

Modifiye edilmiş ahşabın hızlandırılmış yaşlandırması: Isıl işlemlerle örnekler ile asetillendirilmiş örneklerin kıyaslanması

Eylem D. Tomak^{1,*}, Ahmet Can^{1,2}, Mahmut A. Ermeydan¹, Mehmet A. Aydın¹

¹Bursa Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Bursa, Türkiye
^{1,2}Bartın Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Bartın, Türkiye

Makale Tarihiçesi

Gönderim: 19.01.2023
Kabul: 15.03.2023
Yayın: 15.04.2023

Araştırma Makalesi



Öz – Bu çalışmada amaç, ısı işlemlerle örnekler ile asetillendirilmiş örneklerin toprak üstü kullanım yerlerinde maruz kalabileceği UV ışığı başta olmak üzere dış ortamın bozunduruç faktörlerine karşı dayanıklılığının hızlandırılmış yaşlandırma testi ile belirlenmesidir. Bu amaçla ısı işlemlerle çam ve dişbudak örnekleri ile asetillendirilmiş çam odunu örnekleri toplam 400 saat boyunca değişik döngülerde UV ışığı ve suya maruz bırakılmıştır. Örneklerin teste başladıktan 100, 200 ve 400 saat sonra renk ve yüzey kimyası (ATR-FTIR) analizi ile makroskopik açıdan değerlendirilmesi yapılmıştır. Sonuçlarda, ısı işlemlerle örneklerin yaşlandırma test süresi uzadıkça koyu olan başlangıç renklerinin açılmaya başladığı ve toplam renk değişimi (ΔE^*) değerlerinin giderek arttığı bulunmuştur. Buna karşın asetillendirilmiş örneklerde ilk 100 saat sonrasındaki renk değişimi test süresince dikkate değer ölçüde değişmemiş ve test boyunca neredeyse stabil olmuştur. Asetillendirilmiş örneklerin rengi hafif açılma eğilimindedir. Kontrol çam ve dişbudak örneklerinde toplam renk değişimi test süresince hafif bir artış eğiliminde olup, en büyük değişim ilk 100 saatlik test süresinde gerçekleşmiştir. Bu örneklerin rengi test süresince koyulaşma eğilimindedir. 100 saat sonrasında kontrol çam ve ısı işlemlerle dişbudak örneklerinde çatlaklar gözlenmiş ve test süresince bu çatlaklar giderek artmış ve derinleşmiştir. Yüzey kimyası analizleri, örneklerdeki renk değişimini desteklemekle birlikte örneklerin lignininde yaşlanmanın ilk aşısından itibaren bozunmalar olduğunu göstermiştir. Hızlandırılmış yaşlandırma testinin bozunduruç faktörlerine karşı, asetillendirilmiş örnekler ısı işlemlerle örneklerden, ısı işlemlerle örnekler ise kontrol örneklerinden daha iyi bir performans sergilemiştir.

Anahtar Kelimeler – Isıl işlem, asetillendirilmiş odun, yaşlandırma testi, renk değişimi, yüzey kimyası

Accelerated weathering of modified wood: Comparison of heat treated samples with acetylated samples

¹Department of Forest Industrial Engineering, Faculty of Forestry, Bursa Technical University, Bursa, Turkey

^{1,2}Department of Forest Industrial Engineering, Faculty of Forestry, Bartın University, Bartın, Turkey


Article History


Received: 19.01.2023
Accepted: 15.03.2023
Published: 15.04.2023


Research Article


Abstract – The aim of this study is to determine the accelerated weathering resistance of heat-treated samples and acetylated samples to the weathering factors of the outdoors, especially UV light. For this purpose, heat-treated pine and ash samples and acetylated pine wood samples were exposed to UV light and water at different cycles for a total of 400 hours. Color measurements, surface chemistry (ATR-FTIR), and macroscopic evaluation of the samples were performed after 100, 200, and 400 hours of the test period. In the results, it was found that as the weathering test period of the heat-treated samples increased, the dark initial color began to lighten, and the total color change (ΔE^*) values gradually increased. In the case of acetylated wood, the color change after the first 100 hours did not change remarkably during the test and was almost stable throughout the test. Acetylated samples tend to lighten slightly. Total color change in control pine and ash samples tended to increase slightly during the test, with the greatest change occurring during the first 100 hours of the test period. The color of these samples tends to darken during testing. After 100 hours, cracks were observed in the control pine and heat-treated ash samples, and these cracks gradually increased and deepened throughout the test. Surface chemistry analyses supported the color change in the samples, and showed that the lignin of the samples degraded from the first stage of weathering period. Acetylated samples performed better than heat-treated samples, and heat-treated samples performed better than control samples against the degrading factors of the accelerated weathering test.

Keywords – Heat-treatment, acetylated wood, accelerated weathering, color change, surface chemistry

¹  eylem.dizman@btu.edu.tr

²  ahmet.can@btu.edu.tr

³  mahmut.ermeydan@btu.edu.tr

⁴  ttmydn@gmail.com

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author

1. Giriş

Hücre çeperlerinin temel kimyasal yapısının değiştirilmesi tekniklerine odun modifikasyon yöntemleri denir. Modifikasyon yöntemleri, kimyasal modifikasyon, fiziksel modifikasyon, termal modifikasyon ve enzimatik modifikasyon olarak gruplandırılabilir (Hill, 2006). Yeşil inovasyon olarak da tanımlanabilen kimyasal modifikasyon yöntemlerinde yenilenebilir kaynaklardan elde edilen ahşap malzemenin yapısının değiştirilmesi ile çevreye dost, yıkanma özelliği göstermeyen, kalıcı, dış mekânlarda abiyotik ve biyotik zararlılara karşı dayanıklı, sertliği ve boyutsal kararlılığı iyileştirilmiş, ultraviyole (UV) ışınlarına karşı dayanımı iyi olan ahşap malzemeler eldesi söz konusudur (Hill, 2006). Yeşil innovasyon başlığında değerlendirilmesinin temel sebebi ise ürün hizmet ömrünü tamamladığında çevreye ya da insanlara herhangi bir zehirli etki göstermeksizin geri dönüşümünün olması veya liflere ayrılarak başka bir ürüne dönüştürülebilir olmasıdır (Montanari vd., 2021).

Odun modifikasyon yöntemlerinin etki mekanizması birbirinden farklıdır (Ormondroyd vd., 2015; Sandberg vd., 2017). Lümenlerin ve hücre çeperinin kimyasal maddeler ile doldurulması pasif modifikasyon işlemleri olarak, odun hücre çeperindeki polimerler ile kimyasal maddelerin reaksiyonu, çapraz bağlanma oluşturması ve hücre çeper zincirinin kısaltılması (degradasyonu) aktif modifikasyon işlemleri olarak sınıflandırılmıştır. Dünya genelinde ısı işlem, asetilasyon, melamin reçinesi, dimetilol dihidroksi etilen üre (DMDHEU), furfurilasyon, silikon/silan ile yağ/vaks/parafin işlemleri endüstrileşen modifikasyon yöntemlerindedir. Isıl işlem yönteminde temel prensip, iç çapraz bağlanma ve zincir kısaltılması; asetilasyonda hücre çeperinin kimyasal ile doldurulması ve odun hücre çeperindeki polimerler ile kimyasal maddelerin reaksiyonu ile zincir kısaltılması; melamin reçinesi işleminde hücre boşluğu ile çeperinin kimyasal ile doldurulması ve zincir kısaltılması; DMDHEU işleminde hücre çeperinin kimyasal ile doldurulması ve odun hücre çeperindeki polimerler ile kimyasal maddelerin reaksiyonu, çapraz bağlanma ile zincir kısaltılması; furfurilasyonda hücre boşluğu ile çeperinin kimyasal ile doldurulması, çapraz bağlanma ve zincir kısaltılması; silikon/silan modifikasyonunda hücre çeperinin ve boşluğun kimyasal ile doldurulması ve odun hücre çeperindeki polimerler ile kimyasal maddelerin reaksiyonu, çapraz bağlanma ile zincir kısaltılması; yağ/vaks/parafin işlemlerinde ise sadece hücre boşluğunun doldurulmasıdır (Ormondroyd vd., 2015; Sandberg vd., 2017). Ülkemizde bu yöntemlerden üretim tesisi olarak sadece ısı işlem yani termal modifikasyon üretimi vardır. Modifikasyon yöntemlerinden ısı işlem ve asetilasyon ile elde edilen ürünler ülkemizde kullanılmaktadır.

Odun dış ortam koşullarına bırakıldığında yapısındaki aromatik bir polimer olan lignin nedeniyle foto-degradasyona uğrar. Lignin, güneş ışığını emmesiyle aromatik ve serbest radikaller oluşur ve bunun sonucunda da ligninle beraber diğer hücre çeper bileşenleri olan selüloz ve hemiselülozlar da bozunmaya başlar (Derbyshire ve Miller, 1981; Feist ve Hon, 1984; Evans vd., 1996). Hücre çeper bileşenlerinin modifikasyonu ile odun foto-degradasyona karşı daha dayanıklı hale getirebilir (Evans, 2009). Çeşitli odun türlerinin ısı işlem sonrasında hızlandırılmış yaşlandırmasını konu alan çalışmalar literatürde mevcuttur (Ayadi vd., 2003; Temiz vd., 2006; Yıldız vd., 2013; Karamanoğlu ve Akyıldız, 2013; Aydemir vd., 2019; Anish vd., 2022). Yıldız vd. (2013) ısı işlemli örnekleri 400 saatten 1600 saate kadar hızlandırılmış yaşlandırma testine tabi tutmuştur. Sonuçlarda, ısı işlemli örnekler, kontrol örneklerine kıyasla UV'ye karşı daha iyi dayanım sergilese de uzun yaşlandırma sürelerinde yüzeylerde oluşan renk değişimlerine engel olamamıştır. Ayrıca ısı işlemli örneklerde 1600 saatlik yaşlanma sonrasında mekanik özelliklerde önemli azalmalar tespit etmiştir. Benzer bir görüş yani ısı işlemin odunu kısa bir zaman diliminde koruyabildiği Ayadi vd. (2003) tarafından raporlanmıştır. Isıl işlemli odunda doğal dış ortam koşullarındaki *Aureobasidium pullulans*'ın kolonileşmesinin azaldığı ve odunda mikroorganizmalarca meydana gelen renklenmenin azaldığı da ayrıca rapor edilmiştir (Evans, 2009). Isıl işlemin kontrol örneklerine kıyasla foto-degradasyona karşı daha etkili olmasının nedeni, ısı işlemde ligninin çapraz bağlanma oluşturmasına, yapısının modifiye edilmesine ve modifiye edilen bu yapının serbest radikal oluşumunu ve düşük molekül ağırlıklı degradasyon ürünlerinin oluşmasını azaltmasına ve böylece ısı işlemli odunun yüzeyindeki ligninin

foto-degradasyona daha az duyarlı olmasına atfedilmiştir (Nuopponen vd., 2004; Yıldız vd., 2011). Feist ve Sell (1987) ise ısıtılmış odunda denge rutubet miktarı daha düşük olduğu için, foto-degradasyona karşı etkinlik sağlanacağını rapor etmiştir. Çünkü odundaki rutubet miktarı foto-degradasyonda önemli bir rol oynamaktadır. Asetillendirilmiş odunların hızlandırılmış yaşlandırma testi ise yine literatürde mevcuttur (Feist vd., 1991; Dunningham vd., 1992; Evans vd., 2000; Chang ve Chang, 2001; Mitsui ve Tolvaj, 2005; Temiz vd., 2006; Mitsui, 2010). Odunun %10-20 ağırlık artışında asetillendirilmesi ile sararmanın (Tarkow vd., 1946; Plackett vd., 1992), çatlamanın (Dunningham vd., 1992) ve yüzey erozyonunun (Feist vd., 1991) azaltılabileceği rapor edilmiştir. Asetillendirilmiş odunda, yaşlanma sonrasında sağlanan renk stabilitesi, fenolik hidroksil grupların bloke edilerek kinon oluşumunun engellenmesine atfedilmiştir (Kalinins, 1984; Evans, 2009). Çatlak ve erozyonun azaltılması, artan boyutsal stabilite ve hidrofobiklik özelliğine atfedilmiştir. Ancak dış ortam koşullarına uzun süreler bırakılması durumunda sağlanan foto-stabilite etkinlik, asetillenmemiş yüzeylerden dolayı zamanla azalmaktadır (Evans vd., 2000).

Bu çalışmada, ülkemizde yapı endüstrisinde kullanılan 2 farklı modifikasyon yönteminin (ısıtılmış işlem ve asetillendirme) dış ortam koşullarına karşı dayanımı piyasada sıklıkla tercih edilen çam ve dişbudak odun örnekleri kullanılarak araştırılmıştır. Bu amaçla odun örnekleri 400 saat boyunca hızlandırılmış yaşlandırma testine tabi tutulmuş, ardından örneklerin renk ve yüzey kimyası incelenerek bu 2 yöntem birbiri ile kıyaslanmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Örnek hazırlama

200-212 °C'de ısıtılmış çam ve dişbudak örnekleri ile asetillendirilmiş çam odunu örnekleri ve bunların kontrolleri endüstriyel olarak ilgili firmalardan temin edilmiştir. Herhangi bir kusur, budak ve çatlak bulandırmayan odun örnekleri 1 x 5 x 7 cm boyutlarında kesilmiş, tüm yüzeyler 180'lik kum zımpara kâğıdı ile hafifçe zımparalanmış, ardından numaralandırılarak 2 hafta boyunca 20°C ve %65 bağıl nemde kondisyonlanmıştır. Toplam 15 adet örnek hazırlanmıştır. Tablo 1'de çalışmanın deneme grupları ve örnek sayısı görülmektedir.

Tablo 1

Çalışmanın deneme grupları ve örnek sayısı

Gruplar	Örnek sayısı
Isıtılmış çam odunu (HT-Çam)	3 adet
Isıtılmemiş çam odunu (K-Çam)	3 adet
Isıtılmış dişbudak odunu (HT-Dişbudak)	3 adet
Isıtılmemiş dişbudak odunu (K-Dişbudak)	3 adet
Asetillendirilmiş çam odunu (A-Çam)	3 adet

2.2. Hızlandırılmış yapay yaşlandırma testi

Hızlandırılmış yapay yaşlandırma testi, Atlas marka UV cihazında gerçekleştirilmiş olup, ASTM G154-12a standardı esas alınmıştır. Yaşlandırma 1 numaralı prosedüre göre gerçekleştirilmiştir. Örnekler sıcaklık, ultraviyole ışığı ve çeşitli nem döngülerine 400 saat boyunca maruz kalmıştır. Test, 340nm lambalar, 0.89 W/m² /nm ışınımında, 60(±3)°C sıcaklıkta 8 saat ultraviyole ışık ve ardından 50(±3)°C sıcaklıkta 4 saat kondenzasyon döngüsünde gerçekleştirilmiştir. 100 saat, 200 saat ve 400 saatte örnekler cihazdan alınmış daha sonra örnek yüzeyindeki su damlaları dikkatli bir şekilde peçete ile silinmiş ve örnek yüzeylerinde renk ölçümü, yüzey kimyası (ATR-FTIR) ve makroskopik açıdan değerlendirilmesi yapılmış, ardından örnekler ölçümler sonrası tekrar test cihazına yerleştirilmiştir.

2.3. Renk ölçümleri

Örneklerin degradasyona maruz kalan yüzeylerinde oluşabilecek renk ve deformasyonları net olarak tespit edebilmek için periyodik olarak aynı noktalarda ölçüm alınmaya çalışılmıştır. Konica Minolta CM2600D marka cihaz ile ASTM D2244 ve Hunterlab dökümanları dikkate alınarak yapılan renk ölçümleri test öncesi örneklerin belirlenen noktalarında yapılmış, hızlandırılmış yaşlandırmanın bozundurucu faktörleri nedeniyle meydana gelen değişimler için bu ölçümler başlangıç sayılmıştır. Renk ölçümlerinde cihazın parametreleri: gözlemci açısı 10°, ölçüm deliği çapı 8 mm, ışık kaynağı (Illuminant) C, D65 olmuştur. Bir örnek üzerinde 8 farklı noktadan ölçüm alınmıştır. Renk koordinatları ve toplam renk değişimi aşağıdaki formüller yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\Delta L^* = [L^*_{\text{yaşlandırılmış odun örneği}} - L^*_{\text{yaşlandırılmamış odun örneği}}] \quad [1]$$

$$\Delta a^* = [a^*_{\text{yaşlandırılmış odun örneği}} - a^*_{\text{yaşlandırılmamış odun örneği}}] \quad [2]$$

$$\Delta b^* = [b^*_{\text{yaşlandırılmış odun örneği}} - b^*_{\text{yaşlandırılmamış odun örneği}}] \quad [3]$$

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad [4]$$

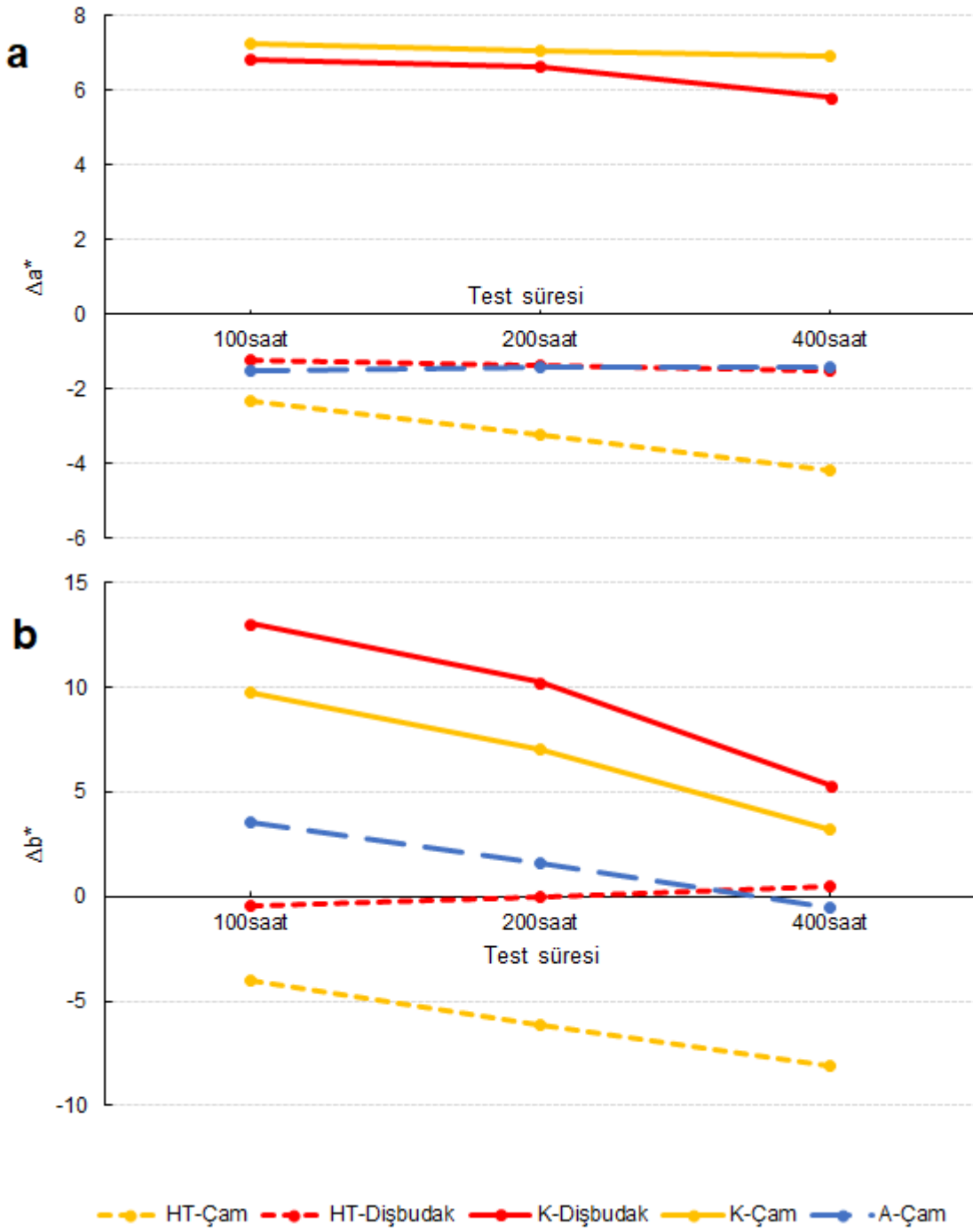
2.4. FTIR analizi

Her bir örnek gruplarının FTIR analizleri, Bruker Optics Tensor 37 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. ATR ünitesi ile odun yüzeyinden alınan ölçümler aynı yüzey alanından minimum 2 ölçüm olarak yapılmıştır. Dalga boyu aralığı 400-4000 cm⁻¹ olarak esas alınmıştır ve 4 cm⁻¹ resolasyonda spektrum alınacak şekilde yapılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Örneklerin renk değişimi

Şekil 1'de dış ortam testine bırakılan örneklerin Δa^* ve Δb^* renk değişim parametrelerindeki değişim görülmektedir. Şekil 1a'da modifiye edilmiş örneklerde yeşil renk koordinatı ($-\Delta a^*$) görülürken bu örneklerin kontrollerinde kırmızı renk koordinatı ($+\Delta a^*$) görülmektedir. Isıl işlemlerle çam örneklerde Δa^* değeri 100 saatten 400 saate kadar sürekli bir azalış gösterirken, ısıl işlemlerle dişbudak örneklerinde azalma daha az gözlenmiştir. 100 saatten 400 saate kadar Δa^* değerlerinin asetillendirilmiş odun için neredeyse stabil kaldığı görülmektedir. Kontrol çam ve dişbudak örneklerinde ise Δa^* değeri test süresince hafif bir azalma eğilimindedir. Test süresince Δa^* değerleri açısından en az değişim ısıl işlemlerle dişbudak ve asetillendirilmiş çam örneklerinde görülmüştür. Şekil 1b'de ısıl işlemlerle dişbudak örnekleri hariç tüm örneklerin Δb^* değerlerinin test süresi ile beraber azaldığı görülmektedir. Test sonunda ısıl işlemlerle çam ve asetillendirilmiş çam örnekleri mavi renk koordinatına sahipken ($-\Delta b^*$), diğer örnekler sarı renk koordinatına ($+\Delta b^*$) sahip olmuştur. Test süresince Δb^* değerleri açısından en az değişim ısıl işlemlerle dişbudak örneklerinde görülmüştür. Δa^* ve Δb^* renk değişim parametrelerindeki benzer bulgular ısıl işlemlerle örneklerde Yıldız vd. (2013) tarafından da gözlenmiş olup, bu durum lignindeki fotokimyasal reaksiyonların kromoforik gruplar oluşturmasına atfedilmiştir (Pandey, 2005; Yıldız vd., 2013).



Şekil 1. Örneklerin hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası Δa^* ve Δb^* değerlerindeki değişim

Şekil 2a'da görüleceği üzere kontrol dişbudak ve çam odunu örnekleri sürekli koyulaşma gösterirken ($-\Delta L^*$), ısıtılmış dişbudak ve çam odunu örnekleri sürekli açılma eğilimi ($+\Delta L^*$) göstermiştir. Isıtılmış örneklerde başlangıç koyu rengin yaşlandırma süresi ile gümüş gri renge dönüşmesi, Temiz vd. (2006), Huang vd. (2012) ve Yıldız vd. (2013) ile uyuzmaktadır. Asetillendirilmiş örneklerin ΔL^* değeri ise 100 saat ile 400 saat arasında neredeyse stabil kalmıştır ve örnekler açık renk göstermiştir. UV nedeniyle koyu renkli örneklerin açıldığı, açık renkli örneklerin ise koyulaştığı rapor edilmiştir (Feist, 1983). Isıtılmış örnekler koyulaştığından dolayı, UV nedeniyle renklerinde açılma gözlenmiştir. ΔL^* değerleri açısından en iyi sonuç asetillendirilmiş çam odununda elde edilirken bunu ısıtılmış çam odunu takip etmiştir. Isıtılmış dişbudak örneklerinin rengindeki açılma diğer gruplara kıyasla en fazla olmuştur. Öyle ki ısıtılmış

dişbudak odununun 100 ile 400 saat arasındaki ΔL^* değerindeki değişim, kontrol örneklerinden daha fazla bulunmuştur.

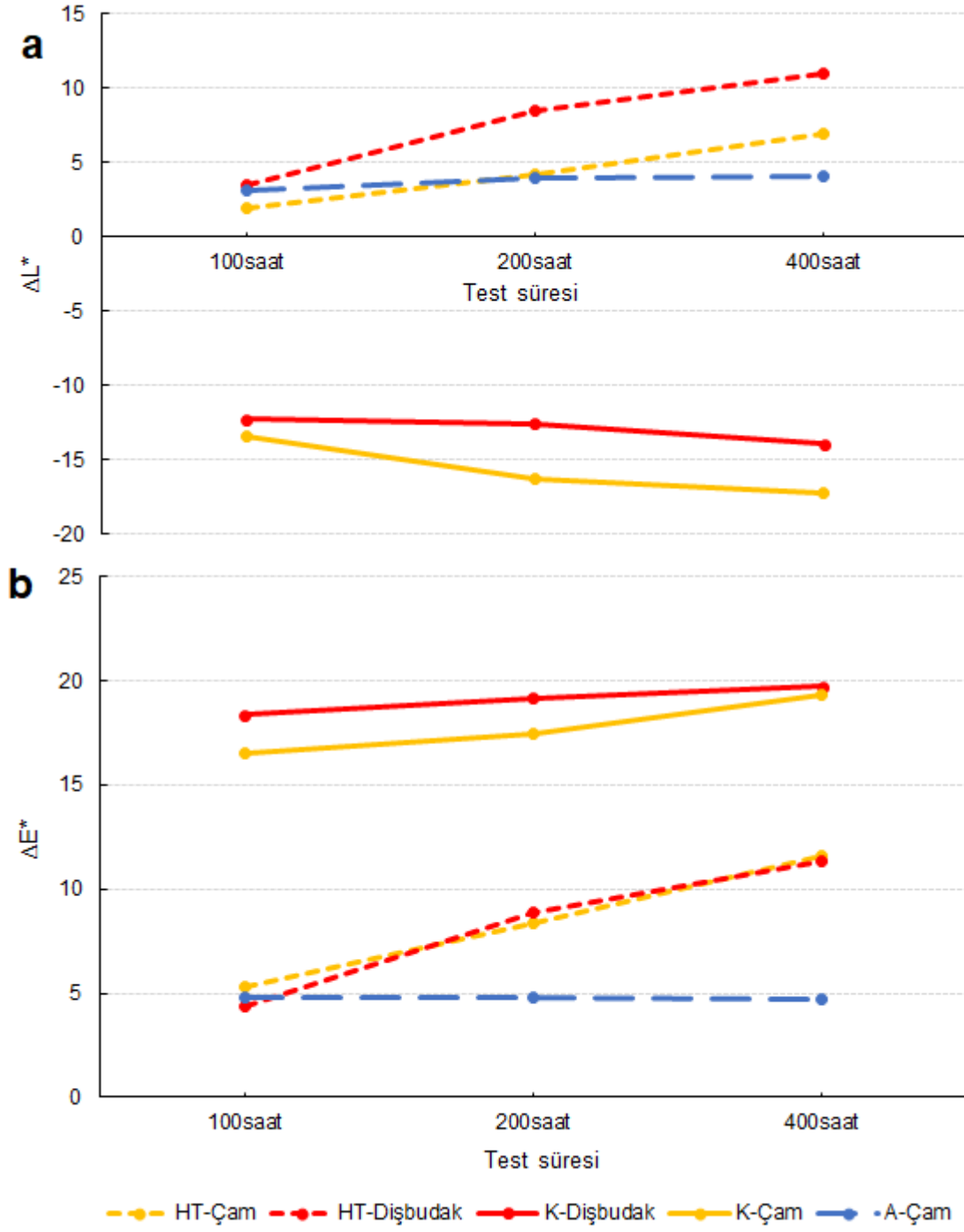
Toplam renk değişimi (ΔE^*) değerleri (Şekil 2b), asetillendirilmiş örneklerde 400 saat boyunca stabil kalmıştır. Oysa ısı işlemlili çam ve dişbudak örneklerinde renk değişimi test süresince sürekli bir artış eğiliminde olup, test süresince her iki grubun renk değişimi birbirine benzer elde edilmiştir. Testin ilk 100 saati ile 400 saat sonrasındaki renk değişim değeri ısı işlemlili çam odununda %120, ısı işlemlili dişbudak odununda %160 oranında artmıştır. En büyük renk değişimi kontrol örneklerinde elde edilmiştir. İlk 100 saatte dişbudak kontrol örneklerine kıyasla daha düşük renk değişimi gösteren çam kontrol örnekleri 400 saat sonrasında benzer bir değer vermiştir. Testin ilk 100 saati ile 400 saat sonrasındaki renk değişim değeri kontrol çam odununda %17, kontrol dişbudak odununda %7 oranında artmıştır. Tablo 2’de toplam renk değişim aralıkları (Gürgen, 2021) ile araştırılan grupların bu tabloya göre sınıflandırılması verilmiştir. Buna göre bu çalışmada araştırılan örneklerde en iyi sonucu asetillendirilmiş çam odunu örnekleri verirken, ısı işlemlili örneklerde büyük renk değişiklikleri, kontrol örneklerinde ise tamamen farklı renk sınıfında yer almıştır. Modifiye edilen örnek grubunun kontrole kıyasla daha iyi bir performans sergilemesi, ligninin yapısının modifiye edilmesine (Ayadi vd., 2003; Yıldız vd., 2013) ve foto-degradasyona uğrayan reaktif yapıların bloke edilmesine (Temiz vd., 2006) ve böylece daha az bozunmasına bağlanabilir.

Tablo 2

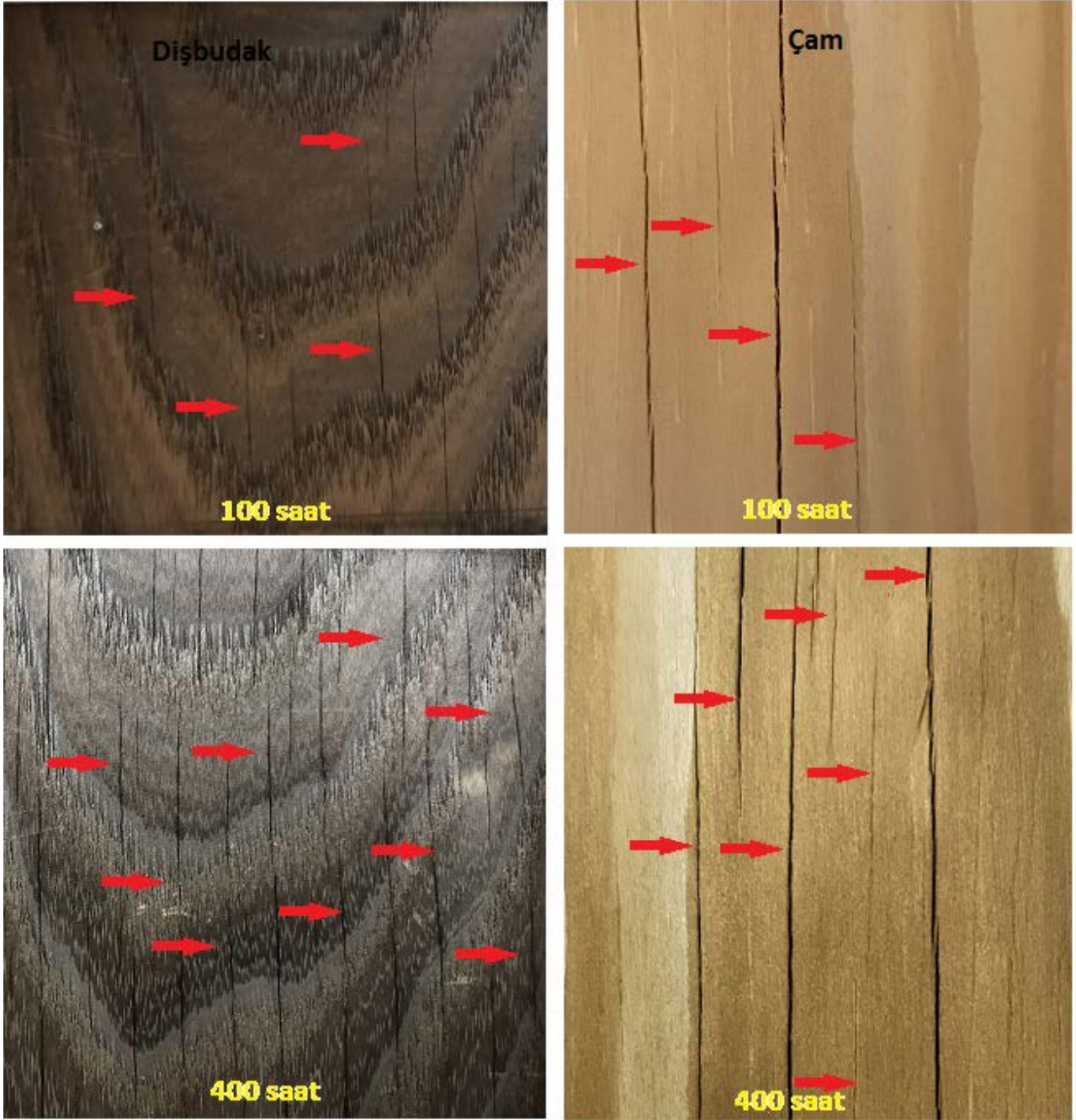
Toplam renk değişim (ΔE^*) aralığı (Gürgen, 2021) ve grupların sınıflandırması

ΔE^* aralığı	Değişim	100 saat	200 saat	400 saat
$0.2 < \Delta E^*$	Görünmez farklılıklar	-	-	-
$0.2 < \Delta E^* < 2$	Küçük farklılıklar	-	-	-
$2 < \Delta E^* < 3$	Yüksek kaliteli bir filtre ile renk değişimi görülebilir	-	-	-
$3 < \Delta E^* < 6$	Orta kaliteli bir filtre ile renk değişimi görülebilir	A-Çam, HT-Çam ve HT-Dişbudak	A-Çam	A-Çam
$6 < \Delta E^* < 12$	Büyük renk değişiklikleri	-	HT-Çam ve HT-Dişbudak	HT-Çam ve HT-Dişbudak
$\Delta E^* > 12$	Tamamen farklı renk	K-Çam ve K-Dişbudak	K-Çam ve K-Dişbudak	K-Çam ve K-Dişbudak

Sarıçam kontrol ve ısı işlemlili dişbudak örneklerinin 100 saatlik hızlandırılmış yaşlandırma testinde yüzeylerde çatlak oluşumları gözlenmiştir. Test süresi uzadıkça bu çatlakların sayısının arttığı ve çatlakların daha da derinleştiği görülmüştür. Bu örneklerin resimleri Şekil 3’de verilmiştir. Sıcaklık ve rutubet değişiklikleri nedeniyle odun içerisinde oluşan stres nedeniyle mikro çatlaklar oluşmaktadır. Mikro çatlaklar zamanla makro çatlağa dönüşmekte ve yaşlandırma test süresi uzadıkça çatlak oluşumu artmaktadır (Feist, 1983). Isı işlemlili dişbudak örneklerinde çatlağın oluşması bu ağaç türü odunlarının halkalı traheli ve geniş özşınlarına sahip olmasından dolayı kaynaklanmış olabilir. Dişbudak ve meşe gibi halkalı traheli odunlarda, büyük porlar ve geniş özşınları yaşlandırma nedeniyle daha pürüzlü yüzeyler vermektedir (Nzokou vd., 2011). Isı işlem nedeniyle gevrekleşen yapı da çatlak oluşumunu arttırmış olabilir. Diğer gruplarda ise herhangi bir çatlak oluşumuna denk gelinmemiştir. Çam kontrol örneklerinde 100 saat sonrasında oluklaşma problemleri görülmüştür.



Şekil 2. Örneklerin hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası ΔL^* ve ΔE^* değerlerindeki değişim

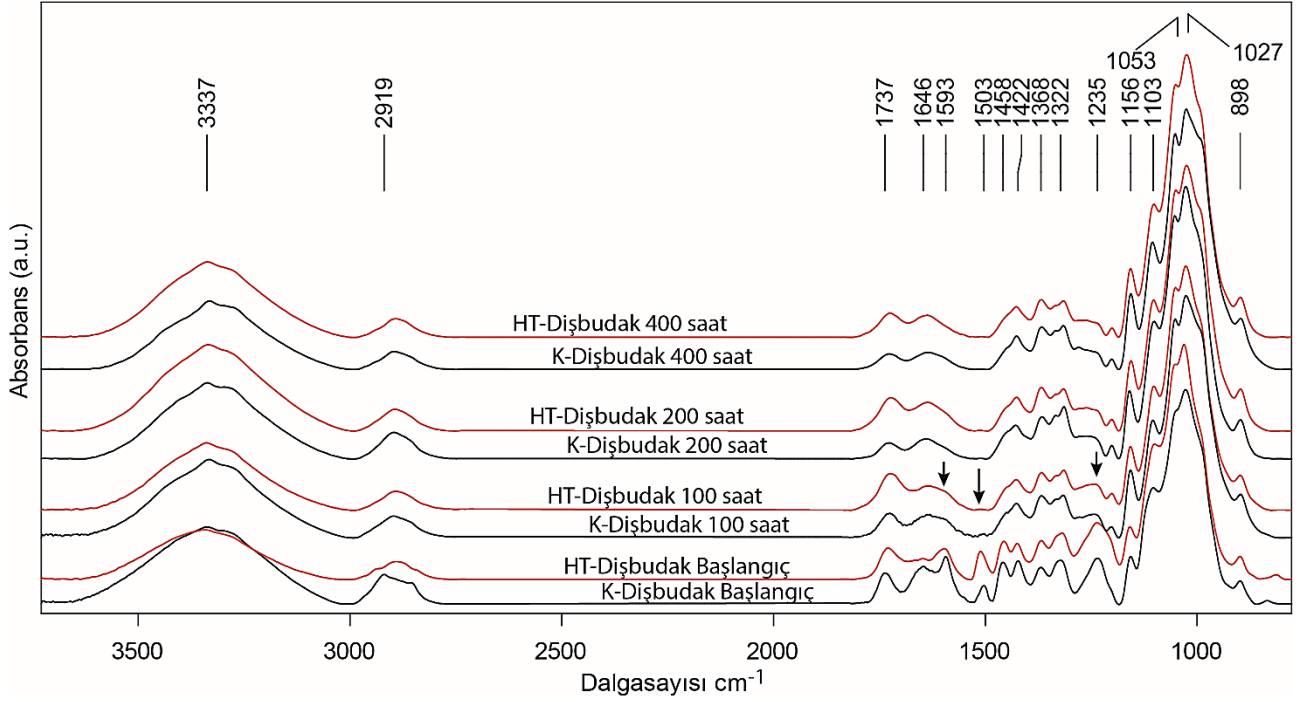


Şekil 3. Isıl işlemlenmiş dişbudak ve çam kontrol örneklerinde görülen çatlaklar

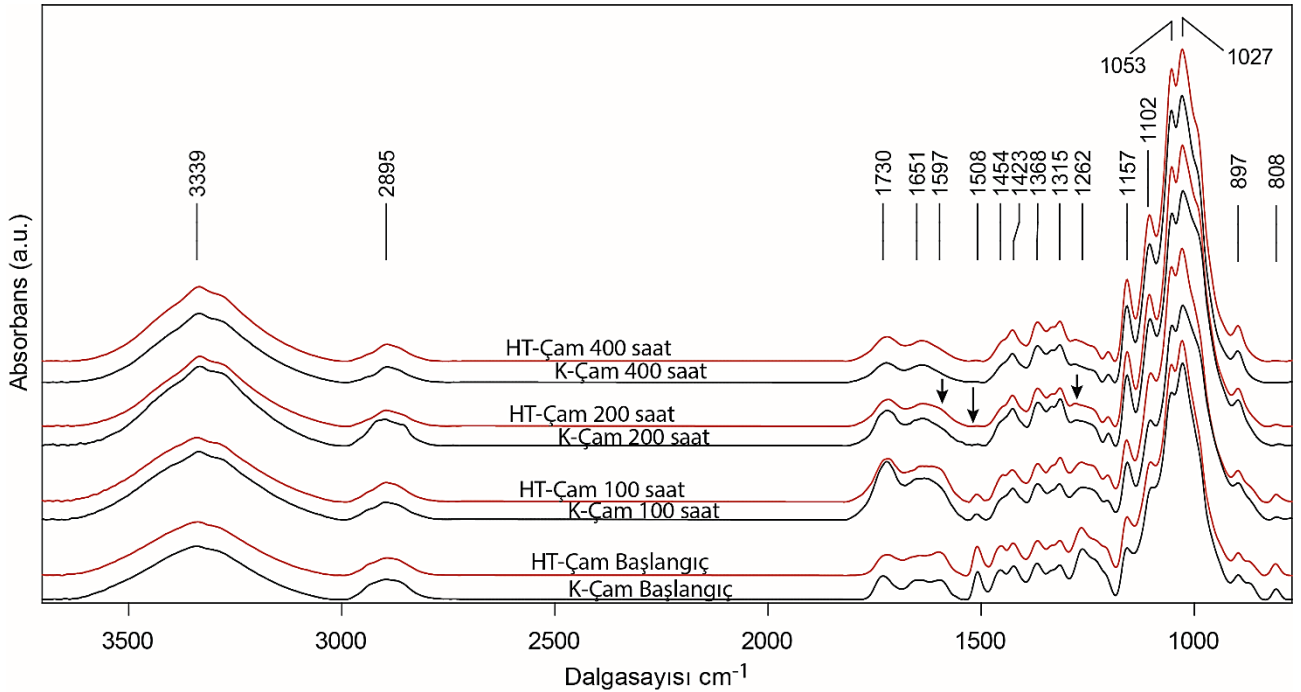
3.2. Örneklerin yüzey kimyasındaki değişim

Hızlandırılmış yaşlandırma testi süresince (başlangıç, 100., 200. ve 400. saatler) kontrol dişbudak ve ısıl işlemlenmiş dişbudak örneklerinin FTIR spektrumları Şekil 4'te, kontrol çam ve ısıl işlemlenmiş çam örneklerinin FTIR spektrumları Şekil 5'te, kontrol çam ve asetillenmiş çam örneklerinin FTIR spektrumları ise Şekil 6'da gösterilmiştir. Kontrol ve ısıl işlemlenmiş dişbudak odununun FTIR spektrumları incelendiğinde, başlangıçta ısıl işlemden kaynaklı lignin ve hemiselüloz bölgesinde ($1600-1650\text{ cm}^{-1}$) farklar olduğu gözlemlenmiştir. Diğer yandan 100 saatlik UV maruziyetinde örnek spektrumlarında 1503 cm^{-1} bandını ortadan kaybettiği gözlemlenmiştir. Bu bandın aromatik C=C titreşiminden kaynaklandığı ve sonuç olarak bu pikin yoğunluğunun azalması, yüzeydeki lignin yapısının fotodegradasyonunu gösterdiği bilinmektedir (Pandey,

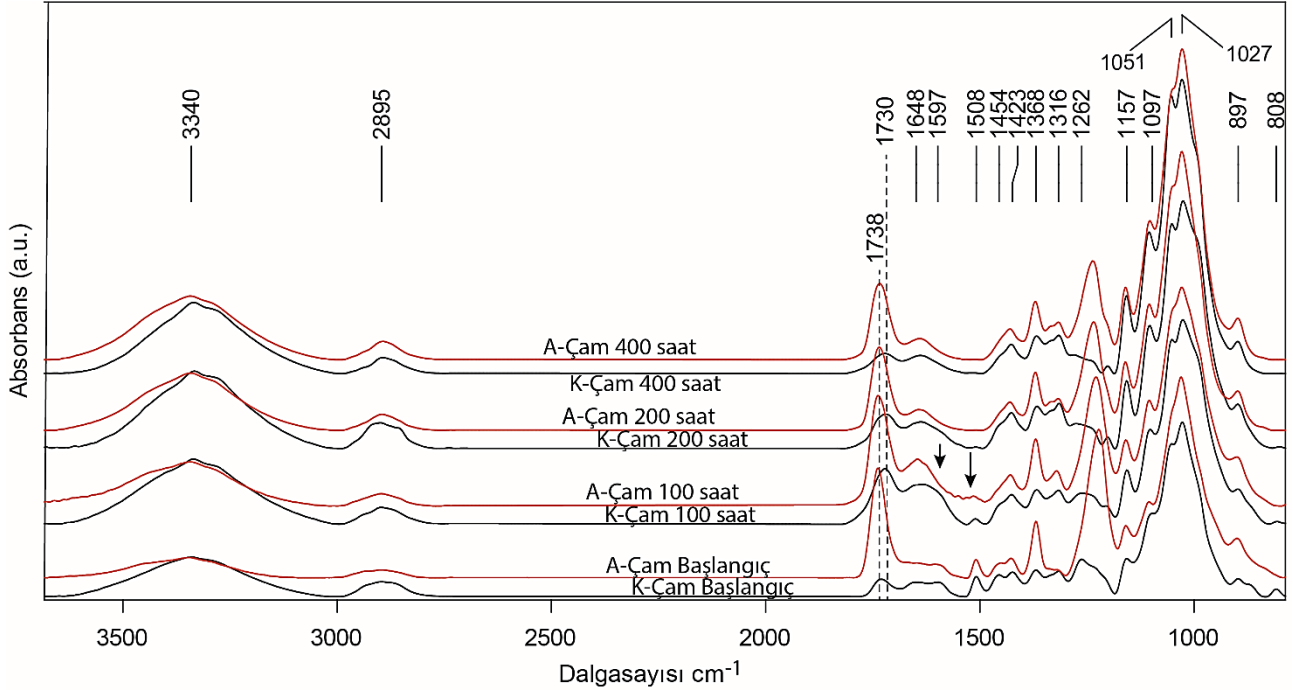
2005). Ayrıca, aromatik lignin yapılarının bozunması (1503 ve 1593 cm^{-1} 'de aromatik iskelet titreşiminin kaybı) kinon oluşumu ile birlikte konjuge karbonil gruplarının artışıyla (1700 – 1650 cm^{-1} bölgesi) birlikte gözlenmektedir. Bu gözlem, lignin bozunması ve ortaya çıkan kinon oluşumuyla ilişkilidir (Müller vd., 2003). Benzer bozunmalar ısıl işlemlili çam örneklerinde (Şekil 5) ve asetillendirilmiş çam örneklerinde (Şekil 6) ise 100 saatten sonra gözlemlenmiştir.



Şekil 4. Hızlandırılmış yaşlandırma testi süresince kontrol ve ısıl işlemlili dişbudak örneklerinin FTIR spektrumları



Şekil 5. Hızlandırılmış yaşlandırma testi süresince kontrol ve ısıl işlemlili çam örneklerinin FTIR spektrumları



Şekil 6. Hızlandırılmış yaşlandırma testi süresince kontrol ve asetillendirilmiş çam örneklerinin FTIR spektrumları

Şekil 6’da asetillenmiş çam örneklerinin FTIR spektrumlarında asetil grubuna ait karbonil band titreşimi (1738 cm^{-1}) açıkça fark edilmektedir. Hızlandırılmış yaşlandırma süresince her ne kadar kimyasal modifiyeli asetillendirilmiş çamın renk değişimleri çok kısıtlı gözlemlense de, yüzeyde lignin kimyasında değişiklikler olduğu bulunmuştur. Aynı şekilde yüzeyde asetil karbonillerinin yoğunluğunda da azalmalar gözlemlenmiştir.

Bir başka dikkat çeken titreşim, hidroksil gruplarının titreşim bölgesi olan 3340 cm^{-1} bandı bölgesidir. Isıl işlemlili dişbudak ve asetillenmiş çamın hidroksil titreşim yoğunluğunun başlangıçta kontrole kıyasla düşük olduğu gözlemlenmiştir. Dişbudak ısıl işleminin ve asetillendirme işleminin hidroksil gruplarının başlangıçta bloke ettiği, UV etkisiyle bu durumunda zamanla azaldığı anlaşılmaktadır.

4. Sonuçlar

- Çalışmada, dişbudak ve çam odun örnekleri 400 saat boyunca hızlandırılmış yaşlandırma testine tabi tutulmuş, 100, 200 ve 400 saat sonrasında yüzeylerdeki renk değişimi ile kimyasal yapıdaki değişim incelenmiştir.
- Renk ölçüm sonuçlarında, 100 saatten 400 saate kadar Δa^* , ΔL^* ve ΔE^* değerlerinin asetillendirilmiş odun için neredeyse stabil kaldığı görülmüştür.
- Yaşlandırma test süresi ile kontrol dişbudak ve çam odunu örnekleri sürekli koyulaşma gösterirken, ısıl işlemlili dişbudak ve çam odunu örnekleri sürekli açılma eğilimi göstermiştir.
- Test süresince Δa^* değerleri açısından en az değişim ısıl işlemlili dişbudak ve asetillendirilmiş çam örneklerinde, Δb^* değerleri açısından en az değişim ısıl işlemlili dişbudak örneklerinde görülmüştür.
- ΔL^* değerleri açısından en iyi sonuç asetillendirilmiş çam odununda elde edilirken bunu ısıl işlemlili çam odunu takip etmiştir.

- Toplam renk değişikliğinin sınıflandırmasında, en iyi sonucu asetillendirilmiş çam odunu örnekleri verirken, ısıl işlemlili örneklerde büyük renk değişiklikleri, kontrol örneklerinde ise tamamen farklı renk sınıfında yer almıştır.
- Sarıçam kontrol ve ısıl işlemlili dışbudak örneklerinin yüzeylerinde testin başladığı ilk süre diliminden itibaren çatlak oluşumları gözlenmiştir.
- FTIR testi sonucunda, UV ışınlarının tüm örneklerde 100. saat ve sonrasında yüzeyde lignin yoğunluğunun azalmasına işaret ettiği gözlemlenmiştir.

Teşekkür

Yazarlar ısıl işlemlili örneklerin temini için Novawood, Gerece, Bolu firmasına teşekkür ederler.

Yazar Katkıları

Eylem D. Tomak: Çalışmayı planlamış, örneklerin teminin yapmış, analizi planlamış ve makaleyi yazmıştır.

Ahmet Can: Örneklerin yaşlandırma testini yapmış, verileri toplamış, analizini yapmış ve makaleyi düzeltmiştir.

Mahmut A. Ermeydan: Verileri toplamış, analizini yapmıştır ve makaleyi düzeltmiştir.

Mehmet A. Aydın: Verileri toplamış, örnekleri kesip hazırlamış ve makaleyi düzeltmiştir.

Çıkar Çatışması

Yazarlar çıkar çatışması bildirmemişlerdir.

Kaynaklar

- Anish, M. C., Giridhar, B. N., Nair, S., Anantha, N. S. ve Pandey, K. K. (2022). Influences of extractives and thermal modification on the UV resistance of Albizia lebbeck wood. *Wood Material Science ve Engineering*, 1-9.
- ASTM D2244-21, Standard Practice for Calculation of Color Tolerances and Color Differences from Instrumentally Measured Color Coordinates.
- Ayadi, N., Lejeune, F., Charrier, F., Charrier, B. ve Merlin, A. (2003). Color stability of heat-treated wood during artificial weathering. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 61(3), 221-226.
- Aydemir, D., Alsan, M., Can, A., Altuntas, E. ve Sivrikaya, H. (2019). Accelerated weathering and decay resistance of heat-treated wood reinforced polypropylene composites. *Drvna industrija*, 70(3), 279-285.
- Chang, S. T. ve Chang, H. T. (2001). Comparisons of the photostability of esterified wood. *Polymer Degradation and Stability*, 71(2), 261-266.
- Derbyshire, H. ve Miller, E. R. (1981). The photodegradation of wood during solar irradiation. Part 1: Effects on the structural integrity of thin wood strips. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 39, 341-350.
- Dunningham, E. A., Plackett, D. V. ve Singh, A. P. (1992). Weathering of chemically modified wood. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 50(11), 429-432.
- Evans, P. D. (2009). Review of the weathering and photostability of modified wood. *Wood Material Science and Engineering*, 4(1-2), 2-13.
- Evans, P. D., Thay, P. D. ve Schmalzl, K. J. (1996). Degradation of wood surfaces during natural weathering. Effects on lignin and cellulose and on the adhesion of acrylic latex primers. *Wood Science ve Technology*, 30, 411-422.

- Evans, P. D., Wallis, A. F. A. ve Owen, N. L. (2000). Weathering of chemically modified wood surfaces. *Wood Science and Technology*, 34(2), 151-165.
- Feist, W. C. (1983). Weathering and protection of wood. *Proceedings seventy-ninth annual meeting of the American wood-preservers' association*, 79,195–205
- Feist, W. C. ve Hon, D. N.S. (1984). Chemistry of weathering and protection. In R. M. Rowell (Ed.), *Chemistry of solid wood* (pp. 401454). Washington DC: ACS.
- Feist, W. C. ve Sell, J. (1987). Weathering behavior of dimensionally stabilized wood treated by heating under pressure of nitrogen gas. *Wood ve Fiber Science*, 19, 183-195.
- Feist, W. C., Rowell, R. M. ve Ellis, W. D. (1991). Moisture sorption and accelerated weathering of acetylated and methacrylated aspen. *Wood ve Fiber Science*, 23, 128-136.
- Gürgen, A. (2021). *Multi-fonksiyonel bazı bileşiklerin odun korumada sinerjik etkilerinin belirlenmesi ve çok amaçlı optimizasyonu* (Doktora tezi). Erişim adresi: <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezSorguSonucYeni.jsp>
- Hill, C. A. (2007). *Wood modification: chemical, thermal and other processes*. John Wiley & Sons.
- Huang, X., Kocaefe, D., Kocaefe, Y., Boluk, Y. Ve Pichette, A. (2012). A spectrophotometric and chemical study on color modification of heat-treated wood during artificial weathering. *Applied Surface Science*, 258(14), 5360-5369.
- Hunter Associates Laboratory, CIEL* a*b* color scale. 2008. Applications note- Insight on Color, Henter-Lab, 8(9), 1-4.
- Kalnins, M. A. (1984). Photochemical degradation of acetylated, methylated, phenylhydrazine-modified and ACC-treated wood. *Journal of Applied Polymer Science*, 29, 105-115.
- Karamanoğlu, M. ve Akyıldız, M. H. (2013). Colour, gloss and hardness properties of heat treated wood exposed to accelerated weathering. *Pro Ligno*, 9(4), 729-738.
- Mitsui, K. (2010). Acetylation of wood causes photobleaching. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 101(3), 210-214.
- Mitsui, K. ve Tolvaj, L. (2005). Color changes in acetylated wood by the combined treatment of light and heat. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 63(5), 392-393.
- Montanari, C., Olsén, P. ve Berglund, L. A. (2021). Sustainable wood nanotechnologies for wood composites processed by in-situ polymerization. *Frontiers in Chemistry*, 9, 483.
- Müller U., Rätzsch M., Schwanninger M., Steiner M., Zöbl H. (2003) Yellowing and IR-changes of spruce wood as result of UV-irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 69, 97–105.
- Nuopponen, M., Wikberg, H., Vuorinen, T., Maunu, S. L., Ja'msa", S. ve Viitaniemi, P. (2004). Heat-treated softwood exposed to weathering. *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 2128-2134.
- Nzokou, P., Kamdem, P.D. ve Temiz, A. (2011). Effect of accelerated weathering on discoloration and roughness of finished ash wood surfaces in comparison with red oak and hard maple. *Progress in Organic Coatings*, 71, 350–354.
- Ormondroyd, G., Spear, M. ve Curling, S. (2015). Modified wood: review of efficacy and service life testing. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Construction Materials*, 168(4), 187-203.
- Pandey, K. K. (2005). A note on the influence of extractives on the photo-discoloration and photo-degradation of wood. *Polymer degradation and stability*, 87(2), 375-379.
- Plackett, D. V., Dunningham, E. A. ve Singh, A. P. (1992). Weathering of chemically modified wood. Accelerated weathering of acetylated radiata pine. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 50, 135-140.
- Sandberg, D., Kutnar, A. ve Mantanis, G. (2017). Wood modification technologies-a review. *Iforest-Biogeosciences and forestry*, 10(6), 895.
- Tarkow, H., Stamm, A. J. ve Erickson, E. C. O. (1946). Acetylated wood. *US Forest Products Laboratory Report*, 1593, 115.

- Temiz, A., Terziev, N., Jacobsen, B. ve Eikenes, M. (2006). Weathering, water absorption, and durability of silicon, acetylated, and heat-treated wood. *Journal of Applied Polymer Science*, 102(5), 4506-4513.
- Yıldız, S., Tomak, E. D., Yıldız, U. C. ve Ustaomer, D. (2013). Effect of artificial weathering on the properties of heat treated wood. *Polymer degradation and stability*, 98(8), 1419-1427.
- Yıldız, S., Yıldız, U. C. ve Tomak, E. D. (2011). The effects of natural weathering on the properties of heat-treated alder wood. *BioResources*, 6(3), 2504-2521.