

AHŞAP KORUMADA ÇEVRE DOSTU MODİFİKASYON YÖNTEMLERİ

Gaye KÖSE DEMİREL^{1,*} ve Ali TEMİZ¹

¹Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Trabzon/TÜRKİYE.

¹Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Trabzon/TÜRKİYE.

*gkose@ktu.edu.tr, temiz@ktu.edu.tr

Özet

Ahşap malzeme doğal halde iken biyotik ve abiyotik faktörlere karşı dayanıklı değildir. Ahşap malzemeyi bu olumsuz faktörlerden korumak için kimyasal maddelerle emprenye etmek yaygın olarak kullanılan koruma yöntemlerinden birisidir. Ancak bu koruma yöntemleri; hedeflenmeyen canlılar için zehirli olması, boyutsal kararlılığı sağlayamaması veya boyutsal kararlılık sağlayan emprenye yöntemlerinin pahalı olması ve bu maddelerin çevreye etkilerinin sorgulanabilir olması nedeniyle dezavantajlara sahiptir. Son 20 yılda çevresel bilinçlilikteki artış nedeniyle emprenye maddelerinin kullanımında gittikçe artan şekilde kısıtlamalar ortaya çıkmaktadır. Bu durum ahşap malzemeyi biyolojik bozunmaya karşı koruyan ve boyutsal kararlılığı arttıran çevreye dost yeni yöntemlerin gelişmesine yol açmıştır.

Bu derleme çalışmasında, ağaç malzemeyi korumak için kullanılan çevre dostu modifikasyon yöntemleri avantajları ve dezavantajları ile birlikte değerlendirilmiştir. Bu kapsamda; ısıl işlem, silikon, yağlar ve furfuril alkol ile modifikasyon yöntemleri detayları ile incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Odun modifikasyonu, ısıl işlem, yağlar ve asetillendirme.

ENVIRONMENTALLY FRIENDLY WOOD MODIFICATION METHODS

Abstract

Wood material natural form is not durable against biotic and abiotic factors. To protect wood from these negative factors, impregnation with chemicals is one of the widest protection methods. However, these protection methods have disadvantages such as being poisoned for

untargeted livings, having no dimensional stability, being more expensive than impregnation chemicals which provide dimensional stability and having doubts if these impregnation chemicals have negative effect on environment or not. In the last two decades, there is an increase for limitation on using these impregnation chemicals due to increase of environmental knowledge. This issue leads developing environmentally friendly new methods which protects wood material against biotic and abiotic factors and improves dimensional stability.

In this review, environmentally friendly wood protection methods were evaluated with their advantageous and disadvantageous. Thus, the modifications methods with heat treatment, silicon, oils, and furfuryl alcohol were investigated in details.

Keywords: Wood modification, heat treatment, oils and acetylation.

1. Giriş

Ağaç malzemeye zarar veren biyotik ve abiyotik faktörlere karşı onu koruyabilmek ve ona mümkün olan en uzun kullanım süresini kazandırmak için uygun kimyasal maddelerle ve yöntemlerle ağaç malzemeyi muamele (emprenye) etmek yaygın olarak kullanılan koruma metotlarından birisidir. Ancak bu koruma metotlarından bazıları; hedeflenmeyen canlılar için zehirli olması, boyutsal stabiliteyi önlememesi veya boyutsal stabilite sağlayan emprenye metotlarının pahalı olması ve bu maddelerin çevreye etkilerinin sorgulanabilir olması nedeniyle dezavantajlara sahiptir. Son 20 yılda çevresel bilinçlilikteki artma nedeniyle çevreye zararlı emprenye maddelerinin kullanımında gittikçe artan şekilde kısıtlamalar ortaya çıkmaktadır. Bu kapsamda odun koruma maddeleri, Amerika'da Çevre Koruma Ajansı (EPA), Kanada'da Zararlılarla Mücadele Ajansı (PMRA) ve Avrupa Birliğinde ise 2012 yılında kabul edilmiş ve üye ülkelerde 1 Eylül 2013 tarihinden itibaren geçerli olan Yeni Biyosit Ürünleri Düzenleme kanunlarıyla (BPR 528/2012) denetim altında tutulmaktadır [1]. Bu durum ahşap malzemeyi biyolojik bozunmaya karşı koruyan ve boyutsal stabilitesini arttıran çevreye dost yeni metotların gelişmesine yol açmıştır [2].

Emprenye maddelerinin tüm bu dezavantajlarından dolayı odun koruma endüstrisi değişikliğe uğramaktadır. Gelecek yıllarda da çevresel olarak kabul edilebilir yeni biyositler içeren klasik emprenye maddelerinin kullanımına devam edileceği düşünülmektedir. Odunun performansını ve dayanıklılığını arttıran diğer yöntemler de buna paralel olacaktır. Bu alternatif yöntemler; odun yapısını genişletici kimyasal ve su itici maddeler ile odunun

muamelesi ya da odun tahripçisi mantarlara karşı odunu mükemmel ölçüde koruyan, UV ışınlarına karşı dayanıklılık ve boyutsal kararlılık sağlayan ayrıca zehirlilik etkisi göstermeyen odun modifikasyonu ile olacaktır. Bu nedenle, odun modifikasyonu bir gelecek vaat etmekte ve son zamanlarda bazı yöntemler de ticarileşmektedir [3]. Ayrıca, çevreye dost yöntemlerle modifiye edilmiş örnekler atıl hale geldiklerinde doğaya ve insan sağlığına bir problem yaratmamaktadırlar. Kullanım ömrünü tamamlamış odun, modifiye edilmemiş odun gibi değerlendirile bilmektedir [4, 5].

2. Odun Modifikasyonu

Odun modifikasyonu terimi odunun olumsuz özelliklerini değiştirmek ya da iyileştirmek anlamına gelmektedir. Etkili bir odun modifikasyon işlemi, odunun çürüklük mantarlarına karşı dayanımı ve boyutsal kararlılığı artırır, su alımı azaltır, dış hava koşullarına karşı dayanımı artırır [5].

Odun hücre çeperinin polimerik yapısı başlıca lignin, hemiselüloz ve selülozdan oluşur. Bu polimerler odunun fiziksel ve kimyasal özelliklerinden sorumludur. Bu bileşiklerin degradasyonu, odun özelliklerini azaltır. Hücre çeperi polimerleri; mikroorganizmalar, ısı, rutubet ve UV (ultraviyole ışını)'ye maruz kaldığı zaman odun özellikleri büyük bir değişim geçirmektedir. Hücre çeperi polimerlerinin basit kimyasını değiştirerek bozunma oranı azaltılabilmektedir [6]. Odun yapısını oluşturan bu bileşenler hidroksil grupları içerirler. Bu hidroksil grupları odun ile suyun etkileşiminde rol alır. Aynı zamanda bu gruplar odunun en reaktif kısımlarıdır. Eğer odun dışarıdan bünyesine su alırsa (rutubetli ortamda iken), bu su molekülleri odunun hidroksil gruplarıyla hidrojen bağları oluşturarak odun polimerleri arasına yerleşir. Bu su molekülleri hücre çeperi bileşenleri arasında bağ kurabilmek için boşluğa ihtiyaç duyar, bu durum odunun şişmesiyle sonuçlanır. Odun modifikasyonu sayesinde odunun şişmesi bir ya da birkaç yolla engellenebilir. Örneğin lümenin bir madde ile doldurulması ya da hücre çeperi boşluklarının doldurularak hücre çeperinin şişirilmesi ve su moleküllerinin odun içerisine geçiş yollarının engellenmesiyle sağlanabilir. Hücre çeperinin şişirilmesine örnek olarak odunun reçine ile doldurulmasıdır ancak bu oldukça zor bir uygulamadır. Bu yüzden hücre çeperinin şişirilmesi odun modifikasyon yöntemi olarak kabul edilmez [7].

Odun modifikasyonun amacı; hücre bileşenlerinin moleküler yapısını değiştirmektir. Bu yöntemle hidrofilik -OH gruplarının, daha büyük hidrofobik gruplara dönüştürülmesiyle odunun özellikleri iyileştirilebilmektedir. Hidrofobik bir yapıya dönüşen malzeme boyutsal

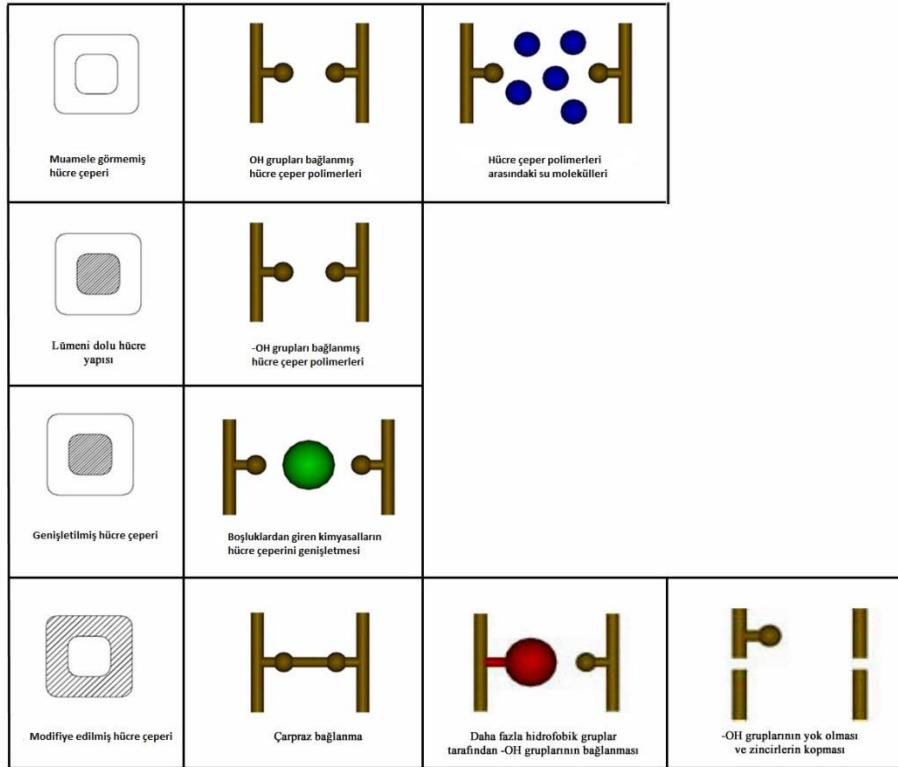
olarak kararlı bir yapı oluşur çünkü hücre çeperi sürekli şişkin bir durumda olacaktır böylece ya hiç ya da çok az su çekecektir. Modifikasyona uğratılan odun yapısı artık mantarlar tarafından oluşturulan enzimler için besin ortamı olmayacaktır. Çünkü denge rutubeti sayesinde mantarların tahribat için istedikleri rutubet sağlanamadı için odunda mantarların neden olduğu bozunma görülmeyecektir [7].

Kimyasal kökenli odun modifikasyon yöntemleri 3 kategoriye ayrılabilir [7].

Lümenleri bir madde ile doldurma (örneğin reçine ile): bu uygulama odunun mukavemet özelliklerini arttırabilir ve su (buhar) alım sürecini yavaşlatabilir. Ancak bu durum odunun sorpsiyon davranışını uzun bir süre boyunca değiştirmez.

Hücre çeperini doldurarak hacmi arttırmak: bu uygulama odunun şişme ve daralma özelliklerini azaltma amaçlıdır. Hatta uzun vadeli sorpsiyon davranışları üzerinde faydalı bir etkiye sahiptir.

Odunu modifiye etmek: bu yöntem en etkili olanıdır. Hücre çeperi bileşenlerinin (selüloz, lignin, hemiselüloz) kimyasal yapısı değişikliğe uğratılır ve kovalent bağlar oluşturulur. Şekil 1'de odunda meydana gelebilecek olan odun modifikasyon türleri gösterilmiştir [8].



Şekil 1. Odun modifikasyon türleri [8]

Odun modifikasyonu özellikle odunun boyutsal kararlılığını sağlamak ve mantarların neden olduğu çürüklüklere karşı dayanıklılık sağlamak için yani odunun dezavantajlarını ortadan kaldırmak için kullanılan ve şu ana kadar üzerinde birçok çalışma yapılan ve halen yapılmakta olan bir teknolojidir.

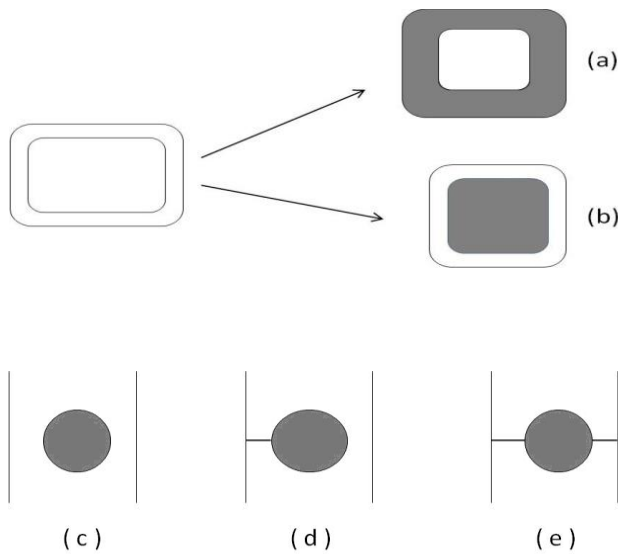
3. Odun Modifikasyon Yöntemleri

Odun modifikasyon yöntemlerini birçok araştırmacı farklı farklı sınıflandırmalara tabi tutmuştur. Genel olarak odun modifikasyon yöntemlerini şu şekilde sınıflandırabiliriz.

- Kimyasal Modifikasyon
- Termal Modifikasyon
- Yüzey Modifikasyonu
- Emprenye Modifikasyonu

3.1. Kimyasal Modifikasyon

Kimyasal modifikasyon işlemi, odun hücre çeperi polimerlerinde bulunan herhangi bir reaktif grup ile kimyasal madde arasında kovalent bağ oluşumuyla sonuçlanan reaksiyondur. Bu kimyasal madde ile ya bir -OH grup arasında tek bir bağın oluşumuyla ya da iki veya daha fazla -OH grubuyla çapraz bağlanma şeklinde gerçekleşebilir [5]. Şekil 2’de hücrel olarak farklı odun modifikasyon türleri gösterilmiştir [9].



Şekil 2. Hücrel olarak farklı odun modifikasyon türlerinin şematik gösterimi [9]

Şekil 2’de, (a) ve (c) enzimatik modifikasyon yöntemiyle hücre çeperini doldurma yöntemini, (d) ve (e) kimyasal modifikasyonla hücre çeperini doldurma, (b) ise, lümenin doldurulmasını göstermektedir.

Kimyasal modifikasyonun iki amacı vardır. Bunlar odunun çürümeye karşı dayanıklılığını arttırmak ve boyutsal kararlılığı geliştirmektir [10]. Herhangi bir zehirli kimyasal kullanılmaksızın çürüklük mantarlarına karşı direnci arttırmaktadır. Bunun yanı sıra polimer kraftlama vb. gibi işlemlerle ağaç malzemenin yüzeyi bir sonraki işlem ya da reaksiyonlar için aktif hale getirilebilmektedir. Birçok faktör kimyasal modifikasyon işlemini daha da cazip hale getirmektedir. Emprenye edilen odun malzemedeki kullanılan zehirli kimyasallar çevreye zarar vermektedir. Ayrıca ticari değeri yüksek olmayan, ve boyutsal kararlılık problemleri yüzünden kullanılmayan kavak, okaliptüs, baltalık ağaçların kimyasal modifikasyon ile ticari değeri artırılabilir [6].

Odun hücre çeperi polimerlerinin kimyasal modifikasyonunda uygulanacak çeşitli yöntemler vardır. Hücre çeperi polimerlerinde bulunan en reaktif kısım –OH grubudur ve bununla birlikte ligninde bulunan doymamış gruplarda bir reaktif kısımdır. Bu kısımlar kraftlama ve serbest radikal oluşumu için de kullanılabilir. Bunların içinde en çok –OH grubuna bağlanan reaksiyonlar üzerinde çalışılmıştır [11].

Kimyasal modifikasyon yöntemleri içinde en çok araştırmaya konu olan yöntemleri genel olarak şu şekilde sıralayabiliriz.

- Asetillendirme
- Furfurilasyon
- N- methol (DMDHEU)
- Reaktif yağ uygulamaları

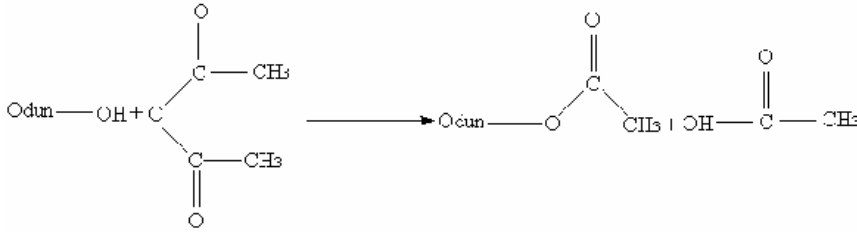
3.1.1. Asetillendirme

Kimyasal modifikasyonda kullanılan ana yöntem esterifikasyondur. Esterler karboksilik asit ya da anhidrit asitler ile odun arasında meydana gelen reaksiyonlarla şekillenirler. Anhidrit asitler ile odunun esterifikasyonunda eğer alkilik anhidrit kullanılıyorsa anhidrit yardımcı ürün olarak üretilir. Esterifikasyonda cyclic anhidrid kullanıldığında yeni bir hidroksil grup oluşur. Bu yeni hidroksil grup diğer bir hidroksil grubuyla çarpaz bağlanır. Bu yöntemin avantajı katalizöre ihtiyaç duyulmamasıdır. Bu zamana kadar propionic ve bütirik anhidrit [12], ftalik anhidrit [13] ve maleik anhidrit [14] gibi birçok anhidrit denenmiştir.

Ester yapısı oluşturan maddeler asetik anhidrit, fatalik anhidrit gibi anhidritler ile karboksilik asitler ve izosiyanatlardır. En çok asetillendirme üzerine çalışılmıştır.

Esterler odun ile karboksilik asit veya anhidritler arasındaki reaksiyon sonucunda oluşur. Odunun asetillendirme işlemi ilk olarak 20.yy'in başlarında yapılmıştır. Süreç ilk olarak empenye ile başlar ardından ekzotermik reaksiyonların başladığı sıcaklığa kadar (yaklaşık 70°C) ısıtılmayı takip eder. Reaksiyon sonunda asetik asit ve asetik anhidrit karışımı odundan uzaklaşır. Asetik anhidrit ile odun arasındaki reaksiyon esnasında hücre çeperi hidroksil grupları asetil gruplara dönüşür [7].

Asetik anhidrit ile muamelede reaksiyon sonucunda, odun asetatı ve yan ürün olarak asetik asit oluşmaktadır (Şekil 3).



Şekil 3. Asetik anhidrit ile odun arasındaki reaksiyon mekanizması [15]

Asetillendirmede, reaksiyona giren her hidroksil grubu için bir asetil grubu bulunmaktadır. Sonuç olarak, odunda asetil gruplarındaki artış direkt olarak bloke edilen hidroksil gruplarının sayısı olarak dönüştürülebilir. Asetillendirilmiş odun normal oduna göre daha yoğundur, ancak birim hacme düşen lignoselülozik madde miktarı daha azdır. Yani, asetat anyonu odunu genişletme yeteneği daha fazladır bu durum suya göre yoğunluğunun daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır [16].

Bu yöntemin avantajları; odunda yüksek boyutsal kararlılık sağlaması, akustik özelliklerinde iyileşme, iyi bir UV direnci, güçlü yapışma özellikleri, oyuncu deniz organizmalarına ve çürüklük mantarlarına karşı dayanım, brinell sertlikte artma, yüksek yoğunluk ve düşük denge rutubet miktarlarıdır.

Bu yöntemin dezavantajları arasında yöntemin pahalı olması, yan ürün olarak asetik asit oluşması, reaksiyon sırasında kimyasalın %50'sinin sarf edilmesi sayılabilir.

3.1.2. Furfurilasyon

Furfuril alkol şeker kamışı ve mısırdan elde edilen furfuralın katalitik indirgenme reaksiyonu ile elde edilen bir üründür. Odunun furfurilasyonu, iyi boyutsal kararlılık, yüksek dayanım, alkali ve asitlere karşı yüksek direnç sağlayan etkili bir metot olarak bilinir. Furfuril alkol hidrolize edilmiş biyokütle atıklarından üretilen ve yenilebilir bir kimyasal olan furfuraldan elde edilir. Odunda furfuril alkolün asit katalizör reaksiyonu oldukça karmaşıktır. Sonuçlar oldukça dallanmış ve çarpaz bağlı furan polimerleri odun hücre çeperine bağlanmıştır [7].

Furfurilasyonda odun önce dolu hücre yöntemiyle emprenye edilir. Daha sonra kurutma yapılır ve reaksiyon aşamaları meydana gelir. İyileştirme aşamasında odunun sıcaklığı buhar yardımıyla 80- 140°C'ye çıkarılır. Bu aşama 6-8 saat sürer. Daha sonra odun minimum emisyon sağlamak için fırında kurutulur [7].

Furfurilasyon (1997 yılında Odun Polimer Teknolojileri ASA ve Norveç Araştırma Enstitüsü tarafından pilot ölçekte bir tesis kurulmuştur. 2000 yılından beri furfurulasyon ürünleri (KEBONY) Avrupa ve ABD'de satılmaktadır. 2011 yılındaki üretim 25.000 m³'dür)

Furfurilasyon işlemine tabi tutulmuş ağaç malzeme bina cephesi ve yan yüzey kaplamalarında, yapı malzemesi, yer döşemesi olarak ayrıca mobilya ve nemli ve ıslak mekanlarda kullanılabilir.

Litvanya'da yılda 500m³ üretim yapan, Norveç'te ise yılda 5000m³ üretim yapan furfurilasyon tesisleri bulunmaktadır.

Bu yöntem avantajları; kullanılan kimyasalların yenilenebilir bir kaynaktan elde ediliyor olması, yüksek boyutsal kararlılık sağlaması, mantar ve böceğe karşı dayanım, dış hava koşullarına karşı dayanıklı bir ağaç malzeme olmasıdır. Dezavantajları ise pahalı bir metot olmasının yanında katalizör kullanımını gerektirmesi, odunun sertliğinde azalma görülmesi sayılabilir.

3.1.3. N- Methol (DMDHEU)

Daha çok DMDHEU olarak bilinen Dimetol dihidroksil etilen üre ilk olarak tekstil endüstrisinde kırışıklık önleyici olarak kullanımına başlanmıştır. Bu madde lignin ve hemiselülozun hidroksil grupları ile reaksiyona girebilir aynı zamanda tek başına kompleks polimer (çarpaz bağlı) oluşturabilir [5,7].

Geleneksel odun koruyucu maddelerin DMDHEU ile uyumu kolay ve ucuz olmasına rağmen bu zamana kadar şirketler bu tip bir modifikasyon ticari girişiminde çok az bulunmuşlardır.

DMDHEU'un tekstil endüstrisinde kullanımında en büyük sorun formaldehit emisyonudur. Aynı problemin odun için de geçerli olduğu bildirilmektedir. Tekstil endüstrisi DMDHEU esaslı düşük formaldehit içerikli ya da tamamen formaldehidsiz yeni kimyasallar geliştirmişlerdir. Bunlar modifiye edilmiş DMDHEU (mDMDHEU) ya da dihidroksimetilmidazolidinon (DHDMI)dır [7].

Bu yöntemin avantajları; mantar ve böceklere karşı yüksek dayanım sağlaması, odunun çalışmasının azaltılması ile (daralma ve genişleme), boyutsal kararlılığın sağlanması, odun yoğunluğunun artışı, denge rutubet miktarının azalması, sertlik ve liflere paralel basınç direncinde artış olması, eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülünde değişme olmaması, yerinde bakım işlemlerinin kolay olması, biyosit, fungusit ve insektisit içermemesi.

Bu yöntemin dezavantajları ise mavi renk mantarı *A. Pullulans*'a karşı dayanımının az olması, şok direncinde azalma ve formaldehit emisyonu olarak söylenebilir.

3.1.4. Reaktif Yağ Uygulamaları

Bir maleik anhidritli molekül oluşumunu sağlamak için bezir yağı önce ene reaksiyonunu ve onu takiben Diels-Alder reaksiyonunu gerçekleştirmektedir. Bu reaktif kimyasalların ısı işlem ile kombinasyonları yenidir. Yüksek dayanım, yüksek su iticilik sağlar ve laboratuvar koşullarında yapılan testlerde direnç özelliklerinde herhangi bir kayıp olmamıştır. Reaktif yağ uygulamaları büyük bir ticari potansiyeldir [7].

Bu yöntemin avantajları oduna su itici etkinlik kazandırması, zehirli madde içermemesi, büyük miktarda üretilebilmesi, atmosferik oksijen ile okside olabilmesi ve böylece odunun yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşturabilmesi, denge rutubet miktarında azalma görülmesi sayılabilir.

Bu yöntemin dezavantajları ise çürüklük mantarı ve termit dayanımının az olması, oduna emdirilen yağın zamanla yüzeye gelmesiyle oluşan kanama problemi, biyosit ile kullanılma zorunluluğudur.

3.2. Termal Modifikasyon

Termal modifikasyonda amaç kimyasal reaksiyonların hızlandığı sıcaklık aralığında ağaç malzemenin ısı ile muamele edilmesidir. Böylece hücre çeperindeki polimer bileşiklerin kimyasal yapısının kalıcı olarak değişmesini sağlar [17]. Bu yöntemde oduna herhangi bir kimyasal madde verilmeksizin odun özelliklerinin iyileşmesi hedeflenmektedir.

Termal modifikasyon 180°C ile 260°C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleşir. Eğer sıcaklık 140°C' nin altında tutulursa odunun sadece özellikleri değişir, eğer bu sıcaklığın üstüne çıkılırsa odunda arzu edilmeyen yıkımlar gerçekleşir. 300°C sıcaklığın üzerinde yapılan ısı işlem çalışmaları sonucu odundaki birçok önemli maddenin yıkımlandığı belirlenmiştir [5].

Termal modifikasyon uygulaması, odunun moleküler yapısını değiştirdiğinden dolayı odunun performansını arttırmaktadır. Bu artan odun performansları ise; mantar ve böceklerle karşı biyolojik dayanıklılık, düşük denge rutubet içeriği, daralma ve genişlemedeki azalmaya bağlı olarak artan boyutsal kararlılık, artan termal izolasyon kabiliyeti, boya adhezyonu, dış hava koşullarına dayanıklılık, dekoratif renk çeşitliliği ve kullanım süresinde uzamadır. Isıl işlem uygulaması aynı zamanda daha düşük kalitedeki ağaç türlerinin kullanımını sağlayarak bunların daha kaliteli ağaç türlerine karşı rekabetini arttırmakta ve sürdürülebilir orman kaynaklarını desteklemektedir. Ayrıca kompozit malzemelerde liflere ve kaplamalara; dayanıklılıkta artma, daha büyük bir stabilite, kullanım süresinde artma, ürün emniyetinde iyileşme, daha yüksek fiyat değerine sahip olma ve güvenilirlik gibi özellikler kazandırmaktadır. Isıl işlem, odunda meydana gelen tüm bu değişmelere ilaveten insan ve çevreye zararlı kimyasallar ilave edilmeden elde edildiğinden emprenyeye iyi bir alternatif olarak düşünülmektedir [18].

Termal modifikasyona uğramış odunun fiziksel ve mekaniksel özellikleri kalıcı olarak değişir. Bu değişim hemiselülozun termik degradasyonundan kaynaklanmaktadır. Bu değişim yaklaşık olarak 150°C' de elde edilmeye başlanır ve sıcaklığın artmasıyla değişmeye devam eder. Termal modifikasyonda sıcaklık en önemli etkidir. Bunun yanında ağaç türü, ısı işlem süresi, işlem atmosferi, basınç, rutubet miktarı ve sıcaklığın eşit dağılımı sonucu doğrudan etkilemektedir [19].

Günümüzde termal modifikasyon Avrupa'nın birçok ülkesinde değişik isim ve yöntemle gerçekleştirilmektedir. Örneğin Finlandiya ağaç malzemenin ısıtılması için buhar kullanmış ve buna "ThermoWood" yöntemi adını vermiştir. Hollanda sıcak hava ve buharın

birlikte kullanarak “Plato” yöntemi, Almanya sıcak yağ kullanarak “OHT” yöntemi ve Fransa inert gaz kullanarak “Rectification ve Perdur” yöntemi olarak adlandırmışlardır [20].

3.2.1. *ThermoWood*

ThermoWood; Finlandiya Teknik Araştırma Merkezi (VTT) tarafından geliştirilen bir ısıl işlem yöntemidir. ThermoWood metodu Finlandiya ThermoWood Kurumu tarafından lisanslıdır.

Ülkemizde de üretimi yapılan bu metot ahşabın 320°C fırın sıcaklığında, ağaç iç sıcaklığının 165°C - 212°C arasında, ahşabın kalınlığına ve başlangıç rutubetine göre 48- 144 saat aralıklarında ısı, su buharı ve hava dolaşımı ile yapılan modifikasyondur. Yüksek ısı neticesinde odunun selüloz zincirleri parçalanır, ahşabın doğal yapısında bulunan ve ahşabın kullanım ömrünü kısaltan ekstra maddeler (reçine, glikoz, sitrik asit vb.) ahşaptan atılır ve kalan kısım kristalize edilir, asitler çözünür, mikroorganizmalar ve böcekler yok edilir. Ahşaba arız olup onu çürüten mantarların beslendiği besi ortamı ortadan kaldırılır. ThermoWood işlemi ile nem oranı önce sıfıra indirilir, kondüsyonlama safhasında ahşaba % 4 – 6 oranında nem verilir. İç ve dış nem oranlarındaki denge ileride oluşabilecek eğilme, bükülme, çekme ve çalşıma gibi olumsuzlukları ortadan kaldırır. Ahşabın nem oranının düşmesi ve bağıl suyun ahşaptan uzaklaşması sonucu ahşap daha kararlı hale gelir [5].

3.2.2. *PlatoWood*

Hollanda sıcak hava ve buharı kullanarak gerçekleştirdiği termal modifikasyona PlatoWood adını vermiştir. Bu işlem 3 aşamadan oluşmaktadır. İlk aşama hidrotermoliz olarak adlandırılır. Odun düşük oksijen atmosferinde buhar basıncı altında ısıtılır. Bu aşamada hemiselüloz ve ligninden aldehit ve fenoller açığa çıkar. İkinci aşama kurutma sürecidir. Üçüncü aşamanın kuru şartlar altında gerçekleşebilmesi için öncelikle odunun kurutulması gerekir. Üçüncü aşamada aldehitler ve fenoller birbirleri ile reaksiyona girerler ve hücre çeperinin etrafında yeni polimerler oluştururlar. İlk aşamada sıcaklık 160°C ile 190°C arasındadır. İkinci aşamada ise 170 ile 190°C ye çıkılır. Termoliz için işlem adımları 4- 5 saat, kurutma için 3-5 gün sürer. İyileştirme aşaması 14-16 saat ve kondisyonlama aşaması 2-3 gün sürmektedir. Eğilme direncinde ortalama %5 ile %18 arasında, teğet yönde şişme oranında ise %15 ile %40 arasında bir azalma meydana gelir [7].

3.2.3. Retifikasyon ve Perdur

Fransa inert gaz kullanarak gerçekleştirdiği termal modifikasyon işlemine “Retifikasyon” adını vermiştir. Bu işlemde ön kurutmaya %12 rutubete getirilen ağaç malzeme %2’den daha az oksijen içeriğine sahip nitrojen atmosferinde yavaş yavaş ısıtılarak sıcaklığı 210°C’den 240°C yükseltilir [7].

Fransa’nın geliştirdiği diğer bir yöntem ise Perdür yöntemidir. İlk aşama etüv içerisinde taze odunun yapay olarak kurutulmasıdır. Ardından odunun sıcaklığı düşük oksijen içeriğindeki buhar basıncı altında 230°C’ye kadar arttır. Bu işlemde kullanılan buhar taze odunun suyundan elde edilir [7].

Maksimum sıcaklık, her iki yöntemde de dayanım ve mekanik özellikleri etkilemektedir. Uygulanan sıcaklık arttıkça odunun dayanımı artarken, direnç özellikleri düşmektedir. Eğilme direncinde %40’lara kadar azalma olduğu gözlemlenmiştir. Her iki proseste de en küçük sıcaklık değişikliklerine karşı çok hassastır. Retifikasyon ya da perdur işlemine tabi tutulmuş odunların boya adhezyonu önemli ölçüde azalmıştır. Örneklerin denge rutubet içeriği kontrol örneklerinde %10-12 iken test örneklerinde %4-5 arasındadır [7].

3.2.4. Sıcak Yağ Yöntemi (OHT)

Birçok ısıl işlem yöntemi düşük oksijen varlığında 180°C ile 260°C arasında gerçekleşir. Bu durum odunun sıcak yağ içerisinde ısıtılması fikrini ortaya koymuştur. Bu fikir Alman bir şirket tarafından çıkmıştır ve bu buldukları yöntem sıcak yağ yöntemi (OHT) olarak isimlendirmişlerdir. 2-4 saat için odunun merkezinde arzu edilen sıcaklığın (220°C gibi) sürdürülmesi gerekli görüldüğü ispatlanmıştır. Kullanılan yağ kolza tohumu yağı, bezir yağı veya ayçiçek yağı olabilir. Yağ odundan oksijenin ayrılmasını ve iyi bir ısı transferi sağlar. Odunun dayanımı tamamen ağaç türüne ve uygulanan sıcaklığa bağlıdır [7].

3.3. Yüzey Modifikasyonu

3.3.1. Enzimatik Modifikasyon

Enzimatik modifikasyonda; fenol oksidaz, peroksidaz ve lakkaz gibi enzimler ile fenolik OH gruplarının oksidasyonu sonucu lignoselülozik liflerin oduna bağ yapması sağlanır. Bu enzimler aynı zamanda fenoksi radikalleri ve su açığa çıkarabilmek için H₂O₂ ya

da O₂' yi indirgerler. Oksijen radikalleri (süperoksit, hidroksi radikalleri gibi) ligninin mantar degradasyonu esnasında da belirlenmektedir [5]

Enzimatik modifikasyon yöntemi kullanılarak levha ve panellerin sentetik yapıştırılması hem ekonomik hem de çevresel avantajlara sahiptir. Liflerin lakkaz ile muamele edilmesi sonucu elde edilen liflevhaların iyi bir mekanik özellik gösterdikleri bilinmektedir [21].

3.4. Emprenye Modifikasyonu

Emprenye modifikasyonu, kimyasal birleşikler veya kimyasal maddeler ile odun hücre çeperini emprenye etme işlemidir. Başka bir deyişle, hücre çeperi içindeki materyalin uygun form haline gelmesi için reaksiyona girmesidir. Bu reaksiyonun olması için, emprenye maddesinin odun hücresine tamamen nüfuz edinceye kadar emprenye etme işlemine devam edilmesi gerekir. Emprenye maddelerinin molekülleri, hücre çeperinin iç kısımlarına ulaşabilmesi için yeterince küçük olabilir. Emprenye etme işleminin tespiti 2 temel mekanizma ile gerçekleştirilebilir [5]:

- Artarda yapılan polimerizasyon işlemi ile hücre çeperini monomer(veya oligomer) olarak emprenye etme.
- Çözünmeyen materyal karıştırılmak üzere artarda yapılan işlemler ile hücre çeperi içine çözünebilir materyalin difuzyonu.

Emprenye işleminin etkili olabilmesi için, emprenye maddesinin kullanma koşullarında yıkanmaması gerekir. Ancak, emprenye maddesinin yıkanması ilk öncelik değildir. Çünkü bazı koşullarda bu yıkanma işlemi olmasına rağmen emprenye maddesi hücre çeperinin polimerik bileşenlerine kimyasal olarak bağlanabilir. Emprenye maddesi, bütün ortam koşullarında ve hücre çeperi içinde iken yakma, kompostlama (atıklardan gübre elde etme işlemi) veya bütün geri dönüşüm işlemleri ile hücre çeperinden uzaklaştığından dolayı zehirli olmaması gerekir [5].

Emprenye modifikasyonunda temel prensip; hücre çeperinin bir kimyasal madde ile reaksiyona girerek bağlanması esasına dayanmaktadır. Bu yöntem 2 mekanizma ile sağlanır [5]:

1- Emprenye edilen monomer (veya oligomerin) uygun kimyasal yöntemlerle polimerizasyonu

2- Çözünen kimyasal maddelerin oduna emprenyesi sonrası uygun yöntemlerle odun içinde çözünmez hale getirilmesi

3.4.1. Organik Silikon Bileşikler

Hidrofobasyonda kullanılan en ilgi çekici kimyasallar silikon esaslı organik bileşiklerdir (silanlar, siloksanlar, silikonlar gibi) (Mai vd., 2003, Ritschkoff vd.2003).

SiCl₄ ile emprenye sonrası hücre çeperine bu maddenin çapraz bağlandığı (Si-O-C bağı) bulunmuştur. Yan ürün olarak HCl oluştuğu bildirilmektedir.

3.4.2. Reçine ve Yağ Uygulamaları

Reçineler ile modifikasyon 1941’li yıllarda araştırılmaya başlanmış bir sistemdir. (Amerika’da Orman Ürünleri Lab.da). Impreg ve Kompreg adı altında ticarileştirilmiş fenol formaldehit, üre formaldehit, melamin formaldehit gibi ürünler kullanılabilinmektedir.

Reçine ile modifikasyonda dikkat edilmesi gereken hususlar [5]:

1- Kullanılan reçinelerin molekül büyüklükleri hücre çeperine penetre olabilecek büyüklükte olmamalıdır (0.68 nm’den büyük moleküller oduna penetre olması zordur)

2- Reçine molekülleri polar çözücülerde çözünebilir yapıda olması gerekmektedir (hücre çeperine difüze olabilmesi için)

3- Reçine moleküllerinin polaritesinin yüksek olması gerekmektedir. Çünkü, hücre çeperi makrobileşenleri ile etkileşime girebilmesi için.

Kaplama veya odun örnekleri farklı reçineler ile emprenye edilmekte ve emprenye sonrası reçine yüksek sıcaklıkta polimerizasyonu sağlanmaktadır.

Reçine ile modifiye edilmiş odunlarda elde edilen çürüklüğe karşı dayanımın sağlanmaktadır. Bunun temel nedeni: su itici etkisinden dolayı mantarların ihtiyaç duydukları rutubetin sağlanamamasından kaynaklanmaktadır.

%30 oranında reçine emdirilmiş örneklerdeki boyutsal kararlılık oranı ortalama %74 oranlarında olduğu tespit edilmiştir.

3.4.3. Melamin Uygulamaları

Tehlike sınıfı 3 olan kullanım yerlerinde oduna melamin uygulamaları iyi sonuç verdiği ispatlanmıştır. Mikro çatlaklar normal dış hava koşullarında önlenir. Odunun üst yüzeyi oldukça dayanıklıdır. Reçine kullanım miktarına bağlı olarak odunun dayanımı artmaktadır. Su itici etkinlik değerinin %40’lara vardığı tespit edilmiştir [7].

3.4.4. Sıcak Yağ Uygulamaları

Fransa'da kestane odununa sıcak yağ uygulaması geliştirilmiştir. Süreç düşük sıcaklık (120C- 140C) kullanımına bağlıdır ve bu bir ısıl işlem olarak ele alınmamıştır. Ancak bu sadece geliştirilmiş bir yağ uygulaması olarak düşünülmüştür [7].

CIRAD (Grenier vd., 2003) tarafından geliştirilen diğer bir sıcak yağ uygulaması 2 aşamaya ayrılır. İlk aşamada odun 160-200C'deki yağ banyosuna batırılmıştır. Kuvvetli ısı transferi esnasında malzeme 100 C'nin üzerine kadar ısıtılır. Hücre çeperindeki su odun içerisinde aşırı bir basınç yapacak şekilde buharlaşır. Bu buharlaşma yüzeyden merkeze doğru gerçekleşir. Bu esnada çoğunlukla lif yönünde odundan aşırı bir buhar çıkışı gözlemlenir. İkinci aşamada odun parçaları su kaynama derecesinin altındaki yağ banyosuna batırılır. Daha sonra odun yavaş yavaş soğurken içerisindeki su yoğunlaşır. Burada oluşan düşük basınç yağ penetrasyonunu sağlar. Burada ilk aşamada yerfıstığı yağı kullanılırken ikinci aşamada bezir yağı kullanılır [7].

4. Odun Modifikasyon Yöntemlerinin Günümüzdeki Durumu

Son on yılda, bazı odun esaslı malzemeler odun modifikasyon teknolojisiyle daha da geliştirilmişlerdir. 1990'larda yapılan çoğu akademik çalışmalar odun için uygun kimyasallar ya da odunun mekanik test özellikleri üzerine yoğunlaşmışlardır. O günden bugüne kullanışlı yöntemler laboratuvarlardan endüstriye aktarılmıştır. Avrupa'da asetilasyon, ısıl işlem, furfurilasyon ve DMDHEU gibi çoğu başarılı yaklaşımlar daha yeni yeni piyasaya sürülmüştür [22].

En iyi gerçekleştirilen odun modifikasyon yöntemi ısıl işlemdir. Bu teknolojinin ticari sektördeki başarısının ana faktörü genellikle işlemde kullanılan yardımcı elemanların ucuz olmasındandır. Furfurilasyon fabrikalarının kurulum maliyeti diğer bütün kimyasal modifikasyon yöntemlerinin kurulum maliyetine kıyasla nispeten daha düşüktür ve bu yöntemin ticarileşmesi iyice gelişmiştir. Asetilasyon ve Plato prosesi gibi kurulum maliyeti yüksek diğer işlemler daha yetersiz gelişmelerdir. Ancak bu prosesler bir kere kurulduğunda birkaç yıl içinde kendini amorti edecektir. Bu durum kısa zamanda ürün maliyetinde azalmaya ve ürüne olan talepte artmaya neden olacaktır [5].

Yeni bir modifikasyon yöntemine girmek oldukça risklidir ve nispeten piyasa son zamanlarda bu tür girişimler için daha elverişli hale gelmiştir. Odun modifikasyonu,

geleneksel odun koruyucu kimyasallarla odunun emprenye edilmesine kıyasla ek maliyetler gerektirir. Ancak bu fiyatlar çok aşırı miktarda yüksek değildir ki zaten öyle olsaydı modifiye edilmiş odunun satılması zor olurdu [5].

Kaynaklar

- [1] Stirling R, and Temiz A. Fungicides and Insecticides Used in Wood Protection, Deterioration and Protection of Sustainable Biomaterials, American Chemical Society, Chapter 10, Washington, 2014.
- [2] Korkut S, Kocaefe D. Isıl İşlemin Odunun Özellikleri Üzerine Etkisi, Düzce Üniversitesi Ormancılık Dergisi, 2009, Cilt:5, Sayı:2, sf: 11-34.
- [3] Kumar S, Morrell J.J. Wood Preservation - The Next Generation, Journal of the Timber Development Association of India, 1993, 39-3, 5-22.
- [4] Suttie E, Thompson J.H.R. Opportunites for UK Grown Timber: Wood Modification State of The Art Review, DTI Contruction Industry Directorate and Forestry Commission, Project Report Number 203-343, 2001.
- [5] Hill C.A.S. Wood Modification Chemical Thermal and Other Processes, John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 0-470-02172-1, England; 2006.
- [6] Rowell R. M. Chemical Modification of Wood, Forest Product Laboratory and University of Wisconsin, Madison, s. 703-756; 1991
- [7] Homan W.J. Jorissen A.J.M. Wood Modification Developments, Heron, Vol. 49, No. 4, s.360-363; 2004
- [8] Homan W. Tjeerdsma B. Beckers E. ve Joessen A. Structural and other properties of modified wood. Congress WCTE, Whistler, Canada; 2000.
- [9] Norimoto M. ve Gril J. 1993. Structure and Properties of Chemically Treated Woods. In: Recent Research on Wood and Wood-based Materials, Elsevier, Barking, UK; 1993.
- [10] Rowell R. M., 1983. Chemical Modification of Wood, Forest Products Abstracts, Wisconsin, USA s: 6:363-382, 1983
- [11] Rowell R.M. Property Enhanced Natural Fiber Composite Materials Based on Chemical Modification, Science and Technology of Polymers and Advanced Materials Edited by P.N. Prasad et al., Pleneum Pres, Newyork; 1998.
- [12] Goldstein I.S. Jeroski E.B. Lund A.E. Nielson J.F. and Weaver J.W. Acetylation of Wood in Lumber Thickness. Forest Products Journal, 11(8), 363-370; 1961

- [13] Popper R. and Bariska M. Die Azylierung des Holzes - Dritte Mitteilung: Quellungsund Schwindungseigenschaften. Holz als Roh- und Werkstoff, 33, 415-419; 1975.
- [14] Matsuda H. Preparation and Properties of Oligoesterified Wood Blocks Based On Anhydride and Epoxide, Wood Science and Technology, 27, 23-34; 1993.
- [15] Çetin N.S. Özmen N. Dimensional Changes in Corsican and Scots Pine Sapwood Due to Reaction with Crotonic Anhydride, Wood Science and Technology, 35: 257-267; 2001.
- [16] Rowell R.M. Penetration and Reactivity of Cell Wall Components, The Chemistry of Solid Wood, ACS Series 207, American Chemical Society, s:175-255;1984.
- [17] Boonstra M.J. A Two-Stage Thermal Modification of Wood. Ph.D. Dissertation in Cosupervision Ghent University and Universite Henry Poincare - Nancy 1, 297 p. ISBN 978-90-5989-210-1; 2008
- [18] Wikberg H. Advanced Solid State NMR Spectroscopic Techniques in the Study of Thermally Modified Wood, Academic Dissertation, University of Helsinki, Department of Chemistry, Laboratory of Polymer Chemistry, Helsinki, Finland; 2004.
- [19] Viitanen H. Jämsä S., Paajanen, L. Nurmi A. ve Viitaniemi, P. The Effect of Heat Treatment on the Properties of Spruce, A preliminary report, International Research Group on Wood Preservation, Doc. No. IRG/WP 94-40032; 1994
- [20] Mayes D. ve Oksanen, O. ThermoWood Handbook, Finnforest, Finland; 2002.
- [21] Dizman E. Kimyasal Modifikasyonun Kızılığaç ve Ladin Yongalevhalarında Fiziksel, Mekanik ve Biyolojik Özelliklere Etkisi, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Trabzon, 2005
- [22] Militz H. Lande S. Challenges in Wood Modification Technology on the Way to Practical Applications. Wood Material Science and Engineering; 2009.