

SERİ
SERIES
SERIE A
SÉRIE

CİLT
VOLUME
BAND 28
TOME

SAYI
NUMBER
HEFT 1
FASCICULE
1978

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ

ORMAN FAKÜLTESİ

DERGİSİ

**REVIEW OF THE FACULTY OF FORESTRY,
UNIVERSITY OF ISTANBUL
ZEITSCHRIFT DER FORSTLICHEN FAKULTÄT
DER UNIVERSITÄT ISTANBUL**

**REVUE DE LA FACULTÉ FORESTIÈRE
DE L'UNIVERSITÉ D'ISTANBUL**



TANEN - FORMALDEHİT YAPIŞTIRICILARI, YURDUMUZ AÇISINDAN ÖNEMİ, PİNUS BRUTIA KABUK EKSTRAKT'I İLE YAPILAN ÖN ÇALIŞMALAR

Cihan AYLA¹

Kısa Özet

Tanenli maddelerden yapıştırıcı yapımı konusunda şimdiye kadar yapılan yayınlar ve bu maddelerin, odunun yapıştırılmasında önemli olan bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiş ve yurdumuz tanenli maddelerinden, en elverişli özellikler gösteren, Pinus brutia kabuk ekstraktı ile yapılan bazı ön çalışmaların sonuçları belirtilmiştir. Ayrıca Tanen - formaldehit ile çalışmada görülen genel güçlükler, ekonomik özellikler ve Türkiye açısından bu konunun önemi tartışılmıştır.

1. GİRİŞ

Ağaç işleri endüstrisinde kullanılan yapıştırıcıları, genel olarak doğal ve sentetik yapıştırıcılar olarak iki ana gruba ayırabiliriz. Kazein, kan albümini, nişasta, balık, hayvan kemiği v.s. gibi maddelere dayanan doğal yapıştırıcılar, önemlerini özellikle İkinci Dünya Savaşından itibaren giderek kaybederek, yerlerini sentetik yapıştırıcılara terketmişlerdir. Bu gelişmeyi etkileyen faktörlerin en önemlisi, sentetik yapıştırıcılarla doğal yapıştırıcılara göre daha kuvvetli, homojen ve dayanıklı yapılmalar elde edilebilmesidir. Doğal maddelerin içinde dayanıklılık bakımından sentetik yapıştırıcılara en yakın, hatta bazen daha üstün özelliklere sahip olan maddeler sadece tanenli maddelerdir.

2. TANENLİ MADDELERDEN YAPIŞTIRICI YAPIMI KONUSUNDA YAPILAN ARAŞTIRMALAR

Zamanımıza kadarki patent literatürünü ve yapılan yayınları süzgeçten geçirirsek, bu konuyla oldukça uğraşıldığını görürüz. Her ne kadar konuyla ilgili ilk patentler 1914 ve 1918 de alındıysalar da, tanenli maddeler ilk olarak 1960 yılında, Avustralya'da dış etkenlere dayanıklı kontrplakların yapıştırılmasında, endüstriyel olarak kullanılmışlardır.

¹ Tübitak Yurtdışı Doktora Bursiyeri,
Institut für Holzphysik und mechanische Technologie des Holzes Leuschner Straße 91 C 2050 Hamburg
80 F. ALMANYA.

McCOY 1918 yılında, tanenli maddeleri Fenol ve Formaldehit ile birlikte, zamanında elektrik malzemesi olarak kullanılan ve bizde «Bakalit» olarak tanınan, preslenmiş materyalin yapımında kullanmıştır.

MORGAN ve MEGSON 1937 de ince kâğıtları önce Hexamethylentetramin ile emprenye etmiş, havada kurutmuş ve daha sonra Catechin, Quebracho ve Gambler gibi tanenli maddelerle tekrar emprenye ettikten sonra, 120 - 140°C de 3 - 4 dakika preslemiş ve çok sağlam ve homojen levhalar elde etmişlerdir.

BROWN ve ANGEL 1940 da ilk olarak tanenli maddeleri, çeşitli aldehytlerle ve dolgu maddeleriyle karıştırarak, sıcak preslenen kontrplak yapımında kullanmışlardır.

PHILLIPS ve ROTTSIEPER 1942 de, öğütülmüş Mimoza ve Mangrove kabuklarına veya Quebracho odununa, Paraformaldehit veya Hexamethylentetramin ilave ederek preslenmiş elektrik malzemesi yapımında kullanmışlardır.

İlk geniş kapsamlı ve bilimsel araştırma 1950 yılında DALTON (1953) tarafından yapılmıştır. Dalton, 6 ağaç türünün kondense olabilen cinsten tanenli maddelerinin, reaktivitelerini, yapıştırıcı özelliklerini incelemiş ve olumlu sonuçlar elde etmiştir. Fakat, tanenli maddeleri sulu alkol içinde çözüldürdüğünden, alkol zamanla buharlaşmış olup, viskozitenin kontrolü güçleşmiştir.

MacLEAN ve GARDNER 1952 de, Tsuga heterophylla kabuk ekstraktı ile yaptıkları yapıştırma deneylerinde, katılan az miktardaki Fenol - formaldehit'in¹ kuru yapışma direncini oldukça arttırdığını; fakat, kaynatmadan sonra yapılan direnç deneylerinde, yaş direncin ve kopan odun lifi miktarının az olduğunu saptamışlardır.

DALTON 1953 te, Pinus radiata, Eucalyptus crebra, Acacia mollissima (Mimoza) ekstraktlarını, Sodyumsülfid ve metabisülfid ile muamele etmiş, viskozitenin düştüğünü, ekstraktların yapıştırıcı yapımı için daha homojen ve uygun hale geldiklerini görmüştür.

KNOWLES ve WHITE 1954 de, İngiltere'de yaptıkları çalışmada, Quebracho ve Mimoza endüstriyel ekstraktlarını, Formaldehit, Epichlorhydrin ve UF gibi maddelerle kontrol altında kimyasal reaksiyona sokarak, çeşitli, kısmen başarılı yapıştırıcılar yapmışlardır. Ayrıca, tanen ekstraktlarından, preslenmiş elektrik malzemesi ve suyun sertliğinin giderilmesinde kullanılan «İyon Değişimi Reçineleri»nin (Ion - Exchange Resins) yapımında faydalanmışlardır.

PLOMLEY, GOTTSTEIN ve HILLIS 1975 de, endüstriyel Mangrove ekstraktlarına % 30 oranında özel olarak hazırlanmış PF ve normal RF yapıştırıcılarını katarak, dış etkenlere dayanıklı kontrplakların yapıştırılmasında kullanmışlardır. Daha sonra yapılan fabrikasyon denemelerinde güçlükler görüldüğünden ve tanenlerle birlikte kullanılan sentetik yapıştırıcı oranı yüksek olduğundan, bu formül kullanım yeri bulamamıştır.

Hindistan'da 1951 lerde başlayan ve 1957 den beri hızlanan araştırmalar süregelmektedir. Birçok ağaç türü kabuk ve odun ekstraktlarından, kısmen başarılı yapıştırıcı maddeler yapıldıysa da : Halen, sadece Mimoza ekstraktı, endüstriyel olarak ve giderek artan miktarlarda kullanılmaktadır. Mimoza ekstraktı ile yapıştırılan kontr-

¹ Bundan böyle kısaltma olarak, Ure - formaldehit için «UF», Fenol - formaldehit için : «PF», Rezorsin - formaldehit için : «RF» ve Fenol - Rezorsin - formaldehit için : «PRF» kullanılacaktır.

plak ve yonga levhaların teknolojik açıdan tamamen PF ile yapıştırılanların ayarında olduğu (sıcak suda kaynatmaya ve tropik şartlara dayanıklı) bildirilmektedir (GEORGE 1975, ROY 1977, ROY 1973, ZOOLAGUT 1975).

PARRISH (1958), Güney Afrika'da Mimoza TF (Tanen - formaldehit) yapıştırıcısıyla çam ve Mimoza yongalarından iyi kalitede yonga levhalar yapmayı başarmıştır.

HERRICK ve BOCK 1958 de, Tsuga heterophylla kabuk ekstraktıyla yaptıkları denemelerde, Formaldehit yerine Polimetilolfenol'ü polimerize edici madde olarak kullanmışlardır. Bu araştırmalar devam ederek, soğuk ve sıcak preslemede kullanmaya uygun, bir sıra yapıştırıcı geliştirilmiş ve patentler alınmıştır.

PLOMLEY 1959 da, suda çözünen bazı metal tuzlarının Mimoza TF yapıştırıcısının jelleşme süresini kısalttığını saptamıştır.

IIERZBERG 1960 da, Pinus radiata kabuğunun soğuk su ekstraktları ile başarılı, dış etkilere dayanıklı kontrplaklar yapmıştır. Ayrıca, çeşitli dolgu maddelerinin etkileri araştırılmış, sonuçları PF ve UF ile yapıştırılmış diğer malzemeyle karşılaştırılmıştır.

HALL, LEONARD ve NICHOLLS, aynı yıl Yeni Zelanda'da Pinus radiata kabuklarıyla geniş kapsamlı ekstraksiyon çalışmaları yapmışlardır. P. radiata kabuklarının sulu Sodyum karbonat ekstraksiyonundan elde edilen ekstraktlarla, dış etkilere dayanıklı iyi kalitede yonga levhalar yapmıştır.

PLOMLEY 1966 da, Mimoza taneni ile yaptığı geniş kapsamlı araştırmalarının sonucunu yayınlamıştır. Fabrikasyon tekniği açısından, az miktarda PRF yapıştırıcısının (% 5 - 10) katılmasının, kalite varyanslarının önlenmesi ve emin bir yapıştırıcı bağın sağlanması yönünden gerekli olduğunu belirtmiştir.

McKENZIE ve YURITTA, 1972 deki araştırmaları sonucunda, ambalajlık ondüle kartonların yapıştırılmasında kullanılan, niğasta yapıştırıcısına katılan tanenli maddelerin, yapıştırıcı madde - karton bağlantısının suya karşı dayanıklılığını, büyük miktarda arttırdıklarını saptamışlardır.

STASHEVSKI ve DEPPE 1973 de, 1969 dan beri Avustralya'da 2 fabrika tarafından üretilen, Mimoza TF yapıştırıcısıyla yapıştırılmış yonga levhaların teknolojik özelliklerini, Federal Almanya'da PF ile yapıştırılmış yonga levhalarıyla karşılaştırmışlardır. TF ile yapıştırılmış levhaların, tamamen aynı, hatta daha üstün özelliklere sahip oldukları ortaya konmuştur.

ANDERSON ve arkadaşları 1974 - 75 de, çeşitli iğne yapraklı ağaç türleri kabuklarının, Sodyum karbonat ekstraktlarına, az miktarda sülfite ve Paraformaldehit katarak, yonga levhalar yapmışlardır. Sıcak presleme sırasında açığa çıkan Formaldehit, kabuk polifenollerini ile reaksiyona girerek çok sağlam bir yonga - yapıştırıcı madde bağının elde edilmesini sağlamıştır.

1975 de, Hindistan'ın Yeni Delhi şehrinde toplanan, «Dünya Odundan Yapılmış Levhalar Konferansı»na, tanenli maddelerle yapıştırma konusunda birçok bildiri sunulmuştur. Bu bildirilere göre, halen tanenli maddelerin yapıştırıcı olarak kullanılma durumları şöyledir : Hindistan, tanenli maddelerle yapılan yapıştırımların % 40 - 60 daha ucuz olduğunu belirtmektedir. Avustralya'da, yılda 700 ton tanen Kontrplak, yonga levha ve suya dayanıklı ondüle karton yapımında kullanılmaktadır. Finlan-

diya, yılda 2500 ton Quebracho taneni kullanmaktadır. (Quebracho, %10-20 oranında PF yapıştırıcısına katılmaktadır). Arjantin'de kurulmakta olan bir yonga levha fabrikası, %100 Quebracho taneni kullanmayı planlamaktadır. Güney Afrika'da Mimoza taneni ile yapıştırma giderek yaygınlaşmaktadır. Halen Mimoza, yonga levha yapımında, kontrplak, taşıyıcı büyük yapı elemanları, yapıştırılmasında ve meyva ihracaatında kullanılan, dayanıklı kartonların yapıştırılmasında kullanılmaktadır.

1957'de A.B.D. Madison Orman Ürünleri Laboratuvarında toplanan, «Oduunun Yapıştırılması» konulu konferansa; Japonya, Güney Afrika ve Kanada'dan sunulan bildirimlerde; Taneli maddelerle yapılan yapıştırmalar ve bu yapıştırıcıların, fiziksel, kimyasal özellikleri ve kullanım alanları hakkında geniş kapsamlı bilgi verilmiştir.

3. TANENLİ MADDELERİN YAPIŞTIRICI ÖZELLİKLERİ

Tanenli maddeler, genel olarak, «Kondanse olabilen» ve «Hidrolize olabilen» tanenler olmak üzere, iki gruba ayrılırlar. Yapıştırıcı yapımında, polifenolik bitki ekstraktlarının, aldehitlerle ve özellikle Formaldehit ile kimyasal reaksiyona girebilme şekilleri önemlidir.

Yapıştırıcı yapımına özellikle uygun olan tanen tipi, kondanse olabilen tanen tipidir. Tanenli maddelerin formaldehit'e karşı reaktivitelerinin ölçülmesinde çeşitli metodlar vardır (GNAMM 1949, s. 81, ROFFAEL 1976). Bunlar en uygunu Stiasny Metodudur. İlerde açıklanacak olan bu metodtaki çökelti miktarı, bitkisel tanen ekstraktlarındaki polifenol miktarı, veya Formaldehit ile reaksiyona giren fenolik madde miktarıyla, doğru orantılıdır.

Hidrolize olabilen tanenlerin, Formaldehit ile reaksiyona girme kabiliyetleri az olduğundan, şimdiye kadar yapıştırıcı olarak kullanılmaları sınırlı kalmıştır. Malezya'da, kontrplak yapımında, hidrolize olabilen tanenler grubuna dahil olan Kestane ekstraktı, PF yapıştırıcısına %50 ye kadar varan oranlarda katılmıştır. Her ne kadar kontrplakların yapışma dirençleri yeterliyseler de, sıkı bir kalite kontrolünün gerekli olduğu görülmüştür. KULVİK (1976), hidrolize olabilen tanenlerin yüksek ısı tesiriyle, Pyrogallol ve şekere ayrışıklarını ve bu iki maddenin PF ile kimyasal reaksiyona girdiklerini iddia etmektedir. Örnek olarak da, şekerle modifiye edilmiş PF yapıştırıcılarını vermektedir. Daha akla yakın izah tarzı ise, hidrolize olabilen tanenlerin PF moleküllerine katılarak, onların molekül ağırlıklarını arttırmalarıdır. Çünkü hidrolize olabilen tanen moleküllerinde, PF veya Formaldehit ile reaksiyona girebilecek reaktif pozisyonlar azdır. Bu duruma göre, bu cins tanenler sadece dolgu maddesi görevi görmektedirler. Artan miktarlarda Kestane ekstraktı katılmasıyla, katilenin de giderek düşmesi bunu doğrulamaktadır. Yine hidrolize olabilen bir tanen ekstraktı olan, palamut ekstraktı ile (Valoneks) yapılan araştırmalar, direnç özelliklerini bozmadan, PF yapıştırıcısına, en fazla %30 oranında palamut ekstraktı katılabileceğini ortaya koymuştur (AYLA 1977).

Kondanse olabilen tanenler, iyi yapıştırıcı özelliklere sahiptirler. Tanen ekstraktlarındaki polifenol miktarının, büyük bir değişim göstermemesi, bu ekstraktların yapıştırıcı olarak kullanılmalarında önemlidir. Türkiye Kızılcama kabuk ekstraktlarıyla yapılan deneyler sonucunda, endüstriyel olarak elde edilmiş ekstraktlar ile, laboratuvarında değişik şartlarda elde edilmiş ekstraktların polifenol miktarları eşit bulunmuştur. Bu sonuç Kızılcama ekstraktının, yapıştırıcı yapımına özellikle uygun olduğunu göstermektedir.

4. TANENLİ MADDELERİN YAPIŞTIRICI YAPIMINDA ÖNEMLİ OLAN BAZI FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

4.1. Viskozite

Tanen ekstraktlarının viskoziteleri, ekstrakt çözeltilerindeki katı madde miktarına bağlı olarak değişmektedir. Genel olarak PF yapıştırıcıları aynı katı madde miktarında (% 48 - 50), tanen ekstraktlarına göre daha düşük bir viskoziteye sahiptirler. Kızılcım kabuk ekstraktları ile yapılan viskozite ölçmelerinde, yapıştırıcı yapımı için önemli katı madde miktarı alanı olan % 40 ile 60 arası, katı madde miktarlarında en küçük bir değişimin, viskoziteyi büyük ölçüde değiştirdiği görülmüştür. Bu, tanenli maddelerin çoğunda görülen sakıncayı gidermek için, yapıştırıcı karışımının dikkatli hazırlanması gerekmektedir.

4.2. pH Değeri

Odunun yapıştırılmasında kullanılan yapıştırıcıların pH değerlerinin, nötral pH değeri olan 7 e yakın olması, direnç özellikleri bakımından idealdir. pH değeri 3 ten küçük olursa, odun lifleri zedelenir ve yapıştırılan maddelerin dirençleri azalır. pH değerinin fazla alkali olması durumunda, (PH 11 in üzerinde) yapıştırılan madde fazla higroskopik olur (örneğin, yonga levha). Bu sakıncayı önlemek için, yapıştırıcı karışımına fazla miktarda parafin katılması gerekebilir.

Tanenli maddelerden yapıştırıcı yapımında, belirli bir pH değeri alanında, viskozitenin çok yüksek olmaması istenir. Tanen ekstraktlarının viskoziteleri çeşitli pH derecelerinde birbirinden farklıdır. Bazı ekstraktlar (örneğin, Quebracho) çok yüksek viskoziteye sahip olduklarından, kimyasal olarak modifiye edilmeden kullanılmaları güçtür. En uygun viskozite özelliklerine, halen en fazla kullanılmakta olan Mimoza sahiptir. Tanen ekstraktının PF ile birlikte kullanılması durumunda, alkali derecesi yüksek olan PF, tanen ekstraktının viskozitesini arttırmaktadır. Uygulamadaki bu güçlüğü yenmek için, özel olarak hazırlanmış ve fazla alkali olmayan PF yapıştırıcılarının kullanılması gerekmektedir.

4.3. Formaldehit ile Reaksiyon Şekli, Gerekli Olan Formaldehit Miktarı

Tanenli maddelerin Formaldehit'e karşı reaktiviteleri, çeşitli faktörlere bağlı olarak değişmektedir. Kimyasal bakımdan, kondanse olabilen tanenlerin Formaldehit ile reaksiyonları, bünyelerindeki yapı taşlarına bağlıdır. Örneğin, yapraklı bir ağaç olan Mimoza (*Acacia mearnsii*) kabuğundaki tanenlerin, en küçük yapı taşları «rezorsinolik flavanoid» tiptedir. İğne yapraklı ağaçlardaki kabuk polifenolik maddelerinin, ana yapı taşları ise, «phloroglusinolik flavanoid» şeklindedir ve reaktiviteleri en fazladır. Tanenli maddeler ile, Fenol ve Rezorsin'i, Formaldehit'e karşı reaktivite bakımından şöyle sıralayabiliriz :

Phloroglusinolik flavanoid > Rezorsinolik flavanoid > Rezorsin > Fenol. Formaldehit'e karşı reaktivite de, çeşitli pH değerlerinde farklılık göstermekte, genellikle pH = 3 - 3,5 civarında, reaktivitenin minimum olduğu görülmektedir. Kimyasal yünden tam bir katılaşma için, gerekli Formaldehit miktarları, tanen ekstraktlarındaki polifenol cinsine göre değişmektedir. Daha reaktif olan ve daha büyük polifenolik moleküllere sahip olan iğne yapraklı ağaç kabuk ekstraktlarının, (örneğin, *P. radiata*'nın molekül ağırlığı 35000, *A. mollissima* tanenin molekül ağırlığı 1250) (MARKHAM, 1973) katılaşmak için, daha az Formaldehit'e ihtiyaçları vardır. Kızılcım kabuk ekstraktı ile yapılan çalışmalarda, Ultravioleto Spektroskopisi ölçmeleri sonucu,

% 2-3 Formaldehit'in, kimyasal yönden tam bir katılaşma için yeterli olduğu görülmüştür. Fakat, pratikte doğal vasyasyonları önlemek için bir miktar daha fazla kullanılması uygun olacaktır.

5. PİNUS BRUTIA İLE YAPILAN ÖN ARAŞTIRMALAR¹

Yurdumuz tanenli maddeleri içinde, şimdilik yapıştırıcı yapımına en uygun olarak Kızılçam kabukları bulunmuştur. Kızılçam kabukları ve endüstriyel Kızılçam kabuk ekstraktı ile yapılan ön çalışmaların sonuçları şöyledir :

5.1. Kabuğun Birbirini İzleyen Ekstraksiyonları.

Kabuğun, Benzol, Etilalkol, su ve % 1 lik NaOH ile birbirini izleyen ekstraksiyonları neticesinde, büyük bir kısmı çözülmüştür (çizelge 1 a). Ekstraksiyonlardan sonra geriye kalan kısımda, Lignin ve Sellüloz miktarları saptanmıştır (çizelge 1 b).

5.2. Ekstraktın Elde Ediliş Şekilleri.

Araştırmalarda kullanılan endüstriyel ekstrakt, Sümerbank Salihli Palamut Ekstraktı Fabrikasında, palamut ekstraksiyonunda kullanılan şartlar altında ve herhangi bir kimyasal madde katılmadan yapılmışlardır. Karşılaştırma amacıyla, laboratuvarında şu şekilde bir ekstraksiyon yapılmıştır : Kabuklar öğütüldükten sonra, 70°C de, 3 kere 2 şer saat sıcak su ile muamele edilmiş, gözelti alçak basınç altında, 40 - 50°C de, konsantre edilmiş ve çok düşük sıcaklıklarda sıvı azot içinde dondurularak kurutulmuştur (Gefriertrocknung).

5.3. Endüstriyel Ekstraktın Araştırılması.

5.3.1. Polifenol Miktarının Saptanması.

Polifenol miktarı, Stiasny metoduna göre saptanmıştır. Ekstraktın sudaki % 0,4 lük gözeltisinden 50 ml alınmış, 10 ml % 40 lük Formalin ve 5 ml derişik HCl ile yarım saat kaynatılmış, meydana gelen çökelti süzölmüş ve 105°C de tam kuru hale geldikten sonra tartılmıştır. Çöken madde miktarının, gözeltideki tüm katı madde miktarına, % olarak oranı saptanmıştır (çizelge 2).

5.3.2. Şeker Miktarının Saptanması.

Stiasny reaksiyonundan sonra geriye kalan süzölmüş sıvıda, şeker miktarı Otomatik Şekerli Madde Analizator'ü ile saptanmıştır. Sonuçlar çizelge 3 de verilmiştir.

5.3.3. Polifenolik Monomer'lerin Saptanması.

Ekstraktın Asetik asit esteri veya Eter'de çözünen kısmı, polifenollerin ana yapı taşlarını saptamak için, İnce Tabaka Kromatografisi (Dünnschichtchromatographie) metodu ile incelenmiştir. Ana fenolik yapı taşı olarak en fazla, Dhydroquercetin (Taxifolin) bulunmuştur. Ayrıca az bir miktar Quercetin ve eser miktarda Catechin'e rastlanmıştır (Bak. Şekil 1).

¹ Burada kullanılan metodların büyük bir kısmı standart metodlar olduğundan, fazla ayrıntıya girilme-yecektir.

| Kullanılan Kabuk Cinsi (Verwendete Rinde) | Birbirini İzleyen Ekstraksiyonlarla Çözünen Madde Miktarları (Tam Kuru) (Material, gelöst bei der nacheinander folgenden Extraktion mit.) | | | | |
|--|--|-----------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|---------------------|
| | Benzol de (Benzol) % | Etilalkol de (Athanol) % | Sıcak Su da (Heißwasser) % | % 1 lik NaOH de (1% ige NaOH)% | Toplam (Total) % |
| Pinus brutia | 5,0 | 25,7 | 17,8 | 19,7 | 68,2 |
| Pinus lambertiana ¹ | 1,5 | 21,7 | 3,2 | 36,0 | 62,4 |
| Tsuga canadensis ¹ | 2,8 | 21,2 | 3,3 | 24,6 | 51,9 |
| Larix occidentalis ¹ | 1,3 | 14,8 | 3,8 | 22,7 | 42,6 |
| Picea engelmanni ¹ | 5,2 | 25,9 | 10,9 | 22,2 | 64,2 |

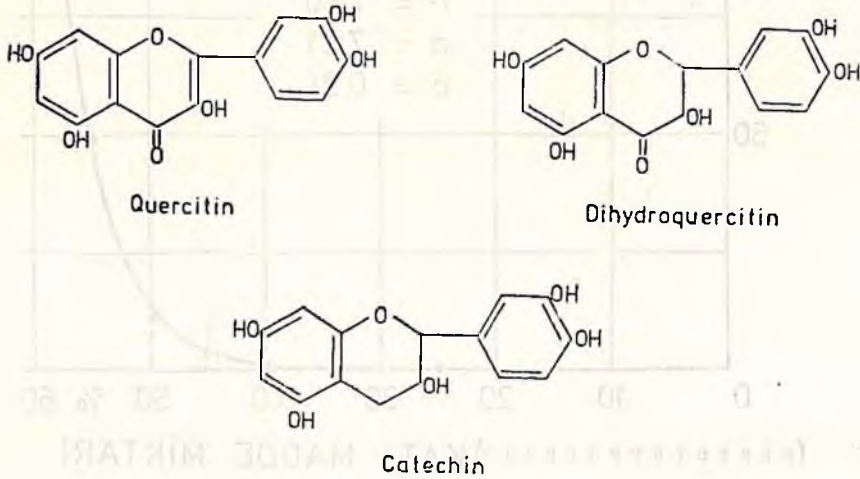
Çizelge 1 a : Bazı İğne Yapraklı Ağaç Kabuklarından Birbirini İzleyen Ekstraksiyonlarla Çözünen Madde Miktarları (HARKIN ve Yazar'a göre).

Tabella 1 a : Extraktion der Rinde (Die Angaben beziehen sich auf atro Gewicht) (Quelle : HARKIN 1969 und nach Autor).

| | |
|---|---------|
| Lignin (Kül ile Birlikte) (Lignin) | % 46,27 |
| Lignin (Saf) (Aschefreies Lignin) | % 47,12 |
| Holosellüloz (Holoellulose) | % 51,25 |
| Holosellüloz'un İçindeki α - Sellüloz Miktarı (α - Cellulose) | % 80,59 |
| İzole Edilen Lignin'in İçindeki Kül Miktarı (Aschegehalt des Lignins) | % 2,27 |
| Kabuğun Kül Miktarı (Aschegehalt der Rinde) | % 2,35 |

Çizelge 1 b : Kızılcık Kabuğunun Ekstraksiyondan Sonra Yapılan Analizinin Sonuçları.

Tabelle 1 b : Untersuchung der extrahierten Rinde.

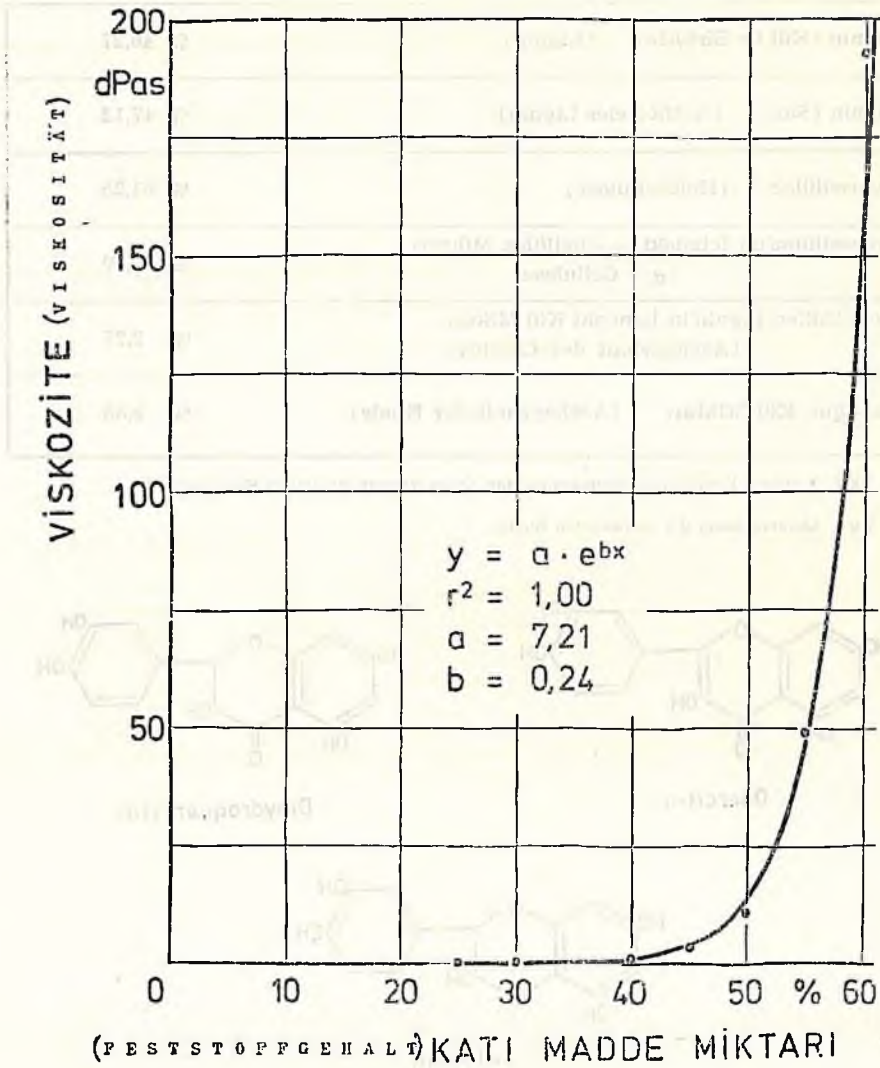


Şekil 1 : Pinus brutia Kabuk Ekstraktında Saptanan Fenolik Maddeler.

Abb. 1 : Dünnschichtchromatographisch nachgewiesene phenolische Bestandteile des Pinus brutia Extraktes.

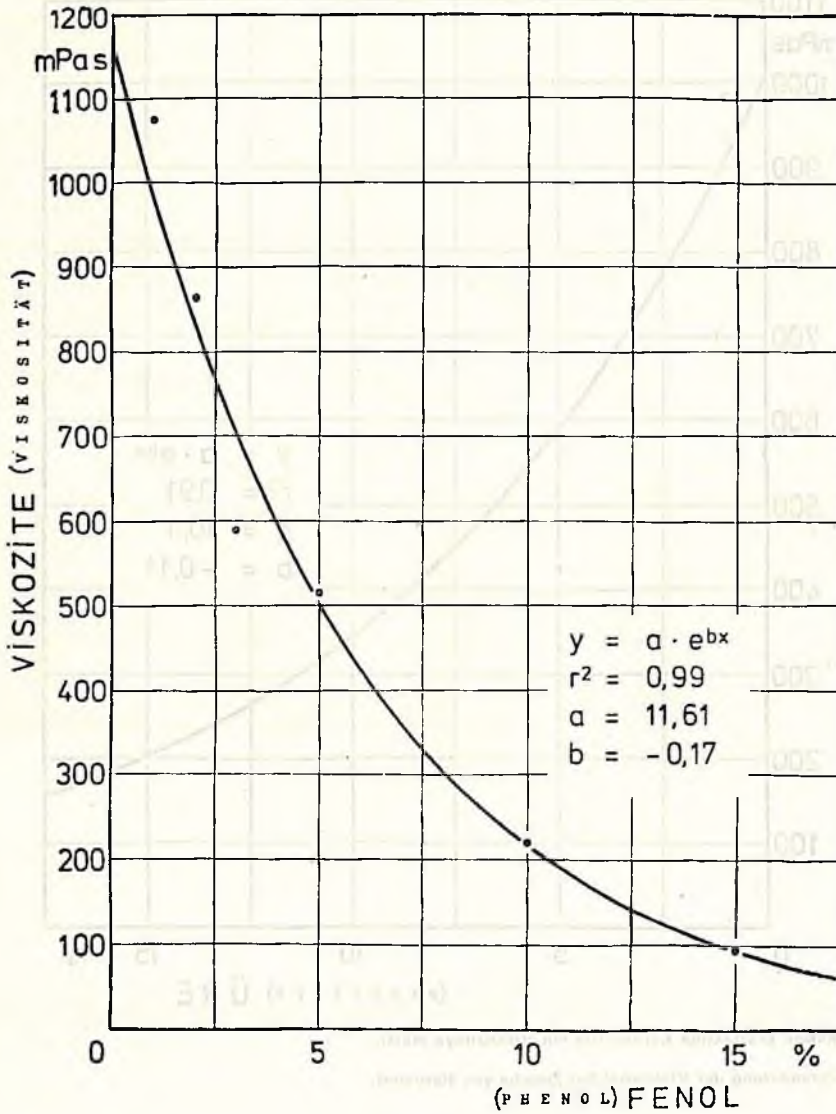
5.3.4. Viskozite Ölçmeleri.

Ekstraktın viskozitesinin, katı madde miktarına bağlı olarak değişimi, 25°C de Rotasyon Viskozimetresi aleti ile ölçülmüştür. Ayrıca % 50 katı madde miktarında katılan Üre ve Fenol'ün, viskoziteye etkisi incelenmiştir (Şekil 2, 3, 4).



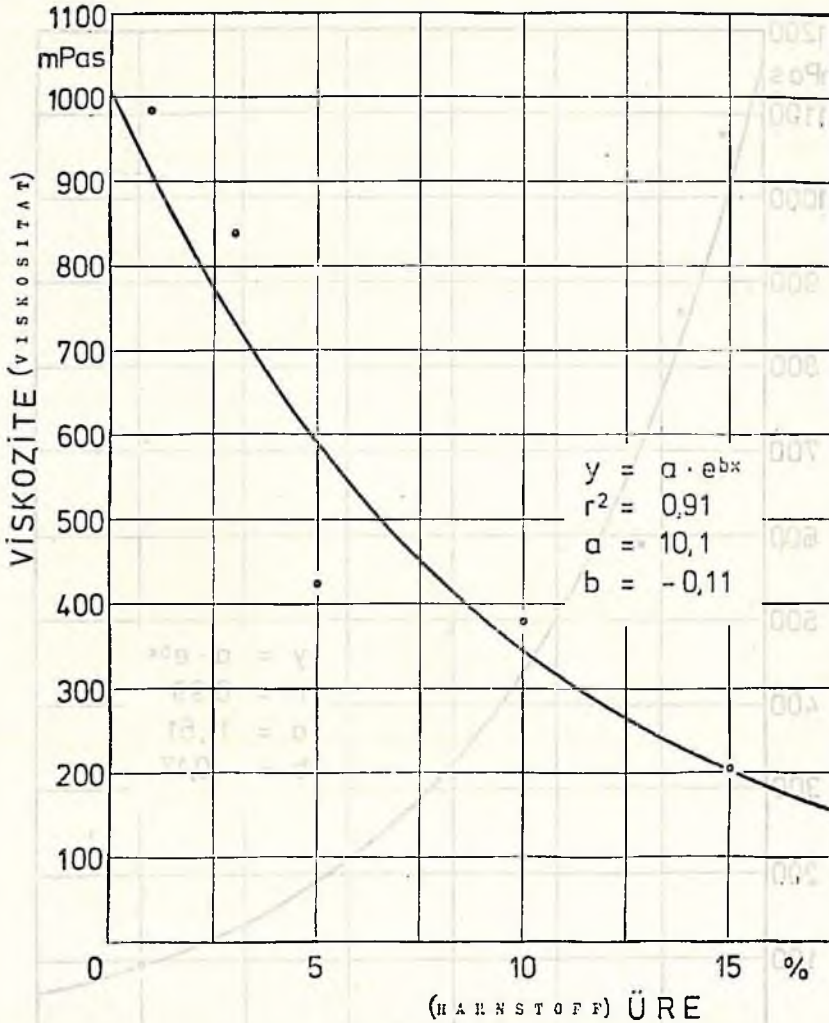
Şekil 2 : Kati Madde Miktarının Viskoziteye Etkisi.

Abb. 2 : Abhängigkeit der Viskosität vom Feststoffgehalt.



Şekil 3 : Kabuk Ekstraktına Katılan Fenol'ün Viskoziteye Etkisi.

Abb. 3 : Veränderung der Viskosität bei Zugabe von Phenol.



Şekil 4 : Kabuk Ekstraktına Katılan Üre'nin Viskoziteye etkisi.

Abb. 4 : Veränderung der Viskosität bei Zugabe von Harnstoff.

5.3.5. Yapıştırma Çalışmaları.

Kızılçam endüstriyel kabuk ekstraktı ile, kontrplak ve DIN 53254 Alman Endüstri Normu'na göre ağaç malzeme yapıştırıcıları yapılmıştır. Deneyler sonucunda, kimyasal olarak modifiye edilmemiş kızılçam ekstraktından yapılmış TF ile yapılan yapıştırıcıların, kuru haldeki dirençlerinin PF ile yapıştırılanların ayarında oldukları görülmüştür. Fakat kaynatıldıktan sonra direnç değerleri yeterli, yapıştırıcı tabakaya yapışan odun lifi miktarı ise, yetersiz bulunmuştur. Bu, direnç deneyleri sırasında kopmanın yapıştırıcı tabakada olduğunu göstermektedir (kohezivite kopması).

| Ekstrakt'ın Cinsi ve Elde Edilme Şekli | Stiasny Sayısı Stiasny - Zahl |
|---|----------------------------------|
| 70°C deki Sıcak Su Ekstraktı (Wasserextrakt (Laboratuvarda Yapılmış) (Labormuster) | 77,55 |
| Endüstriyel Elde Edilmiş Ekstrakt (Handelsüblicher Pinus brutia - Extrakt) (Çamex) | 77,86 |
| Çamex'in Metilalkolde Çözünmüş kısmı (% 87,53) (Methanollöslicher Anteil aus Çamex) | 83,12 |
| Çamex'in Metilalkolde Çözünmeyen Kısmı (Methanolunlöslicher Anteil aus Çamex) | 73,4 |
| Çamex'in Asetik Asit Esteri'nde Çözünmüş Kısmı (% 18,5) (Essigesterlöslicher Anteil) | 92,65 |
| Çamex'in Asetik Asit Esterinde Çözünmeyen Kısmı (Essigesterunlöslicher Anteil) | 74,21 |
| Kayın Kabuğu'nun 100°C deki Sıcak Su Ekstraktı (Fagus sylvatica) ¹ | 17,96 |
| Ladin Kabuğu'nun 100°C deki Sıcak Su Ekstraktı (Picea abies) ² | 64,76 |
| Sarıçam Kabuğu'nun 100°C deki Sıcak Su Ekstraktı (Pinus silvestris) ³ | 24,8 |

Çizelge 2 : Pinus brutia ve Bazı Orta Avrupa Ağaç Kabuklarının Stiasny Sayıları.

Kaynak : 1, 2, 3, (ROFFAEL 1976) ve Yazar'a göre.

Tabelle 2 : Stiasny-Zahl von Rindenextrakten aus Pinus brutia.

(Quelle : 1, 2, 3, nach ROFFAEL 1976 und eigene Untersuchungen).

Bu sakıncayı ortadan kaldırmak için, laboratuvarda hazırlanan özel kuvvetlendirici yapıştırıcılar, (fortifying resin) az miktarlarda TF yapıştırıcısına katılmış ve başarımlı sonuçlar alınmıştır. Halen, optimal bir yapıştırıcı formülü ve teknolojisi için çalışmalar devam ettiğinden, fazla ayrıntıya girilmeyecektir. Bir fikir vermesi bakımından, kontrplak yapımında kullanılan iki reçete aşağıda verilmiştir :

| Normal Kontrplak için, (IF 20) | Dış Etkenlere Dayanıklı K. İçin (AW 100) |
|--|---|
| Kızılçam ekstraktı 90 g | Kızılçam ekstraktı 70 g |
| UF yapıştırıcısı 10 g | PF yapıştırıcısı 30 g |
| Hindistan cevizi kabuk unu ... 10-15 g | Hindistan cevizi kabuk unu ... 10-15 g |
| Paraformaldehit 5-10 g (hızlı sertleşme isteniyorsa) | NaOH % 1 lik 100 g |
| NaOH % 1 lik 100 g | Su (az miktar, viskoziteyi ayarlamak için). |
| Su (az miktar, viskoziteyi ayarlamak için) | |

Presleme şartları, PF yapıştırıcısıyla çalışmada olduğu gibidir (sıcaklık 140°C, basınç 15 Kp/cm², presleme süresi, levha kalınlığına göre 8 - 15 dakika, sürülen yapıştırıcı miktarı, 180 - 230 g/m²).

6. TF İLE YAPILAN YAPIŞTIRMALARDA GÖRÜLEN GÜÇLÜKLER (PIZZI 1977, I.U.F.R.O. 1976, STASHEVSKI 1973).

TF ile yapılan yapıştırılmalarda, uygulamada görülen güçlükleri şöyle sıralayabiliriz: Yeterli olmayan kohezyon, (direnc deneyleri sırasında odunun değil, yapıştırıcı tabakanın yarılması) Pahalı olan Paraformaldehit yerine, Formaldehit kullanılması halinde, yapıştırıcı karışımının kullanılabilme zamanı (potlife) çok kısadır. Viskozite genellikle aynı katı madde miktarında, PF yapıştırıcılarınıninkilere göre yüksektir. Kullanılmaya hazır yapıştırıcı karışımının pH değerinin, kullanılabilme süresinin değişmemesi açısından oldukça sabit tutulması gerekmektedir. Tanenler, genellikle aldehitlere karşı reaktif olduklarında, odunun üzerine sürülen yapıştırıcının, levha taslakları prese verilmeden kısmen katılaşması da mümkündür (Pre-curing).

6.1. Yeterli Olmayan Kohezyon

Yeterli olmayan kohezyonun nedenini, tanen ekstraktlarının kimyasal yapılarında aramalıyız. Yapıştırıcı yapımına özellikle uygun olan, kondanse olabilen tanen ekstraktlarındaki, Formaldehitte reaksiyona giren polifenolik madde miktarı, hiçbir zaman % 100 değildir. Örneğin, Kızılçam ekstraktındaki polifenol miktarını kabaca % 70 kabul edersek, teorik olarak, Kızılçam TF yapıştırıcısı ile yapıştırılan malzemenin direnci, PF ile yapıştırılanın en fazla % 70 i kadar olabilecektir. Ekstraktın diğer % 20 - 30 unu meydana getiren, şekerler ve hemiselülozlar vs., Formaldehit ile reaksiyona girseler bile, yapıştırıcı bir rol oynayamazlar. Tanen ekstraktlarını, polifenolik olmayan maddelerden arındırmak için yapılan birçok çabalar, tanenler çok kompleks ve değişken bir yapıya sahip olduklarından bir sonuç vermemiştir.

Daha uygun ve ekonomik çözüm yolu, tanen ekstraktlarına bir miktar sentetik yapıştırıcı katmaktır. Kuvvetlendirici olarak (Fortifler), çeşitli PF, RF, PRF, UF yapıştırıcıları kullanılabilir. Adı geçen yapıştırıcılarda metilol gurupları yeterince fazlaysa, yapraklı ağaç tanenlerine ayrıca Formaldehit ilave etmeye gerek yoktur. Çünkü bu tip yapıştırıcılar, hem kuvvetlendirici hem de sertleştirici rolünü oynar-

lar. Metilol grupları fazla olmayan yapıştırıcılara, ayrıca bir miktar Formaldehit, kondensasyona yardımcı olsun diye ilave edilir. İğne yapraklı ağaç tanenleri kullanılması durumunda, Formaldehit ile çalışmak sakıncalıdır. Kuvvetlendirici - yapıştırıcılar katılsa dahi, polifenolik maddeler Formaldehit'e karşı daha reaktif olduklarından, hemen reaksiyona girmekte ve birbirleriyle birleşerek, aralarına PF veya RF moleküllerini almadan katılışmaktadırlar. Sonuç olarak, ideal durum olan, bir ağ şeklinde örülmüş ve kütle halinde değil, guruplar halinde bir katılışma olmakta, bu da, kaynatmadan sonraki direncin düşmesine yol açmaktadır. İğne yapraklı ağaç tanenleriyle çalışmada görülen bu sakıncayı gidermek için, önce tanenleri sülfitle muamele ederek reaktivitelerini bir miktar azaltmak, sonra özel olarak hazırlanmış, metilol oranı fazla ve içinde serbest Formaldehit olmayan bir kuvvetlendirici - yapıştırıcı ile ön muameleye tabi tutmak ve eğer gerekiyorsa çok az miktarda Formaldehiti, kullanmadan biraz evvel katmak gerekmektedir. Yapraklı ağaç tanenlerinde ise, katılan PF, PRF, UF gibi kuvvetlendiriciler, polifenolik moleküllerle birlikte haki-katen reaksiyona girmekte ve katılışma, ağ şeklindeki yapı homojen olmasa da, (polifenollerin ve kuvvetlendiricilerin molekül ağırlıkları değişik olduğundan) tam olmaktadır.

6.2. Kısa Olan Kullanılabilme Zamanı (potlife).

TF yapıştırıcılarıyla çalışmada Formaldehit kullanılması halinde, kullanılabilme zamanı, fabrikasyon tekniği açısından kısa olmaktadır. Bunu önlemenin çeşitli yolları vardır. Örneğin; Viskozitesi artmaya başlayan TF karışımını biraz sulandırarak. Çok az miktarda (örneğin, % 1 oranında) Fenol veya Üre katılması kullanılabilme zamanını oldukça uzatmaktadır. TF yapıştırıcısının, kullanılabilme zamanı ile iyi bir korrelasyon gösteren jelleşme zamanı, karışımın pH değerine bağlı olarak değiştiğinden, belirli bir pH alanında çalışılarak da, kullanılabilme zamanı uzatılabilir. Metilalkol, Etilalkol gibi maddeler, oda sıcaklığında Formaldehit ile birleşerek Hemiasetal'ler meydana getirirler. Sıcak presleme esnasında Hemiasetaller parçalanarak Formaldehit açığa çıkar. Bu özellikten faydalanarak, TF karışımına az miktarda alkol katılması, kullanılabilme zamanını uzatabilir. Formaldehit yerine Hexamethyilentetramin kullanılması durumunda, bu madde, oda sıcaklığında nötral ve ancak sıcak preslemede Formaldehit açığa çıkardığından, yapıştırıcının kullanılabilme zamanı çok uzatılmış olur. Aynı durum, içinde serbest Formaldehit olmayan kuvvetlendirici - yapıştırıcılar kullanılması halinde de geçerlidir.

6.3. Viskozite.

TF yapıştırıcılarının yüksek viskoziteleri, katı madde miktarında küçük deşirtmelerle uygun bir seviyeye getirilebilir. Az miktarlarda Fenol veya Üre katılması da viskoziteyi büyük ölçüde düşürebilir (Bak. Şekil 3, 4). Eir A.E.D. patentine göre, iğne yapraklı ağaç kabuklarının alkali ekstraktları, 170 - 180°C de, otoklavlarda 1 - 2 saat ısıtılmakta ve sonuç olarak viskozitenin büyük ölçüde düştüğü belirtilmektedir. Ekonomik nedenler yüzünden bu metod kullanım yeri bulamamıştır (BRANDTS 1970).

7. TF YAPIŞTIRICILARININ EKONOMİK ÖZELLİKLERİ VE YURDUMUZ AÇISINDAN ÖNEMLERİ

Tanenli maddelerin yapıştırıcı olarak kullanılmalarını etkileyen en önemli faktör, ucuzluklarıdır. Diğer bazı avantajları şöyle sıralıyabiliriz : TF yapıştırıcıları, PF yapıştırıcılarına göre daha hızlı katılışmaktadırlar. Yongalevha ve kontrplak yapımında kapasiteyi sınırlayan kısım, presleme bölümüdür. Daha hızlı katılışma ve kısa

pres zamanına ihtiyaç gösteren TF ile, üretim kapasiteleri büyük ölçüde artırılabilir. TF ile çalışmada, odunun nemliliğinin yüksek olması rahatsız edici bir faktör olmadığından, yongalevha ve kontrplak üretiminde, kurutma giderleri büyük ölçüde azaltılabilir. TF in suda iyi çözünür olması, makinaların ve çeşitli aksamın temiz tutulmasında büyük kolaylık sağlar. Tanen, petrol gibi tükenmesi veya büyük ölçüde pahalılaşması olanağı olmayan bir maddedir ve sadece doğaya dayanır. TF içinde zehirli maddeler olmadığından, diğer yapıştırıcılarda görüldüğü gibi, artık sular yoluyla çevre kirlenmesi söz konusu değildir (I.U.F.R.O 1976, STASHEVSKI 1973).

TF yapıştırıcıları özellikle, ileri bir endüstriye sahip olmayan ülkeler için uygundur. İleri bir endüstriye sahip ülkelerde tanenli maddelerin fiyatları, diğer sentetik yapıştırıcı hammaddeleri ayarındadır. Türkiye gibi, petrol ve birçok endüstri ürünü ve sentetik yapıştırıcı için dışarıya büyük miktarda döviz ödeyen ve herşeyden önce dışarıya bağımlı olan ülkeler, tanenli maddelerine önem vermelidirler. Biz, tanenli

| Şeker cinsi (Zuckerart) | Formaldehit + HCl İle Muamele Edilmiş (Formaldehyd + HCl) (%) | Sadece HCl İle Muamele Edilmiş (HCl) (%) |
|-------------------------|---|--|
| Glukose | 66,3 | 86,2 |
| Xylose | 1,4 | 0,7 |
| Galaktose | 0,6 | 2,7 |
| Arabinose | 11,3 | 9,8 |
| Rhamnose | 2,6 | 0,6 |
| Cellobiose | 17,8 | — |

Çizelge 3 : Pinus brutia Kabuk Ekstraktlarında Stasny Reaksiyonundan Sonra Saptanan Şekerlerin % olarak dağılımları. (Toplam şeker miktarı, tam kuru ekstraktın % 12,5 udur.)

Tabelle 3 : Zuckerbestimmung in den Stasny-Hydrolysaten. (13,5 % Gesamtzucker bez. auf atro Rindernextrakt).

maddelerden yapıştırıcı yapımını, ağaç kabuklarımızın değerlendirilmesi problemiyle birlikte ele almalıyız. Türkiye'de yaş sınıfları amanaşman metodunun kullanılmasıyla, büyük sahalarda tıraşlama kesimleri yapılmakta ve elde edilen kabukları değerlendirmek bir sorun olmaktadır. Akdeniz bölgesinde kurulmakta olan, büyük entegre odun endüstrisinin üretime geçmesiyle, büyük miktarda kabuk ortaya çıkacaktır (ÖKTEM 1976). Sadece yok edilmesi bile bir sorun olacak olan ve değeri pratik olarak sıfır olan bu kabuklardan, yüksek kaliteli ve PF yapıştırıcılarıyla boy ölçüşebi-

len TF yapıştırıcılarının yapılması ile, gerek dışa bağılılığımızın azaltılması, gerekse döviz bilançomuz açısından olumlu bir adım atılmış olacaktır.

T e ş e k k ü r .

Türkiye'nin tanenli maddelerinden yapıştırıcı yapımı amacıyla sürdürülmekte olan araştırmalarda gerek materyal temini, gerekse bilgi alışverişi yoluyla yardımlarını gördüğüm; İ.Ü. Orman Fakültesi Orman Ürünlerinden Faydalanma Kürsüsü Elemanlarına, Ankara Ormancılık Araştırma Enstitüsü Elemanlarına, Sümerbank Salihli Palamut Ekstraktı Fabrikası ve İzmir ETAS Valoneks Fabrikası ilgililerine teşekkürlerimi sunarım.

(Türkçe metni)

ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit werden die Eigenschaften der Tanen-Formaldehyd-Verbindungen und die Ergebnisse der Untersuchungen über die Verwitterungsbeständigkeit dieser Verbindungen beschrieben. Außerdem werden die Ergebnisse der Untersuchungen über die Verwitterungsbeständigkeit dieser Verbindungen beschrieben. Die Ergebnisse der Untersuchungen über die Verwitterungsbeständigkeit dieser Verbindungen werden beschrieben.

Die Ergebnisse der Untersuchungen über die Verwitterungsbeständigkeit dieser Verbindungen werden beschrieben. Die Ergebnisse der Untersuchungen über die Verwitterungsbeständigkeit dieser Verbindungen werden beschrieben. Die Ergebnisse der Untersuchungen über die Verwitterungsbeständigkeit dieser Verbindungen werden beschrieben.

Unter den untersuchten Stoffen können nur Tanen als beständig bei Abblättern bezeichnet werden. Die Ergebnisse der Untersuchungen über die Verwitterungsbeständigkeit dieser Verbindungen werden beschrieben.

Die Ergebnisse der Untersuchungen über die Verwitterungsbeständigkeit dieser Verbindungen werden beschrieben. Die Ergebnisse der Untersuchungen über die Verwitterungsbeständigkeit dieser Verbindungen werden beschrieben.

Speziell bei Tanenverbindungen werden bei verschiedenen Bedingungen die Ergebnisse der Untersuchungen über die Verwitterungsbeständigkeit dieser Verbindungen beschrieben.

Die Ergebnisse der Untersuchungen über die Verwitterungsbeständigkeit dieser Verbindungen werden beschrieben. Die Ergebnisse der Untersuchungen über die Verwitterungsbeständigkeit dieser Verbindungen werden beschrieben.

TANNINFORMALDEHYDHARZE IHRE WIRTSCHAFTLICHE BEDEUTUNG FÜR DIE TÜRKEI; VORVERSUCHE MIT P. BRUTIA BINDNEXTRAKT

Cihan AYLA¹

A b s t r a c t

In der vorliegenden Arbeit werden bisherige Studien über Tannin-formaldehydharze und einige physikalische und chemische Faktoren, die für die Tanningewinnung wichtig sind, diskutiert. Außerdem werden die Ergebnisse der Vorversuche, die mit *P. brutia* Extrakten durchgeführt wurden, mitgeteilt. Die allgemeine Problematik der Tanninverleimung und die wirtschaftliche Bedeutung für die Türkei werden diskutiert.

Tannine können aufgrund ihres polyphenolischen Charakters mit Formaldehyd reagieren und unter geeigneten Reaktionsbedingungen Harze liefern, die als Holzbindemittel eingesetzt werden können. In der vorliegenden Arbeit werden bisherige Studien über Tannin-formaldehydharze und einige physikalische und chemische Faktoren, die für die Tanningewinnung wichtig sind, diskutiert. Außerdem werden die Ergebnisse der Vorversuche, die mit *P. brutia* Extrakten durchgeführt wurden, mitgeteilt. Die allgemeine Problematik der Tanninverleimung und die wirtschaftliche Bedeutung für die Türkei werden diskutiert.

Unter den natürlichen Stoffen können nur Tannine nach Reaktion mit Aldehyden Harze liefern, die als Bindemittel mit den auf der Basis von Phenol-formaldehydharzen hergestellten Bindemitteln vergleichbar sind. Tanninharz ist gegenwärtig das billigste Bindemittel, mit dem kochfeste Verleimungen erzielt werden können.

Erste systematische Untersuchungen wurden von DALTON (1950) in Australien durchgeführt. PLOMLEY und Mitarbeiter haben diese Untersuchungen seit 1957 weitergeführt. Aufgrund vielversprechender Ergebnisse hat man im Jahre 1969 mit der tanninverleimten Spanplattenproduktion begonnen.

Spanplatten mit Tanninverleimung weisen bei vergleichbarer Rohdichte etwa die gleichen Eigenschaften auf wie phenolharzverleimte Platten. Tannine werden zur Zeit kommerziell in Indien und Australien bei der Herstellung von Spanplatten und Sperrholz, in Finnland als Härtungsbeschleuniger für die Phenol-formaldehydharze be-

¹ Dipl.-Forsting. Cihan AYLA, z. Zt.

Institut für Holzphysik und mechanische Technologie des Holzes der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft.

Leuschnerstraße 91 c, 2050 Hamburg 80, Bundesrepublik Deutschland.

nutzt. Laut IUFRO - Bericht (1976) wurde in Südafrika Tannin von A. MOLLIS-SIME bei der Entwicklung einer Reihe von Klebern für Holzprodukte verwendet. Heißhärtende Tanninharze wurden für Span-, Furnier- und Tischlerplatten verwendet, kalthärtende modifizierte Tanninharze für die Herstellung von Lagenholz und Keilzinkenverbindungen entwickelt. Außerdem wurden mit Tannin modifizierte Stärkekleber bei der Herstellung von wasserfesten Wellpappkartons für den Fruchtextport verwendet.

Die Gerbstoffe können in zwei Gruppen eingeteilt werden, und zwar in hydrolysierbare Gerbstoffe und kondensierte Gerbstoffe. Nur die kondensierten Gerbstoffe sind für die Leimherstellung geeignet. Einige physikalische und chemische Faktoren (z.B. pH - Wert, Viskosität, Reaktivität gegenüber Formaldehyd) sind für die Herstellung von Tanninharzen entscheidend.

Der Rindenextrakt von *P. brutia* hat sich als besonders günstiger Rohstoff für die Tanninharzherstellung erwiesen. Die Ergebnisse der Vorversuche mit *P. brutia* Rinden und Rindenextrakten lassen sich wie folgt zusammenfassen :

1. SUKZESSIVE EXTRAKTION DER RINDE

Die Rinde der *Pinus brutia* wurde nacheinander mit Benzol, Äthanol, Wasser und 1 % igem NaOH extrahiert. Dabei wurden 68 % der Rindensubstanz herausgelöst (siehe Tabelle 1).

2. GEWINNUNG DER EXTRAKTE

Die Gewinnung des technischen Extraktes erfolgte nach dem Gegenstromprinzip bei 70°C mit H₂O ohne Chemikalienzusatz. Die Brühe wurde unter Vakuum eingedickt und sprühgetrocknet. Im Labor wurde der Extrakt durch dreimalige Behandlung mit Wasser bei 70°C hergestellt, zunächst im Vakuum eingedickt und anschließend gefriergetrocknet.

3. UNTERSUCHUNG DES HANDELSÜBLICHEN EXTRAKTES

3.1. Polyphenolgehalt des Extraktes

50 ml 0,4 % ig wässriger Extrakt wurde mit 10 ml Formaldehyd (40 % ig) und 5 ml konz. HCl 30 Minuten unter Rückfluß gekocht. Der Niederschlag wurde auf G₃ - Fritte filtriert, bei 105°C getrocknet und ausgewogen. Das Verhältnis von Feststoffgehalt zur Niederschlagsmenge wird als Stiasny - Zahl bezeichnet (GNAMM 1949, S. 81) (siehe Tabelle 2).

3.2. Zuckerbestimmung in Stiasny - Hydrolysaten

Der Zuckergehalt wurde mit einem automatischen Zucker - Analyzer bestimmt (siehe Tabelle 3).

3.3. Dünnschichtchromatographie

Die in Essigester bzw. Äther löslichen Anteile des Extraktes wurden dünn-schichtchromatographisch untersucht. Als Hauptbestandteile wurden Dihydroquercetin, Quercetin und kleinere Mengen an Catechin nachgewiesen.

3.4. Viskositätsmessungen

Die Viskosität der Extrakte wurde mit einem Rotationsviskosimeter bei 25°C gemessen. Einige Einflußfaktoren (z.B. Zugabe von Phenol und Harnstoff, Abhängigkeit der Viskosität von dem Feststoffgehalt) wurden untersucht (siehe Abb. 2, 3, 4).

3.5. Verleimungsvorversuche

Die bisherigen Versuche haben gezeigt, daß unter Verwendung von P. brutia Extrakten Trockenbindefestigkeiten erreicht werden können, die den zum Vergleich ermittelten Festigkeitswerten eines handelsüblichen Phenolformaldehydharzes mindestens gleichwertig sind.

Die Naßfestigkeit und besonders der Holzfaserbelag sind aber aufgrund der unvollständigen Benetzung durch die große Reaktionsgeschwindigkeit noch unbefriedigend. Durch den Einsatz verschiedener Copolymerisate kann eine bessere Benetzung der Verleimungsfläche erzielt werden.

Als Beispiel für die Sperrholzverleimung mit Buchenfurnieren zwei Leimrezepte :

a) Für Innenverwendung (IF 20)

| | |
|-------------------------------|---------------|
| P. brutia Extrakt | 90 g |
| Dimethylolharnstoff | 10 g |
| Kokosnußschalenmehl | 10 - 15 g |
| Paraformaldehyd (falls nötig) | 5 - 10 g |
| NaOH 1 % ig | 100 g |
| Wasser | (falls nötig) |

b) Für Außenverwendung (AW 100)

| | |
|---------------------|---------------|
| P. brutia Extrakt | 70 g |
| Phenolvorkondensat | 30 g |
| Kokosnußschalenmehl | 10 - 15 g |
| NaOH 1 % ig | 100 g |
| Wasser | (Falls nötig) |

(Preßtemperatur jeweils 140°C, Preßzeit je nach Dicke 8 - 15 Min., Preßdruck 15 kp/cm², Leimauftrag 180 - 230 g/m²).

Da über die Problematik der Tanninverleimung umfangreiche Literatur zur Verfügung steht (PIZZI 1977, IUFRO 1976, STASHEVSKI 1973), werden nur die Vorteile der Tanninverleimung und ihre wirtschaftliche Bedeutung für die Türkei diskutiert. Tanninharz ist das billigste Bindemittel, mit dem kochfeste Verleimungen erzielt werden können; es werden kürzere Preßzeiten benötigt und höhere Holzfeuchtigkeiten sind bei der Tanninverleimung nicht störend. Die gute Wasserlöslichkeit von Tanninharzen erlaubt eine einfache Verarbeitung. Sie ersetzen Erdölderivate und verursachen geringere Umweltverschmutzung (Abwasser). Tannin als nachwachsendes Naturprodukt ist reichlich vorhanden. Durch den hohen Preis für Phenolformaldehydharze, die importiert werden müssen, besteht in der Türkei das Bestreben, natürliche Rohstoffe vermehrt für die Gewinnung von Klebstoffen einzusetzen. Hierbei steht die Verwertung der bei großflächigem Holzeinschlag und der in einem geplanten Holzkombinat in der Südtürkei konzentriert anfallenden Rinde, deren Beseitigung in anderer Form höhere Kosten verursachen würde, im Vordergrund. Wenn es gelingt, aus Rindenextrakten Klebstoffe herzustellen, können gleichzeitig zwei Probleme gelöst werden. Einerseits wird ein bisher als Abfall eingeschätzter Rohstoff einer höherwertigen Verwendung zugeführt, andererseits können dann die bisher für den Import von Klebstoffen erforderlichen Devisen eingespart werden.

KAYNAKLAR

- ANDERSON, A. B., Wong, A. and Wu, K. T. 1974. White fir bark and its extract in particleboard. *Forest Prod. J.* 24 (7) : 40 - 45.
- ANDERSON, A. B., Wu, K. T. and Wong, A. 1974. Utilization of ponderosa pine bark and its extract in particleboard. *Forest Prod. J.* 24 (8) : 48 - 53.
- ANDERSON, A. B. 1975. Bark extracts as boniding agents for particleboard. *World Consultation on Wood Based Panels, New Delhi, India. Proc. Background Paper No. 67, F.A.O.*
- AYLA, C. 1977. «Valneks» palamut ekstrakti ile yapılan araştırmalar. (yayınlanmamıştır.)
- BRANDTS, T. G., Lichtenberger J. A. 23.6.1970. *Amerikan Patenti, 3,517,052.*
- BROWN, A. C., Angel, T. H. 7.5.1940. *İngiliz Patenti, 520, 913.*
- CHANG, C. D., and KONONENKO, O. K. 1962. Sucrose - modified phenolic resins in plywood adhesives. *Adhesives Age* 7 : 36.
- DALTON, L. K. 1950. Tannin - formaldehyde resins as adhesives for wood. *Aust. J. Appl. Sci.* 1 : 54 - 70.
- DALTON, L. K. 1953. Resins from sulphited tannins as adhesives for wood. *Aust. J. Appl. Sci.* 4 : 136 - 145.
- D.I.N. 53254 Haziran 1964. *Federal Alman Endüstri Normu.*
- GEORGE, J. 1975. Tannin adhesives for wood based panels. *World Consultation on Wood - Based Panels, New Delhi, India. Proc. Background Paper No. 14. F.A.O.*
- GNAMM, H. 1949. *Die Gerbstoffe und Gerbmittel.* Wiss. Verl. G.m.b.H. Stuttgart s. 81.

- HALL, R. B., LEONARD, J. H. and NICHOLLS, G. A. 1960. Bonding particleboards with bark extracts. *Forest Prod. J.* 10 : 263 - 272.
- HARKIN, J. M., ROWE, J. W., 1969. *Bark and its possible uses.*
- HERRICK, F. W. and BOCK, L. H. 1958. Thermosetting exterior plywood typ adhesives from bark extracts. *Forest Prod. J.* 8 : 269 - 274.
- HERRICK, F. W., BOCK, L. H. 13.3.1962. Amerikan Patenti, 3,025,250.
- HERRICK, F. W., BOCK, L. H. 14.12.1965. Amerikan Patenti, 3,223,667.
- HERRICK, F. W., BOCK, L. H. 1.2.1966. Amerikan Patenti, 3,232,897.
- HERZBERG, W. J. 1960. Pinus radiata tannin - formaldehyde resin as an adhesive for plywood *Aust. J. Appl. Sci.* 11 : 462 - 472.
- KNOWLES, E. and WHITE, T. 1954. Tannin extracts as raw materials for the adhesives and resin industries *Adhesives and Resins* 2 : 226 - 230, 255 - 258.
- KULVIK, E. 1976. Chestnut wood tannin extract in plywood adhesives. *Adhesives Age* 3 : 19.
- McLEAN, H. and GARDNER, J.A.F. 1952. Bark extracts in adhesives. *Pulp and Paper Mag. of Canada* 53 : 111 - 114.
- MARKHAM, K. R. and PORTER, L. J. 1973. Ekstraktives of Pinus radiata bark. *New Zealand J. of Sci.* 16 : 751 - 761.
- McCOY, J. P. 18.6.1918. Amerikan Patenti, 1,269,627.
- McKENZIE, A. W. and JURITTA, J. P. 1972. Starch tannin corrigating adhesives *Appita* 26 : 30 - 34.
- MORGAN, G. T., MEGSON, N. J. L. 4.5.1937. İngiliz Patenti, 465,411.
- ÖKTEM, E. 1976. Kabuktan Faydalanma Olanakları ve Yongalevha Yapımında Kabuk. *Or. Aras. Ens. Dergisi Temmuz* : 94 - 101.
- PARRISH, J. R. 1958. Particleboard from wattle wood and wattle tannin. *J. of South Afr. For. Ass.* 32 : 26 - 31.
- PHILLIPS, R. O., ROTTSIEPER, H. W. 16.6.1942. Amerikan Patenti, 2,286,643.
- PIZZI, A. 1977.
- HOUTIM, No. 52, Inform. from National Timber Research Inst. of C.S.I.R. South Africa.
- PLOMLEY, K. F., GOTTSTEIN, J. W. and HILLIS, W. E. 1957. Tannin - formaldehyde adhesives.
- C.S.I.R.O. *Aust. For. Prod. Newsletter* No. 234 : 6 - 8.
- PROMLEY, K. F. 1959. The effect of soluble salts on the gelation of tannin - formaldehyde. *Aust. J. of Appl. Sci.* 10 : 494 - 497.
- PROMLEY, K. F. 1966. Tannin - formaldehyde adhesives for wood.
- C.S.I.R.O. *Div. For. Prod. Tech. Pap.* No. 39.

PLOMLEY, K. F. 1975. *The development of wattle tannin - formaldehyde adhesives for wood by C.S.I.R.O. Worl Consultation on Wod - Based Panels, New Delhi, India. Proc. Background Paper No. 13. F.A.O.*

Proceedings of the I.U.F.R.O. 1976. Conference on Wood Gluing, U.S. For. Prod. Lab. Madison, Wis. U.S.A.

Proceedings of F.A.O. 1976. World Consultation on Wood - Based Panels New Delhi, India Miller Freeman Publications, Brussels.

ROFFAEL, E. 1976. *Die Bedeutung der Inhaltstoffe der Rinde für ihre Verwendung in Spanplatten. Holzforschung 30 (1) : 9 - 13.*

ROFFAEL, E. 1976. *Über die Reaktivität von wäßrigen Rindeneextrakten gegenüber Formaldehyd. Adhäsion 11 : 306 - 311.*

ROY, D. C., NAHA, P., NAG, J. 1977. *Tannin adhesives for plywood manufacture part. 3. I.P.R.I. Journal 7 : 1 - 4.*

ROY, D. C., SARKAR, A. and RAJAK, B. N. 1973. *Tannin adhesives for plywood manufacture. I.P.I.R.I. Journal 3 : 81 - 84.*

STASHEVSKI, A. M., DEPPE, H. J. 1973. *Zur Verwendung von Tanninharzen als Bindemittel Für die Holzspanplattenherstellung. Holz als Roh- und Werkstoff 31 : 417 - 419.*

WISSING, A. 1955. *The utilization of bark. II. Investigation of the Stiasny reaction for the precipitation of polyphenols in pine bark extractives. Svensk. Papp. - Tidn. 58 : 745 - 750.*

ZOOLAGUD, S. S., MOHANDAS, K. K., RANGAJU, T. S., NARAYANA PRASAD, T. R., and GEORGE, J. 1975. *Tannin extended phenol - formaldehyde resin adhesives for B.W.P. Grade Plywood. I.P.I.R.I. Journal 5 : 59 - 63.*