

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

Nihat Sami ÇETİN, Gamze GÜLTEKİN, Nilgöl ÖZMEN, Emre BİRİNCİ  
Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Orman Fakültesi, Kahramanmaraş

## ÖZET

Ülkemizde de olduğu gibi, kısıtlı orman kaynaklarına sahip ülkelerde hızlı yetişen odun türlerinin plantasyonu önem taşımaktadır. 1885 yılında ilk defa Türkiye’de dikimi gerçekleştirilen okaliptus türleri hızlı yıllık artım özellikleri sayesinde ekonomik açıdan büyük önem taşımaktadır. Selüloz ve kağıt, kompozit endüstrileri, yakacak odun, odun kömürü üretimi gibi oldukça geniş kullanım alanı bulunan okaliptüs odununun yüksek oranda çalışma göstermesi (%14 hacimsel değişim) nedeniyle çeşitli kullanım alanlarında değerlendirilmesi kısıtlı kalmaktadır. Bu çalışmada, *Eucalyptus grandis* diri odun örnekleri propionik anhidrit ile pridin kataliz eşliğinde üç farklı reaksiyon sıcaklığında (80, 100 ve 120°C’de) ve farklı reaksiyon sürelerinde kimyasal modifikasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Propionik anhidrit modifikasyonu ile maksimum %26 ağırlık kazancı (WPG) seviyeleri elde edilmiştir. Reaksiyon Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre (FTIR) analizi ile karakterize edilmiştir. Farklı seviyelerde propionik anhidrit ile modifiye edilen örneklerin boyutsal sabitlik testi gerçekleştirilmiş ve %26 WPG seviyelerinde modifiye edilen okaliptus örneklerine %83 oranında daralmaya veya şişmeye karşı etkinlik derecesi (ASE) kazandırılmıştır.

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

## 1. GİRİŞ

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

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

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

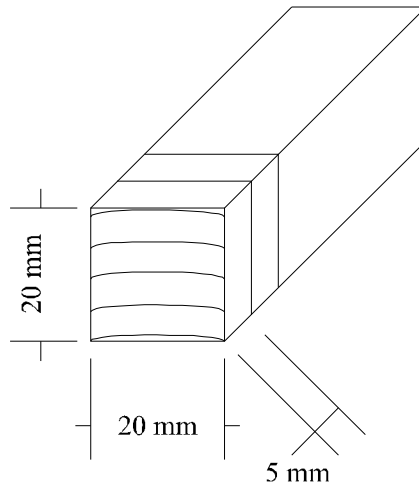
Okalıptüs odununun kullanım alanlarını kısıtlayan en önemli dezavantajları arasında, kurutma zorluğu ve kurutma esnasında meydana gelen şekil değişikliği, çalığıması yani havanın bağıl nemine bağılı olarak daralma ve genişlemesi gelmektedir. Bu değışim odun hücre duvarı temel polimerleri olan selüloz, hemiselüloz ve ligninin bünyelerindeki bulundukları hidroksil gruplarından kaynaklanmaktadır. Oduna boyutsal sabitlik kazandırılması için günümüze kadar farklı yöntemler uygulanmıştır. Bu yöntemler arasında odunun suda çözünen (polietilen glikol v.b.) polimerler ile muamelesi, sentetik reçineler ile emprenye (impreg), odun hücre lümenlerinin polimerize olan monomerler (metil metakrilat, epoksi reçineleri v.b.) ile muamelesi, oduna basınç uygulaması (staypak) ve ısı ile muamele (staywood) yer almaktadır (As ve Akbulut, 1989). Oduna boyutsal sabitlik kazandırmak için yeni bir yaklaşım olarak kimyasal modifikasyon gelmektedir. Kimyasal modifikasyon denildiğinde odunun hücre duvarı polimerlerinin reaktif grupları (genelde hidroksil grupları) ile kimyasal madde arasında katalizli veya katalizsiz gerçekleşen ve kovalent bağı oluşumu ile sonuçlanan kimyasal reaksiyonlardır.

Çeşitli kimyasallar ile birçok çalışma yapılmasına rağmen günümüze kadar yapılan çalışmalarda en çok odunun asetik anhidrit ile asetilasyonu üzerine odaklanılmıştır. Modifikasyon işlemlerinin çoğı boyutsal stabilite sağlamak ve biyolojik etkenlere (mantar, böcek v.s.) karşı odunun direncini artırmak için gerçekleştirilmiştir. Kimyasal modifikasyon işlemi okalıptüs (*Eucalyptus camaldulensis*) diri odun örnekleri üzerine uygulanmış ve asetik anhidrit ile %14'ler seviyesinde kimyasal olarak modifiye edilen okalıptüs odunları %70'ler seviyesinde daralmaya veya şişmeye karşı etkinlik derecesi (ASE) kazandırılmıştır (Çetin ve Özmen, 2008).

Bu çalışmada, okalıptüs (*Eucalyptus grandis*) diri odunlarına boyutsal stabilite sağlamak için propionik anhidrit ile pridin kataliz eşliğinde farklı ağırlık kazançları elde edilecek şekilde kimyasal modifikasyon işlemi gerçekleştirilmiş ve modifiye edilen örnekler FTIR analizi ile karakterize edilmiştir. Kimyasal modifikasyon işleminin odunun şişme ve daralmasına karşı etkinlik derecesinin bulunması için 5 gün saf suda, takibinde 2 gün  $105 \pm 3^\circ\text{C}$ 'deki fırında bekletilmiş ve bu işlem 10 kez tekrar edilerek şişmeye karşı etkinlik (ASE) derecesi tespit edilmiştir.

## 2. MATERYAL VE METOT

Kimyasal modifikasyon işlemi öncesi odun örnekleri (2 cm x 2 cm x 0,5 cm; teğet x radyal x uzunlaması) boyutlarında kesilmiş, yıllık halkalar birbirine paralel olan örnekler seçilmiştir (Şekil 1). Kimyasal modifikasyon işlemi öncesi örnekler 6 saat boyunca toluen/aseton/etanol karışımı (4/1/1, hacim/hacim) ile sokslet aleti yardımıyla ekstraksiyon işlemine tabi tutularak ekstraktif maddelerinden arındırılmış ve  $105 \pm 3^\circ\text{C}$ 'de ki fırında gece boyunca kurutulmuş, 30 dakika süresince fosfor pentoksit içeren desikatörde bekletilen örneklerin ağırlıkları ( $W_1$ ) ve hacimleri ( $V_1$ ) ölçülmüştür.



Şekil 1. Kimyasal modifikasyon işlemi için hazırlanan örneklerin boyutları

Bu çalışmada okalıptüs (*Eucalyptus grandis*) diri odun örnekleri farklı reaksiyon sıcaklıklarında (80, 100 ve  $120^\circ\text{C}$ ) ve farklı reaksiyon sürelerinde (10, 15, 30, 60, 120, 180 ve 360 dakika) pridin kataliz eşliğinde propionik

anhidrit ile kimyasal olarak modifiye edilmişlerdir. Modifikasyon işlemi sonrası reaksiyona girmemiş kimyasalların uzaklaştırılması için örneklere 6 saat boyunca toluen/aseton/etanol karışımı (4/1/1, hacim/hacim) ile sokset aleti yardımıyla ekstraksiyon işlemi uygulanmış ve sonrasında 105±3°C'de gece boyunca fırında kurutulan örnekler fosfor pentoksit içeren desikatör içerisinde 30 dakika bekletildikten sonra ağırlıkları (W<sub>2</sub>) hassas terazide tartılmış ve mikrometre yardımıyla hacimleri (V<sub>2</sub>) ölçülmüştür.

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

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

### Boyutsal Sabitlik Testi

Modifiye edilmiş fırın kurusu odun örneklerinin ebatları, ±0.01 mm hassasiyet ile mikrometre yardımıyla ölçüldü. Ölçümlerden sonra, odun blokları destile edilmiş su içerisinde vakum ve atmosfer basıncı döngüsü uygulanarak su ile tam doygun hale getirildi. Örnekler toplam 5 gün süre ile suda bekletildikten sonra su ile doygun hacimleri belirlendi. Ölçümlerden sonra, bloklar etüve alınarak 105°C'de 48 saat süre ile değişmez bir kuruluk sağlanıncaya kadar kurutuldu. Tamamen kurutulan örneklerin ebatları tekrar ölçüldü. Fırın kurusu ve suda bekletme işlemleri toplam 10 kez tekrar edildi.

Şişme katsayısı (S %) formül 2 ve boyutsal sabitlik etkinlik (ASE %) değerleri formül 3 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$S (\%) = \frac{V_{yaş} - V_{kuru}}{V_{kuru}} \times 100 \quad (\text{Formül 2})$$

S (%) : Şişme katsayısı

V<sub>yaş</sub> : Yaş hacim

V<sub>kuru</sub> : Fırın kurusu hacim

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

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

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

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

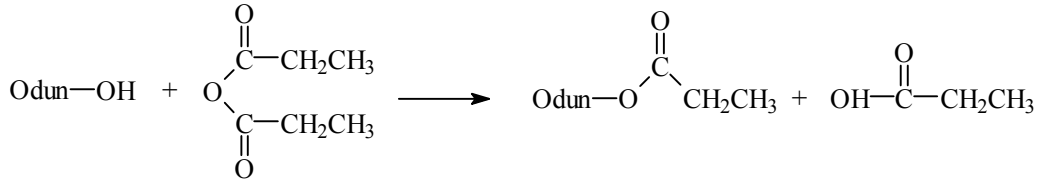
Modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş odun örnekleri öğütüldükten sonra potasyum bromür (KBr) ile %1'lik karışım hazırlanarak kalıp içerisinde şeffaf bir tablet haline getirildi. Tabletler Shimadzu FTIR-8400S Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre cihazı ile 4 cm<sup>-1</sup> (40 skan) ile infrared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

## 3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

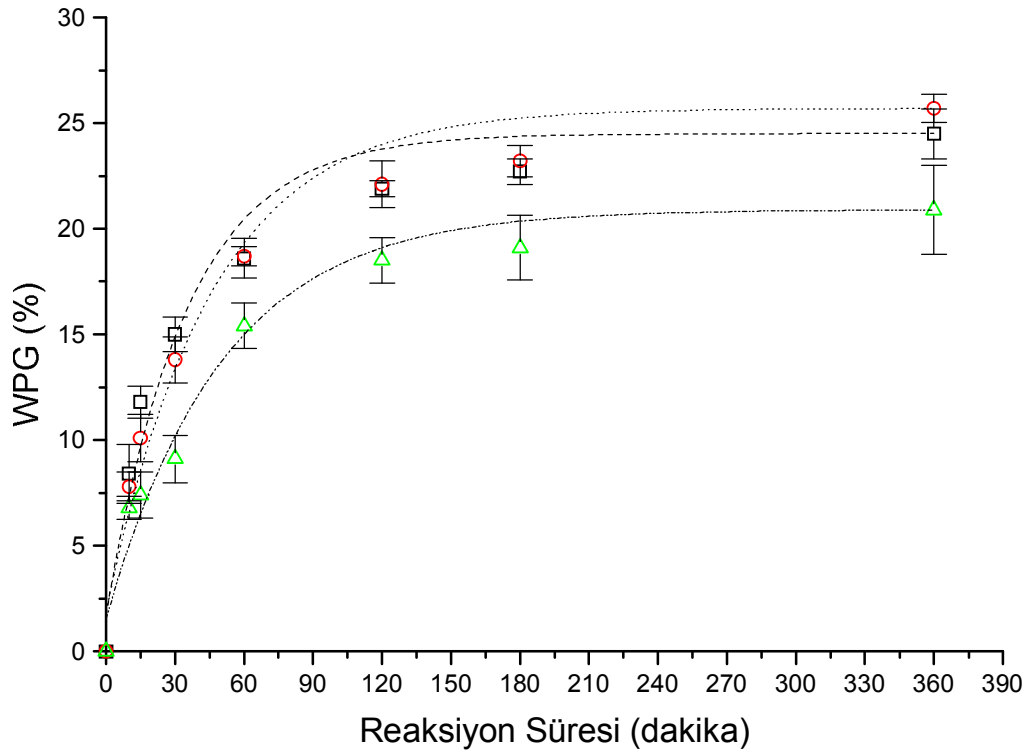
### Odun bloklarının kimyasal modifikasyonu

Okalıptüs odun blokları ile propionik anhidrit arasında gerçekleşen reaksiyonun mekanizması Şekil 2'de gösterilmiştir. Modifikasyon işleminin reaktivitesini belirlemek için gerçekleştirilen farklı reaksiyon süreleri ve reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen ağırlık kazançları (WPG) değerleri Şekil 3'de gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi, okalıptüs odun blokları propionik anhidrit modifikasyonu ile %25'lik bir ağırlık kazancı (WPG) sağlamıştır. Kimyasal modifikasyon işlemi 120 dakika sonunda %22 seviyelerinde WPG değerlerine ulaşılmış ve bu noktadan sonra reaksiyon süresinin artırılması WPG değerleri üzerinde düşük etki göstermiş ve 6 saat

modifikasyon işleminin sonunda maksimum %26 WPG değerine ulaşılmıştır. 100 ve 120°C reaksiyon sıcaklıklarında gerçekleştirilen modifikasyon işlemi benzer reaksiyon profili sergilemiştir. 80°C gerçekleştirilen modifikasyon işleminde daha düşük ağırlık kazancı değerleri elde edilmiştir (6 saat reaksiyon süresi sonrasında maksimum %21 WPG değerine ulaşılmıştır).

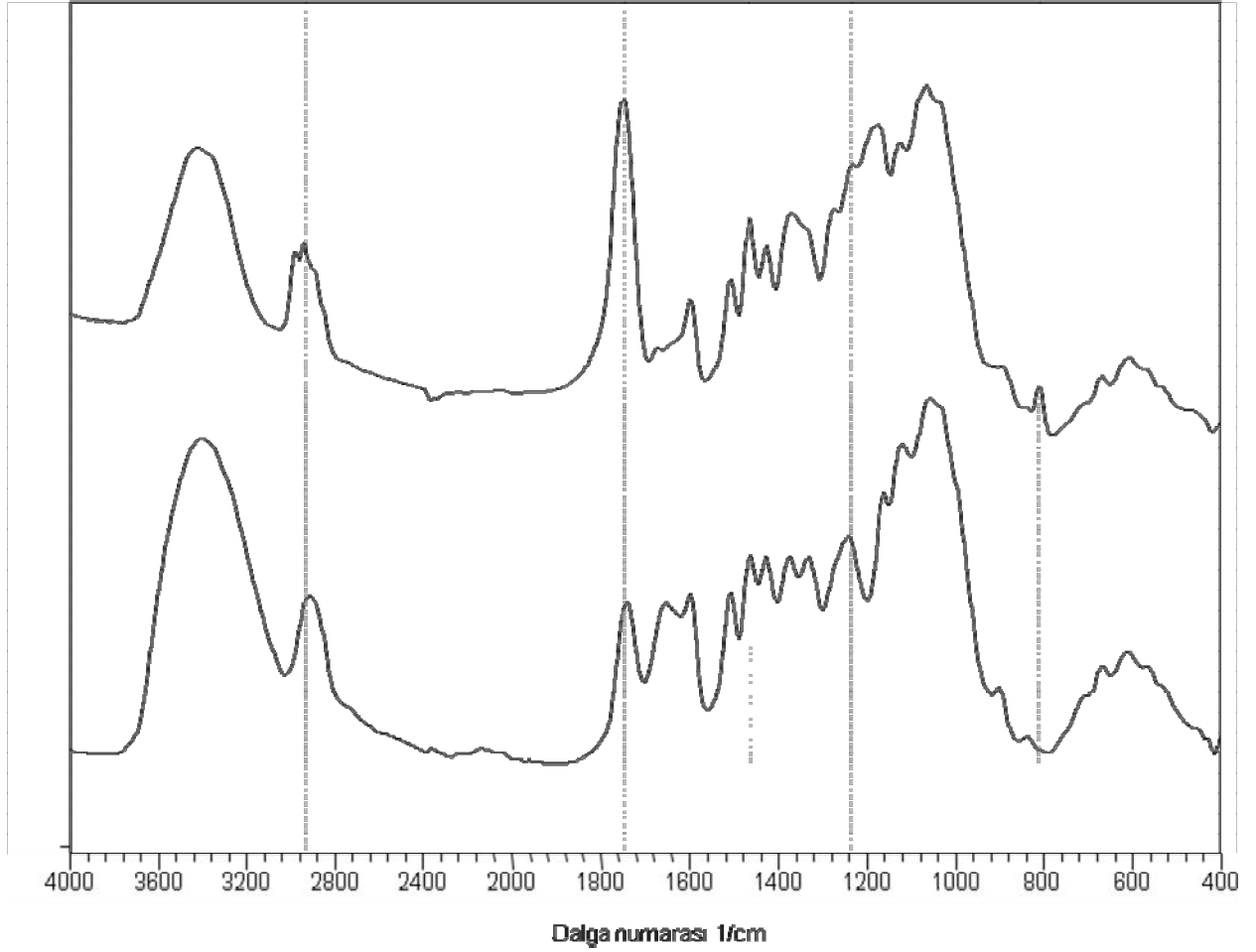


Şekil 2. Odun ile propionik anhidrit arasında gerçekleşen reaksiyonun mekanizması



Şekil 3. Farklı reaksiyon süreleri ve sıcaklıklarında (üçgen= 80°C, daire= 100°C ve kare= 120°) propionik anhidrit ile modifiye edilen okalipthus diri odun yüzde ağırlık kazancı (WPG) değerleri

Propionik anhidrit ile okalipthus odun bloklarının arasında gerçekleşen reaksiyon FTIR spektra analizi ile karakterize edilmiştir. Şekil 4'te propionik anhidrit ile modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş (kontrol örnekleri) okalipthus örneklerinin FTIR spektra gösterilmektedir. FTIR analiz sonuçları Tablo 1'de verilmiştir. Propionik anhidrit ile modifiye edilmiş odun örneklerinin spektrasında, propil grubunun odunun hidroksil grubuna ester bağı ile bağlandığını 1742 cm<sup>-1</sup>'de oluşan yeni pik ile ispatlanmakta ve bu pik oduna bağlanan karbonil gruplarından (ν<sub>C=O</sub>) kaynaklanmaktadır. 2943 cm<sup>-1</sup>, 1464 cm<sup>-1</sup> ve 805 cm<sup>-1</sup>'deki pikler de propionik anhidrit modifikasyonundan sonra artış göstermiştir bu pikler propil gruplarının yapısında bulunan C-H bağına karşılık gelmektedir (Silverstein vd., 1991).



Şekil 4. Okaliptüs (*Eucalyptus grandis*) diri odunlarının propionik anhidrit modifikasyonu öncesi ve sonrası FTIR analiz sonuçları

Tablo 1. FTIR analizlerinin yorumu

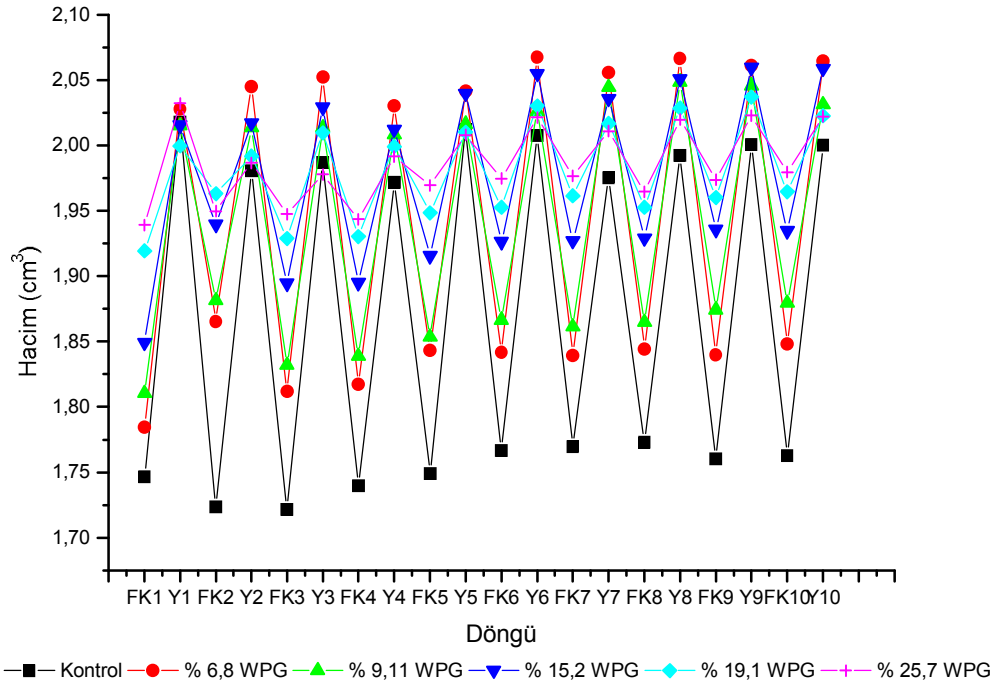
Kontrol	PA modifiye edilmiş	Yorum
3414	3416	Geniş, güçlü -OH grubu gerilme titreşimi
	2943	C-H titreşimi
2902	2903	Aromatik ve alkanlardaki C-H gerilme titreşimi
-	1742	Güçlü bağlanan propil grubunun -C=O karbonil grubunun gerilme titreşimi
1734	-	Ufak -C=O karbonil grup titreşimi hemiselüloz ve ligninden kaynaklanan
	1464	CH <sub>3</sub> deformasyonu
	1186	CH düzlem dışı bükülme
1431	1431	Selülozun CH <sub>2</sub> grubu
-	805	CH gerilmesi

Propionik anhidrit ile modifiye edilmiş okaliptüs odunlarının boyutsal stabilite testleri üzerine, ağırlık kazancının etkisi araştırılmıştır. Modifiye edilen örneklerle sağlanan beş farklı ağırlık kazancı (%7; %9; %15; %19 ve %26) esas alınarak, 5 gün suya daldırma ve 2 gün fırında bekletme döngüsü toplam 10 kez tekrar edildi. Modifiye

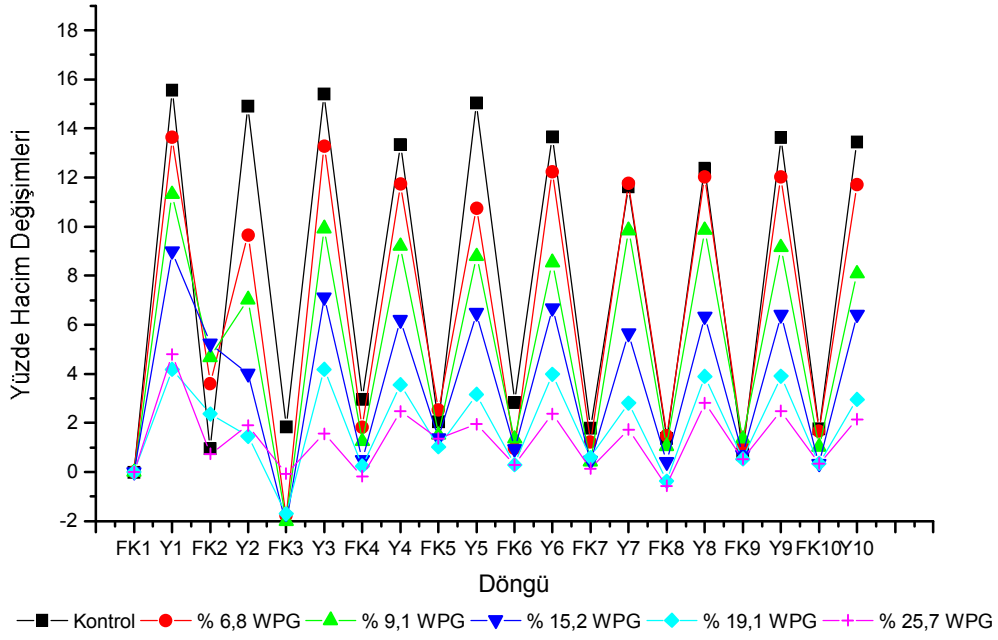
edilen örneklerde her bir ağırlık grubu için 5 adet ve kontrol örneği olarak 20 adet örnek kullanılmıştır. Şekil 5’de propionik anhidrit ile modifiye edilmiş ve kontrol okalıptüs odun örneklerinin tam yaş ve fırın kuru hacim değişim değerleri gösterilmiştir. Tüm odun örneklerinin hacimleri farklı olduğundan sonuçların birbirleri karşılaştırılmasında güçlük yaşanmaktadır. Bu nedenle yaş ve fırın kuru haldeki hacim değişiklikleri yüzde hacim değişiklikleri olarak hesaplanmış ve Şekil 6’da gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi elde edilen ağırlık kazancı (WPG) değerlerindeki artış yaş hacim artışlarında azalmaya neden olmuştur.

Kontrol ve modifiye edilen örneklerin yüzde şişme katsayıları (S(%)) Şekil 7’de gösterilmiştir. Modifiye edilmemiş kontrol okalıptüs odun örnekleri %14 gibi şişme katsayısı gösterirken, propionik anhidrit ile modifiye edilmiş okalıptüs örneklerinde şişme katsayı %2’lere kadar düşüş göstermektedir. Modifikasyon işleminin odunun boyutsal stabilitesi üzerine etkisini daha iyi anlayabilmek için şişmeye karşı etkinlik derecesi (ASE) değerleri hesaplanarak Şekil 8’de gösterilmiştir. %7, %9, %15, %19 ve %26 WPG değerlerinde propionik anhidrit modifiye edilmiş okalıptüs örnekleri %13, %34, %54, %75 ve %83 ASE değerlerini göstermiştir.

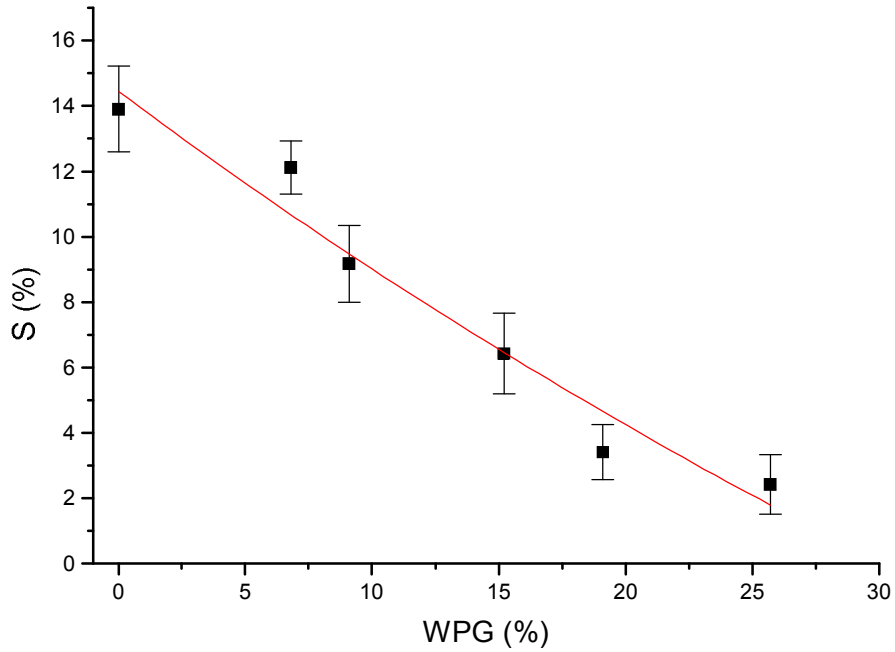
Sonuç olarak propionik anhidrit modifikasyonu ile okalıptüs diri odununa etkin bir şekilde boyutsal sabitlik kazandırılması mümkündür. %26 WPG seviyelerinde modifiye edilen okalıptüs diri odunları maksimum %83’ler seviyesinde şişmeye karşı etkinlik derecesi göstermiştir (ASE). Propionik anhidrit modifikasyonu ile okalıptüs diri odun örneklerine etkin bir şekilde boyutsal sabitlik kazandırmak mümkündür.



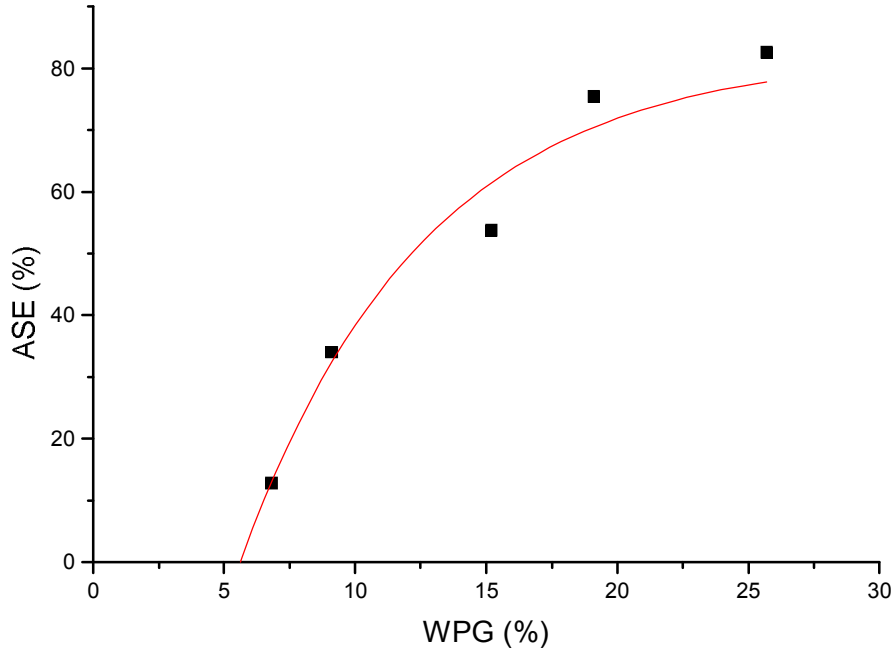
Şekil 5. Boyutsal sabitlik testi esnasında farklı WPG (%) değerlerinde modifiye edilen okalıptüs örneklerinin hacim değişimleri



Şekil 6. Boyutsal sabitlik testi esnasında farklı WPG (%) değerlerinde modifiye edilen okalıptüs örneklerinin yüzde hacim değişimleri



Şekil 7. Farklı WPG (%) değerlerinde modifiye edilen okalıptüs örneklerinin şişme katsayıları (S(%))



Şekil 8. Farklı WPG (%) değerlerinde modifiye edilen okalıptüs örneklerinin şişmeye karşı etkinlik değerleri (ASE (%))

## TEŞEKKÜR

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

## KAYNAKLAR

- As N. ve Akbulut, T. 1989. Odunun Fiziksel Özelliklerini İyileştiren İşlemler ve Mekanik Özellikler Üzerine Olan Etkisi. İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi, 39(3), 98-112.
- Avcıoğlu, E. ve Gürses, M. K., 1988. *Eucalyptus grandis* Orijin Denemesi, Kavak ve Yabancı Tür Orman Ağaçları Araştırma Enstitüsü Teknik Bülten No: 142, İzmit.
- Çetin, N. S. ve Özmen, N. 2001. Dimensional Changes in Corsican Pine Sapwood due to Reaction with Crotonic Anhydride, Wood Science and Technology, 35(3), 257-267.
- Çetin, N. S. ve Özmen, N. 2005. Modification of Wood with Environmental Friendly Chemicals to Improve Decay Resistance. Journal of Environmental Biology, 26(4), 735-740.
- Çetin, N. S. ve Özmen, N. 2008. Asetillendirme ile *Eucalyptus camaldulensis* Dehin. Diri Odununa Boyutsal Sabitlik Kazandırılması. I. Ulusal Okalıptüs Sempozyumu, Tarsus. 134-141.
- Fengel, D. ve Wegener, G. 1989. Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Water de Gruyter, Berlin.
- Grigoriu, A., Passili, C. ve Voulgaridis, E. 2000. Experimental Particleboards from Kenaf Plantations Grown in Greece. Holz als Roh- und Werkstoff. 58, 309-314.
- Maloney, T. M. 1992. Effects of Improved Product Desing and Processing Technologies on Future Demand for Wood Fibre. In Wood Product Demand and the Environment. A Forest Products Research Society International Conference Proceedings. 101-107.

- Özkurt, A. 2002. Management of Fast Growing Plantations. Kavak ve Hızlı Gelişen Orman Ağaçları Araştırma Enstitüsü, İzmit.
- Rowell, R. M., Youngquist, J. A. ve McNatt, D. 1991. Composites from Recycled Materials. In proceeding 25th International Particleboard/Composite Materials Symposium W.S.U., Pulman, Washington, 301-314.
- Saygıdeğer, S., 1987: Tarsus-Karabucak Eucalyptus Ormanlarında Bazı Eucalyptus Türleri Arasında Büyüme Hızı, Verim ve Kalori Değerleri Karşılaştırmaları. Kavak ve Hızlı Gelişen Yabancı Tür Orman Ağaçları Araştırma Enstitüsü Dergisi, 1987/1, İzmit.
- Silverstein, R. M., Bassler, G. C. ve Morrill, T. C. 1991. Spectrometric Identification of Organic Compounds. John Wiley and Sons, Inc., Singapore.