

# UZUN SÜRE KULLANILMIŞ ODUNUN SORPSİYON ÖZELLİKLERİ

Dr. Ahmet KURTOĞLU<sup>1</sup>

## Kı s a Ö z e t

Bu çalışmada odunun genel sorpsiyon özelliklerine değinildikten sonra, yapılarda taşıyıcı eleman olarak uzun süre kullanılmış olan odunun sorpsiyon özellikleri araştırılmaktadır.

Yüz yıla yakın taşıyıcı eleman olarak yapılarda kullanılmış ladin odunun sorpsiyon eğrisi, sorpsiyonun başlangıcında, % 0 dan % 40 bağıl nemde 100°C da 14 gün işlem görmüş ve hiç işlem görmemiş ladin odununun sorpsiyon eğrileri arasında bulunmakta, % 42 bağıl nemde 100°C da 14 gün boyunca işlem görmüş, % 57 bağıl nemde 100°C da 28 gün işlem görmüş odunların eğrileri ile kesilmektedir. Daha sonrada aşağı yukarı diğer sorpsiyon eğrilerine paralel olarak, fakat devamlı şekilde hiç işlem görmemiş odunun sorpsiyon eğrisinin altında seyretmektedir.

Uzun süre kullanılmış odunun düşük olan higroskopik özelliği zamanla odunun bileşiminde değişmelerin olmasına, en azından selülozua kristalleşme derecesinin artmasına ve odundaki yan maddelerin miktarının fazlalaşmasına dayandırılabilir.

## 1. GİRİŞ

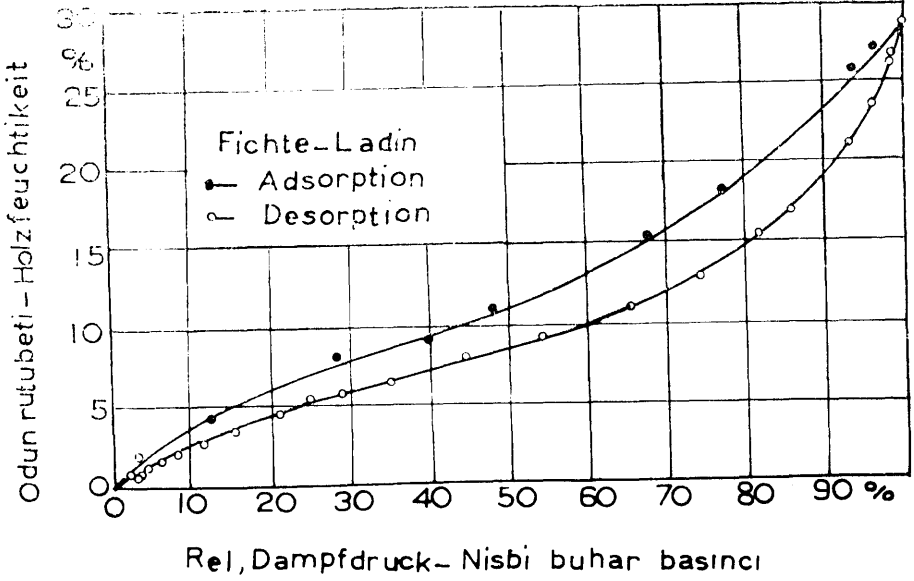
Bu güne kadar ışlandırılmış, kazılar ile topraktan çıkarılmış, sıcaklık ve rutubet ile işlem görmüş ve hiç işlem görmemiş odunların sorpsiyon özellikleri araştırılmıştır (WEICHERT 1963, KOLLMANN - SCHNEIDER 1963 - 1964, DZBENSKI 1970, SCHNEIDER - RUSCHE 1973). Sıcaklık ve rutubet ağaç malzemenin sorpsiyon özelliklerini etkilemekte ve odunun bazı yapı maddelerinin sıcaklık ve rutubet derecelerine bağlı olarak değişmesi nedeni ile sorpsiyon yeteneğinin azalması veya çoğalması ortaya çıkabilmektedir. Işlandırılmış ve topraktan çıkarılmış odunların sorpsiyon özellikleri de farklı bulunmaktadır.

NARAYANAMURTI, PRASAD ve WERMA (1961)'nin araştırmalarına göre uzun yıllar boyunca çevre koşulları sıcaklığında dahi odundaki yapı maddelerinde ölçülebilen bir azalma olmakta ve böylece odunun kimyasal bileşiminde değişiklik ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle yapılarda taşıyıcı eleman olarak uzun süre kullanılmış olan yapı kerestesinin sorpsiyon ilişkilerinin belirlenmesinde yarar görülmektedir.

<sup>1</sup> İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Orman Ürünlerinden Faydalama Kürsüsü, İstanbul.

## 2. ODUNUN SORPSİYON ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE KISA BAKIŞ

Belirli bir sıcaklıkta odun içinde subuharının sorpsiyonu havanın bağıl nemi ve odun rutubeti arasındaki ilişkiye bağlı olup S şeklinde bir eğri olarak ortaya çıkmaktadır. Şekil 1 Ladin odununun 25°C da deneme ile elde olunan sorpsiyon eğrisini göstermektedir.



Şekil 1.: Hiç işlem görmemiş ladin odununun 25°C Sıcaklık da Sorpsiyon eğrisi.

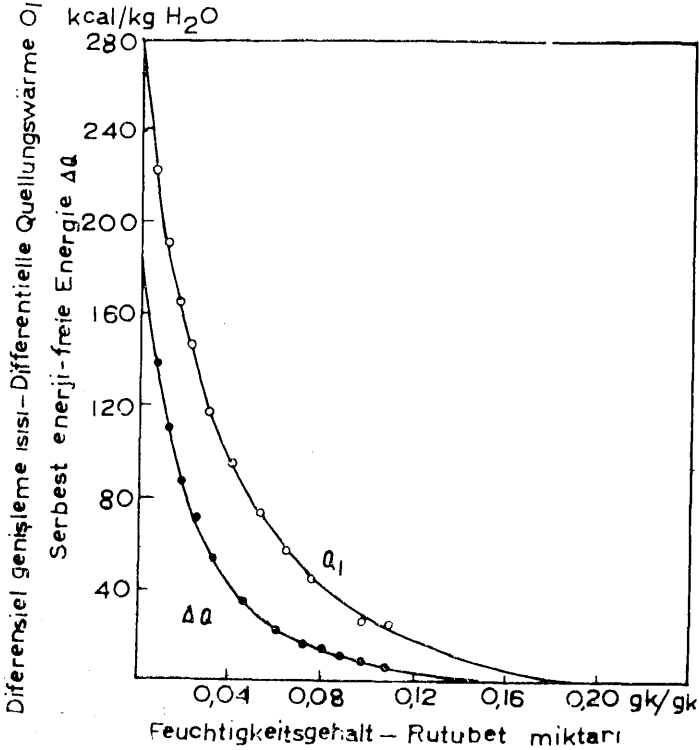
Abb. 1.: Sorptionsschleifen von unbehandeltem Fichtenholz bei 25°C (SEIFERT 1972).

Şekilde görüldüğü gibi sorpsiyonun başlangıcında, bağıl nemin % 0 dan % 30'a kadar olduğu bölgede sorpsiyon eğrisi dik olarak yükselmekte, daha sonra konkav bir durum almakta, % 60'dan başlayarak daha yüksek bağıl nem derecelerinde ise tekrar dik bir yükseliş göstermektedir. Belirli rutubet bölgelerinde suyun hücre çeperinde tutulması çeşitli şekillerde olmakta ve Kemisorpsiyon, Adsorpsiyon ve Kapillarkondensasyon olarak ayırt edilmektedir.

### 2.1. Kemisorpsiyon

KOLLMANN (1959)'a göre sorpsiyon olayının başlangıcında normal sıcaklıkta Moleküler çekme güçleri önemli rol oynamakta, su ile odun arasındaki kimyasal reaksiyon Selüloz kristallerinin yüzeyinde ve Amorf zonda meydana gelmektedir. Kuru odunda selüloz, Polyoz ve Ligninin Hidroksil grupları belirli sayıda serbest ve negatif yüklü bulunmaktadır. Pozitif elektrik yüklü H ve negatif elektrik yüklü O atomuna sahip odunun Hidroksil (OH) grupları, Hidrojen köprüleri üzerinden EIGEN (1963) ve LUCK (1965 - 1967)'e göre yöne bağlı ve belirli yönlerde çok kuvvetli olarak su moleküllerini bağlamaktadır. Bu arada OH molekülleri yoğun bir halde serbest enerjil durumuna geçmektedir. Bu genişleme ısısı (Quellungs-wärme) olarak adlandırılmakta ve tam kuru durumdaki odunda en büyük bulunup, odunda suyun tu-

tulma yoğunluğu için bir ölçü olduğu Şekil 2'de görülmektedir. Genişleme ısısının gidişinden Kemosorpsiyonun % 6-8 odun rutubetinin üstünde çok az bir ölçüde etkili olduğu görülmekte, serbest olan bütün OH gruplarının doygun bir duruma gelmesi ile Kemosorpsiyon sonuçlanmakta, fakat bununla birlikte sınır için belirli bir rutubet değeri verilememektedir. Çünkü Adsorpsiyona geçiş yavaş yavaş olmakta ve her ikisi yanyana olabilmektedir (KOLLMANN 1951).



Şekil 2. : Odun rutubetine bağlı olarak suyun tutulmasında Diferensiyel sorpsiyon ısı  $Q_1$  (KCal/kg su) ve serbest enerji eğrileri. BOSSHARD 1974'e dayanarak (A. J. STAMM ve W. K. LAUHBOROUGH 1921).

Abb. 2. : Kurven der differentiellen Sorptionswärme  $Q_1$  (KCal/kg wasser) und der freien Energie  $Q$  (KCal/kg wasser) bei Wasseraufnahme in Abhängigkeit von der Holzfeuchtigkeit (A. J. STAMM und W. K. LAUHBOROUGH 1921) zitiert bei BOSSHARD (1974).

## 2.2. Adsorpsiyon

Havanın bağıl neminin % 21 ile % 60 arasındaki bölgesinde Adsorpsiyon toplam sorpsiyonun ana kısmını oluşturmaktadır. Bağıl nemin yükselmesi ile su molekülleri ve hidroksil grupları arasındaki kimyasal şekilde tutulmasına ek olarak odunun iç yüzeyinde suyun yerleşmesine elektriksel çekme gücü neden olmaktadır. Adsorpsiyonda hücre çeperi üzerinde çok sayıda tabakalar halinde suyun tutulması söz konusu olmakta ve ısı gelişimi kemosorpsiyona göre belirgin olarak azalmaktadır.

### 2.3. Kapillarkondensasyon

Hava rutubetinin daha da artması ile kapillar güçler hücre çeperi boşluklarında suyun tutulmasına neden olmaktadır. Suyun kapillar kondensasyonu Kapillar (Kılcalborular) ın çapına ve subuharı basıncına bağlı bulunmaktadır. Aşağıdaki çizelgede Kılcal boru çapı ile buhar basıncı arasındaki ilişki 23°C da gösterilmektedir KOLLMANN (1951).

Nisbi Buhar Basıncı %	Kılcalboru çapı cm	Nisbi Buhar Basıncı %	Kılcalboru çapı cm
99,9	$1,06 \cdot 10^{-4}$	70,0	$3,05 \cdot 10^{-3}$
99,5	$2,12 \cdot 10^{-4}$	60,0	$2,08 \cdot 10^{-3}$
99,0	$1,06 \cdot 10^{-3}$	50,0	$1,54 \cdot 10^{-3}$
95,0	$2,06 \cdot 10^{-6}$	40,0	$1,16 \cdot 10^{-3}$
90,0	$1,01 \cdot 10^{-6}$	30,0	$0,85 \cdot 10^{-3}$
80,0	$4,78 \cdot 10^{-7}$		

Odunda kapillar (Kılcal boru) sistemi Mikroskopik bölgede ( $10^{-4}$  cm— $10^{-4}$  cm) ve ultramikroskopik bölgede ( $10^{-4}$  cm— $10^{-7}$  cm) bulunmaktadır. Bu durumda kapillar kondensasyon KOLLMANN (1951)'e göre aşağı yukarı % 30 bağıl nemde ortaya çıkabilmektedir. Buna uygun odun rutubeti ise % 7-8 olarak belirlenebilmektedir. Bu rutubet miktarından başlayarak Kapillarkondensasyon ortaya çıkmakta ve bu safhada rutubet alımında ısı gelişimi tekrar azalmaktadır.

### 2.4. Desorpsiyon ve Histerez olayı

Dış etkenlerin ( $\varphi$ =Bağılnem,  $t$ =Sıcaklık) değişmeksizin kalmasına karşın, Desorpsiyon olarak adlandırılan odunun suyu vermesindeki Higroskopik denge rutubeti odunun suyu alması veya Adsorpsiyona göre daha fazla bulunmakta ve Adsorpsiyon ve Desorpsiyondaki bu denge rutubetleri arasındaki fark Histerez olayı olarak adlandırılmaktadır. Histerez, Sorpsiyon eğrisinin orta rutubet bölgelerinde en büyük olmakta, düşük ve yüksek rutubet bölgelerinde ise sıfıra kadar azalmaktadır. Yüksek Bağıl nem bölgelerinde ( $\varphi \leq \% 60$ ) Histerez Kapillarkondensasyon olayının kayda değer bir bölümünü kapsamaktadır (CHIAMING CHEN ve WANGARD 1968).

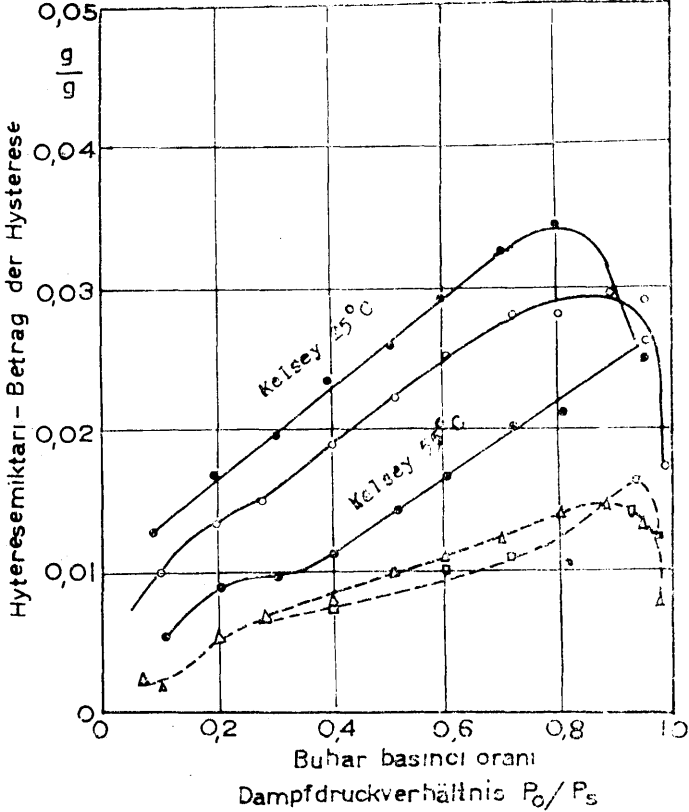
Histerez miktarı sıcaklığın fazlaşması ile yalnız azalmamakta buna karşın en sonunda kaybolabilmektedir. Şekil 3'de Histereze miktarı (Desorpsiyon ve Adsorpsiyon Denge rutubeti farkı  $U_{de} - U_{Ad}$ ) Bağıl neme bağlı olarak gösterilmektedir.

### 2.5. Odunun Sorpsiyon özelliklerini etkileyen çeşitli faktörler

Odunun kimyasal bileşiklerinin sorpsiyon özellikleri tüm odunun higroskopik ilişkileri için çok önemlidir. Odun üç ana bileşikten oluşmaktadır. Selüloz - Hemiselüloz ve Lignin. Bu odun bileşiklerinin sorpsiyona katılma oranı RUNKEL und LÜTGENS (1956) ve CHRISTENSEN - KELSEY (1959)'un çalışmalarından bilinmektedir.

CHRISTENSEN - KELSEY (1959)'e göre Eucalyptus Regnans'ta toplam Sorpsiyonun % 47'si Selüloza, % 37'si Hemiselüloza ve % 16'si Ligninin payına düşmektedir.

BEDNARD (1969)'a göre ise Ladin odununda toplam Sorpsiyonun % 41'i Selüloza, % 41'i Hemiselüloza ve % 18'i Lignin isabet etmektedir.



Şekil 3.: Ladin odunu için Histerez miktarı  $(U_{de} - U_{ad}) \text{ gr}_{su}/\text{gr}_{odun}$ .

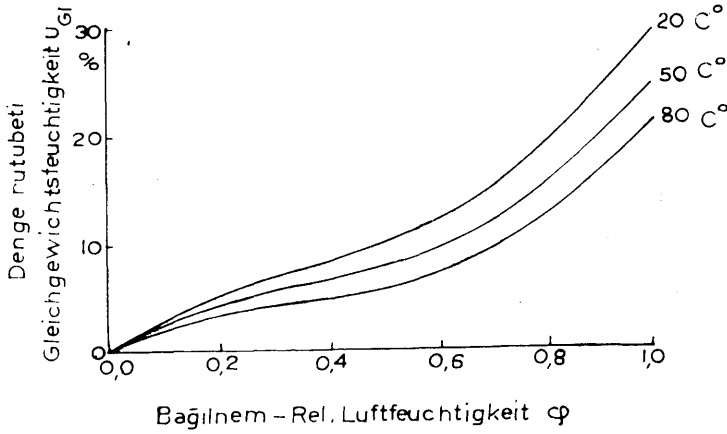
Abb. 3.: Betrag der Hyterese  $(U_{de} - U_{ad})$  für Fichte  $(\text{g}_{\text{wassel}}/\text{g}_{\text{holz}})$  WEICHERT (1963).

- Işınla işlem görmemiş, 25°C da - unbestrahlt, bei 25°C.
- - - - Işınla işlem görmemiş, 50°C da - unbestrahlt, bei 50°C.
- - - - Işınla işlem görmüş, 50°C da - bestrahlt, bei 50°C.

Odunun bu ana bileşiklerinden Hemiselüloz en yüksek sorpsiyon yeteneğine sahip bulunmakta ve odunun yapısına oransal olarak yüksek katılması nedeniyle Selülozun yanında Sorpsiyonun ana taşıyıcısı durumundadır. Selülozun Sorpsiyon yeteneği büyük fakat hiç bir şekilde Hemiselüloza yaklaşan ölçüde bulunmamaktadır. Lignin ise en düşük Sorpsiyon yeteneğine sahip bulunmaktadır. Şekil 4'de çeşitli sıcaklıklarda Sorpsiyon isothermleri gösterilmektedir.

Isının 1°C yükselmesi ile sorpsiyon isotermleri yaklaşık % 0,1 düşmektedir (STAMM und LOUGHBOROUGH 1935). Dışarıdan tatbik edilen çekme ve basınç etkisi ile odun strüktürünün değişmesi sorpsiyon özelliklerinin değişmesine de neden olmaktadır. Basınç etkisi ile sorpsiyon azalmakta buna karşın çekme etkisi ile ise

normal oduna göre yükselmektedir. Belirli bir bağıl nemde Gama ışınları ile işlem görmüş odunun Sorpsiyon yeteneğinde de azalma görülmektedir.



Şekil 4.: Üç ayrı sıcaklıkta Sorpsiyon isotermleri.

Abb. 4.: Sorptionsisothermen bei verschiedenen drei Temperaturen SKAAR (1972).

### 3. DENEME MATERYALİ

Deneme materyali olarak 1) Doğal durumda bulunan hiç işlem görmemiş, 2) 14 ve 28 gün boyunca 100°C da işlem görmüş ve 3) Uzun süre taşıyıcı yapı malzemesi olarak kullanılmış olan Ladin (*Picea Excelca*) odunu kullanılmıştır.

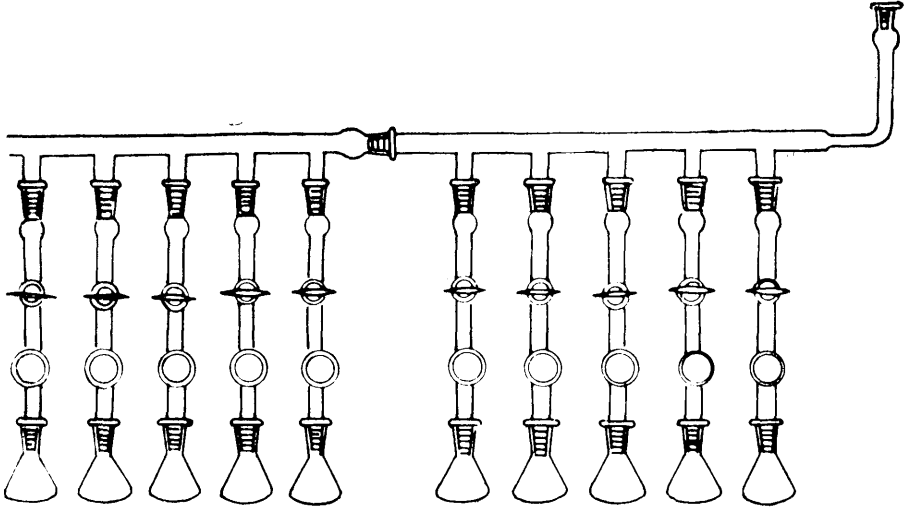
Uzun süre taşıyıcı eleman olarak kullanılan ladin odunu 1880 yılından bu yana bir binanın çatı gövdesinde bulunmakta idi. Deneme materyali teğet ve radyal yönlerde 20 mm boyuna yönde ise 30 mm boyuta sahiptir. Doğal olarak bulunan hiç işlem görmemiş ve 100°C da 14 ile 28 gün işlem görmüş ladin odununun özgül ağırlığı 0,443 g/cm<sup>3</sup>, uzun süre taşıyıcı yapı malzemesi olarak kullanılan ladin odunun özgül ağırlığı ise 0,451 g/cm<sup>3</sup> bulunmaktadır. Her deneme materyali türü için 100 adet olmak üzere toplam 400 adet numune kullanılmıştır.

### 4. DENEME METODU VE DENEMENİN YÜRÜTÜLMESİ

Sorpsiyon ölçmeleri için (yalnız Adsorpsiyon) KOLLMANN - SCHNEIDER (1958) tarafından geliştirilen deneme aleti kullanılmıştır.

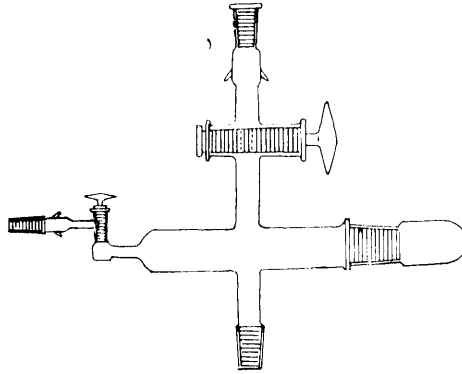
Odunun sorpsiyon isotermlerinin belirlenmesinde ya gravimetrik denge metodu ya da Buhar basıncının direkt ölçülmesi ile Vakum metodu kullanılmaktadır. Yukarıda belirtilen ilk metod (20×20×30) mm'lik deneme materyalinin denge rutubetine ulaşması için 4 ile 6 haftalık zamanın gerekmesi sakıncalı olarak görülmektedir. Bu sakınca KOLLMANN - SCHNEIDER tarafından geliştirilen Sorpsiyon deneme aletiyle ortadan kaldırılabilir. Deneme materyalinin içine konduğu camdan yapılmış kablara havasını boşaltarak yukarıda belirtilen ölçüde küçük deneme materyali için denge rutubetine ulaşılmasında gerekli süre 3-4 güne kadar kısaltılabilmektedir. Bu alet içine deneme materyalinin konduğu kap ile bunun altında asılı bulunan içinde taban tuzu ile birlikte sulu tuz çözeltisi bulunan camdan yapılmış sürahilerden oluşmaktadır.

Deneme aletinin yapısı ve deneme materyalinin içine konduğu kabın şematik olarak görünüşü Şekil 5 ile 6'da gösterilmektedir.



Şekil 5. : Sorpsiyon ölçmeleri deneme aletinin yapısı.

Abb. 5. : Aufbau der Versuchsaapparatur für Sorpsiyonmessungen.



Şekil 6. : Deneme materyalinin içine konduğu kabın şematik görünüşü.

Abb. 6. : Schmatische Darstellung eines Probengefäßes.

Aşağıdaki çizelge ise denemelerde kullanılan tuz çözeltilerinin 25°C sıcaklıkta verdikleri bağıl nem miktarlarını göstermektedir (SCHNEIDER 1960).

$\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Lityumklorür	% 11.7	$\text{NaNO}_2$	Sodyumnitrit	% 65.0
$\text{CH}_3\text{COOK}$	Potasyumasetat	% 18.5	$\text{NaCl}$	Sodyumklorür	% 75.0
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Magnezyumklorür	% 33.5	$\text{KCl}$	Potasyumklorür	% 85.0
$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Potasyumkarbonat	% 43.0	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Çinkosülfat	% 88.5
$\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sodyumbromür	% 56.5	$\text{K}_2\text{SO}_4$	Potasyumsülfat	% 97.5

İçinde tuz çözeltisi bulunan kabta çözelti üzerinde tabaka oluşumuna engel olmak için dışarıdan hareket ettirilebilen çubuk şeklinde bir mıknatıs bulunmaktadır. Deneme materyali deneme kabının içine kapatıldıktan sonra, cam kabloların birleşme yerlerine Siliconyağı sürülüp sıkıştırılmakta ve bundan sonra herbir deneme materyalinin içine konduğu kabin havası kullanılan cıvalı manometre  $10^{-2}$  Torr gösterinceye kadar aşağı yukarı 1-2 dakika bir Vakum pompası ile boşaltılmaktadır. Cıvalı manometre istenilen  $10^{-2}$  Torr'luk son basıncı gösterdikten sonra deneme materyalinin içine konduğu kaplar musluklar yardımıyla kapatılmaktadır. Denge halinin başlamasından sonra her bir deneme materyali ilgili deneme sıcaklığı ve bağıl nem miktarında Sorpsiyon isotermi için bir değer vermektedir. Havası boşaltılan deneme kaplarında 3-4 gün sonra odun denge rutubetine ulaşılmaktadır. Güvenilir değerler elde etmek için örnekler deneme aleti içinde 7 gün bırakılmıştır. Deneme aletinin içindeki sıcaklık  $25^{\circ}\text{C}$  da, deneme aleti içine yerleştirilen ısı kaynağı ve kontaktermometre yardımıyla sabit tutulmuştur. Deneme materyali denge rutubetine ulaştıktan sonra, dışarı alınmakta, mümkün olan en kısa zamanda Laboratuvar da bulunan 0,0001 gr kadar güvenli ölçü yapılabilen analiz terazisiyle odun rutubetinin belirlenmesi için fark ölçmeleri yapılmış, yaş ve kuru örneklerin ağırlıkları bulunarak, aşağıdaki formül yardımı ile odun rutubeti belirlenmiştir.

$$u = \frac{G_w - G_d}{G_d} \cdot 100 \%$$

$u$  = Odun rutubeti  
 $G_w$  = Odunun rutubetli haldeki ağırlığı  
 $G_d$  = Odunun kuru haldeki ağırlığı

### 5. DENEME SONUÇLARI

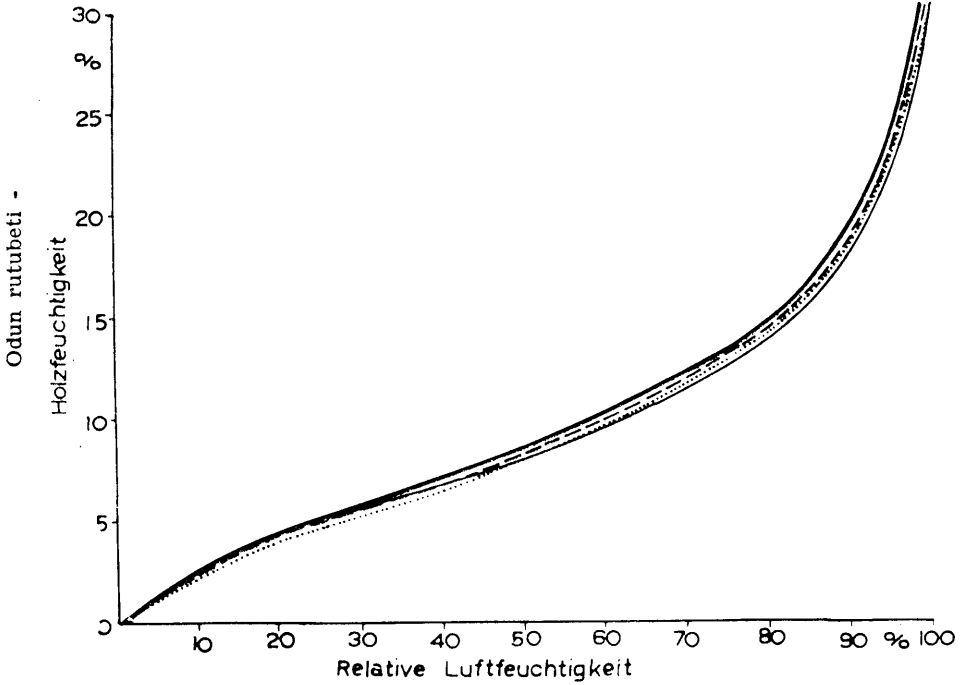
Şekil 7 de hiç işlem görmemiş, 14 ve 28 gün  $100^{\circ}\text{C}$  da işlem görmüş uzun süre taşıyıcı eleman olarak kullanılmış ladin odunu için  $25^{\circ}\text{C}$  deneme sıcaklığında deneyler ile elde edilen Adsorpsiyon eğrileri gösterilmiştir.

İşlem görmemiş ladin odunu için elde olunan sorpsiyon eğrisi, WEICHERT (1963) tarafından belirlenen Sorpsiyon eğrisi ile karşılaştırılabilir. Sorpsiyonun başlangıcında % 0 dan % 30'a kadar ki bağıl nem bölgesinde Sorpsiyon eğrisi dik bir yükselme göstermekte, daha sonra bağıl nemin orta derecelerinde biraz yatıklaşmakta ve yaklaşık % 80 bağıl nemden sonra Sorpsiyon eğrisi tekrar yükselmektedir. Bu S şeklindeki eğrinin seyri odun gibi kolloidal-geçirgen cisimler için karakteristiktir.

Sıcaklık ile işlem gören odunun sorpsiyon eğrisi hiç işlem görmemiş oduna oranla daha düşük bulunmakta ve bu durum KOLLMANN - SCHNEIDER (1964)'in araştırmalarının sonuçlarını doğrulamaktadır. Bu çalışmaya göre  $70^{\circ}\text{C}$  sıcaklığa kadar odunun sorpsiyon ilişkilerinde pratik olarak değişiklik ortaya çıkmamaktadır.  $70^{\circ}\text{C}$  ile  $100^{\circ}\text{C}$  arasındaki bölgede gerçi odun rutubeti biraz azalmakta fakat, denge rutubetinin büyük azalması ilk olarak aşağı yukarı  $150^{\circ}\text{C}$  sıcaklık bölgesinden sonra başlamaktadır. Sıcaklık odunun sorpsiyon yeteneğinin azalmasına neden olmaktadır. Bu etki ile odunun ağırlığının, kimyasal yapısının ve direncinin değişmesi de ortaya çıkmaktadır.

Şekil 8'de  $100^{\circ}\text{C}$  da deneme materyalinin ağırlık kaybı zamanın fonksiyonu olarak gösterilmektedir.





- Bağıl nem

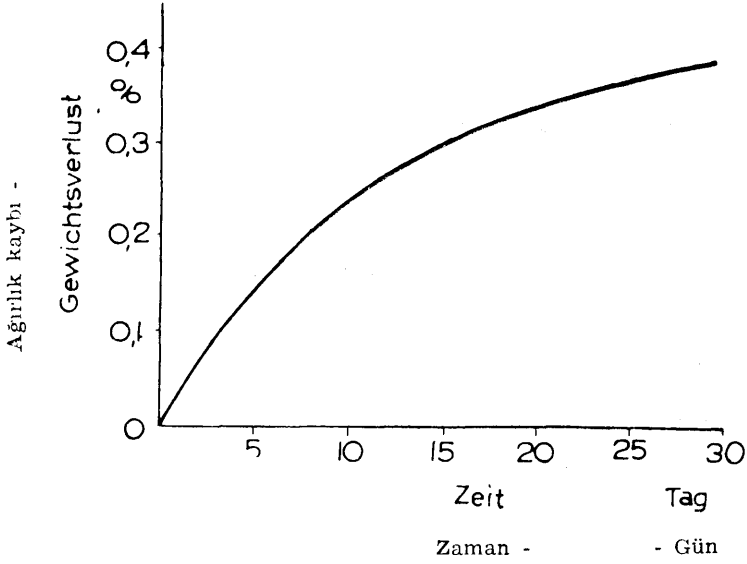
Şekil 7. : 25°C da Ladin odununun Sorpsiyon isotermleri.

Abb. 7. : Sorptionsisothermen von Fichtenholz bei 25°C.

- Hiç işlem görmemiş ladin odunu  
Unbehandeltes Fichtenholz
- ..... 100°C da 14 gün boyunca işlem görmüş ladin odunu  
Bei 100°C 14 Tage lang behandeltes Fichtenholz
- · — · — 100°C da 28 gün boyunca işlem görmüş ladin odunu  
Bei 100°C 28 Tage lang behandeltes Fichtenholz
- — — — — Uzun yıllar taşıyıcı eleman olarak kullanılan ladin odunu  
Jahrelang als tragendes Element verwendete Fichtenholz

Aşağı yukarı 100 yıla yakın taşıyıcı eleman olarak yapılarda kullanılan ladin odununun sorpsiyon eğrisi çok karakteristik bir seyir göstermekte ve sorpsiyonun başlangıcında % 0 dan % 40 bağıl neme kadar 100°C da 14 gün işlem görmüş ve hiç işlem görmemiş ladin odununun sorpsiyon eğrileri arasında bulunmakta, % 42 bağıl nemde 100°C da 14 gün boyunca işlem görmüş odunun eğrisini, % 57 bağıl nemde 100°C da 28 gün işlem görmüş odunun eğrisini kesmektedir. Daha sonrada aşağı yukarı diğer sorpsiyon eğrilerine paralel olarak, fakat devamlı şekilde hiç işlem görmemiş odunun sorpsiyon eğrisinin altında seyretmektedir. Bunun için neden olarak NARAYANAMURTI ve diğer çalışma arkadaşları tarafından açıklanan uzun zamanın etkisiyle odunun bileşiminin değişmesini kabul etmek mümkün görülmektedir.

Uzun süre kullanılan (yaşlı) Japon mabet odunlarında yapılan araştırmalara göre Selülozun kiristalleşme derecesinin 300 yıla kadar artmakta olduğu ve bunun higroskopikliğinin azalmasına neden olduğu belirlenmiştir (KOHARA 1956).



Şekil 8. : 100°C da zamana bağlı olarak deneme materyalinin ağırlık kaybı.

Abb. 8. : Gewichtsverlust der Proben bei 100°C in Abhängigkeit von der Zeit.

Bu araştırmada uzun süre kullanılmış olan ladin odununun düşük olan higroskopikliği en azından selülozun kristalleşme derecesinin artmasına, ısı etkisiyle bileşiminin değişmesine ve belkide odundaki yan maddelerin fazlaşan miktarına dayandırılabilir.

# SORPTIONSVERHALTEN VON JAHRZEHNTE ALTEM HOLZ

Dr. Ahmet KURTOĞLU<sup>1</sup>

## A b s t r a k t

Es war ein Ziel der vorliegenden Arbeit, um bisherigen Kenntnisse über das Sorptionsverhalten von Holz zu ergänzen, das Sorptionsverhalten von Holz, welches jahrzehnte Alt ist, von Bauholz, welches als tragendes Element im Bauwerk Verwendung fand, zu untersuchen.

Die Sorptionskurve für altes Holz (*Picea Excelca*), das ca. 100 Jahre als tragendes Element in Bauwerken verwendet wurde, liegt zu Beginn der Sorption, von der relativen Luftfeuchtigkeiten 0 % bis zu 40 %, die Kurve zwischen den Kurven von unbehandeltem und 14 Tage bei 100°C behandeltem Fichtenholz. Die Kurve überquert bei 42 % relativer Luftfeuchtigkeit, die Kurve des bei 100°C 24 Tage behandelten Holzes, bei 57 % die Kurve des bei 100°C 28 Tage behandelten Holzes. Dann verläuft sie etwa parallel zu den anderen Sorptionskurven. Sie verläuft immer unter der Kurve des unbehandelten Holzes.

Die niedrigere Hyroskopizität des alten Holzes teilweise auf die Veränderungen der Zusammensetzung des Holzes durch Langzeitwirkung oder auf die Zunahme des Kristallisationsgrades der Cellulose und möglicherweise auch auf einen höheren Gehalt an Inhaltsstoffen zurückgeführt werden.

## 1. EINLEITUNG

Das Sorptionsverhalten sowohl natürlicher Hölzer als auch von Holz, das einer Temperatur- und Feuchtigkeitseinwirkung oder einer Bestrahlung ausgesetzt war, bzw. ausgegraben wurde, wird von mehreren Forschern untersucht (WEICHERT 1963, KOLLMANN - SCHEIDER 1963 - 1964, DZBENSKI 1970, SCHNEIDER - RUSCHE 1973). Erhöhte Temperaturen und oder Feuchtigkeiten beeinflussen das Sorptionsverhalten des Holzes. Während Temperatureinwirkung durch Umwandlung einiger Bestandteile des Holzes, je nach Höhe der Temperatur eine Ab- oder Zunahme des Sorptionsvermögens zur Folge hat, ruft eine Feuchtigkeitseinwirkung bei Temperaturen bis 100°C eine Abnahme des Sorptionsvermögens' durch Abbau hygroskopischer Holzbestandteile hervor (FRÜHWALD 1973).

<sup>1</sup> Assistent des Instituts für Forstbenutzung und Holztechnologie an der forstlichen Fakultät der Universität Istanbul - TURKEI.

Nach Untersuchungen von NARAYANAMURTI - PRASAD und WERMA (1961) ist anzunehmen, dass auch bei normalen Umgebungstemperaturen im Verlauf von mehreren Jahren ein zwar besonders langsamer, aber messbarer Abbau stattfindet und dabei Veränderungen der chemischen Zusammensetzung auftreten, wie sie bei höheren Temperaturen beobachtet werden können.

Um die bisherigen Kenntnisse über das Sorptionsverhalten von Holz zu ergänzen, wird in der vorliegenden Arbeit, das Sorptionsverhalten von Holz, welches jahrelang als tragendes Element im Bauwerk Verwendung fand, untersucht.

## 3. KURZER ÜBERBLICK DIE SORPTIONSTHEORIE

Das Holz hat die Eigenschaft, seinen Feuchtigkeitsgehalt dem der Luft anzupassen. Wenn völlig trockenes Holz in einer Atmosphäre mit bestimmten Dampfdurch in Berührung gebracht wird, dann nimmt es bis zum Eintreten eines Gleichgewichtszustandes Wasserdampf auf oder gibt Wasserdampf ab, was als Sorption bezeichnet wird.

Bei der Sorption von Wasserdampf durch Holz ergeben sich für den Zusammenhang zwischen dem relativen Dampfdruck und der Holzfeuchtigkeit bei gleichbleibender Temperatur S förmige Isothermen.

Abb. 1 zeigt die experimentell aufgenommene Sorptionsschleifen von Fichtenholz bei der Versuchstemperatur von 25°C.

Zu Beginn der Sorption, vom relativen Dampfdruck  $\varphi=0$  bis zu  $\varphi=30\%$  weisen die Kurven einen steilen Anstieg auf und sind bei mittleren Dampfdrücken konkav, bei höheren relativen Dampfdrücken, ab etwa 60%, steigen die Kurven wieder steil an.

Die Bindung des Wassers in der Zellwand geschieht auf verschiedene Weise und ist für bestimmte Feuchtigkeitsbereiche charakteristisch. Man unterscheidet zwischen Chemosorption, Adsorption und Kapillarkondensation.

### 3.1. Chemosorption

In der ersten Phase der Sorption bei Normaltemperatur im Bereiche niedriger Feuchten (relative Luftfeuchtigkeit  $\varphi=0$  bis etwa 21%) spielen molekulare Anziehungskräfte die entscheidende Rolle KOLLMANN (1959). Die chemische Reaktion zwischen Wasser und Holz geht an der Oberfläche der Cellulosekristalle und im amorphen Bereich vor sich. Im trockenen Holz sind die Hydroxylgruppen von Cellulose, Polysacchariden und Lignin in bestimmten Umfang frei und negativ geladen. Sie binden die als Dipole aufzufassenden Wassermoleküle, die im H-Atom einen elektropositiven und im O-Atom einen elektronegativen Pol besetzen, über Wasserstoffbrücken, die nach Untersuchungen von EIGEN (1963) und LUCK (1965-1967) richtungsabhängig und bestimmten Richtungen besonders stark sind. Inzwischen gehen Hydroxylmoleküle in einen höheren Dichtungszustand unter Freiwerden von Energie über. Diese wird als Quellungswärme bezeichnet. Sie ist im darrtrockenen Holz am grössten und ein Massstab für die Festigkeit der Bindung des Wassers am Holz (Abb. 2).

Aus dem Verlauf der Quellungswärme kann geschlossen werden, dass die Chemosorption oberhalb von 6-8% Holzfeuchtigkeit in geringem Masse wirksam ist.

Nach vollständiger Absättigung aller freien OH Gruppen dürfte die Chemosorption abgeschlossen sein. Es kann jedoch kein exakter Feuchtigkeitswert für die Grenze angegeben werden, da der Übergang zur Adsorption allmählich erfolgt und beide Erscheinungen nebeneinander verlaufen (KOLLMANN 1951).

## 2.2. Adsorption

Im Bereich der relativen Luftfeuchtigkeit  $\varphi=21\%$  bis  $\varphi=60\%$  trägt die Adsorption den Hauptanteil an der Gesamtsorption. Mit steigender relativer Luftfeuchte bewirken elektrische Anziehungskräfte zusätzlich zur chemischen Bindung zwischen Wassermolekülen und Hydroxylgruppen eine Anlagerung auf der inneren Oberfläche des Holzes.

Es handelt sich um die Bindung mehrfachmolekularer Schichten an der Oberfläche der Zellwände bei reiner Adsorption. Die Wärmeentwicklung lässt sich in diesem Bereich gegenüber der Chemosorption beträchtlich nach.

## 2.3. Kapillarkondensation

Bei weiterer Zunahme der Luftfeuchte verursachen die Kapillarkräfte in den Zellwandhohlräume eine Kondensation des Wasserdampfes. Die Kapillarkondensation des Wassers hängt vom Kapillarradius und vom Wasserdampfdruck ab. Das Kapillarsystem bei Holz befindet sich im mikroskopischen Bereich ( $10^{-1}$  cm bis  $10^{-2}$  cm) und submikroskopischen Bereich ( $10^{-4}$  cm bis  $10^{-5}$  cm), so dass Kapillarkondensation bei etwa 30 % relativer Luftfeuchtigkeit auftreten kann (KOLLMANN 1951).

Die entsprechende Holzfeuchtigkeit kann mit 7 % bis 8 % ermittelt werden. Von diesem Feuchtigkeitsgehalt an kann Kapillarkondensation auftreten. In diesem Bereich geht die Wärmeentwicklung bei der Feuchtigkeitsaufnahme weiter zurück.

## 2.4. Desorption und Hysterese

Bei der Feuchtigkeitsabgabe des Holzes, die als Desorption bezeichnet wird, liegt das hygroskopische Gleichgewicht höher als bei der Adsorption oder Befeuchtung, obwohl die äusseren Einflüsse ( $\varphi, t$ ) dieselben sind. Der Unterschied zwischen dem hygroskopischen Gleichgewicht bei Adsorption und Desorption wird als Hysterese bezeichnet.

Die Hysterese ist im mittleren Bereich der Sorptionschleifen am grössten und geht in niedrigen und hohen Feuchtigkeitsbereichen gegen Null. Im Bereich höherer relativer Luftfeuchtigkeiten ( $> 60\%$ ) ist die Sorptionshysterese zu einem bemerkenswerten Teil ein Phänomen der Kapillarkondensation (CHEN, C. M. und WANGAARD 1968).

Das mittlere Verhältnis von Adsorptions- zu Desorptionswerten bei Fichtenholz wurde für den relativen Luftfeuchtigkeitsbereich  $0 \leq \varphi \leq 99,6\%$  0,810 und für  $15 \leq \varphi \leq 85\%$  0,790 nach Abb. 1 gemessen und gerechnet. Der Betrag der Hysterese wird mit steigender Temperatur nicht nur kleiner, sondern verschwindet schliesslich ganz (WEICHERT 1963).

In der Abbildung 3 ist der Betrag der Hysterese (die Differenz der Ausgleichsfeuchtigkeiten  $U_{Dz} - U_{Ad}$  in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit dargestellt.

## 2.5. Verschiedene Einflüsse auf die Sorptionseigenschaften des Holzes

Für das hygroskopische Verhalten des Holzes sind die Sorptionseigenschaften der Holzbestandteile von entscheidender Bedeutung. Holz besteht im wesentlichen aus drei Hauptbestandteilen (Cellulose, Hemicellulose, und Lignin). Die Beteiligung dieser Holzbestandteile an der Sorption ist durch Arbeiten von RUNKEL und LUTGENS (1956), sowie von CHRISTENSEN und KELSEY (1959) bekannt. Nach CHRISTENSEN und KELSEY (1959) entfallen bei *Eucalyptus regnans* von der gesamten Sorption 47 % auf die Cellulose, 37 % auf die Hemicellulose, und 16 % auf Lignin.

Nach Angaben BEDNAR (1969) entfallen bei Fichtenholz von der gesamten Sorption 41 % auf die Cellulose, 41 % auf die Hemicellulose und 18 % auf Lignin.

Die Hemicellulosen haben das höchste Sorptionsvermögen und sind auf Grund ihres relativ hohen Anteiles am Aufbau des Holzes neben der Cellulose die Hauptträger der Sorption. Das Sorptionsvermögen der Cellulose ist ein Beträchtliches aber in einem der Hemicellulose keineswegs entsprechenden Ausmasses. Lignin hat das niedrigste Sorptionsvermögen. In Abb. 4 zeigt Sorptionsisothermen bei verschiedenen Temperaturen.

## 3. VERSUCHSMATERIAL

Als Versuchsmaterial wurden 1) natürliches unbehandeltes, 2) 14 bzw. 28 Tage lang mit 100°C behandeltes und 3) altes Fichtenholz (*Picea excelsa*) untersucht.

Das alte Holz war seit 1880 Dachstuhl in Verwendung. Die Probeabmessungen betragen in tangentialer und radialer Richtung je 20 mm und in Fasserrichtung 30 mm. Im Gleichgewichtszustand mit Normalklima (20°C und 65 % relative Luftfeuchtigkeit) hatte das behandelte und unbehandelte Fichtenholz eine Dichte von 0,443 g/cm<sup>3</sup>, das alte Holz eine Dichte von 0,451 g/cm<sup>3</sup>.

## 4. VERSUCHSAUFBAU UND DURCHFÜHRUNG DES VERSUCHES

Für die Sorptionsmessung wurde der von KOLLMANN - SCHNEIDER (1958) entwickelte Versuchsapparat verwendet.

Zur Bestimmung der Sorptionsisothermen des Holzes verwendet man zwei Methoden, entweder die gravimetrische Ausgleichmethode oder die Vakuummethode mit unmittelbarer Messung des Gleichgewichtsdampfdruckes.

Die oben erwähnte erste Methode hat den Nachteil, dass eine Angleichsdauer für die Holzprobe (20×20×30) von 4 bis 6 Wochen notwendig ist.

Dieser Nachteil kann mit dem von KOLLMANN und SCHNEIDER entwickelten Apparat vermieden werden. Es wird durch evakuieren des Probenbehälters die Angleichzeit für kleine Proben auf 3 bis 4 Tage verkürzt.

Dieser Apparat besteht aus 10 Probengefässen mit darunter angehängten GlasKolben, in denen sich entsprechende wässrige Salzlösungen mit Bodensatz befinden.

Die Abbildungen 5 - 6 zeigen die schematische Darstellung des Aufbaus der Versuchsapparatur und des einzelnen Probengefässes.

Aus nachfolgender Tabelle ersieht man die sich bei 25°C Temperatur und den verwendeten Salzlösungen ergebenden relativen Luftfechtigkeiten (SCHNEIDER 1960).

LiCl · 2H <sub>2</sub> O	11,7 %	NaNO <sub>2</sub>	65,0 %
CH <sub>3</sub> COOK	18,5 %	NaCl	75,0 %
MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	33,5 %	KCl	85,0 %
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	43,0 %	ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	88,5 %
NaBr · 2H <sub>2</sub> O	56,5 %	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	97,5 %

In jedem Kolben ist ein Stabmagnet, mit dem man durch Rühren von Aussen eine Schichtbildung innerhalb der Salzlösung verhindern kann. Nachdem die Proben in ein Probengefäss eingeschlossen waren, wurden die Glasschliffe mit Siliconfett abgedichtet. Schliesslich ist jedes Probengefäss mit einer Vakuumpumpe etwa ein bis zwei Minuten evakuiert worden, bis das verwendete Quecksilbermanometer bis 10<sup>-2</sup> Torr anzeigte. Nachdem das Quecksilbervakuummeter den gewünschten Enddruck (10<sup>-2</sup> Torr) angezeigt hatte, wurde mit einem Hahn das Probengefäss abgeschlossen.

Nach Eintritt des Gleichgewichtszustandes liefert jede Probe einen Wert für die Sorptionsisotherme bei der Versuchstemperatur und den zugeordneten Betrag der relativen Luftfeuchtigkeit. In jedem evakuierten Probengefäss stellt sich nach 3 bis 4 Tagen in den Holzproben eine Gleichgewichtsfeuchte ein. Um gesicherte Werte zu erhalten, wurden die Proben 7 Tage in dem Versuchsapparat gelassen.

Die Temperatur im Innern der Probengefässe wurde bei 25°C konstant gehalten. Dazu wurde ein Kontaktthermometer mit einer Wärmequelle eingebaut. Nachdem sich in den Holzproben eine Gleichgewichtsfeuchte eingestellt hatte, wurden die Proben aus dem Probengefäss herausgenommen. Die Bestimmung der Holzfeuchtigkeit wurde mit der zur Verfügung stehenden Analysenwaage, die eine Ablesegenauigkeit auf 0,0001 g erlaubt, mittels Differenzwägungen durchgeführt, wobei die Gewichte der frischen und der gedarrten Proben ermittelt wurden.

$$u = \frac{m_n - m_d}{m - m_d} \cdot 100 \%$$

$u$  = Holzfeuchtigkeit  
 $m_n$  = Feuchtgewicht des Holzes  
 $m_d$  = Darrgewicht des Holzes

### 5. VERSUCHSERGEBNISSE

Abbildung 7 zeigt die experimentell gewonnenen Sorptionskurven für unbehandeltes, für 14 und 28 Tage lang mit 100°C behandeltes und für altes Fichtenholz bei einer Versuchstemperatur von 25°C.

Die Sorptionskurven für unbehandeltes Fichtenholz Erwartungsgemäss vergleichbar mit den von WEICHERT (1963) veröffentlichten Sorptionskurven. Zu Beginn der Sorption, bei relativen Luftfechtigkeiten 0 % bis zu 30 % weisen die Kurven einen steilen Anstieg auf, verflachen dann bei mittleren relativen Luftfechtigkeiten etwas und steigen ab etwa 80 % die Kurven wieder steil an. Dieser S förmige Kurvenverlauf ist charakteristisch für kolloidale kapillarporöse Körper wie Holz.

Die Sorptionskurven des Temperaturbehandelten Holzes liegen niedriger als die für unbehandeltes. Diesen Sachverhalt bestätigen die Ergebnisse der Untersuchun-

gen von KOLLMANN und SCHNEIDER (1964). Entsprechend dieser Arbeit ergeben Temperaturen bis 70°C praktisch keine Veränderungen des Sorptionsverhaltens. Im Bereich zwischen 70°C und 100°C liegen zwar die Gleichgewichtsfeuchtigkeiten niedriger, eine grosse Abnahme der Gleichgewichtsfeuchtigkeit findet sich jedoch erst bei Temperaturen im Bereich um etwa 150°C.

Die Abnahme des Sorptionsvermögens infolge von Temperatureinwirkung wird auf die thermische Zersetzung von Holzpolyosen zurück geführt. Diese thermische Zersetzung führt auch zu Veränderungen der Masse, des chemischen Aufbaues und der Festigkeit des Hlizes.

In Abb. 8 wird der Gewichtverlust der Proben bei 100°C als Funktion der Zeit gezeigt (Mittelwert aus 10 Proben).

Die Sorptionskurve für altes Holz, das ca. 100 Jahre als tragendes Element in Bauwerken verwendet wurde, weist einen sehr charakterischen Verlauf auf. Zu Beginn der Sorption, von der relativen Luftfeuchtigkeiten 0% bis zu 40% liegt die Kurve zwischen den Kurven von unbehandeltem und 14 Tage bei 100°C behandeltem Fichtenholz. Bei 42% relativer Luftfeuchtigkeit überquert die Kurve des bei 100°C 14 Tage lang behandelten Holzes, bei 57% die Kurve des bei 100°C 28 Tage behandelten Holzes. Dann verläuft sie etwa parallel zu den anderen Sorptionskurven. Sie verläuft immer unter der Kurve des unbehandelten Holzes.

Der Grund dafür kann in der von NARAYANAMURTI u.a. angegebenen Veränderungen der Zusammensetzung des Holzes durch Langzeitwirkung angenommen werden.

Nach Untersuchungen an alten japanischen Tempelhölzern wurde festgestellt dass der Kristallisationsgrad der Cellulose bis zum Alter von 300 Jahren zunimmt, was eine Verminderung der Hygroskopizität zur Folge hat (KOHARA 1956).

Im Vorliegenden Versuch kann die niedrigere Hygroskopizität des alten Holzes zumindest teilweise auf die Zunahme des Kristallisationsgrades der Cellulose oder einen thermischen Abbau und möglicherweise auch auf einen höheren Gehalt an In-haltstoffen zurückgeführt werden.

## 6. KAYNAKÇA - LITERATURVERZEICHNIS

- BEDNAR, H. 1969. *Ein Beitrag zur Kenntnis der Sorptions-eigenschaften des Holzes. Dissertation. Wien.*
- BOSSHARD, H. H. 1974. *Holzkunde Band 2. Zur Biologie, Physik und Chemie des Holzes Birkenuser Verlag, Basel und Stuttgart.*
- BURMESTER, A. 1970. *Formbeständigkeit von Holz gegenüber Feuchtigkeit. Grundlagen und Vergütungsverfahren. BAM - Berichte Nr. 4, Berlin.*
- CHEN, C. M. und WANGAARD, F. F. 1968. *Wettability and the hysteresis effect in the sorption of water vapor by wood. Wood Sci. Techn. 2, 177 - 187.*
- CHRISTENSEN, G. N. und KELSEY, K. E. 1959. *Die Sorption von Wasserdampf durch die chemischen Bestandteile des Holzes. Holz als Roh- und Werkstoff. 17, 189 - 203.*
- DZBENSKI, W. 1970. *Untersuchungen über Adsorption und Quellung von Eichenholz aus Ausgrabungen. Holztechnologie. 11, 57 - 62.*



- EIGEN, M. 1963. Wasserstoffbrückensysteme als Medien chemischen Stofftransports. *Die Naturwissenschaften*, 50, 426 - 437.
- FRUHWALD, A. 1973. Sorptionsverhalten feuchtigkeitsbehandelter Hölzer. *Mitteilung der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft*. Reinbek bei Hamburg, Nr. 93, 239 - 245.
- KOHARA, J. and OKAMOTO, H. 1956 - 1970. Studies of Japanese old timbers. XIX. The four Types of old Wood. *Journal Jap. Wood Res. Soc.*, 2, 191 - 195. Zitiert bei Burmester.
- KOLLMANN, F. F. 1951. *Technologie des Holzes und der Werkstoffe*. Erster Band, 2. Auflage. Springer Verlag, Berlin - Göttingen - Heidelberg.
- KOLLMANN, F. F. 1959. Über die Sorption von Holz und ihre exakte Bestimmung. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 17, 165 - 171.
- KOLLMANN, F. F. und SCHNEIDER, A. 1958. Einrichtungen zur praxisnahen und wissenschaftlich exakten Messung von Sorptionseigenschaften von Holz und Holzwerkstoffen. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 16, 117 - 121.
- KOLLMANN, F. F. und SCHNEIDER, A. 1963. Über das Sorptionsverhalten wärmebehandelter Hölzer. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 21, 77 - 85.
- KOLLMANN, F. F. und SCHNEIDER, A. 1964. Untersuchungen über den Einfluss von Wärmebehandlungen im Temperaturbereich bis 200°C und von Wasserlagerung bis 100°C auf wichtige physikalische und physikalisch-chemische Eigenschaften des Holzes. *Forschungsberichte des Landes Nordrhein - Westfalen*, Nr. 1399 Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen.
- LUCK, W. 1965. Zur «Stereochemie» der Wasserstoffbrückenbindungen. *Die Naturwissenschaften*, 52, 26 - 31 und 49 - 52.
- LUCK, W. 1967. Zur Spezifität der Wasserstoffbrückenbindungen. *Die Naturwissenschaften*, 54, 601 - 607.
- NARAYANAMURTI, D., PRASAD, B. U. und VERMA, G. M. 1961. Untersuchungen an alten Hölzern. 3. Mitteilung: Ein altes *Protocarpus*-Holz aus Tirupathi. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 19, 48 - 50.
- RUNKEL, R. O. und LÜTGENS, M. 1956. Untersuchungen über die Heterogenität der Wassersorption der chemischen und morphologischen Komponenten verholzter Zellwände. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 14, 424 - 441.
- SCHNEIDER, A. 1960. Neue Diagramme zur Bestimmung der relativen Luftfeuchtigkeit über gesättigten wässrigen Salzlösungen und wässrigen Schwefelsäurelösungen bei verschiedenen Temperaturen. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 18, 269 - 272.
- SCHNEIDER, A. und RUSCHE, H. 1973. Sorptionsverhalten von Buchen- und Fichtenholz nach Wärmeeinwirkung in Luft und im Vakuum. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 31, 313 - 319.
- SEIFERT, J. 1972. Zur Sorption und Quellung von Holz und Holzwerkstoffen. Erste Mitteilung: Einflüsse auf das Sorptionsverhalten der Holzwerkstoffe. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 30, 99 - 111.
- SKAAR, Ch. 1972. *Water in Wood*. Syracuse University Press.
- WEICHERT, L. 1963. Untersuchungen über das Sorptions- und Quellungsverhalten von Fichte, Buche und Buchenpressvollholz bei Temperaturen zwischen 20°C und 100°C. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 21, 290 - 300.