

ODUNUN KİMYASAL MODİFİKASYONU

Eylem DİZMAN TOMAK¹, Ümit Cafer YILDIZ¹

¹Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, 61080 Trabzon, eylemdizman@yahoo.com

ÖZET

Dünya genelinde doğal dayanıklı, kaliteli tropik ağaç türlerinin sürdürülemez ormanlardan temin edilmesine yönelik artan çevresel baskıların yanı sıra bazı klasik emprenye maddelerinin kullanımına sınırlamalar getirilmesi nedeniyle bu maddelere alternatif olabilecek çevre dostu odun koruma yöntemleri önem kazanmaktadır.

Kullanılan kimyasal maddelerin çevre kirliliğine yol açmaması, uygulama kolaylığının yanı sıra tek bir işlemle birçok faydayı sağlaması ve uygulandığı ağaç malzemenin boyutsal stabilitesini, biyolojik direncini, dayanımını ve akustik özelliklerini iyileştiren kimyasal modifikasyon teknolojisi özellikle ester formu oluşturan yöntemler alternatif bir odun koruma yöntemi olarak ele alınmaktadır.

Çalışmada, odun modifikasyon yöntemlerinin gerekçesi ile kimyasal modifikasyon teknolojisinin günümüzdeki endüstriyel konumu ve uygulanabilirliği incelenmiştir. Ayrıca bilimsel çalışmalara ve endüstriyel uygulamalara en fazla konu olan asetillendirme yöntemi, avantajları ve dezavantajları ile birlikte değerlendirilmiştir.

Anahtar kelimeler: Asetillendirme, boyutsal stabilizasyon, kimyasal modifikasyon

CHEMICAL MODIFICATION OF WOOD

ABSTRACT

All around the world environmental friendly wood protection systems are getting an importance because of growing environmental pressure against the use of tropical hardwood timbers from non-sustainable forests and traditional wood preservatives which contain heavy metals.

Wood modification methods especially form ester bonds with wood which improve dimensional stability, biological resistance, durability and acoustic properties of wood were considered as an alternative and practical wood protection technique.

In this study, the motivation of chemical modification process and industrial state of modified wood was studied. Moreover acetylation procedure, advantages and disadvantages of the process were evaluated.

Key words: Acetylation, chemical modification, dimensional stabilization

1. GİRİŞ

Odun hücre çeperi temel olarak selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşmaktadır ve odunun fiziksel ve kimyasal özelliklerinin pek çoğundan sorumlu olmaktadır. Odun ile zararlı çevre faktörleri arasındaki kimyasal reaksiyonların sonucu, odunun biyolojik bakımdan bozulması, tutuşabilmesi, çalınması, ultraviyole (UV) ışınlarıyla degrade olması, asit ve bazlardan olumsuz etkilenmesi gibi arzu edilmeyen özellikler ortaya çıkmaktadır. Bu zarar ve bozulma şekilleri doğal olarak kimyasal karakter taşıması nedeniyle, hücre çeper polimerlerinin temel kimyasal yapısını değiştirerek söz konusu bozunmaları bertaraf etmek mümkün olabilmektedir (Yıldız, 2002a; Yıldız, 2004; Hill, 2006).

Genel olarak odun modifikasyon yöntemleri, kimyasal modifikasyon, fiziksel modifikasyon, termal modifikasyon ve enzimatik modifikasyon olarak gruplandırılabilir. Fiziksel modifikasyon yönteminde, odun hücre çeperi bileşenleriyle ve/veya odun bünyesine verilen kimyasal maddelerin kendi arasında herhangi bir kimyasal reaksiyon meydana gelmemektedir. Kullanılan kimyasal maddelerin odunda bulunan hücrel ve kapiler boşluklara yerleşmesi söz konusudur. Bu yöntemlerin ağırlıklı amacı, mekanik direnç özelliklerini iyileştirmekten çok odun-su etkileşimini azaltmaya yöneliktir (Suttie ve Thompson, 2001; Dizman, 2005). Isıl işlem bir termal modifikasyon yöntemi olarak ele alındığında, odunun 100-250°C arasında normal atmosfer, azot gazı veya herhangi bir inert gaz ortamında belli bir süre bekletilmesi olarak anlaşılmaktadır. Odunun ısıl işleme tabi tutulması 3 amaca yönelik olarak uygulanmaktadır. Bunlardan birincisi odunun rutubet alışverişini azaltmak, yani oduna boyut stabilizasyonu kazandırmak, diğeri odun tahrip edici organizmalara karşı odunun biyolojik direncini arttırmaktır. Bunun yanında ısıl işlemle odunda denge rutubeti miktarını düşürmek, permeabiliteyi arttırmak, üst yüzey işlemlerinin performansını yükseltmekte mümkündür (Yıldız, 2002b; 2005). Enzimatik modifikasyonda ise, lakkaz enzimi ile fenolik bileşiklerin oksidasyonu yoluyla lignoselülozik liflerin bağ yapması sağlanır. Enzim yöntemini kullanarak levha ve panellerin sentetik yapıştırılması hem ekonomik hem de çevresel avantajlara sahiptir. Lakkaz ile muamele edilen liflerden üretilen liflevhaların iyi bir mekanik özellik sergilediği belirlenmiştir (Suttie ve Thompson, 2001).

Kimyasal modifikasyon, hücre çeper bileşenleri ile katalizörlü ya da katalizörsüz bir kimyasal madde arasında stabil bir kovalent bağın oluştuğu kimyasal reaksiyonu ifade etmekte (Rowell vd., 1988) ve odunda, boyutsal stabilite, biyolojik dayanım ile akustik özellikleri arttırmayı, denge rutubet miktarını azaltmayı, dış hava koşullarına karşı dayanımı iyileştirmeyi hedeflemektedir (Suttie ve Thompson, 2001). Bu olumlu özelliklerin yanı sıra kimyasal modifikasyon yönteme bağlı olmak üzere, odunda çekme dayanımı ve elastikiyet azalmasına da neden olabilmektedir (Hill, 2006). Modifikasyon yöntemlerinin etkinliği büyük ölçüde reaksiyon sıcaklığı, zaman, pH, katalizör, solvent gibi reaksiyon parametrelerinin çeşitliliği ile odun türlerinin farklı kimyasal ve anatomik yapılar sergilemesi, hatta tek bir ağacın farklı bölgeleri arasında anatomik farklılıklar bulunmasından büyük ölçüde etkilenmektedir (Dizman, 2005).

Odunun kimyasal modifikasyonu pek çok çalışmaya konu olmuştur. Bunların büyük bir çoğunluğu anhidrit (asetik, propionik, bütirik, valerik, hekzonik, heptanoik, maleik, ftalik ve süksinik) kullanılması ile odunun modifiye edildiği, boyutsal stabilitenin ve biyolojik direncin iyileştirildiği çalışmalardır (Rowell, 1983; Furuno vd., 2000; Chang ve Chang, 2001; Chauhan vd., 2001; Papadopoulos ve Hill, 2003; Çetin ve Özmen, 2005). Odun modifikasyonu masif odunun yanında yongalevha (Youngquist ve Rowell, 1986; Rowell ve Norimoto, 1988; Fuwape ve Oyagade, 2000; Papadopoulos ve Traboulay, 2002; Papadopoulos ve Gkaraveli, 2003; Dizman, 2005; Papadopoulos, 2007), lif levha (Rowell vd., 1991; Rowell ve Keany, 1991; Odabaş, 1999; Simonson ve Rowell, 2000; Odabaş Serin, 2005) ve kontrplakta da (Evans vd., 2000; Mohebbi vd., 2007; Morozovs ve Buksans, 2009) uygulanabilmektedir.

Odun modifikasyon yöntemleri odunun olumsuz özelliklerini iyileştirirken çoğu kez yüksek bir maliyeti de beraberinde getirmektedir. Ancak, yöntemlerin avantajları yanında azalan bakım ve işçilik masrafları göz önüne alındığında bu yöntemlerin ortaya çıkardığı ilave masraflar da göz ardı edilebilmektedir. Diğer yandan, kullanılan kimyasal maddelerin çevre kirliliğine yol açmaması, ekonomiklik ve uygulama kolaylığı odun modifikasyonu yöntemleri için önem kazanan unsurlar olmuştur (Odabaş, 1999; Dizman, 2005).

Bu çalışmada, odun modifikasyon yöntemlerine niçin ihtiyaç duyulduğu belirtilecek ayrıca kimyasal modifikasyon yöntemleri özellikle asetillendirme yöntemi ele alınacak olup, modifikasyon yöntemlerinin bugünkü endüstriyel durumu hakkında bilgi verilecektir.

2.ODUN MODİFİKASYON YÖNTEMLERİNE İHTİYAÇ DUYULMASININ NEDENLERİ

Ağaç malzemelerin son kullanım yerine bağlı olarak boyutsal stabilite, böcek ve mantarlara karşı biyolojik dayanım, sertlik ve mekanik direnç, yanmaya karşı dayanım, görünüm, boyanabilirlik ve yapıştırılabilirlik özellikleri önem kazanmaktadır. Ancak pek çok ağaç türü kerestesi doğal halde bu özelliklere sahip değildir. Bu da ağaç malzemenin emprenye edilerek kullanılmasını zorunlu kılmaktadır.

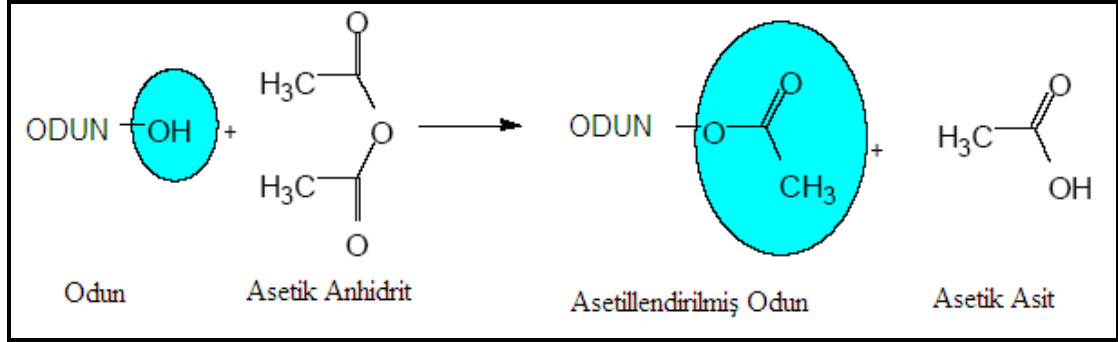
Kimyasal madde kullanılmaksızın, uzun süreli servis ömrü gerektiren kullanım yerleri için eskiden beri iroko ve green wood gibi tropikal sert ağaç odunları kullanılmaktadır. Ancak ekvatorial yağmur ormanlarının giderek yok olma ile karşı karşıya kalması nedeniyle bu ağaç türlerinin temini de gittikçe azalmaktadır. Ayrıca bu ağaç türlerinin sürdürülemeyen ormanlardan temin edilmesine yönelik artan çevresel baskılar vardır. Bu durumda iyi bir şekilde yönetilen ve sürdürülebilir ormanlardan temin edilen ağaç türlerinin emprenye edilerek kullanımını gerektirmektedir. Gene doğal dayanıklılık özelliği yüksek olan öz odun kullanımı da benzer kullanım yerlerinde değerlendirilmektedir. Ancak kesilen bir parça kerestede doğal dayanıklı öz odunun yanı sıra dayanım özellikleri düşük olan ve hacimsel olarak daha fazla oranda diri odun bulunmaktadır. Bu da yine diri odunun bir takım koruyucu işlemlerden geçirilerek kullanılmasını zorunlu kılmaktadır (Suttie ve Thompson, 2001; Dizman, 2005).

Birçok Avrupa ülkesi ve ABD'de emprenye maddelerinin suda yıkanmaları ve atıl hale gelen emprenyeli ağaç malzemelerin yeniden değerlendirilememesi ve dolayısı ile oluşan atık problemi nedeniyle geleneksel emprenye maddeleri kullanımına ilişkin çevresel baskılar vardır. Bu açıdan bakıldığında, odun koruma endüstrinde çevreyi kirletmeyecek ve tüm memeli canlılara zararı olmayacak yeni emprenye maddeleri ve yöntemlerinin geliştirilmesi kaçınılmaz olmuştur. Bu çalışmalar yapılırken elde edilebilirlik, ekonomiklik, etkinlik ile çevreye ve insan sağlığına etkileri göz önünde bulundurulmalıdır (Suttie ve Thompson, 2001; Dizman, 2005; Temiz vd., 2006).

Odun koruma endüstrisi dünya çapında 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 boyut stabilizasyonu sağlayan ve zehirlilik etkisi göstermeyen odun modifikasyonu ile olacaktır. Bu nedenle, odun modifikasyonu bir gelecek vaat etmekte ve son zamanlarda bazı yöntemler de ticarileşmektedir (Kumar ve Morrell, 1993). Ayrıca, modifiye edilmiş örnekler atıl hale geldiklerinde çevreye ve insan sağlığına bir problem yaratmamaktadırlar. Kullanım ömrünü tamamlamış odun, modifiye edilmemiş odun gibi değerlendirilebilmektedir (Suttie ve Thompson, 2001; Hill, 2006).

3. ASETİLLENDİRME YÖNTEMİ

Odun modifikasyon muamelelerinde en çok çalışılan ve araştırılan konu asetillendirme olmuştur (Kumar, 1994). Odunun asetik anhidritle reaksiyonu sonucu asetillendirme meydana gelir ve asetik asit yan ürün olarak elde edilir (Yıldız, 1994). Ester formu oluşturan bu reaksiyon esnasında hücre çeper polimerlerinin hidroksil grupları hidrofobik olan asetil gruplarına dönüşür (Şekil 1) ve böylece odun molekülleri değiştirilir (Ramsden vd., 1997; Odabaş, 1999; Homan vd., 2000).



Şekil 1. Asetillendirme reaksiyonu

Asetillendirme sırasında asit veya baz katalizörler kullanılabilir. Ancak kullanılan organik çözücüler ve katalizörler, reaksiyondan sonra kimyasalların geri kazanılmasını güçleştirmektedir. Ayrıca kullanılan güçlü asit katalizörler odunda degradasyona neden olmaktadır. Piridin ve dimetilformamid gibi katalizörlerin odunda bıraktıkları koku, tam olarak uzaklaştırılmamaktadır (Rowell, 1983; Tillman vd., 1987; Odabaş, 1999). Bilimsel çalışmalarda katalizör kullanılarak, 25-45°C gibi düşük sıcaklık uygulamalarında yeterli bir asetillendirme derecesi (ağırlık kazancı değeri) elde edilmesine rağmen, büyük ölçekli endüstriyel tesislerde katalizör kullanımı uygun olmamaktadır (Hill, 2006).

Asetillendirme en iyi 100 – 140°C arasında yapılabilir (Yıldız, 1994; Hill, 2006). Ancak, 140°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda odunda termal degradasyon olmakta ve odunun mekanik özellikleri zarar görmektedir. Ksilenle hacim olarak 1/1 oranında karıştırılmış, katalizörsüz asetik anhidritin 4 saat süreyle 100-130°C arasındaki reaksiyonunun en iyi sonucu verdiği belirtilmektedir (Yıldız, 1994). Asetillendirilecek odunun rutubeti %2- 5 arasında olmalıdır. Bu oranın üstündeki su, asetik anhidriti asetik aside hidrolize etmekte ve asetillendirme derecesini azaltmaktadır. Hidrolizle meydana gelen kayıp odundaki her %1'lik rutubet miktarı için %5,7 oranında anhidrit kaybına yol açmaktadır (Ramsden vd., 1997; Yıldız, 2002a). Öte yandan kullanılacak odunun tam kuru halde olması da tercih edilmemektedir. Çünkü odun bünyesinde bulunan bir miktar su, asetik anhidritin odun hücre çeperlerine olan penetrasyonunu kolaylaştırmakta ve reaksiyonu hızlandırmaktadır (Rowell, 1990). Hazırlanan çözeltide asetik asit konsantrasyonu %10–20 olduğunda maksimum bir reaksiyon oranı elde edilmektedir. Bu durum asetik asidin şişirici özelliğinden kaynaklanabilir. Böylelikle asetik anhidrit hücre çeperlerine kolay penetre olabilmektedir. Batırma çözeltisinde asetik asit konsantrasyonu %30 oluncaya kadar reaksiyon önemli derecede etkilenmemektedir. Asetik anhidritin geri kazanılacağı ticari bir proses düşünüldüğünde bu durum önemli olmaktadır (Odabaş, 1999; Dizman, 2005; Hill, 2006).

Odunun asetillendirilmesi sıvı fazdaki asetik anhidritle olabileceği gibi, buhar fazındaki anhidritle de olabilmektedir. Reaksiyon süresini azaltmak, asetil gruplarının odunda homojen bir şekilde bağ yapmasını sağlamak ve yan ürün olan asetik asidin prosesden etkin bir şekilde uzaklaştırmak için mikrodalga enerji kaynağını kullanan çalışmalarda başarılı sonuçlar elde edildiği belirtilmiştir (Brelid ve Simonson, 1999; Brelid, 2002). Asetik anhidrit ile reaksiyon sonucu oluşan asetik asit odunda hoş olmayan bir koku, korozif etki ve odun bileşenlerinin hidrolizi nedeniyle zamanla direnç kaybına neden olmaktadır. Bunun yanı sıra, reaksiyon sırasında kimyasalın %50'sinin sarf edilmesi yöntemi ekonomik kılmamaktadır. Bu sebeple kimyasal maddeler geri kazanılmalı ve teknik kimyasallar kullanılmalıdır (Hafizoğlu ve Yıldız, 1990; Odabaş,1999). Asetik asit sorunu, asetillendirme işleminin tam anlamıyla endüstriyel hale gelememesindeki en önemli etkenlerden biridir (Yıldız, 2004). Asetik asidi ve fazla kalıntı asetik anhidriti odundan uzaklaştırmaya yönelik çeşitli yöntemler tanımlanmıştır. Bunlardan birincisi, sokslet aparatında ekstraksiyon işlemidir. Ancak bu işlem laboratuvar çalışmalarında etkili bir yöntem olmasına rağmen, pratikte uygulanması pek mümkün değildir. Diğer yöntemler ise asetillendirilmiş odunun anilin ile muamele edilmesi, 120-130°C'de vakum uygulaması ardından atmosferik şartlar altında kurutmaya bırakılması, etüv gibi kurutucularda 100°C civarında çeşitli kimyasal maddeler ile kurutma işlemi uygulanmasıdır. Ancak kimyasal maddelerin odundan uzaklaşması için gereken sürenin fazla olması bu yöntemleri ekonomik kılmamıştır. Yine aynı probleme yönelik geliştirilen pilot ölçekli tesiste odunun, ısıtılmalı vakum uygulamasından sonra anhidriti aside dönüşmesi için sudan geçirilmesi ve bunu takiben 40-100 °C arasında 10 gün sıcaklık uygulaması yapılmaktadır. Son zamanlarda buharlı son işlem uygulamaları yapılmaktadır. Mikrodalga enerjisi ile vakum uygulaması ise gene bu problemin çözümüne yönelik geliştirilen bir diğer uygulamadır (Hill, 2006).

Asetik anhidrit, odunun higroskopik hidroksil grupları yerine daha az higroskopik olan asetil gruplarının yer almasını sağlamaktadır. Asetil grupları hidrojene göre oldukça hacimlidir. Asetil gruplarının bu özelliği nedeniyle odun sürekli olarak genişlemiş halde bulunacak ve daha ağır hale gelecektir (Rowell, 1988; Odabaş,1999). Bu nedenle, asetillendirilmiş odunun yoğunluğu normal odundan fazla olup birim hacimde lignoselülozik birimler daha azdır (Yıldız, 1994). Odun hacmindeki artışlar, ilave edilen kimyasal maddenin hacmine eşittir ve bu sebeple ağırlık artışları asetillendirme derecesini göstermektedir. Daha yüksek bir ağırlık artışı daha yüksek bir asetilasyon derecesini ifade eder (Homan vd., 2000). Modifikasyon sırasında odun genişleyebileceği maksimum noktaya kadar genişlemektedir. Dolayısıyla, modifiye edilmiş odun ıslandığı zaman çok az bir genişleme göstermektedir (Rowell vd., 1986). Hidrojen bağlarının azalması ile asetillendirilmiş odunun boyutsal kararlılığı da artmaktadır (Ramsden vd., 1997). Asetillendirme; odunun boyutsal kararlılığını, su iticiliğini, esmer, beyaz ve yumuşak çürüklük mantarlarına karşı direncini ve akustik özelliklerini arttırmaktadır (Hafizoğlu ve Yıldız, 1990). Asetillendirilmiş çam ve ladin örnekleri kontrolleri ile kıyaslandığında, eğilme direnci ve elastikiyet modülü değerinde çok az azalmalar bulunmuş, brinell sertlik artmış, rutubet değerleri azalmıştır. Asetillendirilmiş odun aynı zamanda güçlü yapışma özellikleri göstermiştir. Asetillendirilmiş odunun biyolojik dayanım özellikleri CCA'nin etkisi ile kıyaslanabilecek düzeydedir. Ancak, deniz zararlılarına karşı tamamen bir koruyucu etkinlik göstermediği, ağırlık artışına bağlı olarak çok az bir koruma sağladığı belirtilmiştir (Brelid, 1998).

4. MODİFİKASYON YÖNTEMLERİNİN GÜNÜMÜZDEKİ ENDÜSTRİYEL DURUMU VE UYGULANABİLİRLİĞİ

Üretim yöntemlerinin çok pahalı olması nedeniyle kimyasal modifiye edilmiş ürünler, orman ürünleri pazarında çok az bir yer kaplamaktadır. Araştırmacılar tarafından bu durumun ilerleyen yıllarda değişmesi beklenmektedir. Gelecekte odun modifikasyonunun geleneksel empenye maddelerinin ve doğal dayanıklı olan tropik ağaç kullanımının yerini tamamen alamayacağı; ancak, modifiyeli ürünler adı altında tüketiciye yeni olanaklar sunacağı düşünülmektedir (Suttie ve Thompson, 2001). Günümüzde tam olarak ticarileşmiş odun modifikasyonu yöntemi ısıtma işlemi ve asetillendirilmedir. Asetillendirme teknolojisinin yaygın olarak endüstrileşememesindeki en önemli etken asetik asit problemi. Bu problemi bertaraf etmek için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Keten prosesi, çözeltiyi geri kazanmayan bir asetillendirme yöntemine göre maliyetleri yarıya kadar indirilebilmektedir. Bu proses ile nakliye ve kimyasal madde masrafları azaltmakta ve yöntem daha ucuz hale gelebilmektedir.

Hollanda'da 2006 yılında kurulmuş ve 24.000 m³ yıllık üretim kapasitesine sahip bir endüstriyel tesis, asetillendirilmiş odunu üreten ve satan ilk firma olmuştur (URL-1). Masif odunun asetillendirilmesi ile ilgili Hollanda'da 1991 yılından beri faaliyet göstermekte olan SHR araştırma laboratuvarı ve pilot tesisinde asetillendirme işlemi üzerine çalışmalar devam etmektedir (URL-2). İsveç'te 2000 yılında, liflerin ve masif odunun asetillendirilmesi ile ilgili pilot ölçekte iki tesis kurulmuştur (Rowell, 2006). Tesis 1 yılda yaklaşık olarak 4.000 ton lif asetillendirebilmektedir. İsveç'te ayrıca asetillendirme işlemi mikrodalga teknoloji ile gerçekleştirebilecek daha büyük boyutlu tesislerin kurulması düşünülmektedir. Chalmers Üniversitesi'nde SP pilot tesisinde mikrodalga teknoloji kullanımıyla ilgili çalışmalar devam etmektedir (Rowell, 2004). Asetillendirilmiş odunun ve lifin üretimi ABD, Almanya, İngiltere ve Yeni Zelanda'da hazırlık aşamasındadır (Rowell, 2006).

Japonya'da masif odunun asetillendirilmesi, alkil-halidler ile odunun eterleştirilmesi, oligo-esterleştirme ve odun-inorganik kompozitlerine ilişkin kurulan tesisler ekonomik koşullar nedeniyle 90'lı yıllarda kapanmıştır (Hill, 2006). Biri ABD'de diğeri Rusya'da olmak üzere iki girişim endüstriyel uygulamaya hazır hale geldiği halde devam ettirilememiştir. Bunun en büyük nedeni, bu girişimlerin maliyet açısından avantajlı olmamasıdır (Ramsden vd., 1997). Sıvı halde asetillendirme işlemi ABD Pennsylvania'da bir fabrikada uygulanmış; fakat maddi nedenlerle üretimden vazgeçilmiştir (Odabaş, 1999).

Finlandiya Bilim ve Teknoloji Kurumu (VTT) ve orman ürünleri endüstrisi sektörünün işbirliği ile, odunun ısıtma işlemi tabii tutulmasıyla elde edilen ve "Thermowood" olarak adlandırılan ürünün pilot ölçekteki üretimine başlanmıştır (Yıldız, 2005). Ürünün 2004'deki satışı yaklaşık 35.000 m³'dür (Hill, 2006). Günümüzde, Finlandiya'da ısıtma işlemi konusunda çalışan dört farklı araştırma merkezi ve 8 adet ısıtma işlemi fabrikası bulunmaktadır. Bu 8 fabrikanın kapasitesi 2000 yılı istatistiklerine göre yılda 50.000 m³'ün biraz altındadır ve üretim yaklaşık olarak yılda 35.000 m³'tür. Bu fabrikalarda herhangi bir kimyasal madde ya da basınçlı yöntem kullanılmayıp, yalnızca ısı ve su buharı kullanıldığı için bunlar geleneksel ısıtma işlemi fabrikaları olarak adlandırılmaktadır (Yıldız, 2005). Thermowood 2004 sonundan itibaren Avusturya, Estonya ve Kanada'da küçük ölçekli tesislerde de üretilmeye başlanmıştır. Isıtma işleminin süresine bağlı olarak, her m³ ağaç malzeme için 100-150 € maliyet söz konusudur (Hill, 2006). Finlandiya'daki bir diğeri ısıtma işlemi uygulaması 1997'de kurulmuş olan Stellac şirketi tarafından geliştirilmiştir (Yıldız, 2005). Bu yöntemlerin dışında, Plato Prosesi olarak adlandırılan bir başka ısıtma işlemi tekniği de Hollanda'da geliştirilmiştir. Sözü edilen prosesle çalışan ve 2000 yılında üretime geçen

fabrikada başlangıç olarak 50.000m³'lük bir üretim kapasitesi mevcuttur (Militz ve Tjeerdsma, 2001). Plato tekniğinde 1 kg. modifiye edilmiş ağaç malzeme için gerek duyulan enerji ihtiyacı yaklaşık olarak 2,8 MJ olup her m³ ağaç malzeme için 150€ üretim maliyeti ve 20€ işleme maliyeti söz konudur. Yıllık üretimi 75.000 m³ olan bir tesisin başlangıç kurulumu için 10-15 Milyon €'ya ihtiyacı vardır (Hill, 2006).

Şu anda Fransa'da lisanslı ve patentli olmak üzere endüstriyel hizmete dönük Retified wood ve Quebec'te Le Bois Perdure isimli iki farklı ısıl işlem prosesi uygulanmaktadır (Hill, 2006). Retified wood, her biri yılda 3.500 m³'lük kapasite ile çalışan ve her birindeki spesifik ısıl işlem bölmesi 8 m³ olan üç farklı endüstriyel ünite biriminde ve bunlara ilaveten 2001'den bu yana işletimde olan bir başka fabrikada uygulanmaktadır (Yıldız, 2005). 2001 yılı verilerine göre Retified wood ürününün her m³'ü için 150-160€'ya gereksinim duyulmaktadır. Perdure prosesinde her m³ için 100 € gerekmektedir (Hill, 2006).

Modifikasyon yöntemleri arasında geliştirilen son tekniklerden biri de 2000 yılında bahçe mobilyaları için Almanya'da endüstrileşmiş olan ve kolza tohumu, beziryağı veya ay çiçeği yağı gibi ham bitkisel yağlar kullanan sıcak yağ uygulamasıdır. Isıl işlem kapalı bir proses tankı içerisinde uygulanmakta olup yıllık 2.900 m³ üretim kapasitesine sahiptir (Hill, 2006). Odun hammaddesinin etrafında sirküle edilen yağın sıcaklığı, yüksek sıcaklık uygulamasıyla işlem süresince muhafaza edilmektedir. En yüksek biyolojik dayanım ve en az yağ tüketimi için 220 °C, en yüksek biyolojik dayanım ve en az direnç kaybı için 180–200 °C sıcaklıklar uygulanmaktadır. Ekolojik açıdan da çevre dostu olan bu sistemin yatırım kapasitesi ve maliyeti 8.500 m³ / 450.000 € kadardır. İşlem maliyeti arzu edilen yağın türüne göre m³ başına 60-90 € arasında değişmektedir (Yıldız, 2005).

Geçmişten günümüze kadar Fransa, Almanya, Finlandiya ve Hollanda'da, direnç özelliklerinde meydana gelen azalmaları tolere edebilen koruyucu nitrojen gaz ile basınçlı sistemlerin kullanıldığı çok sayıda farklı teknikler geliştirilmiştir. Isıl işlem uygulamasının son yıllara kadar ticarileştirilememesinin temel sebebi, iyi bir biyolojik dayanım için, ihtiyaç duyan yüksek sıcaklık uygulamasının, geniş hacimli üretimler için çok komplike bir sistem gerektirmesindedir. Eğer koruyucu bir gaz kullanımı söz konusu değilse odunun yanma problemi mevcuttur (Yıldız, 2005; Militz, 2002).

İngiltere ve Hollanda ortaklığı ile 2003'de başlatılan bir projede incelenen ve şuan da endüstriyel uygulamaları için pilot ölçekte yapılabilişliği araştırılan diğer bir ısıl işlem ise Ekotan'dır. Yöntemde modifiye edilen bir bitkisel yağ ile emprenye edilen odunun ısıl işlemi söz konusudur (Hill, 2006). Bunun haricinde, parke yer döşemelerini formaldehitte muamele etmek için Almanya'da bir pilot tesis kurulmuştur (Suttie ve Thompson, 2001). Bugün fenolik reçineler ile emprenye işleminin ardından sıkıştırma işlemi ile elde edilen Kompreg ve İmpreg ürünleri ile m-DMDHEU (MethylolatedDimethoylDi hydroxyEthylene Urea) modifikasyonu ile elde edilen ürünlerin de endüstriyel temini mümkündür (Hill, 2006).

Furfurulasyon yöntemi için 1997 yılında Norveç'teki Odun Polimer Teknolojileri ASA ve Norveç Araştırma Enstitüsü tarafından pilot ölçekte bir tesis kurulmuştur. 2000 yılından beri furfurulasyon ürünleri Avrupa ve ABD'de satılmaktadır. Şuanda ki üretim yıllık 5.000 m³'dür yakında 20.000 m³'e çıkması için ilave tesislerin yapılması planlanmaktadır.

Ülkemizde ısıl işlemi endüstriyel boyutta uygulayan ve yıllık üretim kapasitesi yaklaşık olarak 12.000 m³ olan bir tesis haricinde asetillendirme ya da diğer modifikasyon teknolojilerini uygulayan pilot tesis ya da endüstriyel ölçekte bir tesis bulunmamaktadır.

5.SONUÇ VE ÖNERİLER

Klasik emprenye maddelerine alternatif olarak geliştirilen odun modifikasyon yöntemleriyle, oduna kazandırılan dayanıklılık ve boyut stabilizasyonu sayesinde doğal dayanıklılığı az olan ağaç türlerinin dış hava koşullarında değerlendirilmesi mümkün olabilmektedir. Odun modifikasyon yöntemlerinde kullanılacak olan kimyasalların seçiminde maliyet, korozyon etkisi, çevre ve insan sağlığını tehdit etmemesi ve yapıştırılabilirlik özellikleri göz önünde bulundurulmalıdır. Daha öncede ifade edildiği gibi odunun kimyasal modifikasyonu son 80 yıldan beri araştırılan bir alandır. Ancak maliyet sorunları ile birlikte bazı teknik zorluklar, bu yöntemlerin endüstriyel hale gelmesini geciktirmiştir. Odunun kimyasal modifikasyonunun önemini arttıran bir diğer olgu, özellikle Avrupa hükümetlerinin odun gibi yenilenebilir doğal kaynakların kullanılmasını teşvik etmesidir. Başta Avrupa ülkeleri olmak üzere dünya genelinde odunun kimyasal modifikasyonunun endüstriyel olarak uygulanabilmesi için bir dizi araştırma/geliştirme faaliyetleri başlatılmış, bazı ülkelerde pilot tesisler üretime başlamıştır. Odun modifikasyonu konusunda ülkemizin de diğer Avrupa ülkelerinden geri kalmaması için başta üniversiteler olmak üzere bütün araştırma kurumlarının pratiğe yönelik projeler üretmesi, ilgili sektöründe bu araştırma-geliştirme projelerine katkı sağlaması gerekmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Brelid, L.P., 1998. Acetylation of solid wood - wood properties and process development. PhD thesis, Department of Forest Products and Chemical Engineering, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden.
- Brelid, L.P., Simonson, R., 1999. Acetylation of solid wood using microwave heating. Part II Experiments in laboratory scale. *Holz als Roh-und Werkst.*, 57, 383-389.
- Brelid, L.P., 2002. The influence of post-treatments on acetyl content for removal of chemicals after acetylation. *Holz als Roh und Werkstoff*, 60, 92-95.
- Cetin, N.S., Ozmen, N., 2005. Modification of wood with environmentally friendly chemicals to improve decay resistance. *Environ Biol.*, 26-4, 735-740.
- Chang, S.T., Chang, H.T., 2001. Comparisons of The Photostability of Esterified Wood. *Polymer Degradation and Stability*, 71, 261- 266.
- Chauhan, S.S., Aggarwal, P., Karmarkar, A., Pandey, K.K., 2001. Moisture Adsorption Behaviour of Esterified Rubber Wood (*Hevea Brasiliensis*). *Holz Als Roh-Und Werkstoff*, 59, 250-253.
- Dizman, E., 2005. Kimyasal Modifikasyonun Kızılağaç ve Ladin Yongalevhalarında Fiziksel, Mekanik ve Biyolojik Özelliklere Etkisi, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Trabzon (Türkçe).
- Evans, P.D., Wallis, A.F.A., Owen N.L., 2000. Weathering of Chemically Modified Wood Surfaces. *Wood Science and Technology*, 34, 151-165.
- Furuno, Li, Katoh, J.Z., Ueharat, S., 2000. Chemical Modification of Wood by Anhydrides Without Solvents or Catalysts. *Journal of Wood Science*, 46, 215-221.
- Fuwape, J.A., Oyagade, A.O., 2000. Strength and Dimensional Stability of Acetylated Gmelina and Sitka Spruce Particleboard. *J. Tropical Forest Prod.*, 6-2, 184-189.

- Hafizoğlu, H., Yıldız, Ü.C., 1990. Acetylation Plus Water-Repellent Treatment of Wood in Slate Thickness. *Holzforschung*, 44 -4, 245-248.
- Hill, C. A. S. (2006), *Wood Modification Chemical Thermal and Other Processes*, John Wiley & Sons Pres, Germany.
- Homan, W.J., Tjeerdsma, B.F., Beckers, E.P.J., Jorissen, A., 2000. Structural and other properties of modified wood. Congress WCTE, Whistler, Canada 3.5.1-1 - 3.5.1.-8.
- Kumar S., Morrell J.J., 1993. Wood Preservation - The next generation. *Journal of the Timber Development Association of India*, 39-3, 5-22.
- Kumar, S., 1994. Chemical Modification of Wood. *Wood and Fiber Science*. 26-2, 270-280.
- Militz, H., Tjeerdsma, B., 2001. Review on Heat Treatments of Wood. *Cost Action E 22*, France, 23-33.
- Militz, H., 2002. Thermal Treatment of Wood: European Processes and their Background. 33. IRG Annual Meeting, Cardiff-Wales, IRG/WP 02-40241.
- Mohebbi, B., Talaii, A., Najafi, S.K., 2007. Influence of acetylation on fire resistance of beech plywood. *Materials Letters*, 61, 359–362.
- Morozovs, A., Bukšāns, E., 2009. Fire performance characteristics of acetylated ash (*Fraxinus excelsior* L.) wood. *Wood Material Science and Engineering*, 4-1, 76-79.
- Odabaş, Z., 1999. Asetillendirmenin Orta Yoğunluktaki Lif Levha (MDF)'nin Özelliklerine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon (Türkçe).
- Odabaş Serin, Z., 2005. Çeşitli Kimyasal Maddelerle yapılan modifikasyonun Orta yoğunluktaki liflevhanın (MDF) özelliklerine etkisi. Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon (Türkçe).
- Papadopoulou, A.N., Traboulay, E., 2002. Dimensional Stability of OSB Made From Acetylated Fir Strands. *Holz Als Roh Und Werkstoff*, 60, 84-87.
- Papadopoulou A.N., Hill, C.A.S., 2003. The Sorption of Water Vapour by Anhydride Modified Softwood. *Wood Science and Technology*, 37, 221-231.
- Papadopoulou, A.N., Gkaraveli, A., 2003. Dimensional Stabilisation and Strength of Particleboard by Chemical Modification with Propionic Anhydride. *Holz Als Roh Und Werkstoff*, 61-2, 142-144.
- Papadopoulou, A.N., 2007. Natural durability in ground stake-test of propionylated particleboards. *Holz Roh Werkst.*, 65, 171–172.
- Ramsden, M.J., Blake, F.S.R., Fey, N.J., 1997. The Effect of Acetylation on the Mechanical Properties, Hydrophobicity and Dimensional Stability of *Pinus sylvestris*. *Wood Science and Technology*, 31, 97-104.
- Rowell, R.M., 1983. Chemical Modification of Wood. Commonwealth Forestry Bureau, 6-12, 363-381.
- Rowell, R.M., Tilman, A.M., Zhengtian, L., 1986. Dimensional Stabilization of Flakeboard by Chemical Modification. *Wood Science and Technology*, 20, 83-95.
- Rowell, R.M., 1988. Chemical Modification of Wood; Its Application to Composite Wood Products. *Proceedings of the Composite Wood Products Symposium, New Zealand*, 56,57.
- Rowell R.M., Youngquist J.A. ve Montrey H.M., 1988. Chemical Modification Adding Value Through New FPL Composite Processing Technology. *Forest Products Journal*, 38, 67-70.
- Rowell, R.M., Norimoto, M., 1988. Dimensional Stability of Bamboo Particleboards Made from Acetylated Particles. *Mokuzai Gakkaishi Journal of the Japan Wood Research Society*, 34-7, 627-629.

- Rowell, R.M., 1990. Acetyl Balance for the Acetylation of Wood Particles by a Simplified Procedure. *Holzforschung*, 44-4, 263-269.
- Rowell, R.M., Keany, F.M., 1991. Fiberboards Made From Acetylated Bagasse Fiber. *Wood and Fiber Science*, 23-1, 15-22.
- Rowell, R.M., Youngquist, J.A., Rowell, J.S., Hyatt, J.A., 1991. Dimensional Stability of Aspen Fiberboard Made From Acetylated Fiber. *Wood and Fiber Science*, 23-4, 559-566.
- Rowell, R.M., 2004. Solid Wood Processing /Chemical Modification. *Encyclopedia of Forest Sciences*, 3, 1269-1274.
- Rowell, R.M., 2006. Chemical modification of wood: A short review. *Wood Material Science and Engineering*, 1, 29-33.
- Simonson, R., Rowell, R.M., 2000. A New Process for The Continuous Acetylation of Lignoceilulosic Fiber. In: *Proceedings of the 5th Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium*; December 10-13, Canberra, Australia, Department of Forestry, The Australian Natlonai University, 190-196.
- Suttie E., Thompson J.H.R., 2001. Opportunites for UK grown timber: Wood Modification State of The Art Review. DTI Contruccion Industry Directorate and Forestry Commission, Project Report Number 203-343.
- Temiz,A., Terziev, N., Jacobsen, B., Eikenes,M., 2006. Weathering, Water Absorption, and Durability of Silicon, Acetylated, and Heat-Treated Wood. *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 4506–4513.
- Tillman, A.M., Simonson, R. ve Rowell, R.M., 1987. Dimensional Stability and Resistance to Biological Degradation of Wood Products by A Simplified Acetylation Procedure. *Proceedings*, 4. International Symp. of Wood and Pulping Chemistry, France, 125-129.
- URL-1 [http:// www.titanwood.com/](http://www.titanwood.com/), 28.12.2009
- URL-2 <http://www.shr.nl/en/>, 25.12.2009
- Yıldız, Ü.C., 1994. Bazı Hızlı Büyüyen Ağaç Türlerinden Hazırlanan Odun Polimer Kompozitlerinin Fiziksel ve Mekanik Özellikleri. Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon (Türkçe).
- Yıldız, Ü.C., 2002a. Odun Modifikasyonu Yöntemleri (Basılmamış Ders Notları). K.T.Ü. Orman Fakültesi, Trabzon.
- Yıldız, S., 2002b. Isıl İşlem Uygulanan Doğu Kayını ve Doğu Ladini Odunlarının Fiziksel Mekanik Teknolojik ve Kimyasal Özellikleri. Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon (Türkçe).
- Yıldız, Ü.C., 2004. Odun Modifikasyonu. *Ahşap Teknik Dergisi*-3, Nisan , 72-79.
- Yıldız,S., 2005. Odunda Isıl İşlem Uygulaması. *Ahşap Teknik Dergisi*-7, Şubat, 6-10.
- Youngquist, J.A., Rowell, R.M., 1986. Mechanical Properties and Dimensional Stability of Acetylated Aspen Flakeboard. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 44, 453-457.