözeltisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Yüzeye Dik Çekme Direncine Ait Bulguların İrdelenmesi .....          | 90  |
| 4.3.4. | ÜF Tutkalına Propilamin Çözeltisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Yüzeye Dik Çekme Direncine Ait Bulguların İrdelenmesi .....     | 91  |
| 4.3.5. | ÜF Tutkalına Metilamin Çözeltisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Yüzeye Dik Çekme Direncine Ait Bulguların İrdelenmesi .....      | 93  |
| 4.3.6. | ÜF Tutkalına Etilamin Çözeltisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Yüzeye Dik Çekme Direncine Ait Bulguların İrdelenmesi .....       | 94  |
| 4.3.7. | ÜF Tutkalına Siklopentilamin Çözeltisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Yüzeye Dik Çekme Direncine Ait Bulguların İrdelenmesi..... | 96  |
| 4.3.8. | ÜF Tutkalına Formaldehit Tutucu İlave Edilerek Üretilen Levhaların Yüzeye Dik Çekme Direncine Ait Bulguların İrdelenmesi .....       | 97  |
| 4.4.   | Eğilme Direncine Ait Bulguların İrdelenmesi .....                                                                                    | 99  |
| 4.4.1. | Kontrol Levhalarının Eğilme Direncine Ait Bulguların İrdelenmesi .....                                                               | 99  |
| 4.5.   | Elastikiyet Modülüne Ait Bulguların İrdelenmesi .....                                                                                | 109 |
| 4.5.1. | Kontrol Levhalarının Elastikiyet Modülü Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi.....                                                  | 109 |

|        |                                                                                                                                           |     |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.5.2. | ÜF Tutkalına Üre Çözültisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Elastikiyet Modülü Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi.....              | 110 |
| 4.5.3. | ÜF Tutkalına Tanen Çözültisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Elastikiyet Modülü Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi.....            | 111 |
| 4.5.4. | ÜF Tutkalına Propilamin Çözültisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Elastikiyet Modülü Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi.....       | 112 |
| 4.5.5. | ÜF Tutkalına Metilamin Çözültisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Elastikiyet Modülü Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi.....        | 113 |
| 4.5.6. | ÜF Tutkalına Etilamin Çözültisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Elastikiyet Modülü Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi.....         | 115 |
| 4.5.7. | ÜF Tutkalına Siklopentilamin Çözültisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Elastikiyet Modülü Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi ..... | 116 |
| 4.5.8. | ÜF Tutkalına Formaldehit Tutucu İlave Edilerek Üretilen Levhaların Elastikiyet Modülü Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi.....         | 117 |
| 4.6.   | Kalınlık Artışına Ait Bulguların İrdelenmesi.....                                                                                         | 118 |
| 4.6.1. | Kontrol Levhalarının Kalınlık Artışına Ait Bulguların İrdelenmesi .....                                                                   | 118 |
| 4.6.2. | ÜF Tutkalına Üre Çözültisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Kalınlık Artışına Ait Bulguların İrdelenmesi .....                          | 119 |
| 4.6.3. | ÜF Tutkalına Tanen Çözültisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Kalınlık Artışına Ait Bulguların İrdelenmesi .....                        | 121 |
| 4.6.4. | ÜF Tutkalına Propilamin Çözültisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Kalınlık Artışına Ait Bulguların İrdelenmesi .....                   | 122 |
| 4.6.5. | ÜF Tutkalına Metilamin Çözültisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Kalınlık Artışına Ait Bulguların İrdelenmesi .....                    | 123 |
| 4.6.6. | ÜF Tutkalına Etilamin Çözültisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Kalınlık Artışına Ait Bulguların İrdelenmesi .....                     | 124 |
| 4.6.7. | ÜF Tutkalına Siklopentilamin Çözültisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Kalınlık Artışına Ait Bulguların İrdelenmesi.....               | 125 |
| 4.6.8. | ÜF Tutkalına Formaldehit Tutucu İlave Edilerek Üretilen Levhaların Kalınlık Artışına Ait Bulguların İrdelenmesi .....                     | 126 |
| 4.7.   | Su Alma Oranına Ait Bulguların İrdelenmesi.....                                                                                           | 128 |
| 4.7.1. | Kontrol Levhalarının Su Alma Oranına Ait Bulguların İrdelenmesi .....                                                                     | 128 |
| 4.7.2. | ÜF Tutkalına Üre Çözültisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Su Alma Oranına Ait Bulguların İrdelenmesi .....                            | 128 |
| 4.7.3. | ÜF Tutkalına Tanen Çözültisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Su Alma Oranına Ait Bulguların İrdelenmesi .....                          | 130 |
| 4.7.4. | ÜF Tutkalına Propilamin Çözültisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Su Alma Oranına Ait Bulguların İrdelenmesi.....                      | 131 |
| 4.7.5. | ÜF Tutkalına Metilamin Çözültisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Su Alma Oranına Ait Bulguların İrdelenmesi.....                       | 132 |

|        |                                                                                                                                                    |     |
|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.7.6. | ÜF Tutkalına Etilamin Çözeltilisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Su Alma Oranına Ait Bulguların İrdelenmesi.....                               | 133 |
| 4.7.7. | ÜF Tutkalına Siklopentilamin Çözeltilisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Su Alma Oranına Ait Bulguların İrdelenmesi .....                       | 134 |
| 4.7.8. | ÜF Tutkalına Formaldehit Tutucu İlave Edilerek Üretilen Levhaların Su Alma Oranına Ait Bulguların İrdelenmesi.....                                 | 135 |
| 4.8.   | Serbest Formaldehit Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi.....                                                                                    | 136 |
| 4.8.1. | Kontrol Levhalarının Serbest Formaldehit Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi.....                                                               | 136 |
| 4.8.2. | ÜF Tutkalına Üre Çözeltilisinin İlave Edilmesiyle Üretilen Levhaların Serbest Formaldehit Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi .....             | 137 |
| 4.8.3. | ÜF Tutkalına Tanen Çözeltilisinin İlave Edilmesiyle Üretilen Levhaların Serbest Formaldehit Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi .....           | 139 |
| 4.8.4. | ÜF Tutkalına Propilamin Çözeltilisinin İlave Edilmesiyle Üretilen Levhaların Serbest Formaldehit Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi .....      | 141 |
| 4.8.5. | ÜF Tutkalına Metilamin Çözeltilisinin İlave Edilmesiyle Üretilen Levhaların Serbest Formaldehit Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi .....       | 143 |
| 4.8.6. | ÜF Tutkalına Etilamin Çözeltilisinin İlave Edilmesiyle Üretilen Levhaların Serbest Formaldehit Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi .....        | 144 |
| 4.8.7. | ÜF Tutkalına Siklopentilamin Çözeltilisinin İlave Edilmesiyle Üretilen Levhaların Serbest Formaldehit Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi ..... | 146 |
| 4.8.8. | ÜF Tutkalına Formaldehit Tutucu İlave Edilmesiyle Üretilen Levhaların Serbest Formaldehit Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi .....             | 147 |
| 5.     | SONUÇLAR .....                                                                                                                                     | 150 |
| 5.1.   | Yüzeye Dik Çekme Direncine Ait Sonuçlar .....                                                                                                      | 150 |
| 5.2.   | Eğilme Direncine Ait Sonuçlar .....                                                                                                                | 150 |
| 5.3.   | Elastikiyet Modülüne Ait Sonuçlar .....                                                                                                            | 151 |
| 5.4.   | Kalınlık Artışına Ait Sonuçlar.....                                                                                                                | 151 |
| 5.5.   | Su Almaya Ait Sonuçlar.....                                                                                                                        | 152 |
| 5.6.   | Serbest Formaldehite Ait Sonuçlar .....                                                                                                            | 152 |
| 6.     | ÖNERİLER .....                                                                                                                                     | 155 |
| 7.     | KAYNAKLAR.....                                                                                                                                     | 157 |

## ÖZGEÇMİŞ



## ÖZET

Bu çalışmada, basınç kademeli sistem (pls) ilaveli preste, pres şartları optimize edilmeye çalışılmış, en iyi özellikleri sağlayan pres koşulları esas alınarak farklı oranlarda serbest formaldehiti azaltıcı kimyasallar 1:1.17 mol oranlı üre formaldehit (ÜF) tutkalına ilave edilerek deneme levhaları üretilmiştir. Bu deneme levhalarının, serbest formaldehit değerleri, fiziksel özelliklerinden 24 saatte su alma ve 24 saatte kalınlığına şişme değerleri, mekanik özelliklerinden de yüzeye dik çekme direnci, eğilme direnci ve elastikiyet modülü değerleri belirlenmeye çalışılmıştır. Her bir levhaya ait kontrol levhaları da üretilerek hem fiziksel ve mekanik özelliklerde hem de serbest formaldehit değerlerinde meydana gelen değişimlerde kullanılan kimyasal maddelerin etkinliği ve kimyasal maddenin artan oranlarına karşın azalan tutkal kullanım oranının etkileri değerlendirilmiştir.

Bu çalışma sonucunda; kimyasal madde türünün, kimyasal madde ve tutkal kullanım oranının, üretilen Orta Yoğunlukta Liflevhaların (MDF) özellikleri üzerinde farklı etkiler gösterdiği belirlenmiştir. Kimyasal maddelerin oranı arttıkça, serbest formaldehit değerlerinde önemli oranda azalma, su alma ve kalınlığına şişme değerlerinde artış, çekme mukavemeti, eğilme direnci ve elastikiyet modülü değerlerinde ise azalma elde edilmiştir. Ayrıca, gerek fiziksel ve mekanik özellikler açısından gerek serbest formaldehit değerleri açısından kullanılan amin bileşiklerinden metilamin, siklopentilamin, propilamin ve etilaminin tüm kimyasal maddeler içerisinde en iyi sonuçları verdiği tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Formaldehit tutucu, MDF, ÜF, Tutkal, Serbest Formaldehit

## SUMMARY

### **Decreasing in Free Formaldehyde Emission by Adding Different Chemicals into Urea Formaldehyde (UF) Resin Used for MDF Production**

In this study, fiberboards were produced with adding different ratios of formaldehyde scavengers to urea formaldehyde resin has 1:1:17 mole ratio (U/F) under the optimized resin conditions. Free formaldehyde content, some physical properties such as thickness swelling and water absorption values after 24 h in distilled water; some mechanical properties such as internal bond, modulus of rupture and modulus of elasticity were determined. The effect of chemicals and their increasing ratios and decreasing resin ratios were evaluated on some of the physical and mechanical properties and on the changes of free formaldehyde content.

It was concluded that the chemicals type, chemicals and resin ratios had different effects on the properties of MDF. It was determined significant decreases on free formaldehyde emission with inscreasing chemical ratios. Furthermore water absorption and thickness swelling values showed increasing tendency while internal bond, modulus of rupture and modulus of elasticity showed decreasing tendency. Moreover, the best results were obtained with amine compounds such as methylamine, cyclopentylamine, propylamine, and ethylamine in terms of physical and mechanical properties and free formaldehyde emissions.

**Key Words:** Formaldehyde Scavenger, MDF, UF, Resin, Free Formaldehyde

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                                                         | <u>Sayfa No</u> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| Şekil 1. Üre ile formaldehitin kondenzasyonu sonucu ÜF tutkalının oluşumu .....                                                         | 6               |
| Şekil 2. pH'ya bağlı olarak oluşan reaksiyon ürünleri .....                                                                             | 7               |
| Şekil 3. Hidrolize Tanen Bileşikleri .....                                                                                              | 13              |
| Şekil 4. Kondense tanenin yapısı .....                                                                                                  | 14              |
| Şekil 5. Lifleri kurutmak için kullanılan kurutma fırını .....                                                                          | 34              |
| Şekil 6. Levha üretiminde kullanılan pres .....                                                                                         | 35              |
| Şekil 7. Levha taslağı .....                                                                                                            | 36              |
| Şekil 8. Tutkallanmış liflere ait bir görüntü .....                                                                                     | 36              |
| Şekil 9. Serbest formaldehit tayininde kullanılan UV Specord 40, Analytik jena cihazı .....                                             | 41              |
| Şekil 10. Standart eğriye ait grafik .....                                                                                              | 43              |
| Şekil 11. Altı farklı kimyasal madde kullanılarak üretilen levhalara ait rutubet değerlerindeki değişim .....                           | 84              |
| Şekil 12. Formaldehit tutucu kullanılması durumunda üretilen levhalara ait rutubet değerlerindeki değişim .....                         | 85              |
| Şekil 13. Altı farklı kimyasal madde kullanılarak üretilen levhalara ait yoğunluk değerlerindeki değişim .....                          | 86              |
| Şekil 14. Formaldehit tutucu kullanılması durumunda üretilen levhalara ait yoğunluk değerlerindeki değişim .....                        | 87              |
| Şekil 15. Üre çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait yüzeye dik çekme direnci değerlerindeki değişim .....             | 88              |
| Şekil 16. Üre çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait yüzeye dik çekme direnci değerlerindeki değişim .....             | 89              |
| Şekil 17. Tanen çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait yüzeye dik çekme direnci değerlerindeki değişim .....           | 90              |
| Şekil 18. Propilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait yüzeye dik çekme direnci değerlerindeki değişim .....      | 92              |
| Şekil 19. Metilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait yüzeye dik çekme direnci değerlerindeki değişim .....       | 93              |
| Şekil 20. Etilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait yüzeye dik çekme direnci değerlerindeki değişim .....        | 95              |
| Şekil 21. Siklopentilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait yüzeye dik çekme direnci değerlerindeki değişim ..... | 96              |

|           |                                                                                                                         |     |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 22. | Formaldehit tutucu ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait yüzeye dik çekme direnci değerlerindeki değişim .....  | 98  |
| Şekil 23. | ÜF tutkalı ile üretilen kontrol levhalarına ait eğilme direnci değerlerindeki değişim.....                              | 99  |
| Şekil 24. | Üre çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait eğilme direnci değerlerindeki değişim.....                  | 100 |
| Şekil 25. | Tanen çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait eğilme direnci değerlerindeki değişim.....                | 101 |
| Şekil 26. | Propilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait eğilme direnci değerlerindeki değişim.....           | 103 |
| Şekil 27. | Metilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait eğilme direnci değerlerindeki değişim.....            | 104 |
| Şekil 28. | Etilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait eğilme direnci değerlerindeki değişim.....             | 105 |
| Şekil 29. | Siklopentilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait eğilme direnci değerlerindeki değişim.....      | 107 |
| Şekil 30. | Formaldehit tutucu ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait eğilme direnci değerlerindeki değişim.....             | 108 |
| Şekil 31. | ÜF tutkalı ile üretilen levhalara ait elastikiyet modülü değerlerindeki değişim.....                                    | 109 |
| Şekil 32. | Üre çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait elastikiyet modülü değerlerindeki değişim.....              | 110 |
| Şekil 33. | Tanen çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait elastikiyet modülü değerlerindeki değişim.....            | 112 |
| Şekil 34. | Propilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait elastikiyet modülü değerlerindeki değişim .....      | 113 |
| Şekil 35. | Metilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait elastikiyet modülü değerlerindeki değişim .....       | 114 |
| Şekil 36. | Etilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait elastikiyet modülü değerlerindeki değişim.....         | 115 |
| Şekil 37. | Siklopentilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait elastikiyet modülü değerlerindeki değişim ..... | 116 |
| Şekil 38. | Formaldehit tutucu ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait elastikiyet modülü değerlerindeki değişim .....        | 117 |
| Şekil 39. | ÜF tutkalı ile üretilen levhalara ait 24 saatteki kalınlık artışı değerlerindeki değişim.....                           | 119 |
| Şekil 40. | Üre çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait 24 saatte kalınlık artışı değerlerindeki değişim.....       | 120 |
| Şekil 41. | Tanen çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait 24 saatte kalınlık artışı değerlerindeki değişim.....     | 121 |

|           |                                                                                                                                |     |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 42. | Propilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait 24 saatte kalınlık artışı değerlerindeki değişim.....       | 122 |
| Şekil 43. | Metilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait 24 saatte kalınlık artışı değerlerindeki değişim.....        | 123 |
| Şekil 44. | Etilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait 24 saatte kalınlık artışı değerlerindeki değişim.....         | 124 |
| Şekil 45. | Siklopentilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait 24 saatte kalınlık artışı değerlerindeki değişim ..... | 126 |
| Şekil 46. | Formaldehit tutucu ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait 24 saatte kalınlık artışı değerlerindeki değişim.....         | 127 |
| Şekil 47. | ÜF tutkalı ile üretilen levhalara ait 24 saatte su alma değerlerindeki değişim .....                                           | 128 |
| Şekil 48. | Üre çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait 24 saatte su alma değerlerindeki değişim .....                     | 129 |
| Şekil 49. | Tanen çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait 24 saatte su alma değerlerindeki değişim .....                   | 130 |
| Şekil 50. | Propilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait 24 saatte su alma değerlerindeki değişim .....              | 131 |
| Şekil 51. | Metilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait 24 saatte su alma değerlerindeki değişim .....               | 132 |
| Şekil 52. | Etilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait 24 saatte su alma değerlerindeki değişim .....                | 133 |
| Şekil 53. | Siklopentilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait 24 saatte su alma değerlerindeki değişim .....         | 134 |
| Şekil 54. | Formaldehit tutucu ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait 24 saatte su alma değerlerindeki değişim .....                | 136 |
| Şekil 55. | ÜF tutkalı ile üretilen levhalara ait serbest formaldehit değerlerindeki değişim.....                                          | 137 |
| Şekil 56. | Üre çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait serbest formaldehit değerlerindeki değişim .....                   | 138 |
| Şekil 57. | Tanen çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait serbest formaldehit değerlerindeki değişim .....                 | 140 |
| Şekil 58. | Propilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait serbest formaldehit değerlerindeki değişim .....            | 142 |
| Şekil 59. | Metilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait serbest formaldehit değerlerindeki değişim .....             | 143 |
| Şekil 60. | Etilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait serbest formaldehit değerlerindeki değişim .....              | 145 |
| Şekil 61. | Siklopentilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait serbest formaldehit değerlerindeki değişim .....       | 146 |

|                                                                                                                             |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 62. Formaldehit tutucu ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait serbest formaldehit değerlerindeki değişim ..... | 148 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

## TABLolar DİZİNİ

|                                                                                                                                                                                             | <u>Sayfa No</u> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| Tablo 1. Dünyadaki MDF Üretim Kapasiteleri (1000 m <sup>3</sup> ).....                                                                                                                      | 4               |
| Tablo 2. Lif levha fabrikalarının yerleri ve günlük üretim kapasiteleri (yaklaşık değerleri).....                                                                                           | 4               |
| Tablo 3. Avrupa, Avustralya, Amerika ve Japonya'daki odun esaslı paneller için formaldehit emisyon standartları .....                                                                       | 24              |
| Tablo 4. %4 melamin katkılı 1:1.07 mol oranlı üre formaldehit tutkalına ait teknik özellikler .....                                                                                         | 27              |
| Tablo 5. 1:1.17 mol oranlı üre formaldehit tutkalına ait teknik özellikler .....                                                                                                            | 27              |
| Tablo 6. Üreye ait özellikler.....                                                                                                                                                          | 27              |
| Tablo 7. Propilamine ait özellikler.....                                                                                                                                                    | 28              |
| Tablo 8. Metilamine ait özellikler .....                                                                                                                                                    | 29              |
| Tablo 9. Etilamine ait özellikler.....                                                                                                                                                      | 29              |
| Tablo 10. Siklopentilamine ait özellikler .....                                                                                                                                             | 30              |
| Tablo 11. Formaldehit tutucuya ait özellikler .....                                                                                                                                         | 30              |
| Tablo 12. 6 farklı kimyasal maddenin konsantrasyonu %20'lik olduğunda kullanılan tutkal miktarı, kimyasal madde miktarı ve oranı, toplam life püskürtülen tutkal miktarı .....              | 32              |
| Tablo 13. Formaldehit tutucunun konsantrasyonu %50'lik olduğunda kullanılan tutkal miktarı, formaldehit tutucu miktarı ve oranı, toplam life püskürtülen tutkal ve formaldehit miktarı..... | 33              |
| Tablo 14. Prese ait teknik özellikler.....                                                                                                                                                  | 35              |
| Tablo 15. %4 melamin katkılı 1:1.07 mol oranlı ÜF tutkalı kullanılarak üretilen ön deneme levhalarına ait pres şartları.....                                                                | 44              |
| Tablo 16. %4 melamin katkılı 1:1.07 mol oranlı ÜF tutkalı ile üretilen ön deneme levhalarına ait bazı mekanik özellikler .....                                                              | 45              |
| Tablo 17. 1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı kullanılarak üretilen kontrol ve deneme levhalarına ait pres basınç ve süreleri .....                                                                | 45              |
| Tablo 18. 1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı kullanılarak üretilen kontrol ve deneme levhalarına (ÜÇ, TÇ, PAÇ, MAÇ, EAÇ, SPAÇ) ait ortalama rutubet değerleri (%) .....                           | 47              |
| Tablo 19. 1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı kullanılarak üretilen deneme levhalarına (FT) ait ortalama rutubet değerleri (%).....                                                                | 48              |
| Tablo 20. 1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı kullanılarak üretilen kontrol ve deneme levhalarına (ÜÇ, TÇ, PAÇ, MAÇ, EAÇ, SPAÇ) ait ortalama yoğunluk değerleri (kg/m <sup>3</sup> ).....          | 50              |

|           |                                                                                                                                                                                          |    |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tablo 21. | 1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı kullanılarak üretilen deneme levhalarına (FT) ait ortalama yoğunluk değerleri ( $\text{kg/m}^3$ ).....                                                      | 51 |
| Tablo 22. | Yoğunluk değerlerine ait BVA sonuçları ( $p \leq 0.05$ ).....                                                                                                                            | 52 |
| Tablo 23. | Yoğunluk değerlerine ait SNK testi sonuçları ve homojenlik grupları.....                                                                                                                 | 53 |
| Tablo 24. | Tutkal ve farklı kimyasal maddelerin farklı oranlarında üretilen deneme levhalarının yoğunluk değerlerine ait ÇVA sonuçları ( $p \leq 0.05$ ) .....                                      | 53 |
| Tablo 25. | Farklı oranlarda çeşitli kimyasal maddeler kullanılarak üretilen deneme levhalarının yoğunluk değerlerine ait SNK testi ve homojenlik grupları .....                                     | 54 |
| Tablo 26. | 1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı kullanılarak üretilen kontrol ve deneme levhalarına (ÜÇ, TÇ, PAÇ, MAÇ, EAÇ, SPAÇ) ait ortalama yüzeye dik çekme direnci değerleri ( $\text{N/mm}^2$ ) ..... | 55 |
| Tablo 27. | 1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı kullanılarak üretilen deneme levhalarına (FT) ait ortalama yüzeye dik çekme direnci değerleri ( $\text{N/mm}^2$ ).....                                      | 56 |
| Tablo 28. | Yüzeye dik çekme direnci değerlerine ait BVA sonuçları ( $p \leq 0.05$ ).....                                                                                                            | 57 |
| Tablo 29. | Yüzeye dik çekme direncine ait SNK testi sonuçları ve homojenlik grupları.....                                                                                                           | 58 |
| Tablo 30. | Tutkal ve farklı kimyasal maddelerin farklı oranlarında üretilen deneme levhalarının yüzeye dik çekme direnci değerlerine ait ÇVA sonuçları ( $p \leq 0.05$ ).....                       | 58 |
| Tablo 31. | Farklı oranlarda çeşitli kimyasal maddeler kullanılarak üretilen deneme levhalarının yüzeye dik çekme direnci değerlerine ait SNK testi ve homojenlik grupları.....                      | 59 |
| Tablo 32. | 1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı kullanılarak üretilen kontrol ve deneme levhalarına (ÜÇ, TÇ, PAÇ, MAÇ, EAÇ, SPAÇ) ait ortalama eğilme direnci değerleri ( $\text{N/mm}^2$ ) .....           | 60 |
| Tablo 33. | 1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı kullanılarak üretilen deneme levhalarına (FT) ait ortalama eğilme direnci değerleri ( $\text{N/mm}^2$ ).....                                                | 61 |
| Tablo 34. | Eğilme direnci değerlerine ait BVA sonuçları ( $p \leq 0.05$ ).....                                                                                                                      | 62 |
| Tablo 35. | Eğilme direnci değerlerine ait SNK testi sonuçları ve homojenlik grupları.....                                                                                                           | 63 |
| Tablo 36. | Tutkal ve farklı kimyasal maddelerle farklı oranlarda üretilen deneme levhalarının eğilme direnci değerlerine ait ÇVA sonuçları ( $p \leq 0.05$ ) .....                                  | 63 |
| Tablo 37. | Farklı oranlarda çeşitli kimyasal maddeler kullanılarak üretilen deneme levhalarının eğilme direnci değerlerine ait SNK testi ve homojenlik grupları.....                                | 64 |
| Tablo 38. | 1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı kullanılarak üretilen kontrol ve deneme levhalarına (ÜÇ, TÇ, PAÇ, MAÇ, EAÇ, SPAÇ) ait ortalama elastikiyet modülü değerleri ( $\text{N/mm}^2$ ).....        | 65 |
| Tablo 39. | 1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı kullanılarak üretilen deneme levhalarına (FT) ait ortalama elastikiyet modülü değerleri ( $\text{N/mm}^2$ ) .....                                           | 66 |
| Tablo 40. | Elastikiyet modülü değerlerine ait BVA sonuçları ( $p \leq 0.05$ ) .....                                                                                                                 | 67 |



|           |                                                                                                                                                                          |    |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tablo 41. | Elastikiyet modülü değerlerine ait SNK testi sonuçları ve homojenlik grupları.....                                                                                       | 68 |
| Tablo 42. | Tutkal ve farklı kimyasal maddelerle farklı oranlarda üretilen deneme levhalarının elastikiyet modülü değerlerine ait ÇVA sonuçları ( $p \leq 0.05$ ).....               | 68 |
| Tablo 43. | Tutkal ve farklı oranlarda çeşitli kimyasal maddeler kullanılarak üretilen deneme levhalarının elastikiyet modülü değerlerine ait SNK testi ve homojenlik grupları.....  | 69 |
| Tablo 44. | 1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı kullanılarak üretilen kontrol ve deneme levhalarına (ÜÇ, TÇ, PAÇ, MAÇ, EAÇ, SPAÇ) ait ortalama 24 saatte kalınlık artışı değerleri (%)..... | 70 |
| Tablo 45. | 1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı kullanılarak üretilen deneme levhalarına (FT) ait ortalama 24 saatte kalınlık artışı değerleri (%).....                                     | 71 |
| Tablo 46. | 24 saatte kalınlık artışı değerlerine ait BVA sonuçları ( $p \leq 0.05$ ).....                                                                                           | 72 |
| Tablo 47. | 24 saatte kalınlık artışı değerlerine ait SNK testi sonuçları ve homojenlik grupları.....                                                                                | 73 |
| Tablo 48. | Tutkal ve farklı kimyasal maddelerle farklı oranlarda üretilen deneme levhalarının 24 saatte kalınlık artışı değerlerine ait ÇVA sonuçları ( $p \leq 0.05$ ).....        | 73 |
| Tablo 49. | Farklı oranlarda çeşitli kimyasal maddeler kullanılarak üretilen deneme levhalarının 24 saatte kalınlık artışı değerlerine ait SNK testi ve homojenlik grupları.....     | 74 |
| Tablo 50. | 1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı kullanılarak üretilen kontrol ve deneme levhalarına (ÜÇ, TÇ, PAÇ, MAÇ, EAÇ, SPAÇ) ait ortalama 24 saatte su alma değerleri (%).....         | 76 |
| Tablo 51. | 1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı kullanılarak üretilen deneme levhalarına (FT) ait ortalama 24 saatte su alma değerleri (%).....                                             | 77 |
| Tablo 52. | 24 saatte su alma değerlerine ait BVA sonuçları ( $p \leq 0.05$ ).....                                                                                                   | 78 |
| Tablo 53. | 24 saatte su alma değerlerine ait SNK testi sonuçları ve homojenlik grupları.....                                                                                        | 79 |
| Tablo 54. | Tutkal ve farklı kimyasal maddelerle farklı oranlarda üretilen deneme levhalarının 24 saatte su alma değerlerine ait ÇVA sonuçları ( $p \leq 0.05$ ).....                | 79 |
| Tablo 55. | Farklı oranlarda çeşitli kimyasal maddeler kullanılarak üretilen deneme levhalarının 24 saatte su alma değerlerine ait SNK testi ve homojenlik grupları.....             | 80 |
| Tablo 56. | 1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı kullanılarak üretilen kontrol ve deneme levhalarına (ÜÇ, TÇ, PAÇ, MAÇ, EAÇ, SPAÇ) ait serbest formaldehit değerleri (mg/100g levha).....    | 81 |
| Tablo 57. | 1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı kullanılarak üretilen deneme levhalarına (FT) ait serbest formaldehit değerleri (mg/100g levha).....                                        | 82 |

## KISALTMALAR DİZİNİ

|       |                                                                             |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------|
| BfR   | : Alman Federal Risk Değerlendirme Enstitüsü                                |
| BVA   | : Basit varyans analizi                                                     |
| ÇVA   | : Çoğul varyans analizi                                                     |
| EAÇ   | : Etilamin çözeltisi                                                        |
| ECB   | : Avrupa Kimyasal Bürosu                                                    |
| EPA   | : Amerika Çevre Koruma Ajansı                                               |
| EPF   | : Avrupa Panel Federasyonu                                                  |
| EU    | : Avrupa Birliği                                                            |
| FF    | : Fenol formaldehit                                                         |
| FT    | : Formaldehit tutucu                                                        |
| HDF   | : Sert yoğunlukta lif levha                                                 |
| IARC  | : Uluslararası Kanser Araştırma Merkezi                                     |
| INRS  | : Fransa Meslek Risk Önleme Enstitüsü                                       |
| KA    | : Kalınlık artışı                                                           |
| KM    | : Kimyasal madde                                                            |
| KO    | : Kareler ortalaması                                                        |
| KT    | : Kareler toplamı                                                           |
| MAÇ   | : Metilamin çözeltisi                                                       |
| MDF   | : Orta yoğunlukta lif levha                                                 |
| OSB   | : Yönlendirilmiş yongalevha                                                 |
| ÖD    | : Önem düzeyi                                                               |
| PAÇ   | : Propilamin çözeltisi                                                      |
| PB    | : Yongalevha                                                                |
| PLS   | : Basınç kademeli sistem                                                    |
| PMDI  | : Polimerik metilen diizosiyanat                                            |
| PW    | : Kontrplak                                                                 |
| REACH | : Kimyasalların Kaydı, Düzenlenmesi, Değerlendirilmesi ve İzin/Kısıtlanması |
| RF    | : Rezorsin formaldehit                                                      |
| SA    | : Su alma                                                                   |

|      |                               |
|------|-------------------------------|
| SD   | : Serbestlik derecesi         |
| SPAÇ | : Siklopentilamin çözeltilisi |
| TÇ   | : Tanen çözeltilisi           |
| TKO  | : Tutkal kullanım oranı       |
| ÜÇ   | : Üre çözeltilisi             |
| ÜF   | : Üre formaldehit             |
| VK   | : Varyasyon kaynağı           |
| WHO  | : Dünya Sağlık Örgütü         |

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Giriş

Liflevha, dünyadaki endüstriyel gelişmenin sonucunda ağaç malzemenin kullanım alanının artması ve böylece bol bulunan odun hammadde kaynaklarının büyük ölçüde azalmaya başlamasıyla masif ağaç malzemeye alternatif olarak geliştirilmiş levha ürünlerinin en önemlilerinden birisidir.

Liflevhaların ana hammaddesini odun veya diğer ligno-selülozik maddeler ile tutkal oluşturmaktadır. Levha üretiminde kullanılan odunun türü, kullanılan tutkal miktarı ve türü, değişik amaçlar için kullanılan kimyasal maddeler üretilen levhaların fiziksel ve mekanik özelliklerini son derece etkilemektedir (Hashim vd.,1994).

MDF üretiminde bağlayıcı olarak kullanılan üre formaldehit, melamin üre formaldehit tutkalı gibi kimyasalların kullanımının insan sağlığına olan zararlı etkileri günümüzde gittikçe artan bir sorun haline gelmiştir. Sözü edilen tutkalların üretiminde formaldehit kullanıldığı ve formaldehitin de özellikle kapalı ortamlarda kanserojen etki göstermesi ve aynı zamanda solunum sisteminde tahrişe neden olmasından dolayı bu tür tutkal kullanımının sağlık sorunları yaratacağı aşikârdır.

Ülkemizde son on yılda çok büyük bir gelişme kaydetmiş olan MDF sektörünün Uluslararası rekabet bakımından bir dar boğaza girmesi kaçınılmazdır. Bunun bazı temel nedenleri olup bu sorunları; hammaddeye bağlı sorunlar, otomasyon yetersizliği ve işgücü kullanımındaki fazlalık, teknolojik yetersizlik ve kapasite düşüklüğü olarak gruplandırmak mümkündür. Bu sektörün yıllık hammadde olarak oduna duyduğu ihtiyaç 3-3.750 milyon ton civarındadır. Bunun, ancak %40 kadarı Orman İşletmeleri'nden sağlanabilmekte, bir miktarı da özel sektör tarafından karşılanmakta, geri kalan çok önemli bir kısmı ise yurt dışından satın alınmaktadır. Ülkemizin bulunduğu coğrafik konum odun fiyatının en yüksek olduğu Avrupa Bölgesi'dir. Ülkemiz fabrikalarının yurt dışından aldığı odunun tonu 65-90 dolar düzeylerinde iken, gerek Kuzey Amerika'da ve gerekse de Uzakdoğu ülkelerinde bu rakam 30-35 dolar düzeyindedir. Bu bakımdan değerlendirildiğinde ülkemiz fabrikalarının küreselleşen dünya ticaretinde MDF ve bundan üretilen diğer ürünlerin dış satımı oldukça zorlaşmaktadır. Yine, işgücü kullanımındaki fazlalık, teknolojik yetersizlik ve kapasite düşüklüğünün de yarattığı olumsuzluklar durumu daha da kötüleştirmektedir.

Orman ürünleri endüstrisinde üre formaldehit tutkalı kullanılarak üretilen malzemelerden ayrılan formaldehit emisyonu pek çok çalışma ve tartışmayı beraberinde getirmiştir. Özellikle kapalı kullanımlarda formaldehit emisyonunun dikkatle incelenmesi günümüzde de önemini korumaktadır. Ağaç levha ürünlerinde formaldehit emisyonunu sınırlandırmak için E1 standardı geliştirilmiştir. 10 yıl öncesine kadar üre/formaldehit mol oranı 1/2 olan tutkallar kullanılmaktaydı. Günümüzde ise MDF ve yonga levha üretiminde ortalama formaldehit emisyonu düşük (1:1.1) üre formaldehit tutkalları tercih edilmektedir (Pizzi, 1994).

Bilindiği üzere, formaldehitin insan sağlığı üzerine olumsuz birçok etkisi vardır. Bunların başında da kanser riskini artırması gelmektedir. MDF sektöründe kullanılan üre formaldehit tutkallarının üretiminde formaldehit kullanılmakta olup üre ile formaldehit arasındaki reaksiyon koşullarına bağlı olarak bir miktar formaldehit reaksiyona girmeden ortamda kalabilmekte; ayrıca MDF üretiminin presleme aşamasında gelişen ikinci kademe kondenzasyon reaksiyonu aşamasındaki bağ oluşumu nedeniyle de bir miktar formaldehit açığa çıkmaktadır. Bu iki nedene bağlı olarak üretilen levha yapısında serbest formaldehit adı ile anılan bir miktar formaldehit kalmaktadır. Kalan bu formaldehitin miktarı konusunda zaman zaman standartlarda revizyona gidilerek sınır değerler sürekli olarak aşağıya çekilmiştir. Örneğin E1 kalite levha üretebilmek için EN normlarında 1980'lerden önce MDF'lerden açığa çıkan serbest formaldehit miktarı için sınır değeri oldukça yüksek iken önce 9 mg ve altı/100 g levha ağırlığı olarak değiştirilmiş, 2000'lerin başında tekrar revize edilerek bu değeri 8 mg/100 g levha ağırlığına indirilmiştir. Formaldehit sınırları E0; 1-2 mg/100 g (odunun kendi bünyesindeki serbest formaldehit oranı) olup, E1; 2-8 mg/100 g, E2; 8-30 mg/100 g olarak bilinmektedir.

Formaldehitin insan sağlığı üzerine olan etkisinin en aza indirilmesi için Avrupa Birliği ülkelerinde serbest formaldehit miktarı 3-8 mg/100 g levha olarak öngörülmektedir. Hatta E0 olarak kabul edilen 2 mg/100 g levhaya doğru bir geçiş söz konusudur (Roffael, 1993). E1 özellikte levha üretebilmek için öncelikle levha üretiminde kullanılan tutkalın üretimden ileri gelen serbest formaldehit içeriğinin olduğunca düşük ve levhaya kazandıracak direnç özelliklerinin de TSE ve EN standartlarının içerdiği değerleri karşılaması gerekmektedir. Ayrıca, tutkal yapısında oluşturulan bağların nemden ve sıcaklıktan daha az etkilenebilir özellikte olması sağlanmalıdır. Ancak, günümüzde belirtilen bu koşullar göz önünde bulundurularak üretilen tutkalların E1 özellikte levha üretimini sağlayamayacağı açıktır. Bu nedenle, levha üretiminin E1 özellikte olabilmesi

için formaldehit tutucu olarak adlandırılan bazı kimyasal karışımların tutkalla birlikte kullanılması yoluna gidilmektedir.

Bu çalışmada, öncelikli olarak basınç kademeli sistem ünitesi ilaveli preste, pres şartları optimize edilmeye çalışılmış, en iyi özellikleri sağlayan pres koşulları esas alınarak farklı oranlarda serbest formaldehiti azaltıcı kimyasallar tutkalla ilave edilerek deneme levhaları üretilmiş ve bu deneme levhalarının, serbest formaldehit değerleri, fiziksel özelliklerinden 24 saatte su alma ve 24 saatte kalınlığına şişme değerleri, mekanik özelliklerinden de yüzeye dik çekme direnci, eğilme direnci ve elastikiyet modülü değerleri belirlenmeye çalışılmıştır. Her bir levhaya ait kontrol levhaları da üretilerek hem fiziksel ve mekanik özelliklerde hem de serbest formaldehit değerlerinde meydana gelen değişimlerde kullanılan kimyasal maddelerin etkinliği ve kimyasal maddenin artan oranlarına karşın azalan tutkal kullanım oranının etkileri belirlenmeye çalışılmıştır.

## **1.2. MDF Üretim Tarihi Gelişimi**

MDF, odun veya ligno-selülozik kökenli levha ürünleri (yongalevha, kontrplak, kontratabla, lamine levha) içerisinde geliştirilen en son levha ürünü olup, 1960'lı yılların ikinci yarısından itibaren başta Amerika olmak üzere Avrupa'da Almanya, İngiltere, Fransa gibi ülkelerde de gittikçe artarak üretilmeye başlanmıştır. Dünya'da ilk MDF fabrikası 1965 yılında New York Deposit'te kurulmuştur. Bunu daha sonra 1966 yılında New York'ta Allied Chimal Corporation firması takip etmiştir. 1973 yılından itibaren çeşitli Avrupa ülkelerinde MDF üretilmeye başlamıştır (Akbulut vd.,1999). Özellikle, 1980'li yıllardan itibaren Dünya'da MDF üretimi hızlı bir şekilde artarak yıllık artış oranı yongalevhayı geride bırakmıştır. MDF'nin hızla yükselmesine neden olan en önemli etkenler; hammadde isteğinin yongalevhadan daha geniş sınırlar içinde olması, masif ağaç malzeme gibi işlenebilmesinden dolayı başta mobilya endüstrisi olmak üzere birçok kullanım alanında yongalevha ve kontrplak yerine fazla tercih edilmesi, fiziksel özelliklerinin iyi ve mekanik direnç değerlerinin iyi olmasıdır (Ayrılmış, 2000). Dünyada 2006 yılı itibari ile MDF üretimi yapan ülkelerin üretim kapasiteleri Tablo 1'de verilmiştir (URL-1, 2009).

Tablo 1. Dünyadaki MDF Üretim Kapasiteleri (1000 m<sup>3</sup>) (URL-1, 2009).

| ÜLKELER                 | 2006  | 2007  | 2008  | 2009  | 2010  |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Avustralya/Yeni Zelanda | 1867  | 1499  | 1499  | 1499  | 1499  |
| Çin                     | 14375 | 16806 | 18556 | 21036 | 21386 |
| Güney Asya              | 3453  | 4039  | 4039  | 4339  | 4639  |
| Kuzey Asya              | 2372  | 2475  | 2475  | 2575  | 2575  |
| Güney Amerika           | 3470  | 4070  | 5327  | 6897  | 7397  |
| Avrupa                  | 14932 | 17074 | 18444 | 20340 | 20640 |
| Kuzey Amerika           | 5743  | 6024  | 5630  | 6182  | 6182  |
| Diğer                   | 760   | 1354  | 1639  | 1739  | 1854  |
| Toplam                  | 46971 | 53341 | 57609 | 64607 | 66172 |

Ülkemizde lif levha sektöründe toplam 15 adet özel fabrika faaliyet göstermektedir. Bu fabrikalar içerisinde biri çalışmamaktadır. Türkiye’de faaliyette bulunan levha sanayi fabrikalarının illere göre dağılımları ve günlük ortalama kapasiteleri Tablo 2’de gösterilmiştir. Lif levha fabrikalarının günlük üretim kapasiteleri 13090 m<sup>3</sup> dolaylarındadır.

Tablo 2. Lif levha fabrikalarının yerleri ve günlük üretim kapasiteleri (yaklaşık değerleri)

| Sıra No | Kuruluş Adı      | Sektör        | Yeri        | Kapasitesi (m <sup>3</sup> /gün) |
|---------|------------------|---------------|-------------|----------------------------------|
| 1       | GBS Gentaş       | Sert liflevha | Bolu        | 80                               |
| 2       | Selolit          | Sert liflevha | Manisa      | 50                               |
| 3       | Divapan          | MDF           | Düzce       | 300                              |
| 4       | Yıldız Sunta MDF | MDF           | İzmit       | 1250                             |
| 5       | Kastamonu Entege | MDF           | Gebze       | 1850                             |
| 6       | Teverpan         | MDF           | Çerkezköy   | 700                              |
| 7       | Çamsan           | MDF           | Ordu        | 550                              |
| 8       | SFC              | MDF           | Kastamonu   | 500                              |
| 9       | Yıldız Entege    | MDF           | İzmit       | 3500                             |
| 10      | Kuruoğlu         | MDF           | Gebze       | Çalışmıyor                       |
| 11      | Çamsan           | MDF           | Sakarya     | 500                              |
| 12      | Kastamonu Entege | MDF           | Kastamonu 2 | 1200                             |
| 13      | Vezirağaç        | MDF           | Vezirköprü  | 450                              |
| 14      | Serdar Ağaç      | MDF           | İnegöl      | 350                              |
| 15      | Starwood         | MDF           | İnegöl      | 1800                             |

### 1.3. MDF Üretiminde Kullanılan Yapıştırıcı Maddeler

#### 1.3.1. Üre Formaldehit Tutkalı (ÜF)

Üre formaldehit tutkalları aminoresin tutkallar sınıfında en önemli tutkallardan birisidir. ÜF tutkalları, üre ile formaldehitin reaksiyonu sonucu oluşan bir kondenzasyon ürünüdür. Üreden üretilen sıcakta sertleşen amino tutkalları, polimerlerin kondenzasyonu ile ortaya çıkmaktadır. Üre, formaldehit ile reaksiyona girmekte, bu reaksiyon sonrası metilenol bileşikleri gibi ilave ürünler meydana gelmektedir (Pizzi, 1994; Zigeuner, 1954; Zigeuner, 1955).

Dünya’da MDF üretiminde yaklaşık %90 veya daha yüksek oranda üre formaldehit tutkalı kullanılmaktadır. Üre formaldehit tutkalının odun kökenli levha üretiminde en fazla kullanılmasının nedenleri; kullanımının kolay, sıcak presleme sırasında sertleşme süresinin kısa, fiyatının ucuz ve bu tutkaldan üretilen levhaların kalitesinin bugünkü mevcut kullanım yerlerinin çoğu için yeterli olmasıdır. Bunun yanı sıra rengi beyaz veya renksizdir. Üre formaldehit tutkalı sahip olduğu bu avantajlardan ayrı olarak bazı dezavantajları da vardır. Bu tutkal, aminometil bağların bozulmasından dolayı neme bağlı olarak suya karşı dirençlerinin az olduğu için, dış hava şartlarına dayanıklı levhaların üretiminde kullanılmamakta ve zamanla ham levhalardan serbest formaldehit ayrışması meydana gelmektedir. Bu nedenden dolayı üre formaldehit tutkalı sadece iç ortamlarda kullanılmaktadır (Ayrılmış, 2000; Pizzi, 1994; Zigeuner, 1954, 1955).

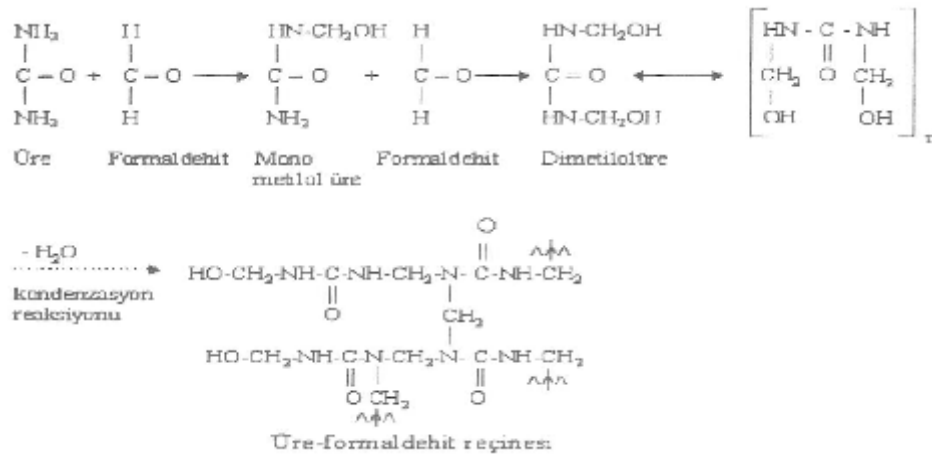
Üre formaldehit tutkalının özelliklerini; sıcaklık, reaksiyon süresi, pH değeri ve üre ile formaldehitin molar oranı etkilemektedir. Ürenin formaldehite mol oranının azaltılması, serbest formaldehit ayrışmasını düşürmekte, fakat sertleşme süresinin uzamasına neden olmaktadır. Üre formaldehit tutkalının sertleşmesi için mutlaka bir asit olan kimyasal gereklidir. Aynı zamanda ısı etkisi de olursa sertleşme çok daha hızlanmaktadır. Ancak, ısı tek başına sertleştirme ve suda çözünmezlik için yeterli olmamaktadır. Levha üretiminde kullanılan odun türlerinin pH değerlerine göre tutkal içindeki sertleştirici oranı belirlenmektedir. Eğer, odun türünün pH değeri düşük (asidik) ise sertleştirici oranı azaltılır. Aksi takdirde, tutkal sıcak prese gelmeden ön sertleşmeye uğrar. Üre formaldehit tutkalı kullanıldığı takdirde son sertleşme için taslak orta kısmının 100°C olması gerekmektedir. Bunun yanında odunun türü ve rutubeti, pres sıcaklığı ve katkı maddeleri de etkili olan diğer faktörlerdir (Ayrılmış, 2000).



### 1.3.1.1. Üre ile Formaldehitin Kondenzasyonu

Üre ile formaldehit arasındaki kondenzasyon reaksiyonu oldukça karmaşıktır. Bu iki bileşiğin bir araya gelmesiyle lineer ve dallanmış yapı gösteren bir polimer oluşur ve tutkal sertleşir. Bu kondenzasyon reaksiyonu üredeki 4, formaldehitteki 2 hidrojen atomu aracılığıyla gerçekleşmekte olup elde edilen reaksiyon ürününün özellikleri; üre ile formaldehitin mol oranlarına, reaksiyon sıcaklığına ve reaksiyonun pH'ına bağlı olarak değişmektedir. Dolayısıyla, bu faktörler tutkalın molekül ağırlığı artışını etkilemektedir. Molekül ağırlığı da tutkalın çözünürlüğünü, viskozitesini, su tutma yeteneğini ve sertleşmesini etkilemektedir.

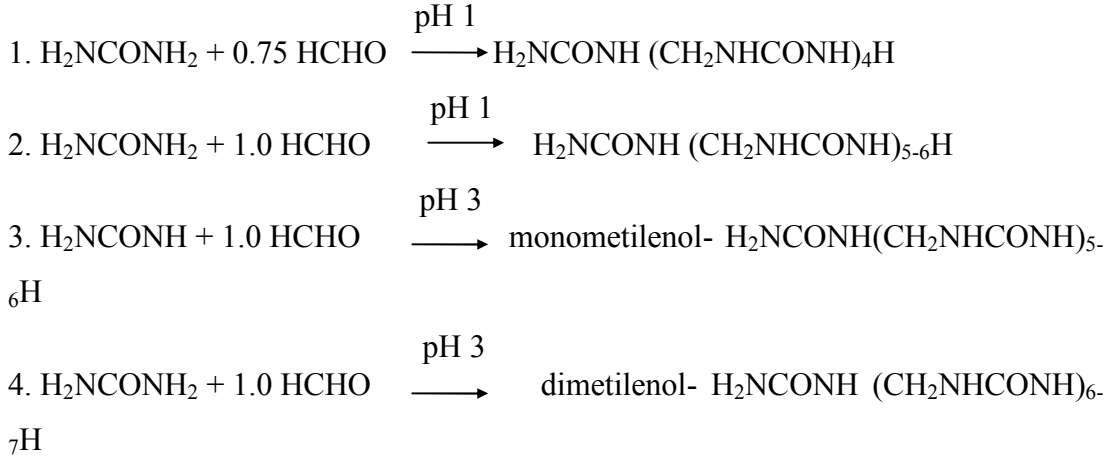
Üre ile formaldehit arasındaki reaksiyon iki kademede gerçekleşir. İlk kademede mono-, di- ve tri metilenol üre meydana gelir. Bu kondenzasyon reaksiyonu alkalen ortamda da meydana gelmektedir. İkinci kademede metilenol ürenin asidik kondenzasyonu gerçekleşmekte olup önce çözünür ve daha sonra çözünmez, çapraz bağlı bir tutkal elde edilir. Alkali koşullarda ve oda sıcaklığında üre ile formaldehitin reaksiyonu metilenol üre meydana getirir ve kondenzasyon gerçekleştiğinde üre molekülleri arasında metilen-eter bağları ortaya çıkar. Üre ile formaldehitin oluşturduğu monometilenol üre ve dimetilenol üre ürünleri aşağıdaki reaksiyonlarla ortaya çıkmaktadır (Pizzi, 1983).



Şekil 1. Üre ile formaldehitin kondenzasyonu sonucu ÜF tutkalının oluşumu

Kondenzasyon reaksiyonunun asidik koşullarda gerçekleştirildiği durumda, üre ile formaldehitin oluşturduğu metilenol ürenin sulu çözeltisinden çökelmeyle düşük molekül

ağırlığına sahip çeşitli metilen üre  $[H_2NCONH(CH_2NHCONH)_nH]$  bileşikleri elde edilmektedir. Bir çözelti olarak elde edilen reaksiyon ürünleri bazı durumlarda metilenol son grupları da içerebilir. Farklı koşullarda gerçekleştirilen üre ile formaldehitin kondenzasyon reaksiyonundan aşağıda görülen birçok reaksiyon ürünü elde edilir.



Şekil 2. pH'ya bağlı olarak oluşan reaksiyon ürünleri

Metilen bis ürenin asit kondenzasyonu bir moleküller arası parçalanma reaksiyonu olarak daha fazla metilen üre oluşturur. Bu yöntemde bir molekülün metilen köprüsü diğer bir molekülün amid grubunu çeker. Bu nedenle, bu parçalanma ve çekim esasına dayalı köprü oluşumu tutkallaştırma kademesi için oldukça önemli olup aşağıdaki sonuçlar çıkarılabilir (Pizzi, 1983):

Alkali veya zayıf asit ortamlarda (pH 4-7) üre ve formaldehit, üre molekülleri arasında metilen-eter bağları oluşturmak üzere reaksiyon verir,

Asit çözeltilerde (pH 4) sadece metilen köprüleri oluşur,

Moleküller, reaksiyonun başlangıcında doğrusal zincir yapısındadır,

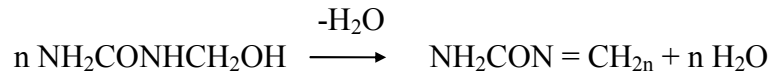
Tutkallaşma metilen-eter ve metilen bağlarının moleküller arasında kopması ile ilerleyebilir.

Üre formaldehit tutkalı kimyasında, tutkal oluşumunun klasik teorisi ile uyuşmayan çözünebilir metilenol gruplarına sahip üre molekülleri arasında metilen köprülerinin oluşumu gibi bazı özel durumlar da vardır. Örneğin; zincire 3 veya 4 üre birimi bağlandığında metilen üre yapıları pratik olarak çözünmez bir özellik kazanırlar. Model bileşiklerle yapılan çalışmalarda metilenol gruplarının çözünme etkisi ihmal edilebilir

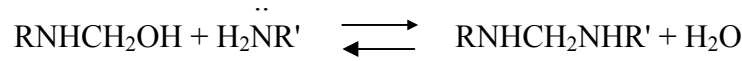
düzyededir. Ayrıca, tutkallaşma reaksiyonu belirgin şekilde endotermik bir reaksiyondur. Oysa, metilen üre oluşumu oldukça ekzotermiktir.

Üre formaldehit tutkalının molekül büyüklüğüne bağlı olarak su ve bazı durumlarda da formaldehit ayrışması aşağıdaki reaksiyonlar sonucu ortaya çıkmaktadır.

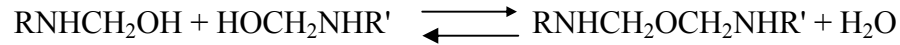
Doymamış azometin gruplarının (örneğin monometilenol üreden türeyen) oluşumu: Bu doymamış grupların kolayca polimetilen üreye polimerize olduğu tahmin edilmektedir.



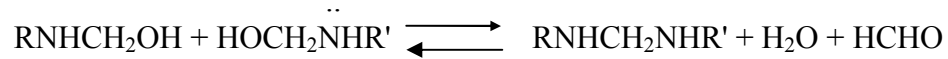
Komşu moleküllerin metilenol ve amino grupları arasında metilen köprülerinin oluşumu



Komşu moleküllerin metilenol gruplarının reaksiyonuyla metilen-eter köprülerinin oluşumu



Su ve formaldehit ayrışmasıyla iki metilenol grubu arasında metilen köprüleri oluşumu



İlk reaksiyonda moleküller içi suyun uzaklaşmasıyla monomerik üre oluşurken, hızlı polimerleşmeye takiben doymamış bir azometin grubu oluşur. Bu ise çözünmez son ürünleri meydana getirmektedir. Diğer reaksiyonlar, metilenol ürenin nadiren çözünmez son ürün ve polimerlerin ortaya çıkmasını engelleyen kondenzasyon polimerizasyonudur. Her iki durumda oluşturulan polimerler moleküller arası su uzaklaştırılmasıyla oluşturulan lineer polimerlerdir. Aynı zamanda, belirli koşullar altında moleküller içi su ayrılması da olabilir. Daha sonra, üronlar olarak adlandırılan halkalı bileşikler oluşur. Her iki durumda da fazla su ve formaldehit uzaklaşması sertleşmiş veya iyileştirilmiş tutkal oluşumuna imkan tanır (Pizzi 1983).

### 1.3.1.2. Üre Formaldehit Tutkalının Özelliklerini Etkileyen Faktörler

Molekül ağırlığı arttıkça tutkalın özellikleri de değiştiğinden üre formaldehit tutkalının üretiminde kondenzasyon reaksiyonu tarafından oluşturulan molekülün ağırlığının kontrolü çok önemli olup en dikkate değer değişme viskozitedeki artıştır. İlk olarak, düşük viskoziteli ağdalı bir yapı oluşur ve daha sonra bulanıklılığı ortadan kaldırmak için bu yapı yüksek viskoziteli ağsı bir yapıya dönüşür. Böylece, oluşturulan bu yeni ürün tamamen suda çözünebilir özelliktedir.

Molekül ağırlığı birkaç yüzden birkaç bine kadar değişebilir. Bu moleküller, komşu moleküllerin reaktif grupları arasında tesadüfen suyun uzaklaştırılmasıyla oluşturulur ve böylece, molekül ağırlığı artar. Üre formaldehit tutkallarının endüstriyel üretiminde nihai özelliklerini etkileyen en önemli faktörler; reaktifin saflığı, kullanılan maddelerin oranı, kullanılan hazırlık yöntemi ve pH'daki değişme ve pH'nın kontrolüdür (Huş, 1977; Pizzi, 1994).

Reaktiflerin saflığı;

Eğer kullanılan formaldehit içinde metanol olmazsa paraformaldehit oluşur. Bu oluşum kışınki üretimlerde daha fazla gözlenir. Formaldehitin konsantrasyonu arttıkça paraformaldehit oluşumunu engellemek için daha fazla metanol kullanılır. Bunu önlemek için genellikle %1'den daha az metanol içeriğine sahip olacak şekilde formaldehitin depolanmasına yer verilmelidir.

Mol oranı;

MDF ve yonga levha üretimleri için 1:1.2 mol oranlarında tutkal üretimi önerilir. Mol oranı 1:1.2 alınarak üretilen bir tutkaldaki kondenzasyon reaksiyonunun derecesi arttıkça bağ direnci de artmaktadır. Ancak, ikinci kez yapılan üre ilavesi bağlanma direncini belirgin şekilde artırır.

pH kontrolü;

Başlangıçta pH 8.5-9.5 olarak seçilir. İkinci kademe reaksiyonlarda pH 4.8-5.0'dan düşük olduğunda tutkal çözeltileri ekzotermik olarak ısıtılabilir ve sonuçta, metilenol grupları yerine metilen köprüleri içeren beyaz bir çözelti oluşur.

Reaksiyonun kontrolü;

Üre ile formaldehit arasındaki reaksiyonun kontrolü pH, viskozite ve çözünürlüğün belirlenmesiyle yapılır. Bu nedenle aralıklı olarak sistemin pH'ı kontrol edilir. Çünkü hava ile temas eden formaldehit içersinde yavaşça formik asit oluşur. Bu reaksiyona Cannizzaro

reaksiyonu denir. Bu reaksiyon alkali ortamda gerçekleşmekte olup sonuçta sodyum format ve metanol oluşur. Tutkalın akma özelliğini saptamak için viskozitesi de belirlenir. Düşük kondenzasyonla elde edilen ÜF tutkallarının molekül ağırlığı düşük olup dolayısıyla tutkal çok fazla viskoz olur. Bu sorunu, asit oluşturan bir kimyasalın ilavesiyle önlemek mümkündür (Eroğlu ve Usta, 2000).

### **1.3.2. Fenol Formaldehit Tutkalı (FF)**

MDF üretiminde üre formaldehit tutkalından sonra en çok kullanılan tutkal fenol formaldehit tutkalıdır. Fenol formaldehit tutkalı, fenol ve formaldehit maddelerinin, paslanmaz çelikten yapılan reaktörlerde sıcaklık etkisi ve katalizör yardımı ile yaptıkları bir kondenzasyon ürünü olarak elde edilmektedir. Formaldehit dışındaki ana hammadde olan fenol, renksiz ve son derece zehirli bir sıvıdır. Üretim reaktörlerine gelinceye kadar tamamen kapalı sistem içinde bulunmalıdır. Bu tutkal rutubete ve kaynatmaya karşı dayanıklıdır. Bu yüzden dış hava şartlarına maruz kalan yerlerde kullanılmaktadır. Ancak, sertleşmesi yavaş olduğu için presleme sırasında daha yüksek sıcaklık ve daha uzun süre uygulanmaktadır. Bu tutkal ile MDF üretiminde taslak rutubeti önem taşımaktadır. Çünkü rutubet miktarı normalden fazla olduğu takdirde ön sertleşme meydana gelmektedir (Ayrılmış, 2000).

### **1.3.3. Melamin Formaldehit Tutkalı (MF)**

Kısaca melamin tutkalı da denilen bu tutkallar da tıpkı üre formaldehit tutkalı gibi bir kondenzasyon ürünüdür. Reaksiyon, pH değeri 5-6 olan bir çözeltide melaminin formaldehite mol oranı 1/2-4 olacak şekilde karıştırılmasıyla başlar ve kademeli olarak ilerler. Reaksiyon, üre ve fenol formaldehit tutkallarında olduğu gibi sonuna kadar devam ettirilmeden, oluşan kondenzasyon ürünleri suda çözünebilir durumda iken, çözeltinin nötrleştirilmesi ve soğutulmasıyla durdurulur. Ancak, karışımda bulunan reaksiyon aktivitesini arttırıcı maddeler oda sıcaklığındaki kondenzasyonun ilerlemesine ve dolayısıyla depolama ömrünün kısalmasına neden olurlar. Bu kusuru gidermek üzere de melamin tutkalı toz halinde üretilmektedir. Bu durumda tutkalı serin yerde bir yıl saklamak mümkündür. Toz halindeki tutkal 1/0.5 oranında suda çözülerek (%66'lık) sıvı tutkal haline getirilebilir. Melamin tutkalı, üre formaldehit tutkalından daha pahalı olduğu

için nadiren saf halde kullanılabilir. Sıcak presleme sırasında, yarıda kalan reaksiyon sıcaklık ve katalizörlerin etkisiyle yeniden başlar ve sonuna kadar devam eder. Sonuçta, suda çözünmeyen ve erimeyen bir madde oluşur. Bu tutkalın renginin beyaz olması ve suya dayanıklı oluşundan dolayı, yongalevha, liflevha, kontrplak gibi levha ürünlerinin yüzeyinin kaplanmasında kullanılan çeşitli kağıt türlerinin emprenye edilmesinde ve film tutkallarının üretiminde kullanılır. Ayrıca, ısı stabilizesinin ÜF tutkalından daha yüksek olması, düşük sıcaklıklarda ve sertleştirici katılmaksızın sertleşebilmesi bu tutkalın diğer önemli avantajlarından (Ayrılmış, 2000).

#### **1.3.4. Diğer Yapıştırıcı Maddeler**

Doğal tutkallar, büyük oranda yaş yöntemle liflevha üretiminde değerlendirilmektedir. Yaş yöntemle liflevha üretiminde, geçmişte olduğu gibi günümüzde de tutkal olarak odunun yaklaşık %30'unu oluşturan lignin kullanılmaktadır. Yapışma direncini arttırmak amacıyla bazen % 1-2 oranında sentetik tutkal da katılabilmektedir. Lignin haricinde doğal tutkal olarak nişasta (mısır nişastası, çavdar unu, patates unu), Kuruyan yağlar, soya tutkalı, çam tutkalı (Vinsol tutkalı), tanen ve sülfite atık suyu kullanılabilir. Doğal fenol olan tanen liflevha üretimi için uygun bir tutkal oluşturmak amacıyla formaldehitte reaksiyona sokulmaktadır. Kuru yöntemle liflevha (MDF veya HDF) üretiminde ise liflerin tutkalanmasında lignin tek başına yeterli yapışma direncini sağlamamaktadır. Odunu liflendirirken elde edilen sülfite atık suyunun asitlendirme etkisi ile tutkalın nitelikleri artırılabilir (Akbulut vd.,1999; Ayrılmış, 2000.).

Son yıllarda maliyetlerindeki önemli ölçülerdeki artışlar fenolik tutkalların üretiminde, yenilenebilir hammadde kaynaklarının bulunması ve kullanımına yönelik araştırma ve geliştirme çabalarını artırmıştır. Özellikle zengin fenolik yapılara sahip tanen ve lignin gibi maddelerin yapıştırıcı olarak değerlendirilmesi çalışmalarına önem verilmesine neden olmuştur. Georgia Pacific Resins Inc. yenilenebilir bir hammadde olan lignin ile modifiye edilmiş fenolik tutkal kullanılarak üretilmiş bir kontrplak geliştirilmiş ve bu konuda patent almıştır. Üç yıllık ticari kullanım ve yapılan testler neticesinde ligninle modifiye edilen fenolik tutkalın normal fenolik tutkallar kadar hatta daha üstün özellikler gösterdiği görülmüştür. Ligninin kullanılmasıyla fenolden %15-30 oranında tasarruf sağlanabilmektedir (White, 1995).

#### 1.4. MDF Üretiminde Tanen Kullanımı

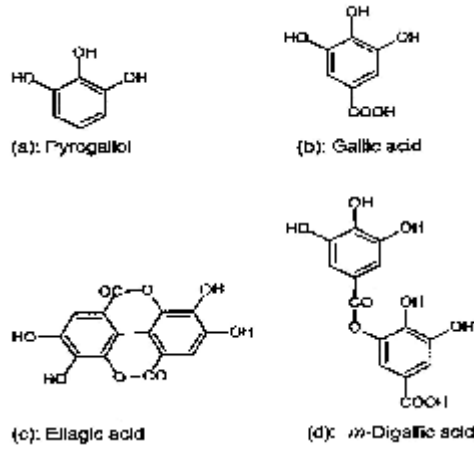
Bugün ülkemiz MDF sektörünün kurulu kapasite büyüklüğü 4 milyon m<sup>3</sup>'ün üzerine çıkarken üretim rakamları ise 3 milyon m<sup>3</sup>'ü geçmiştir. Ortalama olarak bir m<sup>3</sup> MDF üretebilmek için rutubete ve hammadde yoğunluğuna bağlı olarak 1200-1500 kg kadar odun kullanılmaktadır. Bu da yıllık olarak MDF sektöründe 3.5-4.5 milyon ton kadar odunun hammadde olarak kullanıldığı anlamına gelmektedir. Diğer taraftan, ortalama olarak odun ağırlığının %5-10'u kadarının kabuktan oluştuğu kabul edilecek olursa yıllık bazda 150.000-400.000 ton kabuğun değerlendirilmeden sadece ısı eldesi için fabrikalar tarafından yakıldığı görülecektir. Oysa, kabuğun ağırlıkça önemli bir kısmı tanenden oluşmaktadır. Özellikle, ibrelili ağaç kabuklarında, kestane, meşe kabuklarında tanen içeriği kabuk ağırlığının %10'una kadar çıkabilmektedir. Bu rakamlar dikkate alındığında; MDF sektörünün kullandığı odundan yıllık olarak 15.000-40.000 ton arasında tanen eldesinin mümkün olabileceği anlamına gelmektedir. Tanen eldesinden sonra yine açığa çıkmış olan kabuğun eskisi gibi ısı eldesinde değerlendirilmesinde bir sakınca da bulunmamaktadır.

Doğal bir polifenol olan tanenin ise; bazı ülkelerde, sentetik tutkalların maliyetlerini düşürmek amacıyla odun levhalarının üretiminde yapıştırıcı olarak değerlendirildiği bilinmektedir. Tanen formaldehit tutkalı, tutkal olarak veya diğer tutkallara ilave edilerek de kullanılabilir. Avustralya'da tanen formaldehit ile üretilmiş ticari kontrplakların üretimi 1960 yılında başlamıştır. Güney Afrikada kontrplak üretiminin %50'si tanen tutkallarıyla gerçekleştirilmektedir (Dix ve Marutzky, 1987; Pizzi vd., 1981).

Tanenler bitkilerde bulunan fenolik bileşiklerdir ve ligninden sonrada dünyada en bol bulunan yenilenebilir fenolik materyal kaynağıdır (Rials, 1998). Tanenler, tabaklama işleminde yaygın olarak kullanımına ilaveten diğer endüstriyel uygulamalarda da (mürekkep endüstrisinde, tekstil endüstrisinde boyama işleminde ve paslanmayı engelleyici olarak) geniş bir kullanım alanına sahiptir (Bisanda vd., 2003). Ağaç esaslı tanenler hem yapraklı hem de iğne yapraklı ağaç türlerinde odunda, kabukta, meyvelerde, kozalaklarda bulunmaktadır. Kimyasal olarak tanenler 500'den 20000'e kadar yüksek molekül ağırlığına sahip kompleks fenolik bileşiklerden meydana gelmektedir. Tanen bileşikleri hidrolize olabilen tanen ve kondense tanen olarak sınıflandırılmaktadır.

### 1.4.1. Hidrolize Olabilen Tanen

Esas olarak kestane (*Terminalla*), dividi (*Caesalpina cororia*) ve myrabolan ağaç türlerinde bulunmaktadır (Pizzi, 1985; Pizzi vd., 1981). Ayrıca meşe ve okaliptüs ağaç türlerinde de bulunmaktadır (Lewis ve Yamamoto, 1989). Hidrolize olabilen tanen suda kolayca çözülebilir ve böylece diğer maddelerle reaksiyona girerek gallik asit (gallotanen) ve ellagik asit (ellagitanen) gibi suda çözülebilen kimyasalları meydana getirmektedir (Bisanda vd., 2003). Şekil 3’de hidrolize olabilen tanende bulunan basit fenollerin kimyasal yapıları gösterilmiştir. Bu tanenler basit fenolik bileşiklere yapı itibariyle benzemekle birlikte formaldehite karşı daha düşük bir reaktiviteye sahiptir.

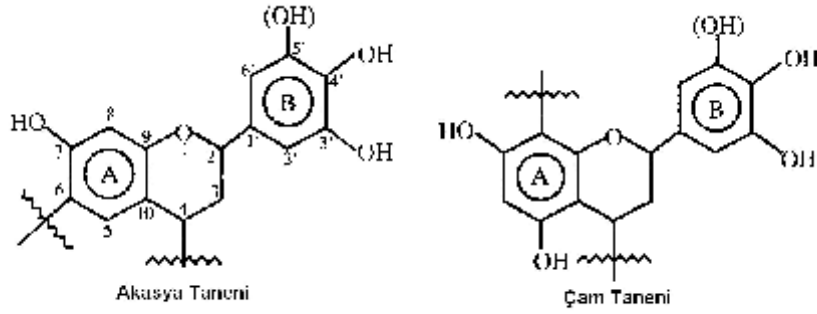


Şekil 3. Hidrolize Tanen Bileşikleri

### 1.4.2. Kondense Tanen

Dünyada ticari olarak tanen üretiminin yaklaşık %90’ını kondense tanen oluşturmaktadır. Bu tanenler birçok ağaç türünün (akasya, mimoza, quebracho) kabuk ve odununda bolca bulunmaktadır. Ayrıca çam, yalancı akasya, ladin ve tsuga kabukları da kondense tanen bakımından zengindir (Pizzi vd, 1981). Kondanse tanenler flavan bağlarının meydana geldiği flavanoid birimlerinden oluşan karmaşık kimyasal yapılara sahiptir. Genel olarak, kondense tanen hidrolizle kolayca kopmayan güçlü karbon-karbon bağlarına sahiptir (Şekil 4).





Şekil 4. Kondense tanenin yapısı

Tanen phloroglucinol ya da resornicol A halkaları ve catechol ya da pyrogal B halkaları olarak yaygın şekilde bulunmaktadır. A halkası üzerinde serbest C6 ve C8 noktaları tutkal oluşturmak için güçlü nükleofilik yapısından dolayı formaldehit ile reaksiyona girer. Tanenlerdeki fenol çekirdeği formaldehit ile reaksiyon verir. Tanenlerin formaldehite karşı bu yüksek reaktivitesi fenole oranla 10-50 kat daha yüksek reaksiyon oranına sahip olan A-halka phloroglucinolik veya resornicolik çekirdek yapılarından kaynaklanmaktadır (Trosa ve Pizzi, 2001). Bu karakteristik özelliğinden dolayı, tanen kullanımı ile ÜF, fenol formaldehit gibi tutkallara kıyasla daha az serbest formaldehit emisyonuna sahip MDF ve diğer odun esaslı panellerin üretilmesi mümkün olmaktadır. Literatürde, genel olarak tanen kullanımı tanen esaslı tutkalların üretimi şeklindedir (Hagerman, 2002).

### 1.5. Formaldehit Emisyonu ve Oluşumu

Formaldehit, pek çok yapı malzemesi ve ev eşyasında bulunan, insan sağlığı ve ekosistem için çok zararlı kimyasal bir madde olup, renksiz, keskin kokulu bir gazdır. Formaldehitin insanları farklı şekillerde etkilediği, bazı insanlar fazla rahatsızlık duymazken, bazılarının ise düşük düzeyde formaldehitten bile ciddi şekilde etkilenmesi söz konusu olabilmektedir. Ayrıca, formaldehitin kendisi ya da diğer kimyasallarla hazırlanan bileşikler mobilya imalatında; boyalarda ve kaplamalarda koruyucu olarak, döşemeler ve perdeler kalıcı şekil verilmesi amacıyla zambak ve yapıştırıcıların bileşeni olarak kullanılmaktadır. Evlerde tipik formaldehit kaynakları üretilen formaldehit tutkalı ile üretilen levha ürünleridir. Bunlar içinde özellikle MDF ürünleri en fazla formaldehit yayan

ürünlerdir. Yapılan deneylerde formaldehit ve uçucu organik bileşiklerin MDF'den yapılan büro mobilyalarından aylarca yayılabildiği belirlenmiştir. Mobilyalardan ortama formaldehit yayılımı, ortam sıcaklığı ve nemin artması ile artış göstermektedir (Aksakal vd., 2005).

Yüksek sıcaklık ve yüksek rutubet içeriği ÜF tutkalları ile üretilmiş MDF ve yonga levhaların içinde bulunduğu odada kötü koku problemi meydana getirmektedir. ÜF tutkalı kullanılarak üretilen levha ürünlerinde formaldehitin açığa çıkması iki faktör nedeniyle olabilir. İlki reaksiyona girmemiş ve levha yapısında var olan serbest formaldehitten olup, ikincisi ise sıcaklık ve rutubet etkisiyle aminoplastik bağların hidrolizi sonucu oluşan formaldehitten ileri gelebilir. Formaldehitin açığa çıkış şekillerinden ilki olan yongalevha ve MDF'lerde formaldehit emisyonunu birçok faktör etkilemektedir. Bunlardan en önemlileri üre ile formaldehitin mol oranı, pres sıcaklığı, çevre sıcaklığı ve kullanım yerindeki rutubet içeriğidir (Pizzi, 1994).

MDF üretiminde kullanılan üre formaldehit tutkallarının içinde tutkalın üretim aşamasında reaksiyona girmeden kalan formaldehit ile MDF üretim aşamasındaki kondenzasyon reaksiyonu sırasında oluşan ve levha yapısından tamamen atılamayan bir miktar daha formaldehit kalmasından dolayı sözü edilen formaldehit miktarlarının düzeyine bağlı olarak üretilen levha ürünleri E1 ve E2 olarak isimlendirilmektedir. E1'in ifade ettiği anlam direnç ve su ilişkileri bakımından en az EN normlarını karşılayan, diğer taraftan da sağlık açısından özellikle kanser riski ve alerjik astım oluşumuna neden olma bakımından risk içermeyen ürün anlamına gelmektedir.

Levha taslağının sıcak presleme aşamasında gerek yarıda kalan kondenzasyon reaksiyonu gereği metilenol üre yapıları arasında ve gerekse de polimerleşen tutkal ile odunu oluşturan lif yüzeylerindeki karbonhidratların C6'daki OH, halka oksijeni ve köprü oksijeni arasında bağlanma kurulacaktır. Bu yapılar arasında kurulan bağlar kondenzasyon reaksiyonunun gereği olarak ya sadece su ya da su ile formaldehit açığa çıkaracaktır. Burada ortaya çıkan formaldehit kondenzasyon reaksiyonunun sonucu olarak metilenol üre yapıları arasında  $-CH_2-$  şeklindeki bağlanmayla gerçekleşir. Bu oluşum pres sıcaklığı, pres basıncı ve ortam pH'ına bağlı olarak gerçekleşir. Oysa, üretilen tutkalın mol oranına ve üretim sonrası uygulanan vakumun büyüklüğüne ve uygulama şekline bağlı olarak da tutkal içersinde bir miktar formaldehit kalmaktadır.

Sonuç olarak gerek tutkal üretim aşamasında levha içerisinde kalan formaldehit gerekse de preste devam ettirilen kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan formaldehit

üretimden hemen sonra levhadan çevreye yayılan formaldehitin ana kaynağını oluşturmaktadır. Ayrıca, üretilen levhaların kullanım sırasında rutubete maruz kalmaları sonucu özellikle, selülozun C6'daki OH grubuyla polimerleşen bağlanmalarda formaldehit bozunmaları söz konusu olacaktır. Bu tür bir bozunma da formaldehit yayılımını tetikleyecektir.

## **1.6. Formaldehit Emisyonuna Etki Eden Faktörler**

Formaldehit emisyonuna etki eden başlıca faktörler; odun türü, Ü/F mol oranı, sertleştiricilerin türü, pres koşulları, tutkal miktarı, depolama süresidir. Ayrıca, formaldehit emisyonunu azaltmak için formaldehit tutucuların kullanımı da önemlidir.

### **1.6.1. Formaldehit Tutucuların Etkisi**

Formaldehit tutucular; melamin ve resorsin gibi formaldehitle bağlanabilen maddeler olup bunlar, presleme sırasında ve sonrasında oluşan serbest formaldehitte reaksiyona girer ve böylece formaldehit emisyonunu önemli ölçüde azaltırlar. Tutkallanmadan önce veya sonra kaplama yüzeylerine formaldehitte bağlanabilen basit kimyasal maddelerin püskürtülmesi şeklinde uygulanabilirler. Literatürde, formaldehit tutucularla ilgili pek çok patentten bahsedilmektedir (Myers, 1985).

Levha üretimi sırasında ÜF tutkalına katılan formaldehit tutucular genelde yurt dışından getirilerek pazarlanmaktadır. Bu kimyasalların da kuru madde olarak ton fiyatı 550-750 dolar düzeyinde seyretmektedir. Diğer bir alternatif ise ÜF tutkalına belli oranda melamin ilavesi yapmaktır. Bugün için melamin ülkemizde üretilmemekte ve yurt dışından da 1100-1400 dolar/ton olarak satın alınmaktadır. Dolayısıyla bu alternatif yöntem de tutkal maliyetini artırıcı etkisinin yüksekliği nedeniyle kullanımı sınırlı kalmaktadır.

Serbest formaldehiti azaltmak için diğer bir yol; ÜF tutkalı hazırlamanın sonunda ikinci veya üçüncü ilave olarak üre veya melamin ilave etmektir. Bu durumda, melaminin küçük miktarlarda dahi ilavesi levhadan formaldehit emisyonunun dikkate değer şekilde azaltmayı sağlayacaktır. Suyu melaminin dayanıklılığı metilen melamin bağlarında yakalanan serbest formaldehit fazlalığının kolayca hidrolizlenmemesini sağlamaktır. Böyle bir yaklaşımın ana kusuru maliyetinin yüksek olmasıdır. Serbest formaldehiti azaltmanın diğer bir yöntemi ise; tek başına E1 tipi levha üretme kapasitesi olmayan bir ÜF tutkalı

hazırlamaktır. Fakat, bu tutkal ilave kimyasallarla karıştırıldığında kolayca E1 performansı gösterir. Bu amaçla, hızlandırıcılar,  $\frac{1}{2}$  veya daha yüksek üre/formaldehitin düşük kondenzasyonlu ön polimerlerinin oluşturduğu basit üre formaldehit karışımları ve absorplayıcı, 1/0.4-1/0.5 mol oranındaki üre/formaldehitin düşük kondenzasyonlu ön polimerlerini veya basit üre formaldehit karışımlarını kullanmaktır. Daha sonra, levhanın direnç ve emisyon özelliklerini belirleyen tutkal karışımlarında E1 olmayan ÜF tutkallarının, hızlandırıcı ve absorplayıcının dengesi oluşturulur. Böyle bir sistemin bir avantajı esnek olması ve üç bileşenin temel üretimi değiştirilmeksizin farklı koşullara uygulanmasıdır. Bu değişikliklerin hepsi tutkal karışımındaki bileşenlerin oranıdır. Böylece, daha yüksek direnç gerekli ise daha yüksek bir hızlandırıcı oranı kullanılır. Eğer, düşük emisyon gerekli ise daha yüksek bir absorplayıcı oranı kullanılır. Hızlandırıcı ve absorplayıcının oranı genel olarak ÜF tutkalının katı maddesinin %10-30'u kadardır. Düşük formaldehit emisyonlu bir ÜF tutkalı hazırlamanın iyi bir metodu da, tutkal hazırlaması süresince ürenin ilave sayısını artırmaktır. Böylece, üçüncü üre ilaveli bir tutkal, ikinci defa üre ilave edilerek hazırlanan tutkaldan daha iyi bir direnç ve daha düşük bir emisyon verir. Dört üre ilavesiyle hazırlanan tutkal üç üre ilavesi ile hazırlanan tutkaldan daha iyidir. Daha önce ifade edildiği gibi tutkal karışımı içinde hızlandırıcılar ve absorplayıcıların kullanımı bu tip tutkallara uygulanabilir (Pizzi, 1993).

Endüstriyel uygulamada düşük formaldehit emisyonu için Ü/F mol oranı 1:0.9-1:1 olarak seçilmektedir. Bu oranın 1:0.96 olması tercih edilir. E1 özelliğinde Ü/F tutkalı kullanılarak levha üretiminde göz önünde bulundurulması gerekli bazı prensipler vardır.

Böyle formülasyonlar metilenolenmiş ve metilenollenmemiş monomerik üre ürünlerinin bir farklılığına ihtiyaç duyar. Böylece, formaldehit emisyonu azalmakta ve oduna tutkalın yapışmasını artırmaktadır.

Çapraz bağlanma ve kohezyon elde etmek için kısmen metilenollenmiş polimerik ÜF ürünleri ve bir kısımda metilenollenmiş ÜF ürünlerine ihtiyaç duyulur ve böylece levhanın direnci kabul edilebilir bir düzeye ulaşır. Bu iki tutkal arasındaki farklılık E1 tutkalının hazırlanmasında yatmaktadır. Ya E1 direkt olarak üretilir ya da tutkallar kombine edilir veya üre formaldehit karışımları ilave edilir. Laboratuvar düzeyinde molar oranları 1:0.7 olan ÜF tutkalları direnç ve düşük emisyon oranında bir denge sağlanarak üretilir. Endüstriyel ölçekte ise 1:0.9-1:1 molar oranındaki Ü/F tutkalları ve kısmen 1:0.96 civarında tutkal karışımının etkin molar oranı en iyi sonucu veriyor görünmektedir (Pizzi, 1993).

Birçok ülkedeki yeni düzenlemeler ÜF tutkalı kullanan odun ürünlerinden formaldehit emisyonunu azaltmak için araştırmalara sevk etmektedir. Tutkalın maliyetini azaltmak veya performansını geliştirmek için ÜF tutkallarına modifiye maddeler ilave edilmesi yoluna gidilmektedir. Odun tutkalları olarak kullanılan modifiye edilmemiş ÜF tutkallarının dayanımı daha azdır. ÜF tutkalları ılımlı asidik şartlarda ve yüksek sıcaklıklardaki suya maruz bırakıldığı zaman hidrolize olmaktadır (Coppock, 1996).

Araştırmacılar ve tutkal üreticileri modifiye edilmiş tutkalın UV yapısını araştırmaktadırlar. Fakat araştırmacıların elde ettikleri bulgular ticari kaygı nedeniyle gizli tutulmaktadır. Bu nedenden dolayı da tutkalın kimyasal yapısındaki sentez parametreleri çok iyi bilinmemektedir. Üstelik literatürde formaldehit içeriğini azaltmak için başarıyla uygulanan birkaç yöntem mevcuttur. Bu yöntemlerin bazıları, sisteme ilave edilecek kimyasallar için gerekli teçhizattan ötürü ek maliyet getirmektedir. Kimyasallar etkili olmasına rağmen fiyat olarak düşündürücüdür. Endüstride en çok kabul edilebilir yöntem formaldehit tutucu olarak adlandırılan ilave kimyasalların kullanımınıdır.

## **1.7. Formaldehit Emisyonu Belirleme Yöntemleri**

Preslenmiş odun levhalarının formaldehit emisyonu belirleme yöntemleri üzerine çalışmalar 1970'li yıllarda başlamış ve birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden bazıları aşağıda verilmektedir.

### **1.7.1. Perforatör Yöntemi**

Perforatör yönteminin esası, toluen içersindeki kaynatılan levha örneklerinden ayrışan formaldehitin destile suya geçmesini sağlamaktır. Perforatör yönteminde formaldehit emisyonu miktarı mg/100g levha olarak belirlenir. Yüzeyi kaplanmamış yonga levha, MDF ve OSB için uygun bir yöntemdir (EN 120, 1992). Perforatör yönteminde kullanılan toluenin çevreye verdiği zararlar bilinmekle birlikte bu yöntem günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır.

### **1.7.2. Desikatör Yöntemi**

2 ve 24 saat desikatör yönteminde, 10.5 litre hacimli cam bir desikatör kullanılmaktadır. Deney için 300 ml saf su bulunan 12cm x 6cm boyutlarında kristal bir kap içeren 9 litre kapasiteli cam desikatöre kenarlarda olacak şekilde 150mmx50mm boyutlarında 9 adet örnek yerleştirilmektedir. Desikatörün ağzı kapatıldıktan sonra örnekler  $20\pm 2^{\circ}\text{C}$  de 2 ila 24 saat süre boyunca bekletilmektedir. Sürenin sonunda desikatör içerisindeki kap alınarak formaldehit içeriği  $\mu\text{g/ml}$  olarak analiz edilmektedir (Que vd., 2007).

### **1.7.3. Gaz Analizi Yöntemi**

Gaz analizi yöntemi ile de levha ürünlerinden açığa çıkan formaldehit emisyonu belirlenebilmektedir. Yüzey alanı bilinen test örneği sıcaklık, bağıl nem, hava akışı ve basıncı kontrol altında tutulan bir odaya yerleştirilmektedir. Test örneklerinden açığa çıkan formaldehit havaya karışmakta ve bu hava odadan alınmaktadır. Suda absorbe edilen formaldehit fotometrik olarak belirlenmektedir. Özellikle,  $60^{\circ}\text{C}$  gibi yüksek sıcaklık ve yüksek hava değişimi oranları ile bu yöntem chamber yönteminden ayırt edilebilmektedir (EN 717-2, 1994).

### **1.7.4. Chamber Yöntemi**

Chamber yöntemi, formaldehit emisyonunun değerlendirilmesi için referans olacak bir yöntemdir. Örnek, 1 veya  $0.225\text{ m}^3$  hacimdeki bir oda içersine yerleştirilir. Odadaki sıcaklık  $23^{\circ}\text{C}$  ve bağıl nem %45'tir. Test örneklerinden açığa çıkan formaldehit odadaki havaya karışmaktadır. Günde iki kez havadan belirli oranlarda örnek alınmaktadır. Formaldehit, su içeren cam balon içersinde absorbe edilmektedir. Deney sonucu, ppm veya  $\text{mg}/\text{m}^3$  cinsinden verilmektedir (EN 717-1, 2004).

### **1.7.5. Flask Yöntemi**

Bu yöntemde, kütlesi bilinen örnek sabit sıcaklık altındaki kapalı bir kap içersinde suyun üzerinde olacak şekilde asılı halde tutulmaktadır. Yayılan formaldehit su tarafından

absorbe edilmekte ve fotometrik olarak belirlenmektedir (EN 717-2, 1994). Özellikle, örneklerin boyutlarının homojen olmaması, havalandırmanın yapılamaması, yüksek sıcaklık (40°C) ve yüksek bağıl nem gibi özellikleri ile chamber yönteminden ayırt edilmektedir.

### **1.8. Formaldehitin İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri ve Günümüzde Formaldehit Sınırlamaları**

Formaldehit gerek iç mekanlarda gerekse de dış hava ortamında düşük konsantrasyonlarda genellikle de 0.06 ppm'den daha az olacak şekilde bulunur. Havadaki konsantrasyonu 0.1 ppm'e ulaştığında şiddetli sağlık sorunu oluşturmaya başlar. Özellikle, gözlerde sulanma, göz, burun ve boğazda yanma hissi, bulantı, öksürme, nefes darlığı, hırıltı ve deride kızarıklık oluşur. Yüksek konsantrasyon astımlı insanlarda atakları sıklaştırabilir. Ayrıca, bazı insanların formaldehite hassasiyet gelişimi gösterdiği gözlenmiştir. Özellikle kronik etkilerin varlığında farenjit, larenjit, bronşit ve öksürüğe neden olabilmektedir. Aynı zamanda kontakt dermatite, polen ve diğer alerjenlere bağlı alerjik rahatsızlıkların ortaya çıkmasına ya da hastalık seyirlerinin ağırlaşmasına neden olabilmektedir. Formaldehitin neden olduğu klinik belirtiler kişisel duyarlılıkla da ilişkilidir. Formaldehitin astımın oluşumunda rol alabildiği ve astımlılarda gece ortaya çıkan solunum güçlükleri ile ilişkili bulunduğu bildirilmektedir (Aksakal vd., 2005).

Formaldehitin insan sağlığına olumsuz etkileri nedeniyle, bazı ülkelerde 1980 yılından itibaren ayrışan formaldehit miktarlarını sınırlayıcı idari tedbirler alınmıştır. Formaldehitin bazı konsantrasyonlarda merkezi sinir sistemi üzerine uyuşturucu ve solunum sistemini tahriş edici etkisi bulunmaktadır. Uzun zincirli aldehydlerde uyuşturucu etkisinin ağırlıkta olmasına rağmen, kısa zincirlerde tahriş edici etki ağır basmaktadır. Formaldehitin tahriş edici etkisi daha çok üst solunum yollarında görülmektedir (Kurtoğlu ve Uçar, 1985).

Laboratuar hayvanları uzun süre formaldehite maruz bakıldığında kansere yakalandıkları gözlenmiş ve bu nedenle de Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından formaldehit kanser yapma riski bulunan maddeler sınıfına dâhil edilmiştir. Bu risk formaldehite maruz kalma süresine ve miktarına bağlı olarak değişmektedir. MDF gibi odun kompozit levhalarının ve tekstil ürünlerinden açığa çıkan formaldehitin oranı değişebilmektedir. Formaldehit emisyonu ürün eskidikçe azalmaktadır. Ürünler yeni iken

yüksek olup, iç ortam sıcaklıkları ve rutubeti bu ürünlerden formaldehitin açığa çıkan miktarını artırmaktadır (Aksakal vd., 2005).

Formaldehit, Uluslararası Kanser Araştırma Kurumu (IARC) tarafından kanserojen özelliği açısından Grup 2A olarak sınıflandırılmıştır. Yakın zamanda yapılan çalışmalarda formaldehitin özellikle burun ve üst solunum yolu kanserlerine neden olabileceği, ayrıca ultraviyoleye bağlı deri kanserlerinin gelişimine neden olduğu bildirilmektedir. Çocuklar zamanlarının çoğunu evde ya da diğer kapalı ortamlarda geçirdiklerinden önemli bir risk grubudur ve kapalı ortamlarda mobilya ve dekorasyon malzemelerinden yayılan formaldehit etkileşimi açısından da risk altındadırlar. Okullarda yapılan bir çalışmada da açık raflar ve dokuma ürünlerinin fazla olduğu sınıflarda formaldehit düzeyinin yüksek olduğu saptanmıştır. Bu nedenlerden dolayı son zamanlarda odun ürünlerinden açığa çıkan formaldehit emisyonunu azaltmak veya elimine etmek için düzenleyici baskılar söz konusu olmaya başlamıştır. Formaldehit ile ilgili yasal düzenlemelerin artmasına ve de zehirlilik etkisine bağlı olarak endüstriyel iş yerlerinde formaldehitin zehirlilik etkisini azaltmak için ciddi önlemler alınması yoluna gidilmiştir (Aksakal vd., 2005).

Odun panel ürünlerinden açığa çıkan kabul edilebilir formaldehit seviyesi son on yıllık süre içerisinde devamlı olarak azalmaktadır. Artan kamu bilinci, hükümet düzenlemelerinin yanı sıra zehirli olmayan ürün takibinde bulunan tüketici ile karşı karşıya kalmıştır. Formaldehit en son yeniden bir sınıflandırma ile IARC tarafından insan için kanserojen bir madde olarak tanımlanmış olup endüstrinin kendisinde otoritelerin düzenlemesiyle, çevre örgütü (Geen Organization), tüketici dernekleri ve işçilerin tepkileri, itirazları ve kaygılarıyla daha da önemli olmaya başlamıştır (URL-2, 2008).

Kompozit odun panellerinden açığa çıkan formaldehitin yayılması esasen bu panellerin üretiminde bağlayıcı tutkal olarak üre formaldehit tutkalı kullanımı ile ilgilidir. Bu tutkalın yüksek reaktifliği ve düşük fiyatı, reaksiyona girmemiş serbest formaldehit varlığı ve hidrolize karşı direncinin düşük olması formaldehit emisyonuna neden olmaktadır. Düşük seviyede (üre-melamin-formaldehit tutkalları, ÜMF) veya yüksek seviyede (melamin-üre-formaldehit tutkalları, MÜF) melamin kullanımı ile üretilen tutkal kopolimerleri hidrolitik stabiliteyi geliştirmektedir, fakat çok düşük formaldehit emisyon değerleri açısından kesin olmayan bir durum içermektedir (URL-2, 2008).

Üre formaldehit tutkalları on yıl süre içerisinde odun esaslı panellerin (yongalevha, liflevha, kontrplak) ve diğer benzer ürünlerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kompozit odun ürünlerinden formaldehit emisyonu ve kapalı alan hava kalitesi ilk olarak



son zamanlarda 1970'lerde enerji krizine bağlı olarak, evlerin sızdırmayan kaplama yoluyla ısı muhafazasına teşvik edilmesi sonucu halkın büyük bir kesiminin dikkatini çekmeye başlamıştır. Bu, dışarıdaki hava infiltrasyon oranını ve evdeki hava atmosferinin içindeki hava kirleticilerinin hapsedilmesine yol açan toplam vantilasyon oranını azaltmaktadır. Avrupa, Kuzey Amerika ve Japonya bilim adamları panelden açığa çıkan formaldehit emisyonunu ölçmek için test metotları geliştirmişlerdir (URL-2, 2008). Son zamanlara kadar, formaldehit Dünya Sağlık Organizasyonu (WHO) tarafından insanlar için muhtemel kanserojen madde grubu içerisinde yer almaktadır. (Grup 2A). 2004'te WHO'nun Uluslararası Kanser Araştırma Merkezi formaldehitin yeniden sınıflandırılması gerektiğine karar vererek, bilimsel veriler ışığında Grup 1 içerisinde yer almasını önermiştir (URL-3, 2004). Bu öneri, yasal olarak geçerli olmakla birlikte, işçi ve tüketici birlikleri, çevre örgütü (Green Organisation), düzenleyici yetkilileri, endüstri (formaldehit kullanıcı ve üreticileri) işletmeleri tarafından kabul edilmiştir. Teknolojik ilerlemeye bağlı olarak son 30 yılda önemli ölçüde iş yerlerindeki formaldehit emisyon seviyesi azalmıştır (URL-4, 2004).

2005'te yeni toksikoloji ve kanser çalışmaları, Avrupa ve Amerika'da çeşitli bağımsız araştırma merkezlerinin bağlı olduğu Formaldehit Konseyi ve FormaCare tarafından başlatılmıştır. Bu arada, Fransa Meslek Risk Önleme Enstitüsü (INRS) ve Alman Federal Risk Değerlendirme Enstitüsü (BfR) tarafından Avrupa'daki formaldehitin yeniden sınıflandırılması için öneriler yapılmıştır. Bununla birlikte, Avrupa Kimyasal Bürosu (ECB) yeni çalışmaların sonuçları elde edilinceye kadar formaldehitin yeniden sınıflandırılmaya tabi tutulmasını ertelemiştir (URL-5, 2006). Amerika Çevre Koruma Ajansı (EPA) da Ulusal Kanser Enstitüsünün iş takibi çalışması tamamlanıncaya kadar formaldehitin yeniden sınıflandırılmasını geciktirmiştir (URL-2, 2008). Formaldehite en çok maruz kalan mesleklerin başında vernikleme, tekstil, giysi, kürk üreticileri, fabrikalarda levha üretiminde çalışanlar gelmektedir. En az maruz kalınan seviye formaldehit üretiminde ortalama konsantrasyon <1 ppm olmaktadır. Maruz kalınan geniş aralık seviyesi tutkal üretiminde gözlenmektedir. Odun ürünleri üretiminde, tutkal karışımı hazırlama, levha taslağının serilmesi, sıcak pres ve zımparalama sırasında meydana gelen formaldehit salınımı ile ilgili bütün veriler 1960, 1970, 1980'den alınarak derlenmiştir. Havadaki rapor edilen ortalama konsantrasyon yongalevha fabrikalarındaki 1 ppm'den, kontrplakta ise yaklaşık 2 ppm'den daha fazladır. Bununla birlikte, son zamanlarda yapılan çalışmalarda konsantrasyonun kontrplakta 0.4 ppm'den ve OSB (yönlendirilmiş yonga

levha) ve liflevha fabrikalarında da 0.16 ppm'den daha az olduğu belirtilmiştir (URL-2, 2008).

Eylül 2007'de, Uluslararası Formaldehit Bilim Konferansı FarmaCare (Avrupa Formaldehit Endüstri Merkezi, CEFIC Sektör Grubu, Avrupa Kimyasal Endüstri Kurulu) tarafından organize edilerek Barselona'da yapılmıştır. Formaldehitin zehirliliği ve epidemiyolojisi üzerine en yeni bilimsel çalışmalar sunulmuş ve Avrupa, Amerika, Brezilya, Avrupa Komisyon Temsilcileri ve sanayici bilim adamları bu konuları tartışmışlardır (URL-6, 2007). Çalışma sonucunda tüketici ürünlerinde ve diğer uygulamalarda formaldehitin yaygın kullanımının insan sağlığı için zehirli olabilecek bir risk oluşturmadığı bildirilmiştir. IARC tavsiyelerini eski veri ve veri analizlerinin istatistiksel olarak eksikliğine dayandırmış olup bu veriler ışığında insanda kanser ve formaldehit yayılımı arasında çok belirgin bir ilişki olmadığından bu eksik noktalar ve yeni verilerin elde edilmesi gerektiğini öngörmüşlerdir (URL-2, 2008).

Ekim 2007'de, Avrupa Birliği ülkelerinin ekonomilerine formaldehit endüstrisinin katkısı Formaldehitin Sosyo Ekonomik Yararları üzerine FarmaCare tarafından yapılan bir çalışma ile ortaya konulmuştur (URL-7, 2007). Çalışmada, formaldehit esaslı ürünler substitute kimyasallarla yer değiştirirse tüketiciler yılda 29.4 milyar euro ilave harcama yapmak zorunda kalacakları ve bu alternatif ürünler ikinci derecede kaliteye sahip olup sık sık en son ürünler için sunulmuş tüketici tercihinine yol açan formaldehit esaslı ürünlerden daha yüksek bir fiyata sahip olacağı belirtilmiştir (Global Insight, 2005).

EU içinde, formaldehit şimdilik şüpheli kanserojen kategorisinde en düşük seviyede yer almakta olan kategori 3-R40 maddesi olarak sınıflandırılmıştır. Barselona konferansında ortaya konulan verilere göre bu kategori hala geçerliliğini korumaktadır (Gelbke, 2008). EU'da formaldehitin sınıflandırılması kimyasallarda ve kimyasalların güvenli kullanımında yeni REACH düzenlemesi adı altında görülmektedir. Amerika'da EPA tarafından yapılan sınıflandırma formaldehitin insanda muhtemel bir kanserojen etkiye neden olduğunu belirtmektedir (URL-2, 2008).

Tablo 3'te Avrupa, Avustralya, Amerika (Kanada'da geçerli) ve Japonya standartlarına göre formaldehit emisyonu bakımından odun esaslı panellerin sınıflandırılması verilmektedir (URL-2, 2008).

Tablo 3. Avrupa, Avustralya, Amerika ve Japonya'daki odun esaslı paneller için formaldehit emisyon standartları (URL-2, 2008).

| Ülke       | Standart                  | Test Yöntemi             | Levha sınıfı       | Limit değeri                                  |
|------------|---------------------------|--------------------------|--------------------|-----------------------------------------------|
| Avrupa     | EN 13986                  | Kabin EN 717-1           | E1-PB, MDF,<br>OSB | $\leq 0.1$ ppm                                |
|            |                           | Perforatör EN 120        |                    | $\leq 8$ mg/100 g                             |
|            |                           | Kabin EN 717-1           | E1-PW              | $\leq 0.1$ ppm                                |
|            |                           | Gaz Analizi EN 717-2     |                    | $\leq 3.5$ mg/hxm <sup>2</sup>                |
|            |                           | Kabin EN 717-1           | E2-PB, MDF,<br>OSB | $> 0.1$ ppm                                   |
|            |                           | Perforatör EN 120        |                    | $>8-\leq 30$ mg/100 g                         |
|            |                           | Kabin EN 717-1           | E2-PW              | $> 0.1$ ppm                                   |
|            |                           | Gaz Analizi EN 717-2     |                    | $>3.5$<br>$\leq \div 8.0$ mg/hxm <sup>2</sup> |
| Avustralya | AS/NZS 1859-1 & 2         | Desikatör AS/NZS 4266.16 | E0-PB, MDF         | $\leq 0.5$ mg/L                               |
|            |                           |                          | E1-PB              | $\leq 1.5$ mg/L                               |
|            |                           |                          | E1-MDF             | $\leq 1.0$ mg/L                               |
|            |                           |                          | E2-PB, MDF         | $\leq 4.5$ mg/L                               |
| U.S.A.     | ANSI A208.1 & 2 (PB&MDF)  | Geniş Kabin ASTM E1333   | PB, MDF            | $\leq 0.3$ ppm                                |
|            |                           | Geniş Kabin ASTM E1333   | PW                 | $\leq 0.3$ ppm                                |
|            |                           | Geniş Kabin ASTM E1333   | PW duvar panelleri | $\leq 0.2$ ppm                                |
| Japonya    | JIS A 5908& 5905 (PB&MDF) | Desikatör JIS A 1460     | F**                | $\leq 1.5$ mg/L                               |
|            |                           |                          | F***/E0            | $\leq 0.5$ mg/L                               |
|            |                           |                          | F****/E0           | $\leq 0.3$ mg/L                               |

PB:Yonga levha, MDF:Orta yoğunlukta lif levha, OSB: Yönlendirilmiş yonga levha, PW: Kontrplak

Halen, Almanya yönetimi liflevha için (perforatör metodu ile test edildiğinde) 7 mg/100g levha ve yongalevha için 6.5 mg/100g levha E1 emisyon değerine uygun olarak görülmektedir (Roffael, 2006). Avusturya, Danimarka ve İsveç gibi ülkeler de sadece E1 sınıfı olan levha üretiminde Almanya'yı takip etmektedir. Bununla birlikte, çoğu Avrupa ülkeleri hala E2 sınıfı levhanın dağıtım ve üretimine izin veren mevzuatı uygulamaktadır. Son zamanlarda, Avrupa Panel Federasyonu (EPF) üyeleri sadece E1 tipi levha üretimini uygun bulmuşlardır (EUWID, 2007). Aynı zamanda, üyeler devam eden üretim denetlemeleri için E1 sınıfı değerini esas almışlardır (URL-2, 2008).

Formaldehit emisyonundan kaynaklanan sorunların çözümü üzerine birçok çalışma yapılmış ve çözüm alternatifleri olarak;

- Yeni tutkal formülasyonlarının geliştirilmesi,
- Alternatif tutkallama sistemlerinin (PF, PMDI) uygulamaya alınması,
- Biokütle ürünleri veya yan ürün esaslı tutkalların (örneğin soya, tanen, lignin) kullanımının yaygınlaştırılması bunlar arasında sayılabilir (URL-2, 2008).

## **2. YAPILAN ÇALIŞMALAR**

### **2.1. Materyal**

Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan hammadde, tutkal, kimyasal maddeler ve prese ait bilgiler aşağıda açıklanmıştır.

#### **2.1.1. Hammadde**

Bu çalışmada hammadde olarak; ÇAMSAN A.Ş.'den temin edilen, %85 yapraklı ağaç (Kayın-Meşe) ve %15 iğne yapraklı ağaç (Çam) odunundan elde edilmiş liflerin karışımı kullanılmıştır. KTÜ, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü'nün Örnek Hazırlama laboratuvarına getirilen lifler 3 mm olan elekte elle elenerek toz ve ince parçacıklardan ayrılmıştır. Elek üzerinde kalan lifler ise plastik poşetlere hava almayacak şekilde konularak muhafaza edilmiştir.

#### **2.1.2. Tutkal**

Levhaların üretimi için gerekli tutkal Gentaş Kimya A.Ş. ve Çamsan A.Ş. tarafından sağlanmıştır. Çalışmalar sırasında öncelikle %4 melamin katkılı 1:1.07 mol oranlı üre formaldehit tutkalı ile üretim yapılmıştır. %4 melamin katkılı üre formaldehit tutkalına ait teknik özellikler Tablo 4'te verilmiştir. Ancak, üretilen ön deneme levhalarının serbest formaldehit değerleri çok düşük düzeyde olması nedeniyle bu tutkalın kullanımından vazgeçilerek levha özelliklerini iyileştirmek amacıyla 1:1.17 mol oranlı üre formaldehit tutkalı kullanımı tercih edilmiştir. Levhaların üretiminde, bu tutkaldan tam kuru lif ağırlığına oranla %20 oranında kullanılmış olup, bu tutkala ait teknik özellikler Tablo 5'te verilmiştir.

Tablo 4. %4 melamin katkılı 1:1.07 mol oranlı üre formaldehit tutkalına ait teknik özellikler

|                  |                            |
|------------------|----------------------------|
| Katı Madde (%)   | 66,52                      |
| Yoğunluk (20°C)  | 1,285 (g/cm <sup>3</sup> ) |
| Viskozite (20°C) | 149 (cp)                   |
| pH               | 9,03                       |

Tablo 5. 1:1.17 mol oranlı üre formaldehit tutkalına ait teknik özellikler

|                  |                            |
|------------------|----------------------------|
| Katı Madde (%)   | 65                         |
| Yoğunluk (20°C)  | 1,237 (g/cm <sup>3</sup> ) |
| Viskozite (20°C) | 280 (cp)                   |
| pH               | 8,45                       |

### 2.1.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler

#### 2.1.3.1. Üre Çözeltisi

Serbest formaldehiti azaltmak amacıyla kullanılan üre çözeltisi, ürenin %20'lik çözelti halinde hazırlanmasıyla elde edilmiştir. Üreye ait özellikler aşağıdaki gibidir (URL-8, 2009).

Tablo 6. Üreye ait özellikler

|                    |                                  |
|--------------------|----------------------------------|
| Formül yapısı      | CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O |
| Molekül ağırlığı   | 60.06 (g/mol)                    |
| Yoğunluk           | 1.32 (g/cm <sup>3</sup> )        |
| Görünüm            | Beyaz katı                       |
| Erime noktası (°C) | 135                              |

### 2.1.3.2. Tanen Çözeltisi

#### 2.1.3.2.1. Tanenin Kabuktan Ekstraksiyonu İşlemi

Çamsan A.Ş. fabrikası depo sahasında elle soyularak elde edilen Ak Meşe (*Quercus alba L.*) ağaç kabukları Valley tipi değirmende öğütülmüştür. Öğütülen ağaç kabukları 85°C'da katı/çözelti oranı 1/6 seçilerek %4'lük NaOH çözeltisinde 30 dakika süre ile zaman zaman karıştırılarak ekstraksiyon işlemine uğratılmıştır. Elde edilen ekstrakt vakum altında buharlaştırılarak %50 katı madde içeriğine sahip çözelti haline getirilmiş ve kullanım sırasında %20'lik çözelti haline dönüştürülerek kullanılmıştır.

#### 2.1.3.3. Propilamin

Kimyasal formülü  $C_3H_9N$  olan birincil amin; 49°C'ta kaynamaktadır ve amonyağın propilik eterlere veya alkali hipobromitlerin bütiramide etkimesiyle elde edilir (URL-9, 2009). Çalışmamızda kullanılan propilamin %20'lik çözelti halinde kullanılmıştır. Propilamine ait özellikler aşağıdaki gibidir.

Tablo 7. Propilamine ait özellikler

|                      |                            |
|----------------------|----------------------------|
| Formül yapısı        | $C_3H_9N$                  |
| Molekül ağırlığı     | 59.11 (g/mol)              |
| Yoğunluk             | 0.719 (g/cm <sup>3</sup> ) |
| Görünüm              | Renksiz                    |
| Erime noktası (°C)   | -83                        |
| Kaynama noktası (°C) | 48                         |

#### 2.1.3.4. Metilamin

Metilamin, kimyasal formülü  $CH_5N$  olan organik bir bileşiktir. Renksiz bir gazdır ve bir metil grubuyla yer değiştirmiş olan H atomu içeren amonyak türevidir. En basit primeramindir. Metanol, etanol, tetrahidrofuran ve suda çözünür (URL-10, 2009). %20'lik çözelti halinde kullanılan metilamine ait özellikler aşağıda verilmiştir.

Tablo 8. Metilamine ait özellikler

|                      |                            |
|----------------------|----------------------------|
| Formül yapısı        | CH <sub>5</sub> N          |
| Molekül ağırlığı     | 31.06 (g/mol)              |
| Yoğunluk             | 0.902 (g/cm <sup>3</sup> ) |
| Görünüm              | Renksiz                    |
| Erime noktası (°C)   | -94                        |
| Kaynama noktası (°C) | -6                         |

### 2.1.3.5. Etilamin

Kimyasal formülü CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> olan organik bir bileşiktir. Amonyak gibi güçlü bir kokuya sahiptir. Hemen hemen bütün çözücülerde çözünebilir, tipik bir amin olarak zayıf bir içeriği olduğu düşünülmektedir. Etilamin, yaygın olarak kimya endüstrisinde ve organik sentezde kullanılmaktadır (URL-11, 2009). Bu kimyasal madde de %20'lik çözelti halinde kullanılmış olup bu maddeye ait özellikler aşağıda verilmektedir.

Tablo 9. Etilamine ait özellikler

|                      |                                 |
|----------------------|---------------------------------|
| Formül yapısı        | C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N |
| Molekül ağırlığı     | 45.08 (g/mol)                   |
| Yoğunluk             | 0.806 (g/cm <sup>3</sup> )      |
| Görünüm              | Açık yeşil                      |
| Erime noktası (°C)   | -81                             |
| Kaynama noktası (°C) | 16.6                            |

### 2.1.3.6. Siklopentilamin

Bu kimyasal madde halkalı yapısıyla diğer aminlerden ayrılmakta olup %20'lik çözelti halinde tutkala ilave edilerek kullanılmıştır. Bu kimyasal maddeye ait özellikler aşağıda verilmektedir (URL-12, 2009).



Tablo 10. Siklopentilamine ait özellikler

|                      |                                  |
|----------------------|----------------------------------|
| Formül yapısı        | C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> N |
| Molekül ağırlığı     | 85.15 (g/mol)                    |
| Yoğunluk             | 0.863 (g/cm <sup>3</sup> )       |
| Görünüm              | Renksiz                          |
| Kaynama noktası (°C) | 106                              |

#### 2.1.3.7. Formaldehit Tutucu

Serbest formaldehiti azaltmak için kullanılan bütün kimyasal maddelerin sanayiide kullanılan formaldehit tutucu ile laboratuvar şartlarında elde edilen levhalarla kıyaslanması amacıyla Çamsan A.Ş.'nin özel olarak ürettiği formaldehit tutucu kullanılmıştır. Bu formaldehit tutucuya ait özellikler Tablo 11'de verilmiştir.

Tablo 11. Formaldehit tutucuya ait özellikler

|                         |                        |
|-------------------------|------------------------|
| Stoklama sıcaklığı      | 20-25°C                |
| Görünüş                 | Berrak sarımtrak       |
| Koku                    | Formaldehit            |
| pH (25°C)               | 8.5-9.5                |
| Viskozite (25°C)        | 10 cps                 |
| Yoğunluk (25°C)         | 1.11 g/cm <sup>3</sup> |
| Katı madde (%)          | 55                     |
| Serbest Formaldehit (%) | 0.2-0.4                |
| Suda çözünürlük         | Sonsuz                 |

#### 2.1.4. Sertleştirici Madde

ÜF tutkalında sertleştirici madde olarak %20'lik amonyum klorür çözeltisi kullanılmış olup tam kuru tutkal ağırlığına oranla %2 oranında amonyum klorür ilave edilmiştir.

### **2.1.5. Parafin**

Tam kuru lif ağırlığına oranla %2 oranında %33'lük parafin emülsiyonu kullanılmıştır.

## **2.2. Metot**

### **2.2.1. Deneme Levhalarının Üretim Şablonun Belirlenmesi**

Deney levhalarının üretiminde daha önceden ince kırıntı ve tozlardan ayrılmış, %3 rutubete kadar kurutulmuş lifler kullanılmıştır. Her bir deneme için tam kuru 830 g lif tartılmış olup tam kuru life oranla %65'lik tutkaldan tam kuru tutkal üzerinden %20 oranında ilave edilerek ilk kontrol levhaları üretilmiştir. Bu denemede tam kuru olarak 166g tutkal %65'lik olarak düşünüldüğünde ise 255 g tutkal anlamına gelmektedir. Ardından, 6 değişik kimyasal madde (ÜÇ, TÇ, PAÇ, MAÇ, EAÇ, SPAÇ) ile tutkalın karışımının hazırlanmasına ve ardından da bu karışımın life ilave edilmesine çalışılmıştır. Bu amaçla tam kuru tutkal %10, %15, %20, %25, %30, %35 oranında azaltılarak bunun yerine aynı oranlarda %20 konsantrasyonlardaki değişik formaldehit tutunumunu sağlayan kimyasallar ikame edilerek elde edilen toplam ağırlık life püskürtme yoluyla verilmiştir. Bu 6 farklı kimyasal maddenin konsantrasyonu %20'lik olduğunda tutkal miktarı, kimyasal madde miktarı ve oranı, toplam life püskürtülen tutkal miktarı Tablo 12'de verilmektedir.

Tablo 12. 6 farklı kimyasal maddenin konsantrasyonu %20'lik olduğunda kullanılan tutkal miktarı, kimyasal madde miktarı ve oranı, toplam life püskürtülen tutkal miktarı

|   | Kullanılan tutkal (%) | Kullanılan tam kuru tutkal ağırlığı (g) | %65'lik tutkal ağırlığı (g) | Kullanılan kimyasal (%) | Life katılan tam kuru kimyasal ağırlığı (g) | %20'lik kimyasal ağırlığı (g) | Tam kuru toplam tutkal+kimyasal ağırlığı (g) |
|---|-----------------------|-----------------------------------------|-----------------------------|-------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------|
| 1 | 20                    | 166                                     | 255                         | -                       | -                                           | -                             | 166+0                                        |
| 2 | 18                    | 149.4                                   | 229.5                       | 0.4                     | 3.32                                        | 16.6                          | 149.4+3.32                                   |
| 3 | 17                    | 141.1                                   | 216.8                       | 0.6                     | 4.98                                        | 24.9                          | 141.1+4.98                                   |
| 4 | 16                    | 132.8                                   | 204                         | 0.8                     | 6.64                                        | 33.2                          | 132.8+6.64                                   |
| 5 | 15                    | 124.5                                   | 191.3                       | 1.0                     | 8.30                                        | 41.5                          | 124.5+8.30                                   |
| 6 | 14                    | 116.2                                   | 178.5                       | 1.2                     | 9.96                                        | 49.8                          | 116.2+9.96                                   |
| 7 | 13                    | 107.9                                   | 165.8                       | 1.4                     | 11.62                                       | 58.1                          | 107.9+11.62                                  |

Diğer taraftan formaldehit salınımının azalan tutkalla olan ilişkisini de ortaya koymak için kullanılan tutkal miktarları tam kuru olarak yukarıda verilen sistematige uygun olarak %10, %15, %20, %25, %30 ve %35 oranlarında azaltılıp ilave kimyasal kullanılmadan da kontrol levhaları üretilmiştir. Bu üretimlerde; %10 tutkal azaltıldığında tam kuru life oranla 149.4 g tam kuru tutkal, %15 tutkal azaltıldığında tam kuru life oranla 141.1 g tam kuru tutkal, %20 tutkal azaltıldığında tam kuru life oranla 132.8 g tutkal, %25 tutkal azaltıldığında tam kuru life oranla 124.5 g tutkal, %30 tutkal azaltıldığında tam kuru life oranla 116.2 g tutkal ve %35 tutkal azaltıldığında tam kuru life oranla 107.9 g tutkal kullanılmıştır.

Bu kimyasallara ilave olarak Çamsan A.Ş. tarafından üretilen formaldehit tutucu da ayrı bir sistematik olarak kullanılmıştır. Ancak, bu kullanımlarda formaldehit tutucunun konsantrasyonu %50'lik olduğundan kullanılan tutkal miktarı, formaldehit tutucu miktarı ve oranı, toplam life püskürtülen tutkal ve formaldehit miktarı aşağıda Tablo 13'de verilmiştir.

Tablo 13. Formaldehit tutucunun konsantrasyonu %50'lik olduğunda kullanılan tutkal miktarı, formaldehit tutucu miktarı ve oranı, toplam life püskürtülen tutkal ve formaldehit miktarı

|   | Kullanılan tutkal (%) | Kullanılan tam kuru tutkal ağırlığı (g) | %65'lik tutkal ağırlığı (g) | Kullanılan kimyasal (%) | Life katılan tam kuru kimyasal ağırlığı (g) | %50'lik kimyasal ağırlığı (g) | Tam kuru toplam tutkal+kimyasal ağırlığı (g) |
|---|-----------------------|-----------------------------------------|-----------------------------|-------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------|
| 1 | 20                    | 166                                     | 255                         | -                       | -                                           | -                             | 166+0                                        |
| 2 | 18                    | 149.4                                   | 229.5                       | 1.0                     | 4.15                                        | 8.30                          | 149.4+4.15                                   |
| 3 | 17                    | 141.1                                   | 216.8                       | 1.65                    | 6.85                                        | 13.70                         | 141.1+6.85                                   |
| 4 | 16                    | 132.8                                   | 204                         | 2.2                     | 9.13                                        | 18.26                         | 132.8+9.13                                   |
| 5 | 15                    | 124.5                                   | 191.3                       | 2.75                    | 11.4                                        | 22.80                         | 124.5+11.4                                   |
| 6 | 14                    | 116.2                                   | 178.5                       | 3.3                     | 13.7                                        | 27.39                         | 116.2+13.7                                   |
| 7 | 13                    | 107.9                                   | 165.8                       | 3.86                    | 16.0                                        | 32.00                         | 107.9+16.0                                   |

## 2.2.2. Deneme Levhalarının Üretiminden Önce Yapılan İşlemler

### 2.2.2.1. Liflerin Kurutulması ve Rutubetlerinin Belirlenmesi

Lifler, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Laboratuvarında bulunan kurutma fırınında levha üretimi için istenilen lif kuruluşuna ulaşıncaya kadar kurutulmuştur. Daha sonra liflerin uygun kuruluğa gelip gelmediğini belirlemek amacıyla rutubetleri, bir rutubetölçer sayesinde belirlenmiştir.



Şekil 5. Lifleri kurutmak için kullanılan kurutma fırını

#### 2.2.2.2. Hidrolik Pres

Levha üretim işlemleri, KTÜ Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalı laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Levha üretimi, Cemil USTA Ağaç Makineleri Sanayi ve Ticaret A.Ş.'den satın alınmış, basınç kademeli sistem ilavesi (5 kademeli) yapılmış tek katlı hidrolik laboratuvar presinde gerçekleştirilmiştir. Bu kontrol sisteminde değerler bir ekranda takip edilebilmektedir. En az beş kademeli maksimum ve minimum basınç değerlerini hafızalayıp istenilen basınçlar arası ve istenilen zaman aralıklarında verilen program çerçevesinde kumanda edilebilmekte ve bu değerler ekranında görüldüğü gibi birbirlerini takip ederek işlemi otomatik olarak sonlandırabilmektedir. Ayrıca, zaman ayarı da mevcut olup her kademe için ayrı ayrı ayarlanabilmekte ve bu değerler de ekranda görülmektedir. Sistemin sıcaklık kontrolü de ekranda görülebilmektedir. Prese ait teknik özellikler ise Tablo 14'de verilmiştir.



Şekil 6. Levha üretiminde kullanılan pres

Tablo 14. Prese ait teknik özellikler

|                       |                               |
|-----------------------|-------------------------------|
| Pres Tablaları        | 550*550 mm                    |
| Faydalı Alan          | 500*500 mm                    |
| Çalışma Şekli         | Alttan kalkmalı otomatik açma |
| Pres Açıklığı         | 200 mm                        |
| Max.Basınç            | 70 kg/cm <sup>2</sup>         |
| Max.Çalışma sıcaklığı | 250 °C                        |

### 2.3. Levhaların Üretimi

Tutkallama işlemi laboratuarda mevcut bulunan tutkallama makinası ile gerçekleştirilmiştir. Levha taslağının hazırlanmasında 30x30 cm boyutlarında şekillendirme çerçevesi ve 1 cm kalınlığında kalınlık takozları kullanılmıştır. Çerçeve pres sacı üzerine yerleştirildikten sonra, önce tutkallanmış lifler el ile mümkün olduğu kadar homojen bir şekilde serilmiştir. Serme işleminden sonra lifler şekillendirme çerçevesi

büyükliğünde bir tabla ile bastırılarak sıkıştırılmıştır. Şekillendirme tablası yavaş yavaş ve levha kenarlarına zarar vermeden çıkarılmıştır. Daha sonra levha taslağı üzerine üst pres sacı yerleştirilerek preslemeye hazır hale getirilmiştir. Preslemede 1 cm kalınlığında kalınlık takozları kullanılarak tüm levhaların homojen bir şekilde aynı kalınlıkta olması sağlanmıştır. Hazırlanan levha taslakları daha önce teknik özellikleri belirtilen preste preslenmiştir. Levhalar,  $790\pm 10 \text{ kg/m}^3$  yoğunlukta olacak şekilde üretilmiştir. Elde edilen levha taslağı Şekil 7, tutkallanan liflere ait bir görüntü ise Şekil 8’de verilmiştir.

Presleme sonrası üretilen deneme levhaları daha sonra ilgili deneyleri yapmak üzere TS 642’ye göre klimatize edilmiş ve standartlara göre gerekli örnek boyutlarında kesilerek hazırlanmıştır (TS 642, 1997).



Şekil 7. Levha taslağı



Şekil 8. Tutkallanmış liflere ait bir görüntü

Deney levhalarının üretiminde her levha için 830 g tam kuru lif kullanılmış olup sistematik gereği aynı pres koşullarında ve aynı tutkal ile kimyasal madde ilave oranında 2'şer levha üretilmiştir. Bu üretimlerde Tablo 12 ve 13'de verilen şablon uygulanmış olup ön denemeler hariç toplam 48x2 olmak üzere toplam 96 adet levha üretilmiştir. Bu levhaların üretimi öncesi sermede lif rutubeti, pres sıcaklığı, pres basıncı ve süresi gibi değişkenleri optimize etmek amacıyla da 7 adet ön deneme yapılmıştır. Bu denemelerden elde edilen levhaların mekanik özellikleri karşılaştırıldıktan sonra optimum pres koşulları belirlenmiş ve yukarıda zikredilen deney sistematığına uygun olarak 96 adet levha üretilmiştir. Ancak ön denemelerde tutkal olarak Çamsan A.Ş.'nin ürettiği %4 melamin katkıli 1:1.07 mol oranlı ÜF tutkalı, diğer deneylerde ise Gentaş Kimya A.Ş.'nin ürettiği 1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı kullanılmıştır. Bu değişikliğin amacı ön denemelerde %4 melamin katkıli 1:1.07 mol oranlı ÜF tutkalıyla üretilen levhaların serbest formaldehit içeriklerinin oldukça düşük çıkması ve gelecekte sistematik anlamda sorun çıkarabileceğinden kaygı duyulduğu içindir.

Üretilen tüm bu levhalar TS standartlarına uygun olarak klimatize edilmiş ve ardından fiziksel ve mekanik özellikleri ile serbest formaldehit içerikleri belirlenmiştir.

#### **2.4. Deneme Levhalarının Özelliklerinin Belirlenmesi**

Levhaların eğilme direnci, elastikiyet modülü ve yüzeye dik çekme direnci deneyleri Ordu-Çamsan A.Ş.'de yapılmıştır. Üretilen levhaların; 24 saatte su alma ve kalınlığına şişme deneyleri Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi laboratuvarında yapılmıştır.

Kontrol levhalarının ve farklı kimyasal maddeler ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait bazı fiziksel, mekanik ve serbest formaldehit özellikleri aşağıdaki yöntemlere göre belirlenmiştir.

##### **2.4.1. Rutubet Miktarının Belirlenmesi**

Deneme levhalarının rutubet miktarlarını belirlemek için 50x50xlevha kalınlığı (mm) boyutlarında örnekler hazırlanmış ve bu örneklerin ağırlıkları  $\pm 0.01$  g duyarlıklı analitik terazide tartılmıştır. Daha sonra bu örnekler kurutma dolabında  $103 \pm 2^\circ\text{C}$  sıcaklıkta değişmez ağırlığa gelinceye kadar bekletildikten sonra alınmış ve yeniden tartım yapılarak



ağırlıkları belirlenmiştir (EN 322, 1993).

Rutubet miktarları ise aşağıdaki formüle göre belirlenmiştir.

$$r = \frac{m_r - m_0}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

Eşitlikte;

r: Rutubet miktarı (%)

$m_r$ : Örneğin klimatize edilmiş haldeki ağırlığı (g)

$m_0$ : Örneğin tam kuru haldeki ağırlığı (g)

#### 2.4.2. Yoğunluk Değerlerinin Belirlenmesi

Klimatize edilen ve 50x50xlevha kalınlığı (mm) örnek boyutlarında hazırlanan deney örneklerinin ağırlığı, kalınlığı ve iki kenar genişliği ölçüldükten sonra ilgili formüle göre yoğunluğu hesaplanmıştır (EN 322, 1993).

$$\delta = \frac{m}{a_1 \times a_2 \times t} \times 10^3 \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad (2)$$

Eşitlikte,

$\delta$  : Yoğunluk (g/cm<sup>3</sup>)

M : Hava kuru ağırlık (g)

$a_1, a_2$  : Örnek genişliği (mm)

t : Örnek kalınlığı (mm)

#### 2.4.3. Yüze Dik Çekme Direncinin Belirlenmesi

Levhaların yüze dik çekme direncinin belirlenmesinde EN 319 standardından yararlanılmıştır. Standarda uygun olarak kesilen 50x50 mm ebatlarındaki örneklerin yüze dik çekme direncinin hesaplanmasında aşağıdaki formül kullanılmıştır (EN 319, 1993).

$$f_t = \frac{F_{\max}}{a \times b} \quad (3)$$

Eşitlikte:

$f_t$ : Yüzeye dik çekme direnci (N/mm<sup>2</sup>)

$F_{\max}$ : Kopma anındaki kuvvet (N)

a ve b: Örneğin uzunluk ve genişliği (mm)

#### 2.4.4. Eğilme Direncinin Belirlenmesi

Standarda uygun olarak hazırlanıp 20±2 °C ve %65±5 bağıl nemde klimatize edilen örneklerin eğilme direnci aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır (EN 310, 1993).

$$f_m = \frac{3 \times F_{\max} \times l_1}{2 \times b \times t^2} \quad (4)$$

Eşitlikte:

$f_m$ : Eğilme direnci (N/mm<sup>2</sup>)

$F_{\max}$ : Kırılma anındaki kuvvet (N)

$l_1$ : Örnek kalınlığının 20 katı (mm)

b: Örnek genişliği (mm)

t: Örnek kalınlığı (mm)

#### 2.4.5. Elastikiyet Modülünün Belirlenmesi

Eğilmelerde elastikiyet modülü EN 310 standardında belirtilen esaslara uygun şekilde belirlenmiştir (EN 310, 1993). Eğilmelerde elastikiyet modülü aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır;

$$E = \frac{F \times l^3}{4 \times b \times d^3 \times \Delta} \quad (5)$$

Burada,

F= Deformasyonu sağlayan kuvvet (N) ( $N/mm^2$ )

l= Dayanak noktaları arasındaki açıklık (mm)

d= Örnek kalınlığı (mm)

b= Örnek genişliği (mm)

$\Delta$ =Eğilme miktarı (sehim) (mm)

#### 2.4.6. Kalınlık Artışının Belirlenmesi

Üretilen levhaların kalınlığına şişme miktarlarının belirlenmesinde EN 317 standardı esaslarına uygun olarak 50x50 mm boyutlarında örnekler hazırlanmıştır. Örnekler kalınlıkları tam orta noktasından 0.01 mm duyarlıklı mikrometreyle ölçülmüş ve su yüzeyinden 25 mm aşağıda tutulmak suretiyle, 19-21°C sıcaklıkta temiz suda 24 saat bekletilmişlerdir. Bu sürelerin sonunda sudan çıkartılan örneklerin fazla suları bir bez yardımıyla alınmış ve kalınlıkları ilk ölçülen noktadan tekrar ölçülerek kalınlık artışları (KA); aşağıdaki formül yardımıyla belirlenmiştir (EN 317, 1993).

$$KA = \frac{e_y - e_k}{e_k} \times 100 \quad (6)$$

Burada;

KA: Kalınlık artışı oranı

$e_y$ : Suda bekletilen örneklerin kalınlığı (mm)

$e_k$ : Klimatize edilmiş ilk örnek ağırlığı (mm)

#### 2.4.7. Su Alma Oranlarının Belirlenmesi

24 saatte su alma ve kalınlığına şişme deneyleri Karadeniz Teknik Üniversitesi Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi laboratuvarında yapılmıştır. Boyutları 50x50 mm olan örnekler klimatize edildikten sonra ağırlıkları belirlenmiş ve  $20 \pm 2$  °C olan su banyosunda 24 saat süreyle bekletilmiştir. Süre sonunda su banyosundan çıkarılan örnekler üzerindeki fazla su bir bezle alındıktan sonra ağırlığı tartılmış ve su alma miktarı aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır (EN 317, 1993).

$$SA = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \quad (7)$$

Eşitlikte:

SA: Su alma oranı (%)

$m_0$ : Örneğin ilk ağırlığı (g)

m: Örneğin suda bekletildikten sonraki ağırlığı (g)

#### 2.4.8. Levhaların Serbest Formaldehit Emisyonunun Belirlenmesi

Levhaların serbest formaldehit emisyonu, perforatör yöntemi ile yapılmış olup ve UV Specord 40 Analytik Jena ile serbest formaldehit değerleri belirlenmiştir.



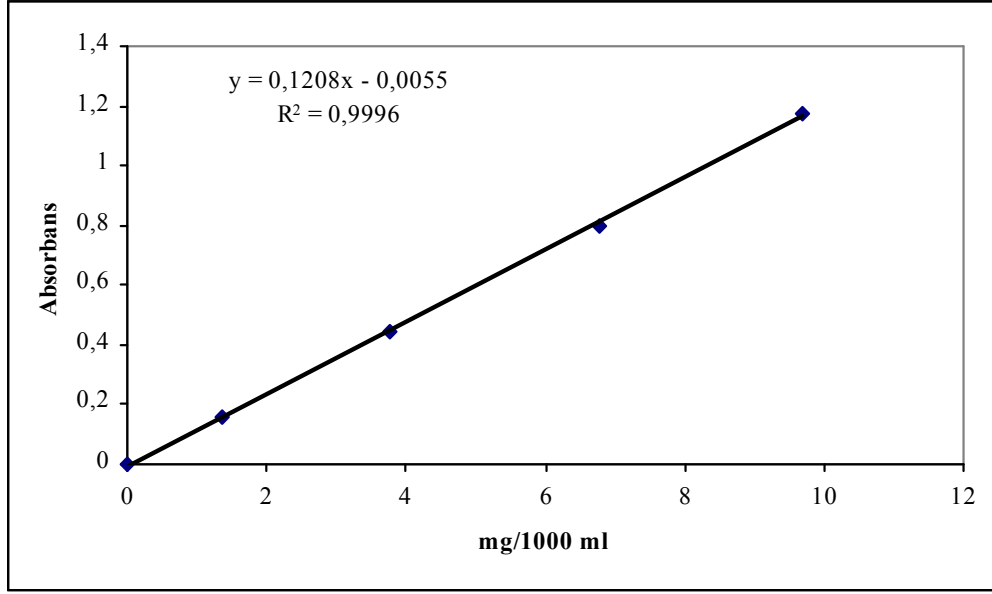
Şekil 9. Serbest formaldehit tayininde kullanılan UV Specord 40, Analytik jena cihazı

Bu metodun esası, toluen içerisinde kaynatılan levha örneklerinden ayrılan formaldehitin destile suya geçmesini sağlamaktır (EN 120, 1992).

Bu metoda göre önce levha 25x25 mm boyutlarında örneklere dönüştürülmüş ve deney yapılana kadar hava sızdırmayacak şekilde ambalajlanmıştır. Daha sonra, deney örneklerinin rutubetini belirlemek için 103±2°C'da etüve 50 g levha örneği koyularak 15 saat bekletmiştir. Ardından etüvden çıkarılan örneklerin tam kuru ağırlıkları alınarak % cinsinden rutubeti belirlenmiştir. Bu rutubet değerleri dikkate alınarak perforatör testi için her deney örneğinden tam kuru 100 g örnek alınarak 1 lt'lik cam balona yerleştirilmiştir.

Üzerine 600 ml susuz saf toluen eklenmiş ve tüm sistemin teflon ve vazelin kullanılarak sızdırmazlığı sağlanmıştır. Daha sonra soğutucu çıkışına 250 ml'lik saf su koyulmuş erlen yerleştirilmiş, böylece kaçan gazın yakalanması sağlanmıştır. Elektrikli ısıtıcıda 25 dk süre ile toluenin kaynaması sağlanmış, ardından örnekler 2 saat kaynamaya bırakılmıştır. Ardından tekrar toluenin dinlenmesi amacıyla 25 dakika soğumaya bırakılmış ve ilk önce üst taraftan baca kısmında saf su geçirilerek erlene alınmıştır. Deney bittikten sonra ilk önce alttan toluensiz kısım alınmış ve soğutucu ve tüm parçalar dikkatlice saf sudan geçirilerek tekrar toluensiz kısım şişeye alınmış ve çözelti 2 lt'ye tamamlanmıştır. Sonra elde edilen çözeltinin UV Spektrofotometre Specord 40 cihazında 540 nm dalga boyunda serbest formaldehit değeri belirlenmiştir. Bu amaçla, biri kör deneme diğeri de örnek için kullanılmak üzere 2 adet kit kullanılmıştır. Perforatör deneyi sonucu elde edilen çözelti standart eğriye uygun olacak şekilde seyreltme yapılarak hazırlanmıştır. Levhaların serbest formaldehit değerlerinin tayininde Formaldehyde Cell Test kitleri kullanılmış olup, referans olan kite saf sudan 2 ml, numune için kullanılacak kite elde edilmiş örneğe ait çözeltiden de 2 ml konulmuş ve dikkatli bir şekilde çalkalanmıştır. Kitler soğuyuncaya kadar bekletilmiş ve ardından bu kitlerdeki çözelti kuvars küvetlere aktarılmıştır. Önce referans olarak saf sudan hazırlanmış çözelti, standart eğri esas alınarak UV Spektrofotometrede okutulmuş ve ardından asıl numunenin okutturulması ile ölçüm gerçekleştirilmiştir. Örneklere ait serbest formaldehit değerleri, seyreltilen oran dikkate alınarak hesaplanmıştır.

Zamana bağlı olarak levhalardan formaldehit çıkışı söz konusu olacağından çalışmada üretilen tüm levhalara ait serbest formaldehit değerlerinin tayini levhaların üretimini takiben 2 haftalık süreç sonunda yapılmıştır. Şekil 10'da serbest formaldehit değerlerinin elde edilmesinde kullanılan standart eğriye ait grafik verilmiştir.



Şekil 10. Standart eğriye ait grafik

## 2.5. İstatistiksel Yöntem

Deneysel çalışma sonucunda elde edilen veriler, SPSS istatistik paket programı kullanılarak %95 güven düzeyi esas alınarak analiz edilmiştir. 1:1.17 mol oranlı üre formaldehit tutkalı ile 7 farklı kimyasal madde (ÜÇ, TÇ, PAÇ, MAÇ, EAÇ, SPAÇ ve FT) ve 6 ilave oranında (%10, %15, %20, %25, %30, ve %35) üretilen MDF'lerin test örnekleri ile bunlara ait kontrol örneklerinin arasında, araştırılan her bir özellik ile ilgili olarak istatistiksel anlamda bir farklılık olup olmadığı basit varyans analizi (BVA) ile belirlenmiştir. Daha sonra kimyasal madde türü, ilave oranları ve bunların karşılıklı etkileşimleri çoğul varyans analizi (ÇVA) ile belirlenmiştir. Etkileşimlerin anlamlı çıkması durumunda, ortalama değerler Student Newman Keuls (SNK) testi ile karşılaştırılmıştır.

### 3. BULGULAR

#### 3.1. Ön Deneme Levhalarına Ait Bulgular

%4 melamin katkılı 1:1.07 mol oranlı ÜF tutkalı kullanılarak üretilen ön deneme levhalarına ait pres şartları Tablo 15’de ve bu levhalara ait bazı mekanik özellikler Tablo 16’da verilmiştir. Ayrıca, 3 nolu levhanın gerek mekanik değerleri gerekse de pres koşulları diğer çalışmalara esas teşkil etmesi düşünüldüğünde sadece 3 nolu denemeye ait levhanın serbest formaldehit içeriğine de bakılmış ve Tablo 16’da verilmiştir.

Tablo 15. %4 melamin katkılı 1:1.07 mol oranlı ÜF tutkalı kullanılarak üretilen ön deneme levhalarına ait pres şartları

| Levha No | Pres Sıcaklığı (°C) | Pres Basıncı (bar) | Pres Süresi (sn) |
|----------|---------------------|--------------------|------------------|
| 1        | 190                 | 50                 | 180              |
|          |                     | 40                 | 150              |
|          |                     | 50                 | 100              |
| 2        | 170                 | 50                 | 45               |
|          |                     | 15                 | 30               |
|          |                     | 60                 | 225              |
| 3        | 170                 | 50                 | 45               |
|          |                     | 30                 | 30               |
|          |                     | 60                 | 270              |
| 4        | 170                 | 45                 | 45               |
|          |                     | 35                 | 30               |
|          |                     | 50                 | 270              |
| 5        | 170                 | 50                 | 45               |
|          |                     | 40                 | 30               |
|          |                     | 60                 | 270              |

Tablo 16’den de görüleceği, %4 melamin katkılı 1:1.07 mol oranlı ÜF tutkalı ile üretilen ön deneme levhalarına ait yüzeye dik çekme direnci değerleri en düşük 0.60 N/mm<sup>2</sup>, en yüksek 0.82 N/mm<sup>2</sup> olarak, eğilme direnci değerleri en düşük 25.65 N/mm<sup>2</sup>, en yüksek 43.74 N/mm<sup>2</sup> olarak elde edilmiş ve bu değerlere paralel olacak şekilde elastikiyet modülü değerleri elde edilmiştir. Tablodaki veriler ışığında, üretilen levhalardan mekanik özellikleri en yüksek olan levhaya ait pres şartları esas alınmıştır. Ayrıca, tutkal olarak

1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalından lif ağırlığı 20/100 olacak şekilde kullanımına karar verilmiştir.

Tablo 16. %4 melamin katkılı 1:1.07 mol oranlı ÜF tutkalı ile üretilen ön deneme levhalarına ait bazı mekanik özellikler

| Levha No | Yüze Dik Çekme Direnci (N/mm <sup>2</sup> ) | Eğilme Direnci (N/mm <sup>2</sup> ) | Elastikiyet Modülü (N/mm <sup>2</sup> ) | Serbest Formaldehit Değeri (mg/100g levha) |
|----------|---------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------|
| 1        | 0.76                                        | 35.23                               | 2770                                    | -                                          |
| 2        | 0.78                                        | 41.83                               | 3113                                    | -                                          |
| 3        | 0.78                                        | 43.38                               | 3227                                    | -                                          |
| 3*       | 0.82                                        | 43.74                               | 3343                                    | 5.54                                       |
| 3**      | 0.73                                        | 40.79                               | 3033                                    | -                                          |
| 4        | 0.76                                        | 33.01                               | 2841                                    | -                                          |
| 5        | 0.60                                        | 25.65                               | 2250                                    | -                                          |

\* 0.3 mm kalınlığa kadar zımparalama işlemi yapılmıştır.

\*\* 0.6 mm kalınlığa kadar zımparalama işlemi yapılmıştır.

Tablo 17'de 1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı kullanılarak üretilen kontrol ve deneme levhalarına ait pres şartları verilmektedir.

Tablo 17. 1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı kullanılarak üretilen kontrol ve deneme levhalarına ait pres basınç ve süreleri

|                    | Basınç (bar) | Süre (sn) |
|--------------------|--------------|-----------|
| <b>I. kademe</b>   | 50           | 45        |
| <b>II. kademe</b>  | 30           | 30        |
| <b>III. kademe</b> | 60           | 270       |

### 3.2. Kontrol Levhalarına Ait Bulgular

Tam kuru 830 g lif kullanılarak ve tutkal miktarı tam kuru life oranla %20 seçilerek, 7 farklı kontrol levhası üretilmiştir. Bu levhaların eldesinde life oranla tam kuru tutkal miktarı ilave kimyasalların katılacağı oranda azaltılarak uygulama yapılmıştır. Bu sayede,



formaldehit emisyonundaki azalmanın tutkal miktarının azalmasından mı ileri geldiği, yoksa tutkala ilave edilen kimyasallardan mı kaynaklandığını ortaya koymak amaçlanmıştır.

Diğer bir ifadeyle, tutkala kimyasal madde katmamış olsaydık tam kuru life ilave edilecek tutkal miktarları tam kuru olarak 166 g, 149.4 g, 141.1 g, 132.8 g, 124.5 g, 116.2 g, 107.9 g olacaktı. Kontrol levhaları bu sistematığe uygun olarak yapılmıştır.

Bütün kontrol levhalarına ait bulgular bundan sonraki başlıklar altında verilen verilerle birlikte değerlendirmeye alındığında ilave bir tablo oluşturulmasına gerek duyulmamıştır.

### **3.3. Rutubet Miktarına Ait Bulgular**

1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı ile formaldehit emisyonunu azaltıcı farklı kimyasal maddeler %20+0, %18+0.4, %17+0.6, %16+0.8, %15+1.0, %14+1.2, %13+1.4 tutkal+kimyasal oranlarında (tam kuru life oranla) kullanılarak üretilen deneme ve kontrol levhalarının rutubet miktarlarına ait ortalama değerler karşılaştırmalı olarak Tablo 18'de verilmiştir. Ayrıca, aynı tutkalla formaldehit tutucu olarak Çamsan A.Ş.'nin ürettiği tutkal ile %20+0, %18+1.0, %17+1.65, %16+2.2, %15+2.75, %14+3.3, %13+3.86 oranlarında (tam kuru life oranla) kullanılarak da deneme levhaları üretilmiştir. Bu üretilen levhalara ait ortalama rutubet değerleri ise Tablo 19'da verilmiştir.

Tablo 18. 1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı kullanılarak üretilen kontrol ve deneme levhalarına (ÜÇ, TÇ, PAÇ, MAÇ, EAÇ, SPAÇ) ait ortalama rutubet değerleri (%)

| Kullanılan tutkal+kimyasal miktarı (%) | 20+0  |      | 18+0.4     |      | 17+0.6     |      | 16+0.8     |      | 15+1.0     |      | 14+1.2     |      | 13+1.4      |      |
|----------------------------------------|-------|------|------------|------|------------|------|------------|------|------------|------|------------|------|-------------|------|
| Kullanılan tutkal+kimyasal miktarı (g) | 166+0 |      | 149.4+3.32 |      | 141.1+4.98 |      | 132.8+6.64 |      | 124.5+8.30 |      | 116.2+9.96 |      | 107.9+11.62 |      |
|                                        | X     | S    | X          | S    | X          | S    | X          | S    | X          | S    | X          | S    | X           | S    |
| KONTROL                                | 5.11  | 0.09 | 5.19       | 0.09 | 5.24       | 0.03 | 5.32       | 0.03 | 5.41       | 0.04 | 5.64       | 0.13 | 5.72        | 0.06 |
| Üre çözeltilisi (ÜÇ)                   | -     | -    | 5.19       | 0.02 | 5.32       | 0.03 | 5.42       | 0.15 | 5.44       | 0.21 | 5.52       | 0.08 | -           | -    |
| Tanen çözeltilisi (TÇ)                 | -     | -    | 5.23       | 0.16 | 5.34       | 0.13 | 5.41       | 0.10 | 5.42       | 0.18 | 5.48       | 0.13 | 5.73        | 0.64 |
| Propilamin çözeltilisi (PAÇ)           | -     | -    | 6.77       | 0.21 | 6.81       | 0.12 | 6.87       | 0.14 | 6.98       | 0.04 | 7.01       | 0.17 | -           | -    |
| Metilamin çözeltilisi (MAÇ)            | -     | -    | 7.12       | 0.14 | 7.19       | 0.10 | 7.26       | 0.12 | 7.43       | 0.05 | 7.44       | 0.07 | -           | -    |
| Etilamin çözeltilisi (EAÇ)             | -     | -    | 7.44       | 0.16 | 7.45       | 0.07 | 7.65       | 0.10 | 7.69       | 0.08 | 7.87       | 0.11 | 7.99        | 0.15 |
| Siklopentilamin çözeltilisi (SPAÇ)     | -     | -    | 7.14       | 0.06 | 7.37       | 0.06 | 7.57       | 0.05 | 7.72       | 0.08 | -          | -    | -           | -    |

Tablo 19. 1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı kullanılarak üretilen deneme levhalarına (FT) ait ortalama rutubet değerleri (%)

|                                        |       |   |           |      |            |      |             |      |            |      |             |      |          |      |
|----------------------------------------|-------|---|-----------|------|------------|------|-------------|------|------------|------|-------------|------|----------|------|
| Kullanılan tutkal+kimyasal miktarı (%) | 20+0  |   | 18+1.0    |      | 17+1.65    |      | 16+2.2      |      | 15+2.75    |      | 14+3.3      |      | 13+3.86  |      |
| Kullanılan tutkal+kimyasal miktarı (g) | 166+0 |   | 149.4+8.3 |      | 141.1+13.7 |      | 132.8+18.26 |      | 124.5+22.8 |      | 116.2+27.39 |      | 107.9+32 |      |
|                                        | X     | S | X         | S    | X          | S    | X           | S    | X          | S    | X           | S    | X        | S    |
| Formaldehit tutucu (FT)                | -     | - | 6.01      | 0.09 | 6.09       | 0.11 | 6.12        | 0.26 | 6.14       | 0.19 | 6.15        | 0.14 | 6.16     | 0.10 |

### 3.4. Yoğunluk Değerlerine Ait Bulgular

1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı ile formaldehit emisyonunu azaltıcı farklı kimyasal maddeler %20+0, %18+0.4, %17+0.6, %16+0.8, %15+1.0, %14+1.2, %13+1.4 tutkal+kimyasal oranlarında (tam kuru life oranla) kullanılarak üretilen deneme ve kontrol levhalarının yoğunluk değerlerine ait ortalama değerler karşılaştırmalı olarak Tablo 20'de verilmiştir. Ayrıca, aynı tutkalla formaldehit tutucu olarak Çamsan A.Ş.'nin ürettiği formaldehit tutucu %20+0, %18+1.0, %17+1.65, %16+2.2, %15+2.75, %14+3.3, %13+3.86 oranlarında (tam kuru life oranla) kullanılarak da deneme levhaları üretilmiştir. Bu üretilen levhalara ait ortalama yoğunluk değerleri ise Tablo 21'de verilmiştir.

Tablo 20. 1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı kullanılarak üretilen kontrol ve deneme levhalarına (ÜÇ, TÇ, PAÇ, MAÇ, EAÇ, SPAÇ) ait ortalama yoğunluk değerleri (kg/m<sup>3</sup>)

| Kullanılan tutkal+kimyasal miktarı (%) | 20+0  |      | 18+0.4     |      | 17+0.6     |      | 16+0.8     |      | 15+1.0     |      | 14+1.2     |      | 13+1.4      |      |
|----------------------------------------|-------|------|------------|------|------------|------|------------|------|------------|------|------------|------|-------------|------|
| Kullanılan tutkal+kimyasal miktarı (g) | 166+0 |      | 149.4+3.32 |      | 141.1+4.98 |      | 132.8+6.64 |      | 124.5+8.30 |      | 116.2+9.96 |      | 107.9+11.62 |      |
|                                        | X     | S    | X          | S    | X          | S    | X          | S    | X          | S    | X          | S    | X           | S    |
| KONTROL                                | 799   | 0.32 | 798        | 0.03 | 797        | 0.36 | 796        | 0.28 | 795        | 0.04 | 794        | 0.11 | 793         | 0.34 |
| ÜÇ                                     | -     | -    | 797        | 0.27 | 796        | 0.28 | 795        | 0.15 | 794        | 0.62 | 793        | 0.36 | -           | -    |
| TÇ                                     | -     | -    | 796        | 0.59 | 795        | 0.72 | 793        | 0.60 | 792        | 0.48 | 791        | 0.06 | 789         | 0.71 |
| PAÇ                                    | -     | -    | 797        | 0.14 | 796        | 0.25 | 795        | 0.10 | 793        | 0.88 | 790        | 0.69 | -           | -    |
| MAÇ                                    | -     | -    | 797        | 0.44 | 796        | 0.12 | 794        | 0.71 | 792        | 0.67 | 791        | 0.13 | -           | -    |
| EAÇ                                    | -     | -    | 797        | 0.13 | 795        | 0.35 | 793        | 0.71 | 791        | 0.23 | 790        | 0.33 | 788         | 0.42 |
| SPAÇ                                   | -     | -    | 797        | 0.71 | 796        | 0.46 | 795        | 0.08 | 794        | 0.38 | -          | -    | -           | -    |

Tablo 21. 1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı kullanılarak üretilen deneme levhalarına (FT) ait ortalama yoğunluk değerleri (kg/m<sup>3</sup>)

| Kullanılan tutkal+kimyasal miktarı (%) | 20+0  |   | 18+1.0    |      | 17+1.65    |      | 16+2.2      |      | 15+2.75    |      | 14+3.3      |      | 13+3.86  |      |
|----------------------------------------|-------|---|-----------|------|------------|------|-------------|------|------------|------|-------------|------|----------|------|
| Kullanılan tutkal+kimyasal miktarı (g) | 166+0 |   | 149.4+8.3 |      | 141.1+13.7 |      | 132.8+18.26 |      | 124.5+22.8 |      | 116.2+27.39 |      | 107.9+32 |      |
|                                        | X     | S | X         | S    | X          | S    | X           | S    | X          | S    | X           | S    | X        | S    |
| FT                                     | -     | - | 797       | 0.23 | 795        | 0.58 | 792         | 0.47 | 790        | 0.87 | 788         | 0.42 | 784      | 0.56 |

Levha üretimi sırasında kullanılan ÜF tutkalına ilave edilen kimyasal maddelerin oranlarının birbirleri ve kontrolleri ile kıyaslamak amacıyla basit varyans analizi yapılmış olup (BVA), anlamlı farklılıkların ortaya çıkması nedeniyle, bu farklılıklar Newman Keuls (SNK) testi ile değerlendirilmiştir. Yoğunluk değerlerine ait BVA testi ve SNK testi ile elde edilen homojenlik grupları Tablo 22 ve 23’de verilmiştir.

Tablo 22. Yoğunluk değerlerine ait BVA sonuçları ( $p \leq 0.05$ )

| Levha Tipi |         |             |    |         |         |       |
|------------|---------|-------------|----|---------|---------|-------|
| ÜÇ         | VK      | KT          | SD | KO      | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 56.833      | 4  | 14.208  | 130.361 | 0.000 |
|            | G.içi   | 2.725       | 25 | 0.109   |         |       |
|            | Toplam  | 59.558      | 29 |         |         |       |
| TÇ         | VK      | KT          | SD | KO      | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 206.5293030 | 5  | 41.306  | 157.080 | 0.000 |
|            | G.içi   | 7.889       | 30 | 0.263   |         |       |
|            | Toplam  | 214.418     | 35 |         |         |       |
| PAÇ        | VK      | KT          | SD | KO      | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 201.018     | 4  | 50.255  | 235.280 | 0.000 |
|            | G.içi   | 5.340       | 25 | 0.214   |         |       |
|            | Toplam  | 206.358     | 29 |         |         |       |
| MAÇ        | VK      | KT          | SD | KO      | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 172.845     | 4  | 43.211  | 229.593 | 0.000 |
|            | G.içi   | 4.705       | 25 | 0.188   |         |       |
|            | Toplam  | 177.550     | 29 |         |         |       |
| EAÇ        | VK      | KT          | SD | KO      | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 328.792     | 5  | 65.758  | 505.506 | 0.000 |
|            | G.içi   | 3.903       | 30 | 0.130   |         |       |
|            | Toplam  | 332.695     | 35 |         |         |       |
| SPAÇ       | VK      | KT          | SD | KO      | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 53.031      | 3  | 17.677  | 126.690 | 0.000 |
|            | G.içi   | 3.907       | 28 | 0.140   |         |       |
|            | Toplam  | 56.937      | 31 |         |         |       |
| FT         | VK      | KT          | SD | KO      | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 652.089     | 5  | 130.418 | 633.931 | 0.000 |
|            | G.içi   | 6.172       | 30 | 0.206   |         |       |
|            | Toplam  | 658.261     | 35 |         |         |       |
| KONTROL    | VK      | KT          | SD | KO      | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 68.149      | 6  | 11.358  | 179.218 | 0.000 |
|            | G.içi   | 0.887       | 14 | 0.063   |         |       |
|            | Toplam  | 69.036      | 20 |         |         |       |

VK: Varyans Kaynağı, KO: Kareler Ortalaması, KT: Kareler Toplamı, SD: Serbestlik Derecesi, ÖD: Önem Düzeyi

BVA sonuçlarına göre üretilen levha grupları ile bunların kontrolleri arasında %5 yanılma olasılığıyla istatistiksel farklılıklar belirlenmiştir.

Tablo 23. Yoğunluk değerlerine ait SNK testi sonuçları ve homojenlik grupları

| Kimyasal Madde Türü | Kimyasal Madde Oranı               |      |      |      |      |      |
|---------------------|------------------------------------|------|------|------|------|------|
|                     | %0.4                               | %0.6 | %0.8 | %1.0 | %1.2 | %1.4 |
|                     | Homojenlik Grupları <sup>(1)</sup> |      |      |      |      |      |
| ÜÇ                  | A                                  | B    | C    | D    | E    | -    |
| TÇ                  | A                                  | B    | C    | D    | E    | F    |
| PAÇ                 | A                                  | B    | C    | D    | E    | -    |
| MAÇ                 | A                                  | B    | C    | D    | E    | -    |
| EAÇ                 | A                                  | B    | C    | D    | E    | F    |
| SPAÇ                | A                                  | B    | C    | D    | -    | -    |

<sup>(1)</sup> Harflerle ifade edilen homojenlik grupları, harf sırasına göre en yüksek ortalamadan en düşüğe doğru sıralanmıştır. Aynı harfle işaretlenmiş varyasyonlar istatistiksel açıdan farksızdır.

Kimyasal madde kullanım oranı, kimyasal madde türü ve tutkal kullanım oranının etkilerinin araştırıldığı çoğul varyans analizi (ÇVA) sonuçları ve bu analiz sonucunda ortaya çıkan anlamlı farklılıkların hangi varyasyonlar arasında olduğunu belirlemek üzere uygulanan Student Newman Keuls (SNK) testi sonuçları sırasıyla Tablo 24 ve Tablo 25’de verilmiştir.

Tablo 24. Tutkal ve farklı kimyasal maddelerin farklı oranlarında üretilen deneme levhalarının yoğunluk değerlerine ait ÇVA sonuçları ( $p \leq 0.05$ )

| Varyasyon Kaynağı               | Kareler Toplamı | Serbestlik Derecesi | Kareler Ortalaması | F-Hesap | Önem Derecesi |
|---------------------------------|-----------------|---------------------|--------------------|---------|---------------|
| <b>Kimyasal Madde Oranı (A)</b> | 280.748         | 6                   | 46.791             | 119.967 | 0.000         |
| <b>Kimyasal Madde Türü (B)</b>  | 22.623          | 5                   | 4.525              | 11.601  | 0.000         |
| <b>Tutkal Oranı (C)</b>         | 179.181         | 5                   | 35.836             | 91.879  | 0.000         |
| <b>Hata</b>                     | 66.696          | 171                 | 0.390              |         |               |
| <b>Toplam</b>                   | 119475559       | 189                 |                    |         |               |

ÇVA sonuçlarına göre; kimyasal madde türünün, kimyasal madde oranının ve tutkal oranının yoğunluk değerleri üzerine etkilerinin, istatistiksel açıdan %5 yanılma olasılığıyla anlamlı olduğu bulunmuştur.



Tablo 25. Farklı oranlarda çeşitli kimyasal maddeler kullanılarak üretilen deneme levhalarının yoğunluk değerlerine ait SNK testi ve homojenlik grupları

| Varyasyon Kaynakları         | Gruplar |
|------------------------------|---------|
| <b>Kimyasal Madde Türü</b>   |         |
| KONTROL                      | A       |
| ÜÇ                           | BC      |
| TÇ                           | E       |
| PAÇ                          | CD      |
| MAÇ                          | D       |
| EAÇ                          | E       |
| SPAÇ                         | B       |
| <b>Kimyasal Madde Oranı*</b> |         |
| %0                           | B       |
| %0.4                         | A       |
| %0.6                         | C       |
| %0.8                         | D       |
| %1.0                         | E       |
| %1.2                         | F       |
| %1.4                         | G       |
| <b>Tutkal Oranı*</b>         |         |
| %20                          | A       |
| %18                          | B       |
| %17                          | C       |
| %16                          | D       |
| %15                          | E       |
| %14                          | F       |
| %13                          | G       |

\* Tutkal ve kimyasal madde oranı tam kuru life oranla verilmiştir.

### 3.5. Yüze Dik Çekme Direncine Ait Bulgular

1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı ile formaldehit emisyonunu azaltıcı farklı kimyasal maddeler %20+%0, %18+%0.4, %17+%0.6, %16+%0.8, %15+%1.0, %14+%1.2, %13+%1.4 tutkal+kimyasal oranlarında (tam kuru life oranla) kullanılarak üretilen deneme ve kontrol levhalarının yüze dik çekme direncine ait ortalama değerler karşılaştırmalı olarak Tablo 26'da verilmiştir. Ayrıca, aynı tutkalla formaldehit tutucu olarak Çamsan A.Ş.'nin ürettiği tutkal ile %20+%0, %18+%1.0, %17+%1.65, %16+%2.2, %15+%2.75, %14+%3.3, %13+%3.86 oranlarında (tam kuru life oranla) kullanılarak da deneme levhaları üretilmiştir. Bu üretilen levhalara ait ortalama yüze dik çekme direnci değerleri ise Tablo 27'de verilmiştir.

Tablo 26. 1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı kullanılarak üretilen kontrol ve deneme levhalarına (ÜÇ, TÇ, PAÇ, MAÇ, EAÇ, SPAÇ) ait ortalama yüzeye dik çekme direnci değerleri (N/mm<sup>2</sup>)

| Kullanılan tutkal+kimyasal miktarı (%) | 20+0  |      | 18+0.4     |      | 17+0.6     |      | 16+0.8     |      | 15+1.0     |      | 14+1.2     |      | 13+1.4      |      |
|----------------------------------------|-------|------|------------|------|------------|------|------------|------|------------|------|------------|------|-------------|------|
| Kullanılan tutkal+kimyasal miktarı (g) | 166+0 |      | 149.4+3.32 |      | 141.1+4.98 |      | 132.8+6.64 |      | 124.5+8.30 |      | 116.2+9.96 |      | 107.9+11.62 |      |
|                                        | X     | S    | X          | S    | X          | S    | X          | S    | X          | S    | X          | S    | X           | S    |
| KONTROL                                | 1.18  | 0.04 | 0.93       | 0.02 | 0.91       | 0.00 | 0.88       | 0.02 | 0.83       | 0.06 | 0.82       | 0.05 | 0.70        | 0.12 |
| ÜÇ                                     | -     | -    | 1.17       | 0.11 | 1.16       | 0.21 | 0.86       | 0.03 | 0.82       | 0.17 | 0.78       | 0.07 | -           | -    |
| TÇ                                     | -     | -    | 1.08       | 0.10 | 0.89       | 0.11 | 0.82       | 0.13 | 0.73       | 0.04 | 0.71       | 0.20 | 0.53        | 0.12 |
| PAÇ                                    | -     | -    | 1.99       | 0.08 | 1.51       | 0.25 | 1.24       | 0.11 | 1.19       | 0.21 | 0.99       | 0.09 | -           | -    |
| MAÇ                                    | -     | -    | 1.42       | 0.22 | 1.21       | 1.15 | 1.13       | 0.13 | 1.04       | 0.04 | 0.82       | 0.09 | -           | -    |
| EAÇ                                    | -     | -    | 1.44       | 0.31 | 1.23       | 0.10 | 1.12       | 0.14 | 1.01       | 0.25 | 0.91       | 0.04 | 0.68        | 0.09 |
| SPAÇ                                   | -     | -    | 1.54       | 0.20 | 1.41       | 0.11 | 1.29       | 0.08 | 1.09       | 0.04 | -          | -    | -           | -    |

Tablo 27. 1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı kullanılarak üretilen deneme levhalarına (FT) ait ortalama yüzeye dik çekme direnci değerleri (N/mm<sup>2</sup>)

| Kullanılan tutkal+kimyasal miktarı (%) | 20+0  |   | 18+1.0    |      | 17+1.65    |      | 16+2.2      |      | 15+2.75    |      | 14+3.3      |      | 13+3.86  |      |
|----------------------------------------|-------|---|-----------|------|------------|------|-------------|------|------------|------|-------------|------|----------|------|
| Kullanılan tutkal+kimyasal miktarı (g) | 166+0 |   | 149.4+8.3 |      | 141.1+13.7 |      | 132.8+18.26 |      | 124.5+22.8 |      | 116.2+27.39 |      | 107.9+32 |      |
|                                        | X     | S | X         | S    | X          | S    | X           | S    | X          | S    | X           | S    | X        | S    |
| FT                                     | -     | - | 0.83      | 0.08 | 0.77       | 0.07 | 0.71        | 0.11 | 0.66       | 0.04 | 0.56        | 0.09 | 0.55     | 0.08 |

Levha üretimi sırasında kullanılan ÜF tutkalına ilave edilen kimyasal maddelerin oranlarının birbirleri ve kontrolleri ile kıyaslamak amacıyla basit varyans analizi yapılmış olup (BVA), anlamlı farklılıkların ortaya çıkması nedeniyle, bu farklılıklar Newman Keuls (SNK) testi ile değerlendirilmiştir. Yüze dik çekme direnci değerlerine ait BVA testi ve SNK testi ile elde edilen homojenlik grupları Tablo 28 ve 29’da verilmiştir. Tüm varyasyonlar arasında istatistiksel farklılıklar olduğu belirlenmiştir.

Tablo 28. Yüze dik çekme direnci değerlerine ait BVA sonuçları ( $p \leq 0.05$ )

| Levha Tipi |         |       |    |       |         |       |
|------------|---------|-------|----|-------|---------|-------|
| ÜÇ         | VK      | KT    | SD | KO    | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 0.893 | 4  | 0.223 | 15.108  | 0.000 |
|            | G.içi   | 0.369 | 25 | 0.015 |         |       |
|            | Toplam  | 1.263 | 29 |       |         |       |
| TÇ         | VK      | KT    | SD | KO    | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 1.021 | 5  | 0.204 | 16.243  | 0.000 |
|            | G.içi   | 0.377 | 30 | 0.013 |         |       |
|            | Toplam  | 1.398 | 35 |       |         |       |
| PAÇ        | VK      | KT    | SD | KO    | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 3.594 | 4  | 0.899 |         |       |
|            | G.içi   | 0.546 | 25 | 0.022 | 41.173  | 0.000 |
|            | Toplam  | 4.140 | 29 |       |         |       |
| MAÇ        | VK      | KT    | SD | KO    | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 1.167 | 4  | 0.292 | 18.948  | 0.000 |
|            | G.içi   | 0.385 | 25 | 0.015 |         |       |
|            | Toplam  | 1.552 | 29 |       |         |       |
| EAÇ        | VK      | KT    | SD | KO    | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 2.074 | 5  | 0.415 | 16.073  | 0.000 |
|            | G.içi   | 0.774 | 30 | 0.026 |         |       |
|            | Toplam  | 2.849 | 35 |       |         |       |
| SPAÇ       | VK      | KT    | SD | KO    | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 0.820 | 3  | 0.273 | 30.719  | 0.000 |
|            | G.içi   | 0.249 | 28 | 0.009 |         |       |
|            | Toplam  | 1.068 | 31 |       |         |       |
| FT         | VK      | KT    | SD | KO    | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 0.377 | 5  | 0.075 | 14.504  | 0.000 |
|            | G.içi   | 0.156 | 30 | 0.005 |         |       |
|            | Toplam  | 0.534 | 35 |       |         |       |
| KONTROL    | VK      | KT    | SD | KO    | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 0.396 | 6  | 0.066 | 20.519  | 0.000 |
|            | G.içi   | 0.045 | 14 | 0.003 |         |       |
|            | Toplam  | 0.441 | 20 |       |         |       |

VK: Varyans Kaynağı, KO: Kareler Ortalaması, KT: Kareler Toplamı, SD: Serbestlik Derecesi, ÖD: Önem Düzeyi

Tablo 29. Yüzeye dik çekme direncine ait SNK testi sonuçları ve homojenlik grupları

| Levha Tipi | Kimyasal Madde Oranı               |      |      |      |      |      |
|------------|------------------------------------|------|------|------|------|------|
|            | %0.4                               | %0.6 | %0.8 | %1.0 | %1.2 | %1.4 |
|            | Homojenlik Grupları <sup>(1)</sup> |      |      |      |      |      |
| ÜÇ         | A                                  | A    | B    | B    | B    | -    |
| TÇ         | A                                  | B    | BC   | BC   | C    | D    |
| PAÇ        | A                                  | B    | C    | C    | D    | -    |
| MAÇ        | A                                  | B    | B    | B    | C    |      |
| EAC        | A                                  | B    | BC   | BC   | C    | D    |
| SPAÇ       | A                                  | B    | C    | D    | -    | -    |

<sup>(1)</sup> Harflerle ifade edilen homojenlik grupları, harf sırasına göre en yüksek ortalamadan en düşüğe doğru sıralanmıştır. Aynı harfle işaretlenmiş varyasyonlar istatistiksel açıdan farksızdır.

Kimyasal madde oranı, kimyasal madde türü ve tutkal kullanım oranının etkilerinin araştırıldığı çoğul varyans analizi (ÇVA) sonuçları ve bu analiz sonucunda ortaya çıkan anlamlı farklılıkların hangi varyasyonlar arasında olduğunu belirlemek üzere uygulanan Student Newman Keuls (SNK) testi sonuçları sırasıyla Tablo 30 ve Tablo 31’de verilmiştir.

Tablo 30. Tutkal ve farklı kimyasal maddelerin farklı oranlarında üretilen deneme levhalarının yüzeye dik çekme direnci değerlerine ait ÇVA sonuçları ( $p \leq 0.05$ )

| Varyasyon Kaynağı               | Kareler Toplamı | Serbestlik Derecesi | Kareler Ortalaması | F-Hesap | Önem Derecesi |
|---------------------------------|-----------------|---------------------|--------------------|---------|---------------|
| <b>Kimyasal Madde Oranı (A)</b> | 3.928           | 6                   | 0.655              | 32.017  | 0.000         |
| <b>Kimyasal Madde Türü (B)</b>  | 1.415           | 5                   | 0.283              | 13.844  | 0.000         |
| <b>Tutkal Oranı (C)</b>         | 0.203           | 5                   | 0.041              | 1.892   | 0.084         |
| <b>Hata</b>                     | 3.496           | 171                 | 0.020              |         |               |
| <b>Toplam</b>                   | 194.335         | 189                 |                    |         |               |

Tablo 30’da verilen ÇVA sonuçlarına göre; 6 farklı oranda kimyasal madde ve 1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı kullanılarak üretilen deneme levhalarının yüzeye dik çekme direnci üzerine, kullanılan kimyasal madde oranının ve kimyasal madde türünün etkisinin %5 yanılma olasılığı ile istatistiksel olarak anlamlı olduğu bulunmuştur. Ancak, tutkal kullanım oranının ise %5 yanılma olasılığıyla istatistiksel açıdan anlamlı olmadığı tespit edilmiştir.

Tablo 31. Farklı oranlarda çeşitli kimyasal maddeler kullanılarak üretilen deneme levhalarının yüzeye dik çekme direnci değerlerine ait SNK testi ve homojenlik grupları

| Varyasyon Kaynakları         | Gruplar |
|------------------------------|---------|
| <b>Kimyasal Madde Türü</b>   |         |
| KONTROL                      | A       |
| ÜÇ                           | CD      |
| TÇ                           | D       |
| PAÇ                          | AB      |
| MAÇ                          | BC      |
| EAÇ                          | C       |
| SPAÇ                         | AB      |
| <b>Kimyasal Madde Oranı*</b> |         |
| %0                           | D       |
| %0.4                         | A       |
| %0.6                         | B       |
| %0.8                         | C       |
| %1.0                         | C       |
| %1.2                         | D       |
| %1.4                         | E       |
| <b>Tutkal Oranı*</b>         |         |
| %20                          | A       |
| %18                          | A       |
| %17                          | AB      |
| %16                          | BC      |
| %15                          | CD      |
| %14                          | D       |
| %13                          | E       |

\* Tutkal ve kimyasal madde oranı tam kuru life oranla verilmiştir.

### 3.6. Eğilme Direncine Ait Bulgular

1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı ile formaldehit emisyonunu azaltıcı farklı kimyasal maddeler %20+%0, %18+%0.4, %17+%0.6, %16+%0.8, %15+%1.0, %14+%1.2, %13+%1.4 tutkal+kimyasal oranlarında (tam kuru life oranla) kullanılarak üretilen deneme ve kontrol levhalarının eğilme direnci değerlerine ait ortalama değerler karşılaştırmalı olarak Tablo 32’de verilmiştir. Ayrıca, aynı tutkalla formaldehit tutucu olarak Çamsan A.Ş.’nin ürettiği formaldehit tutucu tutkal ile (tutkal+kimyasal) %20+%0, %18+%1.0, %17+%1.65, %16+%2.2, %15+%2.75, %14+%3.3, %13+%3.86 oranlarında (tam kuru life oranla) kullanılarak da deneme levhaları üretilmiştir. Bu üretilen levhalara ait ortalama eğilme direnci değerleri ise Tablo 33’de verilmiştir.

Tablo 32. 1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı kullanılarak üretilen kontrol ve deneme levhalarına (ÜÇ, TÇ, PAÇ, MAÇ, EAÇ, SPAÇ) ait ortalama eğilme direnci değerleri (N/mm<sup>2</sup>)

| Kullanılan tutkal+kimyasal miktarı (%) | 20+0  |      | 18+0.4     |      | 17+0.6     |      | 16+0.8     |      | 15+1.0     |      | 14+1.2     |      | 13+1.4      |      |
|----------------------------------------|-------|------|------------|------|------------|------|------------|------|------------|------|------------|------|-------------|------|
| Kullanılan tutkal+kimyasal miktarı (g) | 166+0 |      | 149.4+3.32 |      | 141.1+4.98 |      | 132.8+6.64 |      | 124.5+8.30 |      | 116.2+9.96 |      | 107.9+11.62 |      |
|                                        | X     | S    | X          | S    | X          | S    | X          | S    | X          | S    | X          | S    | X           | S    |
| KONTROL                                | 40.56 | 0.75 | 42.05      | 0.80 | 39.30      | 2.43 | 38.65      | 0.31 | 37.99      | 2.08 | 37.15      | 1.48 | 21.17       | 2.41 |
| ÜÇ                                     | -     | -    | 39.03      | 0.55 | 34.10      | 2.67 | 31.30      | 2.18 | 27.20      | 1.53 | 26.33      | 0.47 | -           | -    |
| TÇ                                     | -     | -    | 34.23      | 2.55 | 30.70      | 2.65 | 28.03      | 1.68 | 25.26      | 3.05 | 23.80      | 1.95 | 22.10       | 0.40 |
| PAÇ                                    | -     | -    | 43.33      | 3.51 | 42.59      | 3.67 | 41.38      | 1.72 | 40.74      | 2.97 | 36.11      | 0.91 | -           | -    |
| MAÇ                                    | -     | -    | 43.16      | 3.06 | 39.59      | 2.63 | 38.16      | 0.30 | 36.57      | 1.13 | 34.42      | 1.50 | -           | -    |
| EAÇ                                    | -     | -    | 39.94      | 3.70 | 38.69      | 1.63 | 36.39      | 1.44 | 35.07      | 1.74 | 32.56      | 1.41 | 27.77       | 0.19 |
| SPAÇ                                   | -     | -    | 44.45      | 1.39 | 40.29      | 2.85 | 38.70      | 0.83 | 32.62      | 1.19 | -          | -    | -           | -    |

Tablo 33. 1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı kullanılarak üretilen deneme levhalarına (FT) ait ortalama eğilme direnci değerleri (N/mm<sup>2</sup>)

| Kullanılan tutkal+kimyasal miktarı (%) | 20+0  |   | 18+1.0    |      | 17+1.65    |      | 16+2.2      |      | 15+2.75    |      | 14+3.3      |      | 13+3.86  |      |
|----------------------------------------|-------|---|-----------|------|------------|------|-------------|------|------------|------|-------------|------|----------|------|
| Kullanılan tutkal+kimyasal miktarı (g) | 166+0 |   | 149.4+8.3 |      | 141.1+13.7 |      | 132.8+18.26 |      | 124.5+22.8 |      | 116.2+27.39 |      | 107.9+32 |      |
|                                        | X     | S | X         | S    | X          | S    | X           | S    | X          | S    | X           | S    | X        | S    |
| FT                                     | -     | - | 30.03     | 0.31 | 25.23      | 3.95 | 23.53       | 0.21 | 23.13      | 0.45 | 22.60       | 2.91 | 21.23    | 1.72 |



Çeşitli kimyasal maddeler kullanılarak üretilen deneme levhalarının eğilme direnci değerleri arasında farklılıklar olup olmadığını belirlemek amacıyla; deneme levhalarının üretiminde kullanılan kimyasal maddelerin oranlarını kontrolleri ile karşılaştırmak amacıyla BVA yapılmıştır. Test sonucu ortaya çıkan anlamlı farklılıklar ise SNK testi ile belirlenmiştir.

Deneme levhalarının eğilme direnci değerlerine uygulanan BVA testi ve SNK testine ait homojenlik grupları Tablo 34 ve Tablo 35’de verilmiştir. Tüm deneme varyasyonları arasında istatistiksel anlamda farklılıklar belirlenmiş ve tüm varyasyonların eğilme direnci değerleri üzerinde etkili ve anlamlı olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 34. Eğilme direnci değerlerine ait BVA sonuçları ( $p \leq 0.05$ )

| Levha Tipi |         |         |    |         |         |       |
|------------|---------|---------|----|---------|---------|-------|
| ÜÇ         | VK      | KT      | SD | KO      | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 619.139 | 4  | 154.785 | 65.676  | 0.000 |
|            | G.içi   | 58.920  | 25 | 2.357   |         |       |
|            | Toplam  | 678.059 | 29 |         |         |       |
| TÇ         | VK      | KT      | SD | KO      | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 621.449 | 5  | 124.290 | 31.471  | 0.000 |
|            | G.içi   | 118.480 | 30 | 3.949   |         |       |
|            | Toplam  | 739.929 | 35 |         |         |       |
| PAÇ        | VK      | KT      | SD | KO      | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 191.912 | 4  | 47.978  | 7.798   | 0.000 |
|            | G.içi   | 153.816 | 25 | 6.153   |         |       |
|            | Toplam  | 345.728 | 29 |         |         |       |
| MAÇ        | VK      | KT      | SD | KO      | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 259.720 | 4  | 64.930  | 20.393  | 0.000 |
|            | G.içi   | 79.599  | 25 | 3.184   |         |       |
|            | Toplam  | 339.319 | 29 |         |         |       |
| EAÇ        | VK      | KT      | SD | KO      | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 588.829 | 5  | 117.766 | 37.639  | 0.000 |
|            | G.içi   | 93.865  | 30 | 3.129   |         |       |
|            | Toplam  | 682.694 | 35 |         |         |       |
| SPAÇ       | VK      | KT      | SD | KO      | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 573.033 | 3  | 191.011 | 98.063  | 0.000 |
|            | G.içi   | 54.539  | 28 | 1.948   |         |       |
|            | Toplam  | 627.572 | 31 |         |         |       |
| FT         | VK      | KT      | SD | KO      | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 287.912 | 5  | 57.582  | 15.787  | 0.000 |
|            | G.içi   | 109.427 | 30 | 3.648   |         |       |
|            | Toplam  | 397.339 | 35 |         |         |       |
| KONTROL    | VK      | KT      | SD | KO      | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 891.235 | 6  | 148.539 | 53.149  | 0.000 |
|            | G.içi   | 39.127  | 14 | 2.795   |         |       |
|            | Toplam  | 930.362 | 20 |         |         |       |

VK: Varyans Kaynağı, KO: Kareler Ortalaması, KT: Kareler Toplamı, SD: Serbestlik Derecesi, ÖD: Önem Düzeyi

Tablo 35. Eğilme direnci değerlerine ait SNK testi sonuçları ve homojenlik grupları

| Levha Tipi | Kimyasal Madde Oranı               |      |      |      |      |      |
|------------|------------------------------------|------|------|------|------|------|
|            | %0.4                               | %0.6 | %0.8 | %1.0 | %1.2 | %1.4 |
|            | Homojenlik Grupları <sup>(1)</sup> |      |      |      |      |      |
| ÜÇ         | A                                  | B    | C    | D    | D    | -    |
| TÇ         | A                                  | B    | C    | D    | DE   | E    |
| PAÇ        | A                                  | A    | A    | A    | B    | -    |
| MAÇ        | A                                  | B    | BC   | C    | D    | -    |
| EAÇ        | A                                  | A    | B    | B    | C    | D    |
| SPAÇ       | A                                  | B    | C    | D    | -    | -    |

<sup>(1)</sup>Harflerle ifade edilen homojenlik grupları, harf sırasına göre en yüksek ortalamadan en düşüğe doğru sıralanmıştır. Aynı harfle işaretlenmiş varyasyonlar istatistiksel açıdan farksızdır.

Deneme levhalarının eğilme direnci değerlerine ait ÇVA ve SNK testi sonuçları Tablo 36 ve Tablo 37’de verilmiştir.

Tablo 36. Tutkal ve farklı kimyasal maddelerle farklı oranlarda üretilen deneme levhalarının eğilme direnci değerlerine ait ÇVA sonuçları ( $p \leq 0.05$ )

| Varyasyon Kaynağı               | Kareler Toplamı | Serbestlik Derecesi | Kareler Ortalaması | F-Hesap | Önem Derecesi |
|---------------------------------|-----------------|---------------------|--------------------|---------|---------------|
| <b>Kimyasal Madde Oranı (A)</b> | 703.727         | 6                   | 117.288            | 14.349  | 0.000         |
| <b>Kimyasal Madde Türü (B)</b>  | 820.409         | 5                   | 164.082            | 20.074  | 0.000         |
| <b>Tutkal Oranı (C)</b>         | 1640.916        | 5                   | 328.183            | 40.150  | 0.000         |
| <b>Hata</b>                     | 1397.752        | 171                 | 8.174              |         |               |
| <b>Toplam</b>                   | 258720.419      | 189                 |                    |         |               |

Tablo 36’den da görüleceği üzere ÇVA sonuçlarına göre; eğilme direnci değerleri üzerinde kimyasal madde kullanım oranı, kimyasal madde türü ve tutkal kullanım oranının etkilerinin %5 yanılma olasılığıyla istatistiksel açıdan anlamlı oldukları belirlenmiştir. SNK testi sonucuna göre ise; kimyasal madde türüne bağlı olarak levha grupları farklı homojenlik grubunda yer almaktadır.

Tablo 37. Farklı oranlarda çeşitli kimyasal maddeler kullanılarak üretilen deneme levhalarının eğilme direnci değerlerine ait SNK testi ve homojenlik grupları

| Varyasyon Kaynakları         | Gruplar |
|------------------------------|---------|
| <b>Kimyasal Madde Türü</b>   |         |
| KONTROL                      | A       |
| ÜÇ                           | B       |
| TÇ                           | C       |
| PAÇ                          | A       |
| MAÇ                          | A       |
| EAÇ                          | B       |
| SPAÇ                         | A       |
| <b>Kimyasal Madde Oranı*</b> |         |
| %0                           | B       |
| %0.4                         | A       |
| %0.6                         | B       |
| %0.8                         | B       |
| %1.0                         | C       |
| %1.2                         | D       |
| %1.4                         | E       |
| <b>Tutkal Oranı*</b>         |         |
| %20                          | AB      |
| %18                          | A       |
| %17                          | BC      |
| %16                          | CD      |
| %15                          | DE      |
| %14                          | E       |
| %13                          | F       |

\* Tutkal ve kimyasal madde oranı tam kuru life oranla verilmiştir.

### 3.7. Elastikiyet Modülüne Ait Bulgular

1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı ile formaldehit emisyonunu azaltıcı farklı kimyasal maddeler %20+%0, %18+%0.4, %17+%0.6, %16+%0.8, %15+%1.0, %14+%1.2, %13+%1.4 tutkal+kimyasal oranlarında (tam kuru life oranla) kullanılarak üretilen deneme ve kontrol levhalarının elastikiyet modülü değerlerine ait ortalama değerler karşılaştırmalı olarak Tablo 38’de verilmiştir. Ayrıca, aynı tutkalla formaldehit tutucu olarak Çamsan A.Ş.’nin ürettiği formaldehit tutucu tutkalla birlikte ile (tutkal+kimyasal) %20+%0, %18+%1.0, %17+%1.65, %16+%2.2, %15+%2.75, %14+%3.3, %13+%3.86 oranlarında (tam kuru life oranla) kullanılarak da deneme levhaları üretilmiştir. Bu üretilen levhalara ait ortalama elastikiyet modülü değerleri ise Tablo 39’da verilmiştir.

Tablo 38. 1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı kullanılarak üretilen kontrol ve deneme levhalarına (ÜÇ, TÇ, PAÇ, MAÇ, EAÇ, SPAÇ) ait ortalama elastikiyet modülü değerleri (N/mm<sup>2</sup>)

| Kullanılan tutkal+kimyasal miktarı (%) | 20+0  |       | 18+0.4     |        | 17+0.6     |        | 16+0.8     |        | 15+1.0     |        | 14+1.2     |        | 13+1.4      |        |
|----------------------------------------|-------|-------|------------|--------|------------|--------|------------|--------|------------|--------|------------|--------|-------------|--------|
| Kullanılan tutkal+kimyasal miktarı (g) | 166+0 |       | 149.4+3.32 |        | 141.1+4.98 |        | 132.8+6.64 |        | 124.5+8.30 |        | 116.2+9.96 |        | 107.9+11.62 |        |
|                                        | X     | S     | X          | S      | X          | S      | X          | S      | X          | S      | X          | S      | X           | S      |
| KONTROL                                | 3559  | 98.65 | 3461       | 62.17  | 3377       | 146.67 | 3358       | 121.41 | 3240       | 190.71 | 3223       | 97.44  | 2249        | 187.00 |
| ÜÇ                                     | -     | -     | 3094       | 206.42 | 3004       | 119.88 | 2804       | 253.54 | 2620       | 452.70 | 2411       | 460.61 | -           | -      |
| TÇ                                     | -     | -     | 3274       | 23.03  | 3116       | 106.04 | 2794       | 218.68 | 2655       | 211.51 | 2426       | 125.20 | 2072        | 145.62 |
| PAÇ                                    | -     | -     | 3713       | 113.07 | 3643       | 178.75 | 3558       | 38.03  | 3459       | 126.15 | 3306       | 115.82 | -           | -      |
| MAÇ                                    | -     | -     | 3744       | 161.05 | 3624       | 90.67  | 3584       | 92.05  | 3473       | 115.21 | 3318       | 252.73 | -           | -      |
| EAÇ                                    | -     | -     | 3497       | 167.11 | 3417       | 30.35  | 3396       | 155.00 | 3325       | 39.15  | 2624       | 54.54  | 2150        | 46.23  |
| SPAÇ                                   | -     | -     | 3708       | 247.24 | 3554       | 56.51  | 3487       | 23.46  | 2871       | 103.33 | -          | -      | -           | -      |

Tablo 39. 1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı kullanılarak üretilen deneme levhalarına (FT) ait ortalama elastikiyet modülü değerleri (N/mm<sup>2</sup>)

| Kullanılan tutkal+kimyasal miktarı (%) | 20+0  |   | 18+1.0    |        | 17+1.65    |        | 16+2.2      |        | 15+2.75    |        | 14+3.3      |        | 13+3.86  |        |
|----------------------------------------|-------|---|-----------|--------|------------|--------|-------------|--------|------------|--------|-------------|--------|----------|--------|
| Kullanılan tutkal+kimyasal miktarı (g) | 166+0 |   | 149.4+8.3 |        | 141.1+13.7 |        | 132.8+18.26 |        | 124.5+22.8 |        | 116.2+27.39 |        | 107.9+32 |        |
|                                        | X     | S | X         | S      | X          | S      | X           |        | X          | S      | X           | S      | X        | S      |
| FT                                     | -     | - | 2813      | 243.73 | 2656       | 312.20 | 2435        | 334.09 | 2432       | 361.04 | 2084        | 269.54 | 1968     | 314.09 |

Çeşitli kimyasal maddeler kullanılarak üretilen deneme levhalarının elastikiyet modülü değerleri arasında farklılıklar olup olmadığını belirlemek amacıyla; deneme levhalarının üretiminde kullanılan kimyasal maddelerin oranlarını kontrolleri ile karşılaştırmak amacıyla BVA yapılmıştır. Test sonucu ortaya çıkan anlamlı farklılıklar ise SNK testi ile belirlenmiştir.

Deneme levhalarının elastikiyet modülü değerlerine uygulanan BVA testi ve SNK testine ait homojenlik grupları Tablo 40 ve Tablo 41’de verilmiştir. Tüm deneme varyasyonları arasında istatistiksel anlamda farklılıklar belirlenmiş ve tüm varyasyonların elastikiyet modülü değerleri üzerinde etkili olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 40. Elastikiyet modülü değerlerine ait BVA sonuçları ( $p \leq 0.05$ )

| Levha Tipi |         |            |    |             |         |       |
|------------|---------|------------|----|-------------|---------|-------|
| ÜÇ         | VK      | KT         | SD | KO          | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 1864955    | 4  | 466238.867  | 5.413   | 0.003 |
|            | G.içi   | 2153432    | 25 | 86137.280   |         |       |
|            | Toplam  | 4018387    | 29 |             |         |       |
| TÇ         | VK      | KT         | SD | KO          | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 5881870    | 5  | 1176374.044 | 62.479  | 0.000 |
|            | G.içi   | 564853.3   | 30 | 18828.444   |         |       |
|            | Toplam  | 6446724    | 35 |             |         |       |
| PAÇ        | VK      | KT         | SD | KO          | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 612424.0   | 4  | 153106.000  | 12.672  | 0.000 |
|            | G.içi   | 302044.0   | 25 | 12081.760   |         |       |
|            | Toplam  | 914468.0   | 29 |             |         |       |
| MAÇ        | VK      | KT         | SD | KO          | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 624067.2   | 4  | 156016.800  | 8.141   | 0.000 |
|            | G.içi   | 479098.7   | 25 | 19163.947   |         |       |
|            | Toplam  | 1103166    | 29 |             |         |       |
| EAÇ        | VK      | KT         | SD | KO          | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 9113712    | 5  | 1822742.333 | 229.694 | 0.000 |
|            | G.içi   | 238065.3   | 30 | 7935.511    |         |       |
|            | Toplam  | 9351777    | 35 |             |         |       |
| SPAÇ       | VK      | KT         | SD | KO          | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 3187612    | 3  | 1062537.250 | 92.775  | 0.000 |
|            | G.içi   | 320680.3   | 28 | 11452.866   |         |       |
|            | Toplam  | 3508292    | 31 |             |         |       |
| FT         | VK      | KT         | SD | KO          | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 3150464    | 5  | 630092.711  | 8.289   | 0.000 |
|            | G.içi   | 228058.4   | 30 | 76019.467   |         |       |
|            | Toplam  | 5431048    | 35 |             |         |       |
| KONTROL    | VK      | KT         | SD | KO          | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 340.774805 | 6  | 579134.095  | 31.021  | 0.000 |
|            | G.içi   | 261370.7   | 14 | 18669.333   |         |       |
|            | Toplam  | 3736175    | 20 |             |         |       |

VK: Varyans Kaynağı, KO: Kareler Ortalaması, KT: Kareler Toplamı, SD: Serbestlik Derecesi, ÖD: Önem Düzeyi

Tablo 41. Elastikiyet modülü değerlerine ait SNK testi sonuçları ve homojenlik grupları

| Levha Tipi | Kimyasal Madde Oranı               |      |      |      |      |      |
|------------|------------------------------------|------|------|------|------|------|
|            | %0.4                               | %0.6 | %0.8 | %1.0 | %1.2 | %1.4 |
|            | Homojenlik Grupları <sup>(1)</sup> |      |      |      |      |      |
| ÜÇ         | A                                  | AB   | ABC  | BC   | C    | -    |
| TÇ         | A                                  | A    | B    | B    | C    | D    |
| PAÇ        | AB                                 | B    | BC   | C    | D    | -    |
| MAÇ        | A                                  | AB   | AB   | BC   | C    | -    |
| EAC        | A                                  | AB   | AB   | B    | C    | D    |
| SPAÇ       | A                                  | B    | B    | C    | -    | -    |

<sup>(1)</sup>Harflerle ifade edilen homojenlik grupları, harf sırasına göre en yüksek ortalamadan en düşüğe doğru sıralanmıştır. Aynı harfle işaretlenmiş varyasyonlar istatistiksel açıdan farksızdır.

Deneme levhalarının elastikiyet modülü değerlerine uygulanan ÇVA ve SNK testi sonuçları ise Tablo 42 ve Tablo 43’de verilmiştir. ÇVA sonuçlarına göre elastikiyet modülü değerleri üzerinde; kimyasal madde oranı, kimyasal madde türü ve tutkal kullanım oranının etkilerinin %5 yanılma olasılığı ile istatistiksel olarak anlamlı oldukları gözlenmiştir. SNK testi sonucuna göre ise; varyasyon kaynakları farklı homojenlik grubunda yer almıştır.

Tablo 42. Tutkal ve farklı kimyasal maddelerle farklı oranlarda üretilen deneme levhalarının elastikiyet modülü değerlerine ait ÇVA sonuçları ( $p \leq 0.05$ )

| Varyasyon Kaynağı               | Kareler Toplamı | Serbestlik Derecesi | Kareler Ortalaması | F-Hesap | Önem Derecesi |
|---------------------------------|-----------------|---------------------|--------------------|---------|---------------|
| <b>Kimyasal Madde Oranı (A)</b> | 1646729.339     | 6                   | 274454.890         | 5.578   | 0.000         |
| <b>Kimyasal Madde Türü (B)</b>  | 3967621.171     | 5                   | 793524.234         | 16.127  | 0.000         |
| <b>Tutkal Oranı (C)</b>         | 5982287.623     | 5                   | 1196457.525        | 24.315  | 0.000         |
| <b>Hata</b>                     | 8414230.485     | 171                 | 49206.026          |         |               |
| <b>Toplam</b>                   | 1985373120      | 189                 |                    |         |               |

Tablo 43. Tutkal ve farklı oranlarda çeşitli kimyasal maddeler kullanılarak üretilen deneme levhalarının elastikiyet modülü değerlerine ait SNK testi ve homojenlik grupları

| Varyasyon Kaynakları         | Gruplar |
|------------------------------|---------|
| <b>Kimyasal Madde Türü</b>   |         |
| KONTROL                      | A       |
| ÜÇ                           | B       |
| TÇ                           | B       |
| PAÇ                          | A       |
| MAÇ                          | A       |
| EAC                          | B       |
| SPAÇ                         | A       |
| <b>Kimyasal Madde Oranı*</b> |         |
| %0                           | B       |
| %0.4                         | A       |
| %0.6                         | AB      |
| %0.8                         | B       |
| %1.0                         | C       |
| %1.2                         | D       |
| %1.4                         | E       |
| <b>Tutkal Oranı*</b>         |         |
| %20                          | A       |
| %18                          | AB      |
| %17                          | AB      |
| %16                          | BC      |
| %15                          | CD      |
| %14                          | D       |
| %13                          | E       |

\* Tutkal ve kimyasal madde oranı tam kuru life oranla verilmiştir.

### 3.8. Kalınlık Artışına Ait Bulgular

#### 3.8.1. 24 Saatte Kalınlık Artışına Ait Bulgular

1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı ile formaldehit emisyonunu azaltıcı farklı kimyasal maddeler %20+%0, %18+%0.4, %17+%0.6, %16+%0.8, %15+%1.0, %14+%1.2, %13+%1.4 tutkal+kimyasal oranlarında kullanılarak üretilen deneme ve kontrol levhalarının ortalama 24 saatte kalınlık artışındaki değerler karşılaştırmalı olarak Tablo 44'de verilmiştir. Ayrıca, formaldehit tutucu tutkal ile %20+%0, %18+%1.0, %17+%1.65, %16+%2.2, %15+%2.75, %14+%3.3, %13+%3.86 oranlarında kullanılarak üretilen levhalara ait ortalama 24 saatte kalınlık artışındaki değerleri ise Tablo 45'de verilmiştir.



Tablo 44. 1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı kullanılarak üretilen kontrol ve deneme levhalarına (ÜÇ, TÇ, PAÇ, MAÇ, EAÇ, SPAÇ) ait ortalama 24 saatte kalınlık artışı değerleri (%)

| Kullanılan tutkal+kimyasal miktarı (%) | 20+0  |      | 18+0.4     |      | 17+0.6     |      | 16+0.8     |      | 15+1.0     |      | 14+1.2     |      | 13+1.4      |      |
|----------------------------------------|-------|------|------------|------|------------|------|------------|------|------------|------|------------|------|-------------|------|
| Kullanılan tutkal+kimyasal miktarı (g) | 166+0 |      | 149.4+3.32 |      | 141.1+4.98 |      | 132.8+6.64 |      | 124.5+8.30 |      | 116.2+9.96 |      | 107.9+11.62 |      |
|                                        | X     | S    | X          | S    | X          | S    | X          | S    | X          | S    | X          | S    | X           | S    |
| KONTROL                                | 4.99  | 0.19 | 5.05       | 0.13 | 5.87       | 0.22 | 6.59       | 0.30 | 7.23       | 0.17 | 7.56       | 1.12 | 8.18        | 0.16 |
| ÜÇ                                     | -     | -    | 6.24       | 1.10 | 7.39       | 1.55 | 7.61       | 1.12 | 10.44      | 0.57 | 11.28      | 1.99 | -           | -    |
| TÇ                                     | -     | -    | 9.13       | 1.04 | 9.61       | 0.90 | 10.03      | 0.78 | 10.71      | 0.83 | 11.02      | 2.12 | 12.70       | 1.88 |
| PAÇ                                    | -     | -    | 5.08       | 0.10 | 6.18       | 0.72 | 7.14       | 0.37 | 7.48       | 1.52 | 7.73       | 1.38 | -           | -    |
| MAÇ                                    | -     | -    | 5.15       | 0.10 | 5.92       | 0.21 | 6.79       | 0.84 | 7.27       | 0.59 | 7.85       | 0.76 | -           | -    |
| EAÇ                                    | -     | -    | 5.16       | 0.77 | 6.45       | 0.10 | 6.65       | 1.08 | 7.43       | 0.50 | 8.24       | 0.58 | 8.56        | 0.36 |
| SPAÇ                                   | -     | -    | 5.18       | 0.12 | 6.28       | 0.28 | 6.93       | 0.20 | 9.48       | 1.44 | -          | -    | -           | -    |

Tablo 45. 1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı kullanılarak üretilen deneme levhalarına (FT) ait ortalama 24 saatte kalınlık artışı değerleri (%)

| Kullanılan tutkal+kimyasal miktarı (%) | 20+0  |   | 18+1.0    |      | 17+1.65    |      | 16+2.2      |      | 15+2.75    |      | 14+3.3      |      | 13+3.86  |      |
|----------------------------------------|-------|---|-----------|------|------------|------|-------------|------|------------|------|-------------|------|----------|------|
| Kullanılan tutkal+kimyasal miktarı (g) | 166+0 |   | 149.4+8.3 |      | 141.1+13.7 |      | 132.8+18.26 |      | 124.5+22.8 |      | 116.2+27.39 |      | 107.9+32 |      |
|                                        | X     | S | X         | S    | X          | S    | X           |      | X          | S    | X           | S    | X        | S    |
| FT                                     | -     | - | 7.53      | 0.49 | 9.33       | 1.52 | 9.79        | 0.14 | 10.11      | 2.07 | 10.52       | 1.95 | 14.63    | 0.99 |

Serbest formaldehiti azaltmak amacıyla farklı kimyasal maddeler kullanılarak üretilen deneme levhalarının 24 saatte kalınlığına şişme değerleri arasında farklılıklar olup olmadığını belirlemek amacıyla; deneme levhalarının üretiminde kullanılan kimyasal maddelerin oranlarını kontrolleri ile karşılaştırmak amacıyla BVA yapılmıştır. Test sonucu ortaya çıkan anlamlı farklılıklar SNK testi ile belirlenmiştir.

Deneme levhalarının 24 saatte kalınlık artışı değerlerine uygulanan BVA testi ve SNK testine ait homojenlik grupları ise Tablo 46 ve Tablo 47’de verilmektedir. Tüm deneme varyasyonları arasında istatistiksel anlamda farklılıklar belirlenmiş ve tüm varyasyonların 24 saatte kalınlık artışı değerleri üzerinde etkili olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 46. 24 saatte kalınlık artışı değerlerine ait BVA sonuçları ( $p \leq 0.05$ )

| Levha Tipi |         |         |    |        |         |       |
|------------|---------|---------|----|--------|---------|-------|
| ÜÇ         | VK      | KT      | SD | KO     | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 53.202  | 5  | 10.640 | 6.104   | 0.001 |
|            | G.içi   | 41.836  | 24 | 1.743  |         |       |
|            | Toplam  | 95.038  | 29 |        |         |       |
| TÇ         | VK      | KT      | SD | KO     | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 14.100  | 5  | 2.820  | 7.513   | 0.000 |
|            | G.içi   | 9.009   | 24 | 0.375  |         |       |
|            | Toplam  | 23.109  | 29 |        |         |       |
| PAÇ        | VK      | KT      | SD | KO     | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 28.044  | 4  | 7.011  | 9.643   | 0.000 |
|            | G.içi   | 18.177  | 25 | 0.727  |         |       |
|            | Toplam  | 46.221  | 29 |        |         |       |
| MAÇ        | VK      | KT      | SD | KO     | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 30.567  | 4  | 7.642  | 23.400  | 0.000 |
|            | G.içi   | 8.164   | 25 | 0.327  |         |       |
|            | Toplam  | 38.731  | 29 |        |         |       |
| EAÇ        | VK      | KT      | SD | KO     | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 40.422  | 5  | 8.084  | 13.885  | 0.000 |
|            | G.içi   | 13.974  | 24 | 0.582  |         |       |
|            | Toplam  | 54.396  | 29 |        |         |       |
| SPAÇ       | VK      | KT      | SD | KO     | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 79.998  | 3  | 26.666 | 56.772  | 0.000 |
|            | G.içi   | 13.152  | 28 | 0.470  |         |       |
|            | Toplam  | 93.150  | 31 |        |         |       |
| FT         | VK      | KT      | SD | KO     | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 143.767 | 5  | 28.753 | 15.841  | 0.000 |
|            | G.içi   | 43.562  | 24 | 1.815  |         |       |
|            | Toplam  | 187.329 | 29 |        |         |       |
| KONTROL    | VK      | KT      | SD | KO     | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 46.154  | 6  | 7.692  | 47.619  | 0.000 |
|            | G.içi   | 4.523   | 28 | 0.162  |         |       |
|            | Toplam  | 50.677  | 34 |        |         |       |

VK: Varyans Kaynağı, KO: Kareler Ortalaması, KT: Kareler Toplamı, SD: Serbestlik Derecesi, ÖD: Önem Düzeyi

Tablo 47. 24 saatte kalınlık artışı değerlerine ait SNK testi sonuçları ve homojenlik grupları

| Levha Tipi | Kimyasal Madde Oranı               |      |      |      |      |      |
|------------|------------------------------------|------|------|------|------|------|
|            | %0.4                               | %0.6 | %0.8 | %1.0 | %1.2 | %1.4 |
|            | Homojenlik Grupları <sup>(1)</sup> |      |      |      |      |      |
| ÜÇ         | A                                  | A    | A    | B    | B    | -    |
| TÇ         | A                                  | A    | A    | A    | A    | B    |
| PAÇ        | A                                  | B    | BC   | C    | C    | -    |
| MAÇ        | A                                  | B    | C    | C    | D    | -    |
| EAC        | A                                  | AB   | AB   | BC   | C    | C    |
| SPAÇ       | A                                  | B    | B    | C    | -    | -    |

<sup>(1)</sup>Harflerle ifade edilen homojenlik grupları, harf sırasına göre en düşük ortalamadan en yükseğe doğru sıralanmıştır. Aynı harfle işaretlenmiş varyasyonlar istatistiksel açıdan farksızdır.

Deneme levhalarının 24 saatte kalınlık artışı değerlerine uygulanan ÇVA ve SNK testi sonuçları Tablo 48 ve Tablo 49’da verilmiştir. Farklı oranlarda kimyasal madde ve tutkal olarak ÜF tutkalı kullanılan deneme levhalarının % kalınlık artışı değerlerinin karşılaştırılması; kimyasal madde kullanım oranı, kimyasal madde türü ve tutkal kullanım oranının etkilerinin araştırılması amacıyla, deneme levhalarına ait verilere çoğul varyans analizi yapılmıştır. Testlerden elde edilen sonuçlar incelendiğinde her bir varyasyon kaynağının %5 yanılma olasılığı ile istatistiksel olarak anlamlı oldukları gözlenmiştir. Bu anlamlı farklılıkların hangi varyasyonlar arasında gerçekleştiğini belirlemek amacıyla SNK testi yapılmıştır. Bu testin sonucuna göre ise; varyasyon kaynakları farklı homojenlik grubunda yer almaktadır.

Tablo 48. Tutkal ve farklı kimyasal maddelerle farklı oranlarda üretilen deneme levhalarının 24 saatte kalınlık artışı değerlerine ait ÇVA sonuçları ( $p \leq 0.05$ )

| Varyasyon Kaynağı               | Kareler Toplamı | Serbestlik Derecesi | Kareler Ortalaması | F-Hesap | Önem Derecesi |
|---------------------------------|-----------------|---------------------|--------------------|---------|---------------|
| <b>Kimyasal Madde Oranı (A)</b> | 117.245         | 6                   | 19.541             | 17.288  | 0.000         |
| <b>Kimyasal Madde Türü (B)</b>  | 113.384         | 5                   | 22.677             | 20.062  | 0.000         |
| <b>Tutkal Oranı (C)</b>         | 106.277         | 5                   | 21.255             | 18.805  | 0.000         |
| <b>Hata</b>                     | 264.492         | 234                 | 1.130              |         |               |
| <b>Toplam</b>                   | 13737.710       | 252                 |                    |         |               |

Tablo 49. Farklı oranlarda çeşitli kimyasal maddeler kullanılarak üretilen deneme levhalarının 24 saatte kalınlık artışı değerlerine ait SNK testi ve homojenlik grupları

| Varyasyon Kaynakları         | Gruplar |
|------------------------------|---------|
| <b>Kimyasal Madde Türü</b>   |         |
| KONTROL                      | A       |
| ÜÇ                           | C       |
| TÇ                           | D       |
| PAÇ                          | B       |
| MAÇ                          | B       |
| EAÇ                          | BC      |
| SPAÇ                         | B       |
| <b>Kimyasal Madde Oranı*</b> |         |
| %0                           | AB      |
| %0.4                         | A       |
| %0.6                         | BC      |
| %0.8                         | C       |
| %1.0                         | D       |
| %1.2                         | D       |
| %1.4                         | E       |
| <b>Tutkal Oranı*</b>         |         |
| %20                          | A       |
| %18                          | A       |
| %17                          | B       |
| %16                          | B       |
| %15                          | C       |
| %14                          | C       |
| %13                          | D       |

\* Tutkal ve kimyasal madde oranı tam kuru life oranla verilmiştir.

### 3.9. Su Alma Oranına Ait Bulgular

#### 3.9.1. 24 Saatte Su Alma Oranına Ait Bulgular

1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı ile formaldehit emisyonunu azaltıcı farklı kimyasal maddeler %20+%0, %18+%0.4, %17+%0.6, %16+%0.8, %15+%1.0, %14+%1.2, %13+%1.4 tutkal+kimyasal oranlarında (tam kuru life oranla) kullanılarak üretilen deneme ve kontrol levhalarının 24 saatte su alma oranı değerlerine ait ortalama değerler karşılaştırmalı olarak Tablo 50'de verilmiştir.

Ayrıca, aynı tutkalla formaldehit tutucu olarak Çamsan A.Ş.'nin ürettiği formaldehit tutucu, tutkal ile (tutkal+kimyasal) %20+%0, %18+%1.0, %17+%1.65, %16+%2.2,

%15+%2.75, %14+%3.3, %13+%3.86 oranlarında (tam kuru life oranla) kullanılarak da deneme levhaları üretilmiştir. Bu üretilen levhalara ait ortalama 24 saatte su alma oranı değerleri ise Tablo 51’de verilmiştir.

Tablo 50. 1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı kullanılarak üretilen kontrol ve deneme levhalarına (ÜÇ, TÇ, PAÇ, MAÇ, EAÇ, SPAÇ) ait ortalama 24 saatte su alma değerleri (%)

| Kullanılan tutkal+kimyasal miktarı (%) | 20+0  |      | 18+0.4     |      | 17+0.6     |      | 16+0.8     |      | 15+1.0     |      | 14+1.2     |      | 13+1.4      |      |
|----------------------------------------|-------|------|------------|------|------------|------|------------|------|------------|------|------------|------|-------------|------|
| Kullanılan tutkal+kimyasal miktarı (g) | 166+0 |      | 149.4+3.32 |      | 141.1+4.98 |      | 132.8+6.64 |      | 124.5+8.30 |      | 116.2+9.96 |      | 107.9+11.62 |      |
|                                        | X     | S    | X          | S    | X          | S    | X          | S    | X          | S    | X          | S    | X           | S    |
| KONTROL                                | 14.97 | 0.99 | 15.24      | 0.59 | 15.64      | 0.39 | 15.85      | 0.15 | 16.42      | 0.33 | 16.72      | 0.17 | 17.17       | 2.06 |
| ÜÇ                                     | -     | -    | 16.45      | 1.79 | 18.35      | 3.20 | 26.43      | 1.91 | 40.29      | 2.89 | 48.42      | 2.43 | -           | -    |
| TÇ                                     | -     | -    | 24.01      | 1.12 | 24.37      | 2.76 | 32.89      | 2.84 | 33.80      | 1.18 | 35.29      | 2.33 | 42.08       | 2.55 |
| PAÇ                                    | -     | -    | 17.72      | 1.36 | 19.56      | 2.74 | 20.15      | 2.75 | 20.31      | 0.77 | 21.28      | 0.93 | -           | -    |
| MAÇ                                    | -     | -    | 19.34      | 1.84 | 20.83      | 1.67 | 21.57      | 1.38 | 22.82      | 3.38 | 24.27      | 1.93 | -           | -    |
| EAÇ                                    | -     | -    | 18.24      | 0.52 | 21.05      | 1.41 | 21.92      | 0.35 | 22.46      | 1.31 | 22.98      | 1.85 | 21.33       | 0.92 |
| SPAÇ                                   | -     | -    | 17.00      | 1.49 | 18.09      | 1.34 | 21.42      | 1.05 | 24.34      | 0.70 | -          | -    | -           | -    |

Tablo 51. 1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı kullanılarak üretilen deneme levhalarına (FT) ait ortalama 24 saatte su alma değerleri (%)

| Kullanılan tutkal+kimyasal miktarı (%) | 20+0  |   | 18+1.0    |      | 17+1.65    |      | 16+2.2      |      | 15+2.75    |      | 14+3.3      |      | 13+3.86  |      |
|----------------------------------------|-------|---|-----------|------|------------|------|-------------|------|------------|------|-------------|------|----------|------|
| Kullanılan tutkal+kimyasal miktarı (g) | 166+0 |   | 149.4+8.3 |      | 141.1+13.7 |      | 132.8+18.26 |      | 124.5+22.8 |      | 116.2+27.39 |      | 107.9+32 |      |
|                                        | X     | S | X         | S    | X          | S    | X           | S    | X          | S    | X           | S    | X        | S    |
| FT                                     | -     | - | 19.24     | 2.82 | 25.80      | 0.50 | 26.22       | 1.10 | 26.68      | 1.37 | 32.06       | 2.47 | 32.97    | 1.60 |



Deneme levhalarının 24 saatte su alma değerlerine ait BVA sonuçları Tablo 52’de, SNK testi ve homojenlik grupları ise Tablo 53’de verilmiştir. 24 saat süre ile suda bekletme değerlerine ait BVA sonuçlarına göre, tüm varyasyon kaynakları arasında istatistiksel farklılıklar gözlenmiştir.

Tablo 52. 24 saatte su alma değerlerine ait BVA sonuçları ( $p \leq 0.05$ )

| Levha Tipi |         |          |    |          |         |       |
|------------|---------|----------|----|----------|---------|-------|
| ÜÇ         | VK      | KT       | SD | KO       | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 4757.794 | 4  | 1189.449 | 224.060 | 0.000 |
|            | G.içi   | 132.715  | 25 | 5.309    |         |       |
|            | Toplam  | 4890.510 | 29 |          |         |       |
| TÇ         | VK      | KT       | SD | KO       | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 1174.069 | 5  | 234.814  | 55.962  | 0.000 |
|            | G.içi   | 100.702  | 24 | 4.196    |         |       |
|            | Toplam  | 1274.771 | 29 |          |         |       |
| PAÇ        | VK      | KT       | SD | KO       | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 102.474  | 4  | 25.619   | 6.743   | 0.001 |
|            | G.içi   | 94.981   | 25 | 3.799    |         |       |
|            | Toplam  | 197.455  | 29 |          |         |       |
| MAÇ        | VK      | KT       | SD | KO       | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 65.014   | 4  | 16.254   | 4.722   | 0.006 |
|            | G.içi   | 86.047   | 25 | 3.442    |         |       |
|            | Toplam  | 151.061  | 29 |          |         |       |
| EAÇ        | VK      | KT       | SD | KO       | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 85.331   | 5  | 17.066   | 12.207  | 0.000 |
|            | G.içi   | 33.554   | 24 | 1.398    |         |       |
|            | Toplam  | 118.885  | 29 |          |         |       |
| SPAÇ       | VK      | KT       | SD | KO       | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 266.733  | 3  | 88.911   | 73.862  | 0.000 |
|            | G.içi   | 33.705   | 28 | 1.204    |         |       |
|            | Toplam  | 300.437  | 31 |          |         |       |
| FT         | VK      | KT       | SD | KO       | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 680.628  | 5  | 136.126  | 45.812  | 0.000 |
|            | G.içi   | 71.314   | 24 | 2.971    |         |       |
|            | Toplam  | 751.942  | 29 |          |         |       |
| KONTROL    | VK      | KT       | SD | KO       | F-Hesap | ÖD    |
|            | G.arası | 23.526   | 6  | 3.921    | 5.429   | 0.001 |
|            | G.içi   | 20.221   | 28 | 0.722    |         |       |
|            | Toplam  | 43.748   | 34 |          |         |       |

VK: Varyans Kaynağı, KO: Kareler Ortalaması, KT: Kareler Toplamı, SD: Serbestlik Derecesi, ÖD: Önem Düzeyi

Tablo 53. 24 saatte su alma değerlerine ait SNK testi sonuçları ve homojenlik grupları

| Levha Tipi | Kimyasal Madde Oranı               |      |      |      |      |      |
|------------|------------------------------------|------|------|------|------|------|
|            | %0.4                               | %0.6 | %0.8 | %1.0 | %1.2 | %1.4 |
|            | Homojenlik Grupları <sup>(1)</sup> |      |      |      |      |      |
| ÜÇ         | A                                  | A    | B    | C    | D    | -    |
| TÇ         | A                                  | A    | B    | B    | B    | C    |
| PAÇ        | A                                  | B    | B    | B    | B    | -    |
| MAÇ        | A                                  | A    | AB   | AB   | B    | -    |
| EAÇ        | A                                  | B    | BC   | BC   | C    | B    |
| SPAÇ       | A                                  | A    | B    | C    | -    | -    |

<sup>(1)</sup>Harflerle ifade edilen homojenlik grupları, harf sırasına göre en düşük ortalamadan en yükseğe doğru sıralanmıştır. Aynı harfle işaretlenmiş varyasyonlar istatistiksel açıdan farksızdır.

Deneme levhalarının 6 farklı oranda 6 farklı kimyasal madde kullanılarak üretilmesi sonucu elde edilen 24 saatte su alma değerlerinin karşılaştırılması için uygulanan ÇVA testi sonuçları Tablo 54’de, bu testin sonucunda ortaya çıkan anlamlı farklılıkların hangi varyasyonlar arasında olduğunu belirlemek için yapılan SNK testi sonuçları ve homojenlik grupları ise Tablo 55’de verilmiştir.

Tablo 54. Tutkal ve farklı kimyasal maddelerle farklı oranlarda üretilen deneme levhalarının 24 saatte su alma değerlerine ait ÇVA sonuçları ( $p \leq 0.05$ )

| Varyasyon Kaynağı               | Kareler Toplamı | Serbestlik Derecesi | Kareler Ortalaması | F-Hesap | Önem Derecesi |
|---------------------------------|-----------------|---------------------|--------------------|---------|---------------|
| <b>Kimyasal Madde Oranı (A)</b> | 5366.902        | 6                   | 894.484            | 53.082  | 0.000         |
| <b>Kimyasal Madde Türü (B)</b>  | 1410.183        | 5                   | 282.037            | 16.737  | 0.000         |
| <b>Tutkal Oranı (C)</b>         | 26.491          | 5                   | 5.298              | 0.314   | 0.904         |
| <b>Hata</b>                     | 3943.166        | 234                 | 16.851             |         |               |
| <b>Toplam</b>                   | 114686.328      | 252                 |                    |         |               |

ÇVA sonuçlarına göre 24 saatte su alma değerleri üzerinde; kimyasal madde oranı ve kimyasal madde türünün etkilerinin %5 yanılma olasılığı ile istatistiksel olarak anlamlı oldukları, ancak, tutkal kullanım oranının etkisinin %5 yanılma olasılığı ile istatistiksel olarak önemli olmadığı gözlenmiştir. SNK testi sonucuna göre ise, varyasyon kaynaklarının farklı homojenlik grubunda yer aldığı görülmektedir.

Tablo 55. Farklı oranlarda çeşitli kimyasal maddeler kullanılarak üretilen deneme levhalarının 24 saatte su alma değerlerine ait SNK testi ve homojenlik grupları

| Varyasyon Kaynakları         | Gruplar |
|------------------------------|---------|
| <b>Kimyasal Madde Türü</b>   |         |
| KONTROL                      | A       |
| ÜÇ                           | C       |
| TÇ                           | C       |
| PAÇ                          | AB      |
| MAÇ                          | B       |
| EAÇ                          | B       |
| SPAÇ                         | AB      |
| <b>Kimyasal Madde Oranı*</b> |         |
| %0                           | A       |
| %0.4                         | AB      |
| %0.6                         | B       |
| %0.8                         | C       |
| %1.0                         | D       |
| %1.2                         | E       |
| %1.4                         | E       |
| <b>Tutkal Oranı*</b>         |         |
| %20                          | A       |
| %18                          | AB      |
| %17                          | AB      |
| %16                          | BC      |
| %15                          | CD      |
| %14                          | D       |
| %13                          | D       |

\* Tutkal ve kimyasal madde oranı tam kuru life oranla verilmiştir.

### 3.10. Serbest Formaldehit Oranına Ait Bulgular

1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı ile formaldehit emisyonunu azaltıcı farklı kimyasal maddeler %20+%0, %18+%0.4, %17+%0.6, %16+%0.8, %15+%1.0, %14+%1.2, %13+%1.4 tutkal+kimyasal oranlarında (tam kuru life oranla) kullanılarak üretilen deneme ve kontrol levhalarının serbest formaldehit değerleri karşılaştırmalı olarak Tablo 56'da verilmiştir. Ayrıca, aynı tutkalla Çamsan A.Ş.'nin ürettiği formaldehit tutucu, %20+%0, %18+%1.0, %17+%1.65, %16+%2.2, %15+%2.75, %14+%3.3, %13+%3.86 oranlarında (tam kuru life oranla) kullanılarak da deneme levhaları üretilmiştir. Bu üretilen levhalara ait serbest formaldehit değerleri ise Tablo 57'de verilmiştir.

Tablo 56. 1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı kullanılarak üretilen kontrol ve deneme levhalarına (ÜÇ, TÇ, PAÇ, MAÇ, EAÇ, SPAÇ) ait serbest formaldehit değerleri (mg/100g levha)

| Kullanılan tutkal+kimyasal miktarı (%) | 20+0  | 18+0.4     | 17+0.6     | 16+0.8     | 15+1.0     | 14+1.2     | 13+1.4      |
|----------------------------------------|-------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|
| Kullanılan tutkal+kimyasal miktarı (g) | 166+0 | 149.4+3.32 | 141.1+4.98 | 132.8+6.64 | 124.5+8.30 | 116.2+9.96 | 107.9+11.62 |
| KONTROL                                | 40.84 | 37.18      | 36.77      | 35.28      | 34.13      | 25.65      | 24.76       |
| ÜÇ                                     | 40.84 | 32.68      | 32.37      | 30.29      | 28.00      | 24.79      | -           |
| TÇ                                     | 40.84 | 36.23      | 35.05      | 29.95      | 24.61      | 23.30      | 22.57       |
| PAÇ                                    | 40.84 | 28.12      | 22.67      | 21.36      | 21.12      | 19.47      | -           |
| MAÇ                                    | 40.84 | 31.06      | 23.94      | 18.58      | 14.28      | 12.11      | -           |
| EAÇ                                    | 40.84 | 31.85      | 30.49      | 29.89      | 27.15      | 15.47      | 15.13       |
| SPAÇ                                   | 40.84 | 18.56      | 17.87      | 15.66      | 13.52      | -          | -           |

Tablo 57. 1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı kullanılarak üretilen deneme levhalarına (FT) ait serbest formaldehit değerleri (mg/100g levha)

|                                        |       |           |            |             |            |             |          |
|----------------------------------------|-------|-----------|------------|-------------|------------|-------------|----------|
| Kullanılan tutkal+kimyasal miktarı (%) | 20+0  | 18+1.0    | 17+1.65    | 16+2.2      | 15+2.75    | 14+3.3      | 13+3.86  |
| Kullanılan tutkal+kimyasal miktarı (g) | 166+0 | 149.4+8.3 | 141.1+13.7 | 132.8+18.26 | 124.5+22.8 | 116.2+27.39 | 107.9+32 |
| FT                                     | -     | 27.89     | 19.60      | 17.48       | 15.42      | 13.63       | 13.25    |

#### 4. İRDELEME

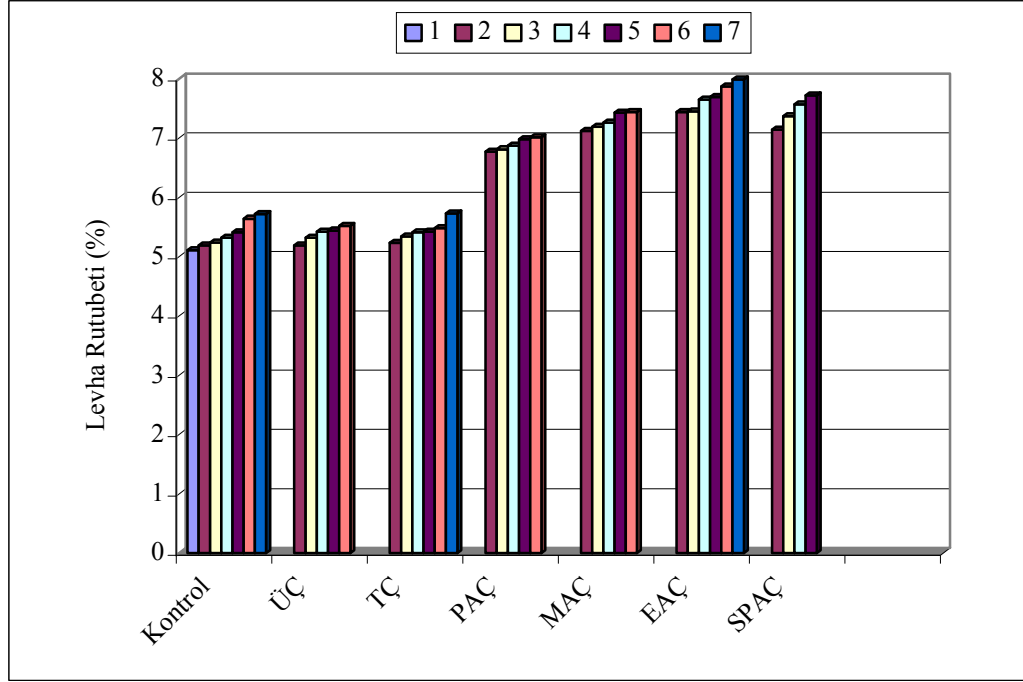
Öncelikle, tam kuru life oranla %65'lik 1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalından tam kuru %20 oranında ilave edilerek üretilen kontrol levhaları ve tam kuru tutkal %10, %15, %20, %25, %30, %35 oranlarında azaltılmış ve azaltılan miktar yerine aynı oranda %20 konsantrasyonda 6 farklı kimyasal madde (ÜÇ, TÇ, PAÇ, MAÇ, EAÇ, SPAÇ) tutkala ilave edilerek de levhalar üretilmiştir. Tablo 12'de de belirtildiği üzere tam kuru olarak kullanılan tutkal+kimyasal madde miktarı yüzdeleri sırayla (%20+%0), (%18+%0.4), (%17+%0.6), (%16+%0.8), (%15+%1.0), (%14+%1.2), (%13+%1.4) şeklinde değiştirilmiştir.

Ayrıca, bu kimyasal maddelere ilave olarak yine tam kuru tutkal %10, %15, %20, %25, %30, %35 oranlarında azaltılmak suretiyle Çamsan A.Ş. tarafından üretilen %50 konsantrasyondaki formaldehit tutucu da tutkala ilave edilerek levhalar üretilmiştir. Tablo 13'te belirtildiği üzere formaldehit tutucuya ait tam kuru kullanılan tutkal+kimyasal madde yüzdeleri sırayla (%20+%0), (%18+%1.0), (%17+%1.65), (%16+%2.2), (%15+%2.75), (%14+%3.3) ve (%13+%3.86) olarak ayarlanmıştır. Bu sistematik dahilinde elde edilen tüm levhaların serbest formaldehit içerikleri, bazı mekanik ve fiziksel özellikleri belirlenmeye çalışılmış ve bu belirlenen özelliklerde artış ya da azalışların kullanılan kimyasal maddeden mi yoksa tutkal kullanım oranındaki azalmadan mı ileri gelip gelmediği araştırılmıştır.

Bu bölümde; yukarıda belirtildiği üzere 6 farklı kimyasal madde (ÜÇ, TÇ, PAÇ, MAÇ, EAÇ, SPAÇ) azaltılan tutkal oranlarında tutkala ilave edildiğinde üretilen levhalara ait rutubet, yoğunluk, yüzeye dik çekme direnci, eğilme direnci, elastikiyet modülü, 24 saatte kalınlığına artış ve 24 saatte su alma, serbest formaldehit değerlerine ait verileri gösteren şekillerdeki sayısal ifadeler, bulgular kısmında yer verilmiş olan Tablo 12'de, formaldehit tutucu kullanılması durumunda söz konusu şekillerdeki sayısal ifadeler ise Tablo 13'te belirtilmiştir.

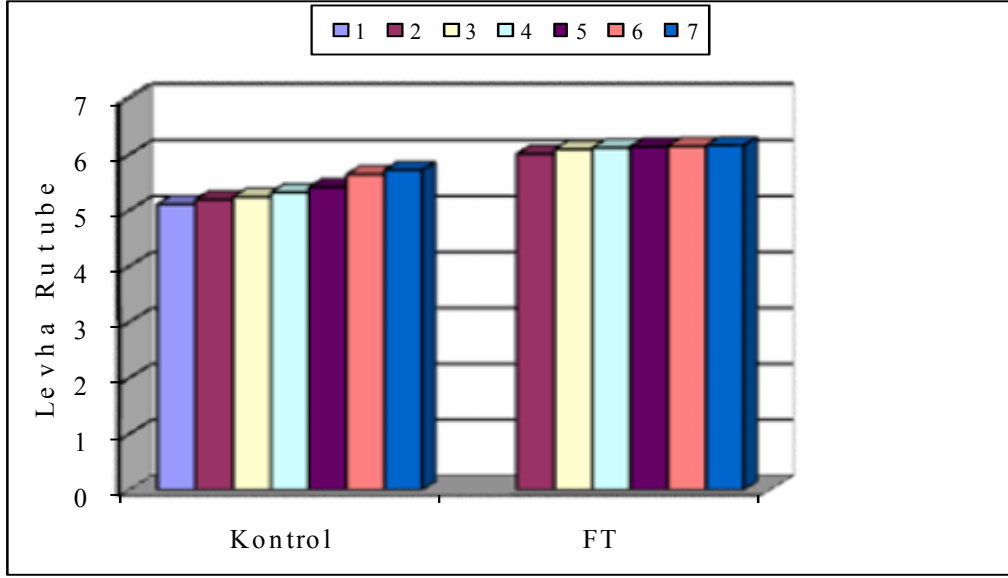
#### 4.1. Rutubet Miktarına Ait Bulguların İrdelenmesi

Tam kuru life oranla %65'lik 1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalına farklı oranlarda serbest formaldehiti azaltmak amacıyla ilave edilen 6 farklı kimyasal madde kullanılarak üretilen levhalara ait rutubet değerlerindeki değişimler Şekil 11'de verilmiştir.



Şekil 11. Altı farklı kimyasal madde kullanılarak üretilen levhalara ait rutubet değerlerindeki değişim

1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalına propilamin, metilamin, etilamin ve siklopentilamin çözeltileri ilave edildiğinde elde edilen rutubet değerlerinin, kontrol grubu ve diğer kullanılan kimyasal maddelerle karşılaştırıldığında daha yüksek olduğu, ayrıca kontrol grubu da dahil olmak üzere tüm kimyasal madde ilavelerinin oranı arttıkça rutubet değerinin arttığı gözlenmiştir. Bu artışın, serbest formaldehiti azaltmak amacıyla kullanılan %20'lik kimyasal madde çözeltilerinin tutkala ilave edilmesi sonucu levha taslağındaki toplam su miktarının artmasına bağlı olarak ileri geldiği düşünülmektedir.



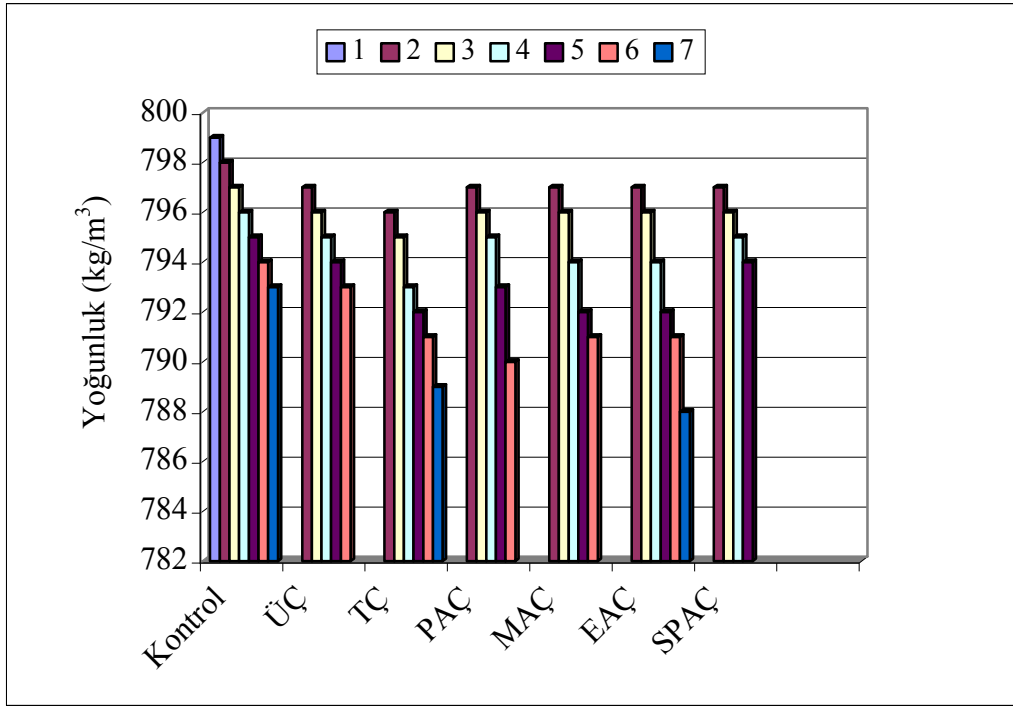
Şekil 12. Formaldehit tutucu kullanılması durumunda üretilen levhalara ait rutubet değerlerindeki değişim

Şekil 12’de ise formaldehit tutucu kimyasalın kullanılması durumunda üretilen levhalara ait rutubet değerlerindeki değişim görülmektedir. Tutkala püskürtülen formaldehit tutucu kimyasalının oranı arttıkça elde edilen levhaların rutubet değerlerinin arttığı görülmektedir. Diğer kimyasal ilavelerinde görülen bu rutubet artışının formaldehit tutucu kullanımında da geçerli olması benzer durumdan ileri gelmiştir.

#### 4.2. Yoğunluk Miktarına Ait Bulguların İrdelenmesi

1:1.17 mol oranlı ÜF tutkalı ile altı farklı kimyasal maddenin farklı oranlarda kullanımıyla elde edilen levhalara ait yoğunluk değerlerindeki değişim Şekil 13’de görülmektedir.

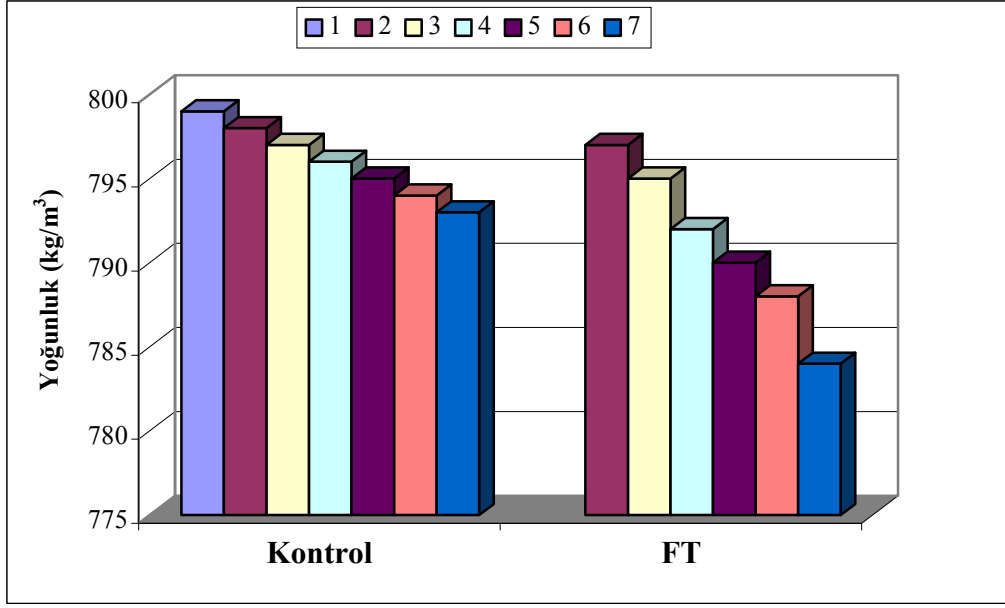




Şekil 13. Altı farklı kimyasal madde kullanılarak üretilen levhalara ait yoğunluk değerlerindeki değişim

Şekilden de görüleceği üzere tüm levha grupları içerisinde kullanılan kimyasal maddenin oranı arttıkça yoğunluk değerlerinde azalma görülmektedir. Şekiller incelendiğinde ve Tablo 24'de görüleceği üzere; yoğunluk değerleri üzerinde kimyasal madde türü, kimyasal madde oranı ve tutkal kullanım oranının istatistiksel olarak %5 yanılma düzeyiyle anlam taşıdığı belirlenmiştir.

Şekil 14'te ise %50 konsantrasyona sahip formaldehit tutucunun tutkalla birlikte life püskürtülmesi sonucu üretilen levhalara ait yoğunluk değerlerindeki değişim görülmektedir. Formaldehit tutucu kimyasalının kullanım oranının artmasıyla birlikte levhaların yoğunluk değerlerinde azalma belirlenmiştir. Bu durum, farklı kimyasal maddelerin tutkala değişik oranlarda ilave edilmesiyle elde edilen levhaların rutubet içeriklerinin yüksek olmasının sonucu olarak değerlendirilebilir.

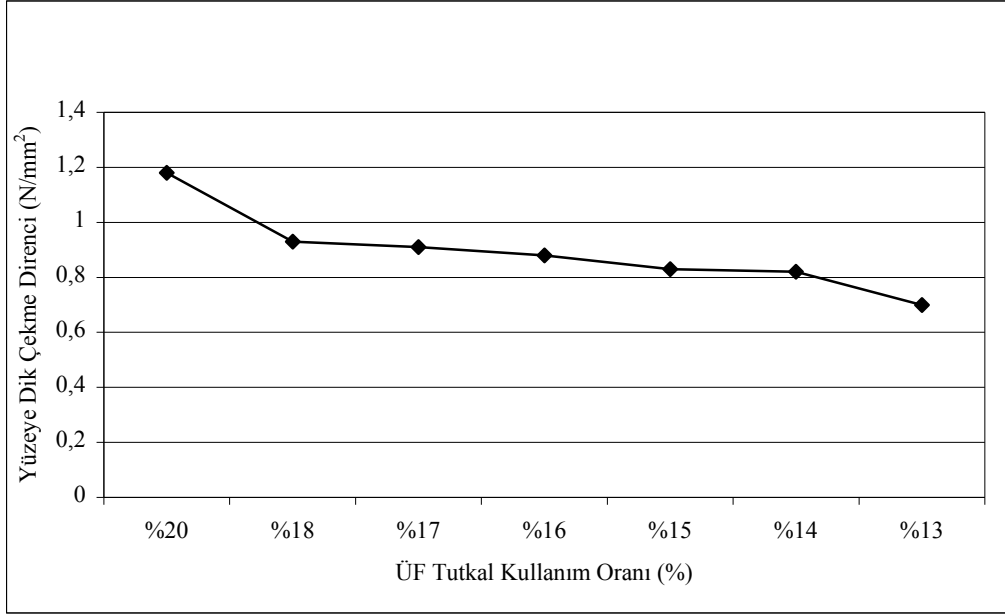


Şekil 14. Formaldehit tutucu kullanılması durumunda üretilen levhalara ait yoğunluk değerlerindeki değişim

### 4.3. Yüze Dik Çekme Direncine Ait Bulguların İrdelenmesi

#### 4.3.1. Kontrol Levhalarının Yüze Dik Çekme Direncine Ait Bulguların İrdelenmesi

Tam kuru life oranla %65'lik ÜF tutkalının (tam kuru tutkal üzerinden %20 oranında) %20, %18, %17, %16, %15, %14 ve %13 oranlarında azaltılması ile üretilen kontrol levhalarına ait yüze dik çekme direnci değerleri üzerindeki değişim Şekil 15'de verilmektedir.

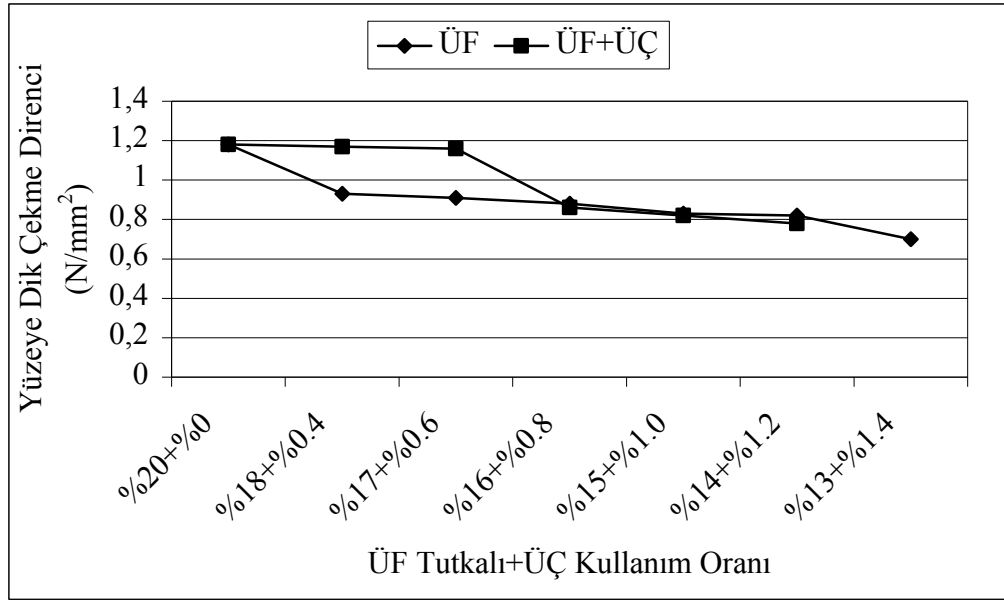


Şekil 15. Üre çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait yüzeye dik çekme direnci değerlerindeki değişim

Daha öncede belirtildiği üzere; yüzeye dik çekme direncinde görülen değişimin hem tutkal ile kullanılan kimyasal maddelerin oranındaki artışla hem de tutkal kullanım oranının azalmasına bağlı olarak meydana gelip gelmediği önem arz etmektedir. Tablo 12'deki sistematığe uygun olarak tutkal miktarları tam kuru olarak belirtilen oranlarda azaltılıp ilave kimyasal kullanılmadan elde üretilen kontrol levhalarına ait yüzeye dik çekme direnci değerleri sırasıyla; 1.18 N/mm<sup>2</sup>, 0.93 N/mm<sup>2</sup>, 0.91 N/mm<sup>2</sup>, 0.88 N/mm<sup>2</sup>, 0.83 N/mm<sup>2</sup>, 0.82 N/mm<sup>2</sup> ve 0.70 N/mm<sup>2</sup> olarak bulunmuş olup, tutkal oranı azaldıkça üretilen levhaların çekme mukavemetlerinde azalma olduğu görülmektedir. Kontrol levhalarına ait yüzeye dik çekme dirençlerindeki bu azalma, ÜF tutkalı kullanım oranının azalması sonucu meydana gelmektedir.

#### 4.3.2. ÜF Tutkalına Üre Çözeltisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Yüzeye Dik Çekme Direncine Ait Bulguların İrdelenmesi

Tam kuru tutkal miktarı+ÜÇ kimyasalı kullanım oranı yüzdeleri sırayla (%18+%0.4), (%17+%0.6), (%16+%0.8), (%15+%1.0), (%14+%1.2) olarak seçilip üretilen levhalara ait yüzeye dik çekme direnci değerlerindeki değişim Şekil 16'da görülmektedir. (%13+%1.4) kullanım oranında ise presleme sırasında levha patladığından bu orana ait levhanın yüzeye dik çekme direnci değeri elde edilememiştir.



Şekil 16. Üre çözültisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait yüzeye dik çekme direnci değerlerindeki değişim

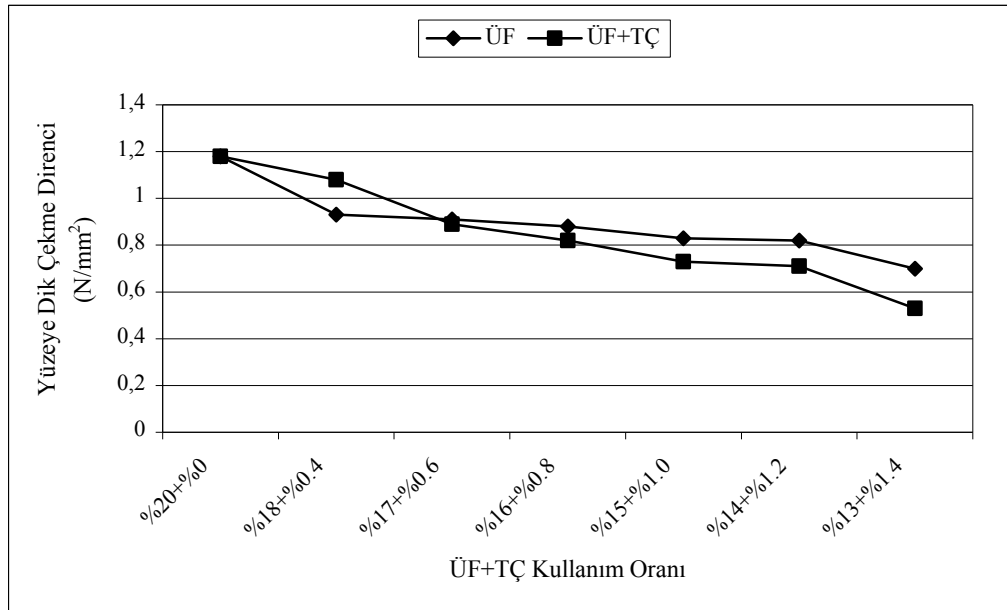
Şekilden de görüleceği üzere kullanılan oranlarda üretilen levhalara ait çekme mukavemetleri sırasıyla;  $1.17 \text{ N/mm}^2$ ,  $1.16 \text{ N/mm}^2$ ,  $0.86 \text{ N/mm}^2$ ,  $0.82 \text{ N/mm}^2$  ve  $0.78 \text{ N/mm}^2$  olarak elde edilmiştir. Kontrol levhası ile kıyaslandığında, tam kuru lif ağırlığına oranla %18 ÜF tutkalı ve %0.4 oranında üre çözültisi ilave edilen deneme ile %17 oranında ÜF tutkalı ve %0.6 oranında üre çözültisinin ilave edildiği levhaların yüzeye dik çekme mukavemetleri daha yüksek olup, %0.8 üre çözültisi oranından sonra azalan tutkal oranı ile birlikte yüzeye dik çekme mukavemetlerinin azaldığı görülmüştür. Tablo 28’de de görüleceği üzere üre çözültisi kullanım oranının yüzeye dik çekme direnci üzerinde istatistiksel olarak %5 yanılma düzeyiyle anlamlı olduğu, Tablo 30’da ise tutkal kullanım oranının %5 yanılma düzeyiyle anlamsız olduğu bulunmuştur. ÜF tutkalının mol oranı, kondenzasyon tipi ve derecesi, hidrojen bağı oluşturma yeteneği gibi kimyasal özellikleri, ÜF tutkalı kullanılarak odunun bağlanmasıyla ortaya çıkarılan bağ yapısını etkileyen önemli faktörlerdir. Bir çok araştırmacı, odun esaslı levha ürünlerinde kullanılan ÜF tutkalının yapısının ve bağlanma direncinin özellikle kondenzasyon derecesinden ve tutkalın mol oranından etkilendiğini ortaya koymuşlardır. Üre/formaldehit mol oranı 1:1.2 alınarak üretilen bir tutkalda kondenzasyon derecesi arttıkça bağ direnci de artmaktadır (Pizzi, 1994).

Düşük formaldehit emisyonlu ÜF tutkalı hazırlamak için kullanılan yöntemlerden

biri, tutkal hazırlama süresince ürenin ilave sayısını artırmaktır. Üçüncü üre ilaveli bir tutkal, ikinci defa üre ilave edilerek hazırlanan tutkaldan daha iyi bir direnç ve daha düşük formaldehit emisyonu vermekte, dolayısıyla da dört üre ilavesiyle hazırlanan tutkal üç üre ilavesi ile hazırlanan tutkaldan daha iyi özellik verecektir. Ürenin büyük oranlarda ilavesine reaksiyonun sonunda ihtiyaç duyulmaktadır. Üre hem var olan serbest formaldehit ile hem de üre formaldehit tutkalında var olan aktif metilenol grupları ile reaksiyona girmektedir. Ancak, bu durum tutkalın çapraz bağlanma kabiliyetini sınırlandırmakla kalmayıp aynı zamanda tutkalın sağlamlığının son derece azalmasına neden olmaktadır (Pizzi, 1994). Üre çözeltisinin kullanım oranının artmasıyla yüzeye dik çekme mukavemetinde görülen azalmaların bu nedenlerden dolayı ortaya çıktığı düşünülmektedir.

#### 4.3.3. ÜF Tutkalına Tanen Çözeltisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Yüzeye Dik Çekme Direncine Ait Bulguların İrdelenmesi

Şekil 17’de tam kuru tutkal miktarı+TÇ kimyasalı kullanım oranı yüzdeleri sırayla (%18+%0.4), (%17+%0.6), (%16+%0.8), (%15+%1.0), (%14+%1.2) olarak seçilip üretilen levhalara ait yüzeye dik çekme direnci değerlerinin kullanılan tanen çözeltisi oranı arttıkça azaldığı görülmektedir.



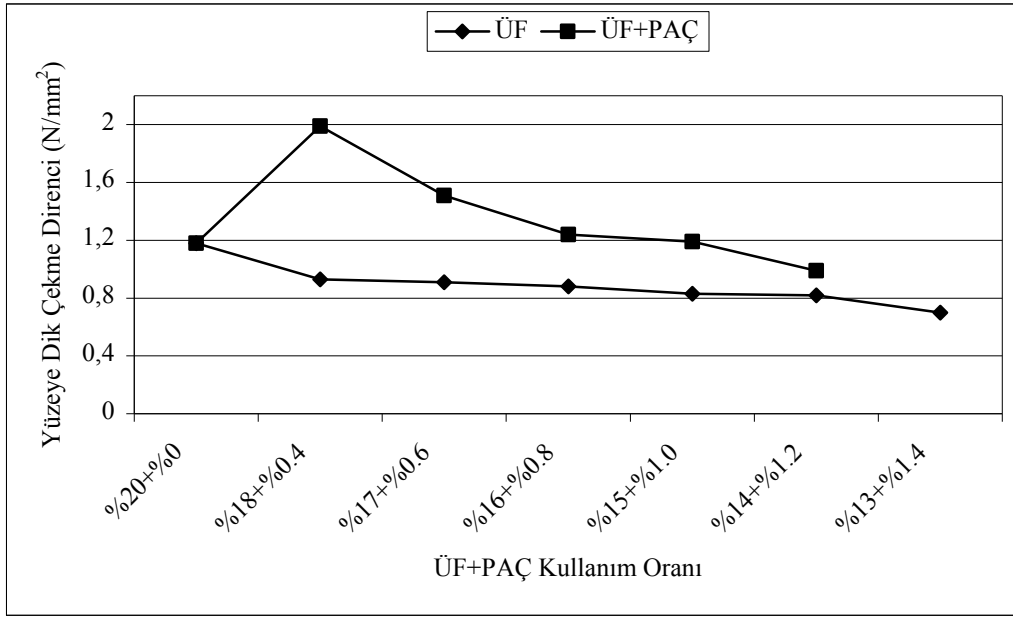
Şekil 17. Tanen çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait yüzeye dik çekme direnci değerlerindeki değişim

Üretilen levhalara ait çekme mukavemetleri sırasıyla; 1.08 N/mm<sup>2</sup>, 0.89 N/mm<sup>2</sup>, 0.82 N/mm<sup>2</sup>, 0.73 N/mm<sup>2</sup>, 0.71 N/mm<sup>2</sup> ve 0.53 N/mm<sup>2</sup> olarak elde edilmiştir. Tam kuru life göre %18 oranında ÜF tutkalına yine tam kuru life göre %0.4 tanen çözeltisi ilavesiyle üretilen levhanın çekme mukavemetinin kontrole göre daha yüksek olduğu, ancak bu kullanım oranından sonraki ilavelerde ise kontrolden daha düşük değerler elde edildiği görülmektedir. %0.4 tanen çözeltisi kullanım oranında kontrol levhası ile karşılaştırıldığında elde edilen çekme mukavemeti değerinde %13.89'luk bir artış sağlanmıştır. Tablo 28'den de görüleceği üzere kimyasal madde türünün %5 yanılma düzeyiyle anlamlı olduğu, ancak Tablo 30'da verildiği üzere tutkal kullanım oranının çekme mukavemeti değeri üzerinde anlamlı olmadığı bulunmuştur.

Calve ve arkadaşları ise tanen esaslı tutkalla üretilen yongalevha ve kontrplaklarda daha kısa pres süresiyle daha iyi performans elde etmişlerdir (Calve vd., 1995). Vasquez ve arkadaşları, *Pinus pinaster* kabuğundan tanen elde ederek bağlanma direnci yüksek tutkal eldesi sağlamışlardır (Vasquez vd., 1996). Literatürde, iğne yapraklı ağaçların kabuklarından üretilen tanen, yapraklı ağaçların kabuklarından elde edilen tanenle karşılaştırıldığında verimin daha yüksek olduğu ve özellikle çam ağaçlarından elde edilen tanenin tutkallara modifiye edilmesi sonucu üretilen levhaların mekanik ve fiziksel özelliklerinin daha iyi olduğu ifade edilmektedir (Pizzi, 1994). Çalışmada kullanılan tanenin meşe ağacından elde edilmesinin sonucu olarak, bu tanenin ÜF tutkalına ilavesiyle üretilen levhaların diğer kullanılan kimyasal maddelere göre yüzeye dik çekme mukavemetinde çok fazla etkili olmadığı görülmektedir.

#### **4.3.4. ÜF Tutkalına Propilamin Çözeltisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Yüzeye Dik Çekme Direncine Ait Bulguların İrdelenmesi**

Tam kuru tutkal miktarı+PAÇ kimyasalı kullanım oranı yüzdeleri sırayla (%18+%0.4), (%17+%0.6), (%16+%0.8), (%15+%1.0), (%14+%1.2) olarak seçilip üretilen levhalara ait yüzeye dik çekme direnci değerlerindeki değişim Şekil 18'de gösterilmektedir. Tam kuru life göre %13 oranında ÜF tutkalına yine tam kuru life göre %1.4 propilamin çözeltisi ilavesi sonucu elde edilen levha presleme sırasında patladığından ilgili değer elde edilememiştir.



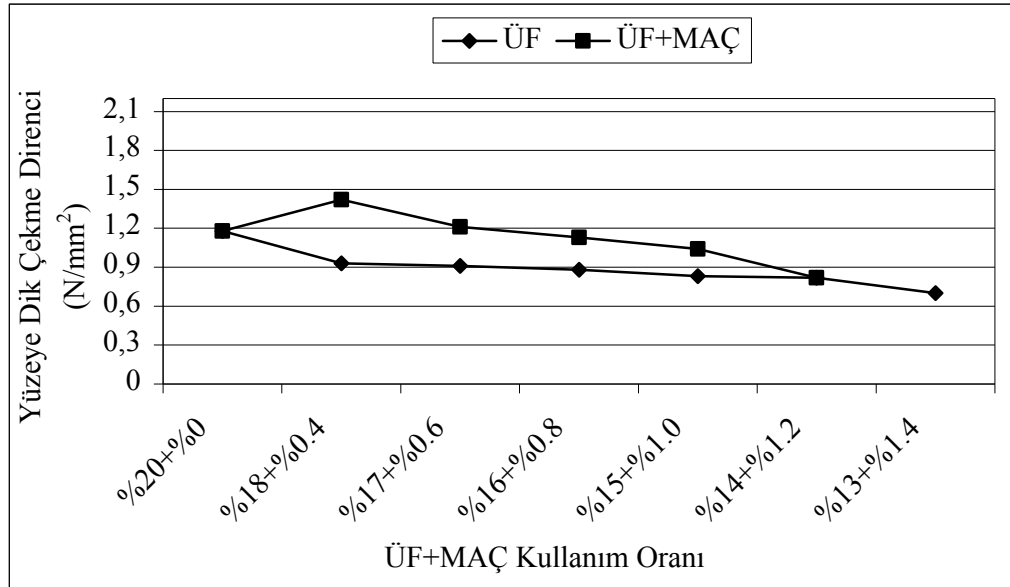
Şekil 18. Propilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait yüzeye dik çekme direnci değerlerindeki değişim

ÜF tutkalı ve propilamin çözeltisi kullanım oranları (%18+%/0.4), (%17+%/0.6), (%16+%/0.8), (%15+%/1.0), (%14+%/1.2) olup, bu oranlarda elde edilen çekme mukavemetleri sırasıyla; 1.99 N/mm<sup>2</sup>, 1.51 N/mm<sup>2</sup>, 1.24 N/mm<sup>2</sup>, 1.19 N/mm<sup>2</sup>, 0.99 N/mm<sup>2</sup> olarak bulunmuştur. Tam kuru life göre %18 oranında ÜF tutkalına yine tam kuru life göre %0.4 propilamin çözeltisi kullanımında elde edilen çekme mukavemeti kontrol levhası ile karşılaştırıldığında çekme mukavemetinde %53.27'lik bir artış sağlanmıştır. Şekilden de görüleceği üzere kontrol levhalarına göre oldukça yüksek çekme mukavemetleri elde edilmiştir. Ancak; bu olumlu etki giderek artan propilamin çözeltisi kullanım oranlarında etkisini kaybetmektedir. Genel anlamda propilamin ilaveli üretimler normal üretime göre daha yüksek çekme mukavemeti vermiştir. Ebelewe ve arkadaşları, ÜF tutkallarını di ve triaminin hidroklorik tuzlarıyla muamele etmeleri sonucunda üretilen levhaların yüzeye dik çekme direnci değerlerinin arttığını bulmuşlardır (Ebelewe vd., 1991, a). Primeraminlerin de ÜF tutkallarıyla çapraz bağlanmayı arttırdığı bilinmektedir (Meyer, 1979). Bu durumdan dolayı, kullanılan propilamin çözeltisinin tutkalda çapraz bağlanmayı arttırarak söz konusu levhalarda çekme mukavemetinde olumlu sonuçlar meydana getirdiğini söylemek mümkündür. Bu durum, diğer kimyasal maddelerle karşılaştırıldığında kullanılan amin bileşikleriyle su alma değerlerinde daha düşük veriler elde edilmesi ile de doğrulanmaktadır. Tablo 28'den de görüleceği üzere istatistiksel olarak %5 yanılma

olasılığıyla kullanılan propilamin çözeltilinin etkili olduğu bulunurken, Tablo 30'da yapıłana istatistiksel değerlendirme sonucunda tutkal kullanım oranının %5 yanılma olasılığıyla çekme mukavemeti değerinde anlamsız olduğu tespit edilmiştir.

#### 4.3.5. ÜF Tutkalına Metilamin Çözeltilisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Yüzeye Dik Çekme Direncine Ait Bulguların İrdelenmesi

Tam kuru tutkal miktarı+MAÇ kimyasalı kullanım oranı yüzdeleri sırayla (%18+%0.4), (%17+%0.6), (%16+%0.8), (%15+%1.0), (%14+%1.2) olarak seçilip üretilen levhalara ait yüzeye dik çekme değerlerindeki değişim Şekil 19'da verilmektedir. Propilamin çözeltilisi kullanımında olduğu gibi, tam kuru life göre %13 oranında ÜF tutkalına yine tam kuru life göre %1.4 metilamin çözeltilisi ilavesiyle gerçekleştirilen üretimde levhanın patlaması nedeniyle üretim gerçekleştirilememiştir.



Şekil 19. Metilamin çözeltilisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait yüzeye dik çekme direnci değerlerindeki değişim

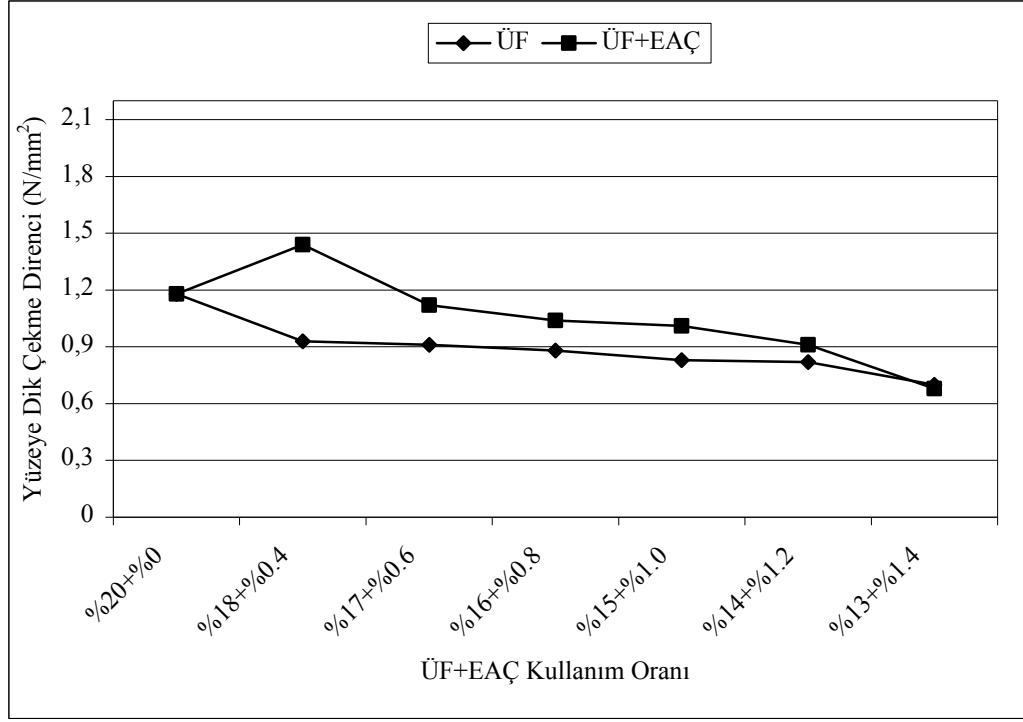
Tam kuru tutkal miktarı+metilamin çözeltilisi kullanım oranları (%18+%0.4), (%17+%0.6), (%16+%0.8), (%15+%1.0), (%14+%1.2) olup bu oranlardaki çekme mukavemetleri sırasıyla; 1.42 N/mm<sup>2</sup>, 1.21 N/mm<sup>2</sup>, 1.13 N/mm<sup>2</sup>, 1.04 N/mm<sup>2</sup> ve 0.82 N/mm<sup>2</sup> olarak bulunmuştur. Kontrol levhaları ile karşılaştırıldığında propilamin çözeltilisi



kullanımı kadar olmasa da dikkate değer ölçüde yüksek çekme mukavemetleri elde edilmiş ve artan metilamin çözeltisi ve azalan tutkal kullanım oranına bağlı olarak çekme mukavemetlerinin azaldığı görülmüştür. Tam kuru life göre %14 oranında ÜF tutkalına yine tam kuru life göre %1.2 metilamin çözeltisi kullanımında üretilen levhanın çekme mukavemeti kontrol ile aynı olup  $0.82 \text{ N/mm}^2$  değeri elde edilmiştir. Tablo 28’de metilamin çözeltisinin %5 yanılma olasılığıyla çekme mukavemeti değeri üzerinde anlamlı olduğu belirlenmiştir. Ebelewe ve arkadaşları, di ve triamin hidroklorik tuzlarla ÜF tutkalını muamele ettiklerinde bu tutkal kullanılarak üretilen odun esaslı ürünlerde yüzeye dik çekme direncinin arttığını belirlemişlerdir (Ebelewe vd., 1991, b). Aminlerin daha öncede vurgulandığı üzere tutkalın çapraz bağlanmasında önemli rol oynadıkları bilindiğinden metilamin çözeltisi kullanımında kontrol levhalarına göre yüksek çekme mukavemetlerinin elde edilmesi kaçınılmazdır.

#### **4.3.6. ÜF Tutkalına Etilamin Çözeltisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Yüzeye Dik Çekme Direncine Ait Bulguların İrdelenmesi**

Tam kuru tutkal miktarı+EAC kimyasalı kullanım oranı yüzdeleri sırayla (%18+%0.4), (%17+%0.6), (%16+%0.8), (%15+%1.0), (%14+%1.2) olarak seçilip üretilen levhalara ait yüzeye dik çekme direnci mukavemetleri Şekil 20’de verilmektedir.

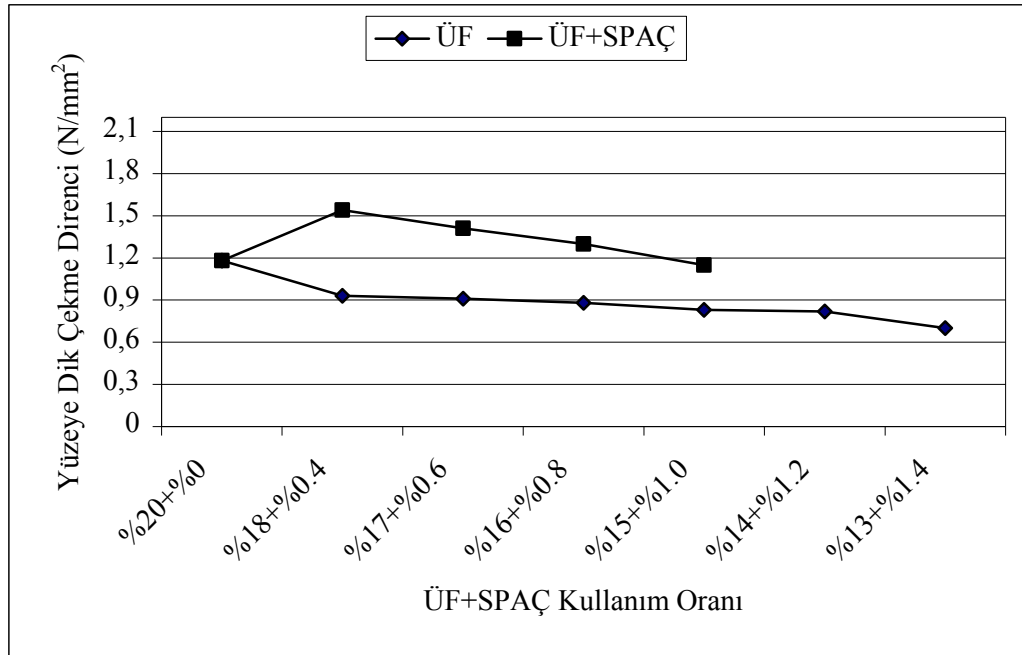


Şekil 20. Etilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait yüzeye dik çekme direnci değerlerindeki değişim

Serbest formaldehiti azaltmak için yukarıda belirtilen oranlarda kullanılan etilamin çözeltisi ile üretilen levhalara ait yüzeye dik çekme direnci değerleri incelendiğinde sırasıyla; 1.44 N/mm<sup>2</sup>, 1.23 N/mm<sup>2</sup>, 1.12 N/mm<sup>2</sup>, 1.01 N/mm<sup>2</sup>, 0.91 N/mm<sup>2</sup> ve 0.68 N/mm<sup>2</sup> olarak bulunmuştur. Kullanılan kimyasal maddenin oranı arttıkça yüzeye dik çekme direnci değerlerinde azalma görülmekte olup, kontrole oranla daha yüksek değerler elde edilmiştir. Ancak, tam kuru life göre %13 oranında ÜF tutkalına yine tam kuru life göre %1.4 etilamin çözeltisinin ilavesiyle üretilen levhanın yüzeye dik çekme direnci değeri 0.68 N/mm<sup>2</sup> olup, bu değer tam kuru life göre %13 oranında ÜF tutkalı ile üretilen kontrol levhasının çekme mukavemetinden (0.70 N/mm<sup>2</sup>) az da olsa düşük bulunmuştur. Literatürde bilindiği üzere, Meyer, primeraminlerin ÜF tutkalı ile reaksiyona girdiklerinde tutkalda çapraz bağlanmayı arttırdığını bulmuştur (Meyer, 1979). Buna bağlı olarak diğer amin bileşiklerinde olduğu gibi kontrol levhalarına oranla daha yüksek çekme mukavemetleri elde edilmesi beklenen bir durumdur.

#### 4.3.7. ÜF Tutkalına Siklopentilamin Çözeltisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Yüze Dik Çekme Direncine Ait Bulguların İrdelenmesi

Şekil 21’de ise halka yapısı diğer amin türlerinden farklı olan siklopentilamin çözeltisi kullanıldığında elde edilen levhalara ait yüze dik çekme direnci değerlerindeki değişim görülmektedir. Ancak, tam kuru life göre %14 oranında ÜF tutkalına yine tam kuru life göre %1.2 siklopentilamin çözeltisi ilavesiyle üretilen levha ile tam kuru life göre %13 oranında ÜF tutkalına tam kuru life göre %1.4 siklopentilamin çözeltisi ilavesi ile üretilen levha, presleme işlemi sırasında patladığından bu deneylere ait sonuçlar elde edilememiştir.



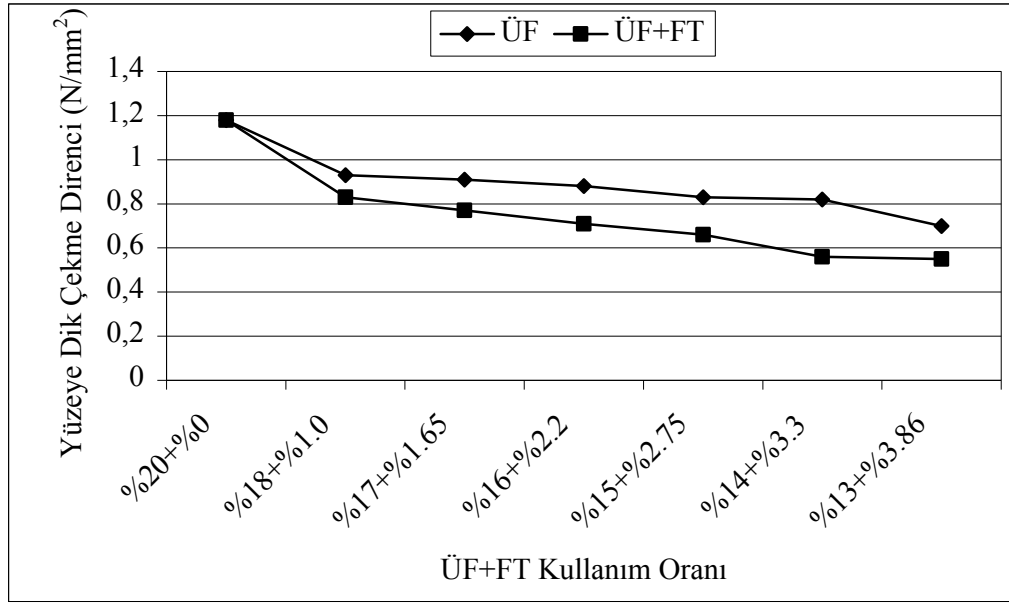
Şekil 21. Siklopentilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait yüze dik çekme direnci değerlerindeki değişim

Halka yapısı ile diğer amin türlerinden farklı olan siklopentilamin çözeltisi kullanıldığında elde edilen levhalara ait yüze dik çekme direnci değerlerindeki değişim incelendiğinde; siklopentilamin çözeltisinin kullanım oranı arttıkça levhaların yüze dik çekme direnci değerlerinde azalma tespit edilmiştir. Tam kuru life göre %14 oranında ÜF tutkalına tam kuru life göre %0.4 siklopentilamin çözeltisi ilavesinde elde edilen levhanın çekme mukavemeti kontrol levhasına ait çekme mukavemeti ile karşılaştırıldığında yüze dik çekme direncinde % 39.61’lik bir artış sağladığı görülmektedir.

Aminin düşük mol oranlarında ilavesinin daha yararlı olacağı, ancak, ÜF tutkalına aşırı miktarda amin ilavesi yapıldığında bu tür modifikasyonlarda aminlerin olumsuz yönde etki gösterdikleri bilinmektedir. Böylece, düşük oranlarda aminin kullanımı ile tutkaldaki gerilme dağılımı önemli derecede gelişirken, aminin tutkala olan ilavesi arttığında, tutkalın çapraz bağlanması azalabilmekte ve sağlamlığın düşmeye başladığı oranda parakristallenlik artabilmektedir (Ebelewe vd., 1991, a; Pizzi, 1994). Buna dayalı olarak, siklopentilaminin tutkalın çapraz bağlanma kabiliyetini artırdığı ve buna bağlı olarak da belirtilen kullanım oranlarında üretilen levhalara ait çekme mukavemetlerinde kontrol levhaları ile kıyaslandığında daha yüksek değerler elde edildiği görülmektedir. Artan siklopentilamin çözeltisi kullanımı ile de çekme mukavemetlerinde azalma meydana gelmesi de aminin aşırı miktarda kullanımının ÜF tutkalı üzerinden olumsuz etki göstermesinden ileri geldiği düşünülmektedir.

#### **4.3.8. ÜF Tutkalına Formaldehit Tutucu İlave Edilerek Üretilen Levhaların Yüze Dik Çekme Direncine Ait Bulguların İrdelenmesi**

Kullanılan kimyasallara ilave olarak, Çamsan A.Ş. tarafından üretilen %50 konsantrasyondaki formaldehit tutucu kullanıldığında ise üretilen levhalara ait yüze dik çekme direnci değerlerindeki değişim Şekil 22'de görülmektedir. Diğer kimyasallardan farklı olarak kullanılan tam kuru tutkal+formaldehit tutucu oranları sırayla (%18+%1.0), (%17+%1.65), (%16+%2.2), (%15+%2.75), (%14+%3.3) ve (%13+%3.86) olarak seçilmiştir.



Şekil 22. Formaldehit tutucu ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait yüzeye dik çekme direnci değerlerindeki değişim

Formaldehit tutucu kullanılarak üretilen levhalara ait yüzeye dik çekme direnci değerleri sırasıyla; 0.83 N/mm<sup>2</sup>, 0.77 N/mm<sup>2</sup>, 0.71 N/mm<sup>2</sup>, 0.66 N/mm<sup>2</sup>, 0.56 N/mm<sup>2</sup> ve 0.55 N/mm<sup>2</sup> olarak bulunmuştur. Belirtilen oranlarda üretilen deneme levhalarına ait yüzeye dik çekme direnci değerlerinde kimyasal madde oranı arttıkça azalan tutkal kullanım oranına bağlı olarak bir azalış söz konusu olmaktadır.

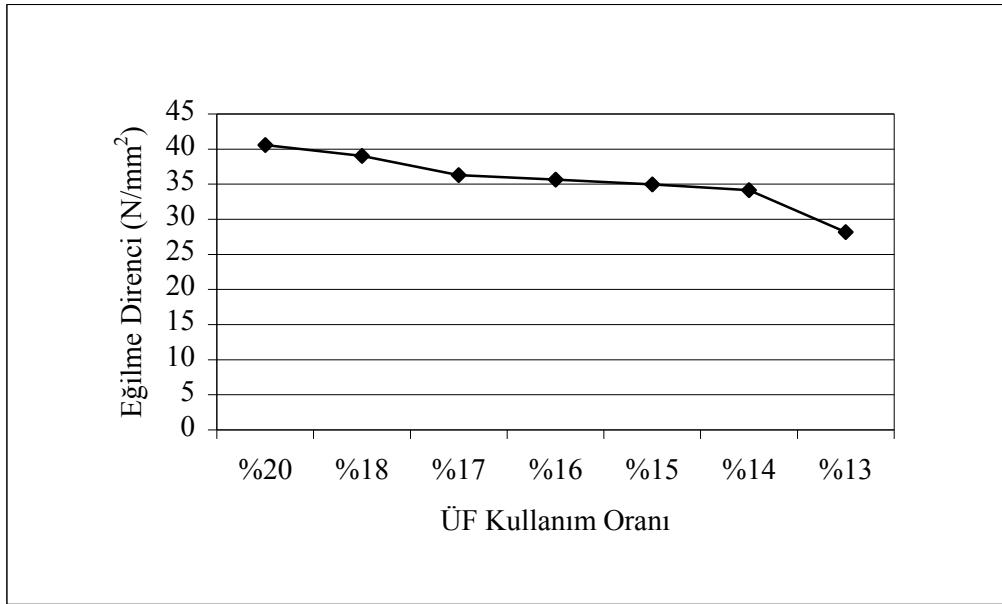
Ayrıca, tam kuru life göre %14 oranında ÜF tutkalına göre yine tam kuru life göre %3.3 formaldehit tutucu kullanımı ile üretilen levhaların çekme mukavemeti değerinin standartta öngörülen değer altına düştüğü (9.4 mm kalınlıktaki MDF'de 0.65 N/mm<sup>2</sup>) tespit edilmiştir. Formaldehit tutucu kimyasallarının levhadan yayılan formaldehiti önlemesinin yanı sıra üretilen levhaların mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilediği bilinen bir gerçektir (URL-13, 1997).

Bu durum, genelde formaldehit tutucu karışımlarının üre ve formaldehitin farklı oranlarında birleştirilmesiyle verdiği kondenzasyon ürünleri olduğu için normal diğer bir amaçla kullanılan monomerler kadar bağ oluşturmaya katkı sağlayamadıkları için verdiği bağ direnci düşük olacaktır. Bu da dolaylı olarak çekme mukavemetini düşürecektir.

#### 4.4. Eğilme Direncine Ait Bulguların İrdelenmesi

##### 4.4.1. Kontrol Levhalarının Eğilme Direncine Ait Bulguların İrdelenmesi

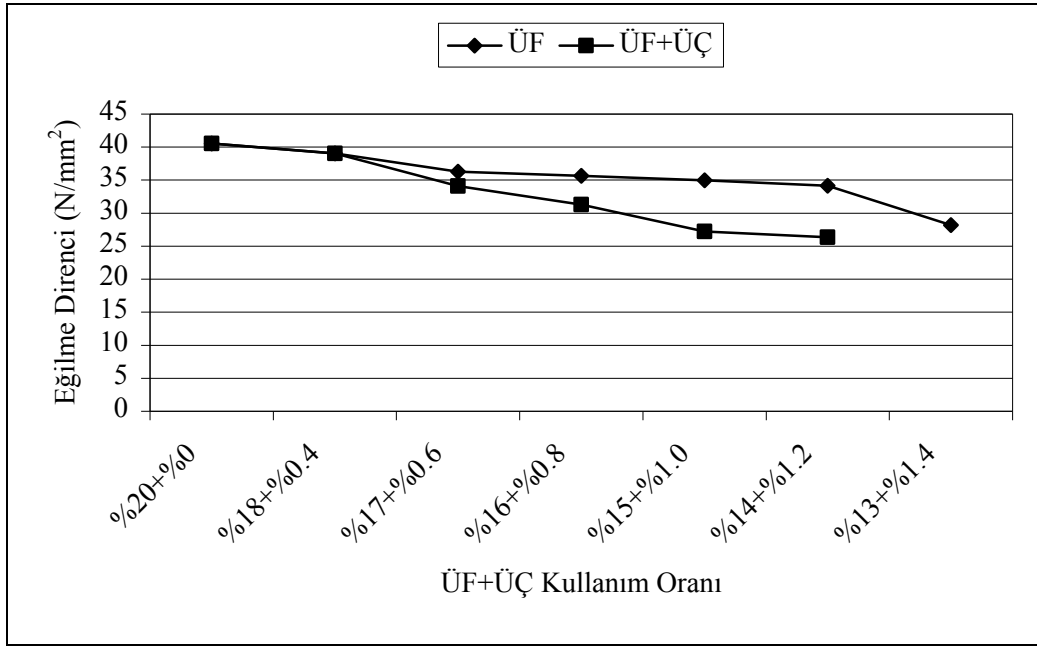
Şekil 23’de kontrol levhalarına ait eğilme direnci değerlerindeki değişim verilmektedir. Şekilden de görüleceği üzere azalan tutkal kullanım oranına bağlı olarak üretilen kontrol levhalarının eğilme direncinde azalma göstermiştir. Tam kuru tutkal miktarı yüzdeleri; %20, %18, %17, %16, %15, %14, %13 olarak üretilen levhalara ait yüzeye dik çekme direnci değerleri sırasıyla; 39.05 N/mm<sup>2</sup>, 36.30 N/mm<sup>2</sup>, 35.65 N/mm<sup>2</sup>, 34.99 N/mm<sup>2</sup>, 34.15 N/mm<sup>2</sup> ve 28.17 N/mm<sup>2</sup> olarak elde edilmiştir.



Şekil 23. ÜF tutkalı ile üretilen kontrol levhalarına ait eğilme direnci değerlerindeki değişim

#### 4.4.2. ÜF Tutkalına Üre Çözeltilisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Eğilme Direncine Ait Bulguların İrdelenmesi

Tam kuru tutkal miktarı+ÜÇ kullanım yüzdeleri; (%18+%0.4), (%17+%0.6), (%16+%0.8), (%15+%1.0), (%14+%1.2) olacak şekilde uygulandığında üretilen levhaların eğilme direnci değerlerindeki değişim Şekil 24’de görülmektedir.



Şekil 24. Üre çözeltilisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait eğilme direnci değerlerindeki değişim

Üre çözeltilisi ilave edildiğinde bütün oranlarda, kontrol levhalarına oranla daha düşük eğilme direnci değerleri tespit edilmiştir. Üre çözeltilisi ilavesiz %15 ÜF tutkalı kullanımında üretilen levhaya ait eğilme direnci 34.99 N/mm<sup>2</sup> iken, ÜF tutkalına tam kuru life göre %1.0 üre çözeltilisi ilave edildiğinde 27.20 N/mm<sup>2</sup> olarak elde edilmiştir. Bu kullanım oranından sonra ise standartta öngörülen değerden (9.4 mm’de 25 N/mm<sup>2</sup>) daha düşük bir eğilme direnci söz konusu olmaktadır. Tablo 36’da yapılan istatistiksel değerlendirme sonucunda da gerek tutkal kullanım oranının gerek üre çözeltilisinin eğilme direnci değerlerinde görülen azalışta etkili ve anlamlı oldukları bulunmuştur.

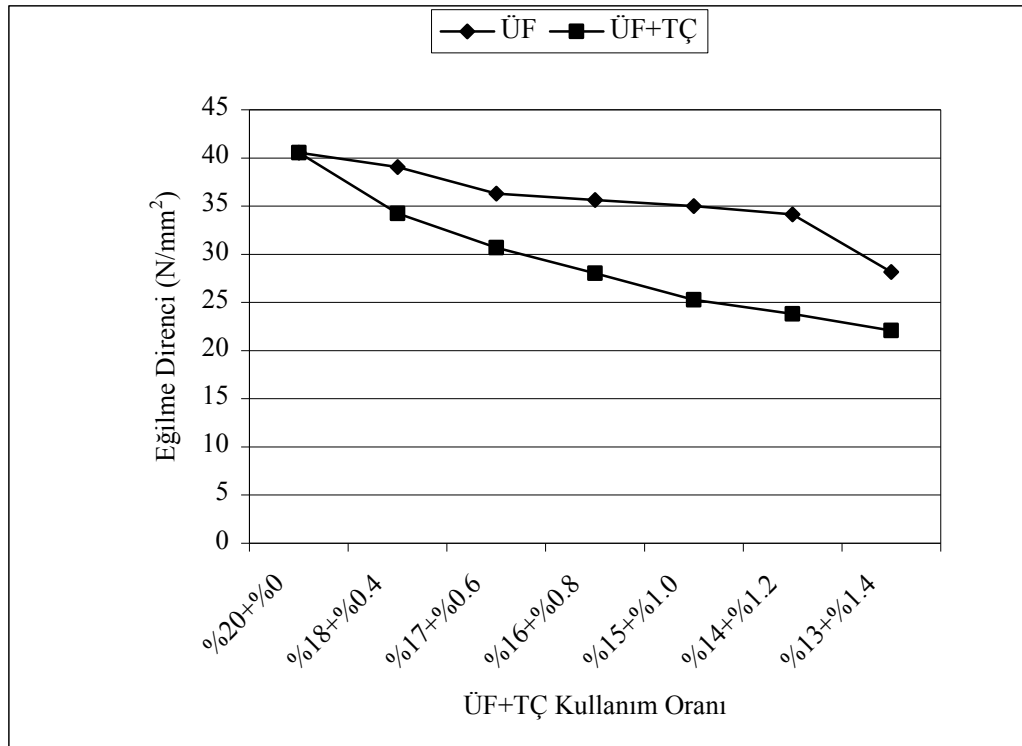
Literatürde de bilindiği üzere levha üretiminde formaldehit azaltıcı kimyasal maddeler kullanıldığında levhanın fiziksel ve mekaniksel özelliklerinde olumsuz etkiler söz konusu olmaktadır. Ü/F mol oranı azaltılmış tutkallar ile üretilen levhalara ait yüzeye

dik çekme direnci ve eğilme direnci değerlerinde azalma meydana geldiği bilinmektedir (URL-14, 2005).

En basit formaldehit bağlayıcı ilavesi üre kullanımı olup, üre kolay bir şekilde formaldehit tutkalı ile karıştırılarak kullanılabilir. Tutkala aşırı oranda üre ilavesinin levhanın mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilemesinden dolayı ürenin küçük oranlarda kullanımı önerilmektedir (Roffael, 1993). Söz konusu üre çözeltisi ilaveli levhalarda üre çözeltisi ilavesi bağ yapısını etkilediğinden eğilme direnci değerlerinde görülen azalmanın ortaya çıkması kaçınılmazdır.

#### 4.4.3. ÜF Tutkalına Tanen Çözeltisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Eğilme Direncine Ait Bulguların İrdelenmesi

Tam kuru tutkal miktarı+TÇ kullanım yüzdeleri; (%18+%0.4), (%17+%0.6), (%16+%0.8), (%15+%1.0), (%14+%1.2) olacak şekilde ÜF tutkalına uygulandığında tanen çözeltisi ilavesi ile üretilen levhaların eğilme direnci değerlerindeki değişim Şekil 25’de görülmektedir.



Şekil 25. Tanen çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait eğilme direnci değerlerindeki değişim

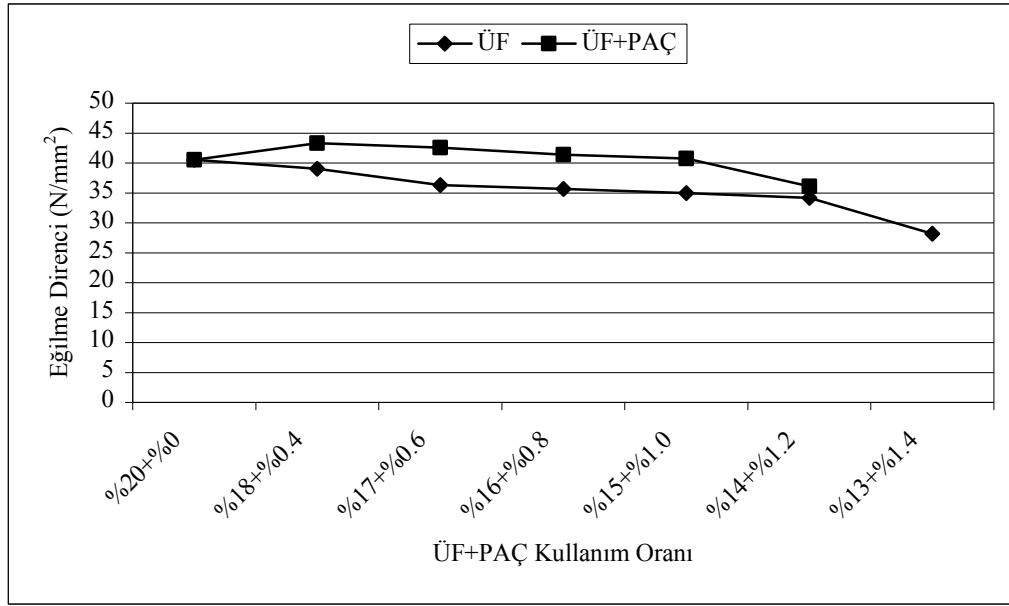


Şekilden görüleceği üzere diğer bir kimyasal madde tanen çözeltisi tutkala ilave edildiğinde kontrol levhasına oranla daha düşük değerler elde edilmiştir. Tam kuru life göre %14 oranında ÜF tutkalı ile üretilen kontrol levhasına ait eğilme direnci 34.15 N/mm<sup>2</sup> iken, bu tutkal oranında tam kuru life göre %1.2 tanen çözeltisi ilavesi yapıldığında üretilen levhaya ait eğilme direnci EN standardında belirtilen değer (9.4 mm'de 25 N/mm<sup>2</sup>) altına düştüğü gözlenmiştir. Eğilme direncinde meydana gelen azalışta, hem azalan tutkal kullanım oranının hem de giderek artan oranda kullanılan tanen çözeltisinin etkili olduğu belirlenmiş olup, Tablo 34 ve Tablo 36'da istatistiksel olarak %5 yanılma olasılığıyla her iki durumun da anlamlı olduğu bulunmuştur.

Moubarik ve arkadaşları, mısır nişastası ve Şili'de özel olarak yetişen Quebracho ağacının kabuğundan elde edilen taneni belirli oranlarda fenol formaldehit tutkalına ilave ederek ürettikleri kontrplaklarda kontrol levhasına göre daha yüksek eğilme direnci elde etmişlerdir. Mısır nişastasının oranı sabit tutulup, tanen miktarı arttırıldığında ise başlangıçta bağlanma direncinin arttığı fakat, yüksek oranlarda tanen kullanımı ile bu değer azaldığı belirlenmiştir (Moubarik vd., 2009). Tanenin yüksek oranlarda kullanımı ile eğilme direnci değerlerinde görülen azalmanın ortaya çıkması bu durumun bir sonucudur.

#### **4.4.4. ÜF Tutkalına Propilamin Çözeltisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Eğilme Direncine Ait Bulguların İrdelenmesi**

Tam kuru tutkal miktarı+PAÇ kimyasalı kullanım oranı yüzdeleri sırayla (%18+%0.4), (%17+%0.6), (%16+%0.8), (%15+%1.0), (%14+%1.2) olarak seçilip üretilen levhalara ait eğilme direnci değerleri Şekil 26'da görülmektedir.



Şekil 26. Propilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait eğilme direnci değerlerindeki değişim

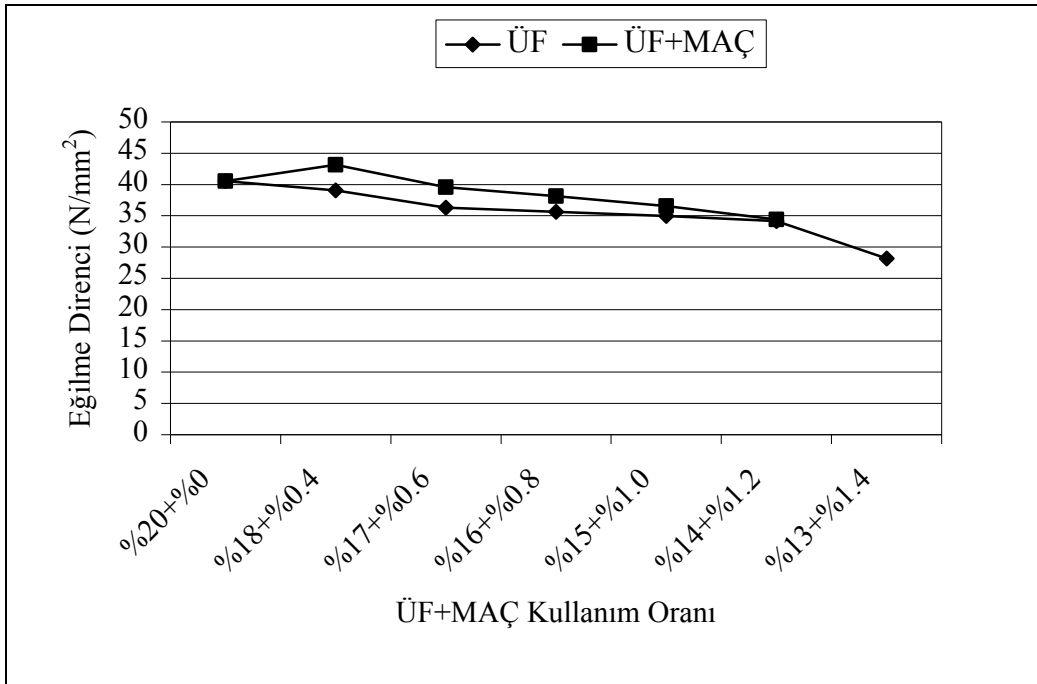
Propilamin çözeltisine ait tüm oranlarda elde edilen eğilme direnci değerleri kontrol levhaları ile karşılaştırıldığında levhanın görünürde de sağlamlığını destekleyen daha yüksek eğilme direnci değerleri elde edilmiştir. Tam kuru life göre azalan oranlarda ÜF tutkalına yine tam kuru life göre %0.4, %0.6, %0.8, %1.0, %1.2 propilamin çözeltisi ilave edilerek üretilen levhalara ait yüzeye dik çekme direnci değerleri sırasıyla; 43.33 N/mm<sup>2</sup>, 42.59 N/mm<sup>2</sup>, 41.38 N/mm<sup>2</sup>, 40.74 N/mm<sup>2</sup>, 36.11 N/mm<sup>2</sup> olarak elde edilmiştir. Tam kuru life göre %17 oranında ÜF tutkalına, tam kuru life göre %0.6 oranında propilamin çözeltisi ilave edilerek üretilen levhanın eğilme direnci değeri kontrol levhasının eğilme direnci değeri ile karşılaştırıldığında, söz konusu eğilme direncinde %14.77'lik bir artış sağladığı belirlenmiştir. Ayrıca, tam kuru life göre %14 oranında ÜF tutkalına tam kuru life göre %1.2 propilamin çözeltisi ilave edildiğinde üretilen levhanın eğilme direncinin kontrol levhasına ait eğilme direncine yakın bir değer olduğu görülmektedir.

Ebelewe ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalar neticesinde de, di ve triamin hidroklorik tuzları ÜF tutkallarına katıldığında bu tutkalla üretilen levhaların sadece çekme mukavemetinin değil bununla paralel olacak şekilde eğilme direncinin de arttığını belirlemişlerdir (Ebelewe vd., 1991, b). Böylece, yüzeye dik çekme direncinde olduğu gibi amin bileşiklerinin tutkala ilave edilmesi durumunda ÜF tutkalının çapraz bağlanma

kabiliyeti artmakta ve levhaların eğilme direnci değerleri kontrolden oldukça yüksek değerler vermektedir.

#### 4.4.5. ÜF Tutkalına Metilamin Çözeltisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Eğilme Direncine Ait Bulguların İrdelenmesi

Şekil 27’de tam kuru tutkal miktarı+MAÇ kimyasalı kullanım oranı yüzdeleri sırayla (%18+%0.4), (%17+%0.6), (%16+%0.8), (%15+%1.0), (%14+%1.2) olarak seçilip üretilen levhalara ait yüzeye dik çekme direnci değerlerindeki değişim görülmektedir.



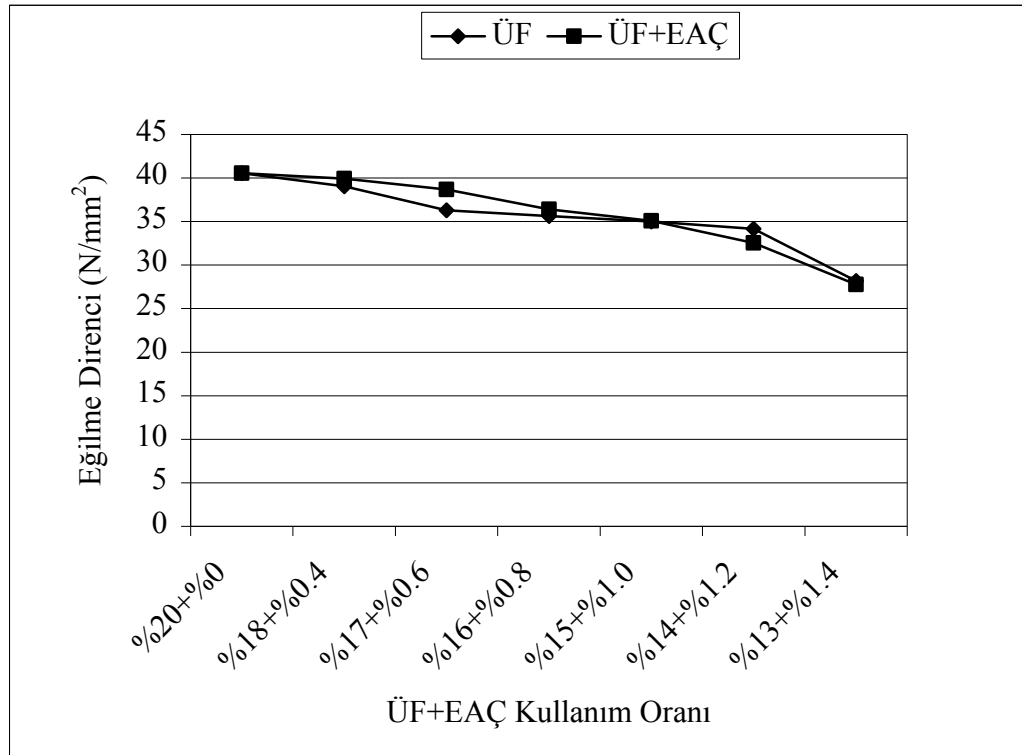
Şekil 27. Metilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait eğilme direnci değerlerindeki değişim

Metilamin çözeltisinin kullanım oranı arttıkça levhaların eğilme direnci değerlerinin azaldığı görülmekte ve özellikle tam kuru life göre %14 oranında ÜF tutkalına yine tam kuru life göre %1.2 oranında MAÇ kimyasalı ilave edilmesi durumunda üretilen levhanın eğilme direnci değeri kontrol levhasından daha düşüktür. Tam kuru life göre %0.4 oranında metilamin çözeltisi kullanımında elde edilen eğilme direnci kontrol levhasına ait eğilme direnci ile karşılaştırıldığında, eğilme direnci değerinde %2.57’lik bir artış sağladığı

görülmektedir. Bütün elde edilen değerler EN standardında öngörülen değer (9.4 mm kalınlıkta 25 N/mm<sup>2</sup>)'nin üzerinde olup, azalan eğilme direnci değerlerinde hem azalan tutkal kullanım oranının etkili olduğu hem de kullanılan metilamin çözeltisinin eğilme direnci değerleri üzerinde olumlu etkisi olduğu Tablo 34 ve 36'daki istatistiksel değerlendirmelerde kanıtlanmıştır. Bu durum, kullanılan metilamin bileşiğinin yapısal özelliklerinden kaynaklanmakta olup, tutkalın çapraz bağlanma kabiliyetini artırmasıyla ilişkili olarak ortaya çıktığı düşünülmektedir. Meyer, primeraminlerin ÜF tutkallarında çapraz bağlanmayı artırdığını ifade etmektedir (Meyer, 1979).

#### 4.4.6. ÜF Tutkalına Etilamin Çözeltisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Eğilme Direncine Ait Bulguların İrdelenmesi

Tam kuru tutkal miktarı+EAC kimyasalı kullanım oranı yüzdeleri sırayla (%18+%0.4), (%17+%0.6), (%16+%0.8), (%15+%1.0), (%14+%1.2) olarak seçilip ilave edilmesi ile üretilen levhaların eğilme direnci değerlerindeki değişim Şekil 28'de verilmektedir.

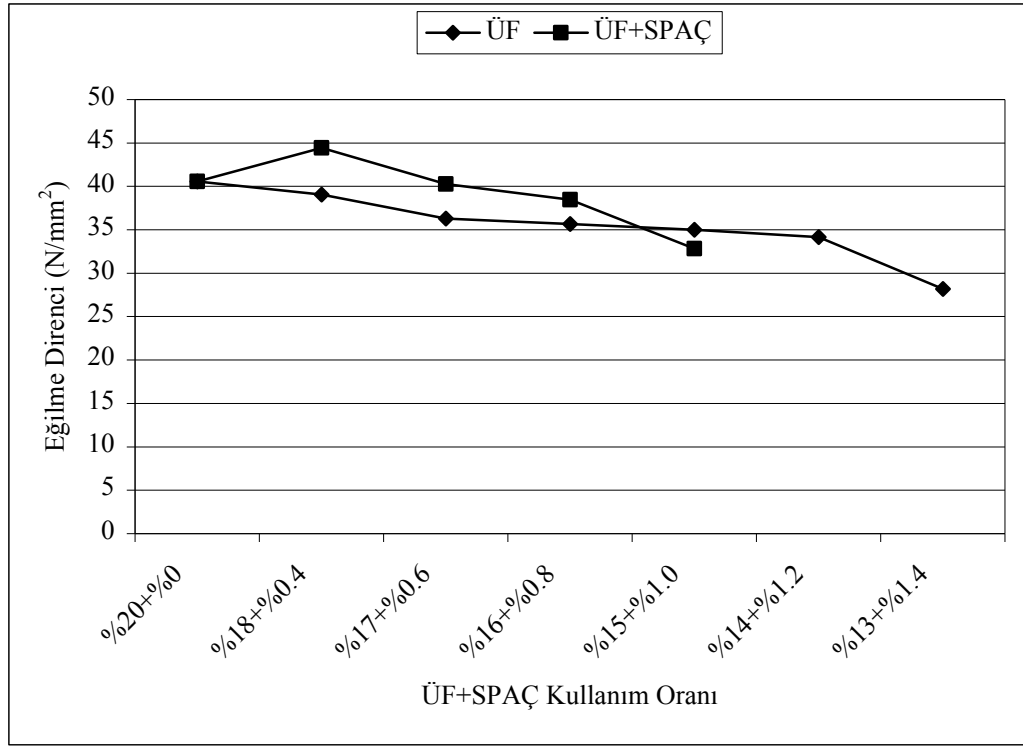


Şekil 28. Etilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait eğilme direnci değerlerindeki değişim

Etilamin çözültisinin kullanımı ile üretilen levhaların eğilme direnci değerleri incelendiğinde, azalan oranlarda kullanılan ÜF tutkalına karşın artan oranlarda etilamin çözültisi kullanıldığında üretilen levhaların eğilme direnci değerleri açısından kontrol levhası ile hemen hemen birbirine yakın sonuçlar verdiği görülmektedir. Tam kuru life göre %17 oranında ÜF tutkalına yine tam kuru life göre %0.6 oranında etilamin çözültisi ilave edildiğinde üretilen levhanın kontrol levhasına göre eğilme direnci değerinde %6.26'lık bir artış sağladığı görülmektedir. Bu sonuç, aminin sadece serbest formaldehite etki ettiği, direnç üzerine etkisinin çok sınırlı kaldığı anlamına gelmektedir. Kimyasal maddelerin kullanım oranı arttıkça, eğilme direnci değerlerinde görülen azalışın nedeni, kullanılan kimyasal maddenin yüksek oranlarda tutkala ilave edilmesi sonucu tutkallama sırasında bağlanmayı olumsuz yönde etkilemesi ve böylece lif yapısında bazı değişimlere yol açarak direnç özelliklerinde azalmaya neden olduğu düşünülmektedir. Ebelewe ve arkadaşları, aminin aşırı miktarlarda ilavesinin tutkaldaki çapraz bağlanmayı olumsuz yönde etkilediğini belirtmişlerdir (Ebelewe vd., 1991, a; Pizzi, 1994).

#### **4.4.7. ÜF Tutkalına Siklopentilamin Çözültisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Eğilme Direncine Ait Bulguların İrdelenmesi**

Tam kuru tutkal miktarı+SPAÇ kimyasalı kullanım oranı yüzdeleri sırayla (%18+%0.4), (%17+%0.6), (%16+%0.8), (%15+%1.0), (%14+%1.2) olarak seçilip üretilen levhalara ait eğilme direnci değerleri Şekil 29'da görülmektedir.

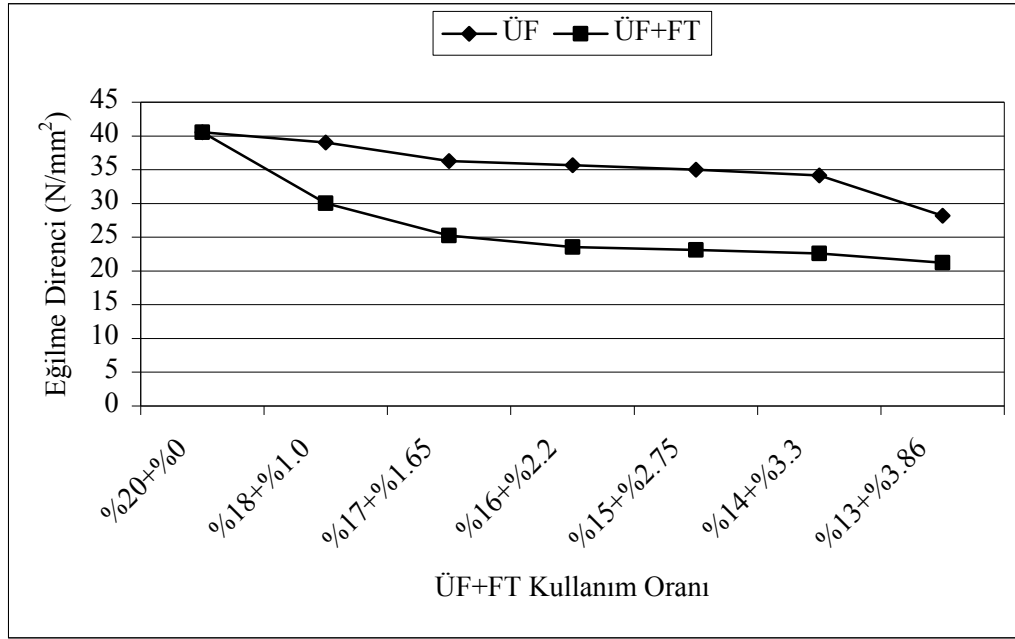


Şekil 29. Siklopentilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait eğilme direnci değerlerindeki değişim

Siklopentilamin çözeltisi ilavesinde de şekilden görüleceği üzere diğer amin çözeltilerinde olduğu gibi kontrol levhaları ile karşılaştırıldığında, tam kuru life göre %15 oranında ÜF tutkalına yine tam kuru life göre %1.0 siklopentilamin çözeltisi ilave edildiğinde üretilen levha hariç yüksek eğilme direnci değerleri elde edilmiştir. Bu durumun, kullanılan kimyasal maddenin yapısal özelliklerinden ve tutkal ile gösterdiği etkileşimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer kullanılan amin bileşiklerinde olduğu gibi tutkala ilave edilen siklopentilamin çözeltisinin kullanım oranı arttıkça, söz konusu levhaların eğilme direnci değerlerinin tutkalın çapraz bağlanma kabiliyetinin azalmasına bağlı olarak azaldığı belirlenmiştir. Şekil 29 incelendiğinde ve Tablo 34’de görüleceği üzere; eğilme direnci değerleri, kimyasal madde türü, kimyasal madde oranı ve tutkal kullanım oranına bağlı olarak değişim göstermiştir. Bu faktörlerin ayrı ayrı olarak gösterdikleri etkilerin Tablo 36’dan görüleceği üzere, istatistiksel olarak %5 yanılma düzeyiyle anlam taşıdığı belirlenmiştir.

#### 4.4.8. ÜF Tutkalına Formaldehit Tutucu İlave Edilerek Üretilen Levhaların Eğilme Direncine Ait Bulguların İrdelenmesi

Formaldehit tutucu kullanıldığında; tam kuru olarak kullanılan tutkal miktarı+formaldehit tutucu yüzdeleri sırayla (%18+%1.0), (%17+%1.65), (%16+%2.2), (%15+%2.75), (%14+%3.3) ve (%13+%3.86) olup elde edilen levhalara ait eğilme direnci değerleri ise Şekil 30'da verilmektedir.



Şekil 30. Formaldehit tutucu ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait eğilme direnci değerlerindeki değişim

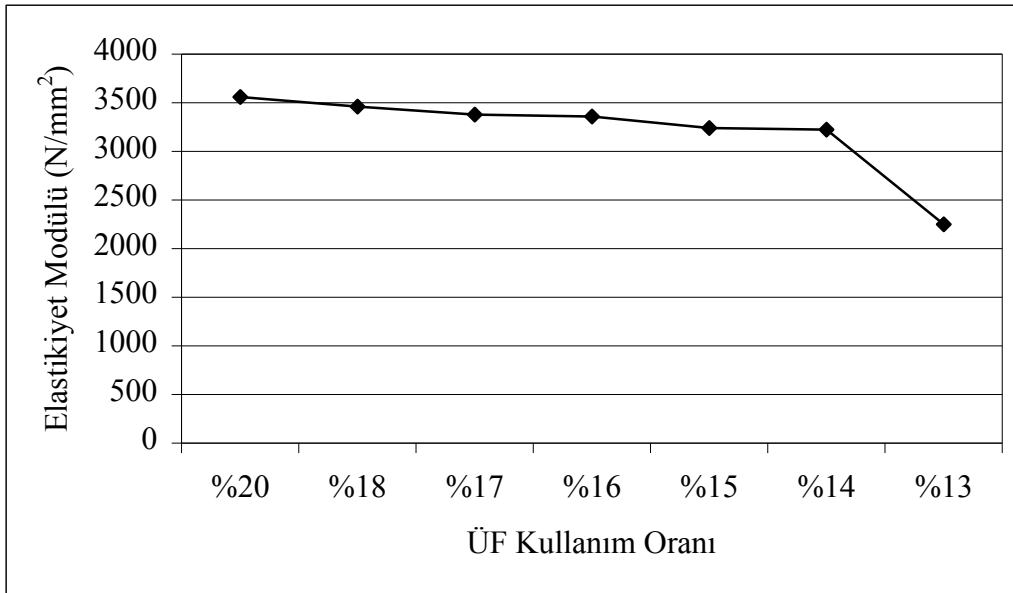
Bu veriler incelendiğinde; kontrol levhalarına oranla levhaların eğilme direnci değerlerinin kullanılan kimyasal madde oranı arttıkça azaldığı görülmektedir. Özellikle tam kuru life göre %17 oranında ÜF tutkalına yine tam kuru life göre %1.65 formaldehit tutucu ilave edilmiş orandan sonra, standartta öngörülen 9.4 mm kalınlıktaki levhada olması gerekli 25 N/mm<sup>2</sup> değeri göz önünde bulundurulduğunda, bu değer altındaki eğilme direnci değeri (23.53 N/mm<sup>2</sup>) elde edilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere; düşük oranlarda kimyasal madde kullanımı söz konusu olduğunda, üretilen levhalara ait eğilme direnci değerlerinde meydana gelen azalmada gerek azalan tutkal kullanım oranının yanı sıra kullanılan formaldehit tutucunun da etkisi olduğu belirlenmiştir.

ÜF tutkallarında formaldehit emisyonunu azaltmak için farklı yöntemler olup, en yaygın kullanılan özel hazırlanmış formaldehit tutucu kullanımınıdır. Bu tür formaldehit tutucular serbest formaldehiti azaltmakta ancak, levhaların mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedirler (URL-15, 1997).

#### 4.5. Elastikiyet Modülüne Ait Bulguların İrdelenmesi

##### 4.5.1. Kontrol Levhalarının Elastikiyet Modülü Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi

Tam kuru tutkal miktarı %20, %18, %17, %16, %15, %14 ve %13 oranlarında kullanılarak üretilen kontrol levhalarına ait elastikiyet modülü değerleri Şekil 31’de gösterilmektedir.



Şekil 31. ÜF tutkalı ile üretilen levhalara ait elastikiyet modülü değerlerindeki değişim

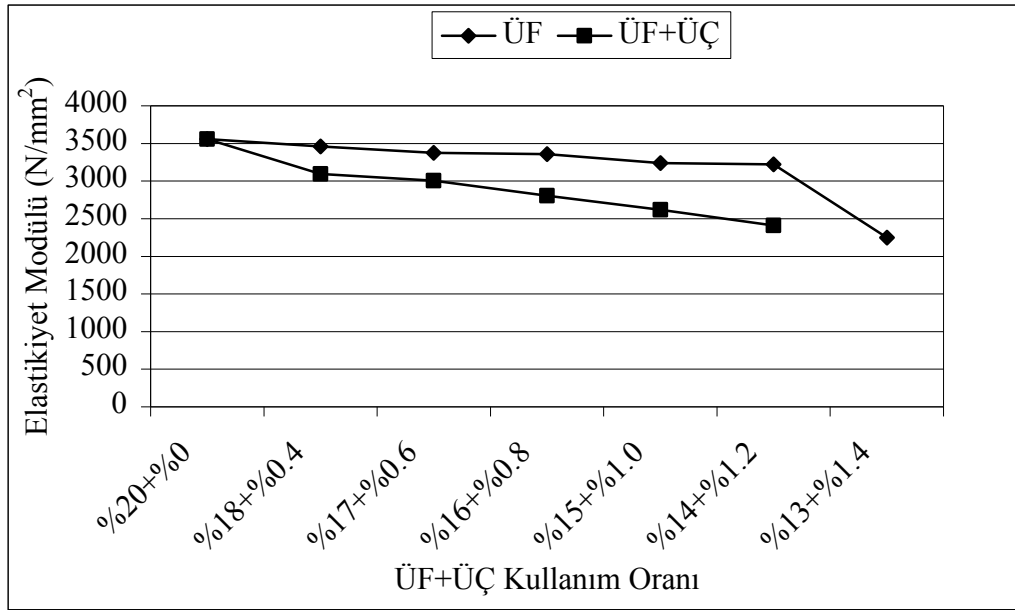
Şekilden de görüleceği üzere belirtilen oranlarda elde edilen elastikiyet modülü değerleri sırasıyla, 3559 N/mm<sup>2</sup>, 3461 N/mm<sup>2</sup>, 3377 N/mm<sup>2</sup>, 3358 N/mm<sup>2</sup>, 3240 N/mm<sup>2</sup>, 3223 N/mm<sup>2</sup> ve 2249 N/mm<sup>2</sup> olarak elde edilmiştir. Azalan tutkal kullanım oranı ile birlikte, üretilen levhaların direnci olumsuz yönde etkilenmekte ve dolayısıyla buna bağlı olarak da diğer mekanik özelliklerle aynı paralellikte olacak şekilde elastikiyet modülü



değerlerinde de azalma söz konusu olmaktadır. Tutkal oranının azalmasıyla birlikte lif-lif bağlarında yeterli bir bağlanma olamamakta ve dolayısıyla da söz konusu düşük tutkal oranlarında üretilen levhaların elastikiyet modülü değerleri de daha düşük olmaktadır.

#### 4.5.2. ÜF Tutkalına Üre Çözeltilisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Elastikiyet Modülü Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi

Şekil 32’de tam kuru tutkal miktarı+ÜÇ kimyasalı kullanım oranı yüzdeleri sırayla (%18+%0.4), (%17+%0.6), (%16+%0.8), (%15+%1.0), (%14+%1.2) olarak seçilip üretilen levhaların elastikiyet modülü değerlerindeki değişim görülmektedir.



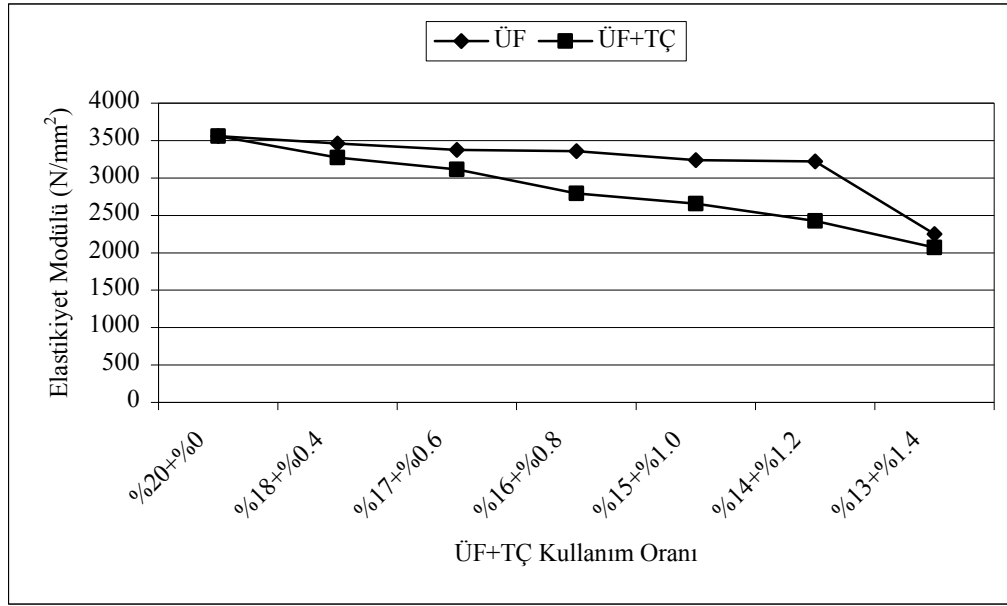
Şekil 32. Üre çözeltilisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait elastikiyet modülü değerlerindeki değişim

Üre çözeltilisi ilaveli levhaların elastikiyet modülü değerleri kontrol levhaları ile kıyaslandığında daha düşük olup, bu azalışta hem üre çözeltilisi kullanım oranının hem de tutkal kullanım oranının etkisi söz konusudur. Tablo 42’de belirtildiği üzere istatistiksel olarak %5 yanılma olasılığıyla hem kullanılan kimyasal madde hem de azalan tutkal kullanım oranının anlamlı olduğu bulunmuştur. Ancak, şekilden görüldüğü üzere üre çözeltilisi ilaveli denemelere ait sonuçlar genel olarak kontrol denemelerinden daha düşük çıkmıştır. Bu durum üre çözeltilisinin bağlanmaya sağladığı katkının çok az olmasından ileri

gelmektedir. ÜF tutkalı kullanan üreticiler, odun kompozit ürünlerinden formaldehit emisyonunu azaltmak için araştırmalar yapmışlar ve düşük oranlı Ü/F mol oranlı tutkallar kullanma yoluna gitmişler ve bu mol oranlarında üretilen levhaların bağlanma direncinde azalma meydana geldiğini belirlemişlerdir (URL-16, 2005). Başka bir patentte ise; ürenin kullanım oranı arttıķa serbest formaldehit değerleri azalırken, çekme mukavemeti, eğilme direnci ve elastikiyet modülü değerlerinin de azaldığından bahsedilmektedir. İlgili literatürde üretilen levhaya ait elastikiyet modülü değeri 2540 N/mm<sup>2</sup> iken, ürenin tam kuru olarak %1 ilavesinde ise 2150 N/mm<sup>2</sup> elastikiyet modülü elde edilmiştir (URL-17, 1983). Que ve arkadaşları, yongalevhanın mekanik ve fiziksel özelliklerinde önemli rol oynayan Ü/F mol oranı ile ilgili yaptıkları çalışmada, Ü/F mol oranının azaltılmasının sadece tutkalın reaktifliğini azaltmakla kalmayıp, aynı zamanda levhaların mekanik ve fiziksel özelliklerinde olumsuz özellik gösterdiklerini belirlemişlerdir (Que vd., 2007).

#### **4.5.3. ÜF Tutkalına Tanen Çözeltisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Elastikiyet Modülü Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi**

Tam kuru tutkal miktarı+TÇ kimyasalı kullanım oranı yüzdeleri sırayla (%18+%0.4), (%17+%0.6), (%16+%0.8), (%15+%1.0), (%14+%1.2) olarak seçilip üretilen levhalara ait elastikiyet modülü değerlerindeki değişim Şekil 33'de verilmektedir.

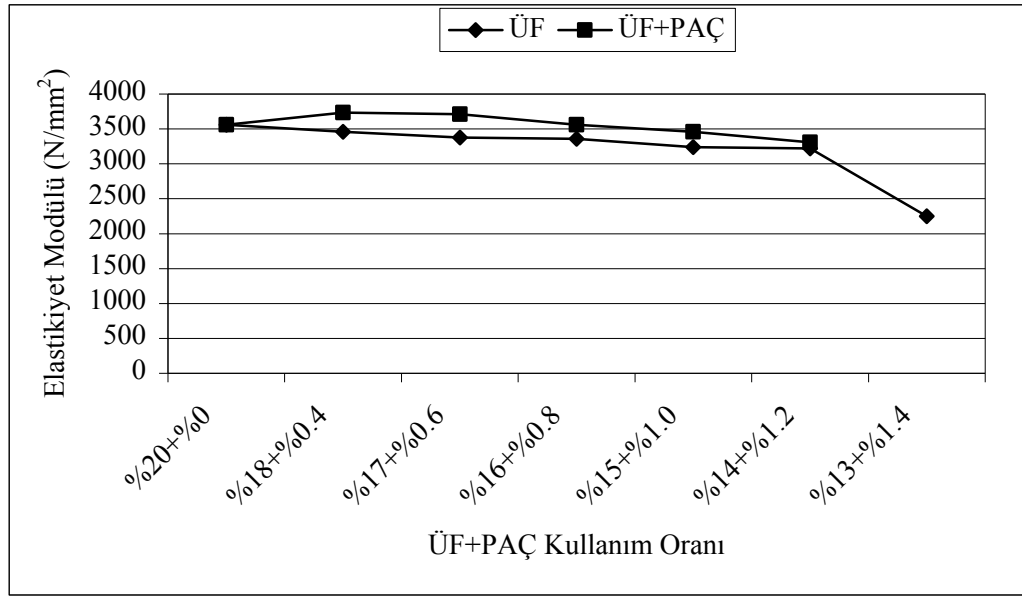


Şekil 33. Tanen çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait elastikiyet modülü değerlerindeki değişim

Şekilden de görüleceği üzere, üre çözeltisine benzer şekilde kontrol levhalarına göre artan kimyasal madde oranına bağlı olarak gittikçe azalan elastikiyet modülü değerleri elde edilmiştir. Serbest formaldehiti azaltmak için kullanılan tanen çözeltisinin tam kuru life göre %1.2 oranında yine tam kuru life göre %14 oranında ÜF tutkalına ilave edilmesiyle elde edilen levhanın elastikiyet modülü değerleri, EN standartlarına göre (9.4 mm kalınlıkta öngörülen)  $2500 \text{ N/mm}^2$ 'nin altına düşmektedir. Bu meydana gelen azalışta hem kullanılan tanen çözeltisi oranının hem de artan tanen çözeltisi oranıyla birlikte azalan tutkal kullanım oranının payı olduğu yapılan istatistiksel değerlendirmeler de ayrıntılı olarak verilmektedir. Kullanılan tanen çözeltisinin lif yapısında bazı değişimlere neden olduğu ve üretilen levhanın böylece direnç özelliklerini azaldığı düşünülmektedir.

#### 4.5.4. ÜF Tutkalına Propilamin Çözeltisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Elastikiyet Modülü Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi

Şekil 34'de tam kuru tutkal miktarı+PAÇ kimyasalı kullanım oranı yüzdeleri sırayla (%18+0.4), (%17+0.6), (%16+0.8), (%15+1.0), (%14+1.2) olarak seçilip üretilen levhalara ait elastikiyet modülü değerleri görülmektedir.

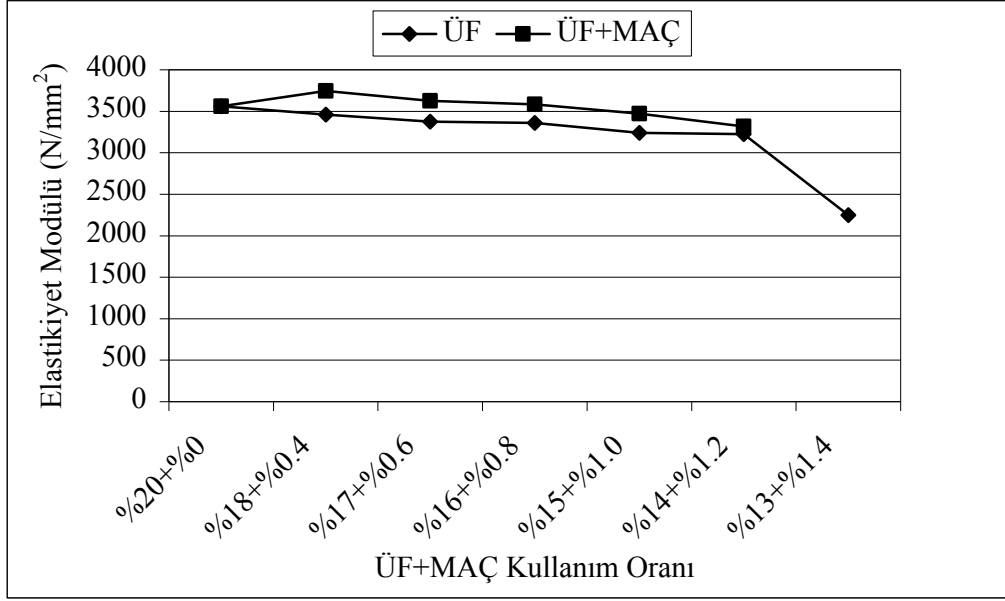


Şekil 34. Propilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait elastikiyet modülü değerlerindeki değişim

Tam kuru life göre yukarıda belirtilen oranlarda ÜF tutkalına yine tam kuru life göre %0, %0.4, %0.6, %0.8, %1.0 ve %1.2 oranlarında propilamin çözeltisi ilave edildiğinde üretilen levhaların elastikiyet modülü değerleri sırasıyla; 3559 N/mm<sup>2</sup>, 3713 N/mm<sup>2</sup>, 3643 N/mm<sup>2</sup>, 3558 N/mm<sup>2</sup>, 3459 N/mm<sup>2</sup> ve 3306 N/mm<sup>2</sup> olarak bulunmuştur. Bunun nedeni, propilaminin yapısal özelliği nedeniyle formaldehitte bağ oluşturarak, diğer taraftan ÜF tutkalının çapraz bağlanma kabiliyetini artırarak levhaların sağlamlığında gözle de görülür bir artış sağlamasıdır. Ebelewe ve arkadaşları, aminlerin yüksek oranlarda kullanımı hariç tutkal yapısında çapraz bağlanmayı arttırdığını bildirmişlerdir (Ebelewe vd., 1991,a;Pizzi, 1994). Propilamin çözeltisi kullanım oranı arttıkça levhaların elastikiyet modülü değerlerindeki azalma bu duruma dayalı olarak ortaya çıkmaktadır.

#### 4.5.5. ÜF Tutkalına Metilamin Çözeltisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Elastikiyet Modülü Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi

Tam kuru tutkal miktarı+MAÇ kimyasalı kullanım oranı yüzdeleri sırayla (%18+%0.4), (%17+%0.6), (%16+%0.8), (%15+%1.0), (%14+%1.2) olarak seçilip üretilen levhalara ait elastikiyet modülü değerlerindeki değişim Şekil 35'de gösterilmektedir.

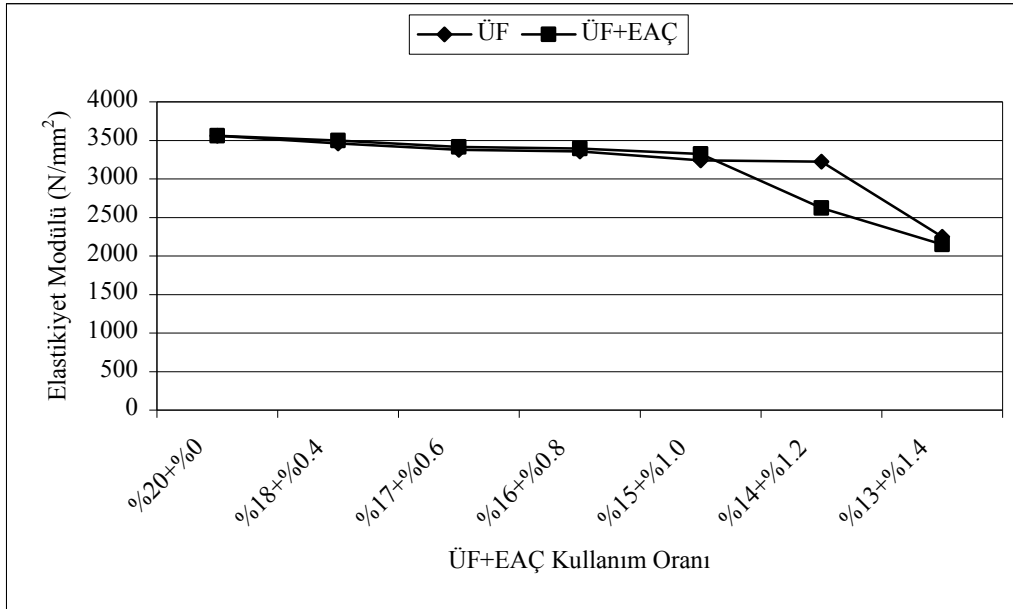


Şekil 35. Metilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait elastikiyet modülü değerlerindeki değişim

Metilamin çözeltisi kullanımıyla üretilen levhalara ait elastikiyet modülü değerlerinin kontrol levhalarından daha yüksek olduğu görülmektedir. Aynı zamanda artan çözelti kullanım oranına bağlı olarak elde edilen levhaların elastikiyet modülü değerlerinde azalma söz konusudur. Tam kuru life göre %18 oranında ÜF tutkalına yine tam kuru life göre %0.4 oranında metilamin çözeltisi ilavesi ile üretilen levhanın elastikiyet modülü değeri kontrol levhasına ait elastikiyet modülü değeri ile karşılaştırıldığında, elastikiyet modülü değerinde %7.56'lık bir artış sağladığı görülmektedir. Aminlerin ÜF tutkalındaki çapraz bağlanmayı artırdığı bilindiğinden bu olumlu özelliği sayesinde de elastikiyet modülü değerleri yüksek levhalar elde edilmiştir. Tablo 42'de de görüleceği üzere istatistiksel açıdan %5 yanılma olasılığıyla hem tutkal kullanım oranının hem de kimyasal madde oranının önemli olduğu görülmektedir. Metilamin çözeltisinin belirtilen oranlarda kullanımı ile elde edilen tüm levhalara ait elastikiyet modülü değerleri EN standardında belirtilen (9.4 mm kalınlık için 2500 N/mm<sup>2</sup>) değerlerin üzerinde olup, %0.4 metilamin çözeltisi kullanım oranında 3744 N/mm<sup>2</sup> iken, %1.2 metilamin çözeltisi kullanım oranında ise 3318 N/mm<sup>2</sup> olarak bulunmuştur.

#### 4.5.6. ÜF Tutkalına Etilamin Çözeltisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Elastikiyet Modülü Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi

Şekil 36’da tam kuru tutkal miktarı+EAC kimyasalı kullanım oranı yüzdeleri sırayla (%18+%0.4), (%17+%0.6), (%16+%0.8), (%15+%1.0), (%14+%1.2) olarak seçilip üretilen levhaların elastikiyet modülü değerleri görülmektedir. Artan etilamin çözeltisinin oranı ile birlikte levhaların elastikiyet modülü değerlerinde azalma belirlenmiştir.



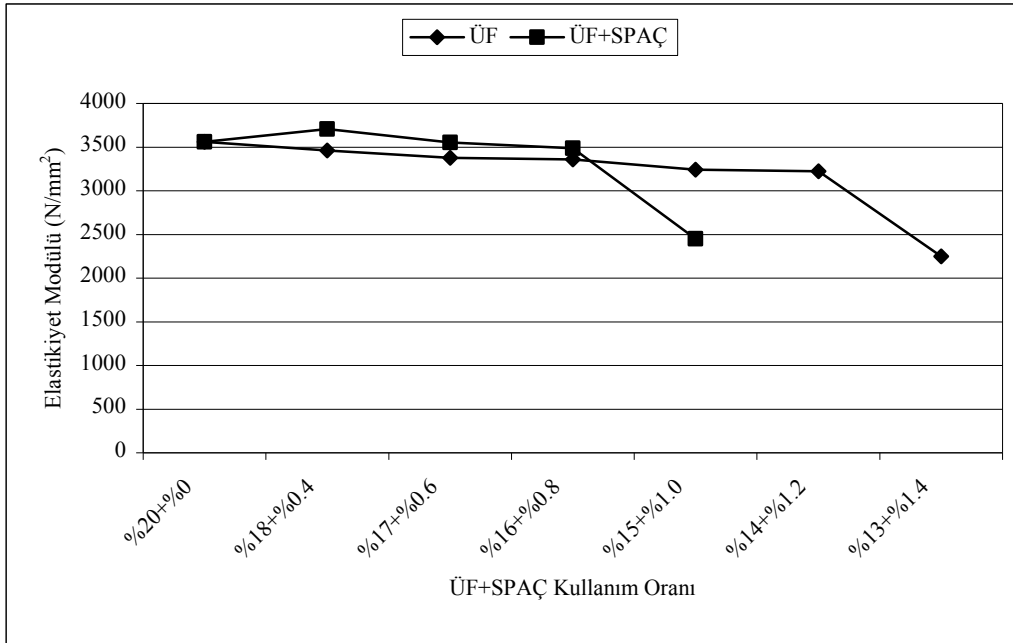
Şekil 36. Etilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait elastikiyet modülü değerlerindeki değişim

Şekilden de görüleceği üzere, etilamin çözeltisi kullanıldığında tutkal miktarı+kimyasal madde yüzdesi (%15+%1.0) olduğunda üretilen levhanın elastikiyet modülü değeri kontrol levhasından bir derece daha yüksek, bu kullanım oranından sonra ise levhalara ait elastikiyet modülü değerlerinde azalma olduğu ve de tam kuru life göre %13 oranında ÜF tutkalına %1.4 oranında (tam kuru life göre) etilamin çözeltisi ilave edildiğinde üretilen levhanın elastikiyet modülü değerinin standartlarda olması gereken değer altına düştüğü belirlenmiştir. Etilaminin bir amin bileşiği olmasından ve de ÜF tutkalında çapraz bağlanmayı artırmasından dolayı, bu kimyasalın %1.0 oranına (tam kuru life göre) kadar ÜF tutkalına ilavesiyle üretilen levhaların elastikiyet modülü değerlerinin, eğilme direnci ve yüzeye dik çekme mukavemeti değerlerini doğrulayacak paralellikte,

kontrol levhalarının elastikiyet modülü değerleri ile karşılaştırıldığında bir derece daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

#### 4.5.7. ÜF Tutkalına Siklopentilamin Çözeltisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Elastikiyet Modülü Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi

Şekil 37’de ise belirtilen oranlarda farklı yapısı ile diğer aminlerden ayrılan siklopentilamin çözeltisi kullanımı ile üretilen levhaların elastikiyet modülü değerlerindeki değişim gösterilmektedir.



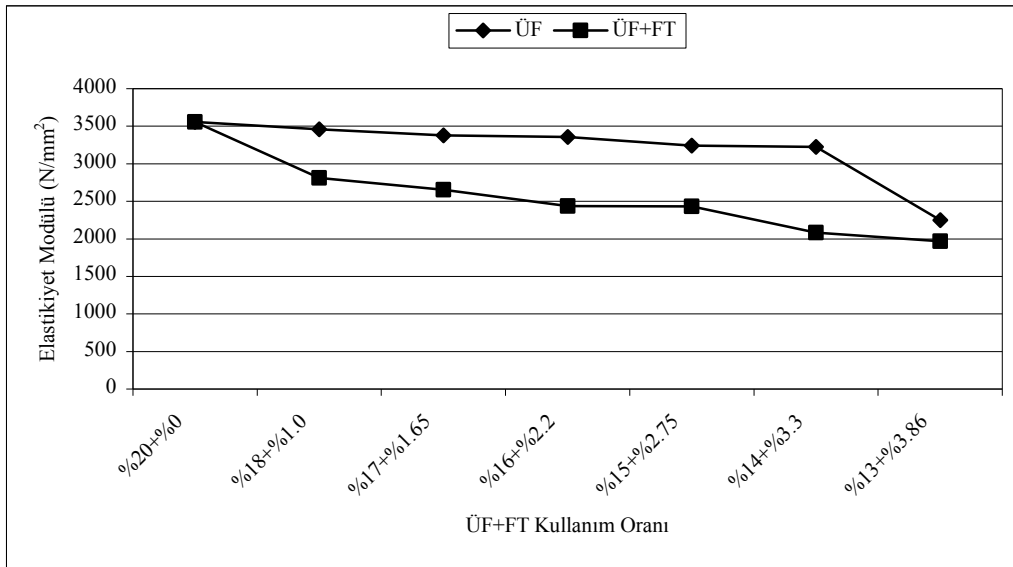
Şekil 37. Siklopentilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait elastikiyet modülü değerlerindeki değişim

Siklopentilamin kullanımı ile elde edilen levhaların elastikiyet modülü değerleri incelendiğinde; tam kuru life göre %15 oranındaki ÜF tutkalına yine tam kuru life göre %1.0 siklopentilamin çözeltisi ilavesi hariç bütün siklopentilamin çözeltisi kullanım oranlarında kontrol levhaları ile karşılaştırıldığında üre hariç diğer amin bileşiklerinde olduğu gibi daha yüksek değerler elde edilmiştir. Tam kuru life göre %0.4 oranında siklopentilamin çözeltisi %18 oranındaki ÜF tutkalına ilave edildiğinde üretilen levhaya ait elastikiyet modülü değeri kontrol levhası ile karşılaştırıldığında elastikiyet modülü değerlerinde %6.61’lik bir artış sağlandığı görülmektedir.

Tablo 42’de de görüleceği üzere elastikiyet modülü değerlerinde hem tutkal kullanım oranının hem de siklopentilamin çözeltisi kullanım oranının yapılan istatistiksel değerlendirmeler sonucunda %5 önem düzeyinde anlamlı olduğu bulunmuştur. Serbest formaldehiti azaltmak için kullanılan tüm kimyasal maddelerde olduğu üzere, siklopentilamin çözeltisinin yüksek oranlarda kullanımı ile tutkaldaki çapraz bağlanmanın olumsuz yönde etkilenmesi nedeniyle üretilen levhaların elastikiyet modülü değerlerinde azalma belirlenmiştir.

#### 4.5.8. ÜF Tutkalına Formaldehit Tutucu İlave Edilerek Üretilen Levhaların Elastikiyet Modülü Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi

Kullanılan kimyasallara ilave olarak, Çamsan A.Ş. tarafından üretilen %50 konsantrasyondaki formaldehit tutucu kullanıldığında ise üretilen levhalara ait elastikiyet modülündeki değişim Şekil 38’de verilmektedir. Diğer kimyasallardan farklı olarak kullanılan tam kuru tutkal+formaldehit tutucu oranları sırayla (%18+%1.0), (%17+%1.65), (%16+%2.2), (%15+%2.75), (%14+%3.3) ve (%13+%3.86) olarak seçilmiştir.



Şekil 38. Formaldehit tutucu ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait elastikiyet modülü değerlerindeki değişim

Bu kimyasal maddenin de kullanılması ile üretilen levhaların elastikiyet modülü değerlerinin de kullanılan kimyasal maddenin oranının artışına bağlı olarak azaldığı tespit



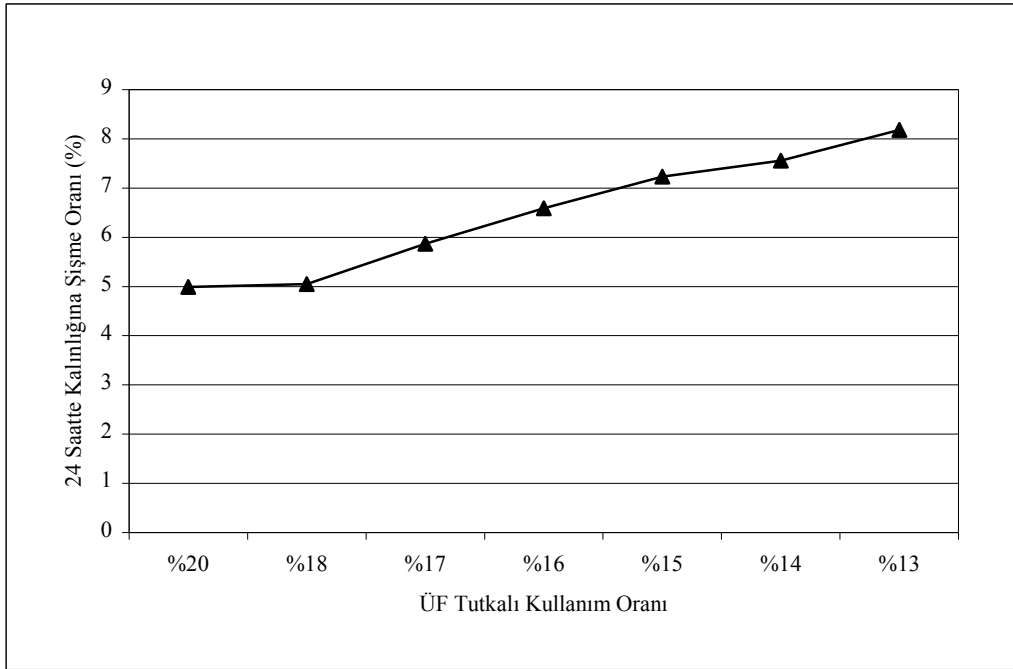
edilmiştir. Formaldehit tutucu kullanımında, tam kuru life göre tutkal miktarı+kimyasal madde yüzdesini belirten (%16+%2.2) oranda elde edilen elastikiyet modülü değerlerinin EN standartlarında belirtilen (9.4 mm kalınlıkta 2500 N/mm<sup>2</sup>) değerden daha az olduğu belirlenmiştir.

ÜF tutkalarında formaldehit emisyonunu azaltmak için farklı yöntemler mevcuttur. Bu yöntemlerden biri olan formaldehit tutucu kullanımı söz konusu olduğunda üretilen levhaların mekanik özelliklerini bu kimyasalların olumsuz yönde etkilediği bilinmektedir (URL-15, 1997). Şekilden de görüleceği üzere, formaldehit tutucu kullanımı ile serbest formaldehiti azaltmak amacıyla kullanılan diğer kimyasal maddelerden daha düşük elastikiyet modülü değerleri elde edildiği ve bu durumun formaldehit tutucuların genel itibariyle kullanımı söz konusu olduğunda levhaların mekanik özelliklerinde görülen azalma beklenen bir durum olarak literatürde de belirtildiği üzere ortaya çıkmaktadır.

#### **4.6. Kalınlık Artışına Ait Bulguların İrdelenmesi**

##### **4.6.1. Kontrol Levhalarının Kalınlık Artışına Ait Bulguların İrdelenmesi**

ÜF tutkalının %20, %18, %17, %16, %15, %14 ve %13 oranlarında kullanımı ile üretilen levhaların 24 saatteki kalınlık artışına ait değerler Şekil 39'da gösterilmektedir.

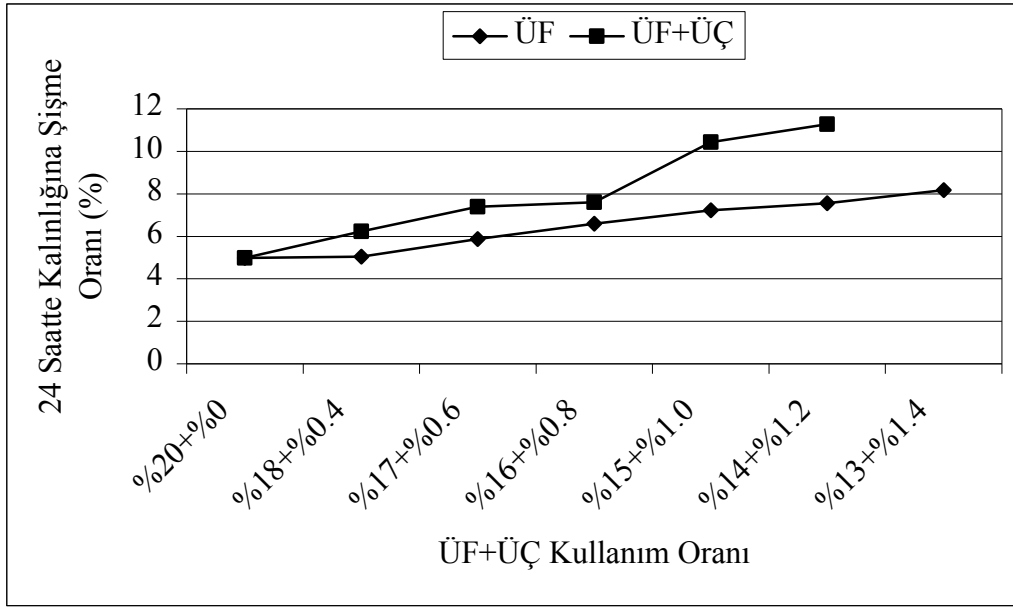


Şekil 39. ÜF tutkalı ile üretilen levhalara ait 24 saatteki kalınlık artışı değerlerindeki değişim

24 saatteki kalınlık artışı değerleri şekilden de görüleceği üzere, ÜF tutkal kullanım oranı azaldıkça artmaktadır. ÜF tutkalının kullanım oranına bağlı olarak elde edilen değerler sırasıyla; %4.99, %5.05, %5.87, %6.59, %7.23, %7.56 ve %8.18 olarak bulunmuştur. Tutkal kullanım oranı azaldıkça 24 saatte su alma değerlerinde artış görülmektedir. Bu durum tutkal kullanım oranının azalmasına bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Tablo 52’de de görüleceği üzere istatistiksel olarak %5 yanılma olasılığı ile kontrol levhalarının kullanım oranlarının 24 saatte su alma oranı üzerinde anlamlı oldukları bulunmuştur.

#### 4.6.2. ÜF Tutkalına Üre Çözültisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Kalınlık Artışına Ait Bulguların İrdelenmesi

Şekil 40’da tam kuru tutkal miktarı+ÜÇ kimyasalı kullanım oranı yüzdeleri sırayla (%18+%0.4), (%17+%0.6), (%16+%0.8), (%15+%1.0), (%14+%1.2) olarak seçilip üretilen levhalara ait 24 saatteki kalınlığının şişme değerlerindeki değişim görülmektedir.

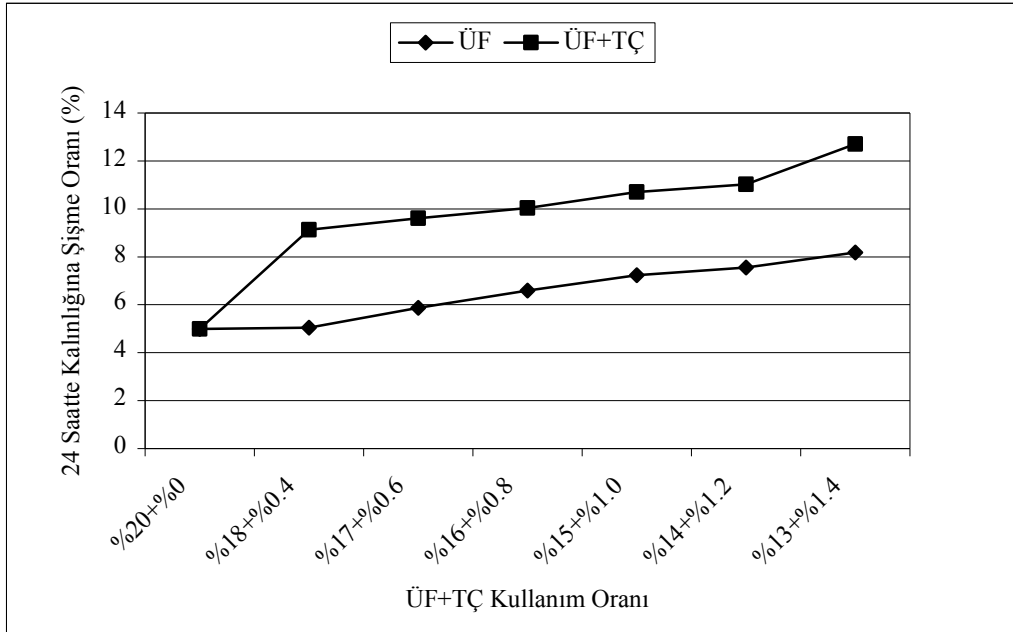


Şekil 40. Üre çözültisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait 24 saatte kalınlık artışı değerlerindeki değişim

Üre çözültisi ilave edildiğinde; bütün kullanım oranlarında kalınlığına şişme değerleri kontrol levhalarına göre daha yüksek bulunmuştur. Tam kuru tutkal miktarı+kimyasal madde yüzdeleri (%15+%1.0) olduğunda üretilen levhaya ait 24 saatte kalınlık artışı değeri %10.44 iken kontrol levhasında ise %7.23 olarak bulunmuştur. Üre çözültisi kullanım oranı arttıkça levhanın kalınlığına şişme değerinin de arttığı görülmektedir. Tablo 46 ve Tablo 48'deki verilerden de anlaşılacağı üzere elde edilen levhaların 24 saat kalınlık artışı değerlerinde hem kullanılan üre çözültisinin hem de azalan tutkal kullanım oranının etkisi olduğu istatistiksel olarak da %5 yanılma olasılığıyla belirlenmiştir. EN standartları açısından kalınlık artışına ait sonuçlar irdelendiğinde; bütün oranlarda %12 (9.4 mm kalınlıktaki MDF'de olması gerekli) değerinin altında veriler elde edilmiştir. Üre çözültisi ilaveli levhaların serbest formaldehitin azaltılmasında önemli rolü olduğu bilinmekle beraber, levhanın fiziksel özelliklerinde istenmeyen artışlara neden olduğu görülmektedir. Literatürde de, odun esaslı ürünlerde, özellikle yongalevhada, ürenin formaldehit bağlayıcı olarak kullanılması söz konusu olduğunda, üretilen levhaların fiziksel özelliklerinin olumsuz yönde etkilendiği ifade edilmektedir (URL-18, 1992).

#### 4.6.3. ÜF Tutkalına Tanen Çözeltilisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Kalınlık Artışına Ait Bulguların İrdelenmesi

Şekil 41’de tam kuru tutkal miktarı+TÇ kimyasalı kullanım oranı yüzdeleri sırayla (%18+%0.4), (%17+%0.6), (%16+%0.8), (%15+%1.0), (%14+%1.2) olarak seçilip üretilen levhaların kalınlık artışı değerleri üzerindeki değişim görülmektedir.



Şekil 41. Tanen çözeltilisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait 24 saatte kalınlık artışı değerlerindeki değişim

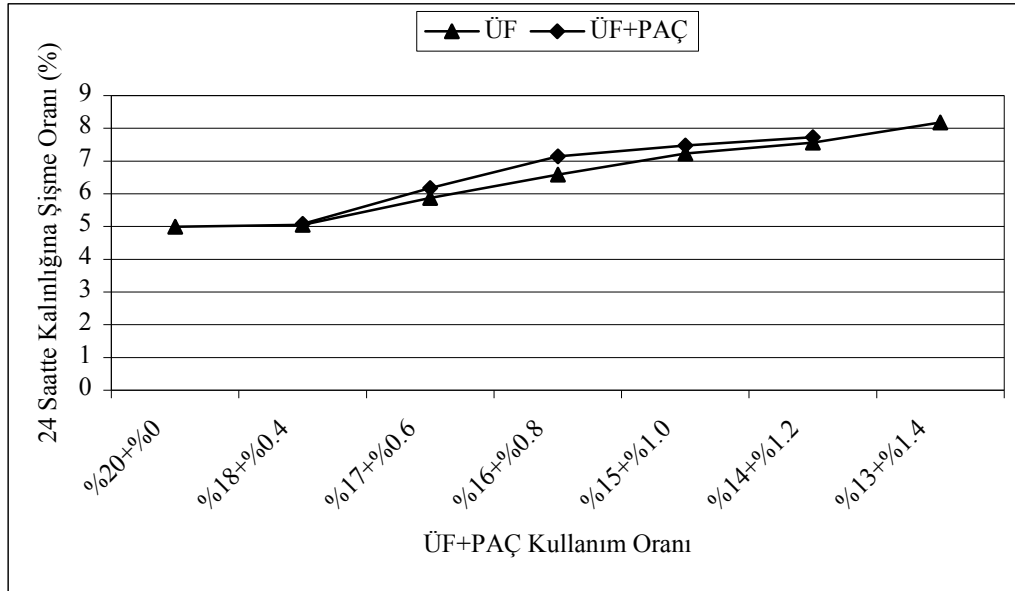
Tanen çözeltilisi ilave edildiğinde; kullanılan kimyasal madde oranı arttıkça üretilen levhaların kalınlığına şişme değerinin arttığı görülmektedir. Tam kuru life göre %0.4 oranında TÇ kullanıldığında elde edilen kalınlığına şişme oranı %9.13 iken kontrol levhasında bu değer sadece %5.05’dir. %1.4 oranında TÇ kullanımında ise elde edilen kalınlığına şişme oranı %12.70 iken, kontrol levhasına ait kalınlığına şişme oranı %8.18 olarak belirlenmiştir. EN standartları göz önünde bulundurulduğunda; %1.4 tanen çözeltilisi oranı hariç diğer bütün oranlarda standartta belirtilen (9.4 mm kalınlıktaki MDF için) %12 değerinin altında değerler elde edilmiştir.

Mosiewicki ve arkadaşları, odun unu/tanen içerikli tutkal bileşenlerinin termal ve mekanik özellikleri üzerinde yaptıkları araştırmada; tanen kullanılması durumunda odun unu muamele edilmiş liflerden tanenin daha fazla higroskopik özellik gösterdiğini ve su

absorpsiyonu arttığı için mekanik özelliklerin de önemli oranda azaldığını belirtmişlerdir (Mosiewicki vd., 2003). Serbest formaldehiti azaltmak amacıyla kullanılan tanen çözeltisinin 24 saatte kalınlığına şişme değerinde görülen artışın da bu duruma bağlı olarak meydana geldiği düşünülmektedir.

#### 4.6.4. ÜF Tutkalına Propilamin Çözeltisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Kalınlık Artışına Ait Bulguların İrdelenmesi

Tam kuru tutkal miktarı+PAÇ kimyasalı kullanım oranı yüzdeleri sırayla (%18+%0.4), (%17+%0.6), (%16+%0.8), (%15+%1.0), (%14+%1.2) olarak seçilip ÜF tutkalına ilave edilmesi durumunda kalınlık artışına ait veriler Şekil 42’de verilmektedir. Kullanılan propilamin çözeltisinin kullanım oranı arttıkça kalınlığına şişme değerlerinin arttığı görülmektedir.



Şekil 42. Propilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait 24 saatte kalınlık artışı değerlerindeki değişim

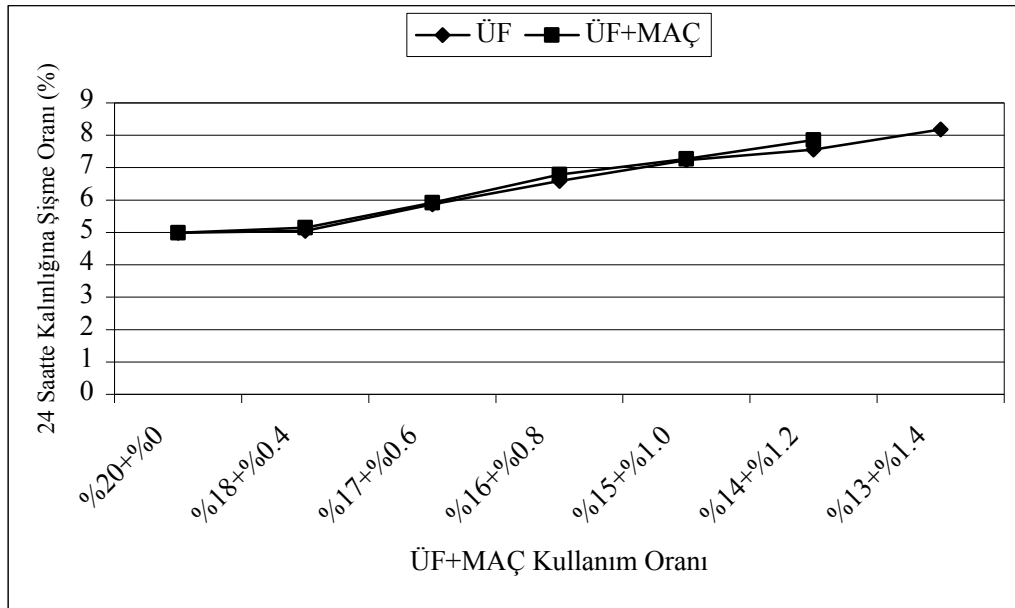
Propilamin çözeltisi kullanımı ile mekanik özelliklerinde görülen artışa paralellik gösterecek doğrultuda kontrol levhalarına göre 24 saatte kalınlık artışı değerlerinde çok az artış olduğu görülmektedir. Ayrıca, üre çözeltisi ve tanen çözeltisi ile kıyaslandığında kalınlığına şişmede görülen artışlar, propilamin çözeltisi kullanımı söz konusu olduğunda daha makul seviyede seyretmektedir. Özellikle, tam kuru life göre %14 oranında ÜF

tutkalına %1.2 oranında propilamin çözeltisi ilave edildiğinde üretilen levhanın kalınlığına şişme oranı %7.73 olup, sadece %14 oranında ÜF tutkalı (tam kuru life göre) kullanımında üretilen kontrol levhasının kalınlığına şişme değeri ise %7.56'dır. Propilamin çözeltisinin bütün oranlarında elde edilen kalınlık artışı değerlerinin standartta belirtilen %12 değerinin çok daha altında olduğu tespit edilmiştir.

Ebelewe ve arkadaşları (Ebelewe ve ark.,1991, b) ve Higuchi ve arkadaşları (Higuchi vd., 1979) primer tetra, tri ve diaminleri kullanarak ÜF tutkallarını modifiye etmişler ve elde edilen tutkal kullanılarak üretilen kompozit odun ürünlerinde mevcut bağlar bozulduğundan su direncinin arttığını belirlemişlerdir. Propilamin kullanımında 24 saatte kalınlığına artışın daha az olmasının nedeninin bu durumdan ileri geldiği düşünülmektedir.

#### 4.6.5. ÜF Tutkalına Metilamin Çözeltisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Kalınlık Artışına Ait Bulguların İrdelenmesi

Şekil 43'de tam kuru tutkal miktarı+MAÇ kimyasalı kullanım oranı yüzdeleri sırayla (%18+%0.4), (%17+%0.6), (%16+%0.8), (%15+%1.0), (%14+%1.2) olarak kullanılması durumunda kalınlık artışına ait değerler gösterilmektedir.

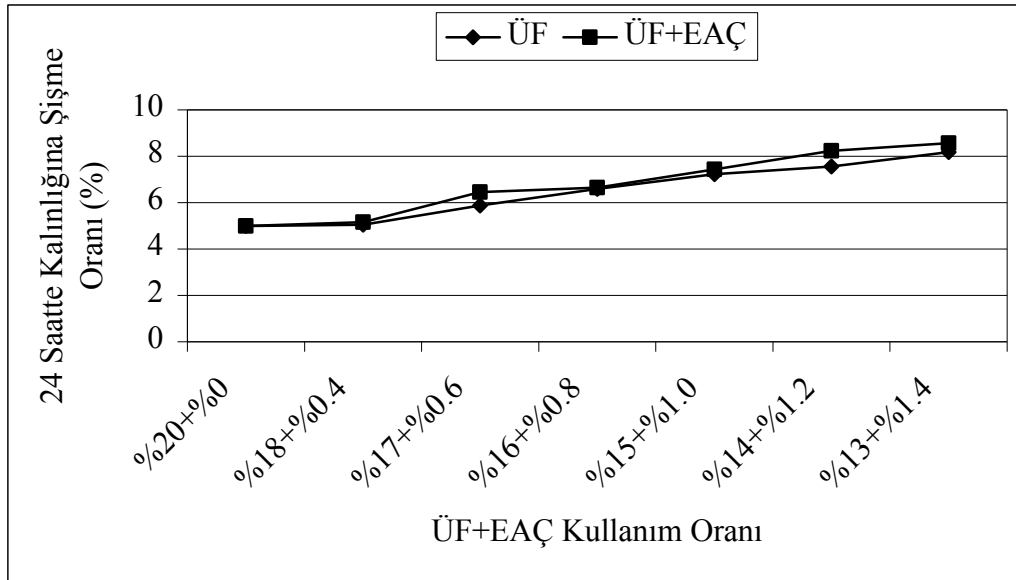


Şekil 43. Metilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait 24 saatte kalınlık artışı değerlerindeki değişim

Diğer bir kimyasal madde olarak kullanılan metilamin çözeltisinin kullanım oranı arttıkça 24 saatte kalınlığına şişme değerlerinde görülen artışın oldukça az olduğu görülmektedir. Metilamin çözeltisinin tam kuru life göre %0.4, %0.6, %0.8, %1.0 %1.2 oranlarında yukarıda belirtilen oranlarda ÜF tutkalına ilavesi durumunda üretilen levhaların kalınlığına şişme değerleri sırasıyla %5.15, %5.92, %6.79, %7.27 ve %7.85 olarak elde edilmiştir. 24 saatte kalınlığına şişme değerlerindeki artış üre ve tanen çözeltisi ilaveli levhalar ile kıyaslandığında daha düşük seviyededir. Bunun, aminin tutkalın yapısında çapraz bağlanmayı artırmasına dayalı olarak tutkalın suya karşı dayanıklılığının artması sonucu meydana geldiği düşünülmektedir.

#### 4.6.6. ÜF Tutkalına Etilamin Çözeltisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Kalınlık Artışına Ait Bulguların İrdelenmesi

Tam kuru tutkal miktarı+EAC kimyasalı kullanım oranı yüzdeleri sırayla (%18+%0.4), (%17+%0.6), (%16+%0.8), (%15+%1.0), (%14+%1.2) olarak kullanılması durumunda üretilen levhaların 24 saatte kalınlık artışı değerlerindeki değişim Şekil 44'de görülmektedir.



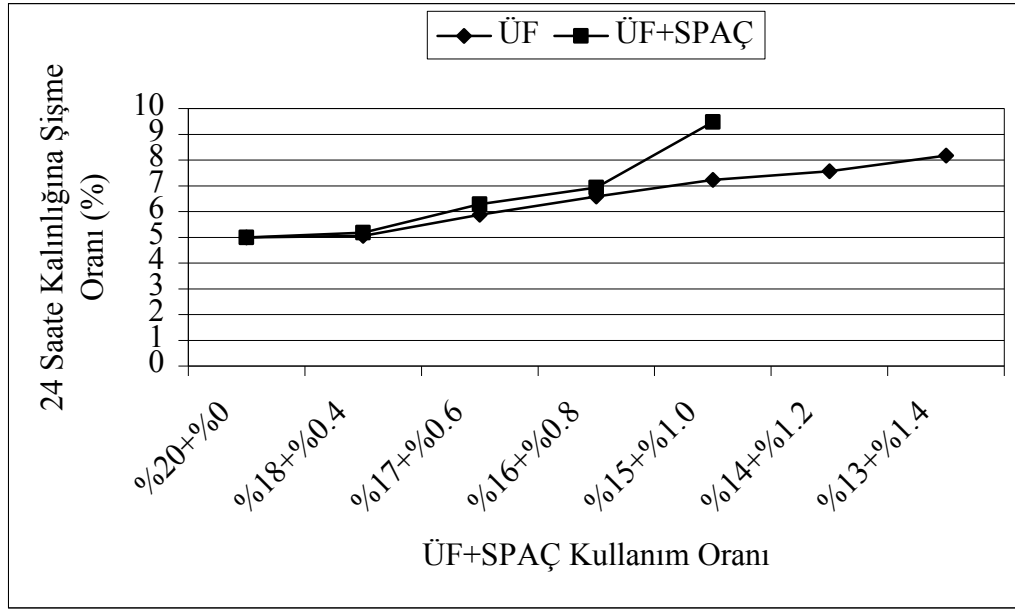
Şekil 44. Etilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait 24 saatte kalınlık artışı değerlerindeki değişim

Etilamin çözeltisi kullanıldığında üretilen levhalara ait 24 saat kalınlık artışı değerleri verilmiş olan Şekil 44 incelendiğinde; %17 oranında ÜF tutkalına etilamin çözeltisinin %0.6 oranında (tam kuru life göre) ilavesi ile üretilen levhanın kalınlık artışı oranı kontrol levhasına oranla daha yüksek olup, diğer kullanım oranlarında ise kontrol levhalarına yakın değerler elde edilmiştir. Tablo 48'de de görüleceği üzere diğer özelliklerde olduğu gibi bu fiziksel özellikte de hem tutkal kullanımının hem de kimyasal madde oranının istatistiksel olarak %5 önem düzeyiyle anlamlı olduğu belirlenmiştir. Ebelewe ve arkadaşları (Ebelewe vd., 1991, a), primer tetra, tri ve diaminleri kullanarak ÜF tutkallarını modifiye etmişler ve elde edilen tutkal kullanılarak üretilen kompozit odun ürünlerinde mevcut bağlar bozulduğundan su direncinin arttığını belirlemişlerdir. Etilamin çözeltisi kullanımında kontrol levhalarına yakın değerlerin elde edilmesinin nedeninin bu durumdan ileri geldiği düşünülmektedir.

#### **4.6.7. ÜF Tutkalına Siklopentilamin Çözeltisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Kalınlık Artışına Ait Bulguların İrdelenmesi**

Tam kuru tutkal miktarı+SPAÇ kimyasalı kullanım oranı yüzdeleri sırayla (%18+%0.4), (%17+%0.6), (%16+%0.8), (%15+%1.0), (%14+%1.2) olarak kullanılması durumunda üretilen levhaların 24 saatte kalınlık artışı değerleri üzerine olan değişim Şekil 45'de verilmektedir. Bu çözeltiliye ait kullanılan oran arttıkça üretilen levhaların 24 saatte kalınlık artışı değerlerinde artış görüldüğü belirlenmiştir.





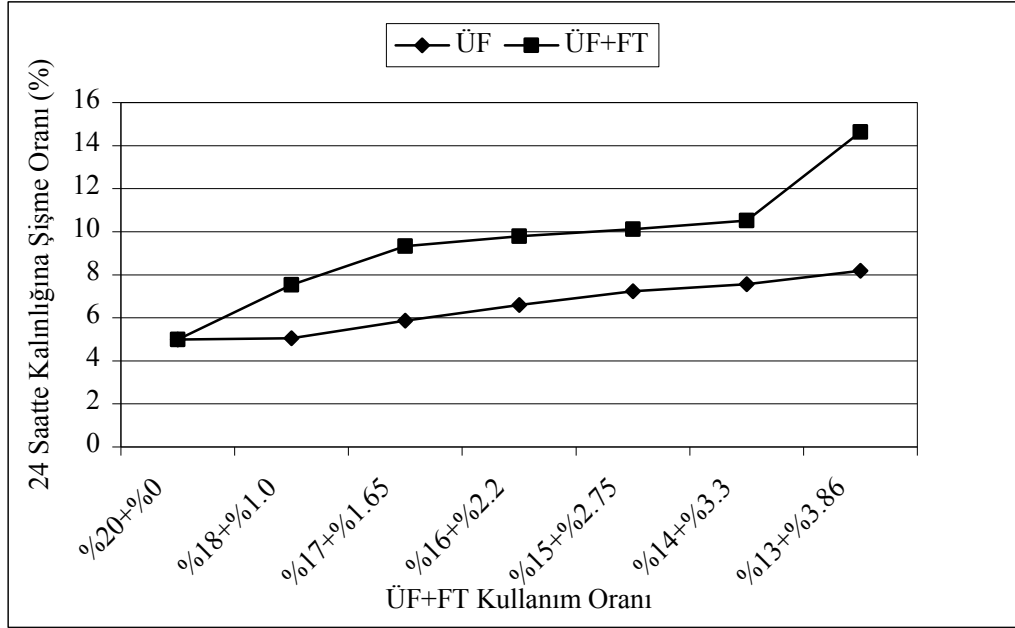
Şekil 45. Siklopentilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait 24 saatte kalınlık artışı değerlerindeki değişim

Farklı yapısı ile diğer aminlerden ayrılan siklopentilamin çözeltisi kullanımında da üre ve tanen çözeltisi kullanımında elde edilen kalınlık artışı değerlerinden daha düşük değerler göze çarpmaktadır. %0.4 oranında siklopentilamin kullanımında (tam kuru life göre) elde edilen 24 saatte kalınlığına şişme değeri %5.18 iken kontrol levhasına ait kalınlığına şişme oranı %5.05, %0.6 oranında SPAÇ kullanımında %6.28 iken kontrol levhasında %5.87, %0.8 oranında SPAÇ kullanımında %6.93 olup kontrol levhasında ise %6.59 ve %1.0 oranında SPAÇ kullanımında ise %9.48 iken kontrol levhasına ait kalınlığına şişme oranının %7.23 olduğu bulunmuştur. Özellikle, %15 oranında ÜF tutkalına %1.0 siklopentilamin çözeltisi ilave edildiğinde üretilen levhanın kalınlığına şişme oranında kontrol levhasına göre daha fazla artış görülmektedir. Bu durum, siklopentilamin çözeltisinin kimyasal yapısı gereği yüksek oranlarda kullanımının kalınlığına şişme oranında olumsuz özellik göstermesinden dolayı ortaya çıkmaktadır.

#### 4.6.8. ÜF Tutkalına Formaldehit Tutucu İlave Edilerek Üretilen Levhaların Kalınlık Artışına Ait Bulguların İrdelenmesi

Kullanılan kimyasallara ilave olarak, Çamsan A.Ş. tarafından üretilen %50 konsantrasyondaki formaldehit tutucu kullanıldığında ise üretilen levhalara ait kalınlık artışı değerlerindeki değişim Şekil 46'da verilmektedir. Diğer kimyasallardan farklı olarak

kullanılan tam kuru tutkal+formaldehit tutucu oranları sırayla (%18+%1.0), (%17+%1.65), (%16+%2.2), (%15+%2.75), (%14+%3.3) ve (%13+%3.86) olarak seçilmiştir. Kullanılan formaldehit tutucunun oranı arttıkça elde edilen kalınlık artışı değerlerin arttığı görülmektedir.



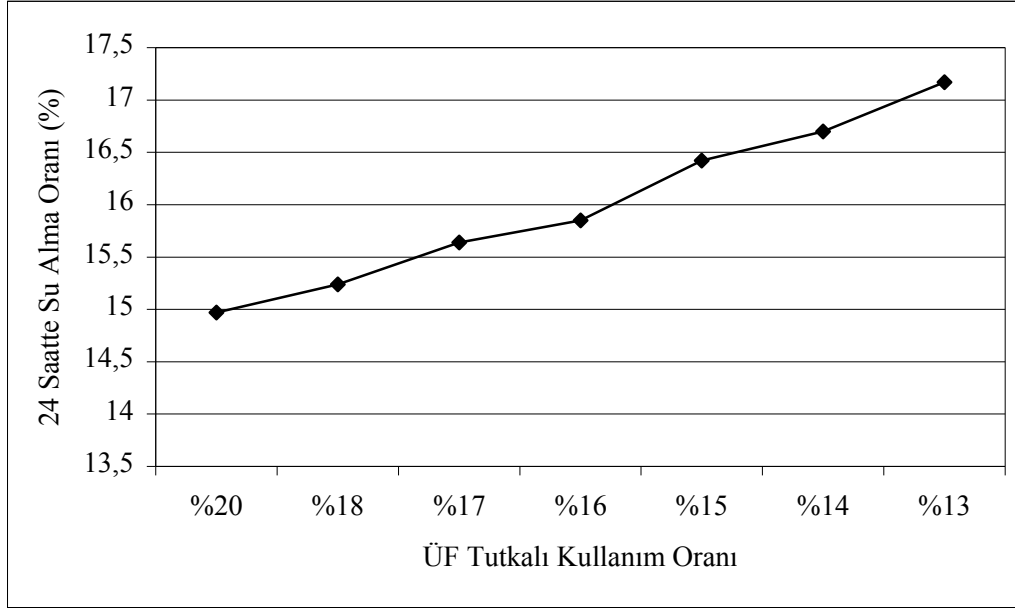
Şekil 46. Formaldehit tutucu ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait 24 saatte kalınlık artışı değerlerindeki değişim

Serbest formaldehiti azaltmak amacıyla kullanılan bir diğer kimyasal madde olan formaldehit tutucuya ait 24 saatte kalınlık artışı değerlerindeki değişim göz önünde bulundurulduğunda; belirtilen oranlarda formaldehit tutucu ilaveli levhalardan elde edilen kalınlığına şişme değerleri sırasıyla %7.53, %9.33, %9.79, %10.11, %10.52 ve %14.63 olup, kontrol levhalarına ait değerler ise %5.05, %5.87, %6.59, %7.23, %7.56 ve %8.18 olarak belirlenmiştir. Formaldehit tutucuların literatürde belirtildiği üzere levhaların üretiminde kullanılan tutkala ilave edildiklerinde levhaların gerek fiziksel özelliklerinde gerek mekanik özelliklerinde olumsuz etki gösterdikleri bilinen bir gerçek olduğundan söz konusu formaldehit tutucu kullanılması durumunda üretilen levhalara ait kalınlığına şişme oranlarındaki artış beklenen bir durum olarak ortaya çıkmaktadır.

#### 4.7. Su Alma Oranına Ait Bulguların İrdelenmesi

##### 4.7.1. Kontrol Levhalarının Su Alma Oranına Ait Bulguların İrdelenmesi

Şekil 47'de %20, %18, %17, %16, %15, %14 ve %13 oranlarında kullanılan ÜF tutkalı ile üretilen levhaların su alma oranlarında meydana gelen değişim görülmektedir.



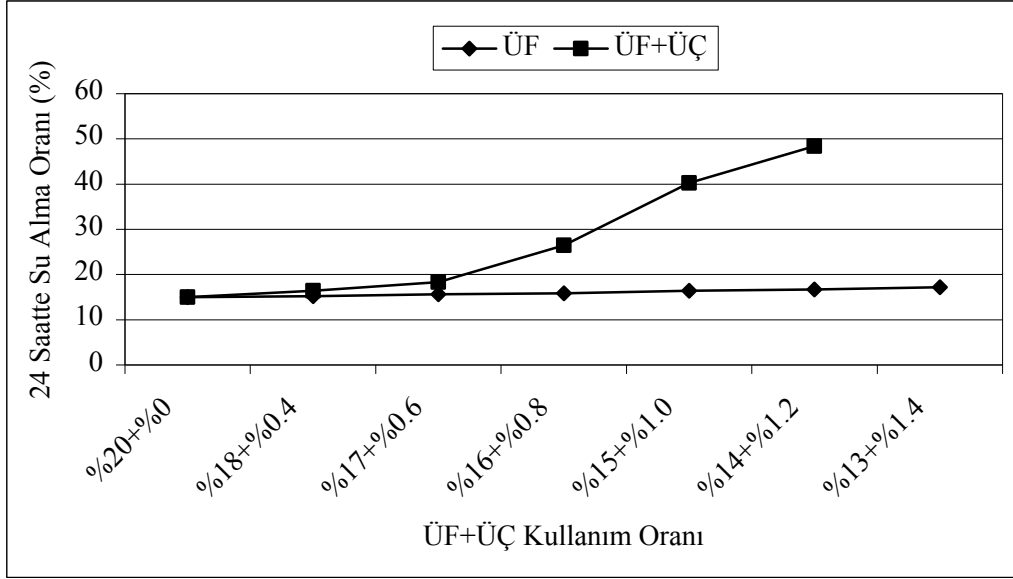
Şekil 47. ÜF tutkalı ile üretilen levhalara ait 24 saatte su alma değerlerindeki değişim

Elde edilen 24 saatte su alma oranları sırasıyla; %14.97, %15.24, %15.64, %15.85, %16.42, %16.70, %17.17 olarak elde edilmiştir. Kontrol levhalarındaki su alma oranlarının kullanılan tutkal oranı azaldıkça az da olsa artış gösterdiği görülmektedir. ÜF tutkalının kullanım oranı azaldıkça lif-lif bağlanması olumsuz etkilenmekte ve böylece levhaların mekanik özelliklerinde olumsuz etkilere neden olduğu gibi su alma oranlarında da artış gözlenmektedir.

##### 4.7.2. ÜF Tutkalına Üre Çözültisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Su Alma Oranına Ait Bulguların İrdelenmesi

Tam kuru tutkal miktarı+ÜÇ kimyasalı kullanım oranı yüzdeleri sırayla (%18+%0.4), (%17+%0.6), (%16+%0.8), (%15+%1.0), (%14+%1.2) olarak kullanılması

durumunda üretilen levhaların 24 saat su alma oranlarındaki değişim Şekil 48’de verilmektedir.



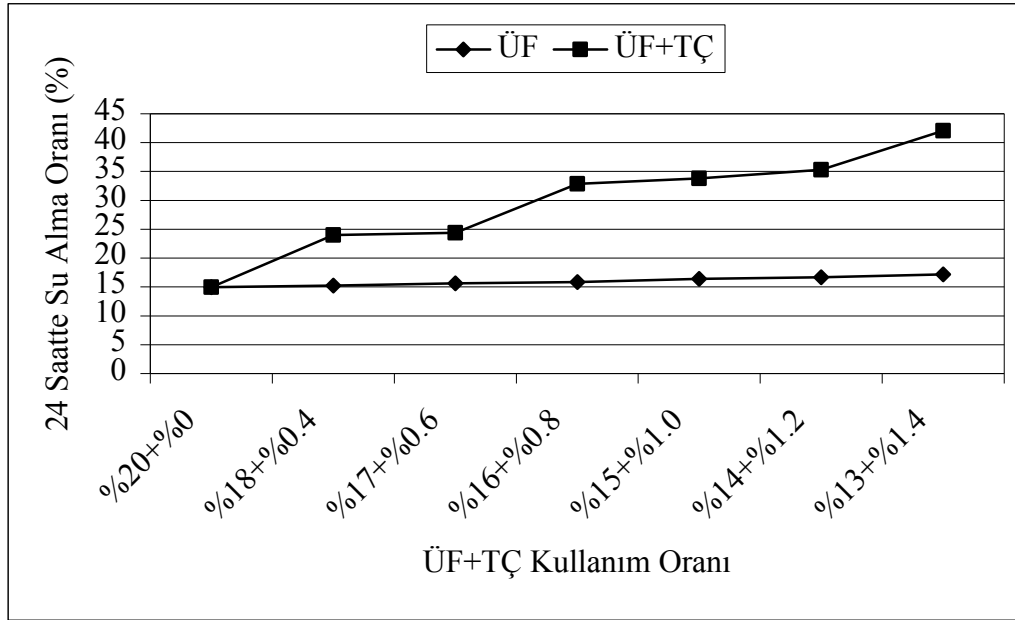
Şekil 48. Üre çözültisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait 24 saatte su alma değerlerindeki değişim

Üre çözültisi ilave edilmesi durumunda, 24 saatte su alma oranına ait veriler incelendiğinde; kullanılan üre çözültisi oranı arttıkça su alma oranlarında artış görülmektedir. Tam kuru life göre üre çözültisi kullanım oranı %0.4 iken su alma oranı %16.45, %0.6 oranında %18.35, %0.8 oranında %26.43, %1.0 oranında %40.29 ve %1.2 oranında ise su alma oranı %48.42 olarak elde edilmiştir.

Serbest formaldehiti azaltmak amacıyla kullanılan kullanılan amin bileşikleri içerisinde su alma değerlerinde en fazla artış üre çözültisi kullanımında meydana gelmiştir. Bu durumun üre çözültisi kullanılarak üretilen levhada tabaka ayrılması meydana gelmesinden ve zamanla levhada kontrol edilemeyen hidroliz reaksiyonlarının ortaya çıkmasından kaynaklanmış olduğu düşünülmektedir. Bunun nedeni ürenin sahip olduğu hidrojen atomları nedeniyle su çekmelerinden ileri gelmektedir.

#### 4.7.3. ÜF Tutkalına Tanen Çözeltisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Su Alma Oranına Ait Bulguların İrdelenmesi

Tam kuru tutkal miktarı+TÇ kimyasalı kullanım oranı yüzdeleri sırayla (%18+%0.4), (%17+%0.6), (%16+%0.8), (%15+%1.0), (%14+%1.2) olarak kullanılması durumunda üretilen levhaların 24 saatte su alma oranlarında meydana gelen değişim Şekil 49’da gösterilmektedir.



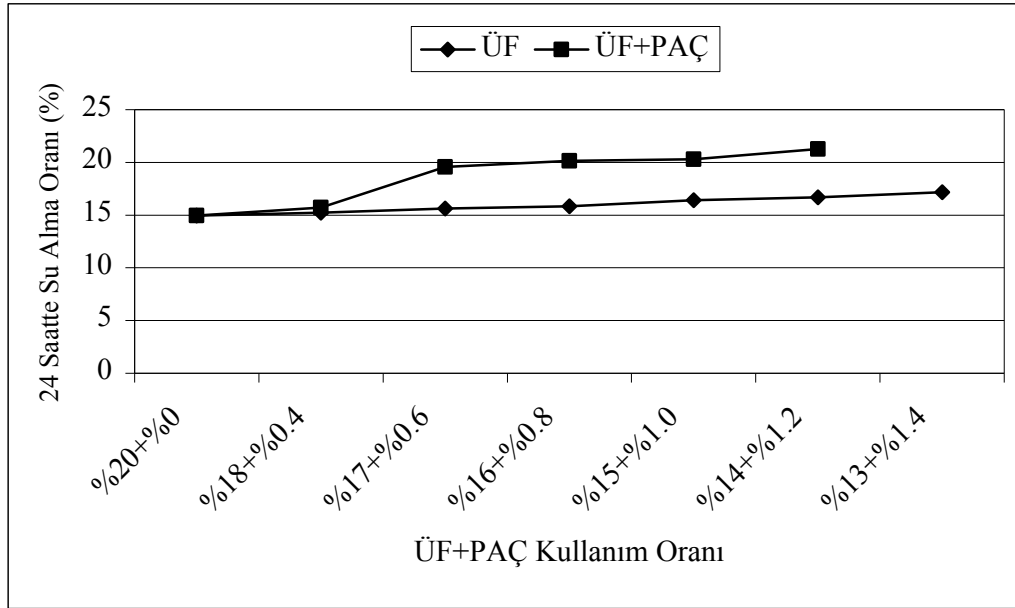
Şekil 49. Tanen çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait 24 saatte su alma değerlerindeki değişim

Tanen çözeltisi tam kuru life göre yukarıda belirtilen oranlarda ÜF tutkalına ilave edildiğinde elde edilen su alma oranları sırasıyla, %24.01, %24.37, %32.89, %33.80, %35.29 olarak elde edilmiştir. Tam kuru life göre %13 oranında tutkala %1.4 TÇ ilave edilmesi ile üretimi gerçekleştirilen levhanın su alma oranının ise kontrol levhasına göre su alma oranında çok büyük bir artış olduğu görülmektedir. Mosiewicki ve arkadaşları (Mosiewicki vd., 2003)., odun unu/tanen içerikli tutkal bileşenlerinin termal ve mekanik özellikleri üzerinde yaptıkları araştırmada; tanen kullanılması durumunda odun unu muamele edilmiş liflerden tanenin daha fazla higroskopik özellik göstermesinden dolayı su absorpsiyonunun arttığını belirlemişlerdir. Tanen çözeltisinin yüksek oranlarda kullanımı ile üretilen levhaların su alma oranlarında meydana gelen artışın bu nedenden ileri geldiği

düşünülmektedir. Ayrıca, bu durumun daha önce de bahsedildiği üzere yapraklı ağaç kabuğundan üretilen tanenin iğne yapraklı ağaç taneni kadar su iticilikte etkili olmamasından kaynaklanmaktadır. Tablo 52’de de tanen çözeltisi kullanımının istatistiksel olarak %5 önem düzeyiyle anlamlı olduğu, Tablo 54’de ise tutkal kullanım oranının su alma değeri üzerinde anlamsız olduğu bulunmuştur.

#### 4.7.4. ÜF Tutkalına Propilamin Çözeltisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Su Alma Oranına Ait Bulguların İrdelenmesi

Şekil 50’de görüldüğü üzere, tam kuru tutkal miktarı+PAÇ kimyasalı kullanım oranı yüzdeleri sırayla (%18+%0.4), (%17+%0.6), (%16+%0.8), (%15+%1.0), (%14+%1.2) olarak kullanılması durumunda üretilen levhaların 24 saatte su alma oranlarında meydana gelen değişim gösterilmektedir.



Şekil 50. Propilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait 24 saatte su alma değerlerindeki değişim

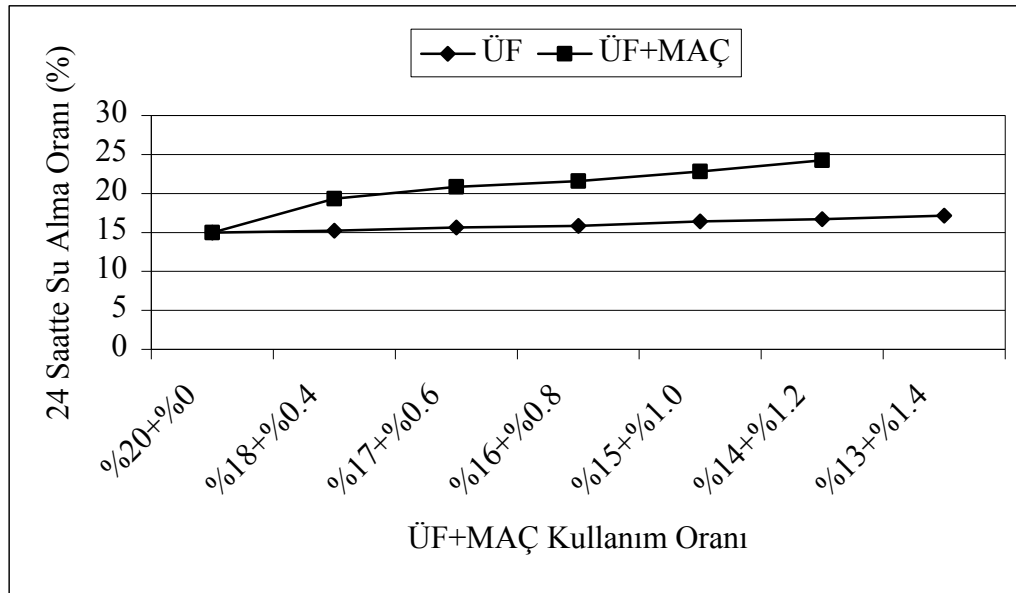
Propilamin çözeltisi kullanılarak üretilen levhaların 24 saatte su alma oranları diğer kimyasal maddelerde olduğu gibi kontrol levhalarına oranla meydana gelen artışta kullanılan propilamin çözeltisinin ve tutkal kullanım oranının etkili olduğu ve özellikle propilamin çözeltisinin kullanım oranı arttıkça 24 saatte su alma değerini az da olsa

artırdığı gözlenmiştir. Tablo 52’de propilamin çözeltisinin istatistiksel olarak da %5 yanılma olasılığıyla anlamlı oldukları belirlenmiştir. Tablo 54’de ise tutkal kullanım oranının istatistiksel olarak %5 yanılma olasılığı ile anlamlı olmadığı bulunmuştur.

Modifiye edilmiş ÜF tutkalının çapraz bağlanma kabiliyetinin primer tetra, tri ve diaminin üreden daha fazla reaktif olmasına bağlı olarak arttığı bilinmektedir. Artan çapraz bağlanma sayesinde daha iyi kalitede tutkal eldesi mümkün olmaktadır (Coppock, 1996). Higuchi ve arkadaşlarının çeşitli amin bileşikleri ile ÜF tutkalını modifiye ettiklerinde tutkalın su direncinin artırdığını bulmuşlardır (Higuchi vd., 1979). Serbest formaldehiti azaltmak amacıyla kullanılan propilamin çözeltisi gibi kimyasalların yapıları farklı olduğundan tutkalla gösterdikleri etkileşim sonucu üretilen levhaların fiziksel özelliklerinde değişim gösterdikleri tahmin edilmektedir. Propilamin çözeltisi kullanımında üre ve tanen çözeltisi ile karşılaştırıldığında daha düşük su alma değerleri elde edilmiştir.

#### 4.7.5. ÜF Tutkalına Metilamin Çözeltisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Su Alma Oranına Ait Bulguların İrdelenmesi

Şekil 51’de tam kuru tutkal miktarı+MAÇ kimyasalı kullanım oranı yüzdeleri sırayla (%18+%0.4), (%17+%0.6), (%16+%0.8), (%15+%1.0), (%14+%1.2) olarak kullanılması durumunda üretilen levhaların 24 saatteki su alma oranlarındaki değişim görülmektedir.

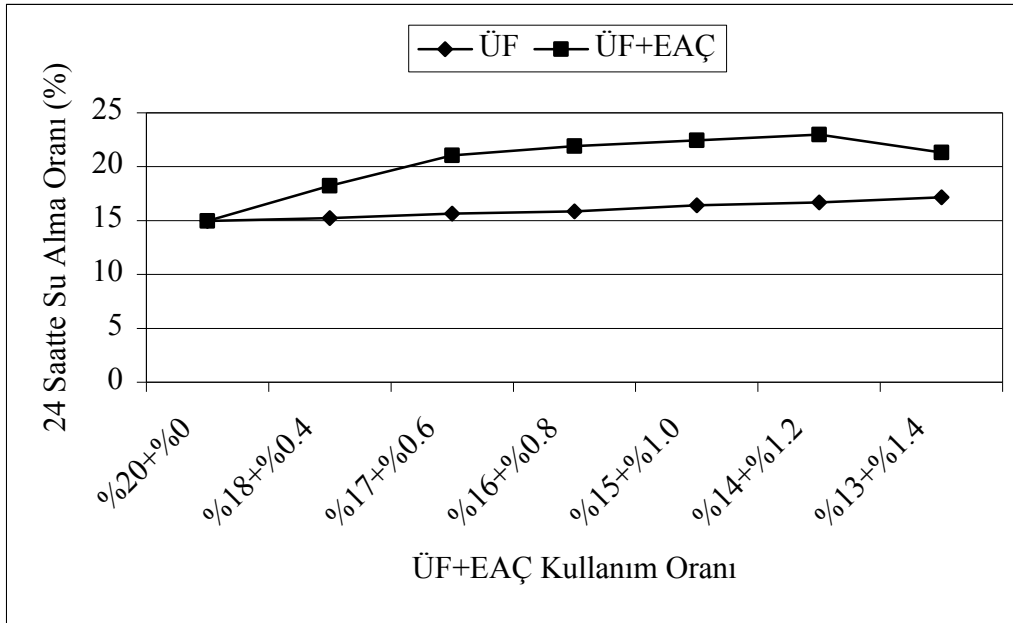


Şekil 51. Metilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait 24 saatte su alma değerlerindeki değişim

Metilamin çözeltisi kullanıldığında elde edilen 24 saatteki su alma oranlarındaki değişim incelendiğinde; bütün kullanım oranlarında artış söz konusudur ve bu durumun, propilamin kimyasalına benzer şekilde metilaminin yapısal özelliklerindeki farklılığa bağlı olarak meydana geldiğini söylemek mümkündür. Metilamin çözelti kullanım oranları tam kuru life göre %0.4, %0.6, %0.8, %1.0 ve %1.2 olarak yukarıda belirtilen oranlarda ÜF tutkalına ilave edildiğinde üretilen levhaların su alma oranları sırasıyla, %19.34, %20.83, %21.57, %22.82 ve %24.27 olarak elde edilmiştir. Tablo 52’de kimyasal madde kullanım oranının istatistiksel olarak %5 yanılma olasılığı ile anlamlı olduğu da belirlenmiştir.

#### 4.7.6. ÜF Tutkalına Etilamin Çözeltisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Su Alma Oranına Ait Bulguların İrdelenmesi

Tam kuru tutkal miktarı+EAC kimyasalı kullanım oranı yüzdeleri sırayla (%18+%0.4), (%17+%0.6), (%16+%0.8), (%15+%1.0), (%14+%1.2) olarak kullanılması ile üretilen levhaların 24 saatteki su alma oranlarındaki değişim Şekil 52’de görülmektedir.



Şekil 52. Etilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait 24 saatte su alma değerlerindeki değişim

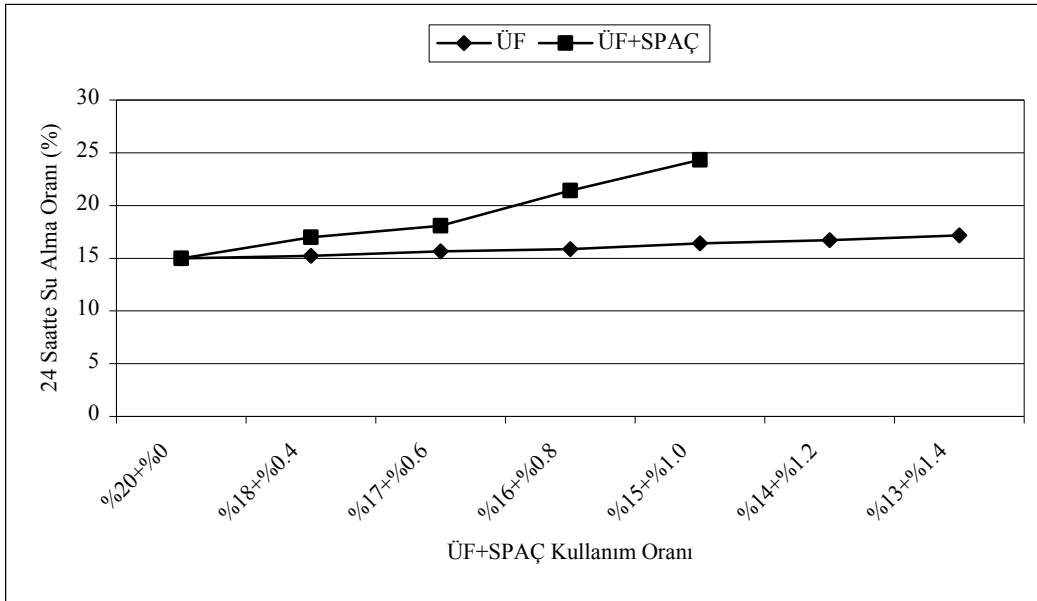
Etilamin çözeltisinin belirtilen oranlarda kullanımı ile elde edilen 24 saatteki su alma oranları incelendiğinde; kontrol levhalarına oranla daha yüksek su alma oranları elde



edilmiş ve kullanılan etilamin çözeltisi oranı arttıkça su alma oranlarında artış gözlenmiştir. Ancak, diğer kimyasal maddelere göre daha ılımlı değerler elde edilmiştir. Bu durum daha öncede bahsedildiği üzere bu aminlerin su direncine olumlu yönde katkıda bulunmalarından dolayı ortaya çıkmaktadır. Ancak, tam kuru life göre %13 oranındaki ÜF tutkalına %1.4 oranında etilamin çözeltisi ilave edildiğinde üretilen levhanın bir önceki orana göre su alma değerinde azalma görülmektedir. Bu azalmanın da etilenaminin bu yüksek oranda kullanılması sonucu ortaya çıktığı düşünülmektedir.

#### 4.7.7. ÜF Tutkalına Siklopentilamin Çözeltisi İlave Edilerek Üretilen Levhaların Su Alma Oranına Ait Bulguların İrdelenmesi

Farklı yapısı ile diğer aminlerden ayrılan tam kuru tutkal miktarı+SPAÇ kimyasalı kullanım oranı yüzdeleri sırayla (%18+%0.4), (%17+%0.6), (%16+%0.8), (%15+%1.0), (%14+%1.2) olarak kullanılması ile üretilen levhaların 24 saatteki su alma oranlarında meydana gelen değişim Şekil 53’de verilmiştir.



Şekil 53. Siklopentilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait 24 saatte su alma değerlerindeki değişim

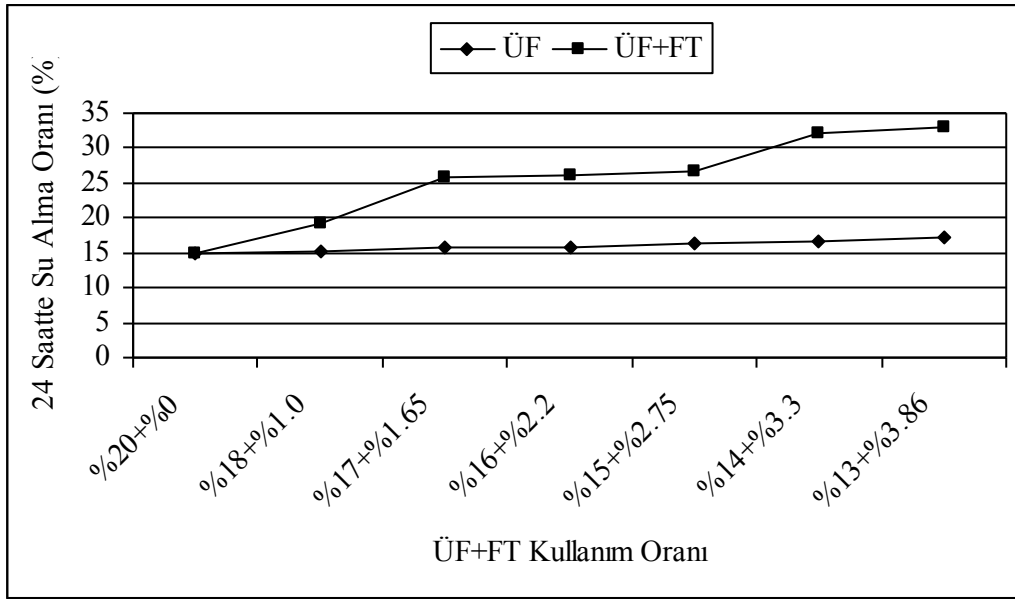
Bu siklopentilamin çözeltisinin yukarıda belirtilen kullanım oranlarında üretimi gerçekleştirilen levhalara ait 24 saatteki su alma oranları sırasıyla; %17.00, %18.09,

%21.42 ve %24.34 olduğu belirlenmiş olup kontrol levhaları ile karşılaştırıldığında daha yüksek su alma değerleri elde edilmiştir. Özellikle, tam kuru life göre %16 ÜF tutkalına %0.8 oranında siklopentilamin çözeltisi ilave edilerek üretimi gerçekleştirilen levhanın kontrol levhasına göre daha fazla su alma değerine sahip olduğu görülmektedir. Bu amin türünün kullanımında da diğer kimyasallara nazaran daha düşük su alma oranları elde edilmiştir. Bu durum, daha öncede belirtildiği üzere aminlerin kimyasal yapısı gereği tutkal ile modifiye edildiklerinde tutkalın su direncinin artmasına bağlı olarak ortaya çıktığı görülmektedir (Higuchi, 1979). Tablo 52’de görüleceği üzere de su alma değerleri üzerinde hem siklopentilamin çözeltisinin kullanımının hem de tutkal kullanım oranının %5 yanılma olasılığı ile anlamlı olduğu belirlenmiştir.

#### **4.7.8. ÜF Tutkalına Formaldehit Tutucu İlave Edilerek Üretilen Levhaların Su Alma Oranına Ait Bulguların İrdelenmesi**

Kullanılan kimyasallara ilave olarak, Çamsan A.Ş. tarafından üretilen %50 konsantrasyondaki formaldehit tutucu kullanıldığında ise üretilen levhalara ait 24 saatte su alma oranlarındaki değişim ise Şekil 54’de gösterilmektedir. Diğer kimyasallardan farklı olarak kullanılan tam kuru tutkal+formaldehit tutucu oranları sırayla (%18+%1.0), (%17+%1.65), (%16+%2.2), (%15+%2.75), (%14+%3.3) ve (%13+%3.86) olarak seçilmiştir.

Formaldehit tutucu ilaveli levhaların 24 saatte su alma değerleri incelendiğinde, yukarıda belirtilen oranlarda elde edilen su alma oranları sırasıyla; %19.24, %25.80, %26.22, %26.68, %32.06, %32.97 olarak elde edilmiştir. Kontrol levhaları ile karşılaştırıldığında daha yüksek su alma oranları dikkat çekmektedir, özellikle, tam kuru life göre %14 oranında ÜF tutkalına %3.3 oranında formaldehit tutucu ilavesi ile üretilen levhanın su alma oranı kontrol levhasına göre daha yüksek olduğu şekilden de açıkça görülmektedir.



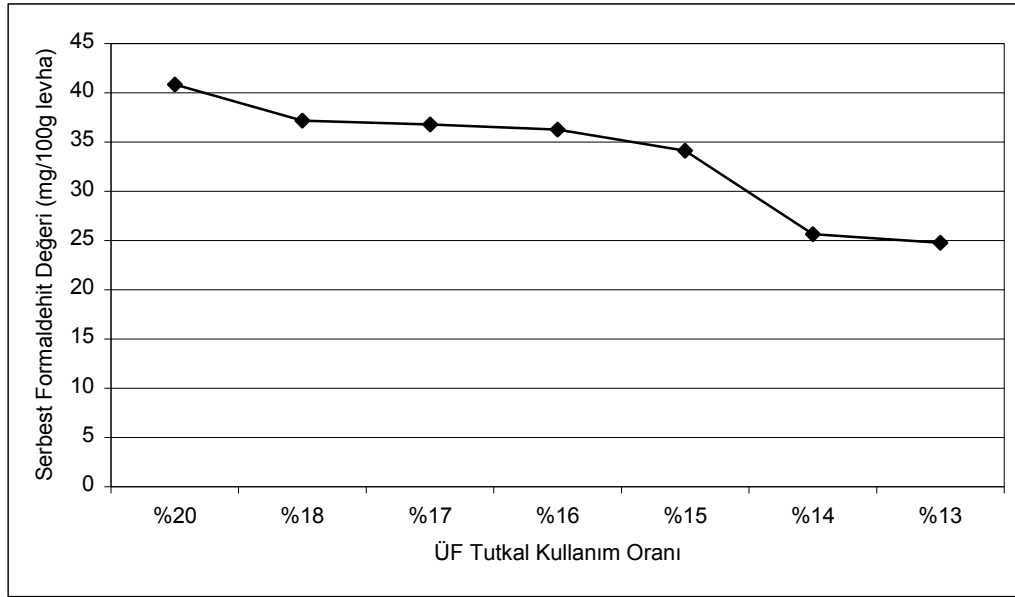
Şekil 54. Formaldehit tutucu ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait 24 saatte su alma değerlerindeki değişim

Tablo 52’de de görüleceği üzere kullanılan formaldehit tutucu ve tutkal kullanım oranının su alma değeri üzerinde istatistiksel olarak %5 önem düzeyiyle anlamlı olduğu bulunmuştur. Günümüzde, ÜF tutkallarında formaldehit emisyonunu azaltmak için farklı yöntemler kullanılmaktadır. Formaldehit tutucu kullanımı bu amaçla yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tür formaldehit tutucular serbest formaldehiti azaltmakta ancak, sözü edilen bu formaldehit tutucular üretilen levhaların gerek mekanik özelliklerini gerek fiziksel özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedirler (URL-15, 1997).

#### 4.8. Serbest Formaldehit Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi

##### 4.8.1. Kontrol Levhalarının Serbest Formaldehit Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi

Şekil 55’de ÜF tutkalı %20, %18, %17, %16, %15, %14 ve %13 oranlarında üretilen kontrol levhalarına ait serbest formaldehit değerlerindeki değişim görülmektedir.

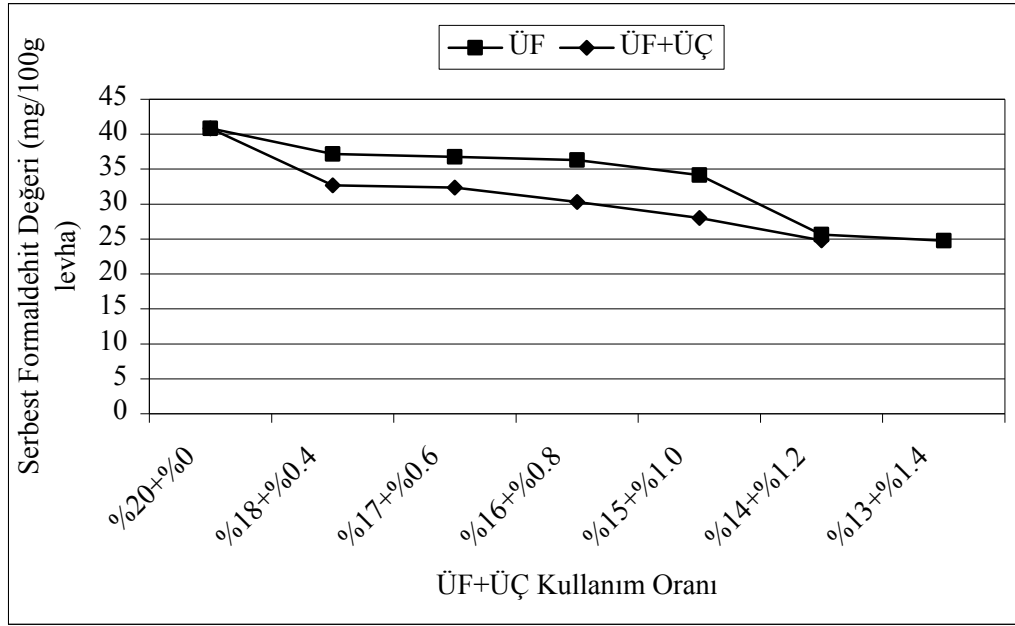


Şekil 55. ÜF tutkalı ile üretilen levhalara ait serbest formaldehit değerlerindeki değişim

Şekil 55'den görüleceği üzere; tam kuru olarak kullanılan tutkal miktarı yüzdeleri sırayla %20, %18, %17, %16, %15, %14 ve %13 olacak şekilde uygulandığında üretilen levhalara ait serbest formaldehit değerleri sırasıyla; 40.84 mg/100g levha, 37.18 mg/100g levha, 36.77 mg/100g levha, 36.28 mg/100g levha, 34.13 mg/100g levha, 25.65 mg/100g levha ve 24.76 mg/100g levha olarak belirlenmiştir. Kullanılan ÜF tutkal oranı azaldıkça levhaların serbest formaldehit değerlerinin azaldığı görülmektedir. Bu durum, ÜF tutkalının kullanım oranının azalmasıyla birlikte daha az formaldehit yayılımına sebep olmasından dolayı ortaya çıkmaktadır.

#### 4.8.2. ÜF Tutkalına Üre Çözeltilisinin İlave Edilmesiyle Üretilen Levhaların Serbest Formaldehit Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi

Tam kuru tutkal miktarı+ÜÇ kimyasalı kullanım oranı yüzdeleri sırayla (%18+%0.4), (%17+%0.6), (%16+%0.8), (%15+%1.0), (%14+%1.2) olarak seçilip üretilen levhalara ait serbest formaldehit değerlerindeki değişim Şekil 57'de gösterilmektedir.



Şekil 56. Üre çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait serbest formaldehit değerlerindeki değişim

Üre çözeltisi ilaveli levhalara ait serbest formaldehit değerleri sırasıyla, 32.68 mg/100g levha, 32.37 mg/100g levha, 30.29 mg/100g levha, 28.00 mg/100g levha ve 24.79 mg/100g levha olarak bulunmuştur. %15 ÜF tutkalı+%1.0 üre çözeltisi kullanım oranına kadar serbest formaldehitte meydana gelen azalışta hem kullanılan üre çözeltisinin hem de tutkal kullanım oranının etkisi olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, %15 %1.0 oranında üre çözeltisi kullanılarak üretilen levhaların serbest formaldehit değerleri incelendiğinde kontrol levhasına göre serbest formaldehit değerinde %17.96'lık bir azalma sağlanabilmiştir. Üre çözeltisi kullanım oranı arttıkça da levhaların serbest formaldehit değerlerinde azalma görülmektedir. Ürenin ÜF tutkalına ilavesi ile serbest formaldehitin azaltılabildiği bilinmekle beraber, levhanın mekanik ve fiziksel özelliklerini olumsuz yönde etkilediği bilinmektedir.

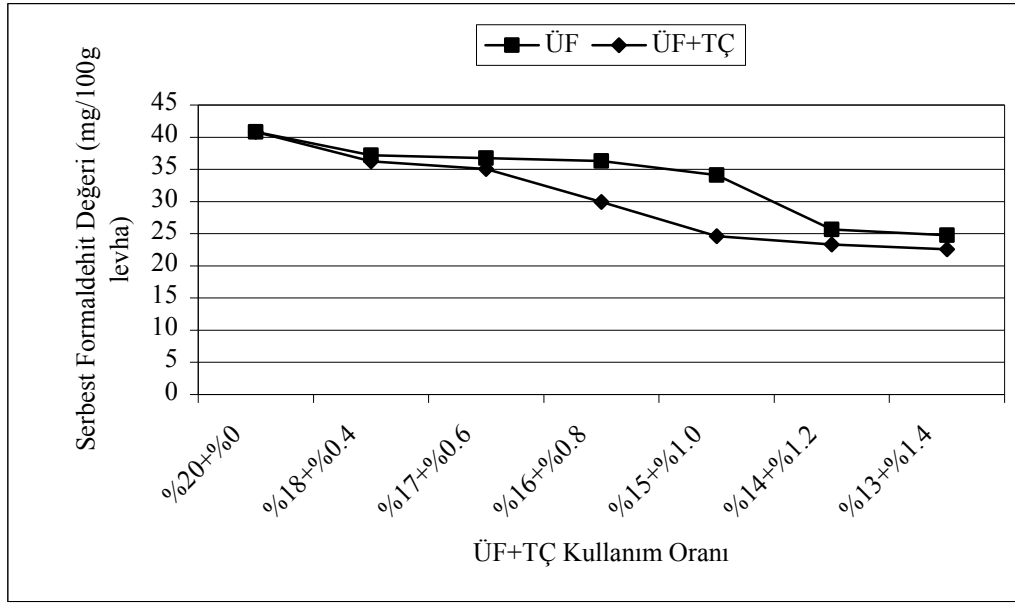
Üre formaldehit tutkalına ürenin ilavesi ile kısmen serbest formaldehit emisyonu kontrol altına alınabilmektedir. Üre, diğer formaldehit bağlayıcılarla karşılaştırıldığında daha ucuz olduğu için kullanımı yaygın olup tutkala direkt olarak ilave edilmektedir. Ürenin tutkala ilavesinin serbest formaldehit değerini azalttığı bilinmekte olup, ancak, ürenin çok fazla oranda tutkala ilavesi ise bu tutkalla üretilen levhalarda mekanik özellikleri azalttığı için uygun görülmemektedir (URL-15, 1997). Dunky, levha ürünlerinde kullanılan ÜF tutkalları üzerine yaptığı bir çalışmada, Ü/F mol oranı arttıkça

levha ürünlerinde serbest formaldehit içeriğinin de arttığını bulmuştur (Dunky, 1998). ÜF tutkalında serbest formaldehiti azaltmak için en çok kullanılan yöntem olan üre/formaldehit mol oranının azaltılması yoluna gidilmiş, ancak, ÜF tutkalının bağlanma kuvveti eşit tutkal oranlarında azalmış ve bu nedenden dolayı bazen daha uzun pres süresine gerek duyulmuştur (Pizzi, 1994).

Ürenin yüksek oranlarda tutkala ilavesi durumunda, üre sıcak pres sırasında ortaya çıkan veya ortamda var olan serbest formaldehit ile reaksiyona girmektedir. Aynı zamanda, ÜF tutkalındaki ürede var olan aktif metilenol grupları ile de reaksiyona girmesi söz konusudur. Böylece, tutkalın çapraz bağlanması ve sağlamlığı ciddi anlamda azalmaktadır. ÜF tutkalının dezavantajlarından biri olan levhadan serbest formaldehit yayılımını azaltmak için yapılan uygulamalarda tutkalın sağlamlığının azalmaması dikkate alınmalıdır (Pizzi, 1994). Üre esaslı bağlayıcılar kullanıldığında yeterli miktarda formaldehiti azaltmak için belirli sıcaklık ve pH şartları gerektirmektedir. Aksi takdirde ürenin formaldehit bağlayıcı özelliği söz konusu olmamaktadır (URL-19, 2007).

#### **4.8.3. ÜF Tutkalına Tanen Çözeltilisinin İlave Edilmesiyle Üretilen Levhaların Serbest Formaldehit Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi**

Tam kuru tutkal miktarı+TÇ kimyasalı kullanım oranı yüzdeleri sırayla (%18+±0.4), (%17+±0.6), (%16+±0.8), (%15+±1.0), (%14+±1.2) olarak seçilip üretilen levhalara ait serbest formaldehit değerlerindeki değişim Şekil 57'de verilmektedir.



Şekil 57. Tanen çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait serbest formaldehit değerlerindeki değişim

Tanen çözeltisinin %0.4 ve %0.6 oranlarında daha önce ifade edilen azalan tutkal oranlarında ilavesi ile üretimi gerçekleştirilen levhaların serbest formaldehit değerlerinde çok fazla bir azalış söz konusu olmazken, bundan sonraki kullanım oranlarında ciddi anlamda serbest formaldehitin azaldığı görülmektedir. Tam kuru life göre %1.2 oranında tanen çözeltisi kullanımında ise kontrol levhasına yakın serbest formaldehit değeri elde edildiği görülmektedir. %1.0 oranında tanen çözeltisi kullanımında üretilen levhanın kontrol levhasına göre serbest formaldehit değerinde %27.89'luk bir azalma elde edildiği belirlenmiştir.

Tanen kullanılarak üretilen yongalevhadaki formaldehit emisyonunu, presleme işleminden sonra tanenin fenolik yapısına bağlı olarak hidrolize dayanıklı olan flavanoid metilen bağlarının oluşması sonucu levhada kalan serbest formaldehit etkilemektedir. Böylece, hem tanenin reaktifliğinin artması hem de üre bağlayıcı özelliği sayesinde büyük oranda serbest formaldehitin azalması sağlanmaktadır (Pizzi, 1993; Pizzi vd., 1993). Tanen esaslı tutkallar genellikle dış ortamlarda kullanımı söz konusu olan odun esaslı ürünlerde kullanılmakta ve bunun yanı sıra düşük formaldehit emisyonu verdikleri bilinmektedir (Bisanda vd., 1993).

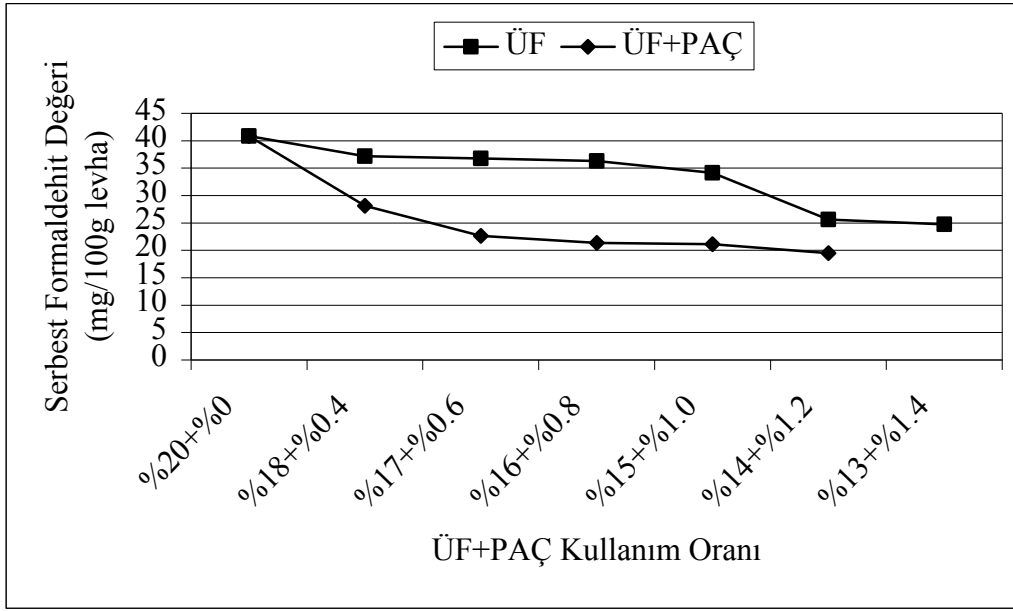
Tanen kolayca ortam sıcaklığında formaldehit ile reaksiyona girmekte ve böylece büyük oranda odun esaslı panellerden formaldehit yayılımını azaltmaktadır (Roffael,

1993). Mitsunaga ve arkadaşları, yüksek oranlarda fenol ve boron trifluoridle ekstraktları muamele ettiklerinde, kondense tanenin beş karbon atomu ve bir oksijen atomu içeren halkalı yapısını açarak, flavonoid birimlerinin moleküller arası zincirin kopmasını sağlamışlardır. Molekül ağırlığının azalmasıyla birlikte molekül zincirinin aktifliği artmakta ve böylece, formaldehitte tanenin reaksiyona girmesi kolaylaşmaktadır (Mitsunaga, 1994, 1994, 1995; Lee ve Lan, 2006). Tanenler fenole göre formaldehitte daha yüksek reaktifliğe sahiptir. Bu nedenden dolayı tanenden üretilen tutkallar eğer uygun oranlardan muamele edilirse E0'a yakın formaldehit değerleri vermeleri mümkündür (Bisanda vd., 1993; Joseph vd., 1996; Stefani vd., 2008). Tanenin yapısındaki A halkası üzerinde serbest C6 ve C8 formaldehitte kolaylıkla reaksiyona girebilmektedir. Tanenlerin formaldehite karşı bu yüksek reaktivitesi fenole oranla formaldehitte 10-50 kat daha yüksek reaksiyon oranına sahip olan A halka phloroglucinolik veya resorcinolik çekirdek yapılarından kaynaklanmaktadır (Pizzi, 1994). Tanenin bu karakteristik özelliğinden dolayı, ağaç türü de dikkate alındığında tanen kullanımı ile daha az serbest formaldehit emisyonuna sahip MDF ve diğer odun esaslı panellerin üretilmesi mümkün olmaktadır.

#### **4.8.4. ÜF Tutkalına Propilamin Çözeltisinin İlave Edilmesiyle Üretilen Levhaların Serbest Formaldehit Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi**

Tam kuru tutkal miktarı+PAÇ kimyasalı kullanım oranı yüzdeleri sırayla (%18+%0.4), (%17+%0.6), (%16+%0.8), (%15+%1.0), (%14+%1.2) olarak seçilip üretilen levhalara ait serbest formaldehit değerleri Şekil 58'de gösterilmektedir.





Şekil 58. Propilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait serbest formaldehit değerlerindeki değişim

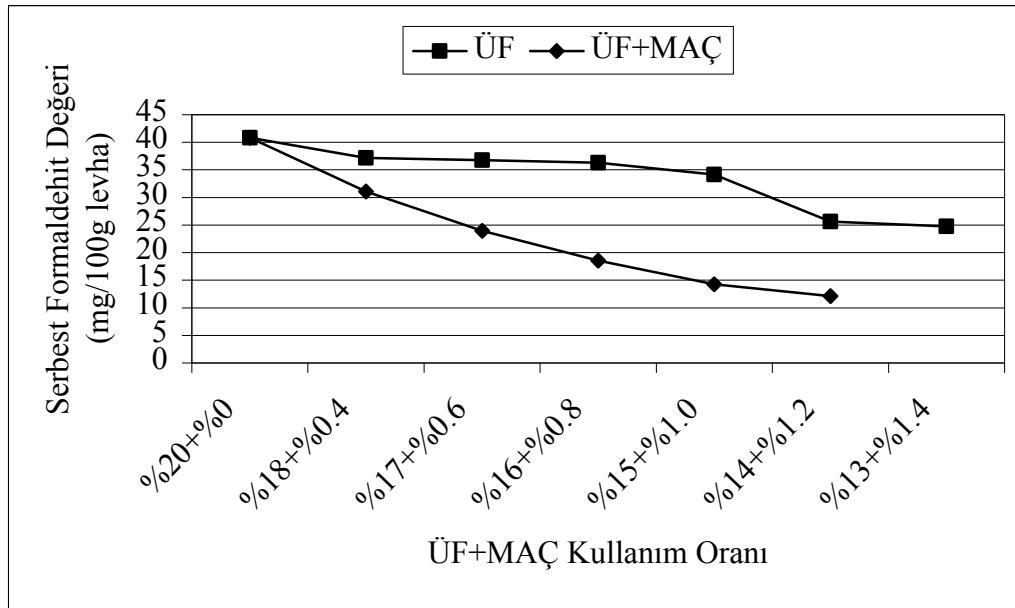
Propilamin çözeltisi ilavesi sonucu üretilen levhalara ait serbest formaldehit değerleri incelendiğinde kontrol levhalarına göre daha düşük serbest formaldehit değerleri elde edilmiş olup yukarıda belirtildiği üzere tam kuru life göre azalan tutkal oranlarında %0, %0.4, %0.6, %0.8, %1.0, %1.2 oranlarında sırasıyla serbest formaldehit değerleri 40.84 mg/100g levha, 28.12 mg/100g levha, 22.67 mg/100g levha, 21.36 mg/100g levha, 21.12 mg/100g levha ve 19.47 mg/100g levha olarak bulunmuştur. Bu kimyasalın da, özellikle %1.2 oranına kadar önemli ölçüde serbest formaldehiti azaltmada başarılı olduğunu söylemek mümkündür.

Bilindiği üzere; ÜF tutkalı ile üretilmiş levhalarda, formaldehit emisyonunu azaltmak ve su iticiliğinde iyileşme sağlamak amacıyla bilinen yöntemlerden farklı olarak ÜF tutkal yapısına uzun zincirli alifatik primer diaminlerin katılması düşünülmüştür. Aminler, ÜF tutkalı ile muamele edildiğinde ÜF tutkalının yapıştırma etkinliğini arttırdığı bilinmektedir. Diaminler tutkala ilave edildiğinde tutkalın uzun zinciri boyunca aminometilenbağların yoğunluğunun azalmasına neden olarak formaldehit emisyonunda azalma söz konusu olmaktadır. Bununla birlikte, aminlerin düşük mol oranlarında kullanılması tavsiye edilmekte ve amin aşırı oranda ilave edildiğinde bazı modifikasyonlar meydana gelerek bağlanmayı olumsuz yönde etkiledikleri bilinmektedir. Böylece, düşük miktarlarda kullanılması durumunda değişkenliği ve gerilme dağılımı belirli ölçüde gelişirken

kullanılması önerilen miktardan daha fazla kullanılması halinde ise tutkalın çapraz bağlanması azalabilmekte ve dayanıklılık azalarak parakristallenlik artabilmektedir. Bu dezavantajları ortadan kaldırmak için, Ü/F mol oranı artırılarak daha düşük formaldehit emisyonu sağlamak mümkündür (Pizzi, 1994; Ebelewe vd. 1, 1991, a; Ebelewe vd., 1991, b).

#### 4.8.5. ÜF Tutkalına Metilamin Çözeltilisinin İlave Edilmesiyle Üretilen Levhaların Serbest Formaldehit Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi

Şekil 59’da tam kuru tutkal miktarı+MAÇ kimyasalı kullanım oranı yüzdeleri sırayla (%18+%0.4), (%17+%0.6), (%16+%0.8), (%15+%1.0), (%14+%1.2) olarak seçilip üretilen levhalara ait serbest formaldehit değerleri görülmektedir.



Şekil 59. Metilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait serbest formaldehit değerlerindeki değişim

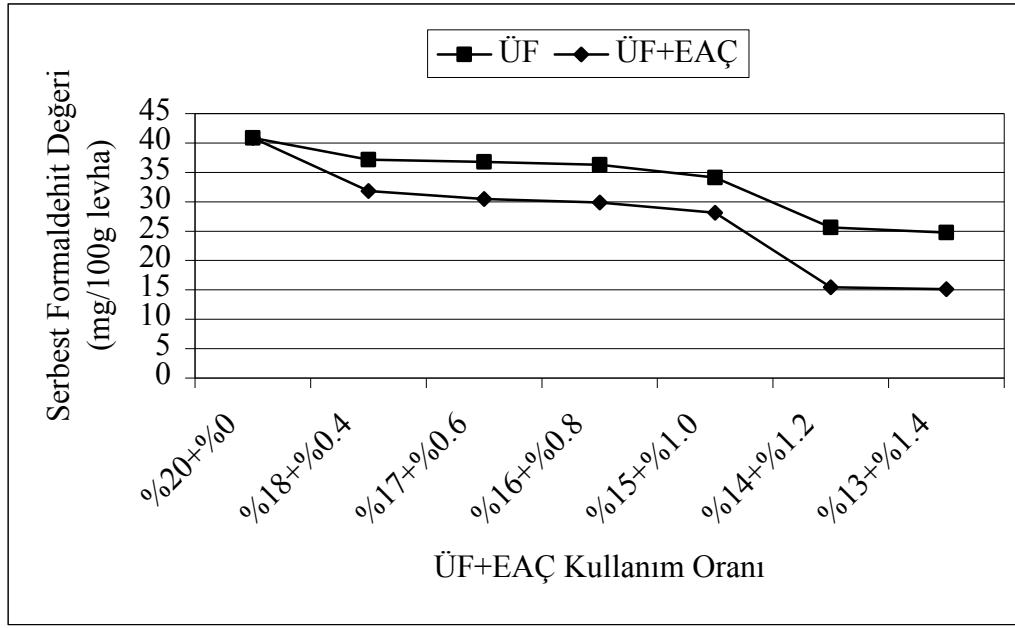
Metilamin çözeltisi bütün levha grupları ile karşılaştırıldığında; tam kuru life göre %1.2 oranında MAÇ kimyasalı %14 oranındaki ÜF tutkalına ilave edildiğinde en düşük serbest formaldehit değeri elde edilmiştir. Bu oranda serbest formaldehit değerinde kontrol levhasına göre %52.79’luk bir azalma sağlanmıştır. Metilamin çözeltisi kullanımında da propilamin çözeltisine benzer şekilde serbest formaldehit değerinde meydana gelen azalışta

tutkal kullanım oranından daha çok kullanılan kimyasal maddenin etkili olduğu görülmektedir. Ayrıca, kullanılan metilamin çözeltisi oranı arttıkça üretilen levhaların serbest formaldehit değerlerinde azalma olduğu tespit edilmiştir. Serbest formaldehit değerlerinde meydana gelen azalmanın da kullanılan metilaminin formaldehitte reaksiyona girerek tutkalın yapısındaki aminometilen bağlarının yoğunluğunun azalmasıyla meydana geldiği düşünülmektedir. Metilamin çözeltisinin, MDF üretiminde ÜF tutkalına ilavesi ile üretilen levhaların sadece serbest formaldehiti azaltmada başarılı olmayıp aynı zamanda, gerek fiziksel gerek mekanik özellikler açısından standartlarda öngörülen değerler içerisinde olduğu da belirlenmiştir.

Dutkiewicz, ÜF tutkalı ile çapraz bağlanabilen amin fonksiyonel gruplarını içeren birçok polimeri muamele etmiş ve bu polimerlerin formaldehitte reaksiyona girmesi sonucu ve asit katalizörü muamelesi ile nötralizasyonu ile serbest formaldehitin önemli oranda azaldığını bulmuştur (Dutkiewicz, 1984).

#### **4.8.6. ÜF Tutkalına Etilamin Çözeltisinin İlave Edilmesiyle Üretilen Levhaların Serbest Formaldehit Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi**

Tam kuru tutkal miktarı+EAC kimyasalı kullanım oranı yüzdeleri sırayla (%18+%0.4), (%17+%0.6), (%16+%0.8), (%15+%1.0), (%14+%1.2) olarak seçilip üretilen levhalara serbest formaldehit değerlerindeki değişim Şekil 60'da görülmektedir.



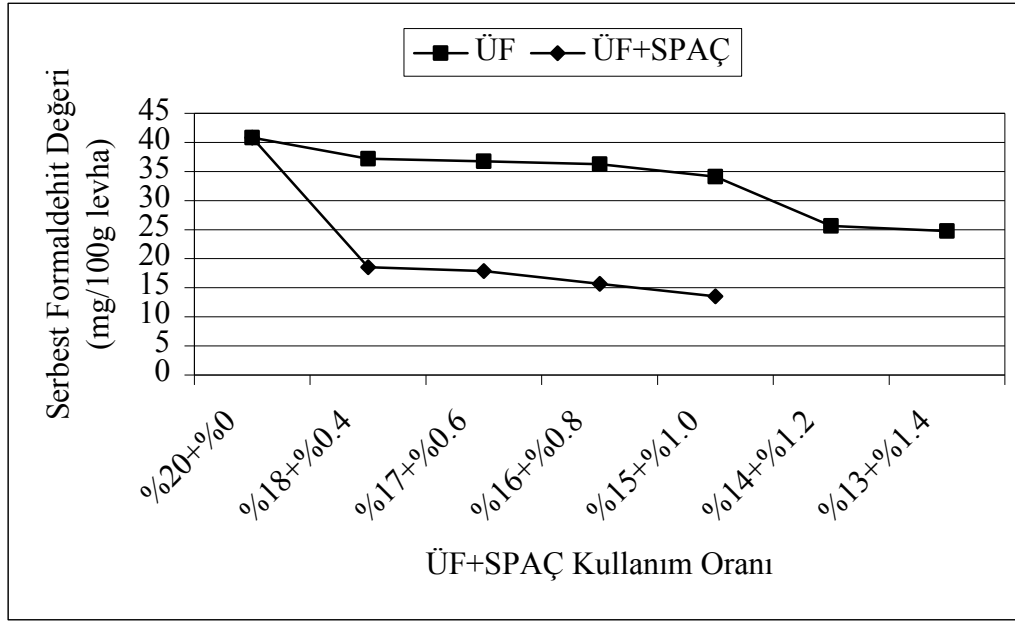
Şekil 60. Etilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait serbest formaldehit değerlerindeki değişim

Etilamin çözeltisinin yukarıda belirtilen oranlarda ÜF tutkalına ilave edilmesiyle üretilen levhaların serbest formaldehit değerleri sırasıyla; 31.85 mg/100g levha, 30.49 mg/100g levha, 29.89 mg/100g levha, 27.15 mg/100g levha, 15.47 mg/100g levha ve 15.13 mg/100g levha olarak belirlenmiş olup kontrol levhaları ile kıyaslandığında daha düşük serbest formaldehit değerleri elde edilmiştir. %14 ÜF+%1.2 EAÇ kullanım oranında üretilen levhanın serbest formaldehit değeri üzerinde kontrol levhasına göre %39.69'luk bir azalma sağlanmıştır. Bu durum, aminlerin formaldehitte reaksiyona girebilme yeteneğine bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Diğer amin bileşiklerini kullanımında olduğu gibi etilamin çözeltisi ilavesinde de kullanılan etilamin çözeltisinin kullanım oranı arttıkça serbest formaldehit değerinin azaldığı görülmektedir.

Literatürde bilindiği üzere, amonyak ve primeraminler ÜF tutkallarıyla çapraz bağlanmayı arttırmak için reaksiyona girebilme yeteneğine sahiptir (Meyer, 1979). Primer aminler, büyük ölçüde metiolamin bileşiklerini oluşturmak için formaldehitte reaksiyona girmektedirler (Wagner, 1954). Üre, amonyak, melamin, dicyandiamide ve polyamidler gibi amin esaslı bileşiklerin kullanımı ile serbest formaldehitte azalma meydana gelmektedir. Amonyak kimyasalının formaldehit tutucu olarak kullanımı kötü kokusundan dolayı uygun görülmemektedir. Mono ve diamid bağlayıcıları etkili formaldehit bağlayıcılar olarak bilinmektedir (URL-20, 2008).

#### 4.8.7. ÜF Tutkalına Siklopentilamin Çözeltisinin İlave Edilmesiyle Üretilen Levhaların Serbest Formaldehit Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi

Şekil 61’de tam kuru tutkal miktarı+SPAÇ kimyasalı kullanım oranı yüzdeleri sırayla (%18+%0.4), (%17+%0.6), (%16+%0.8), (%15+%1.0), (%14+%1.2) olarak seçilip üretilen levhaların serbest formaldehit değerleri verilmektedir.



Şekil 61. Siklopentilamin çözeltisi ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait serbest formaldehit değerlerindeki değişim

Kimyasal yapısı bakımından diğer aminlerden halkalı yapısıyla ayrılan siklopentilamin çözeltisi kullanıldığında üretilen levhalardan elde edilen serbest formaldehit değerleri incelendiğinde; kontrol levhaları ile kıyaslandığında oldukça düşük serbest formaldehit değerleri elde edilmiş olup, belirtilen oranlarda formaldehit tutucunun kullanımı ile üretimi gerçekleştirilen levhaların serbest formaldehit değerleri; sırasıyla 18.56 mg/100g levha, 17.87 mg/100g levha, 15.66 mg/100g levha olup, 13.52 mg/100g levha olarak belirlenmiştir. %17 oranında ÜF tutkalına %0.6 oranında SPAÇ ilave edildiğinde üretilen levhanın serbest formaldehit değerinde kontrol levhasına göre %51.40’lık bir azalma sağlanmıştır. Diğer kullanılan kimyasallarla karşılaştırıldığında oldukça düşük serbest formaldehit değerlerinin elde edildiği görülmektedir. Bu durumun, siklopentilaminin kimyasal yapısının diğer aminlerden farklı olmasından ileri geldiği

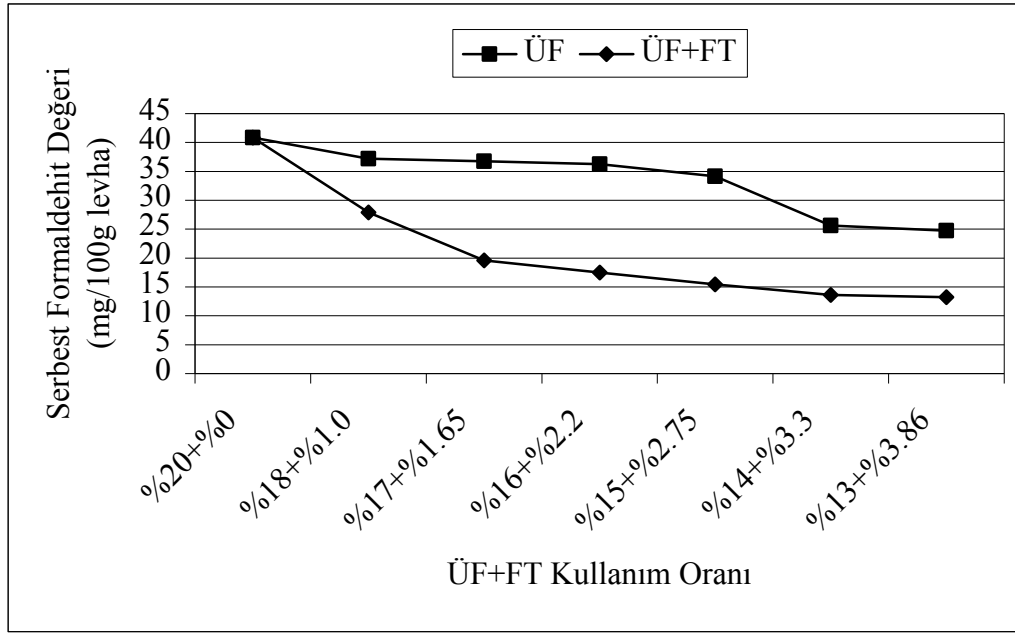
düşünülmektedir.

Formaldehit bağlayıcı olarak bilinen bir kimyasal madde de organik aminlerdir (Pizzi, 1989). En yaygın formaldehit tutucular olarak primer ve sekonder amin bileşiklerini içeren kimyasal bileşikler kullanılmaktadır. Amonyak, melamin ve dicyandiamid bu amaçla kullanılan bileşiklerdendir (Fink, 2005).

Ebelewe ve arkadaşları (Ebelewe vd., 1991,a), ÜF tutkallarını di ve triamin hidroklorik tuzları ile muamele ettiklerinde bu tutkalla üretilen levha ürünlerinde hem yüzeye dik çekme ve eğilme direncinin arttığını hem de açığa çıkan formaldehit emisyonunun azaldığını belirlemiştir.

#### **4.8.8. ÜF Tutkalına Formaldehit Tutucu İlave Edilmesiyle Üretilen Levhaların Serbest Formaldehit Değerlerine Ait Bulguların İrdelenmesi**

Kullanılan kimyasallara ilave olarak, Çamsan A.Ş. tarafından üretilen %50 konsantrasyondaki formaldehit tutucu kullanıldığında ise üretilen levhalara ait serbest formaldehit değerleri üzerindeki değişim Şekil 62’de gösterilmektedir. Diğer kimyasallardan farklı olarak kullanılan tam kuru tutkal+formaldehit tutucu oranları sırayla (%18+%1.0), (%17+%1.65), (%16+%2.2), (%15+%2.75), (%14+%3.3) ve (%13+%3.86) olarak seçilmiştir.



Şekil 62. Formaldehit tutucu ilave edilmiş tutkalla üretilen levhalara ait serbest formaldehit değerlerindeki değişim

Şekilden görüleceği üzere formaldehit tutucunun belirtilen oranlarda ÜF tutkalına ilavesi ile elde edilen serbest formaldehit değerleri sırasıyla; 27.89 mg/100g levha, 19.60 mg/100g levha, 17.48 mg/100g levha, 15.42 mg/100g levha, 13.63 mg/100g levha ve 13.25 mg/100g levha olarak belirlenmiştir. Özellikle, tam kuru life göre %1.65, %2.2 ve %2.75 oranlarında formaldehit tutucu kullanıldığında önemli derecede serbest formaldehiti azalttığı görülmektedir. Tam kuru life göre %15 ÜF+%2.75 FT oranlarında üretilen levhanın serbest formaldehit değeri incelendiğinde, kontrol levhasına göre %54.82'lik bir azalma elde edilmiştir. %14 ÜF+%3.3 FT ve %13 ÜF+%3.86 FT oranlarında ise formaldehit tutucunun serbest formaldehit üzerindeki etkisinin giderek azaldığı görülmektedir. Literatürde, serbest formaldehiti azaltmak amacıyla kullanılan bir çok formaldehit tutucu kullanımı söz konusu olan patentten bahsedilmekte, ancak bu patentler gizli tutulduğundan formaldehit tutucu olarak kullanılan bu maddelerin içerikleri tam olarak bilinmemektedir.

Formaldehit tutucu olarak yaygın olarak kullanılan bir çok kimyasal madde bulunmaktadır. Bu formaldehit tutucuların sanayide kullanılması ek bir teçhizatı gerektirdiğinden maliyeti düşündürücü olmaktadır. Dimetilenoldihidroksietilenüre, acetoasetamid formaldehiti azaltmada etkili kimyasal maddelerdir. Asetoasetamid, ÜF tutkalı ile üretilen levha ürünlerinde mükemmel bir bağlayıcı olarak rol oynadığı

bilinmektedir. Asetoasetamid ürenin aksine, ÜF tutkalına direkt olarak katılabilmektedir, ancak üreden daha pahalı bir maddedir. Üreden daha düşük miktarlarda kullanıldığında odun esaslı levha ürünlerinde serbest formaldehiti önemli derecede azalttığı bilinmektedir. Ayrıca, asetasetamidin türevleri olan dimetilasetoasetamid, monometilasetoasetamid, dietilasetoasetamid ve monoetilasetoasetamid yaygın olarak selüloz esaslı ürünlerde serbest formaldehiti azaltmak amacıyla kullanılmaktadır (URL-21, 1992).

Boehme ve Roffael, yongalevhaların fiziksel özelliklerinde herhangi bir kötü etki meydana getirmeksizin önemli oranda formaldehit yayılımını azaltan bağlayıcılar üzerinde çalışmışlardır. Farklı formaldehit bağlayıcıların kimyasal yapılarına ve de levha üretim şartlarına göre farklılık gösterdiklerini bulmuşlardır (Boehme ve Roffael, 1990; Coppock, 1996).



## 5. SONUÇLAR

Tüm deney çalışmaları sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmektedir.

### 5.1. Yüze Dik Çekme Direncine Ait Sonuçlar

%18 ÜF tutkalı oranında üretilen kontrol levhasına ait yüze dik çekme direnci değeri  $0.91 \text{ N/mm}^2$  olup, tam kuru life göre %18 oranında ÜF tutkalına yine tam kuru life göre %0.6 oranında ÜÇ, TÇ, PAÇ, MAÇ, EAÇ, SPAÇ kimyasal maddelerinin ilavesiyle gerçekleştirilen üretimlerde çekme mukavemetlerine ait sıralama  $TÇ(0.89) < ÜÇ(1.16) < MAÇ(1.21) < EAÇ(1.23) < SPAÇ(1.41) < PAÇ(1.51)$  şeklindedir.

Formaldehit tutucu farklı oranlarda kullanıldığından diğer kimyasal maddeler ile birlikte değerlendirilmesi açısından diğer kimyasal maddelerle eşdeğer olacak şekilde tam kuru life göre %16 oranında ÜF tutkalına yine tam kuru life göre %1.0 oranında ilavesiyle gerçekleştirilen üretimlerde elde edilen çekme mukavemetlerindeki sıralama;  $TÇ(0.73) < ÜÇ(0.82) < FT(0.83) < EAÇ(1.01) < MAÇ(1.04) < SPAÇ(1.09) < PAÇ(1.19)$  olarak bulunmuştur. Kimyasal maddelerin bu oranlarda kullanımı ile elde edilen çekme mukavemetlerinin EN standartlarında (9.4 mm kalınlıkta MDF'de olması gerekli) öngörülen  $0.65 \text{ N/mm}^2$  değerinden daha yüksek oldukları gözlenmiştir.

Tüm yüze dik çekme değerlerinin, kullanılan kimyasal madde oranının artışına bağlı olarak azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca, üre hariç amin bileşiklerini kullanımında tutkaldaki çapraz bağlanmanın artmasına bağlı olarak diğer kimyasal maddelerden daha yüksek çekme mukavemeti değerleri elde edildiği gözlenmiştir.

### 5.2. Eğilme Direncine Ait Sonuçlar

Tam kuru life göre %18 oranında ÜF tutkalına yine tam kuru life göre %0.6 oranında ÜÇ, TÇ, PAÇ, MAÇ, EAÇ, SPAÇ kimyasal maddelerinin ilavesiyle gerçekleştirilen üretimlerde eğilme direnci değerleri incelendiğinde;  $TÇ(30.70) < ÜÇ(34.10) < EAÇ(38.69) < MAÇ(39.59) < SPAÇ(40.29) < PAÇ(42.59)$  sıralaması elde edilmiş olup, kontrol levhasına ait eğilme direnci değeri  $36.30 \text{ N/mm}^2$  olduğundan TÇ ve ÜÇ kimyasal maddelerinin

kullanımı ile üretilen levhaların söz konusu kontrol levhası değerinden daha düşük eğilme dirençleri verdiği belirlenmiştir.

Formaldehit tutucu farklı oranlarda kullanıldığından diğer kimyasal maddeler ile birlikte değerlendirilmesi açısından diğer kimyasal maddelerle eşdeğer olacak şekilde tam kuru life göre %16 oranında ÜF tutkalına yine tam kuru life göre %1.0 oranında ilavesiyle gerçekleştirilen üretimlerde elde edilen eğilme direnci değerlerindeki sıralama; TÇ(25.26)<ÜÇ(27.20)<FT(30.03)<SPAÇ(32.62)<EAÇ(35.07)<MAÇ(36.57)<PAÇ(40.74) olarak belirlenmiş ve kontrol levhasına ait eğilme direnci değeri (34.99 N/mm<sup>2</sup>) değerinden daha yüksek değerler olduğu bulunmuştur. EN standartları açısından sonuçlar değerlendirildiğinde; bu bahsedilen oranlarda eğilme direnci değerlerinin standartta öngörülen 25 N/mm<sup>2</sup>'nin (9.4 mm kalınlıktaki MDF için) üzerinde olduğu tespit edilmiştir.

### **5.3. Elastikiyet Modülüne Ait Sonuçlar**

Tam kuru life göre %18 oranında ÜF tutkalı kullanılarak üretilen kontrol levhasına ait elastikiyet modülü 3377 N/mm<sup>2</sup> olup, bu tutkala tam kuru life göre %0.6 oranında kimyasal madde ilave edildiğinde üretilen levhanın elastikiyet modülü değerlerine ait sıralama; ÜÇ(3004) <TÇ(3116) <EAÇ(3417) <SPAÇ(3554) <MAÇ(3624) <PAÇ(3643) şeklinde olmaktadır.

Formaldehit tutucu farklı oranlarda kullanıldığından diğer kimyasal maddeler ile birlikte değerlendirilmesi açısından diğer kimyasal maddelerle eşdeğer olacak şekilde tam kuru life göre %16 oranında ÜF tutkalına yine tam kuru life göre %1.0 oranında ilavesiyle gerçekleştirilen üretimlerde elde edilen elastikiyet modülü değerlerine ait sıralama ise; ÜÇ(2620) <TÇ(2655) <FT(2813) <SPAÇ(2871) <EAÇ(3325) <PAÇ(3459) <MAÇ(3473) olarak elde edilmiştir. EN standartları açısından değerlendirildiğinde ise; standartta (9.4 mm kalınlıkta MDF'de olması gerekli) öngörülen 2500 N/mm<sup>2</sup> değerinden yüksek değerler elde edilmiştir.

### **5.4. Kalınlık Artışına Ait Sonuçlar**

Tam kuru life göre %18 oranında ÜF tutkalı kullanılarak üretilen kontrol levhasına ait kalınlık artışı %5.87 olarak belirlenmiş ve bu tutkala tam kuru life göre %0.6 oranında ÜÇ, TÇ, PAÇ, MAÇ, EAÇ ve SPAÇ kimyasal maddeleri ilave edildiğinde üretilen

levhaların kalınlık artışı değerlerine ait sonuçlar incelendiğinde elde edilen sıralama; MAÇ(5.92)<PAÇ(6.18)<SPAÇ(6.28)<EAÇ(6.45)<ÜÇ(7.39)<TÇ(9.61) şeklindedir.

Formaldehit tutucu farklı oranlarda kullanıldığından diğer kimyasal maddeler ile birlikte değerlendirilmesi açısından; diğer kimyasal maddelerle eşdeğer olacak şekilde tam kuru life göre %16 oranında ÜF tutkalına yine tam kuru life göre %1.0 oranında kimyasal maddelerin ilavesiyle gerçekleştirilen üretimlerde levhalara ait kalınlık artışı değerleri sırasıyla; MAÇ(7.27) <EAÇ(7.43) <PAÇ(7.48) <FT(7.53) <SPAÇ(9.48) <ÜÇ(10.44) <TÇ(10.71) olarak bulunmuş ve bu değerlerin kontrol levhasının kalınlık artışı değeri %7.23'den daha yüksek olduğu olduğu belirlenmiştir. Bu kullanım oranlarında üretilen levhalara ait kalınlığına şişme değerlerini EN standartları ile karşılaştırıldığında (9.4 mm kalınlıktaki MDF için olması gerekli) %12 olan kalınlığına şişme oranından daha düşük değerler verdiği sonucuna varılmıştır.

### 5.5. Su Almaya Ait Sonuçlar

Tam kuru life göre %18 oranında ÜF tutkalı kullanılarak üretilen kontrol levhasına ait su alma değeri %15.64 olarak belirlenmiş ve bu tutkala tam kuru life göre %0.6 oranında ÜÇ, TÇ, PAÇ, MAÇ, EAÇ ve SPAÇ kimyasal maddeleri ilave edildiğinde üretilen levhaların su alma oranları sırasıyla; SPAÇ(18.09) <ÜÇ(18.35) <PAÇ(19.56) <MAÇ(20.83) <EAÇ(21.05) <TÇ(24.37) olup, bu değerlerin kontrol levhasından daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.

Formaldehit tutucu farklı oranlarda kullanıldığından diğer kimyasal maddeler ile birlikte değerlendirilmesi açısından; tam kuru life göre %16 oranında ÜF tutkalına yine tam kuru life göre %1.0 oranında kimyasal maddelerin ilavesiyle gerçekleştirilen levhaların su alma oranları sırasıyla; FT(19.24) <PAÇ(20.31) <EAÇ(22.46) <MAÇ(22.82) <SPAÇ(24.34) <TÇ(33.80) <ÜÇ(40.29) olup, kontrol levhasının su alma oranı olan %16.42'den daha yüksek değerler elde edildiği sonucuna varılmıştır.

### 5.6. Serbest Formaldehite Ait Sonuçlar

Tam kuru life göre %18 oranında ÜF tutkalı kullanılarak üretilen kontrol levhasına ait serbest formaldehit değeri 36.77 mg/100g levha olup, bu tutkala tam kuru life göre %0.6 oranında ÜÇ, TÇ, PAÇ, MAÇ, EAÇ ve SPAÇ kimyasal maddeleri ilave edildiğinde

üretilen levhalara ait serbest formaldehit değerlerine ait sıralama; SPAÇ(17.87) <PAÇ(22.67)<MAÇ(23.94)<EAÇ(30.49)<ÜÇ(32.68)<TÇ(35.05) şeklinde olmaktadır.

Formaldehit tutucu farklı oranlarda kullanıldığından diğer kimyasal maddeler ile birlikte değerlendirilmesi açısından; tam kuru life göre %16 oranında ÜF tutkalına yine tam kuru life göre %1.0 oranında kimyasal maddelerin ilavesiyle gerçekleştirilen levhaların serbest formaldehit değerlerine ait sıralama; SPAÇ(13.52) < MAÇ(14.28) <PAÇ(21.12) <TÇ(24.61) <EAÇ(27.15) <FT(27.89) <ÜÇ(28.00) olarak belirlenmiştir.

Yukarıda verilen tez içeriğindeki bulgularla ilgili değerlendirmelerden sonra sonuç olarak aşağıda kısa açıklama uygun olacaktır.

Serbest formaldehit açısından sonuçlar değerlendirildiğinde; en düşük formaldehit içeriği siklopentilamin çözeltisi kullanımında elde edilmiş olup, bunu propilamin ve metilamin çözeltisi kullanımı takip etmektedir. Üre çözeltisi ve tanen çözeltisi kullanımında da üretilen levhaların serbest formaldehit değerlerinde azalma görülmekte, ancak serbest formaldehit değerinin levhanın fiziksel ve mekanik özellikleri göz önünde bulundurularak değerlendirilmesi gerekli olduğundan, söz konusu bu kullanılan kimyasalların sadece serbest formaldehiti azaltmada sınırlı kaldığı sonucuna varılmıştır. Çamsan A.Ş. şirketinin ürettiği formaldehit tutucu da ayrı bir kimyasal olarak tez kapsamında kullanıldığında üretilen levhaların serbest formaldehit değerlerinin azaldığı ancak yine levhanın fiziksel özelliklerinde artışa ve mekanik özelliklerinde ise azalışa sebep olduğu görülmektedir.

Yüze dik çekme mukavemeti açısından tüm kimyasallar değerlendirildiğinde; serbest formaldehitte etkili olan metilamin çözeltisinin yüksek çekme mukavemetleri verdiği belirlenmiş, ayrıca, EN standartları açısından durum değerlendirmesi yapıldığında, tüm amin kimyasalları kullanımında 9.4 mm kalınlıktaki MDF’de olması gerekli 0.65 N/mm<sup>2</sup> değerinin üzerinde çekme mukavemetleri elde edilmiştir. Tanen çözeltisinin tam kuru life göre %1.4 oranında %13 oranındaki ÜF tutkalına ilavesi ile üretilen levhanın yüze dik çekme direncinin standardın altında olduğu sonucu görülmekle beraber, formaldehit tutucunun %3.30 oranında %14 oranındaki ÜF tutkalına ilave edilmesi sonucu üretimi gerçekleştirilen levhaların da çekme mukavemetlerinin standart değerinin altında kaldığı tespit edilmiştir.

Serbest formaldehiti azaltmak amacıyla kullanılan kimyasallarla üretilen levhaların eğilme direnci değerleri incelendiğinde; tüm amin bileşikleri kullanımında standartta olması gerekli 25 N/mm<sup>2</sup>, nin üzerinde değerler elde edilmiştir. Özellikle, üre çözeltisi

dışında tüm amin kimyasalları kullanılarak üretilen levhalarda oldukça yüksek eğilme direnci değerleri elde edilmiştir. Tanen çözeltilisinin %1.2 oranında %14 oranındaki ÜF tutkalına ilavesiyle üretilen levhaların eğilme direnci değeri standardın altında olup, %2.2 oranında formaldehit tutucu kimyasalının %16 oranındaki ÜF tutkalına ilavesi ile benzer durum söz konusu olmaktadır.

Elastikiyet modülü değerleri açısından da incelendiğinde; özellikle metilamin, siklopentilamin, propilamin çözeltileri açısından eğilme ve yüzeye dik çekme direnci değerleri ile aynı paralellikte yüksek elastikiyet modülü değerleri elde edilmiştir. %1.2 oranında üre çözeltilisinin %14 oranındaki ÜF tutkalına ilavesiyle üretilen levhaların elastikiyet modülü değerlerinin standartta öngörülen  $2500 \text{ N/mm}^2$ 'nin altına düştüğü belirlenmiştir. Tanen çözeltilisinin %1.2 oranında kullanımında da (%14 oranındaki ÜF tutkalına ilavesiyle) standart altında elastikiyet modülü değerleri söz konusu olmuştur. %16 oranında ÜF tutkalına %2.2 oranındaki formaldehit tutucu ilavesiyle de eğilme direnci değerinde olduğu gibi standart altında elastikiyet modülü değeri elde edilmiştir.

Kalınlığına şişme değerleri açısından ise; amin bileşikleri kullanımında EN standardında belirtilen %12 değerinden oldukça düşük değerler elde edildiği tespit edilmiştir. Bu durum amin bileşiklerinin serbest formaldehiti azaltmadaki başarısının yanı sıra aynı zamanda levhanın kalınlık artışında da diğer formaldehit tutuculara görülenin aksine daha iyi olduğu anlamına gelmektedir. %13 oranında ÜF tutkalına %1.4 oranında tanen çözeltilisinin kullanımı ile üretilen levhanın kalınlığına şişme değeri standart değerine çıkmış, %13 oranında ÜF tutkalına %3.86 oranında formaldehit tutucu ilave edilmesiyle de kalınlığına şişme değerinde istenmeyen artış söz konusu olmaktadır.

## 6. ÖNERİLER

Ülkemiz MDF sektöründe kullanılan teknoloji yurt dışından transfer edilmekte, bu da hem pahalı hem de çok kısa sürede güncelliğini yitirdiği için teknolojik adaptasyonların fabrikalara yüklediği maliyet her geçen gün ciddi şekilde artmaktadır. Bu arada, ürün özelliğine yönelik birçok yeni standart geliştirilmekte, var olan standartların da revizyonu sonucu dünyada kabul görececek ürün eldesi her geçen gün zorlaşmaktadır.

Bugün, ısı eldesi için yakma dışında değerlendirme yoluna ülkemiz içinde başvurulmayan kabuktan tanen eldesinde yararlanılması amaçlanmış olup elde edilmiş tanenin levhanın kalitesini iyileştirmek amacıyla kullanılması düşünülmüştür. Böylece, yurtdışından formaldehit tutucu kimyasal karışımlar satın alma yerine yerli kaynaklardan yararlanılarak, kabuğun değerlendirilmesi sonucu elde edilecek bir ürünün hammadde olarak endüstriye kazandırılması sağlanabilir.

Tanen çözültüsü kullanım oranlarına ait sonuçlar açısından; tanenin yapısına uygun sertleştirici madde olarak kullanımı daha yaygın olan hegzameten tetraamin, paraformaldehit, trishidroksilnitrometan gibi kimyasalların kullanımı ve farklı ağaç türlerine (özellikle iğne yapraklı ağaç) ait kabuklardan elde edilecek tanenlerin farklı oranlarda kullanılması ile daha ayrıntılı ilave çalışmalar yapılarak tanenin serbest formaldehit üzerindeki etkinliğini artıracak ilave çalışmalar yapılabilir.

Ayrıca, ürenin farklı kimyasallarla da sentezlenerek serbest formaldehiti azaltıcı etkilerine ait araştırmalar yapılabilir.

Deneyisel çalışmalar neticesinde; belirtilen oranlarda kimyasal maddelerin kullanılması durumunda serbest formaldehit değerlerinde kontrol levhasına göre oldukça olumlu sonuçlar elde edilmesi ve tek başına değerlendirmesi yeterli olmamaktadır. Levhaların mekanik ve fiziksel özelliklerinin de en iyi olduğu oran belirlenmesi gerektiğinden; kimyasal maddelerin gösterdikleri performans özellikle üre hariç amin bileşiklerinden elde edildiğinden dolayı bu kimyasal maddeler dışında farklı amin bileşikleri deneme yoluna gidilebilir.

Tüm kullanılan kimyasal maddelerin farklı tutkal türleriyle göstereceği etkileri belirlemek üzere farklı çalışmalar yapılabilir. Farklı kimyasal maddelerle muamele edilen tutkalın yapısında meydana gelen değişim enstrümental yöntemler kullanılarak kinetik parametreler belirlenebilir.

Bu çalışmada, serbest formaldehiti azaltmak amacıyla kullanılan kimyasal maddelerden elde edilen olumlu sonuçlar, endüstride uygulanabilirliği açısından daha detaylı çalışmalara ışık tutacak ve günümüzde yaşam alanlarında kullanılan levha ürünlerinin E1 standardına uyması gerektiğinden bu alanda çalışma yapacak yeni araştırmacılar için örnek nitelik taşımaktadır.

## 7. KAYNAKLAR

- Akbulut, T., Hızıroğlu, S. ve Ayrılmış N., 1999. Surface Absorption, Surface Roughness, and Formaldehyde Emission of Commercially Manufactured MDF in Turkey, Forest Products Journal, Madison, USA.
- Aksakal, F., Acar Vaizoğlu, S. ve Güler, ., 2005. Mobilyalardaki Kimyasallar ve Sağlık Etkileri, Sürekli Tıp Eğitim Dergisi, 14, 12, 268.
- ASTM E 1333-90, 1990. Standart Test Method For Determining Formaldehyde Levels From Wood Products Under Defined Test Conditions Using a Large Chamber Philadelphia.
- Ayrılmış, N., 2000. Ağaç Türünün MDF zerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İ.. Fen Bilimleri Enstitüsü, . İstanbul.
- Bisanda, E.T.N., Ogola, W.O. ve Tesha, J.V., 2003, Characterisation of Tannin Resin Blends for Particle Board Applications, Cement & Concrete Composites, 25 , 593-598.
- Boehme, C. ve Roffael, E., 1990. Wirksamkeit verschiedener Herstellungsverfahren Formaldehydarmer Spanplatten, Adhsion, 32, 10, 38-45.
- Calve, L., Mwalongo, G., Mwingira, B., Riedl, B. ve Shields, J., 1995. Characterization of Wattle Tannin Based Adhesives for Tanzania, Holzforchung, 49, 259-68.
- Coppock, K., 1996. Durable Wood Adhesives from Furfural-Based Diols, Diamines, and Diisocyanates, University of Wisconsin, Madison.
- Dix, B. ve Marutzky, R., 1987. Tanninformaldehydharze als Bindemittel fr Holzwerkstoffe, WKI-Bericht No: 18, Braunschweig.
- Dunky, M., 1998. Urea-Formaldehyde Adhesive Resins for Wood, International Journal of Adhesion&Adhesives, 18, 95-107.
- Dutkiewicz, J.,1984. Preparation of Cured Urea Formaldehyde Resins of Low Formaldehyde Emission, Journal of Applied Polymer Science, 29, 45-55.
- Ebelewe, R.O., Myers, G.E., River, B.H. ve Koutsky, J.A., 1991. (a) Polyamine-Modified Urea-Formaldehyde Resins, I. Synthesis, Structure, and Properties, Journal of Applied of Polymer Science, 42, 2997-3012.
- Ebelewe, R.O., River, B.H., Myers, G.E. ve Koutsky, J.A., 1991. (b) Polyamine-Modified Urea-Formaldehyde Resins, II. Resistance to Stres Induced by Moisture Cycling of Solid Wood Joints and Particleboard, Journal of Applied of Polymer Science, 43, 1483-1490.



- EN 120, 1992. Wood-Based Panels-Determination of Formaldehyde Content-Extraction Method Called Perforator Method. European Standard.
- EN 310, 1993. Wood-Based Panels. Determination of Modulus of Elasticity in Bending and of Bending Strength.
- EN 317, 1993. Particleboards and Fiberboards, Determination of Swelling in Thickness after Immersion in Water, CEN, Brussels.
- EN 319, 1993. Particleboards and Fibreboards. Determination of Tensile Strength Perpendicular to the Plane of the Board.
- EN 322, 1993. Wood Based Panels, Determination of Density, Brussels.
- EN 717-1, 2004. Wood-Based Panels-Determination of Formaldehyde Release-Part 1: Formaldehyde Emission by the Chamber Method. European Standard.
- EN 717-2, 1994. Wood-Based Panels-Determination of Formaldehyde Release-Part 2: Formaldehyde Release by the Gas Analysis Method. European Standard.
- Eroğlu, H. ve Usta, M., 2000. Liflevha Üretim Teknolojisi, KTÜ Matbaası, Fakülte yayın no: 30, Trabzon.
- Euwid, 2007. Wood-Based Panels Industry Wants to End Talks on Emissions Soon, Wood Products and Panels, 81, 31, 1-13.
- Fink, J.K., 2005. Reactive Polymers Fundamentals and Application, s. 256.
- Gelbke H.P., 2008. Formaldehyde: The Toxicological Profile and Regulatory Issues, Proceedings of the Technical Formaldehyde Conference, WKI, March, Hannover, Germany.
- Global Insight, 2005. The Economic Benefits of Formaldehyde to the United States and Canadian Economies.
- Hagerman, E.A., 2002. Tannin Chemistry, Department of Chemistry and Biochemistry, Miami University, Oxford, USA.
- Hashim, R., Murphy, R., J., Dickinson, D., J. ve Dinwoodie, J.M., 1994. The Mechanical Properties of Boards Treated with Vapor Boron, Forest Products Journal, 44, 73-79.
- Higuchi, M., Shimokawa, H., ve Sakata, I., 1979. Studies on the Improvement of Urea-Formaldehyde Resin Adhesives (2) Effect of Some Urea Derivatives and Melamine as Additives on Water-Resistance of a UF Resin, Mokuzai Gakkaishi, 25, 10, 630-635.
- Huş, S., 1977. Ağaç Malzeme Tutkalları, İ.Ü. Orman Fakültesi, Fakülte Yayın No.242, Kutulmuş Matbaası, İstanbul, 58 s.

JIS A 5908, 1986. Particleboards, Japanese Industrial Standard.

Joseph, K., Varghese, S., Kalaprasad, G., Thomas, S., Prasannakumari, L., Koshy, P. ve Pavithran, C., 1996. Influence of interfacial adhesion on the mechanical properties and fracture behaviour of short sisal fibre reinforced polymer composites, European Polymer Journal, 32, 1243–1250.

Kurtoğlu, A., ve Uçar, H., 1985. Orman Ürünleri Sanayinde Formaldehit Ayırışması ve Çevre Sağlığına Etkileri, İ.Ü. Orman Fakültesi Dergisi, 35, 3 , 27-36.

Lee, W. ve Lan, V., 2006. Properties of Resorcinol-Tannin-Formaldehyd Copolymer Resins Prepared from the Bark Extracts of Taiwan Acacia and China Fir, Bioresource Technology, 97, 257-264.

Lewis, N.G. ve Yamamoto, E., 1989. Tannins-Their Place in Plant Meabolism, In: Chemistry and Significance of Condensed Tannins, Plenum Pres, New York, 23-46.

Moubarik, A., Pizzi, A., Allal, A., Charrier, C. ve Charrier, B., 2009. Cornstarch and Tannin in Phenol Formaldehyde Resins for Plywood Production, Industrial Crops and Products, 30, 188-193.

Meyer, B., 1979. Urea-Formaldehyde Resins, Addison-Wesley Publishing Co. Inc., 1-21.

Mitsunaga, T., Abe, I. ve Nogami, T., 1993. The Formation of Ringopened Compound from (+)-Catechin by BF<sub>3</sub> Catalyst, Mokuzai Gakkaishi, 39, 3, 328–332.

Mitsunaga, T., Abe, I. ve Ohara, S., 1994. The Chemical Structure and Tereochemistry of Phenol Adduct Compound Derived from (+)-catechin upon Phenolation, Mokuzai Gakkaishi, 40, 1, 100–106.

Mitsunaga, T., Kondo, O. ve Abe, I., 1995. The Phenolations of Bark Extracts in the Presence of Boron Trifluoride and the Reactivities of the Products with Formaldehyde, Mokuzai Gakkaishi, 41, 2, 200–205.

Mosiewicki, M., Aranguren, M.I. ve Borrajo, J., 2003. Thermal and Mechanical Properties of Woodflour/Tannin Adhesive Composites, Institute of Materials Science and Technology, University of Mar del Plata-National Research Council, Mar del Plata, Argentina.

Myers, G.E., 1985. Effect of Separate Additions to Furnish or Veneer on Formaldehyde Emission and Other Properties: A Literature Review (1960-1984), Forest Product Journal, 35, 6, 57-62.

Que, Z., Furuno, T., Katoh, S. ve Nishino, Y., 2007. Effects of Urea-Formaldehyde Resin Mole Ratio on the Properties of Particleboard, Building and Environment, 42, 1257-1263.

- Que, Z., Takeshi F., Sadanobu, K. ve Yoshihiko, N., 2007. Evaluation of Three Test Methods in Determination of Formaldehyde Emission from Particleboard Bonded with Different Mole Ratio in the Urea-Formaldehyde Resin, Building and Environment, 42, 1242-1249.
- Pizzi, A., Scharfetter, H. ve Kes, E.W., 1981. Adhesives and Techniques Open New Possibilities for the Wood Processing Industry, Part 1: Experience with Tannin based Adhesives, Holz als Roh-und Werkstoff, 39, 85-89.
- Pizzi, A., 1983. Aminoresin Wood Adhesives in Wood Adhesives, Chemistry and Technology, Ed.A. Pizzi Marcel Dekker, Inc. New York, Basel 1983, 59-104.
- Pizzi, A., 1985. Naturel Tannins for Cold-Setting Wood Adhesives, In: Second International Symp. On Polymeric Renewable Resource Materials, Miami Beach, National Timber Research Institute, Pretoria, South Africa.
- Pizzi, A., 1989. Wood Adhesives: Chemistry and Technology, 366.
- Pizzi, A., 1993. Valenzuela, J., Westermeyer, C., Holz Roh Werkst.
- Pizzi, A., 1994. Advanced Wood Adhesives Technology.
- Rials, T.G., 1998. Research RWU-4701 in Utilization of Southern Forest Resources, Research WorkUnit, SRS-4701, USDA, Technical Advisory Visit, USDA, Forest Service, Southern Research Station, Pineville, LA., 63-76.
- Roffael, E., 1993. Formaldehyde Release From Particleboard and Other Wood Based Panels, Forest Research Institute Malaysia, Kepong, Malayan Forest Records, 37.
- Roffael, E., 2006. Volatile Organic Compounds and Formaldehyde in Nature, Wood and Wood Based Panels, Holz als Roh-und Werkstoff, 64, 144-149.
- Stefani, P.M., Pena, C., Ruesekaite, R.A., Piter, J.C. ve Mondragon, I., 2008. Processing Conditions Analysis of Eucalyptus globulus Plywood Bonded with Resol-Tannin Adhesives, Bioresource Technology, 99, 5977-5980.
- Trosa, A. ve Pizzi, A., 2001. No-aldehyde Emission Hardener for Tannin-Based Wood Adhesives, Holz Ruh-Werkst, 59, 4, 266-271.
- TS 642-ISO 554, 1997. Kondisyonlama ve/veya Deney için Standart Atmosferler-Özellikler, Türk Standartları Enstitüsü.
- URL-1, <http://www.wbpionline.com/news/categoryfront.php.html>, 16.06.2009.
- URL-2, <http://www.chimarhellas.com/wp-content/uploads/2008/07>, 12.07.2008.
- URL-3, [http://www.iarc.fr/ENG/Press\\_Releases/archieves/pr153a.html](http://www.iarc.fr/ENG/Press_Releases/archieves/pr153a.html), 15.06.2004.

- URL-4, <http://www.formaldehyde.org/pdfs/IARCQA.pdf>, 21.04.2004.
- URL-5, <http://www.formaldehyde-europe.org>, 12.12.2006.
- URL-6, <http://www.formaldehydeurope.org/pages/fileadmin/formaldehyde>, 21.09.2007.
- URL-7, <http://www.inrs.fr/>, 10.10.2007.
- URL-8, <http://www.chemblink.com/products/57-13-6.htm>, 21.10.2009.
- URL-9, <http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0941.htm>, 21.10.2009.
- URL-10, <http://www.chemblink.com/products/74-89-5.htm>, 04.10.2009.
- URL-11, <http://www.osha.gov/SLTC/healthguidelines/ethylamine/recognition.html>, 06.10.2009.
- URL-12, <http://www.chemblink.com/products/1003-03-8.htm>, 10.10.2009.
- URL-13, <http://www.patentstorm.us/patents/5684118/description.html>, 04.11.1997.
- URL-14, <http://www.freepatentsonline.com/y2005/0070635.html>, 31.03.2005.
- URL-15, <http://www.patentstorm.us/patents/5674971.html>, 07.10.1997.
- URL-16, <http://www.wipo.int/pctdb/en/wo.jsp?ia=us2004025603>, 21.04.2005.
- URL-17, <http://www.patentstorm.us/patents/4397756.html>, 09.09.1983.
- URL-18, <http://www.freepatentsonline.com/5160679.html>, 11.03.1992.
- URL-19, <http://www.freepatentsonline.com/EP1797947.html>, 20.06.2007.
- URL-20, <http://v3.espacenet.com/publicationDetails/biblio?DB=EPODOC&adjacent>, 16.10.2008.
- URL-21, <http://www.freepatentsonline.com/5112652.html>, 12.05.1992.
- Vasquez, G., Antorrena, G., Gonzales, J. ve Alvarez, J.C., 1996. Tannin Bases Adhesives for Bonding High Moisture Eucalyptus Veneers: Influence of Tannin Extraction and Pres Conditions, Holz als Roh-und-Werkstoff, 54, 2, 93-97.
- Wagner, E.C. 1954. A Rationalization of Acid-Induced Reactions of Methylene-bis-amines, Methylene-amines, and of Formaldehyde and Amines, J.Org. Chemistry, 19, 1862-1881.
- White, J.T., 1995. Wood Adhesives and Binders (What's the out look?), Forest Product Journal, 45, 3, 21-28.

Zigeuner, G., 1954. Fette Seifen Austrichm., 56, 973.

Zigeuner, G., 1955. Fette Seifen Austrichm., 57, 14, 100.

## ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Trabzon ilinde doğdu. İlkokul, Ortaokul ve Lise tahsilini Trabzon'da tamamladı. 1995 yılında K.T.Ü. Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümünü kazandı ve 1999 yılında mezun oldu. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Lif ve Kağıt Teknolojisi Anabilim dalında Yüksek lisans eğitimine başladı. 2002 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Araştırma Görevlisi olarak atandı. 2003 yılının Ağustos ayında "Antrakininon Kullanılarak veya Kullanılmadan Sülfat Yönteminin Etil Alkol ve Etilen Glikolle Modifiye Edilmesinin Hamur ve Kağıt Özellikleri Üzerine Etkisi" adlı yüksek lisans tezini tamamlayarak, doktora eğitimine başlamıştır. Sevda BORAN, halen Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesinde görevini sürdürmekte olup, iyi derecede İngilizce bilmektedir.