

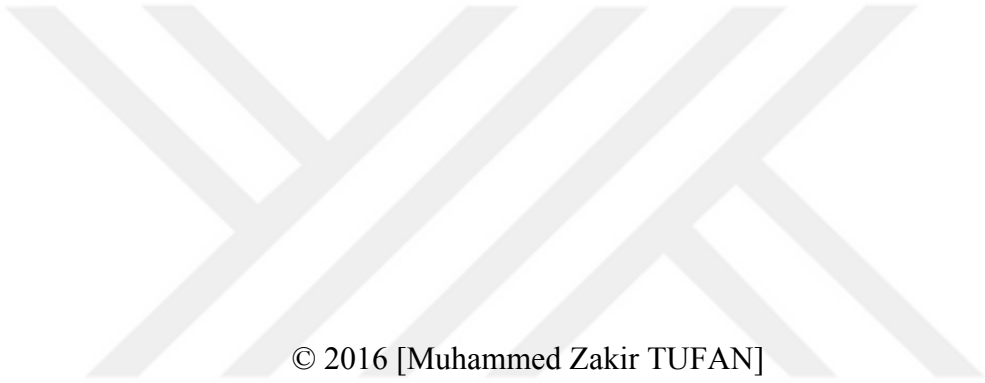
**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Modifiye Sedir Odununun Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Muhammed Zakir TUFAN

**Danışman
Prof. Dr. Birol ÜNER**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ISPARTA - 2016**



© 2016 [Muhammed Zakir TUFAN]

TEZ ONAYI

Muhammed Zakir TUFAN tarafından hazırlanan "**Modifiye Sedir Odununun Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman

Prof. Dr. Birol ÜNER

Süleyman Demirel Üniversitesi

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Mehmet AKGÜL

Necmettin Erbakan Üniversitesi

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Ahmet Ali VAR

Süleyman Demirel Üniversitesi

Enstitü Müdürü

Doç. Dr. Yasin TUNCER

TAAHHÜTNAME

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Muhammed Zakir TUFAN

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	x
1 GİRİŞ.....	1
2 KAYNAK ÖZETLERİ.....	4
2. 1. Hücre Çeperinin İnce Yapısı.....	11
2. 1. 1. Hücre çeperi bileşenleri.....	11
2. 1. 2. Hücre çeperinin yapısı.....	12
2. 2. Selüloz.....	13
2. 2. 1. Selülozun kristal yapısı.....	15
2. 3. Hemiselülozlar (Polyozalar).....	17
2. 4. Lignin.....	19
2. 5. Odun Modifikasyonu.....	20
2. 6. Odun Modifikasyon Yöntemleri.....	23
2. 6. 1. Kimyasal modifikasyon.....	24
2. 6. 1. 1. Asetillendirme.....	25
2. 6. 2. Termal modifikasyon.....	26
2. 6. 2. 1. ThermoWood.....	29
2. 6. 2. 2. PlatoWood.....	31
2. 6. 2. 3. Retifikasyon ve perdur.....	31
2. 6. 2. 4. Sıcak yağ yöntemi (OHT).....	32
2. 7. Ahşap Malzeme.....	32
2. 7. 1. Toros sedirinin botanik özellikleri.....	32
2. 8. Toros Sedirinin Türkiye’deki Doğal Yayılışı.....	34
2. 9. Toros Sedirinin Fiziksel Özellikleri.....	35
2. 9. 1. Özgül ağırlık.....	35
2. 9. 2. Higroskopik özellikler.....	36
2. 9. 2. 1. Odunda denge rutubeti.....	36

2. 9. 2. 2. Odunun genişleme ve daralma.....	36
2. 10. Toros Sedirinin Mekanik Özellikleri.....	37
2. 11. Toros Sedirinin Makroskopik Özellikleri.....	37
2. 12. Toros Sedirinin Mikroskobik Özellikleri	38
2. 12. 1. Traheidler.....	38
2. 12. 2. Öz ışınları.....	38
2. 12. 3. Boyuna paranzimler	38
2. 12. 4. Traumatik reçine kanalları	39
2. 13. Toros Sedirinin Kullanım Yerleri.....	40
3 MATERYAL VE YÖNTEM.....	41
3. 1. FTIR analizi.....	41
3. 2. Temas Açısı Ölçümü	42
4 ARAŞTIRMA VE BULGULAR.....	43
4. 1. Modifiye edilmiş sedir odununun karakterizasyonu	43
4. 2. FTIR analizi.....	43
4. 2. 1. FTIR bulguları	43
4. 3. Temas Açısı Bulguları.....	58
5 SONUÇ VE ÖNERİLER.....	62
KAYNAKLAR.....	65
ÖZGEÇMİŞ	74

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MODİFİYE SEDİR ODUNUNUN BAZI FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Muhammed Zakir TUFAN

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. BİROL ÜNER

Bu tez çalışmasında ısıtma işlemi görmüş sedir (*Cedrus libani* A.) odunun bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri araştırılmıştır. Isıtma işlemi, dört farklı sıcaklıkta (120, 150, 180 ve 210 ° C) ve üç farklı zaman periyodunda (2, 5 ve 8 saat) gerçekleştirilmiştir. Elde edilen örneklerin kimyasal özellikleri KBr pelet hazırlanarak FT-Infrared spektroskopisi kullanılarak belirlenmiştir. Isıtma işlemi genellikle hücre duvarı, hemiselüloz parçalanması ve uzun zincirli moleküllerin modifikasyonu, hidroksil gruplarının esterifikasyonu, hemiselülozun indirgenmesi ve odun içindeki erişilebilir OH gruplarının sayısı da dahil olmak üzere kimyasal değişiklikler meydana getirmektedir. Hidroksil gruplarında değişimler meydana gelmiş ($H_{1429/897}$) ve kristal yapı ısı ile birlikte artmıştır (1,21, 1,33, 1,25, 1,14 8 saatlik ısıtma işlemi sonucu). Selüloz oranları ($A_{1370/670}$) değişmiş kontrol örneği ile farklılıklar (3,30, 4,66, 2,39, 4,03) süre ve zamana göre (3,13, 3,60, 3,33, 1,29) değerleri şeklinde göstermiştir. Karbonil piklerinde 1740 nm dalga boyunda ısı ve zamana bağlı olarak artış görülmektedir. Buna göre en belirgin değişiklikler 8 saatlik ısıtma işlemi için 180 ve 210 ° C de gerçekleşmiştir. Yüzey enerjileri üç farklı çözelti ile temas açısı ölçümü sonucu Young eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Bu numunelerin yüzey enerjisi bileşenlerinde nonpolar etkiler artmış ve hidrofobik hale gelmiştir.

Anahtar Kelimeler: Isıtma işlemi, Sedir (*Cedrus libani* A. Rich.), Fiziksel Özellikler, Kimyasal Özellikler, FTIR, Temas Açısı, Modifikasyon.

2016, 90 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

CHEMICAL AND PHYSICAL PROPERTIES OF MODIFIED CEDAR WOOD

Muhammed Zakir TUFAN

**Suleyman Demirel University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Forest Industry Engineering**

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Birol ÜNER

In this thesis, physical and chemical properties of heat treated *Cedrus libani* A. wood were investigated. Heat treatment was carried out at four different temperatures (120, 150, 180 and 210 ° C) and three different time period (2, 5 and 8 hours). Chemical properties of the samples were detected with FTIR spectroscopy using KBr pellets. Heat treatment generally results in chemical changes in the cell wall, hemicellulose degradation and the modification of long chain molecules, in addition chemical changes including the esterification of hydroxyl groups and reduction of hemicellulose and the number of accessible OH groups within wood. Hydroxyl groups (H1429/897) changed in heat treated samples and crystallinity increased with temperature (1,21, 1,33, 1,25, 1,14 for 8hr treatment period, respectively). Cellulose ratio (A1370/670) varied with heat treatment in control sample was (3,30, 4,66, 2,39, 4,03) where as treated samples varied with time and temperature (3,13, 3,60, 3,33, 1,29). Carbonyl peaks at 1740nm increased with time and heating periods. The most apparent changes takes place at 180 and 210 C for 8 hours treatment. Surface energy of the samples were detected with Young equations. Nonpolar content of the surface energy of these samples reduced and they become more hydrophobic.

Keywords: Heat treatment, Cedar (*Cedrus libani* A.Rich.), Physical Properties, Chemical Properties, FTIR, Contact Angle, Modification.

2016, 90 pages

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının planlanmasın da, araştırılmasın da ve yürütülmesinde desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren Sayın hocam Prof. Dr. Birol ÜNER e, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Örneklerin hazırlanmasında ve laboratuvar çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen, Arş. Gör Tuğba YILMAZ AYDIN a, ve Emrah Onur TATLI ya teşekkür ederim.

Manevi desteklerini esirgemeyen ve bugünlere gelmemde en büyük katkısı olan aileme de sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Muhammed Zakir TUFAN
İSPARTA, 2016

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Selüloz moleküllerinin oluşturduğu elementer fibriller	11
Şekil 2.2. Hücre çeperinin yapısı.	13
Şekil 2.3. Selülozun yapısı.	14
Şekil 2.4. Selülozun küvet ve sandalye formu.	14
Şekil 2.5. Selülozun farklı kristalen formları.	15
Şekil 2.6. Selülozun Mersevizasyon İşlemi.	16
Şekil 2.7. Selülozun kristal ve amorf yapısı.	17
Şekil 2.8. Hemiselülozu oluşturan şeker birimleri.	18
Şekil 2.9. Ligninin genel yapısı.	19
Şekil 2.10. Ligninin prekursorleri.	20
Şekil 2.11. Odun modifikasyon türleri.	23
Şekil 2.12. Hücresel olarak farklı odun modifikasyon türlerinin şematik gösterimi.	24
Şekil 2.13. Asetik anhidrit ile odun arasındaki reaksiyon mekanizması.	26
Şekil 2.14. Hücre duvarında meydana gelen daralmanın gösterimi.	28
Şekil 2.15. Hücre çeperinde meydana gelen kuruma ve genişleme gösterimi.	28
Şekil 2.16. Hücre çeperinde meydana gelen termal modifikasyonu gösterimi.	29
Şekil 2.17. Isıl İşlem Safhaları.	30
Şekil 2.18. Toros sedirinin yaşlı ve genç örnekleri.	33
Şekil 2.19. Toros sedirinin kozalak ve sürgünleri.	34
Şekil 2.20. Toros sedirinin Türkiye deki doğal yayılışı.	35
Şekil 2.21. Toros sedirinin mikroskobik yapısı.	39
Şekil 3.1. Isıl işleme tabi tutulan sedir örneklerinin temas açısı ölçümleri.	42
Şekil 4.1. Isıl işleme tabi tutulmuş sedir odunu örneklerinin farklı sıcaklıklarda (120-150-180-210 °C) ve sürenin 8 saat diliminde sabitlenmesi sonucunda fonksiyonel gruplarında meydana gelen değişimlerin FTIR spektroskopisi ile gösterimi.	44
Şekil 4.2. Isıl işleme tabi tutulmamış kontrol örneği ve 120 °C de 2, 5 ve 8 saat ısıtıl işleme tabi tutulmuş sedir odunu örneklerinin FTIR spektroskopisi.	46
Şekil 4.3. Isıl işleme tabi tutulmamış kontrol örneği ve 150 °C de 2, 5 ve 8 saat ısıtıl işleme tabi tutulmuş sedir odunu örneklerinin FTIR spektroskopisi.	46
Şekil 4.4. Isıl işleme tabi tutulmamış kontrol örneği ve 180 °C de 2, 5 ve 8 saat ısıtıl işleme tabi tutulmuş sedir odunu örneklerinin FTIR spektroskopisi.	47
Şekil 4.5. Isıl işleme tabi tutulmamış kontrol örneği ve 210 °C de 2, 5 ve 8 saat ısıtıl işleme tabi tutulmuş sedir odunu örneklerinin FTIR spektroskopisi.	47
Şekil 4.6. 120 °C (2, 5, 8) saatte ısıtıl işleme tabi tutulmamış kontrol örneği ile ısıtıl işleme tabi tutulmuş sedir odunu örneklerinin 3400 cm ⁻¹ (O-H bağı gerilimi) ve 2970-2850 cm ⁻¹ (C-H bağı gerilimi) de meydana gelen değişikliklerin görünümü.	48
Şekil 4.7. 150 °C (2, 5, 8) saatte ısıtıl işleme tabi tutulmamış kontrol örneği ile ısıtıl işleme tabi tutulmuş sedir odunu örneklerinin 3400 cm ⁻¹ (O-H bağı gerilimi) ve 2970-2850 cm ⁻¹ (C-H bağı gerilimi) de meydana gelen değişikliklerin görünümü.	49
Şekil 4.8. 180 °C (2, 5, 8) saatte ısıtıl işleme tabi tutulmamış kontrol örneği ile ısıtıl işleme tabi tutulmuş sedir odunu örneklerinin 3400 cm ⁻¹ (O-H bağı gerilimi) ve 2970-2850 cm ⁻¹ (C-H bağı gerilimi) de meydana gelen değişikliklerin görünümü.	50
Şekil 4.9. 180 °C (2, 5, 8) saatte ısıtıl işleme tabi tutulmamış kontrol örneği ile ısıtıl işleme tabi tutulmuş sedir odunu örneklerinin 3400 cm ⁻¹ (O-H bağı gerilimi) ve 2970-2850 cm ⁻¹ (C-H bağı gerilimi) de meydana gelen değişikliklerin görünümü.	51

Şekil 4.10. 120 °C (2, 5, 8) saatte ısıtılma tabi tutulmamış kontrol örneği ile ısıtılma tabi tutulmuş sedir odunu örneklerinin parmak izi bölgesinde (1800- 800 cm ⁻¹) meydana gelen değişikliklerin görünümü	52
Şekil 4.11. 150 °C (2, 5, 8) saatte ısıtılma tabi tutulmamış kontrol örneği ile ısıtılma tabi tutulmuş sedir odunu örneklerinin parmak izi bölgesinde (1800- 800 cm ⁻¹) meydana gelen değişikliklerin görünümü	53
Şekil 4.12. 180 °C (2, 5, 8) saatte ısıtılma tabi tutulmamış kontrol örneği ile ısıtılma tabi tutulmuş sedir odunu örneklerinin parmak izi bölgesinde (1800- 800 cm ⁻¹) meydana gelen değişikliklerin görünümü	53
Şekil 4.13. 210 °C (2, 5, 8) saatte ısıtılma tabi tutulmamış kontrol örneği ile ısıtılma tabi tutulmuş sedir odunu örneklerinin parmak izi bölgesinde (1800- 800 cm ⁻¹) meydana gelen değişikliklerin görünümü	54



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Toros sedirinin Fiziksel ve Mekanik özelliklerine ait bulgular	5
Çizelge 2.2. Sedir örneklerinin kimyasal analizi.....	6
Çizelge 2.3. Toros sediri odununun bazı fiziksel ve mekanik özellikleri.	7
Çizelge 2.4. Toros sedirine ait özgül ağırlık değerleri.	35
Çizelge 2.5. Toros sedirinde üç boyutta meydana gelen değişimler.	36
Çizelge 3.1. Isıl işleme tabi tutulan sedir örneklerinin sıcaklık ve saat aralıkları.	41
Çizelge 4.1. Modifikasyonda genel kabul görülenIR spektrumunda dalga boylarına karşılık gelen fonksiyonel grupların gösterimi.	45
Çizelge 4.2. Isıl işleme tabi tutulan Sedir odunu örneklerinin 120, 150 ve 210 °C’lerde farklı sürelerde elde edilen bazı kristal yapı özellikleri.....	55
Çizelge 4.3. Isıl işleme tabi tutulan sedir odunu örneklerinin 180 °C’de farklı sürelerdeki bazı kristal yapı özellikleri.	56
Çizelge 4.4. Modifiye edilmiş sedir odunu örneklerinde kristallik indeksinde ve hidrojen bağ enerjisinde meydana gelen değişiklikler.	57
Çizelge 4.5. Isıl işleme tabi tutulmuş sedir odunu örneklerinin farklı sıcaklık ve sürelerdeki yüzeylerindeki serbest enerji bileşenleri.	59

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

CrI	Kristallik indeksi
DP	Polimerizasyon derecesi
E _H	Hidrojen bağ enerjisi
FTIR	Fourier Infrared Spektropisi
K	Sabit değer
KBr	Potasyum bromür
LOI	Yanal düzen indeksi
m	Metre
ML	Orta lamel
mm	Milimetre
OH	Hidroksil grupları
P	Primer
RH	Rutubet
TCI	Toplam kristallik indeksi
TS	Türkiye Standartları Enstitüsü
UV	Ultraviyole ışını
V	OH grupları bağ frekansı
V ₀	Serbest OH gruplarının karşılıklı standart frekansı
VTT	Finlandiya Teknik Araştırma Merkezi
W	Granüllü tabaka
γ^-	Elektron verici
γ^+	Elektron alıcı

1 GİRİŞ

Eski dünya olarak adlandırdığımız "Doğu Akdeniz" havzası bugün bize komşu olan topraklar ile Mezopotamya'yı kapsamaktaydı. İnsanlar bu havzadan uzaklaştıkları zaman dünyanın sonuna geleceklerini düşünürlerdi. Bu bölgede "okyanus" diye adlandırılan ırmak her şeyin sınırını oluşturunuyordu. Bu "Doğu Akdeniz" havzası çok geniş sedir ormanları Lübnan Dağları, Antilübnan Dağları, Hermon Dağı, Amanos Dağları ve Toros Dağları üzerinde konumlanmıştı. Bu özelliğinden dolayı sedire eski uygarlıklara hiç küçümsenmeyecek derece de katkı yapmasına olanak tanımıştır (Yeşilkaya, 1992).

Eski uygarlıklardan günümüze kadar kullanılan sedir şan, görkem ve zenginliğin sembolü olarak bilinir. Dünyanın ilk süper gücü ve aynı zamanda ilk uygarlığı olan Mısır uzun boylu, kalitesi yüksek, kokusu güzel ve çürümeye karşı dirençli olan sedir odununa karşı önemli bir yer ayırmıştır. Bunun en önemli örneği sedir kerestesi alımı altın ve gümüş karşılığında 4. Hanedanın ilk firavunu olan Snefru döneminde gerçekleştirilmiştir (Yeşilkaya, 1992). Yunanlılarda ise kadınlar sedirin günlük yongalarını bir taş üstünde iyice ezdikten sonra su katıp hamur haline getirmişlerdir. Bu hamuru yüzlerine gövdelerine sürerlermiş. Böylece çok güzel koku kazanırlardı. Bir gün sonra vücutları üzerindeki lapayı kaldırdıklarında derileri pırıl pırıl taze renk alırdı (Ökmen, 1993). Yine Mısırlılar döneminde Fenike'nin biblos limanından 40 gemilik sedir odunu deniz yoluyla Mısra getirilmiştir. Getirilen bu sedir tomrukları gemi inşasında ve firavunun sarayında kullanılmıştır (Çepel, 1959).

Mısır yazılı kaynaklarında aş (sedir) olarak geçmiştir. Eski Mısırlılar sediri getirmek için Biblos'tan daha kuzeye doğru gittikleri yönünde herhangi bir bilgi mevcut değildir. Ancak Fenikelilerle büyük mal siparişleri için etkili örgütlenme yoluna gidilmiştir (Yeşilkaya, 1992). Fenikeliler sedir odununu Mısırlılara altın, gümüş, madeni eşya ve papirüs karşılığında satmışlardır (Chaney ve Basbous, 1978). Lübnan Dağlarındaki sedirlerin varlığı Fenikelileri tarihte büyük bir ticaret ve deniz gücüne ulaşmalarını sağlamıştır. Bu sedirlerin varlığı ne kadar genişlikte olduğu tam olarak bilinmemekle beraber Fenikelilerin yıllarca sömürüye karşı direnmeleri bunu göstermektedir. Ayrıca Fenikeliler sediri gemi inşaatında, kapı, sandık, ağaç oymacılığı gibi eşyaların yapımında kullanmışlardır. Mısırdaki ise sedir odunundan elde

edilen beyaz reçine mumyalama işleminde kullanılmıştır. Devlet büyüklerin tabutları da sedir odunundan yapılmıştır (Yeşilkaya, 1992).

Asurlar zamanında sedir ülkede doğal olarak yetişmemiştir. Başka yerlerden getirtilerek yetiştirilmiştir. Bu getirtilen sedirler ile doğal botanik bahçesi kurmuşlardır. Yeni Babil devleti zamanında ise dünyanın yedi harikasından biri olan Babil'in Asma Bahçelerini sedirden yapmışlardır. Asurlar zamanında sedir savaş tazminatı için de kullanılmıştır (Yeşilkaya, 1992). Dünyanın Yedi Harikasından biri olan Efes'teki Artemis Tapınağında da sedir odunu kullanılmıştır (Baş, 1968). Binlerce yıl süren kesimler sonucunda Lübnan bölgesinde kalan sedir ağaçları azalmaya başlamıştır. Bu bölge Roma Devletinin hâkimiyetine girdikten sonra Romalı hükümdarlar tarafından sedir ağaçlarını koruma altına almaya yönelik tedbirler alınmaya başlanmıştır (Yeşilkaya, 1992).

Ertem (1987) Hitit metinlerinde geçen "erin" sözcüğünün sedir anlamına geldiğini ve Anadolu'yu bir sedir ülkesi haline getirdiğini belirtmiştir (Yeşilkaya, 1992). Yapılan bazı araştırmalarda İç Anadolu Stebi doğal halinde olup fakir bir plato özelliğinde olduğu göstermiştir (Baş, 1968). Öne sürülen başka bir teze göre İç Anadolu Stebi doğal karakterde olup orman ve çeşitli bitkilerden oluşmuştur. Zamanla bu bölge düz bir plato haline gelmiştir. Yapılan kazılarda bulunan çeşitli ağaç örnekleri bu tezi güçlendirmiştir (Aytuğ, 1970).

Milat zamanında yaşamış olan Plunuis'a göre sedir ağacı sıcak yerler için yaratılmıştır. Bundan dolayı Antalya-Fethiye arası, Afyon, Kütahya ve Eskişehir bölgelerindeki dağlarda yetişmiştir. Bu bölgelerde bulunan sedir ağaçları Mısırlı İbrahim paşanın buraları fethetmesiyle birlikte bölgede bulunan sedir ağaçları gemi inşaatı ve yapı kerestesi olarak kullanılmak amacıyla Mısıra taşınmıştır. Bundan dolayı zamanla buradaki sedirlerde azalma meydana gelmiştir (Baş, 1968).

Osmanlı zamanında ise sedir kendiliğinden yetişen bir bitki olarak kabul edildiğinden kullanımı sınırlanmamıştır. Osmanlı zamanında büyük miktarda sedirin kullanıldığı projelerden biri "Hicaz Demiryolu" inşaatı olmuştur. Birinci Dünya savaşında ise demiryolu inşaatında kullanılmıştır (Yeşilkaya, 1992).

Hücre çeperinin iskeletini selüloz mikrofibrilleri meydana getirmektedir. Birbirleri ile zayıf hidrojen bağları ile bağlı ve farklı yönlerde dizilmiş durumdaki mikrofibriller hücre çeperinin temel yapısını oluşturur. Termal ve kimyasal işlemlerle hücre çeperi bileşenlerinde farklılıklar meydana gelmektedir (Hill, 2007).

Termal işlemler hücre çeperinde bozulmaya neden olmaktadır. Bu değişiklikler malzeme özelliklerini değiştirmektedir. Selüloz higroskopik bir maddedir ve selüloz zincirleri üzerindeki hidroksil grupları su ile hidrojen bağları oluşturacak şekilde dizilmişlerdir. Yapılan işlemler sonucunda lifler bir araya gelmekte ve birbirleri arasında güçlü bağlar oluşturmaktadır. Oluşan bağlar ve kapanan lümenler nedeniyle suyun hücre lümenlerine ve diğer açıklıklara girmesi önlenmektedir. Liflerin birbirine bağlanarak daha büyük bir ünite oluşturmasıyla suyun ulaşabileceği yüzey alanı daralmaktadır kristal yapılar ortaya çıkmaktadır. Isıl işlemlerden ilk etkilenen hemiselülozlar olmaktadır. Hemiselülozların bozulması asetik asit oluşmasıyla başlar ve bu asit karbonhidratların depolimerizasyonunu katalizler. Hemiselülozlar ayrıca dehidrasyona uğrar ve hidroksil grupları azalır. Kristal yapıdan dolayı selüloz hemiselülozdan daha az etkilenir. Amorf selüloz bozunur ve selüloz kristal yapısı artar. Su alımını engeller. Yüzey özellikleri değişir (Boonstra vd., 2007).

Ahşap organik bir malzemedir ve diğer malzemelerden ayrı özellikler gösterir. Genişleme ve daralma plastik ve metal gibi malzemelerde yüksek ısı ile meydana geldiği halde ahşapta rutubetin etkisi ile oda sıcaklığında bile meydana gelebilmektedir. Ahşabın rutubet alıp şişmesi ya da verip daralması, kereste, yapı ve mobilya sektöründe büyük bir problemdir. Yüksek ısıl işlem ahşabın özelliklerini geliştirmede kullanılan uygun bir yöntemdir. Ahşabın termal ve kimyasal modifikasyonu ile yapısında bulunan kimyasallardaki fonksiyonel grupları çeşitli işlemlerle müdahale edilerek değişimi sağlanmaktadır. Isıl işlem toksik kimyasal uygulamalarını azaltır, higroskopik özellikleri iyileştirir, boyutsal stabilite artar, renk ve kimyasal yapıda değişiklikler meydana getirir. Bu yüzden yüksek ısıl işlem odun modifikasyonu olarak görülür. Sedir (*Cedrus libani A.Rich.*) Türkiye için önemli bir ağaç türüdür. Bu çalışmada amaçlanan ısıl işlem ile malzemenin fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenerek değişiklikler ortaya konacaktır.

2 KAYNAK ÖZETLERİ

Toros sediri dünyada en geniş alanı ülkemizde mevcut olup en iyi meşcereleri ülkemizde bulunmaktadır. Toros sediri uzun yıllardır değişik alanlarda kullanılmaktadır. Günümüze kadar Toros sediri üzerinde değişik inceleme ve araştırmalar yapılmıştır.

Berkel (1954), Lübnan Sedirinin Teknik Vasıfları Üzerine bir araştırma yapmıştır. Bu çalışmasında lif doygunluğu rutubet halinde, su miktarı %21 olarak tespit edilmiş, yaşayan Sedir ağacında, ortalama olarak diri odun içinde % 115,5, öz odun içerisinde ise % 39,3 su miktarı bulunmuştur. Toros Sediri odununun iyi kalitede olduğunu gösteren, statik kalite değeri (Cote Statique) 8,6 olarak saptanmıştır, dinamik kalite değeri 1.89 olarak bulunmuştur. Bu değer 1-2 arasında olduğundan, Toros Sediri dinamik eğilme direnci iyi olan ağaçlardan olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca Toros Sedirinin fiziksel ve mekanik özelliklerine ait diğer bulgular Çizelge 2. 1.' de görüldüğü gibi saptanmıştır:

Çizelge 2.1. Toros sedirinin Fiziksel ve Mekanik özelliklerine ait bulgular

Fiziksel ve Mekanik Özellikler	Değerler		
	Minimum	Ortalama	Maximum
Tam Kuru Özgöl Ağırlık gr/cm ³	0.380	0.487	0.620
Hacim Ağırlık Değeri gr/cm ³	0.338	0.437	0.576
Liflere Paralel Yönde Basınç Direnci	-	-	-
Tam Kuru % 0	511.6	766.0	966.8
Hava Kuru % 15	240.0	449.7	600.0
Hava Kuru Halinde Eğilme Direnci kg/cm ²	450.0	768.3	1250.0
Hava Kuru Halinde Lifler Dik Yönde Çekme Direnci kg/cm ²	8.0	16.0	22.0
Yarılma Direnci kg/cm ²	-	-	-
Su Miktarı % 9,5 - % 12,8 ve Radyal Yönde	3.2	4.4	5.5
Su Miktarı % 9,0 - %14,7 ve Teğet Yönde	4.1	5.5	6.8
Hava Kuru Halinde Dinamik Eğilme Direnci kgm/cm ²	0.075	0.450	1.125

Toros Sedirinin kağıt ve selüloz endüstrisinde önemini belirlemek için traheid boyları incelenmiş ve traheid uzunluklarının ortalama 3-4 mm., traheid genişliklerinin ise ortalama 0.012 mm. oldukları saptanmıştır. Toros Sediri odunundan kalsiyum bisülfite metodu ile elde edilen selüloz verimi % 35- 37 arasında bulunmuştur.

Hillis (1984), yaptığı çalışmada ısıtıl işlemin ağaç malzemedeki bulunan selüloz, hemiselüloz ve lignin miktarlarında önemli değişiklikler meydana getirdiğini belirtmişlerdir.

Önal ve Ferah (1984), Toros Sediri (*Cedrus libani* A.Rich.) odununun kimyasal bileşiklerinin saptanması üzerine çalışma yapılmıştır. Yapılan çalışmada sedir örnekleri Fenike, Fethiye ve Elmalıdan alınmıştır. Bu alınan sedir örneklerinin kimyasal analizleri yapılmıştır. Elde edilen veriler Çizelge 2. 2.' de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Sedir örneklerinin kimyasal analizi.

KİMYASAL BİLEŞENLER	% ORANLAR
Holoselüloz	% 69.51
Lignin	% 29.88
Pentozan	% 14.34
Kül	% 0.49
Alkol – Benzende çözünürlük	% 6.52
Eterde çözünürlük	% 5.61
% 1'lik NaOH de çözünürlük	% 18.24
Sıcak suda çözünürlük	% 7.87

Kimyasal bileşen analizi sonucunda elde edilen verilere dayanılarak Toros sedirinin selüloz ve kâğıt sanayiinde değerlendirilmesinin mümkün olduğu saptanmıştır. Bu değerlendirmeye göre ince çaplı ağaçların kullanılması da uygun olduğu kalın çaplı ağaçların ise fazla lignin ve ekstraktiften dolayı kimyasal madde, enerji ve zaman kayıplarına neden olabileceğini belirtmiştir.

Erten (1984), Toros Sedirinin (*Cedrus libani* A. Rich.) çeşitli yöntemlerle emprenyesi üzerine çalışmalar yapmıştır. Yapılan çalışmada sedir odununun zor emprenye olabildiği sedir ne kadar çabuk kesilip ne kadar çabuk besi suyunu çıkarma yöntemi ile emprenye edilirse süre o kadar kısalmıştır sonucuna varılmıştır.

Erdin (1985), Toros sediri (*Cedrus libani* A.Rich.) odununun anatomik yapısı ve özgül ağırlığı üzerine araştırmalar yapmıştır. Araştırmanın sonucunda Toros Sediri odunun makroskopik-mikroskopik özelliklerine ait bulgular verilerek, traheid boyutlarının oranlanmasıyla bulunan; keçeleşme katsayısı, esneklik oranı, F faktörü, runkel oranı, rijidite özellikleri iyi sonuçlar verdiğiinden selüloz ve kâğıt sanayiinde değerlendirilmesinin mümkün olduğunu saptamıştır.

Demetçi (1986), Toros Sediri (*Cedrus libani* A.Rich.) odununun bazı fiziksel ve mekanik özellikleri üzerine araştırma yapmıştır. Bu çalışmada; Sedirin yoğun yayılış gösterdiği Elmalı, Finike ve Fethiye bölgeleri baz alınmıştır. Alınan örnekler deneme alanında numaralanarak ve rastlantı sayılar tablosundan faydalanılarak seçilmiştir. Şekil olarak düzgün örnekler seçilmiştir. Deney laboratuvar ortamında 18 örnek üzerinden gerçekleştirilmiştir. İşlem sonucu Çizelge 2. 3.' de verilen değerler bulunmuştur.

Çizelge 2.3. Toros sediri odununun bazı fiziksel ve mekanik özellikleri.

	Tam Kuru Özgöl Ağırlık gr/cm³	Hücre Çeperi Hacmi %	Hava Boşluğu Hacmi %
Minimum	0.380	25.33	74.67
Ortalama	0.474	31.60	68.40
Maksimum	0.658	43.87	56.13

Toros Sedirinin tam kuru özgöl ağırlık değeri 0.380 gr/cm³ ve maksimum özgöl ağırlık değeri 0.658 gr/cm³ olarak bulunmuştur. Toros Sedirinin hava kuru özgöl ağırlığı için 540 örnek işleme tabi tutulmuş ve minimum sınır değeri 0,415 gr/cm³ maksimum sınır değeri 0,710 gr/cm³ bulunmuştur. Toros Sedirinin hacim yoğunluk değerini ölçmek için 259 adet numune kullanılmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda sedir odununun hacim yoğunluk değeri minimum 0,366 gr/cm³, maksimum 0,580 gr/cm³ ve ortalama 0,428 gr/cm³ çıkmıştır. Yapılan bu ölçümlerle Elmalı, Fenike ve Fethiye bölümlerinde kalan sedirlerin fiziksel özelliklerinin ölçümleri yapılmıştır.

Toros Sediri odununun mekanik özelliklerini ölçmek için Fethiye, Fenike ve Elmalı bölgelerinden getirilen 18 adet deneme ağacı uygun hale getirdikten sonra ölçümler yapılmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda liflere dik yönde (Radyal) basınç direncinin aritmetik ortalama basınç değeri 126 gr/cm², minimum basınç değeri 74 kg/cm² ve maksimum basınç değeri 201 kg/cm² bulunmuştur. Liflere dik yönde (Teğet) basınç direncinin aritmetik ortalama basınç değeri 94 kg/cm², minimum basınç değeri 64 kg/cm² ve maksimum basınç değeri 123 kg/cm² bulunmuştur. Elastik modülü değeri ise 73.260 kg/cm² bulunmuştur. Liflere paralel yönde çekme direncinin aritmetik ortalama değeri 457 kg/cm², minimum çekme direnci 155 kg/cm² ve maksimum çekme direnci ise 751 kg/cm² bulunmuştur. Liflere

paralel yönde makaslama direncinin aritmetik ortalaması 74.95 kg/cm², minimum ve maksimum değerler ise sırasıyla 52,2 kg/cm² 100,0 kg/cm² olarak bulunmuştur.

Yıldız (2002), araştırmasında ısıtma işlemi uygulanan doğu kayını ve doğu ladini odunlarının fiziksel, mekanik, teknolojik ve kimyasal özelliklerini atmosferik şartlarda 2, 6 ve 10 saat 130, 150, 180 ve 200 °C de incelemiştir. Sonuçta fiziksel özelliklerden, boyutsal stabilizasyonda, ısıtma işlemin etkili olduğunu söylemiştir. Ayrıca mekanik ve fiziksel özelliklerde maruz kaldığı şartlar ve sıcaklığın artması bir düşüşün meydana geldiğini ve bu işlem sürecinde en çok holoselülozların bozulduğunu belirtmiştir.

Ale'n et al. (2002), tarafından yapılan çalışmada ladin (*Picea abies* L.) buhar atmosferinde 180-225 °C sıcaklıklar altında 2-8 saat arasında muamele edilmiştir. Bu işlem sonucunda örneklerin kimyasal analizinde ısıtma süresince karbonhidratların ligninden daha fazla degrade olduğu belirlenmiştir.

Tjeerdsma ve Militz (2005), kayın ve sarıçam odunlarına 145 °C sıcaklıkta 4 saat süre ile ısıtma işlemi uygulandıktan sonra FTIR spektroskopisinde analizleri yapmışlar. Analizleri sonucunda sıcaklığın artması ile beraber hemiselüloz gruplarının parçalanmaya başladığını belirtmişlerdir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda asetik grupların çatladığı gözlemlenmiştir.

Nuopponen (2005), yaptığı çalışmada sarıçam odununu FTIR ve UV-Raman Spektroskopisiyle termal olarak değişimleri incelemiştir. Yapılan analizlerde ısıtma işlemi görmüş odunun yapısı 200 °C' nin altındaki sıcaklıklarda modifiye olduğunu göstermiştir. Bu modifikasyonlar odun reçine bileşenlerinin parçalanması ya da uzaklaşması kadar hemiselülozların parçalanması, ligninin kondenzasyonu ve depolimerizasyon reaksiyonlarının olduğu belirtilmiştir. Yapılan analizlerde ısıtma işlemi tabii tutulan odun, mantar saldırıları ve zararlılarına karşı direnci artmıştır. Isıtma işlemi görmüş odunun yüzeyindeki lignin işlem görmemiş oduna göre daha zayıftır. Isıtma işlemi görmüş odun daha düşük denge rutubeti ve şişmeye sahipken ayrıca mantar ve dış ortama karşı direnci artmıştır.

Aydemir (2007), ısıtma işlemi tabii tutulan göknar (*Abies bornmülleriana* Mattf.) ve gürgen (*Carpinus betulus* L.) odunlarının bazı fiziksel, mekanik ve teknolojik özelliklerini

belirlemiştir. Örnekler atmosferik şartlar altında 3 farklı sıcaklık (170, 190 ve 210 °C) ve zaman diliminde (4, 8 ve 12 saat) hazırlanmıştır. Uygulama sonucunda örneklerin fiziksel özellikleri üzerinde özellikle de denge rutubeti ve renk değişimlerinde olumlu sonuç verdiği, sıcaklık ve sürenin artmasıyla birlikte odunun mekanik özelliklerinde düşüş meydana geldiği gözlemlenmiştir.

Korkut vd., (2007), ısıtma işlemi tabi tutulan İskoç çamı (*Pinus Sylvestris* L.) odununun bazı mekanik özelliklerini üç farklı sıcaklık (120, 150 ve 180 °C) ve zaman diliminde (2, 6 ve 10 saat) incelemiştir. İşlem sonucunda zaman ve sürenin artışıyla beraber kontrol örneklerine göre ısıtma işlemi tabi tutulan örneklerin mekanik özelliklerinde azalma meydana geldiği tespit edilmiştir. En az düşüş 120 °C 2 saatlik dilimde meydana gelmiştir. Isıtma işlemi her ağaç türü için uygun sıcaklık aralıkları belirlenerek mukavemet değerlerinde herhangi kayıp olmaksızın kullanılabileceği, ayrıca herhangi bir ticari değeri olmayan ağaç türleri ısıtma işlemi tabi tutularak daha önce kullanılmadığı alanlarda kullanılabilir sonucuna varmışlardır.

Karakaş (2008), ısıtma işlemi görmüş odunların daha fazla lignin içerdiği ve ısıtma işlemi görmüş odunda ekstraktif bileşikler ve bazı hemiselülozların parçalanması nedeniyle ısıtma işlemi görmemiş odunla karşılaştırıldığında, daha düşük asitlik sayısına sahip olduğu tespit edilmiştir. Ahlat odunu üzerinde yapılan bir çalışmada odunun fiziksel ve mekanik özellikleri üzerinde ısıtma işleminin etkisi araştırılmıştır.

Aydemir ve Gündüz (2009), higroskopik bir materyal olan ağaç malzemenin birçok kullanım avantajı vardır. Bunlardan bazıları düşük yoğunluğa sahip olmaları, yüksek direnç özelliği göstermeleri, işlenebilir olmaları, ısıya ve elektriğe karşı yalıtkan özellik göstermeleri olarak söylenebilir. Bunun yanında bir takım dezavantajları da bulunmaktadır. Bunlar arasında; ağaç malzemenin yanması, çürümesi ve ortamın bağıl nemi ve sıcaklığına bağlı olarak su alıp vererek çalışmasıdır. Genişleme ve daralma diğer malzemelerde yüksek ısı ile meydana geldiği halde ahşapta rutubetin etkisi ile oda sıcaklığında bile meydana gelebilmektedir. Ahşabın rutubet alıp şişmesi ya da verip daralması, kereste, yapı ve mobilya sektöründe büyük bir problemdir. Ahşabın modifikasyonu ile yapısında bulunan kimyasallardaki fonksiyonel grupların çeşitli işlemlerle müdahale edilerek değişimi sağlanmaktadır. Odun modifikasyon farklı şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Kimyasal ya da termal işlemlerle

hidroksil guruplarında değişiklikler sağlanarak boyutsal kararlılık gibi özellikler kazandırılmaktadır. Problem oluşturan boyutsal stabilizasyonun yanında, biyolojik saldırılar gibi problemler de olabilmektedir. Nem içeriğinin, odunun direnci üzerinde önemli bir etkisi vardır. Çünkü mantar ve bakteriler yaşamlarını sürdürebilmek için suyun varlığına ihtiyaç duyarlar. Nem oranı %20'nin altında tutulduğunda mantar ya da bakterilerin yaşamaları için su miktarı yeterli olamamaktadır. Odun %20'nin altındaki nem içeriklerine kurutulduktan sonra gerçekleşen koruma hem çevreye dost hem de etkili bir yöntemdir. Fakat bu durum her zaman etkili olamamaktadır. Isıyla muamele edilmiş odun kalitesi önemli derecede etkilenmektedir.

Elyıldırım (2009), yapılan çalışmada ısıt işlem uygulanan gürge yapraklı kayacık (*Ostrya carpinifolia Scop.*) odununun teknolojik özellikleri incelenmiştir. Isıt işlem sonucunda odunun fiziksel özellikleri üzerindeki etkisi özellikle boyut stabilizasyonu üzerinde memnun edici bulunmuştur. Fiziksel ve mekanik özelliklerde genellikle artan sıcaklık ve süreye bağlı olarak bir düşüş kaydedilmiştir.

Altınok vd., (2010), ısıt işlem uygulamasının ağaç malzeme üzerinde hiçbir kimyasal madde kullanmadan boyutsal stabilizasyon da önemli bir odun modifikasyon yöntemi olduğunu belirtmişlerdir. Böylece çevre ve insan sağlığına zarar vermeden odunda hacimsel genişlemenin yaklaşık %50 oranında azaltılabilmesi, ısıt işlem uygulanmış dışbudak ve karaçam odunlarında boyutsal kararlılığın önemli olduğu rutubetli ortamlarda kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

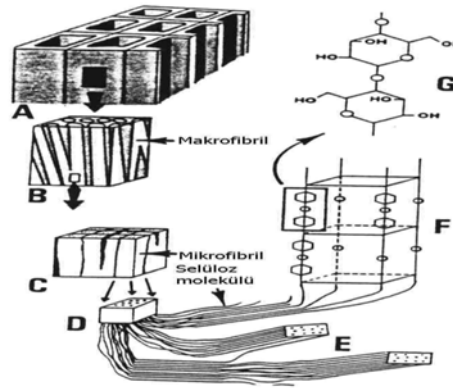
Akkılıç vd., (2014), yaptığı çalışma sonucunda, ahşabın kullanımı esnasında ve sonrasında sağladığı birçok avantaja rağmen özellikle dış hava koşullarında kullanıldığında malzeme bünyesinde değişiklikler meydana geldiğini belirtmişlerdir. Bu değişiklikleri önlemenin en önemli yolu ısıt işlem uygulaması olduğunu belirtmişlerdir. Isıt işlem uygulanmış ahşap malzemenin hem iç hem de dış mekanlar da kullanılabileceğini ortaya koymuşlardır.

2. 1. Hücre Çeperinin İnce Yapısı

2. 1. 1. Hücre çeperi bileşenleri

Hücresinin temel bileşenlerinden olan selüloz ve hemiselüloz karbonhidratlardan oluşur. Karbonhidratların temel bileşeni de glikozdur. Bir diğer temel bileşen lignin ise fenolik maddeleri içerir. Selüloz, Hemiselüloz ve Lignin çok büyük molekülü ve kompleks bileşenler olup analizleri oldukça zor yapılabilen bileşiklerdir (Alemdaroğlu, 1998).

Hücre çeperinde selüloz kafes şeklinde olup iskeleti oluşturur. Hücre çeperi arasındaki boşluklara lignin, hemiselüloz ve yan bileşikler dolmaktadır (Hill, 2006). Selüloz, primer molekül bağları ile bağlanan glikoz anhidrit ($C_6H_{10}O_5$) ünitelerinden oluşmuş uzun zincir molekülünden meydana gelir (Fengel ve Wegener, 1983). Mikro fibriller selüloz uzun zincirlerinin yan yana gelmesiyle oluşur. Mikro fibriller kısmen tek tek iplikçikler halinde, kısmen birleşerek fibril demetleri şeklinde hücre çeperi iskelet dokusunu meydana getirir (Şekil 2. 1). Bir mikro fibril içerisindeki selüloz uzun zincir molekülünün birbirine paralel uzandığı bölgeler kristalit bölgeyi oluştururken, kısmen düzensiz uzandıkları bölgeleri amorf bölge oluşturur (Hill, 2006). Odunda kristal kısımlar daha fazla yer tutmaktadır (Deniz, 2012).



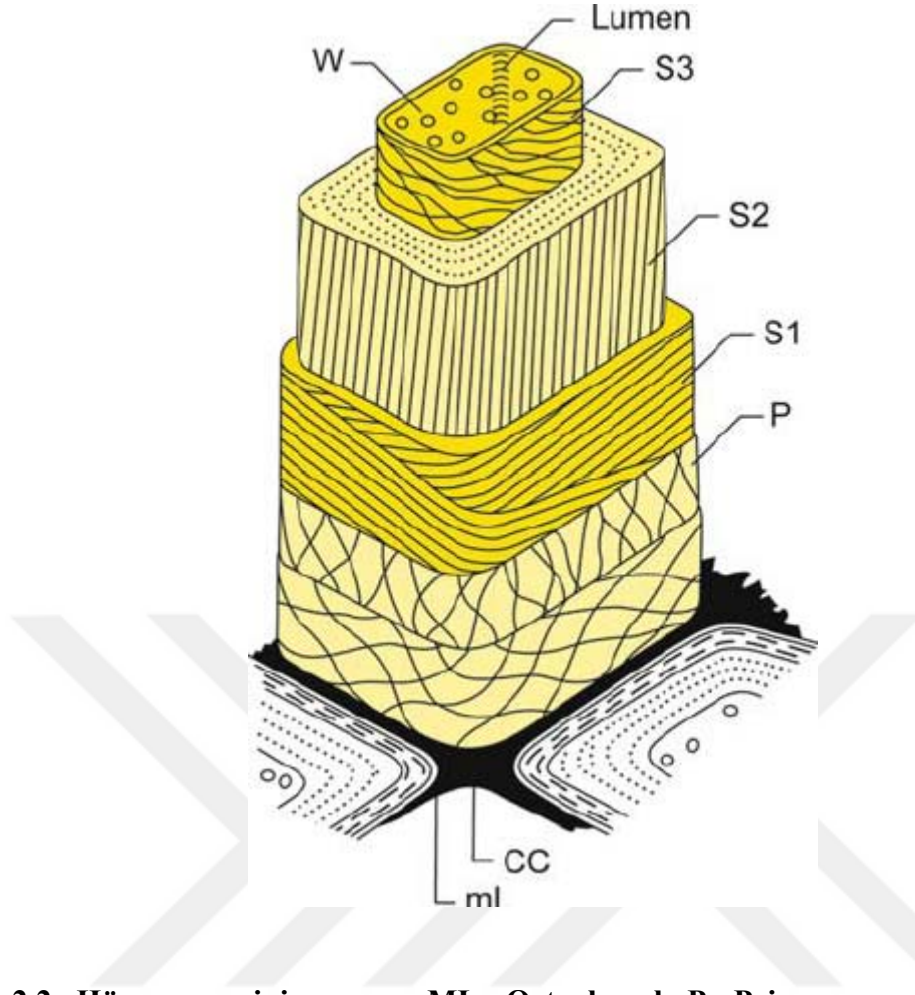
Şekil 2.1. Selüloz molekülünün oluşturduğu elementer fibriller (Deniz, 2012).

2. 1. 2. Hücre çeperinin yapısı

Hücre çeperi tabakalardan oluşur (Şekil 2. 2) (Hill, 2006). Mikro fibriller bir araya gelerek makro fibrilleri oluştururlar. Hücre çeperini oluşturan bu mikro fibrillerin yönü hücre çeperi tabakalarında farklıdır (Deniz, 2012). Bunlar da hücre çeperindeki çeşitli tabakaları meydana getirirler. Orta lamel hücreler arasında bulunmakta olan mikro fibriller ana bileşen olarak ligninden oluşmaktadır (Bozkurt ve Göker, 1996).

Hücre çeperinin en dış tabakası olan primer çeper mikro fibrillerden oluşur. Bu mikro fibriller gevşek bir yapıda olup düzensiz bir örgü şeklindedir. Aynı zamanda mikro fibriller hücre çeperi ile 85°'lik açı oluşturur. Yer yer primer çeperde birbirine paralel olan mikro fibriller % 5 – 10 selüloz içerir (Bozkurt, 1992; Bozkurt ve Göker, 1996).

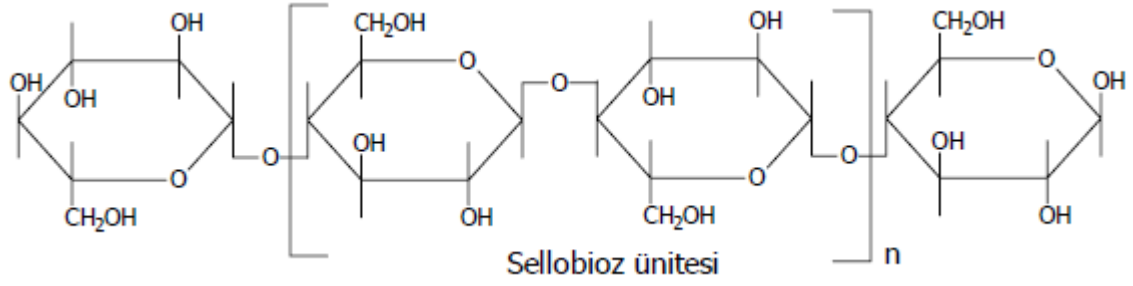
Sekonder çeper ise S₁, S₂ ve S₃ tabakalarından oluşur. S₁ ince dış tabakayı, S₂ kalın orta tabakayı ve S₃ ince iç tabakayı oluşturur. Büyük bir bölümü mikro fibrillerden oluşur. S₁ tabakasını oluşturan bu mikro fibriller hemen hemen birbirine paralel olup belirli yönde uzanırlar. Tabakanın dış kısmında mikro fibriller birbirine daha yatıkken iç kısımda 50° - 70°'lik açı yapan mikro fibriller bulunur. Ara tabaka olan S₂ mikro fibrilleri hücre eksenine ile 10° - 30°'lik açı yapar. % 50 oranında selüloz içerir. Hücre çeperinin en kalın tabakası ve aynı zamanda en fazla alan kaplayan tabakası olup yapılan işlemlerin en önemli bölümünü oluşturur. S₃ tabakasında bulunan mikro fibriller ise hücre eksenine ile 60°- 90°'lik açı yapar (Bozkurt, 1992; Bozkurt ve Göker, 1996; Deniz, 2012).



Şekil 2.2. Hücre çeperinin yapısı, ML: Orta lamel, P: Primer çeper S1, S2 ve S3: Sekonder çeper, W: Siğilli, granüllü tabaka (Agarwal, 2006).

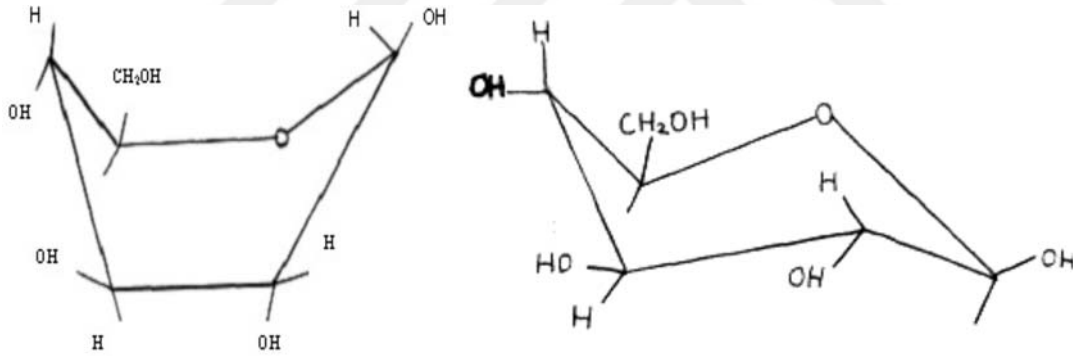
2. 2. Selüloz

Selüloz lineer bir yapıda olup primer molekül bağları ile anhidrit glikoz moleküllerinin birbirine bağlanmasıyla oluşur (Fengel ve Wegener, 1983; Bozkurt, 1992). Selülozun yapı taşı olan glikoz anhidrit üniteleri birbirine β -(1→4) glikozidik bağlarla bağlanmıştır (Granström, 2009; Taşkiran, 2014, Hon ve Shiraishi 1991). Bağlanma C1 ve C4 karbonları arasındaki bir suyun çıkmasıyla gerçekleşir. Selülozun yapısı Şekil 2. 3.' de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Selülozun kimyasal yapısı (Kırcı vd., 2001).

Selüloz moleküllerinin temel yapı taşları olan glukoz birimleri sandalye konformasyonundadır. Glukoz birimlerinin hidroksil gurupları ekvatorial, hidrojen atomları ise aksiyal durumdadır. Glukoz birimlerinden biri diğerine göre 180° 'lik bir dönüş yapmaktadır. Selüloz küvet ve sandalye formunda en düşük enerjiye sahiptir (Şekil 2. 4.). Bunun sonucu olarakta selüloz yapısında gerilimsiz bir lineer yapı ve daha az sterik engeller ortaya çıkar. (Fengel ve Wegener, 1983; Deniz, 2012).

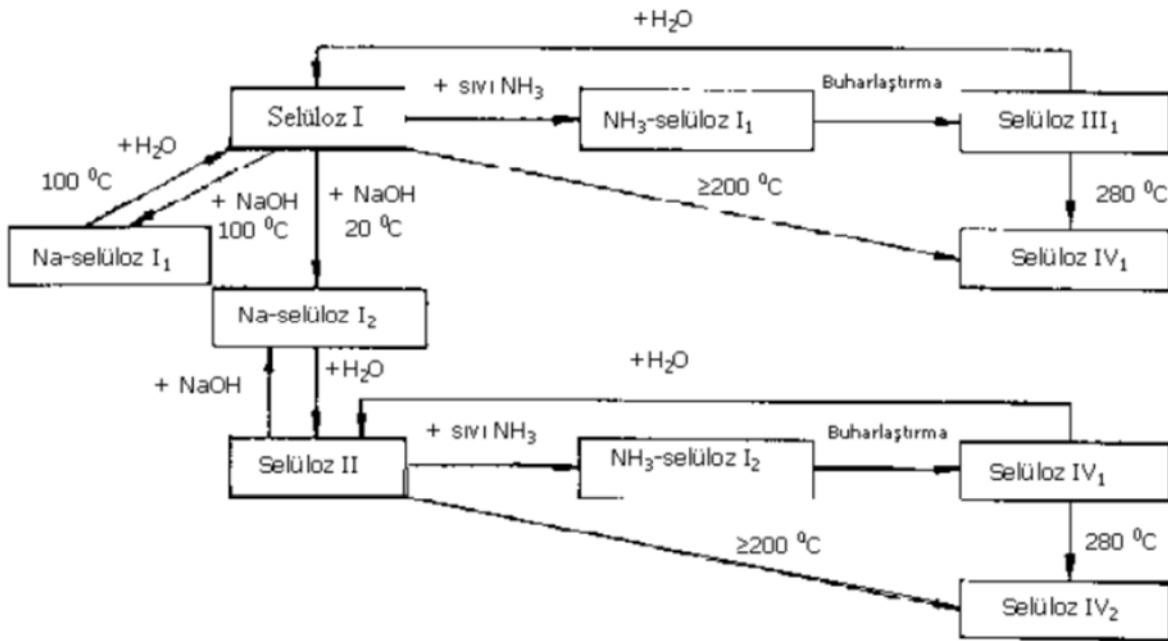


Şekil 2.4. Selülozun küvet ve sandalye formu (Deniz, 2012).

2. 2. 1. Selülozun kristal yapısı

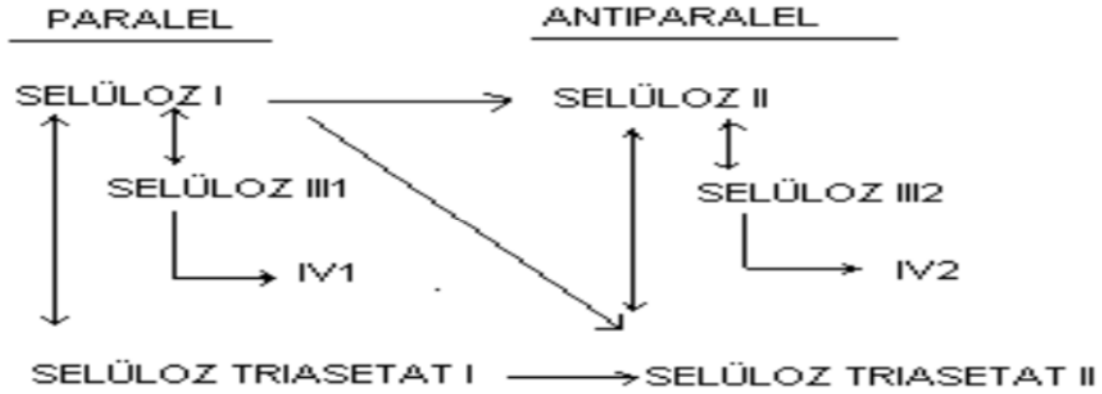
Son yıllarda gelişen kristallografik teknikler kullanılarak polisakkaritlerin yapısı incelenmiştir. Polisakkaritler arasında selüloz 1970'lerin ortasından itibaren en çok dikkati çeken yapı olmuştur. Selülozun yapısıyla ilişkili olarak en çok dikkat çeken konular selülozun polimorfiz olayı ve buna bağlı olarak kristalen formları, lifsel yapısının ince yapısı ve merserizasyon mekanizmasıdır (Fengel ve Wegener, 1983; Gümüşkaya, 2002).

Selülozun herhangi bir işlem görmemiş doğal haldeki kristal yapısına selüloz I (doğal selüloz) adı verilmiştir. Selülozun kristal yapısı uygulanan kimyasal işlem ve sıcaklık gibi etkenlerle değişime uğramaktadır. Bu işlemlerin çeşidine göre selülozun değişik kristalen modifikasyonları gerçekleşmektedir. Selüloz II konsantre alkali çözeltisi ile selülozun merserizasyonu sonucu elde edilmektedir. Selüloz III ise sıvı amonyak ile selüloz I veya selüloz II'nin şişirilmesi ve sonuçta bileşenlere ayrılması sonucu elde edilmektedir (Fengel ve Wegener, 1983; Gümüşkaya, 2002). Selülozun farklı kristalen formları şematik olarak Şekil 2. 5.' de gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Selülozun farklı kristalen formları (Gümüşkaya, 2002).

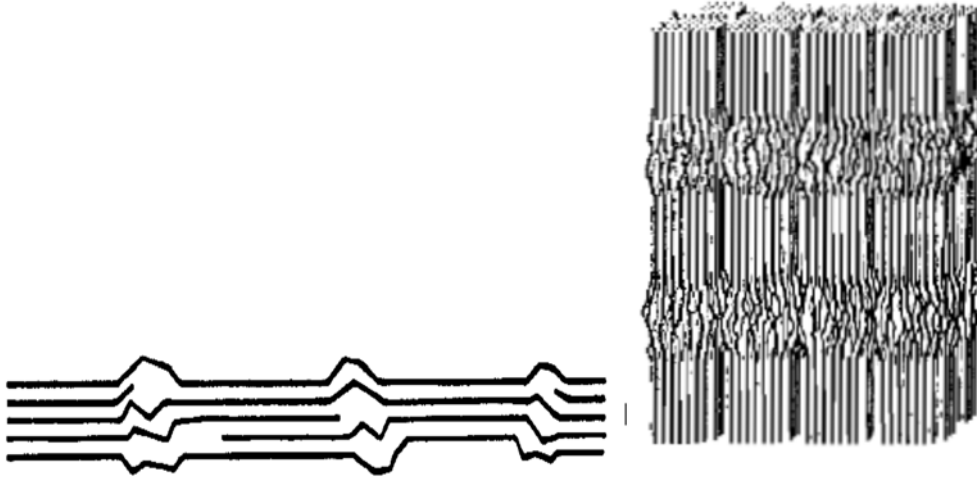
Selülozun kristalen modifikasyonları yapısal olarak ikiye ayrılır; paralel ve anti-paralel zincir. Paralel zincir doğal selülozu oluştururken anti-paralel zincir ise selüloz II'yi oluşturur. Ancak iki zincir yapısı da konformasyon şekli olarak hemen hemen aynıdır (Gümüşkaya, 2002). Selülozun kristalen modifikasyonları zincir yapılarına göre Şekil 2. 6.' de verilmiştir.



Şekil 2.6. Selülozun Mercurizasyon İşlemi (Gümüşkaya, 2002).

Paralel zincir düzenlenmesi, düzenli bir yapı olup yukarıdan aşağıya doğru aynı yönde ilerleyen biçimdedir. Anti-paralel zincir düzenlenmesinde ise yapının daha geniş ve yaygın biçimde olmasından dolayı, selüloz II bünyesinde selüloz I den daha fazla hidrojen bağı oluşumu mevcuttur. Selüloz II bünyesindeki bu hidrojen bağının fazla olması yapıyı stabil enerji seviyesinde düşük kıldırılmıştır. Belirli koşullar altında meydana gelen selüloz modifikasyonlarında paralel zincir yapısı değişmeden kalabileceği gibi anti-paralel zincir yapısına da dönüşebilir (Gümüşkaya, 2002).

Selülozun kristal yapısında meydana gelen bir değişiklik malzemenin fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerini önemli derecede etkiler. Örneğin; kristallik derecesi arttığında malzemenin rijitliği artar, ancak elastikiyeti azalır. Malzemenin amorf yapısında herhangi bir artış ise kimyasallara karşı reaktifliğini artırır. Aynı zamanda malzemede kristal bölgenin artmasına bağlı olarak da optik özelliklerde iyileşmeler gerçekleşir. Selülozun kristal ve amorf yapısı Şekil 2. 7.' de gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Selülozun kristal ve amorf yapısı (Konturri, 2015).

2. 3. Hemiselülozlar (Polyozlar)

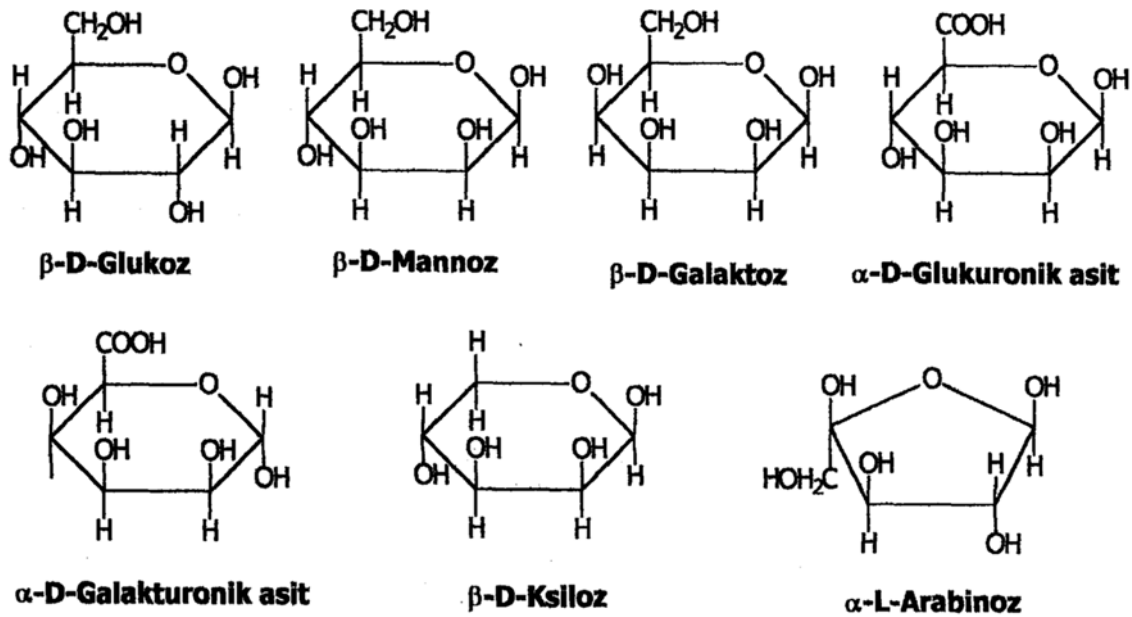
Hemiselüloz selülozdan sonra yeryüzünde en fazla dönüştürülebilen organik materyaldir. Ayrıca temel kimyasallara kolayca dönüştürülebilmektedir (Hon ve Shiraishi, 1991). Hemiselülozlar selülozun aksine kimyasal olarak heterojen yapıdadır (Saha, 2003).

Molekül ağırlığı 4.000–15.000 ve polimerizasyon derecesi (DP) 25-200 arasında bulunan hemiselüloz diğer adı polyoz hücre çeperinde polisakkaritlerin % 35 – 50’sini toplam kuru ağırlığın % 20 – 30’unu oluşturur. Yapraklı ağaçlarda hemiselüloz oranı iğne yapraklı ağaçlardan fazladır. Yapraklı ağaçlarda hemiselüloz oranı % 20 – 30 arasında iken iğne yapraklı ağaçlarda % 15 – 20 arasındadır. Hemiselülozlar sulandırılmış alkalilerde çözünürler, sulandırılmış asitlerle hemen hemen hidrolize olarak şekerler ve şeker asitlerinin oluştururlar. Asit hidrolizi sonucu hemiselülozdan galaktoz, mannoz, arabinoz ve ksiloz meydana gelir (Eroğlu, 1988). Yapraklı ağaçlar ksilan iğne yapraklı ağaçlarda galactoglucomannanlardan oluşur (Bozkurt, 1992; Gümüşkaya, 2002).

Hemiselülozlar aşağıdaki bileşenlerden oluşur (Eroğlu, 1988; Gümüşkaya, 2002):

2. **Heksozanlar:** 6 karbonlu atomlardan oluşan bileşiklerdir. Özellikle mannanlardan oluşur. İğne yapraklı ağaçların % 10 – 15 yapraklı ağaçların % 5’ni oluştururlar.
3. **Pentozanlar:** 5 karbonlu bileşiklerdir. Özellikle ksilanlardan oluşur. İğne yapraklı ağaçların % 15 – 35 yapraklı ağaçların % 10 – 15’ni oluştururlar.
4. **Poliüronitler:** Hidroliz sonucu heksoz, pentoz ve üronik asitleri verirler. Heksozan ve pentozanlara göre daha az oranda bulunurlar.

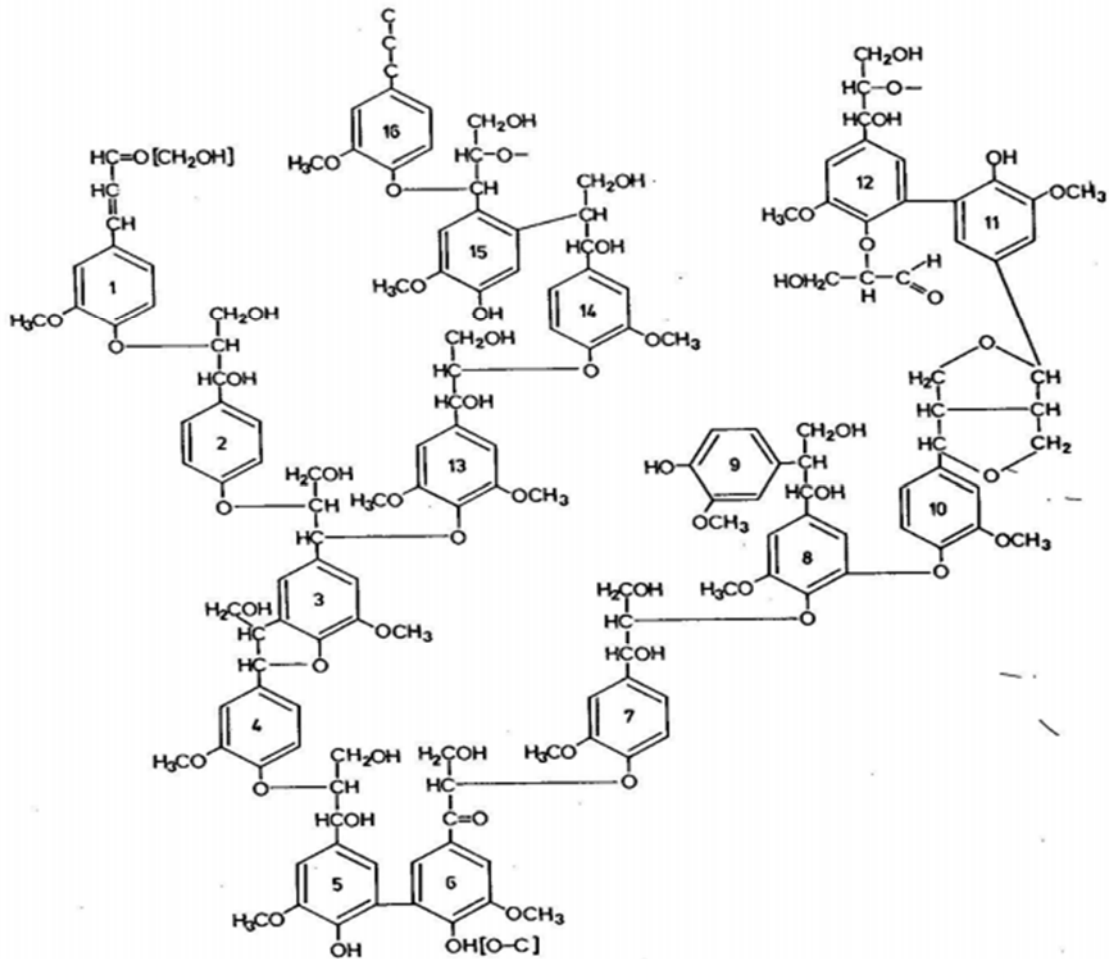
Selülozdan asit hidrolizi sonucu verdiği ürünlere ayrılır. Kısmen selüloza kısmen lignine bağlandığından selüloz ve lignin odundan tam olarak ayrılamaz. Hemiselülozların uzaklaşması sonucu odun bünyesinde daha az su alarak çalışması azalacağından daha kararlı yapı oluşur. Yüksek sıcaklıkta, polimerizasyon derecesi düşük olan hemiselülozlar basit hidrokarbonlara ve organik bileşiklere ayrışır (Örs ve Keskin, 2008). Hemiselülozu oluşturan şeker birimleri Şekil 2. 8.’ de gösterilmiştir.



Şekil 2. 8. Hemiselülozu oluşturan şeker birimleri (Gümüşkaya, 2002).

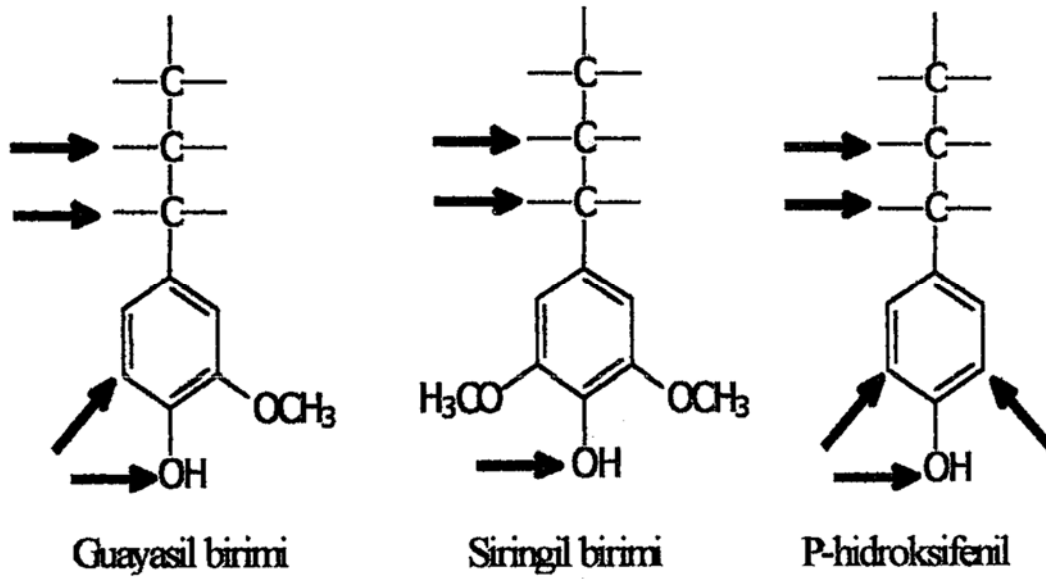
2. 4. Lignin

Lignin selülozdan sonra en çok bulunan doğal polimerdir. Başlıca odunsu ağaç türlerinin hücre duvarında bulunur (Norgren ve Edlund, 2014). Lignin amorf ve aromatik yapıda bir bileşik olup selüloz gibi kristal yapısı yoktur (Eroğlu, 1988). Lignin üç boyutlu fenilpropan ünitelerinden oluşmuş olup, yüksek molekül ağırlıklı kompleks bir polimerdir. Ligninin hücre duvarları arasına veya hücre çeperi tabakalarına yerleşmesiyle odunlaşma meydana gelir. Selüloz eğilme ve çekmeye, lignin ise basınca karşı dirençli olup bu özellik kısmen lignin miktarı kısmen de S₂ tabakasındaki mikrofibril açısı ile ilgilidir (Bozkurt, 1992). Ligninin genel yapısı Şekil 2. 9’ da gösterilmiştir.



Şekil 2. 9. Ligninin genel yapısı (Hayes, 2011).

Lignin kolaylıkla okside olur, amorf bünyede, aromatik bir bileşik olup asitlerle hidrolize edilemez. Lignin iğne yapraklı ağaçlarda % 26 – 32, yapraklı ağaçlarda % 20 – 30 oranında bulunur (Örs ve Keskin, 2008). İğne yapraklı ağaçlarda guaiacyl lignini, yapraklı ağaçlarda ise hem guaiacyl hem de syringyl lignini içerirler. Ligninler coumaryl, coniferyl ve snapyl prekursorlarından oluşur (Hon ve Shiraishi, 1991; Bozkurt,1992). Ligninin prekursorları Şekil 2. 10.' da gösterilmiştir.



Şekil 2.10. Ligninin prekursorleri (Gümüşkaya, 2002).

2. 5. Odun Modifikasyonu

Odun modifikasyonu terimi odunun olumsuz özelliklerini değiştirmek ya da iyileştirmek anlamına gelmektedir. Etkili bir modifikasyon işleminde amaç, odunun çürüklük mantarlarına karşı dayanımı ve boyutsal kararlılığı artırmak, su alımını azaltmak, dış hava koşullarına karşı dayanımını arttırmaktır (Hill, 2006).

Üç boyutlu bir odunun hücre çeperinin polimerik yapısı hemiselüloz, lignin ve selülozdan oluşur. Bu polimerik yapılar hücrenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinden sorumludur. Bu polimerlerin degradasyonu, odunun özelliklerini azaltır. Odunun inşaat mühendisliğinde

tercih edilme sebepleri ekonomik olması, işlemede düşük enerji, yenilenebilir, güçlü ve estetik olarak hoş görünmesidir. Ancak hücre çeperini oluşturan polimerik yapılar; mikroorganizmalar, ısı, rutubet ve UV(ultraviyole ışını)'ye maruz kaldığı zaman odun özellikleri büyük değişim geçirmektedir. Bu dezavantajları hücre çeperinin basit kimyasını değiştirerek bozunma oranı azaltılabilmektedir (Rowell, 1983; Demirel ve Temiz, 2015).

Odun yapısını oluşturan bu polimerik yapılar hidroksil grupları içerirler. Bu hidroksil grupları odun ile suyun etkileşiminde rol alır. Aynı zamanda bu gruplar odunun en reaktif kısmını oluşturur. Eğer odun dışardan bünyesine su alırsa (rutubetli ortamda iken), bu su molekülleri odunun hidroksil gruplarıyla hidrojen bağları oluşturarak odun polimerleri arasına yerleşir. Bu su molekülleri hücre bileşenleri arasında bağ kurabilmek için boşluğa ihtiyaç duyar, bu durum odunun şişmesiyle sonuçlanır. Odun modifikasyonu sayesinde odunun şişmesi 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 yöntemin oldukça zor olması, hücre çeperinin şişirilmesinde odun modifikasyon yöntemi olarak kabul edilmez (Homan vd., 200; Demirel ve Temiz, 2015).

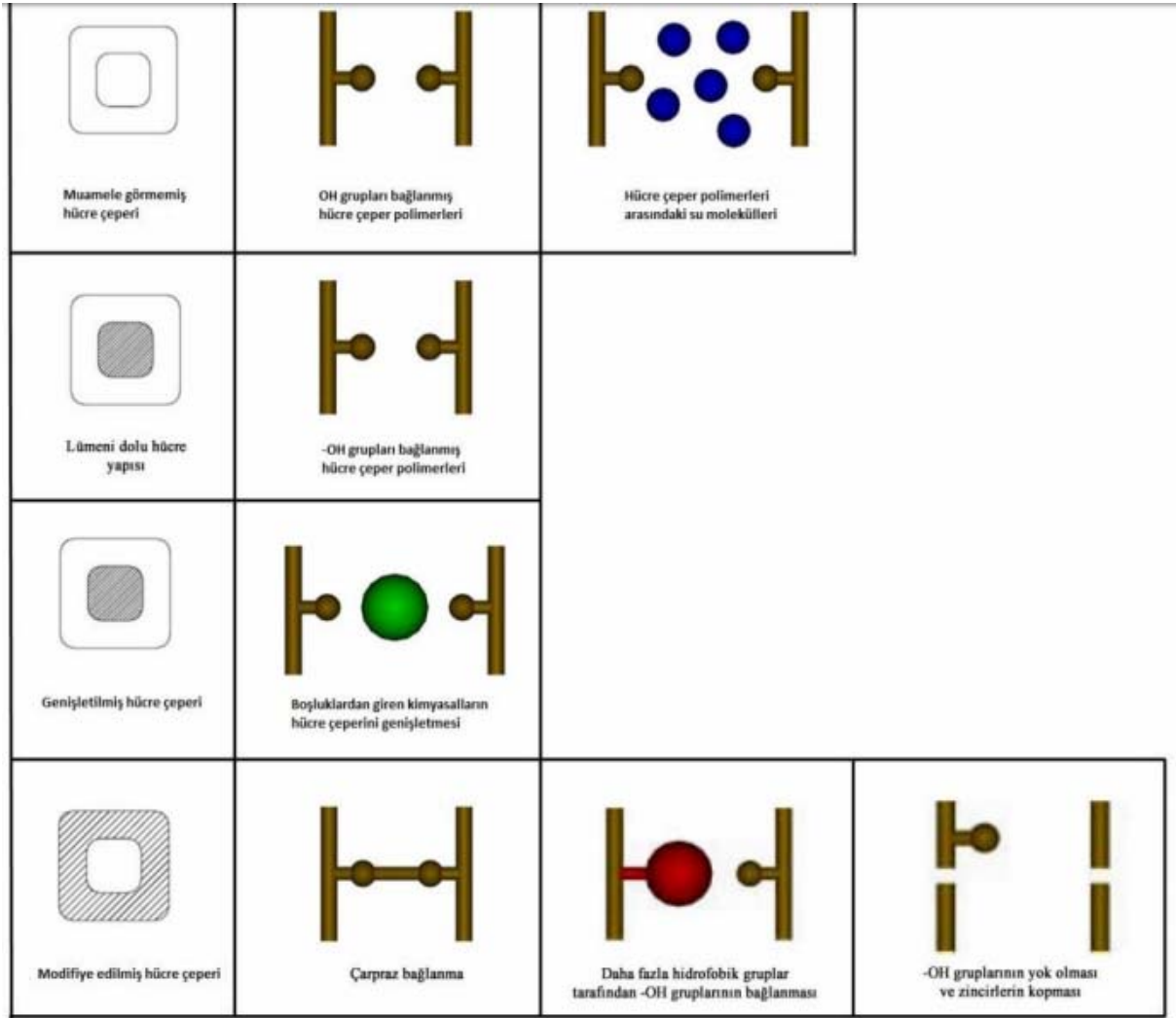
Odun modifikasyonun amacı; hücre çeperini oluşturan polimerik bileşenlerin yapılarını değiştirmektir. Bu modifikasyon yöntemi ile hidrofilik –OH gruplarının, daha büyük hidrofobik gruplara dönüştürülebilmesiyle odunun özelliklerini iyileştirilebilmektedir. Hidrofobik bir yapının oluşmasıyla malzeme boyutsal olarak kararlı bir yapı oluşur. Bu kararlı yapının oluşmasının temel sebebi hücre sürekli sürekli şişkin bir duruma gelmiş olacaktır bunun sonucu olarak da malzeme ya hiç ya da çok az su çekecektir. Modifikasyona uğramış odun yapısı artık mantarlar tarafından oluşturulan enzimler için uygun ortam bulamayacaktır. Çünkü denge rutubeti sağlandığından mantarların istedikleri rutubet sağlanamadığından mantarların neden olduğu bozunma da görülmeyecektir (Holman ve Jorissen, 2004).

Kimyasal modifikasyon yöntemleri 3 kategoriye ayrılabilir (Holman ve Jorissen, 2004).

Lümeni bir madde ile doldurma (bu reçine olabilir): Bu uygulama odunun mukavemet özelliklerini arttırabilir ve su (buhar) alımını yavaşlatabilir. Ancak bu durum odunun sorpsiyon davranışını uzun bir süre boyunca değiştirmez.

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

Odunu modifiye etmek: En yaygın kullanılan yöntemdir. Hücre çeperi bileşenlerinin (selüloz, lignin, hemiselüloz) kimyasal yapısı değişikliğe uğratılır ve kovalent bağlar oluşturulur. (Homan vd. , 2000). Şekil 2. 11.' de odunda meydana gelebilecek olan odun modifikasyon türleri verilmiştir.



Şekil 2.11. Odun modifikasyon türleri (Demirel ve Temiz, 2015).

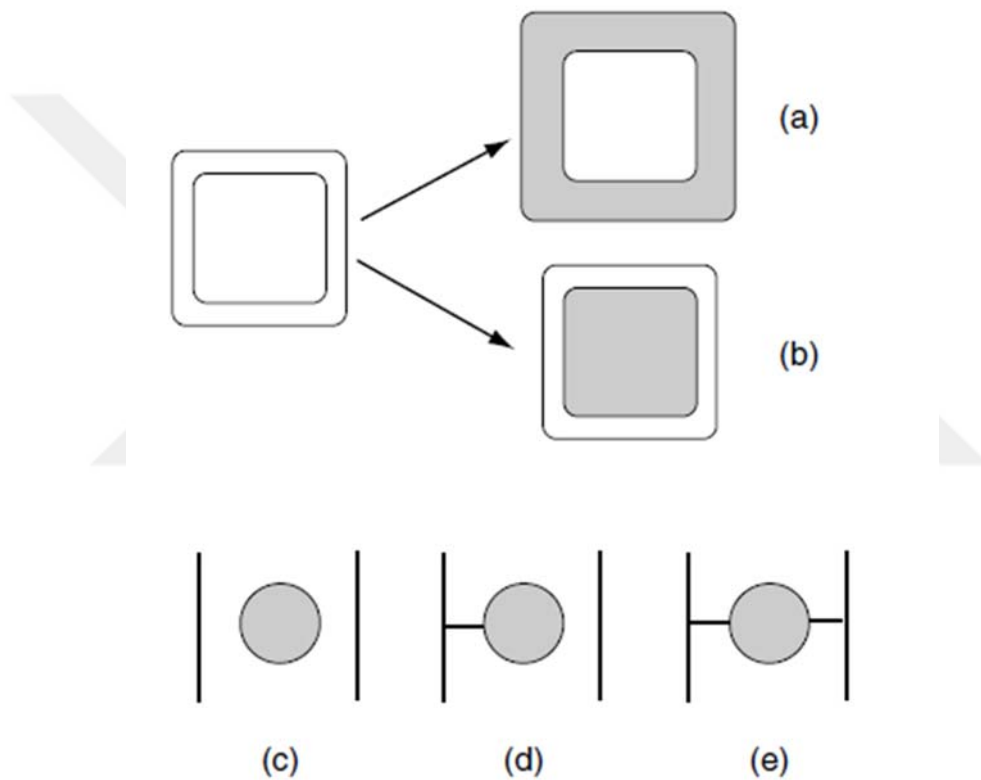
2. 6. Odun Modifikasyon Yöntemleri

Odun modifikasyon yöntemlerini şu şekilde sınıflandırabiliriz;

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

2. 6. 1. Kimyasal modifikasyon

Kimyasal modifikasyon yöntemlerinin çoğu odun hücre çeperi polimerlerinde bulunan herhangi bir reaktif grup ile kimyasal madde arasında kovalent bağ oluşumuyla sonuçlanan reaksiyonlardır. Reaksiyonda kullanılacak kimyasal madde ile ya bir –OH grup arasında tek bir bağın oluşumuyla ya da iki veya daha fazla –OH grubuyla çapraz bağlanma şeklinde gerçekleşebilir (Hill, 2006; Demirel ve Temiz, 2015). Hücresel olarak farklı odun modifikasyon türlerinin şematik gösterimi Şekil 2. 12.’ de verilmiştir.



Şekil 2.12. Hücresel olarak farklı odun modifikasyon türlerinin şematik gösterimi (Hill, 2006) (a) ve (c) enzimatik modifikasyon yöntemiyle hücre çeperini doldurma yöntemini, (d) ve (e) kimyasal modifikasyonla hücre çeperini doldurma, (b) ise lümenin doldurmasını göstermektedir.

Odun modifikasyonunun amacı odunun çürümeye karşı dayanıklılığını artırmak ve boyutsal kararlılığını geliştirmektir (Rowell, 1983; Demirel ve Temiz, 2015). Kimyasal modifikasyon herhangi bir zehirli kimyasal madde kullanmadan çürükçül mantarlara karşı direnci

arttırmaktadır. Ayrıca polimer kraftlama vb. işlemlerle ağaç malzemenin yüzeyi bir sonraki işleme hazır hale getirebilmektedir. Birçok faktör kimyasal modifikasyonu uygulanabilir hale getirmektedir. Örneğin emprenye edilen odun malzemedeki kullanılan zehirli kimyasallar çevreye zarar vermektedir. Ayrıca ticari değeri düşük olan ve boyutsal kararlılığında problem olan kavak, okaliptüs ve baltalık ağaçların bu özellikleri kimyasal modifikasyon yöntemiyle iyileştirilebilmektedir (Rowell, 1998; Demirel ve Temiz, 2015).

Odun hücre çeperinin modifikasyonunda çeşitli yöntemler vardır. Hücre çeperinde en reaktif kısım –OH grubudur. Ayrıca ligninde bulunan doymamış reaktif gruplarda vardır. Bu reaktif gruplar kraftlama ve serbest radikal oluşumu için kullanılabilir. Bu gruplar içerisinde en çok –OH grubu üzerine çalışmalar yapılmıştır (Rowell, 1998; Demirel ve Temiz, 2015).

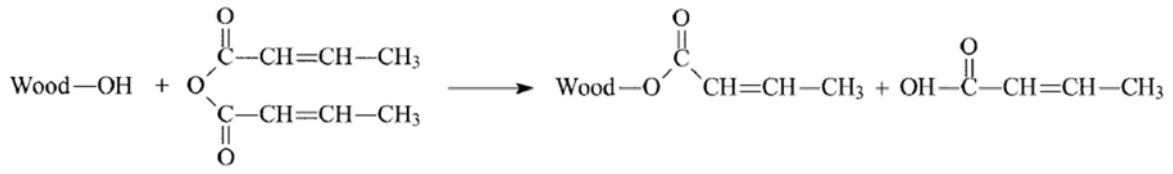
Kimyasal modifikasyon yöntemleri 4'e ayrılır;

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

2. 6. 1. 1. Asetillendirme

Kimyasal modifikasyonda en çok kullanılan yöntem esterifikasyondur. Esterler karboksilik asit ya da anhidrit asitler ile odun arasında meydana gelir. Anhidrit asitler ile odunun esterifikasyonun da eğer alkilik anhidrit kullanılıyorsa anhidrit yardımcı ürün olarak üretilir. Esterifikasyon da cyclic anhidrid kullanıldığında yeni bir hidroksil grup oluşur. Bu yeni hidroksil grup diğer hidroksil grubuyla çapraz bağlanır. Bu yöntemin avantajı katalizöre ihtiyaç duyulmamasıdır. Esterler odun ile karboksilik asit veya anhidritler arasındaki reaksiyon sonucunda oluşur (Goldstein vd., 1961; Matsuda vd., 1992; Demirel ve Temiz, 2015).

Asetik anhidrit ile muamelede reaksiyon sonucunda odun asetatı ve yan ürün olarak asetik asit oluşmaktadır (Şekil 2. 13.).



Şekil 2.13. Asetik anhidrit ile odun arasındaki reaksiyon mekanizması (Çetin ve Özmen, 2001).

Asetillendirme yönteminde, reaksiyona giren her hidroksil grubu için bir asetil grubu bulunmaktadır. Böylece odunda asetil gruplarındaki artış direk olarak bloke edilen hidroksil gruplarının sayısı olarak dönüştürülebilir. Asetillendirilmiş odun normal oduna göre daha yoğundur, ancak birim hacme düşen lignoselülozik (Lignin, Selüloz ve Hemiselüloz) miktarı daha azdır. Yani, asetat anyonu suya göre yoğunluğu fazla olduğundan dolayı odunu genişletme yeteneği daha fazladır (Rowell, 1984). Bu yöntemin avantajları ve dezavantajları vardır. Avantajı odunda yüksek boyutta kararlılık sağlaması, akustik özelliklerde iyileşme, iyi bir UV direnci, güçlü yapışma özelliği, oyucu deniz organizmalarına ve çürüklük mantarlarına karşı dayanım, brinell sertlikte artma, yüksek yoğunluk ve düşük denge rutubeti gibi özellikler sayılabilir. Bu yöntemin dezavantajı ise pahalı olması, yan ürün olarak asetik asit oluşması ve reaksiyon sırasında kimyasalların % 50'sinin sarf edilmesi sayılabilir (Demirel ve Temiz, 2015).

2. 6. 2. Termal modifikasyon

Termal modifikasyonda temel amaç kimyasal reaksiyonların hızlandığı sıcaklık aralığında ağaç malzemenin ısı ile muamelesidir. Bu işlem sunucunda hücre çeperindeki polimer bileşiklerin kimyasal yapısının kalıcı olarak değişmesini sağlar (Boonstra, 2008; Demirel ve Temiz, 2015). Bu yöntem sayesinde ağaç malzemeye herhangi bir zehirli kimyasal ile muamele edilmemesi ve malzemenin özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmektedir.

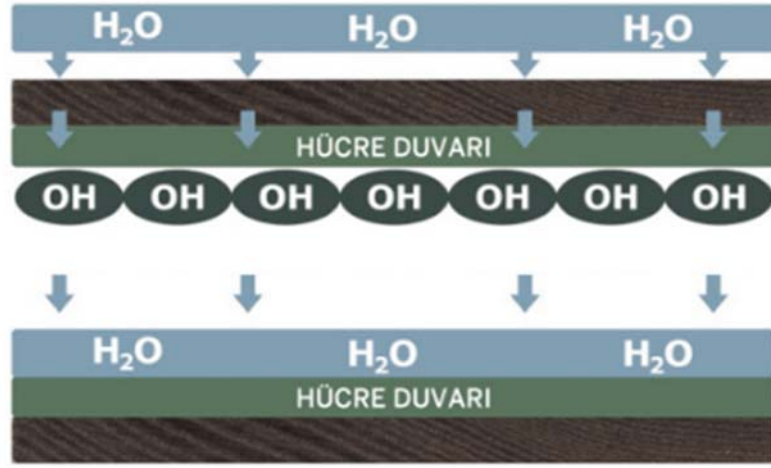
Termal modifikasyon (Şekil 2. 16) 180° ile 260°C sıcaklıkları arasında gerçekleşir. Sıcaklık 140°C'den az olursa malzemede çok az değişiklik meydana gelir. Sıcaklık bu değerin üstüne çıkıldığında odunda arzu edilmeyen değişiklikler meydana gelir. 300°C sıcaklığın üzerindeki

işlemlerde odundaki birçok maddenin yıkımlandığı görülmüştür. Aynı zamanda bu sıcaklığa yakın kinetik bozulmalarda ani değişikliklerin meydana geldiğinin kanıtıdır. Modern modifikasyon yöntemlerinde 260°C sınır olarak kabul edilir (Hill, 2006).

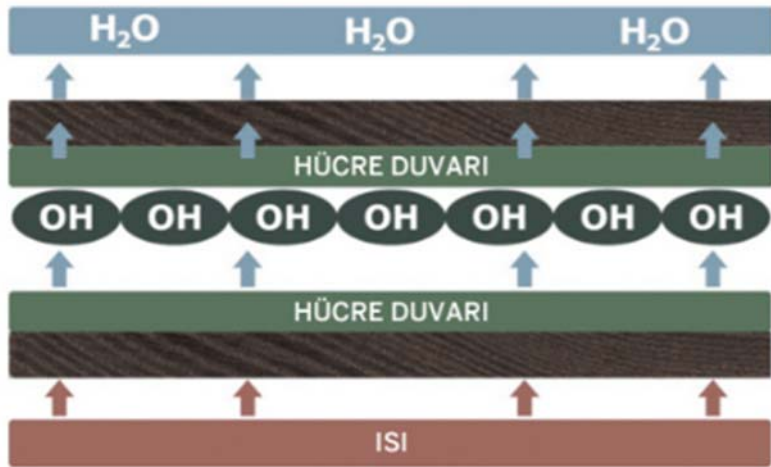
Termal modifikasyon yöntemi, odunun moleküler yapısında değişiklik meydana getirdiğinden dolayı odunun performansı arttırmaktadır. Artan bu odun performansı mantar ve böceklere karşı biyolojik dayanıklılık, düşük rutubet içeriği, daralma (Şekil 2. 14) ve genişlemedeki (Şekil 2. 15) azalmaya bağlı olarak boyutsal kararlılık, artan termal izolasyon kabiliyeti, boya adhezyonu, dış hava koşullarına dayanıklılık, dekoratif renk değişikliği ve kullanım süresinde uzama meydana gelmesidir (Wikberg, 2005). Isıl işlem uygulaması daha düşük kalitedeki ağaç türlerinin kullanımı sağlanarak bunların daha kaliteli ağaç türlerine karşı rekabetini artırmakta ve sürdürülebilir orman kaynaklarını desteklemektedir. Aynı zamanda kompozit malzemelerde liflere ve kaplamalara; dayanıklılık artırma, daha büyük bir stabilite, kullanım süresinde artma, ürün emniyetinde iyileşme, daha yüksek fiyat değerine sahip olma ve güvenilirlikte artış gibi özellikler kazandırmaktadır. Isıl işlem, odunda meydana gelen tüm bu değişimler insan ve çevreye zararlı kimyasallar ilave edilmeden elde edildiğinden dolayı emprenyeye iyi bir alternatif olarak düşünülmektedir (Rowell, 1984; Demirel ve Temiz, 2015).

Termal modifikasyona sonucunda odunun fiziksel ve mekanik özellikleri kalıcı olarak değişir. Bu değişim hemiselülozun termik bozunmasından kaynaklanmaktadır. Bu değişim yaklaşık 150°C'de elde edilmeye başlanır ve sıcaklığın artmasıyla bu değişim devam eder. Termal modifikasyonda en önemli etken sıcaklıktır. Bunun yanında ağaç türü, ısıl işlem süresi, işlem atmosferi, basınç rutubet miktarı ve sıcaklığın eşit dağılımı termal modifikasyonu etkilemektedir (Viitanen., 1994; Demirel ve Temiz, 2015).

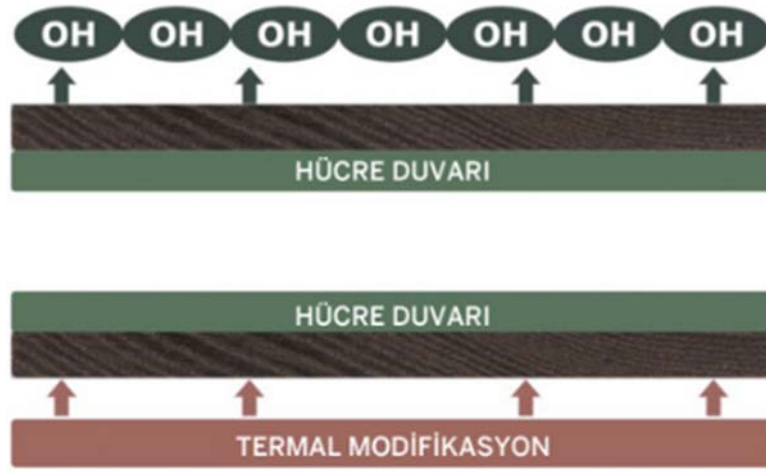
Günümüzde termal modifikasyon Avrupa'nın birçok ülkesinde farklı isimlerle yapılmaktadır. Örneğin Finlandiya ağaç malzemenin ısıtılması için buhar kullanmış ve buna "ThermoWood" yöntemi adı verilmektedir. Hollanda sıcak hava ve buharını birlikte kullanarak "Plato" yöntemi, Almanya sıcak yağ kullanarak "OHT" yöntemi ve Fransa inert gaz kullanarak "Rectification ve Perdur" yöntemi olarak adlandırılmışlardır (Hill, 2006; Demirel ve Temiz, 2015).



Şekil 2.14. Hücre duvarında meydana gelen daralmayı göstermektedir. OH grupları serbest halde bulunan H₂O'ları hücre içine çekmektedir (Anonim, 2005).



Şekil 2.15. Hücre çeperinde meydana gelen kuruma ve genişlemeyi göstermektedir. Serbest halde dolaşan sular ısı ile birlikte hücre dışına çıkarılmaktadır (Anonim, 2005).



Şekil 2.16. Hücre çeperinde meydana gelen termal modifikasyonu göstermektedir. Bağlısular OH (hidroksil grupları) 180 derece ve üstü ile birlikte hücre içerisinde tamamen uzaklaştırılmaktadır (Anonim, 2005).

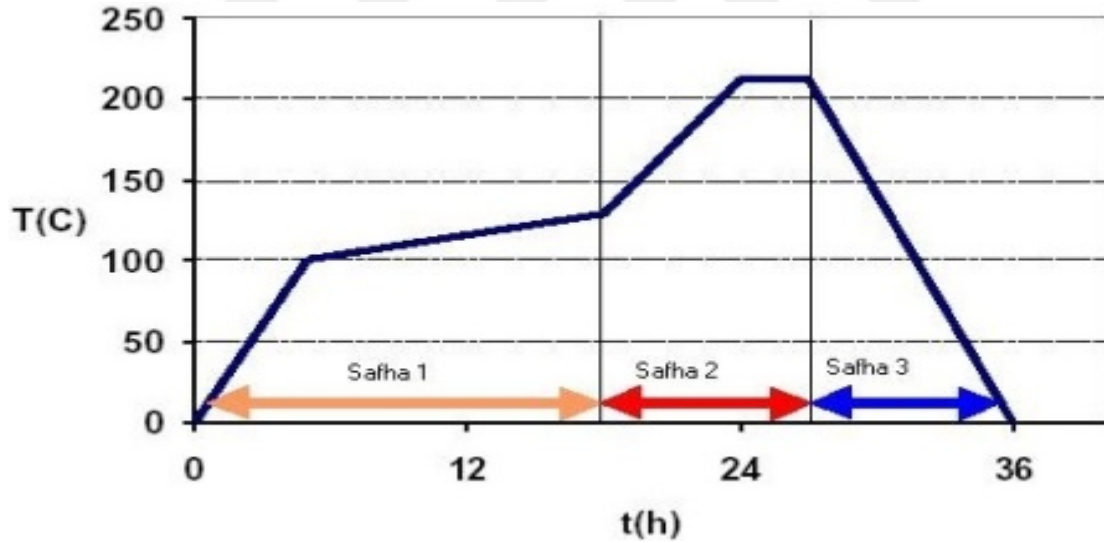
2. 6. 2. 1. ThermoWood

ThermoWood ısıtıl işlem yöntemi Finlandiya Teknik Araştırma Merkezi (VTT) tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntem Finlandiya ThermoWood Kurumu tarafından lisanslıdır (Hill, 2006; Demirel ve Temiz, 2015).

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 modifikasyon yöntemidir. Yüksek ısı uygulamasından dolayı odunun selüloz zincirlerinin parçalanması sonucunda, ahşabın doğal yapısında bulunan ekstraktif maddeler (reçine, glikoz, sitrik asit vb.) ahşap malzemenin yapısından dışarı atılır ve kalan kısım kristalize edilir, asitler çözülür, mikroorganizmalar yok edilir. Ahşaba zarar veren çürüklük mantarları için ortam ortadan kaldırılmış olur. ThermoWood işleminde ağaç malzemenin nemi önce sıfıra indirilir, Daha sonra kondüsyonlama safhasında ahşaba % 4 – 6 oranında nem verilir. Böylece iç ve dış nem oranlarındaki denge ileride oluşabilecek eğilme, bükülme, çekme ve çarpılma gibi olumsuzlukları ortadan kaldırır. Ahşabın nem oranının düşmesi ve bağlı suyun ahşaptan uzaklaşması sonucu ahşap daha kararlı hale gelmiş olur. (Hill, 2006; Demirel ve Temiz, 2015).

ThermoWood yöntemi üç safhaya ayrılır (Mayes ve Oksanen, 2002; Hill, 2006; İşleyen, 2012). Isıl işlemin safhaları Şekil 2. 17.' de gösterilmiştir.

- **Sıcaklık Artırma ve Kurutma Safhası:** Odunun sıcaklığını 100°C'ye çıkarmak için ısı ve buhar birlikte kullanılır. Kurutma safhasını yüksek sıcaklıkta gerçekleştirmek için sıcaklık 130°C'ye kadar çıkartılır. Böylece odunun rutubet içeriği neredeyse % 0' kadar azaltılmış olur.
- **Isıl İşlem Safhası:** Yüksek sıcaklıkta kurutma tamamlandıktan sonra fırının sıcaklığı 185-230°C yükseltilir. Bu işlem amaçlanan sıcaklık için 2-3 saat devam eder. Daha sonra bu sıcaklık ve zaman ısıl işlem için gerekli sınıflandırmalar için kullanılır. Buhar, bu işlem safhasında ağacın yanmaması için kullanılır. Ahşabın yanmaması için kullanılan koruyucu gaz ise ağacın meydana gelen kimyasal değişiklikleri etkiler
- **Kondisyonlama Safhası:** Bu aşamada sıcaklık yavaş yavaş su püskürtme sistemlerinde kullanılacak duruma düşürülür. Sıcaklık 80 – 90°C aralığına gelene kadar işlem devam eder. Böylece odunun nem içeriği %4 ile % 7 aralığına gelmiş olur.



Şekil 2.17. Isıl İşlem Safhaları (Anonim, 2003).

2. 6. 2. 2. PlatoWood

PlatoWood ısıtıl işlemi 80'li yıllarda icat edildi ve şimdi Hollanda'da kullanılmaktadır. PlatoWood ısıtıl işlem yönteminde sıcak hava ve buharı kullanılarak gerçekleştirilir. Bu işlem üç adımdan oluşmaktadır. İlk adımını hidrotermoliz oluşturur. Bu adımda odun düşük oksijen buhar basıncı altında ısıtılır. Bu adımda aldehitler ve fenoller hemiselüloz ve ligninden ayrılır. İkinci adım kurutma sürecidir. Üçüncü adımın gerçekleşebilmesi için odunun kurutulması gerekir. Aldehitler ve fenoller birbiriyle reaksiyona girerek hücre duvarında yeni polimerler oluştururlar. İlk adımda sıcaklık 160° ile 190°C arasındadır. İkinci adımda sıcaklık 170° ile 190°C arasındadır. Termoliz işlemi için 4-5 saat, kurutma için 3-5 gün, iyileştirme için 14-16 saat ve kondisyonlama için ise 2-3 gün sürer. Yapılan bu işlem sonucunda odun malzemesinin eğilme direnci de % 5 ile % 18 arasında, teğet yönde şişme değerinde ise % 15 ile % 40 arasında azalma meydana gelir (Homan ve Jorissen, 2004).

2. 6. 2. 3. Retifikasyon ve perdür

Bu yöntem Fransa da geliştirilmiştir. İşlemde inert gaz kullanılır. Bu işlemde malzeme ön kurutmayla rutubet % 12 seviyesine getirilir. % 2 den az oksijen içeriğine sahip nitrojen atmosferinde sıcaklık 210° den 240°C ye çıkartılır. Fransa'nın geliştirdiği bir başka yöntem ise Perdür yöntemidir. İlk aşamada taze odun yapay olarak fırında kurutulur. Daha sonra buhar basıncı altında sıcaklık 230°C ye çıkartılır. Bu işlemde kullanılan buhar taze odun suyundan elde edilir (Homan ve Jorissen, 2004).

Maksimum sıcaklıklar her iki yöntemde de malzemenin dayanım ve mekanik özelliklerini etkilemektedir. Sıcaklık arttıkça dayanım artarken direnç özellikleri düşmektedir. Eğilme direncinde % 40 a kadar düşüş gözlemlenmiştir. Her iki yöntem de sıcaklığa karşı hassastır. Rutubet % 10 – 12 yerine % 4 – 5 aralığının da çıkmıştır. Boya adhezyonunda da önemli derecede azalma meydana gelmiştir (Homan ve Jorissen, 2004).

2. 6. 2. 4. Sıcak yağ yöntemi (OHT)

Birçok ısıtıl işlemi düşük oksijen altında 180°C ile 260°C arasında meydana gelir. Bu durum odunun sıcak yağ içinde ısıtılması fikrini ortaya koymuştur. 2-4 saat içinde odunun merkezinde sıcaklığın 220°C de sürdürülmesi gerektiği ispatlanmıştır. Yağ kolza tohumu yağı, bezir yağı veya ayçiçek yağı kullanılabilir. Odunun dayanımı daha çok ağaç türüne ve sıcaklığa bağlıdır (Homan ve Jorissen, 2004).

2. 7. Ahşap Malzeme

2. 7. 1. Toros sedirinin botanik özellikleri

Toros sediri *Coniferae* sınıfı *Pinoideae* takımı, *Pinaceae* familyası, *Cedrus* cinsi, *Cedrus libani* A. Rich türüdür. *Cedrus* cinsi içinde sedirin 4 türü bulunmaktadır. Bunlar: Himalaya sediri (*Cedrus deodora* Loud) Toros sediri, Kıbrıs sediri (*Cedrus brevifolia* Hen) ve Atlas sediri (*Cedrus atlantica* Maneti) dir (Sevim, 1955; Erdin, 1970; Keskin, 1992). Toros sedirinin yaşlı ve genç örnekleri Şekil 2. 18.' de gösterilmiştir.



Şekil 2.18. Toros sedirinin yaşı ve genç örnekleri (Alpsoy, 2014).

Yurdumuzda sedire halk arasında "Katran" adı verilir. Uzun yıllar yaşayan Toros sediri, yaşadığı süre içerisinde 40 m boy 2 m çap ve 35 mm kabuk kalınlığına ulaşabilmektedir. Toros sediri dolgun gövdeli kalın dallı gençlikte piramide benzeyen sivri tepeli olup, yaşlı ağaçlarda ise geniş tepelidir. Tepesi bayrak gibi bir tarafa eğiktir. Dallar ise hemen hemen gövdeye dik uzanır (Erdin, 1970; Keskin, 1992; Akkemik, 2011).

Toros sedirinin genç sürgünleri çıplak veya hafif tüylü olur. İğne yapraklar 15 – 25 mm boyunda olup çoğunlukla koyu yeşil yer yer mavimsi veya yeşil rengine sahiptir. Toros sedirinin kozalakları ise 8 – 10 cm boyunda olup karpelleri 5 cm genişliğindedir (Akkemik, 2011). Toros sediri genç ağaçlarında dalların yukarı doğru yönelmesi varken yaşlı ağaçlarda ise dallar gövdeyle 90°C açı yapacak şekilde yatay durumdadır (Keskin, 1992). Genç ağaçlarda kabuk parlak, kahverengi veya koyu renkte iken yaşlı ağaçlarda kabuk çatlaklı duruma gelir ve gri-siyah rengindedir (Sarıbaş, 2014). Toros sedirinin kozalak ve sürgünleri Şekil 2. 19’ da gösterilmiştir.



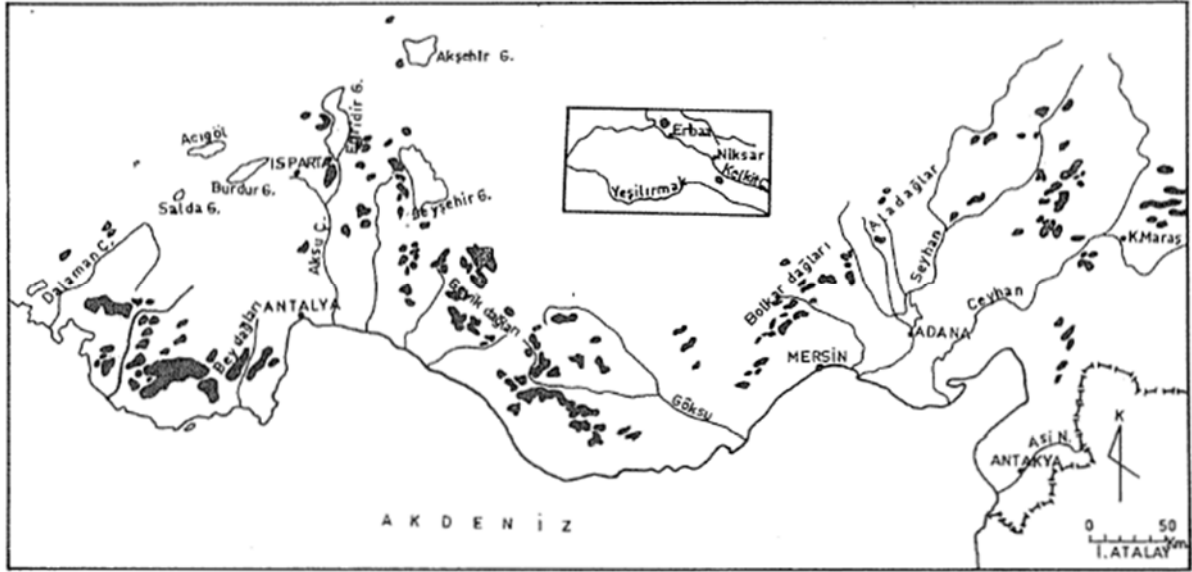
Şekil 2.19. Toros sedirinin kozalak ve sürgünleri (Alpsoy, 2014).

2. 8. Toros Sedirinin Türkiye’deki Doğal Yayılışı

Toros sediri (*Cedrus libani* A. Rich), Lübnan’ın kuzeyinde ve Suriye’deki birkaç meşcere de bulunur, ama asıl yayılışını Toros dağlarında yapmaktadır (Mercan, 2010). Türkiye’de Sedirin yayılış alanı $36^{\circ} 16' - 38^{\circ} 05'$ kuzey enlemleri ile $29^{\circ} 02' - 37^{\circ} 19'$ doğu boylamları arasında uzanmaktadır (Evcimen, 1963; Erdin, 1970; Işık, 1992). Yukarda verilen yayılış alanı içerisinde batı sınırında Denizli – Acıpayam – Bozdağ ve Muğla – Köyceğiz – Çatal dağı sıralaması oluştururken, doğu sınırında ise K. Maraş’ın kuzeydoğusundaki Engüzek – Ahır dağları sıralaması oluşturur (Kurtaran, 2012). Bu asıl yayılışın dışında Toros sediri, Sultandağları, Emirdağ Çaykışla, Akıncı köyü ve Erbaa, Deresine Vadisi, Niksar ve Çatalan yörelerinde küçük meşcereler ve gruplar halinde rastlanılmaktadır (Işık, 1992; Kurtaran, 2012).

Toros sediri genel olarak 1200 – 2000 m yükselti aralıklarında yayılış gösterir (Alpsoy, 2014). Türkiye’de Toros sediri 247.162 ha normal koru, 235.229 ha ise boşluklu kapalı olmak üzere

toplam 482.381 hektar sedir ormanı bulunmaktadır (OGM, 2015). Toros sedirinin Türkiye’deki doğal yayılışı Şekil 2. 20’ de verilmiştir.



Şekil 2.20. Toros sedirinin Türkiye’deki doğal yayılışı (Işık, 1992).

2. 9. Toros Sedirinin Fiziksel Özellikleri

2. 9. 1. Özgül ağırlık

Toros sedirinin özgül ağırlığını belirlemek için çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Yapılan araştırmaların sonuçları Çizelge 2. 4.’ de verilmiştir.

Çizelge 2.4. Toros sedirine ait özgül ağırlık değerleri.

Tam kuru Özgül Ağırlık g/cm ³		Hava Kuru Özgül Ağırlık g/cm ³		Araştırmacı
Minimum	Maksimum	Minimum	Maksimum	
0.380	0.620	0.416	0.656	Berkel, 1954
0.372	0.690	0.380	0.700	Erdin, 1985
0.380	0.658	-	-	Demetçi, 1986

Özgöl ağırlık mekanik ve fiziksel özellikler üzerinde etkili olduğu için odunun direnç özellikleri de artmaktadır. Odunun geniş yıllık halkalarında ise özgöl ağırlık azalmakta ve buna bağlı olarak odunun direnci düşmektedir. Yıllık halkalar daraldığı zaman özgöl ağırlık artmakta ve bununla orantılı olarak da odunun direnci artmaktadır. Özgöl ağırlık odunda kabuk bölgelerine yakın yerlerde düşüktür (Öktem ve Sözen, 1992).

2. 9. 2. Higroskopik özellikler

2. 9. 2. 1. Odunda denge rutubeti

Odun higroskopik madde olduğundan dolayı belirli bir denge rutubetine gelene kadar çevreden su alma ve kendi içinde kondense kabiliyetindedir. Lif doygunluk seviyesi olan % 20 – 40 altında odun ile çevrenin rutubeti arasında bir denge meydana gelmektedir. Yapılan çalışmalarda Toros sedirinin denge rutubeti % 21 bulunmuştur (Öktem ve Sözen, 1992).

2. 9. 2. 2. Odunun genişleme ve daralma

Hücre çeperine sahip bir odun, tam kuru hal olan % 0 ile lif doygunluk derecesi ortalama % 30 olan değerler arasında hücre su alarak şişer, ya da hücre çeperinden dışarıya su vererek daralır. Bu daralma ve genişleme meydana gelirken odunun her tarafında aynı değildir. Odunda en büyük değişim yıllık halkalara teğet yönde olmaktadır (Öktem ve Sözen, 1992). Çizelge 2. 5’ de Toros sedirinde üç boyutta ve hacmen daralma miktarları yüzde olarak ifade edilmiştir.

Çizelge 2.5. Toros sedirinde üç boyutta meydana gelen değişimler.

Liflere Paralel Yönde Daralma %	Yarıçap Yönünde Daralma %	Yıllık Halkalara Teğet Yönde Daralma %	Hacim Daralması %
0.3	3.3	5.0	9.2

2. 10. Toros Sedirinin Mekanik Özellikleri

Basınç değerine bağlı olarak bulunan statik kalite değeri ile spesifik kalite değeri Toros sedirinde sırasıyla 8.6 ve 16.4 değerleri bulunmuştur. Bu elde edilen değerler Toros sedirinin statik değerlere karşı iyi özellikte olduğunu gösterirken, spesifik kalite değeri bakımında ise *Pinus nigra* Var. *Pallasina* ile *Pinus silvestris*'ten daha yüksek değerlere sahip olduğu ortaya çıkmıştır. Yarıлма direnci bakımından Toros sediri kolay yarılan ağaçlar grubundan bulunmakta ve dinamik kalite değeri 1.89 dikkate alındığında Toros sediri eğilme direnci iyi ağaçlar arasında olduğu sonucuna varılmaktadır (Öktem ve Sözen, 1992).

2. 11. Toros Sedirinin Makroskopik Özellikleri

Toros sedirinin yaklaşık 40 m ye kadar boy, 2 m ye kadar çap yapabilmekte aynı zamanda dolgun gövdeli bir ağaçtır. Toros sediri gençken kabuğu düzgün ve gri renktedir. Ama yaşlandıkça boyuna çatlamlar meydana gelir, rengi koyulaşır ve siyahımsı renkte bir görüntü alır. Toros sedirinde ortalama kabuk kalınlığı 1.27 cm iken ölçülen maksimum kabuk kalınlığı ise 2.23 cm dir (Öktem ve Sözen, 1992).

Toros sediri odunu hafif ve yumuşak olup, özellikle öz kısmı hoş kokuludur. Bu koku zamanla kaybolduğunda odunun yüzeyini rendelediğimizde bu koku tekrar ortaya çıkar. Toros sediri diri odunu sarımsı kahverengi olup, öz odunundan daha açık renklidir. Özodununun rengi kahverengidir. Odunu oluşturan yıllık halkalar belirgindir. Toros sediri ilkbahar odunu genişliği yaz odununun genişliğinden fazladır ($1.12 > 0.70$). Öz ışınları sık sıralandığı için ancak büyüteçle görülebilir (Öktem ve Sözen, 1992).

Toros sedirinde reçine kanalları bulunmazken, traumatik reçine kanalları bulunur. Kanallar radyal kesitte fazla belirgin olmayıp lif boyunca ince çizikler halinde sıralanırken, teğet kesitte ise lif boyunca benek şeklinde görülür. Aynı zamanda, sedir odununda reçine keselerine sık sık rastlanmaktadır (Öktem ve Sözen, 1992).

2. 12. Toros Sedirinin Mikroskopik Özellikleri

2. 12. 1. Traheidler

Boyuna traheidler Toros sediri odununun yaklaşık % 91'ni oluşturmaktadır. Traheid sayısı ilkbahar odunu ve yaz odununda farklıdır. Toros sedirinde traheidlerin radyal kesitindeki geçitler genellikle tek sıralı olur. Kenarlı geçidin ortasında kalan turusun kenarları ise dişlidir. Bu özelliğinden dolayı sedir diğer iğneli ağaçlardan ayrılır (Öktem ve Sözen, 1992).

Toros sedirinin traheidleri doğu ladininden daha uzun iken göknar ve çamlardan daha kısadır. İlkbahar odununda bulunan traheidlerin teğet-radyal yönde bulunan çapları yaz odunundakilerden daha geniştir. Toros sedirinin lümen genişlikleri ilkbahar odununda daha geniştir. Toros sedirinin çeper kalınlığı doğu ladini ve karaçamdan daha ince, lümen olarak karşılaştırıldığında ise doğu ladininden geniş diğer iğne yapraklı ağaçlardan daha dardır (Öktem ve Sözen, 1992).

2. 12. 2. Öz ışınları

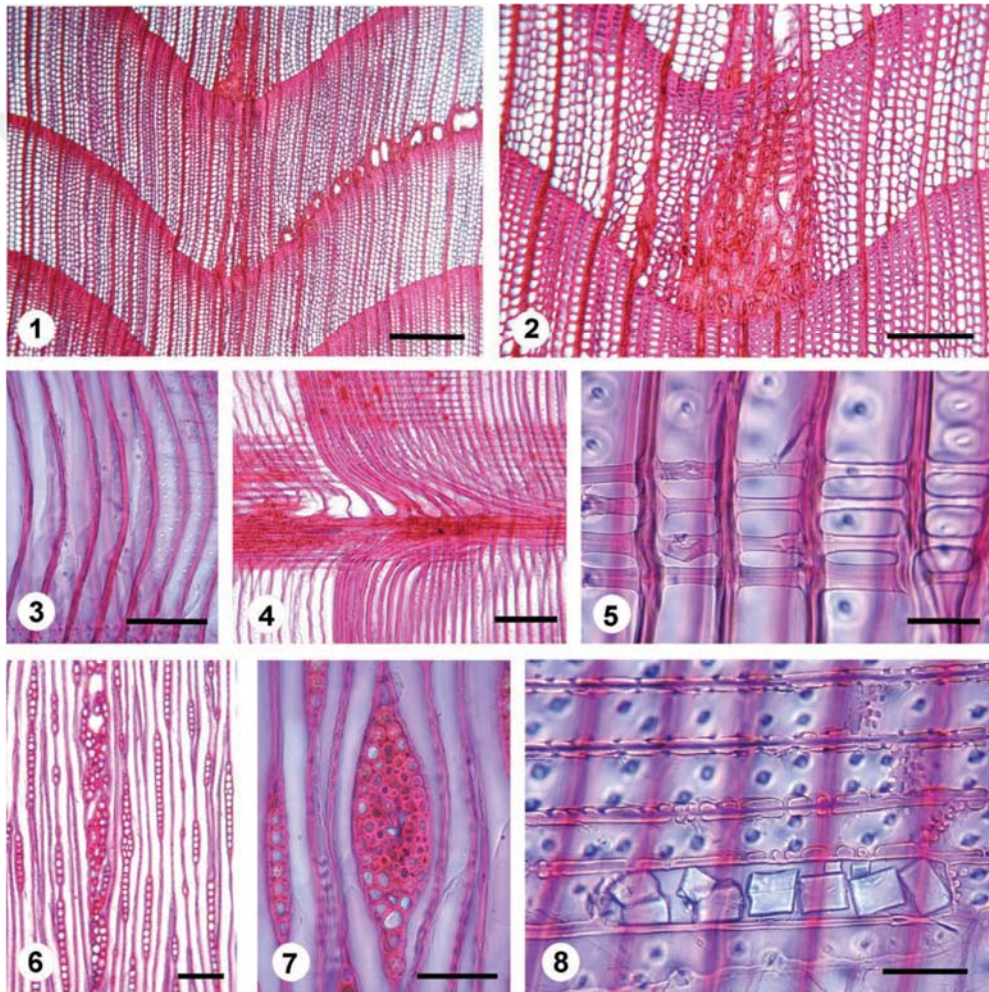
Öz ışınları odunda gaz alışverişi, depolama ve iletim görevini üstlenir. Toros sedirinde öz ışınları genellikle tek sıralıyken bazen de iki sıralıdır. Travmatik reçine kanalları iyimsi öz ışınlarının ortasında kalır. Kalsiyum oksalat kristalleri çoğunlukla öz ışınları traheidlerinde ve paranşim hücrelerinde bulunur. Reçine kanalları etrafında bulunan epitel hücrelerin içinde zaman zaman kalsiyum oksalat kristalleri bulunur. Toros sedirini oluşturan öz ışınlarının ikili sıralı olanları tek sıralı olanlardan yaklaşık 1,5 kat daha geniştir. Tek sıralı öz ışınlarda ise boyları genişliklerinin yaklaşık 27 katıdır (Öktem ve Sözen, 1992).

2. 12. 3. Boyuna paranşimler

Toros sedirinde boyuna paranşimler ender bulunur. Yıllık halka sınırında tek tek bulunabilir, bazen de prizma şeklinde odun paranşimi hücresi şeklinde bulunur (Öktem ve Sözen, 1992).

2. 12. 4. Traumatik reçine kanalları

Yaralanma sonucu oluşan traumatik reçine kanalları Toros sedirinde sık sık rastlanmaktadır. Ama normal reçine kanalları bulunur. Traumatik reçine kanalları incelendiğinde genellikle yalnızca boyuna yönünde görülürken Toros sedirinde hem boyuna hem de enine yönünde görülmektedir. Yaz odununda bulunan boyuna reçine kanalları en fazla teğet yönünde uzanmaktadır (Öktem ve Sözen, 1992). Toros sedirinin mikroskobik yapısı Şekil 2. 21.' de gösterilmiştir.



Şekil 2.21. Toros sedirinin mikroskobik yapısı (Yaman, 2007).

- 1-) Girintili halkalar ve enine kesitteki eksenel travmatik reçine kanalları
- 2-) Birbirinden farklı trahelerin enine kesitte normal radyal yönünden uzanışı
- 3-) Birbirinden farklı trahelerin uzunlaması yönünde radyal yönde yönelmesi
- 4-) Büyüme halka sınırının radyal kısmında girintili iken yaz odunundan

uzunlamasına uzaklaşan traheler.

5-) Radyal kesitte içinde trabeculae trahidleri uzanışı

6-) Teğet yöndeki ışınlar

7-) Teğet kısmında bulunan multiseriye ışınları

8-) Radyal kısımda parafim ışınları hücresinde bulunan prizmatik kristaller.

2. 13. Toros Sedirinin Kullanım Yerleri

Toros sedirinin dayanıklı bir oduna sahip olması ve yıllık halkaların dar olması sonucu geniş bir kullanım alanı vardır. Başlıca Toros sedirinin kullanım alanları; Tel direği, çit direği, maden direği, toprakla temasın olduğu yerlerde, travers olarak ve köprü inşaatında kullanılır. Dar yıllık halkalara sahip ve budaksız olanları ise binaların iç ve dış mekânlarında, pencere doğramalarında, kapı, mobilya ve lambri yapımında kullanılır. Ayrıca Toros sedirinin kendine özgü hoş kokusundan dolayı elbise saklama sandıklarında da kullanılır (Öktem ve Sözen, 1992).

3 MATERYAL VE YÖNTEM

Yapılan çalışmada kullanılan Sedir örnekleri Burdur-Bucak orman işletme şefliğine bağlı kesim sahasından elde edilmiştir. Örnekler tomrukların 1 ve 3 metre aralığından alınmıştır. Elde edilen örneklerden 50 cm uzunluğunda örnekler hazırlanmıştır. Hazırlanan örnekler diri odundan elde edilmiştir. Elde edilen bu örnekler iklimlendirme dolabında %65 (RH) rutubet ve 20 °C sıcaklıkta kondisyonlanmıştır.

Deney örnekleri dört farklı sıcaklık (120-150-180-210 °C) ve üç farklı sürede (2-5-8 saat) atmosferik ortamda etüvde sıcaklığa maruz bırakılmıştır. Her sıcaklık grubuna ait kontrol örnekleri kullanılmıştır. Deney örnekleri sıcaklığa maruz bırakıldıktan sonra %65 bağıl nem ve 20°C sıcaklıkta klimatize edilerek test edilmiştir. Isıl işleme tabi tutulan sedir örneklerinin sıcaklık ve saat aralıkları Çizelge 3. 1.' de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Isıl işleme tabi tutulan sedir örneklerinin sıcaklık ve saat aralıkları.

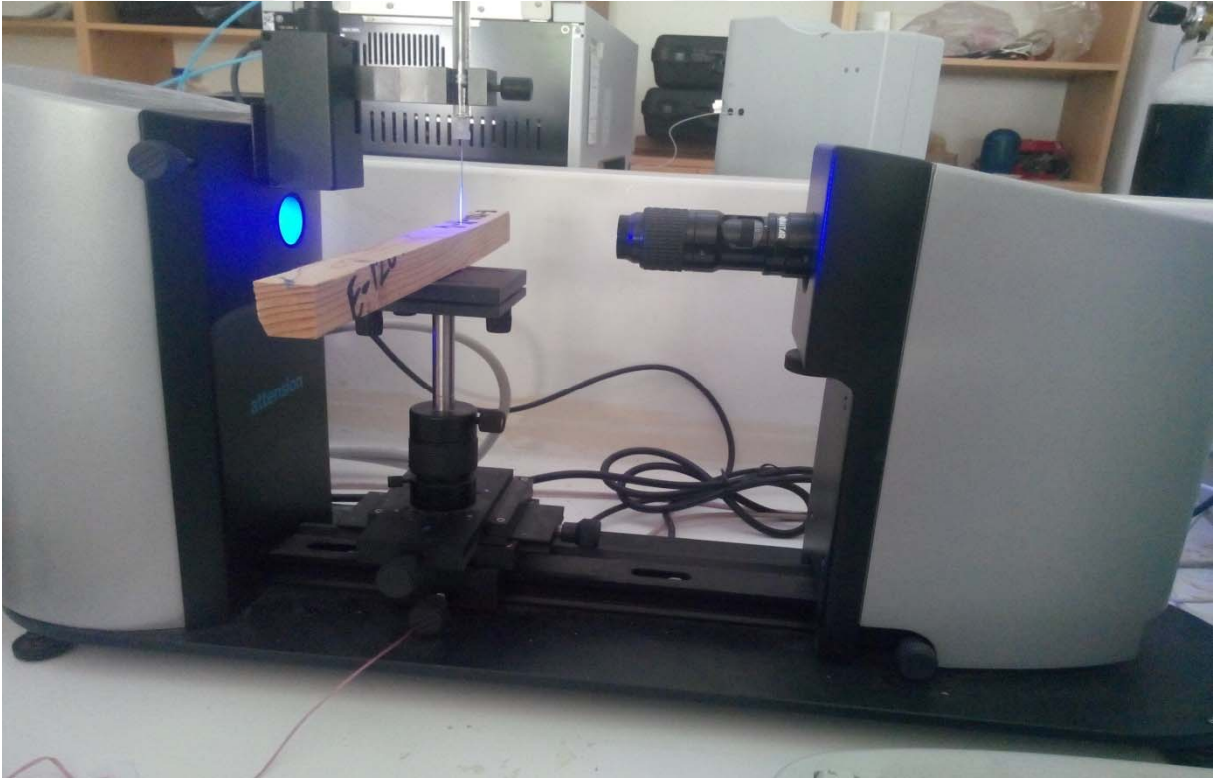
120 Derece	150 Derece	180 Derece	210 Derece
Kontrol	Kontrol	Kontrol	Kontrol
2 saat	2 saat	2 saat	2 saat
5 saat	5 saat	5 saat	5 saat
8 saat	8 saat	8 saat	8 saat

3. 1. FTIR analizi

Kontrol örnekleri ve ısıl işleme tabi tutulan sedir örneklerinde meydana gelen kimyasal değişiklikleri karşılaştırılmalı olarak belirlemek için FTIR spektroskopisi kullanılmıştır. FTIR spektroskopisi analizi ile OH gruplarında ve selüloz kristalinde meydana gelen değişiklikler araştırılmıştır. Perkin Elmer Spektrum 2000 model Fourier Infrared (FTIR) spektrometre ile fonksiyonel grup analizi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem için KBr pellet hazırlanmıştır. Katı toz numuneler için kullanılır. Agat havanda KBr ile öğütülen numune 10 bar basınçla preslenip tablet haline getirilmiştir. KBr görünür bölge dışında kaldığından alınan spektrum sadece numuneye aittir. Analiz sonucu, 10 taramanın ortalamasının alınmasıyla 4000-400 cm⁻¹ aralığında verilmiştir (Yalçın, 2013). Bu spektrumlar 2950 cm⁻¹ de normalize edilmiştir.

3. 2. Temas Açısı Ölçümü

Temas açısını ölçmek için yapılan deneyde sedir örnekleri kullanılmıştır. Kontrol örneği ve ısıtılma işlemine tabi tutulan örneklerin su, hexane ve gliserol ile temas açıları ölçülmüştür. İlk önce su ile örneklerin temas açısı belirlenip bu ölçümlerde her örnek üzerine 10 damla su damlatılmıştır. Daha sonra elde edilen veriler excel dosyasına aktarılmıştır. Su ile yapılan işlemlerin aynısı hexane ve gliserol kimyasalları içinde tekrarlanmıştır. Böylece kontrol ve ısıtılma işlemine tabi tutulmuş örnekler karşılaştırılarak yüzey özelliklerinde ve yüzey gerilimlerinde meydana gelen değişimler analiz edilmiştir. Isıtılma işlemi sonucunda yüzey özelliklerinde ve geriliminde meydana gelen değişiklikleri ölçen cihaz Şekil 3. 1.' de verilmiştir.



Şekil 3.1. Isıtılma işlemine tabi tutulan sedir örneklerinin temas açısı ölçümleri

4 ARAŞTIRMA VE BULGULAR

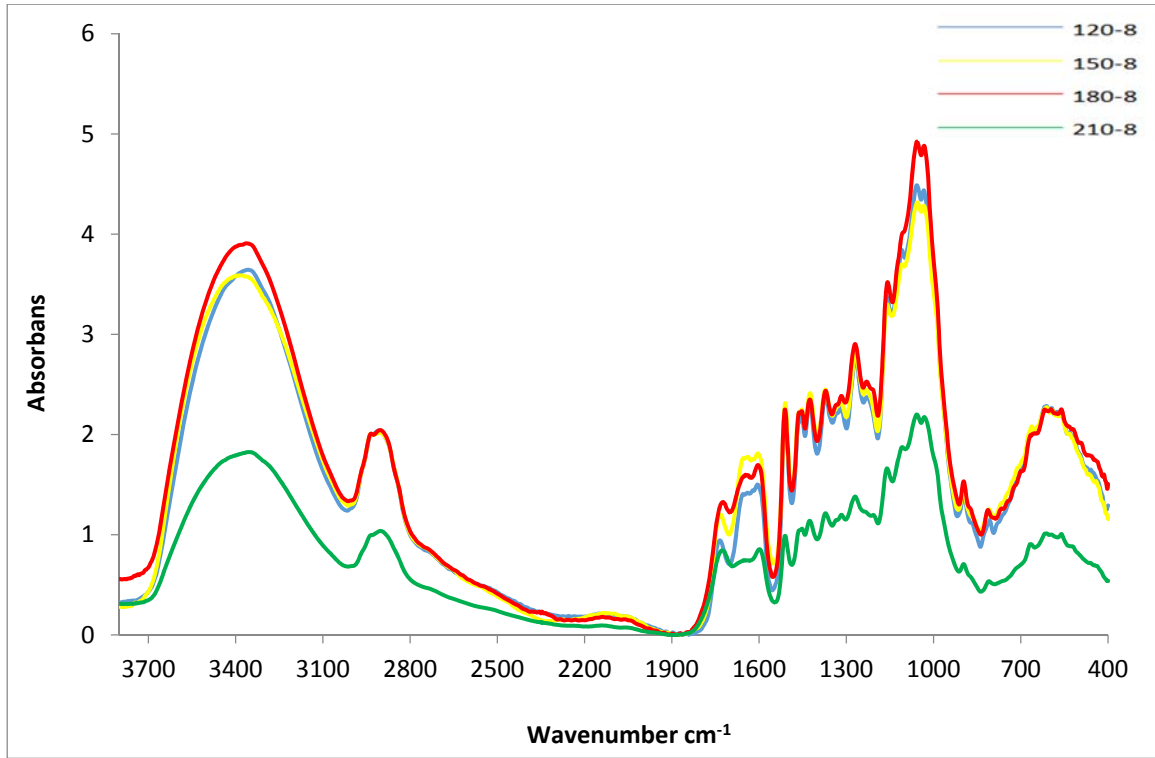
4. 1. Modifiye edilmiş sedir odununun karakterizasyonu

4. 1.1. FTIR analizi

FTIR spektroskopisi malzemenin fonksiyonel grupları hakkında bilgi verir. IR bölgesi elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi ile mikro dalga bölgesi arasında yer alır. FTIR spektroskopisi ile gerçekleştirilen ölçümler $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları arasında meydana gelir. FTIR spektroskopisinde serbest OH grupları $3000-3600\text{ cm}^{-1}$ bandında görülür (Hon ve Shiraishi, 2000). Daha sonra ham odun malzemesi üzerinde uygulanan işlemler neticesinde FTIR spektroskopisinde hidroksil gruplarının görüldüğü bantta değişiklikler meydana gelmiştir.

4. 1. 2. FTIR bulguları

Deneyde kullanılan sedir örnekleri (120, 150, 180 ve 210) derecede ve (2, 5, 8) saat ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen örneklerin FTIR analizi yapılmıştır.

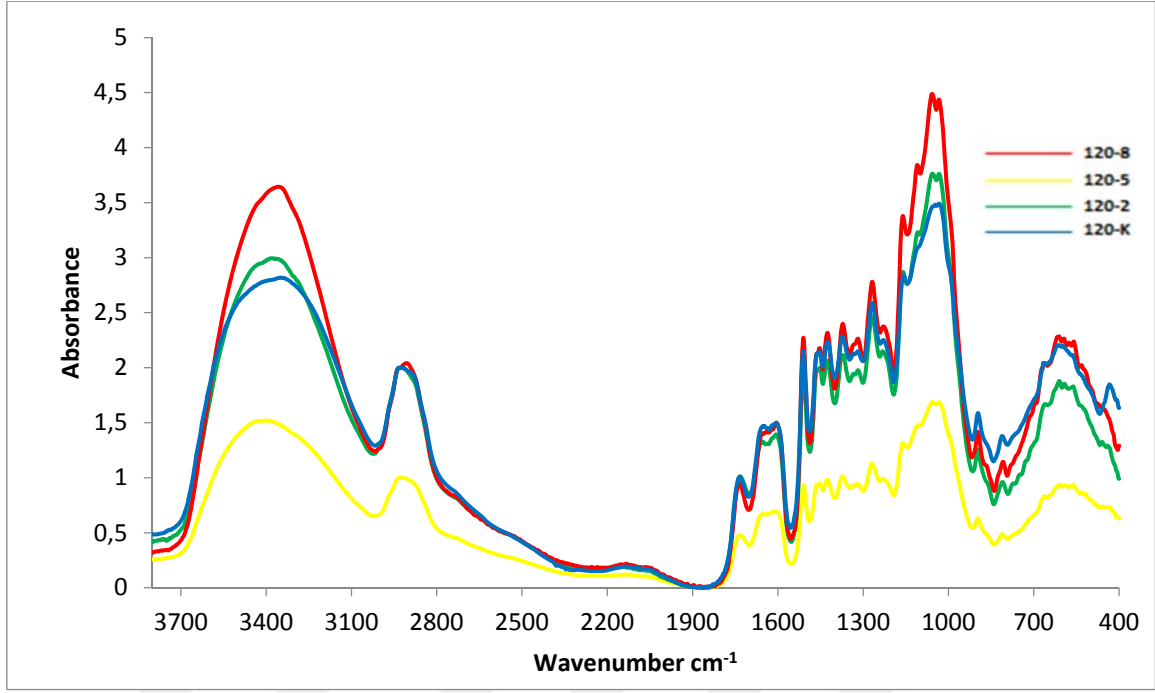


Şekil 4.1. Isıl işleme tabi tutulmuş sedir odunu örneklerinin farklı sıcaklıklarda (120-150-180-210 °C) ve sürenin 8 saat diliminde sabitlenmesi sonucunda fonksiyonel gruplarında meydana gelen değişimlerin FTIR spektroskopisi ile gösterimi.

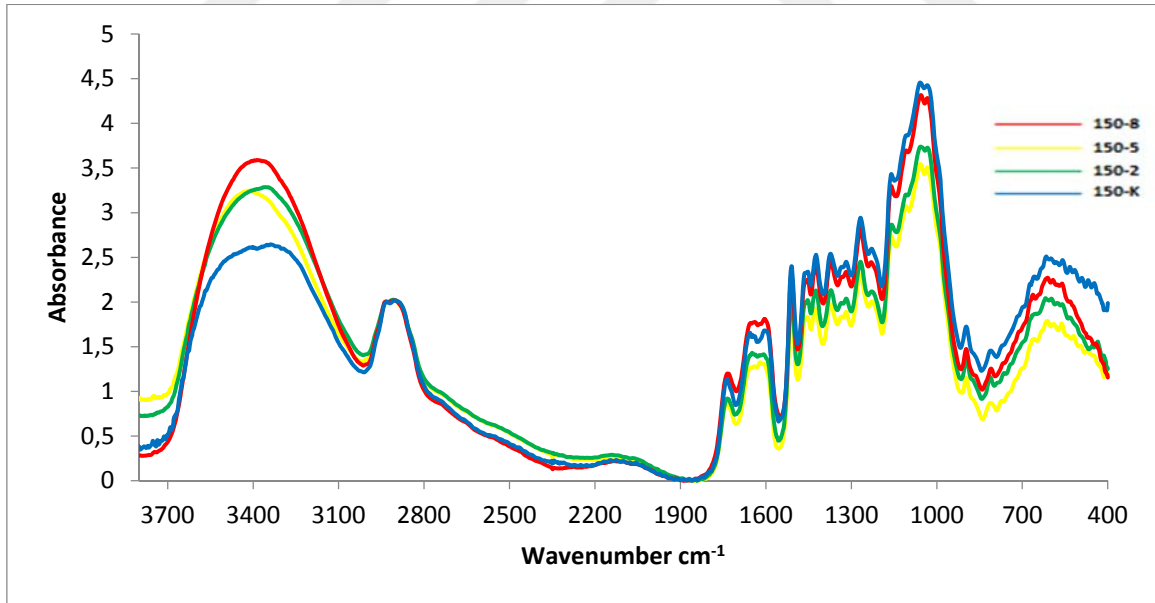
Yapılan çalışmada ısıtıl işlem sonucunda sedir odunu yapısında bulunan OH gruplarında meydana gelen değişimleri incelemek için FTIR spektroskopisi yöntemi kullanılmıştır. Buna göre süre sabit tutulup sıcaklık artırılmıştır. Bu işlem sonucunda OH gruplarında en belirgin değişim 180 °C 8 saat diliminde gerçekleşmiştir. Aynı yöntemle sıcaklık sabit tutulup sürenin değişken olduğu FTIR örnekleri ise Şekil 4. (2-3-4-5)' de gösterilmiştir. Modifikasyon sonucunda odunun kızılötesi spektrumunda gözlemlenen fonksiyonel grupların en önemli bantları ve yerleri Çizelge 4. 1.' de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Modifikasyonda genel kabul görülen IR spektrumunda dalga boylarına karşılık gelen fonksiyonel grupların gösterimi (Esteves vd., 2013).

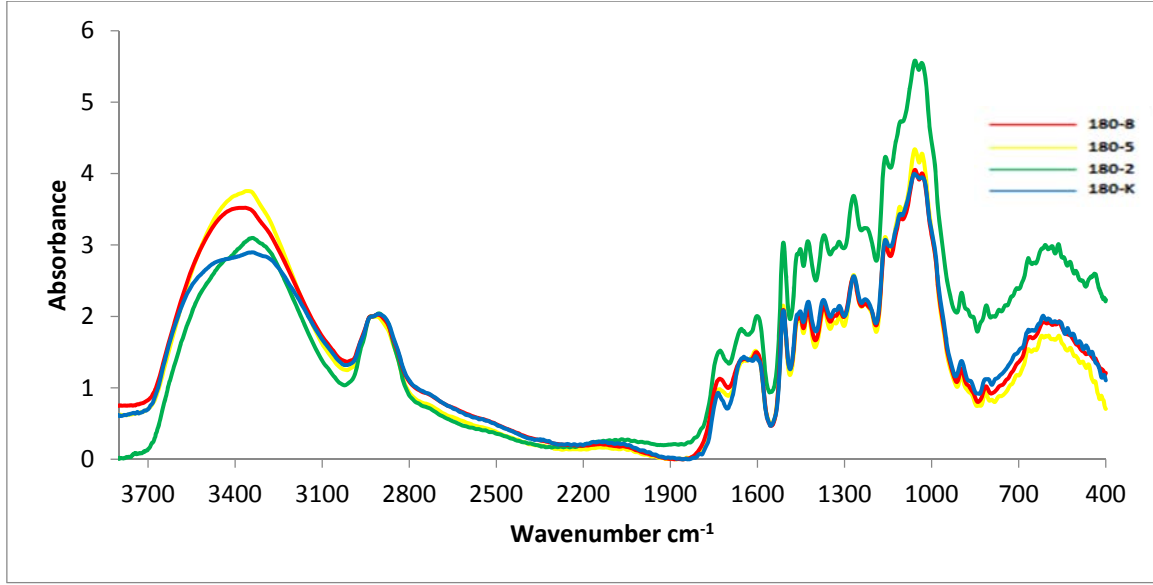
DALGA SAYISI	FONKSİYONEL GRUPLAR	TİTREŞİM TÜRÜ
3650	Serbest OH grupları	O-H gerilimleri
3400	Alkol, Fenol ve Asitlerin O-H Grupları	O-H gerilimi
3380-3350	Alkol, Fenol ve Asitlerin O-H Grupları	O(3)H...O(5) intramolekular hidrojen bağları (selüloz)
3330-3210	Alkol, Fenol ve Asitlerin O-H Grupları	O(6)H...O(3) intermolekular hidrojen bağları (selüloz)
2970-2850	CH ₂ , CH ve CH ₃	C-H gerilimi
1750-1720	Ester, Keton, Aldehitler ve Asitlerin C=H grupları	C=H gerilimi, konjuge edilmemiş
1700-1550	Konjuge C=H ve C=C grupları	Konjuge C=H gerilimi ve C=C gerilimi
1600	Aromatik halka	Benzen halkasında meydana gelen titreşimlerin gerilimi
1515-1500	Aromatik halka	Benzen halkasında meydana gelen titreşimlerin gerilimi
1460	CH	C-H bozulmaları
1420	Aromatik halka ve CH	C-H bozulmaları ile birleşmiş Benzen iskeleti
1240-1330	Lignin S ve G üniteleri ile OH	C-O gerilimi ve OH kıvrılması, asetil ester gruplarının asimetrik titreşim gerilimleri
1140	Guayasil Lignini ve C-O	Guayasil lignininde meydana gelen C-H bozulmaları ve C-O gerilimi
1128	Siringil Lignini ve C-O	Siringil lignininde meydana gelen C-H bozulmaları ve C-O gerilimi
1025-1035	C-O-C	Bozulma
897	Piranoz halkasındaki anti-simetrik faz fazlalığı	Piranoz halkasındaki gerilim
670	Aromatik halka	Meta sübst(C-C veya C-O)



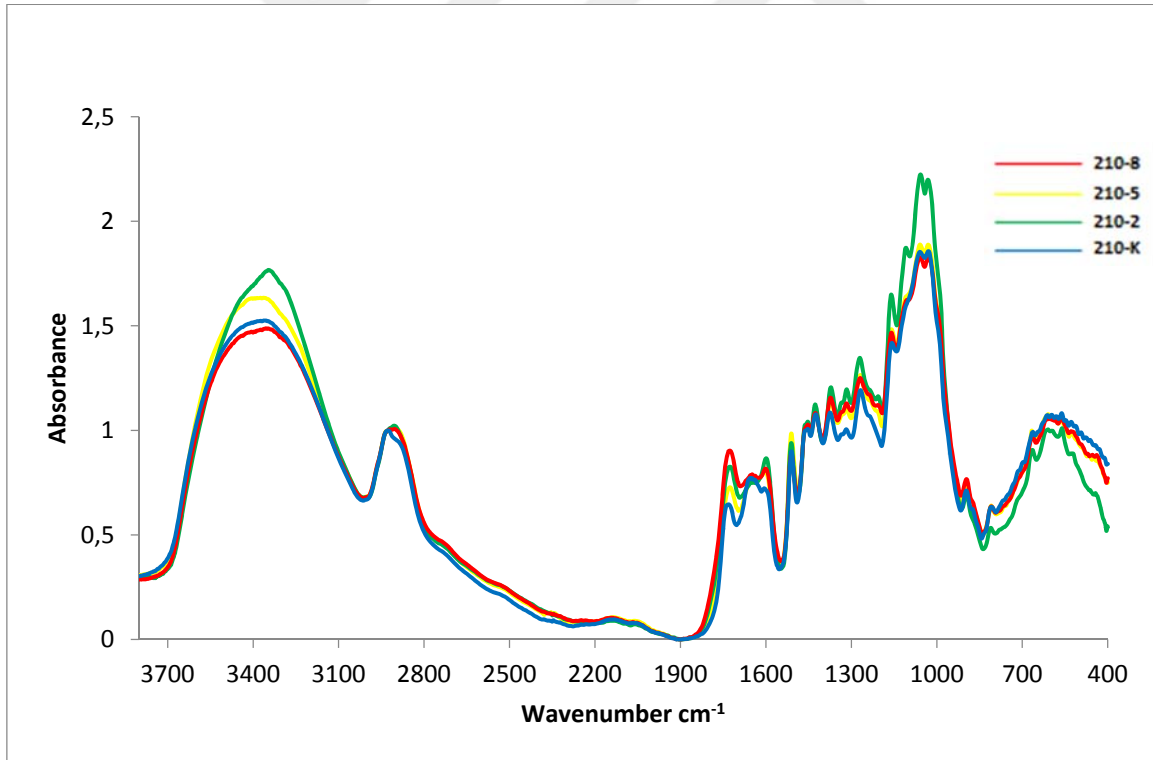
Şekil 4.2. Isıl işleme tabi tutulmamış kontrol örneği ve 120 °C de 2, 5 ve 8 saat ısıtılma tabi tutulmuş sedir odunu örneklerinin FTIR spektroskopisi



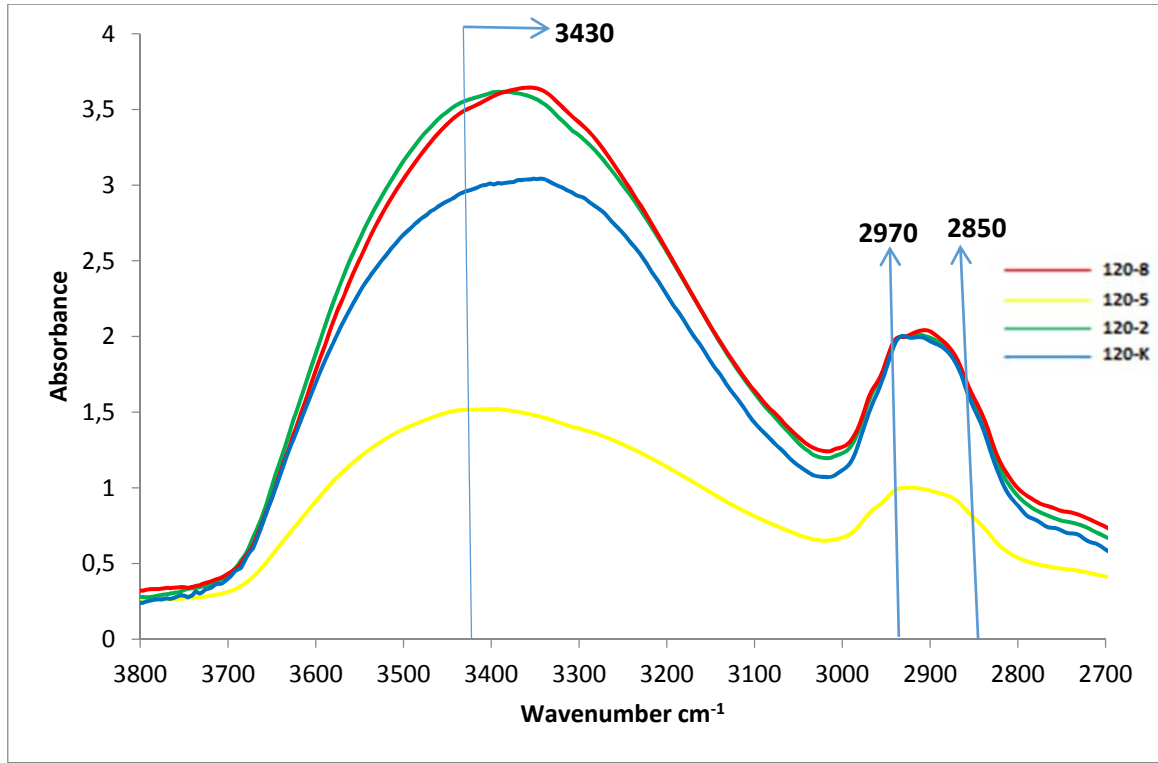
Şekil 4.3. Isıl işleme tabi tutulmamış kontrol örneği ve 150 °C de 2, 5 ve 8 saat ısıtılma tabi tutulmuş sedir odunu örneklerinin FTIR spektroskopisi



Şekil 4.4. Isıl işleme tabi tutulmamış kontrol örneği ve 180 °C de 2, 5 ve 8 saat ısıtılma tabi tutulmuş sedir odunu örneklerinin FTIR spektroskopisi



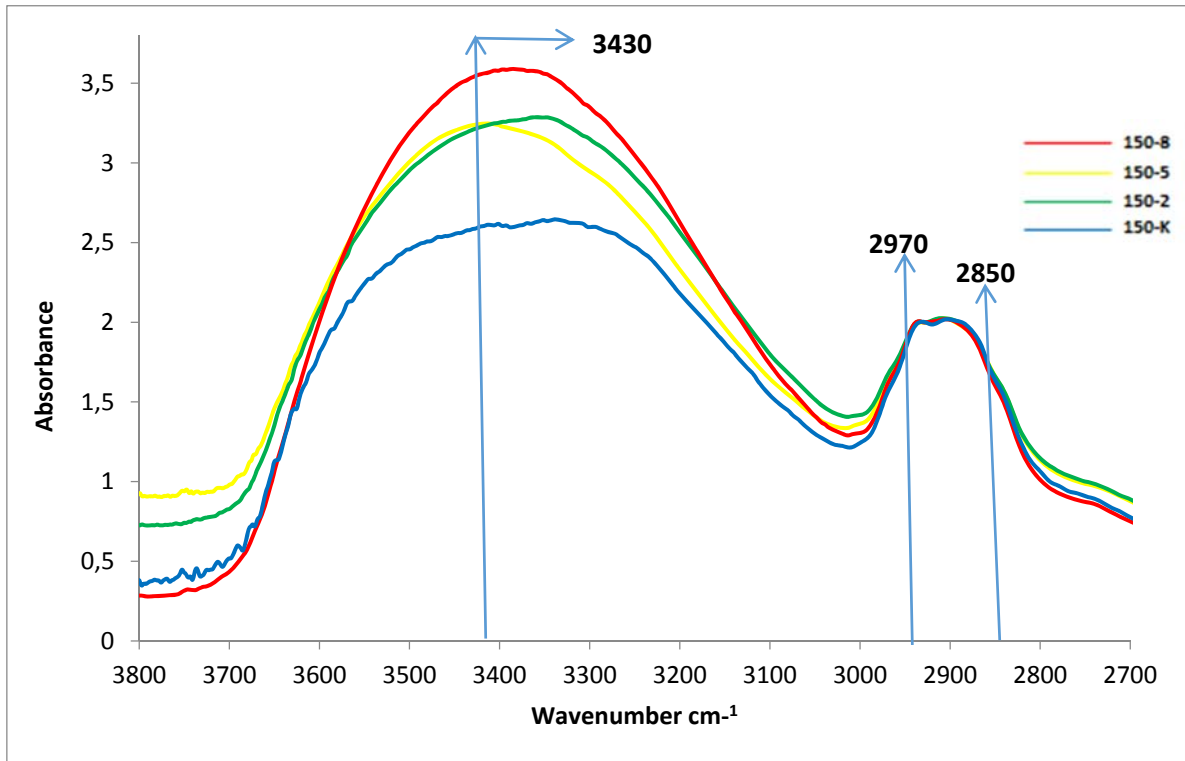
Şekil 4.5. Isıl işleme tabi tutulmamış kontrol örneği ve 210 °C de 2, 5 ve 8 saat ısıtılma tabi tutulmuş sedir odunu örneklerinin FTIR spektroskopisi



Şekil 4.6. 120 °C (2, 5, 8) saatte ısıtılma tabi tutulmamış kontrol örneği ile ısıtılma tabi tutulmuş sedir odunu örneklerinin 3400 cm⁻¹ (O-H bağı gerilimi) ve 2970-2850 cm⁻¹ (C-H bağı gerilimi) de meydana gelen değişikliklerin gösterimi

Seluloz I zinciri üzerinde 3-OHO-5 ve 2- OHO-6 şeklinde intramolekuler hidrojen bağları bulunmaktadır(Popescu vd. 2007). Bunun sonucunda hidroksil gurupları farklı polariteler göstermektedir. FTIR spektroskopisi bu gibi yapısal farklılıklara duyarlı bir sistemdir. Bu sistemde serbest hidroksil gurupları genellikle 3650-3600 cm⁻¹ dalga boyunda, intramolekular bağı hidroksil gurupları 3450-3400 cm⁻¹ dalga boyunda ve intermolekular bağı hidroksil gurupları 3300-3250 cm⁻¹ dalga boyunda görülmektedir. FTIR spektrumu Şekil 4. 6.' de verilen ısıtılma tabi tutulan sedir odunu örnekleri, kontrol örneği ile karşılaştırıldığında intra ve inter hidrojen bağıyla bağı hidroksil gurupları içeren 3430cm⁻¹ dalga boyunda absorbanans değerlerinde değişimin meydana geldiği tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalarda odunda O-H gerilimi 3400 cm⁻¹ dalga boyunda meydana geldiği belirlenmiştir (Esteves vd., 2013). Özellikle bu değişim 120 °C de 2 ve 8 saat diliminde belirgin olarak gerçekleşmiştir. Bu değişim ısıtılma sonucunda hidroksil guruplarındaki farklılaşmaların ortaya çıktığını göstermektedir (Tuong vd., 2010). Aynı zamanda O-H geriliminde meydana gelen değişiklik

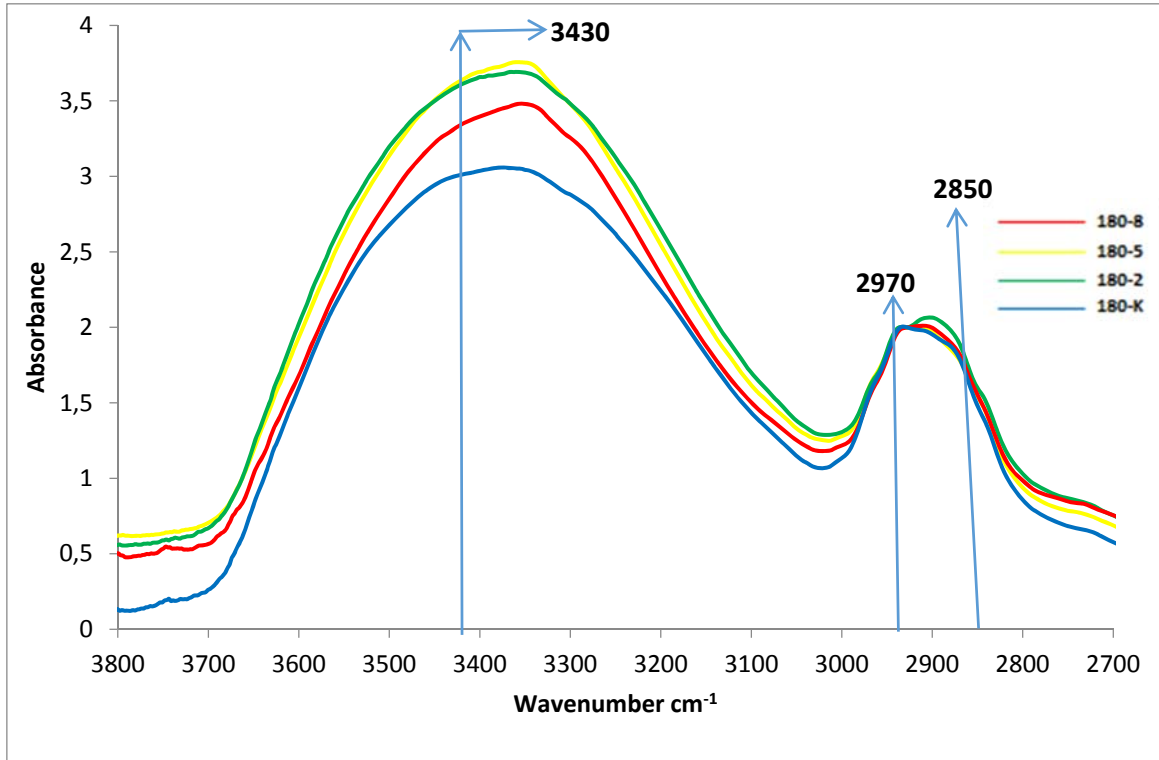
polisakkaritlerin azalması ve dehidrasyon sonucunda selüloz kristalinin modifikasyonu ile de açıklanabilir (Esteves vd., 2010). 2970-2850 cm^{-1} dalga boyları arasında C-H gerilimleri ve 1375-1365 cm^{-1} bandında selüloz I selüloz II ve hemiselulozlardaki C-H eğilimleri görülür (Esteves vd., 2013, Popescu vd. 2007). Buna göre yukarda Şekil 4. 1 de verilen FTIR spektrumunda 120-150-180-210 $^{\circ}\text{C}$ de 8 saatlik ısıtılma işlemine bağlı meydana gelen C-H gerilimindeki değişimin $\text{H}_{1429}/\text{H}_{897}$ ve $\text{H}_{1374}/\text{H}_{2900}$ oranlarında ortaya konulmuştur(Çizelge 4. 2).



Şekil 4.7. 150 $^{\circ}\text{C}$ (2, 5, 8) saatte ısıtılma işlemine tabi tutulmamış kontrol örneği ile ısıtılma işlemine tabi tutulmuş sedir odunu örneklerinin 3400 cm^{-1} (O-H bağı gerilimi) ve 2970-2850 cm^{-1} (C-H bağı gerilimi) de meydana gelen değişikliklerin gösterimi

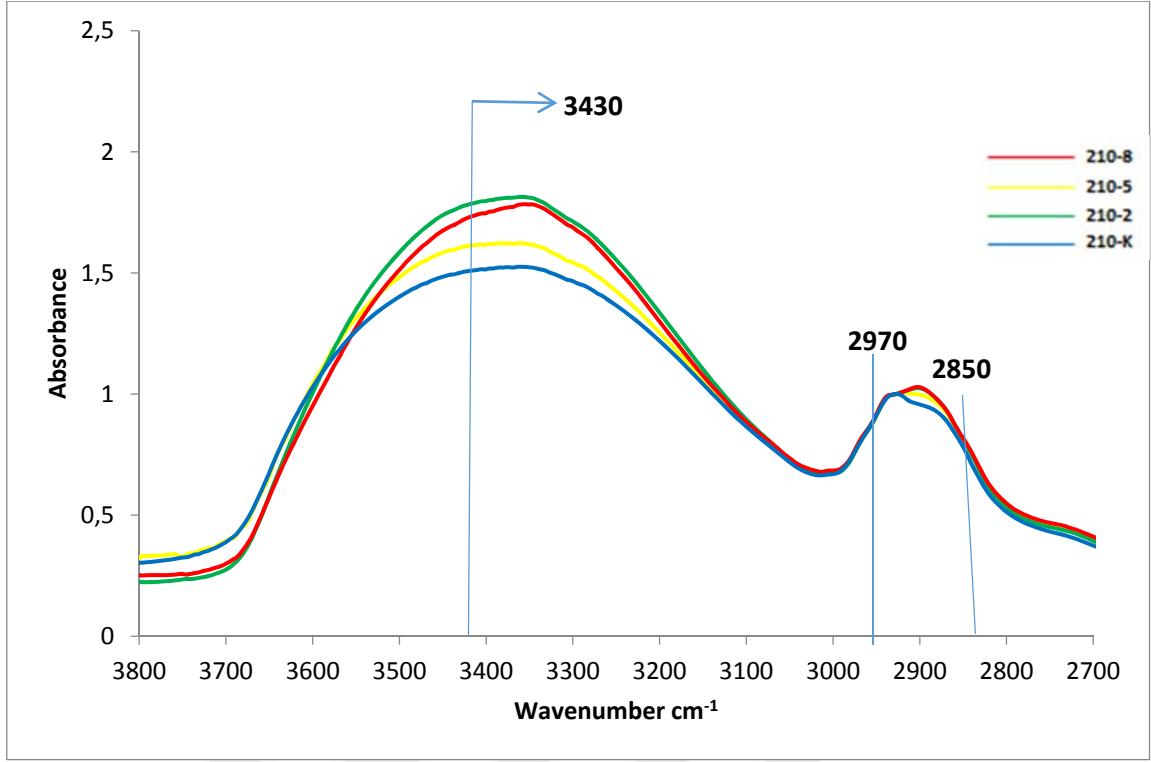
FTIR spektrumu Şekil 4. 7.' de verilen ısıtılma işlemine tabi tutulan sedir odunu örnekleri, kontrol örneği ile karşılaştırıldığında intra ve inter hidrojen bağıyla bağlı hidroksil gurupları içeren 3430 cm^{-1} dalga boyunda absorbans değerlerinde değişimin meydana geldiği tespit edilmiştir.. Bu değişim kontrol örneğine göre 150 $^{\circ}\text{C}$ de (2, 5 ve 8) saatlerinde belirgin olarak

gerçekleşmiştir. O-H geriliminde meydana gelen değişim aynı zamanda C-H geriliminin görüldüğü bantlarda da değişiklik meydana getirmiştir.



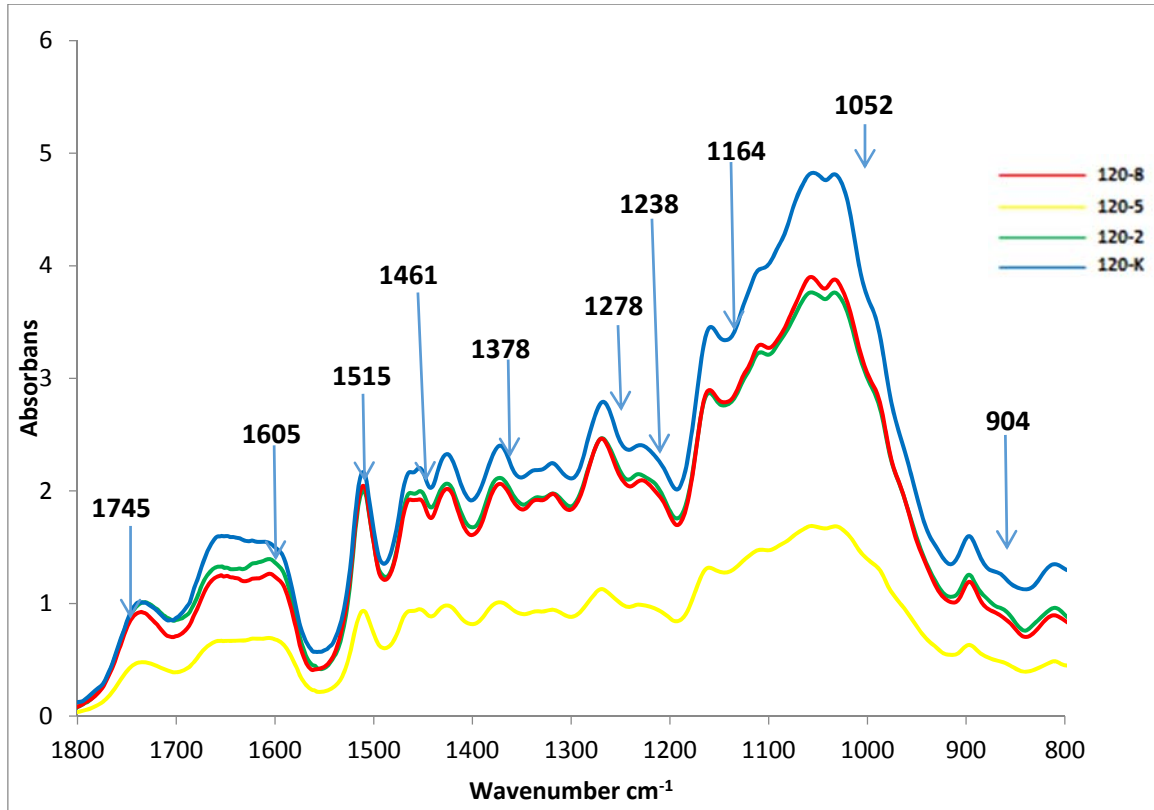
Şekil 4.8. 180 °C (2, 5, 8) saatte ısıtılmış kontrol örneği ile ısıtılmış sedir odunu örneklerinin 3400 cm⁻¹(O-H bağı gerilimi) ve 2970-2850 cm⁻¹ (C-H bağı gerilimi) de meydana gelen değişikliklerin gösterimi

FTIR spektrumu Şekil 4. 8.' de verilen ısıtılmış sedir odunu örnekleri, kontrol örneği ile karşılaştırıldığında intra ve inter hidrojen bağıyla bağlı hidroksil grupları içeren 3430cm⁻¹ dalga boyunda absorbans değerlerinde değişimin meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu değişim kontrol örneğine göre 180 °C de (2, 5 ve 8) saatlerinde belirgin olarak gerçekleşmiştir. O-H geriliminde meydana gelen değişim aynı zamanda C-H geriliminin görüldüğü bantlarda da değişiklik meydana getirmiştir. Selülozün kristal yapısında ve lignin metoksil gruplarında meydana gelen değişiklikler C-H gerilimini etkiler (Esteves vd., 2013).



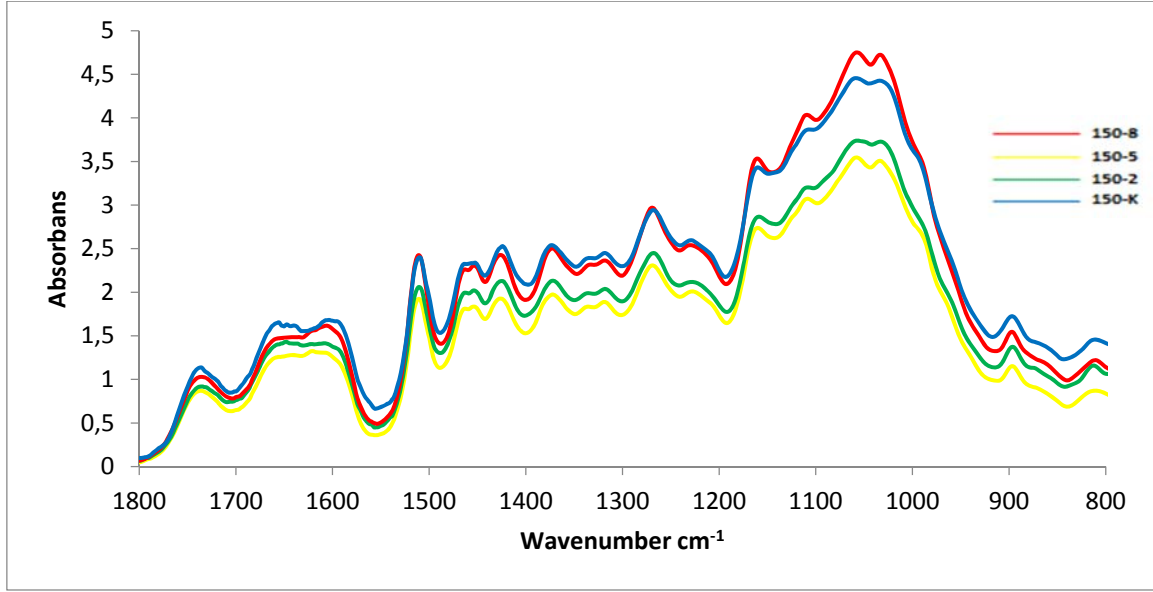
Şekil 4.9. 210 °C (2, 5, 8) saatte ısıtılma tabi tutulmamış kontrol örneği ile ısıtılma tabi tutulmuş sedir odunu örneklerinin 3400 cm⁻¹(O-H bağı gerilimi) ve 2970-2850 cm⁻¹ (C-H bağı gerilimi) de meydana gelen değişikliklerin gösterimi

FTIR spektrumu Şekil 4. 9.' de verilen ısıtılma tabi tutulan sedir odunu örnekleri, kontrol örneği ile karşılaştırıldığında intra ve inter hidrojen bağıyla bağlı hidroksil grupları içeren 3430 cm⁻¹ dalga boyunda absorbans değerlerinde değişimin meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu değişim kontrol örneğine göre 210 °C de (2, 5 ve 8) saatlerinde belirgin olarak gerçekleşmiştir. Absorbans değerlerinde meydana gelen değişim OH gruplarının odundan uzaklaşmasıyla açıklanabilir. O-H geriliminde meydana gelen değişim aynı zamanda C-H geriliminin görüldüğü absorbans değerlerinde değişiklik meydana getirmiştir. Selülozün kristal yapısında ve lignin metoksil gruplarında meydana gelen değişiklikler C-H gerilimini etkiler (Esteves vd., 2013).

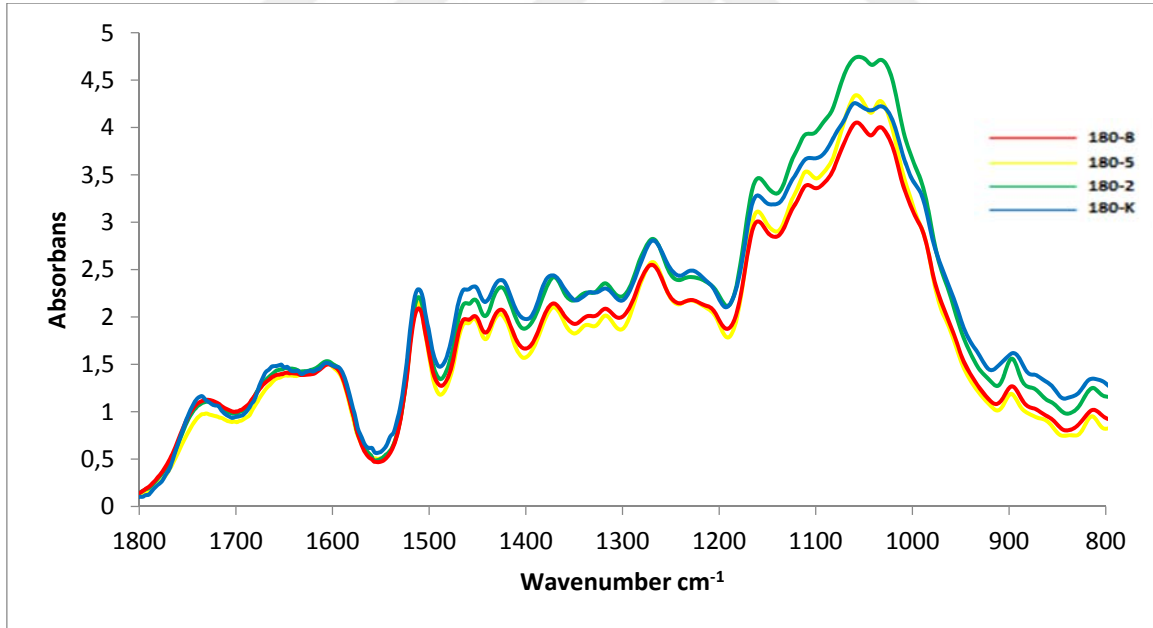


Şekil 4.10. 120 °C (2, 5, 8) saatte ısıtılma tabi tutulmamış kontrol örneği ile ısıtılma tabi tutulmuş sedir odunu örneklerinin parmak izi bölgesinde (1800- 800 cm-1) meydana gelen değişikliklerin gösterimi

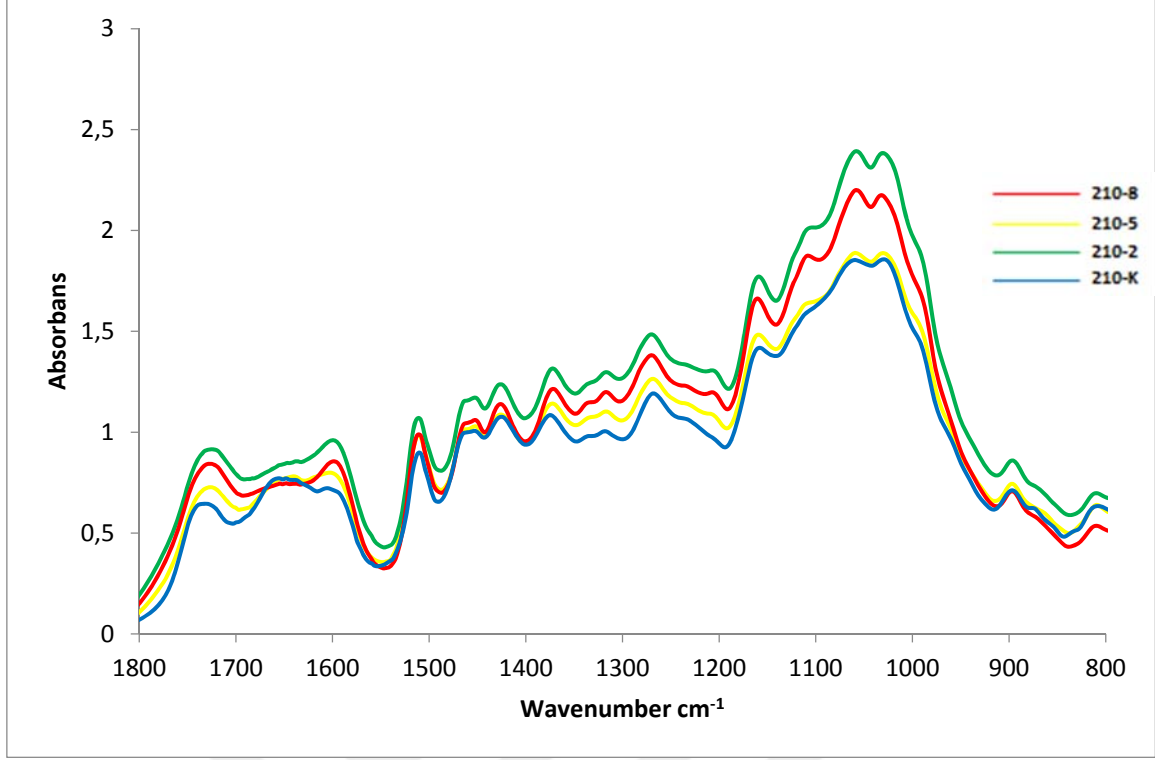
1800-600 cm^{-1} dalga boyları arası parmak izi bölgesi olarak tanımlanır (Pandey vd., 2003). Şekil 4. 9.' da ısıtılma tabi tutulan sedir odunu örneklerinin parmak izi bölgesi verilmiştir. FTIR spektrumunda odun örneği için fonksiyon gruplarının geldiği aralıklar yapılan çalışmalarla belirlenmiştir. Buna göre 1750-1720 cm^{-1} (C=O esterler, ketonlar aldehytler ve asitler), 1700-1550 cm^{-1} (C=O ve C=C eşlenikleri), 1515-1500 cm^{-1} (aromatik halka), 1460 cm^{-1} (CH), 1420 cm^{-1} (aromatik halka ve CH), 1240-1330 cm^{-1} (lignin S ve G üniteleri ve OH), 1140 cm^{-1} (guaiacyl lignin ve C-O), 1025-1035 cm^{-1} (C-O-C), 898 cm^{-1} (C-H selüloz deformasyonu) aralıkları baz alınır (Esteves vd., 2013). 150-180-210 °C sıcaklıklarında Parmak izi bölgesinde meydana gelen değişiklikler Şekil 4.(11-12-13)' de gösterilmiştir.



Şekil 4.11. 150 °C (2, 5, 8) saatte ısıtılma tabi tutulmamış kontrol örneği ile ısıtılma tabi tutulmuş sedir odunu örneklerinin parmak izi bölgesinde ($1800\text{-}800\text{cm}^{-1}$) meydana gelen değişikliklerin gösterimi



Şekil 4.12. 180 °C (2, 5, 8) saatte ısıtılma tabi tutulmamış kontrol örneği ile ısıtılma tabi tutulmuş sedir odunu örneklerinin parmak izi bölgesinde ($1800\text{-}800\text{ cm}^{-1}$) meydana gelen değişikliklerin gösterimi



Şekil 4.13. 210 °C (2, 5, 8) saatte ısıtılma tabi tutulmamış kontrol örneği ile ısıtılma tabi tutulmuş sedir odunu örneklerinin parmak izi bölgesinde (1800- 800 cm⁻¹) meydana gelen değişikliklerin gösterimi

Isıl işleme tabi tutulmuş sedir odunu örneklerinin kristallik indeksleri (CrI) FT-IR spektroskopisi yöntemiyle elde edilen verileri kullanmak için üç farklı şekilde belirlenmiştir. Bunlardan birincisi odun ve kraft hamuru örnekleri için önerilen A_{1370}/A_{670} oranı kullanılmıştır. Bu yöntem kullanılırken dikkat edilmesi gereken en önemli nokta FTIR analizleri için örnekler hazırlanırken örnek miktarı ve KBr miktarı tüm tekrarlarda aynı kullanılmalıdır. Aksi takdirde elde edilecek sonuçlar bu durumdan etkilenecek ve yanlış hesaplamalara sebep olabilecektir (Gümüşkaya, 2005).

Kristallik indeksinin belirlenmesinde kullanılan diğer yollar ise $1429-897\text{ cm}^{-1}$ ve $1374-2900\text{ cm}^{-1}$ de tespit edilen yüksekliklerin birbirine oranlanmasıyla bulunur. Bu hesaplamalarda H_{1429}/H_{897} ve H_{1374}/H_{2900} olarak da gösterilebilir (Gümüşkaya, 2005).

Çizelge 4.2. Isıl işleme tabi tutulan Sedir odunu örneklerinin 210, 150 ve 120 °C’lerde farklı sürelerde elde edilen bazı kristal yapı özellikleri.

SEDİR ÖRNEKLERİ	IR Kristallik indeksi (CrI)		
	A ₁₃₇₀ /A ₆₇₀	H ₁₄₂₉ /H ₈₉₇	H ₁₃₇₄ /H ₂₉₀₀
120 °C kontrol	3,30	1,17	0,37
120 °C 2 saat	3,18	1,14	1,00
120 °C 5 saat	3,01	1,12	0,89
120 °C 8 saat	3,13	1,21	0,39
150 °C kontrol	4,66	1,20	1,24
150 °C 2 saat	3,29	1,34	1,76
150 °C 5 saat	2,63	1,31	0,39
150 °C 8 saat	3,60	1,33	1,70
210 °C kontrol	4,03	0,62	0,270
210 °C 2 saat	1,83	1,03	0,36
210 °C 5 saat	1,02	1,02	0,43
210 °C 8 saat	1,29	1,15	0,39

Çizelge 4. 2.’ de verilen bulgular incelendiğinde ısıl işleme tabi tutulan sedir örneklerinin kristallik indeksini belirlemek için kullanılan A₁₃₇₀/A₆₇₀ yönteminde tüm sıcaklıklarda azalma meydana gelmiştir. En fazla azalma 5 saat diliminde meydana gelmiştir. Yapılan çalışmaları incelediğimizde A₁₃₇₀/A₆₇₀ oranı selüloz I’in selüloz II’ye dönüştürülmesinde meydana gelen değişiklikleri belirlemek için kullanılmıştır. Buna göre selüloz I’in selüloz II’ye dönüşmesinde belirlenen sıcaklık değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Ayrıca 210 °C’de meydana gelen azalma selülozun yapısının bozulması ile de açıklanabilir (Akerholm vd., 2004). Çünkü Selüloz bozunması 210-220 °C sıcaklıkları arasında başlar. Selülozun en yoğun bozunması ise 270 °C sıcaklığında gerçekleşir (Aydemir, 2007). Hemiselülozlar 150 °C sıcaklığında bozulmaya başlarken lignin de ise 270 °C ve üzeri sıcaklıklarında bozulma gerçekleşir. Hemiselülozların bozunması ile beraber çoğu uçucu bileşenlerden odun yapısı da arınmış olur (Çalıova, 2011). Bu aynı zamanda mantar böcek gibi zararlı organizmaların odun içinde uygun ortam bulmalarının da önüne geçilmiş olur. FTIR spektrumunda görülen grupların yapısında herhangi bir değişiklik meydana gelmemiştir. Bu uygun ortamın oluşması ısıl işlem sonucunda OH gruplarının odundan uzaklaşmasıyla beraber canlıların yaşaması için gerekli rutubet değerinin altına gelmiş olmasıyla açıklanabilir.

H₁₄₂₉/H₈₉₇ ve H₁₃₇₄/H₂₉₀₀ oranlarında ısıtılma tabi tutulan sedir örneklerinin kristallik indekslerinde sıcaklığın artmasıyla beraber artış meydana gelmiştir. Bu yarı amorf bölgelerin yeniden düzenlenip kristal bölgelere dönüşmesi ve sıcaklığının artmasına paralel olarak hemiselülozun malzemeden uzaklaşmasıyla açıklanabilir (Akgül vd., 2007).

Çizelge 4.3. Isıl işleme tabi tutulan sedir odunu örneklerinin 180 °C’de farklı sürelerdeki bazı kristal yapı özellikleri.

SEDİR ÖRNEKLERİ	IR Kristallik indeksi (CrI)		
	A ₁₃₇₀ /A ₆₇₀	H ₁₄₂₉ /H ₈₉₇	H ₁₃₇₄ /H ₂₉₀₀
180 °C kontrol	2,39	1,20	0,35
180 °C 2 saat	5,86	1,45	0,38
180 °C 5 saat	5,11	1,26	1,37
180 °C 8 saat	3,33	1,25	0,80

Çizelge 4. 3.’ de verilen bulgular incelediğinde ısıtılma tabi tutulmuş sedir odunu örneklerinin kristallik indeksi artmıştır. Kristallik indeksinde en düşük artış 180 °C 8 saat işleme tabi tutulmuş örnekte meydana gelmiştir. Bu artışı ısıtılma tabi tutulan örnekte sıcaklık arttıkça hemiselüloz miktarı gittikçe azalmasına bağlanabilir. Aynı zamanda kristalliğin artması yarı kristal amorf bölgelerin yeniden düzenlenmesi ve bu bölgeyi oluşturan liflerin yönünün değişmesiyle de artış açıklanabilir. Ayrıca örnekte depolimerizasyon ve termal bozulma hem kristal hem de kristal olmayan bölgelerde meydana geldiği zaman örneklerin kristallik indekslerinde azalma meydana geldiği gözlemlenmiştir (Akgül vd., 2007). H₁₄₂₉/H₈₉₇ ve H₁₃₇₄/H₂₉₀₀ oranları ile sedir örneklerinin kristalliklerinin belirlenmesi için kullanılan ikinci yöntemdir. Bu yöntem incelendiğinde ısıtılma tabi tutulmuş örneklerde kristallik indeksinde artış gözlemlenmiştir.

Isıl işleme tabi tutulan örnekte meydana gelen değişiklikleri belirlemek için farklı pik oranlarından ve hidrojen bağı enerjilerinden faydalanılabilir. 1372 ve 2900 cm⁻¹ yükseklikleri arasındaki oran örneğin toplam kristallik indeksini (TCI) belirlemek için kullanılır ve 1430 ile 898 cm⁻¹ yükseklikleri arasındaki oran ise örneğin yanal düzen indeksini (LOI) belirlemek için kullanılır (Üner vd., 2016). Hidrojen bağı enerjisi (E_H) ise OH arasındaki bağ gerilmesini hesaplamak için kullanılmıştır.

$$E_H = \frac{1}{K} \left[\frac{(v_o - v)}{v_o} \right]$$

V_o : Serbest OH grupları (3650 cm^{-1})'nın karşılıklı standart frekansı

V : OH grupları bağ frekansı

K : Sabit değer ($1/K = 2.625 \times 10^2 \text{ kj}$)

Çizelge 4.4. Modifiye edilmiş sedir odunu örneklerinde kristallik indeksinde ve hidrojen bağ enerjisinde meydana gelen değişiklikler.

ISIL İŞLEME TABİ TUTULAN ÖRNEKLER	TCI	LOI	$E_H(\text{kJ})$
120 °C-kontrol	1,33	2,11	16,04
120 °C-2 saat	1,28	1,78	15,39
120 °C-5 saat	1,02	1,39	15,61
120 °C-8 saat	1,17	1,47	16,47
150 °C-kontrol	1,26	1,53	15,68
150 °C-2 saat	2,19	4,96	14,96
150 °C-5 saat	1,18	1,53	16,83
150 °C-8 saat	1,61	1,73	16,47
180-kontrol	0,97	1,33	16,76
180-2 saat	1,00	1,13	16,76
180-5 saat	0,950	1,17	16,97
180-8 saat	1,242	1,45	17,26
210-kontrol	0,90	1,45	13,30
210-2 saat	1,14	1,453	10,36
210-5 saat	1,18	1,62	15,53
210-8 saat	1,24	1,46	17,04

Çizelge 4. 4.' de verilen bulgular incelendiğinde ısı işleme tabi tutulan sedir odunu örneklerinde toplam kristallik indeksi 210 °C 2, 5 ve 8 saat dilimlerinde artmış, 120 °C 2, 5 ve 8 saat dilimlerinde azalmıştır. Toplam kristallik indeksi 150 °C 2 ve 8 saat dilimlerinde artmış, 5 saat diliminde azalmış, 180 °C 2 ve 8 saat dilimlerinde artmış, 5 saat diliminde azalmıştır. Bu bağlamda düşük sıcaklıkta toplam kristallik indeksi düşük iken sıcaklık arttıkça

kristallik değeri de artmıştır. Burada sadece 5 saat dilimlerinde bir azalma söz konusu olmuştur.

Yanal düzen indeksi 120, 150 ve 210 °C 2, 5 ve 8 saat dilimlerinde artış göstermiştir. 180 °C 2 ve 5 saat dilimlerinde azalma gösterirken sadece 8 saat diliminde artış göstermiştir. Genel itibari ile sıcaklık ve süre artışı ile yanal düzen indeksi artmıştır.

Hidrojen bağı enerjisini incelediğimizde ise 120, 150, 180 ve 210 °C kontrol örneklerinde başlangıç değerleri itibari ile düşük değerlerle başlamıştır. Daha sonra sürelerin artmasıyla (2, 5,8) birlikte hidrojen bağı artmıştır. Buna göre örnek aynı sıcaklıkta sabit tutulmak kaydı ile muamele süresi arttıkça sedir örneğinin yapısındaki hidrojen bağları arasındaki bağlar sağlamlaşmıştır. Bunun nedeni ısıtılma işlemi ile beraber odun yapısında bulunan OH grupları uzaklaşır. Su molekülleri odundan uzaklaşınca hidrojen bağları kendi aralarındaki bağlar sağlamlaşır ve buna paralel olarak da kristallik de artmıştır. Dışardan herhangi bir kimyasal muamelesi olmadığı için de yeni bir bağ gerçekleşmemiştir.

4. 2. Temas Açısı Bulguları

Temas açısı ölçümü farklı sıvılar kullanılarak elde edilmiştir. Isıl işlem de amaç odun örneklerinde hidrofilik olan OH gruplarını odundan uzaklaştırıp daha hidrofobik gruplarla yer değiştirerek odunun çalışmasını engellemektir. Termal ahşap işleme, su, buhar ve yüksek sıcaklık gibi sadece üç bileşenin kullanımını içerir ve bu nedenle, ısıtılma işlemi tabii tutulan ahşap çevre dostu bir alternatif olur. Isıl işlem sırasında hidroksil gruplarının esterifikasyonu ve hemiselülozun azaltılması ve odun içindeki erişilebilir OH gruplarının sayısı da dahil olmak üzere çok sayıda kimyasal değişiklik meydana gelir. Sonuç olarak, ısıtılma işlemi biyolojik bozulmaya karşı direnç gibi ahşabın doğal kalitesini ve özelliklerini iyileştirebilir. Bununla birlikte, modifikasyon seviyesi sıcaklık ve işleme süresi, atmosfer, ahşabın türü ve özellikleri, ahşabın başlangıç nemi ve numunenin boyutuna bağlıdır. Burada ısıtılma işlemi tabii tutulan ve tabii tutulmayan örnekler arasındaki farkı göstermek önemlidir. Çünkü ısıtılma işleminden önce ve sonra odun yüzeyindeki grupların varlığı temas açısını etkileyebilmektedir. Genellikle odunun polar çözücüler tarafından ıslanabilirliği ısıtılma işlemi tabii tutulduktan sonra azalır.

Oysa apolar çözücülerde örnek ısıtılma tabi tutulduktan sonra ıslanabilirliği artar (Gerardin vd., 2007).

Çizelge 4.5. Isıl işleme tabi tutulmuş sedir odunu örneklerinin farklı sıcaklık ve sürelerdeki yüzeylerindeki serbest enerji bileşenleri.

SEDİR ODUNU ÖRNEKLERİ	γ^{LW}	γ^{+}	γ^{-}
120 °C-kontrol	0,47	8,57	(-)0,68
120 °C 2 saat	1,39	7,76	(-)0,78
120 °C 5 saat	5,57	7,07	(-)3,24
120 °C 8 saat	(-)1,33	9,54	(-)0,54
150 °C-kontrol	1,13	8,69	(-)1,57
150 °C 2 saat	0,97	9,42	(-)2,58
150 °C 5 saat	0,69	9,35	(-)2,20
150 °C 8 saat	3,34	8,55	(-)3,45
180 °C-kontrol	0,018	9,14	(-)1,23
180 °C 2 saat	2,71	9,39	(-)4,35
180 °C 5 saat	2,11	9,47	(-)3,80
180 °C 8 saat	(-)2,28	12,46	(-)4,45
210 °C-kontrol	0,68	8,26	(-)0,35
210 °C 2 saat	4,08	7,20	(-)1,94
210 °C 5 saat	5,25	5,42	(-)0,38
210 °C 8 saat	4,93	6,26	(-)1,22

Sedir odunu örneklerinin yüzey serbest enerjisini ölçmek için su, gliserol ve hekzanın yüzey temas açıları kullanılmıştır. Polar-apolar ve asidik-bazlı odun bileşenlerin serbest yüzey enerji değerlerini ölçmek için Liftshitz-van der Waals/asit-bazlı (LW-AB) yaklaşımı analiz etmek için kullanılmıştır (Gerardin vd., 2007). Negatif değerler incelenen yüzeylerde suyun çok yüksek temas açısından kaynaklanıyor olabilir (Mohammed-Zigler vd., 2004). Su damlasının temas açısı 150 °C'den büyük olan yüzeyler süperhidrofobik yüzeyler olarak adlandırılır. Süperhidrofobik yüzeyler damlanın yüzeyde kendiliğinden yuvarlanabilmesi için küçük temas açısı karmaşası ve kayma açısına sahip olmalıdır. Bu yüzeyler yapışmama, kirlenmeme ve kendi kendini temizleme gibi özelliklerinden dolayı son yıllarda önemli ilgi görmektedir ve birçok endüstriyel ve biyolojik uygulamalarda kullanılması beklenmektedir. 1990'larda bilim adamları doğal süperhidrofobik yüzeyler ile çalışmaya başlamışlardır. Bu yüzeyler arasında

nilüfer çiçeği (lotus) gibi yapraklar su itici özelliğe sahip bitkilerden esinlenilmiştir (Cansoy, 2011).

Yüzey pürüzlülüğü ve kimyasal heterojenlik temas açısını etkileyen önemli faktörlerdir. Substrat üzerinde sıvı damlasının hacmi arttırılırken ve damla yüzeyde ilerlerken damlanın yüzeyde takılmasının sonucu olarak temas açısı artar. Yüzeydeki fonksiyonel grupların enerji farkları damlanın yüzeyde takılmasına neden olmaktadır. Bu da damlanın enerji bariyerlerine takılması engellenir ve temas açısı hatalı ölçülür (Cansoy, 2011). Buna göre yüzeyde homojenlik arttıkça yüksek temas açısı artmıştır. Bu durumu sağlamak için ise yüzeyin pürüzlülüğünü minimize etmek gerekir.

Çizelge 4. 5.' da verilen bulgular incelendiğinde ısıtılma tabi tutulan sedir odunu örneklerinde 120, 150 ve 180 °C 2, 5 ve 8 saat dilimlerinde LW (Van-der Walls) bileşeninde artış meydana gelmiştir. Meydana gelen bu artış örneklerin modifiye olduğunu göstermektedir. Şekil 4. 7 de görüldüğü gibi ısıtılma birlikte piklerin genişliğinde daralma meydana gelmiştir. Bu da örneklerin OH gruplarını kaybederek modifiye olduğunu göstermektedir. 210 °C 2, 5 ve 8 saat dilimlerinde ise azalma meydana gelmiştir. Burada azalmanın meydana gelmesi bu sıcaklığa örnekler maruz bırakıldıktan sonra selüloz yapısının bozulmaya başlamasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca suyu seven farklı grupların ortaya çıkması karbonil grupları gibi bu sıcaklıkta azalmanın nedenlerinden birisi olabilir. Elektron alıcı ($\gamma +$) bileşeninde örnekler 120 °C'de ısıtılma tabi tutulduğunda sadece 8. Saat diliminde örneklerin modifiye olmaya başladığı görülmektedir. Modifiye olmasıyla beraber suyu seven OH grupları odundan uzaklaşarak odunun çalışması engellenmiş olur. Isıtılma sıcaklığı 150 °C ve üstü kabul edildiği için 120 °C sıcaklığında örneklerde bir değişiklik meydana gelmemiştir. Ancak aynı sıcaklıkta sürenin artmasıyla beraber örnekte modifiye olmaya başladığı görülmektedir. 150 ve 180 °C 2, 5 ve 8 saat dilimlerinde örneklerin modifiye olmaya başladığı görülmektedir. Bu da örneklerin yapısındaki hemiselülozların uzaklaşmaya başlanması ve yapıdaki amorf yapının azalmaya başlamasıyla gerçekleşmiştir. 210 °C sıcaklığında örneklerdeki selülozun yapısının bozulmaya başlamasıyla beraber modifiye işlemi azalmaya başlamıştır. Elektron verici ($\gamma -$) bileşeni değerlerinde 120, 150, 180 ve 210 °C 2, 5 ve 8 saat dilimlerinde artış meydana gelmiştir. Elektron verici ($\gamma -$) bileşeni ısıtılma işleminden etkilenmiştir. Bu durum yüzey serbest enerjisinin farklı bileşenlerde meydana gelen

değişimi ısıt işlem esnasında meydana gelen kimyasal değişikliklerle açıklanabilir (Gerardin vd., 2007). Bu artış aynı zamanda yüzeyle yapılan açının azalması anlamına gelmektedir.



5 SONUÇ VE ÖNERİLER

Ahşap materyalin en olumsuz özelliklerinden biri olan higroskopik yapısı sebebiyle sürekli hava ile rutubet alış verişi içerisinde olmasıdır. Ayrıca ahşap materyal böcek ve mantarlar tarafından tahrip edilmektedir. Bu tahribatları ortadan kaldırmak için yüzyıllardan beri süregelen yöntem; ahşap materyalin ısıtılma işlemine tabi tutulmasıdır. Bu şekilde ahşap materyal dış ortam kullanımlarında daha fazla direnç sağlamaktadır.

Bu çalışmada ısıtılma işlemine tabi tutulan Toros sedirinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiştir. Bu ağaç türü dört farklı sıcaklıkta (120, 150, 180 ve 210 °C) ve üç farklı zamanda (2, 5 ve 8) ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen örneklerin FTIR ve Yüzey temas açısı analizleri yapılmıştır. Isıtılma işlemi görmüş odun örneklerinin kontrol gruplarıyla karşılaştırılmalı analizleri yapılmıştır.

FTIR analizi sonucunda ısıtılma işlemine tabi tutulan örneklerin kristallik indeksleri ve hidrojen bağı enerjileri hesaplanmıştır. Elde edilen verilere göre yapılan işlemlerde kristallik indeksinde en yüksek artış 180 °C sıcaklığında en düşük artış ise 120 °C sıcaklığında meydana geldiği tespit edilmiştir. 210 °C sıcaklığında farklı karbonil grupların oluşması, hemiselülozların yapıdan uzaklaşmaya başlaması ve selüloz yapısının bozulmaya başlamasından dolayı kristallik azalmaya başlamıştır. Yapılan bir çalışmada A_{1370}/A_{670} yöntemi selüloz I'in selüloz II'ye dönüşmesini belirlemek için de kullanılmıştır (Akerholm vd., 2004). Buna göre 120, 150 ve 210 °C sıcaklıklarında dönüşümü azalırken 180 °C'de arttığı belirlenmiştir. Tüm sıcaklıklarda en fazla azalma 5 saat diliminde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Ayrıca 210 °C'de meydana gelen azalma selülozun yapısının bozulması ile de açıklanabilir.

Isıtılma işlemine tabi tutulan örneklerin toplam kristallik, yanal düzen indeksi ve hidrojen bağı enerjileri de hesaplanmıştır. Elde edilen verilere göre düşük sıcaklıkta toplam kristallik indeksi düşük iken sıcaklık arttıkça toplam kristallik indeksi değerinin arttığı tespit edilmiştir. Tüm sıcaklıklarda en fazla azalma ise 5 saat diliminde gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Yanal düzeni indeksi hesaplamalarında 150, 180 ve 210 °C ve 2, 5 ve 8 saat dilimlerinde artış meydana geldiği tespit edilmiştir. Ancak 120 °C sıcaklık diliminde azalma meydana geldiği tespit edilmiştir.

Örneklerin hidrojen bağı enerjileri hesaplandığında tüm örneklerde zaman artışı ile beraber artış meydana gelmiştir. Böylece hidrojen bağları arasındaki bağların sağlamlaştığı tespit edilmiştir. Hidrojen bağlarının sağlamlığının artmasına paralel olarak da kristallik artmıştır. En fazla hidrojen bağı enerjisi 180 °C 8 saat diliminde gerçekleşmiştir.

Yapılan yüzey temas açısı analizlerinin sonucunda ısıtılma tabi tutulan Toros sediri örneklerinin Van-der Waals, polarlık, apolarlık ve ıslanabilirlik özellikleri incelenmiştir. Bunun için örnekler su, gliserol ve hekzan kimyasalları ile muamele edilmiştir. Su için tüm sıcaklık değerlerinde artış olduğu tespit edilmiştir. Gliserolle 150 ve 180 °C’de ıslanabilirlikte azalma, 120 ve 210 °C’de artma meydana geldiği tespit edilmiştir. 120 °C sıcaklığında azalma daha yeni modifikasyon işleminin gerçekleşmesinden kaynaklanıyor olabilir. 210 °C sıcaklığında meydana gelen azalma da ise modifikasyon sonucunda OH gruplarının uzaklaşmasına paralel olarak suyu seven yeni karbonil gruplarının ortaya çıkması etkili olmuştur. Örneklerin hekzan ile muamele edilmesinde ise tüm sıcaklıklarda artış meydana geldiği tespit edilmiştir.

Örneklerin tüm sıcaklıklarında Van-der Waals kuvvetlerinde artış meydana geldiği tespit edilmiştir. Meydana gelen bu artış malzemenin modifiye olduğunu göstermektedir. Elektron alıcı ($\gamma +$) bileşeni ısıtılma sonucu modifiye olduğu tespit edilmiştir. Elektron verici ($\gamma -$) bileşeni tüm sıcaklık değerlerinde ise artış meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu artış aynı zamanda yüzeyle yapılan açının azalması anlamına gelmektedir. Bu azalma suyu seven grupların ortadan kaybolduğu sonucuna varılmıştır.

Isıl işlem görmüş ahşap malzeme iklim değişikliklerine ve çürümeye karşı daha dayanıklı hale gelmektedir. Kimyasal madde kullanılmadığı için çevreye daha dost bir durum sunmaktadır. Isıl işlem görmüş malzeme bahçe ve mutfak mobilyası, sauna, dış cephe kaplaması, iç ve dış duvar kaplamalarında kullanılabilir. Ayrıca ısıtılma işleminin ahşap malzemenin yapısını bozmayacak sıcaklıklarda muamelesi ile birlikte değeri daha düşük ağaç türleri için

uygulaması yapılarak kullanım alanları artırılabilir. Bu çalışmada kullanılan sedir odunu örnekleri için en uygun sıcaklık 180 °C sıcaklığı tesbit edilmiştir.

Yüzey temas açılarının ölçümü yapılırken olası şişme ve fiziksel/kimyasal etkileri en aza indirmek için katılar için yüzeylerin sert, pürüzsüz ve homojen olması gerekir. Isıl işlem uygulanmış örneklerin OH gruplarında meydana gelen modifikasyon aynı zamanda ahşap malzemenin yüzeyinde uygulanacak yüzey temas açısı ölçümlerinde etkilemektedir. Yapılan çalışmada ısıtılma işlemine tabi tutulan örneklerin temas açıları ölçümü yapıldığında kontrol örneklerine göre temas açıları azalmıştır.

Buna göre, Sedir odunu örnekleri ısıtılma işleminden sonra normal oduna göre daha düşük denge rutubetinde bulunacağı için dekorasyon, dış cephe kaplama ve özellikle birinci dereceden suyla temas halinde olan gemi ve yatların güverte bölümlerinde rahatça kullanılabilir. Yaptığımız ısıtılma işlem sonucunda bu alanlar için en uygun sıcaklık ve zaman aralığı 180 °C sıcaklık ve 8 saat dilimi tavsiye edilebilir. Sedir odunu örnekleri ısıtılma işleminden sonra yüzey özellikleri ve gerilimlerinde meydana gelen değişiklikler göz önünde bulundurularak kullanılması durumunda önerilen sıcaklık ve zaman dilimi 210 °C-8 saattir.

KAYNAKLAR

- Agarwal, U. P., (2006).** Raman imaging to investigate ultrastructure and composition of plant cell walls: distribution of lignin and cellulose in black spruce wood (*Picea mariana*). *Planta*, 224(5), 1141-1153.
- Åkerholm, M., Hinterstoisser, B., & Salmén, L. (2004).** Characterization of the crystalline structure of cellulose using static and dynamic FT-IR spectroscopy. *Carbohydrate research*, 339(3), 569-578.
- Åkerholm, M., Hinterstoisser, B., & Salmén, L. (2004).** Characterization of the crystalline structure of cellulose using static and dynamic FT-IR spectroscopy. *Carbohydrate research*, 339(3), 569-578.
- Akgül, M., Gümüşkaya, E., & Korkut, S. (2007).** Crystalline structure of heat-treated Scots pine [*Pinus sylvestris* L.] and Uludağ fir [*Abies nordmanniana* (Stev.) subsp. *bornmuelleriana* (Mattf.)] wood. *Wood Science and Technology*, 41(3), 281-289.
- Akkemik, Ü., (2007).** Dendroloj (Dendroloji, Odunsu Bitkiler ve Bitki Materyali Dersleri İçin) Ders Notları. İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi, İstanbul.
- Akkılıç, H., Kaymakcı, A., & Ünsal, Ö. (2014).** Isıl işlem uygulanmış ahşap malzemenin dış cephe kaplaması olarak değerlendirilme potansiyeli. 7. Ulusal Çatı & Cephe Sempozyumu, 3-4.
- Alemdaroğlu, T., (1998).** Ağaç Kimyası. Gazi Kitabevi Yayınları, 109s, Ankara.
- Alén, R., Kotilainen, R., & Zaman, A. (2002).** Thermochemical behavior of Norway spruce (*Picea abies*) at 180–225 C. *Wood Science and Technology*, 36(2), 163-171.
- Alpsoy, G., (2014).** Sedirler. Kırsal Çevre ve Ormancılık Sorunları Araştırma Derneği (Dendroloji (Ağaçbilim) Okulu Sunumlar).

Altınok, M., Perçin, O., & Doruk, Ş. (2010). Isıl işlemin (Thermo-process) ağaç malzemenin teknolojik özelliklerine etkisinin incelenmesi.

Anonim, (2003). Thermowood Handbook. Finnish Thermowood Association, Helsinki, Finland (www.thermowood.fi). Erişim Tarihi: 23.07.2016.

Anonim, (2005). (<http://novawood.com>). Erişim Tarihi: 23.07.2016.

Aydemir, D., (2007). “Gökmar (Abies Bormülleriana mattf.) ve gürgen (Carpinus BetulusL.)odunlarının bazı fiziksel, mekanik ve teknolojik özellikleri üzerine ısı işlemin etkisi”, ZKÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Bartın, 7-68.

Aydemir, D., (2007). Gökmar (Abies bormülleriana Mattf.) ve Gürgen (Carpinus betulus L.) Odunlarının bazı fiziksel, mekanik ve teknolojik özellikleri üzerine ısı işlemin etkisi, ZK Ü. Fen Bilimleri Enst., Yüksek Lisans Tezi.

Aytuğ, B., (1970). Arkeolojik Araştırmaların Işığı Altında İç Anadolu Stebi. İ.Ü. Orman Fakültesi Yayınları, 20(1), 128-143.

Berkel, A., (1954). Lübnan Sedirinin Teknik Vasıfları. İ.Ü. Orman Fakültesi Yayınları, 40(2), 1-18.

Boonstra, M. J., Van Acker, J., Tjeerdsma, B. F., & Kegel, E. V. (2007). Strength properties of thermally modified softwoods and its relation to polymeric structural wood constituents. Annals of forest science, 64(7), 679-690.

Boonstra, M., (2008). A two-stage thermal modification of wood.University of Ghent, Faculty of Bioscience Engineering, Doctoral dissertation, 296p, Belgium.

Bozkurt, Y., (1992). Odun Anatomisi. İ.Ü. Orman Fakültesi Yayınları, 298s, İstanbul.

- Bozkurt, Y., Göker, Y., (1996).** Fiziksel ve Mekanik Ağaç Teknolojisi. İ.Ü. Orman Fakültesi Yayınları, 374s, İstanbul.
- Cetin, N. S., & Ozmen, N., (2001).** Dimensional changes in Corsican and Scots pine sapwood due to reaction with crotonic anhydride. Wood Science and Technology, 35(3), 257- 267.
- Chaney, R., Basbous, M., (1978).** The Cedars of Lebanon Witnesses of History. Economic Botany, 32(2), 118-123.
- Çaliova, Z., (2011).** Kızılağaç ve Doğu Ladini Odunlarının Bazı Fiziksel Ve Mekanik Özellikleri Üzerine Isıl İşlemin Etkisi. Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Y. Lisans Tezi, 110s, Karabük.
- Demetçi, E.Y., (1986).** Toros Sediri (Cedrus libani A. Richard) Odununun Bazı Fiziksel ve Mekanik Özellikleri Üzerine Araştırmalar. Ormancılık Araştırma Enstitüsü Yayınları, 60s, Ankara.
- Demirel, G. K., Temiz, A., (2015).** Ahşap Korumada Çevre Dostu Modifikasyon Yöntemleri. Selçuk Teknik Online Dergi, 14(2), 1016-1032.
- Deniz, İ., (2012).** Odun Kimyası Ders Notları, Karadeniz Teknik Üniversitesi Orman Fakültesi, Trabzon.
- Duran, T. (2009).** 2-aminopridin'in camı karbon elektrot yüzeyinde temas açısı ölçüm tekniğiyle özelliklerinin incelenmesi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 76s, Konya.
- Erdin, N., (1985).** Toros Sedirinin (Cedrus libani A. Rich.) Odununun Anatomik Yapısı ve Özgül Ağırlığı Üzerine Araştırmalar. İ.Ü. Orman Fakültesi Yayınları, 210s, İstanbul.
- Eroğlu, H., (1988).** Lif Levha Endüstrisi. KTÜ Orman Fakültesi Yayınları, 212s, Trabzon.

- Erten, A., (1984).** Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) ve Toros Sedirinin (*Cedrus libani* A. Richard) Çeşitli Yöntemlerle Emprenyesi. Ormancılık Araştırma Enstitüsü Yayınları, 29s, Ankara.
- Esteves, B., Velez Marques, A., Domingos, I., & Pereira, H. (2013).** Chemical changes of heat treated pine and eucalypt wood monitored by FTIR. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 15(2), 245-258.
- Fengel, D., & Wegener, G. (Eds.). (1983).** Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. Walter de Gruyter.
- Gérardin, P., Petrič, M., Petrissans, M., Lambert, J., & Ehrhardt, J. J., (2007).** Evolution of wood surface free energy after heat treatment. *Polymer degradation and stability*, 92(4), 653-657.
- Goldstein, I. S., Jeroski, E. B., Lund, A. E., Nielson, J. F., & Weaver, J. W. (1961).** Acetylation of wood in lumber thickness.
- Granström, M., (2009).** Cellulose Derivatives: Synthesis, Properties and Applications. University of Helsinki, Academic Dissertation, 120s, Helsinki.
- Gümüşkaya, E., (2002).** Kendir (*Cannabis Sativa* L.) Soymuk Liflerinden Asidik ve Alkali Ortamlarda Üretilen Kağıt Hamurlarının Kimyasal ve Kristal yapı Özellikleri, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 151s, Trabzon.
- Gümüşkaya, E., (2005).** Kendir Odunsu Öz Kısımından Elde Edilen Karbonhidrat Bileşenlerinin Kristal Yapı Özelliklerinin FT-IR Spektroskopisi Yöntemiyle Belirlenmesi. *Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 6(1), 86-93.
- Hafner, F., (1968).** Son Beş Yıl İçerisinde Anadolu'da Orman Durumu. Çev. Baş, R. İ.Ü. Orman Fakültesi Yayınları, 25s., İstanbul.

- Hayes, D.J.M., (2011).** Analysis of Lignocellulosic Feedstocks for Biorefineries with a Focus on The Development of Near Infrared Spectroscopy as a Primary Analytical Tool. http://www.carbolea.ul.ie/files/DJMH_Viva%20Presentation.pdf Erişim Tarihi: 24.07.2016.
- Hill, C. A. (2007).** Wood modification: chemical, thermal and other processes (Vol. 5). John Wiley & Sons.
- Hill, C. A., (2006).** Wood modification: chemical, thermal and other processes (Vol. 5). John Wiley & Sons, Antony Rowe Ltd, 249p, England.
- Hillis, W. E. (1984).** High temperature and chemical effects on wood stability. Wood Science and Technology, 18(4), 281-293.
- Homan, W. J., & Jorissen, A. J., (2004).** Wood modification developments. Heron, 49(4), 360- 369.
- Homan, W., Tjeerdsma, B., Beckers, E., & Jorissen, A., (2000).** Structural and other properties of modified wood. In World Conference on Timber Engineering (Vol. 5).
- Hon, D. N. S., & Shiraishi, N., (2000).** Wood and cellulosic chemistry, revised, and expanded. CRC Press, 1019p, America.
- Işık, F., (1992).** Sedirin Botanik Özellikleri. Eler, Ü. (Ed.), Sedir içinde (43-52). Ormancılık Araştırma Enstitüsü Yayınları, 336s, Ankara.
- İşleyen, O. (2012).** Isıl İşlem Görmüş Ağaç Malzemenin Bazı Teknolojik Özelliklerinin Belirlenmesi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 74s, Isparta.

- Keskin, S., (1992).** Sedirin Botanik Özellikleri. Eler, Ü. (Ed.), Sedir içinde (33-41). Ormancılık Araştırma Enstitüsü Yayınları, 336s, Ankara.
- Kırcı, H., Ateş, H., & Akgül, M. (2001).** Selüloz Türevleri ve Kullanım Yerleri. Fen ve Mühendislik Dergisi, 4(2), 119-130.
- Konturri, E., (2015).** Lecture-2- Cellulose: structure, morphology, and crystalline forms. Aalto University, Finland.
- Korkut, S. (2009).** Gürgen Yapraklı Kayacık (*Ostrya carpinifolia* Scop.) Odununun Bazı Mekanik Özellikleri Üzerine Isıl İşlem Sıcaklık ve Süresinin Etkisi. Düzce Üniversitesi Ormancılık Dergisi, 5(1), 121-130.
- Kurtaran, A., (2012).** Toros Sediri Fidanlarının Beslenmesi ve Gelişimi Üzerine Mikroelementlerin Etkileri Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 81s, Isparta.
- Matsuda, H. (1992).** Preparation and properties of oligoesterified wood blocks based on anhydride and epoxide. Wood science and technology, 27(1), 23-34.
- Mayer, H., Sevim, M., (1959).** Lübnan'daki 5000 Yıllık Tahribatı, Anadolu'da Bugünkü Yayılış Sahası ve bu Ağaç Türünün Alplere Tekrar Getirilmesi Hakkında Düşünceler. Çev. Çepel, N. İstanbul Baviyera Ormancılık Araştırma Müessesesi Silvikültür Enstitüsü Yayınları, 33s, İstanbul.
- Mayes, D., & Oksanen, O., (2002).** Thermowood handbook. Finnforest, Finland
- Mercan, M., (2010).** Toros Sedirinde (*Cedrus libani* A. Rich.) Gübrelemenin Fidan Morfolojisi Üzerine Etkileri. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 97s, Isparta.

- Mohammed-Ziegler, I., Oszlnczi, ., Somfai, B., Hrvlgyi, Z., Pszli, I., Holmgren, A., & Forsling, W. (2004).** Surface free energy of natural and surface-modified tropical and European wood species. *Journal of adhesion science and technology*, 18(6), 687-713.
- Norgren, M., & Edlund, H., (2014).** Lignin: Recent advances and emerging applications. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 19(5), 409-416.
- Nuopponen, M. (2005).** FT-IR and UV Raman spectroscopic studies on thermal modification of Scots pine wood and its extractable compounds. Helsinki University of Technology.
- nal, S., Ferah, O., Sözen, R., (1989).** Toros sediri (*Cedrus libani* A. Richard) Odununun Kimyasal Bileşenleri. Ormancılık Araştırma Enstitüsü, 20s, Ankara.
- Orman Genel Mdrlg, (<http://www.ogm.gov.tr>)** Erişim Tarihi: 24.07.2016.
- Ortadoğu Teknik niversitesi, (<http://merlab.metu.edu.tr/gonyometre-optik-temas-acisiyuzey-gerilimi-oelcum-cihazı-tayg>)** Erişim Tarihi: 24.07.2016.
- Ökmen, M., (1993).** Herodot Tarihi. Remzi Kitabevi Yayınları, 881s, İstanbul.
- Öktem, E., Sözen, R., (1992).** Sedirin Botanik zellikleri. Eler, . (Ed.), Sedir içinde (287-297). Ormancılık Araştırma Enstitüsü Yayınları, 336s, Ankara.
- rs, Y., Keskin, H., (2008).** Ağaç Malzeme Teknolojisi. Gazi Kitabevi Yayınları, 199s, Ankara.
- Pandey, K. K., & Pitman, A. J. (2003).** FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. *International biodeterioration & biodegradation*, 52(3), 151-160.

- Popescu, C. M., Popescu, M. C., Singurel, G., Vasile, C., Argyropoulos, D. S., & Willfor, S. (2007).** Spectral characterization of eucalyptus wood. *Applied spectroscopy*, 61(11), 1168-1177.
- Rowell, R. M. (1984).** Penetration and reactivity of cell wall components. *Advances in chemistry series*, (207), 175-210.
- Rowell, R. M., (1998).** Property enhanced natural fiber composite materials based on chemical modification. In *Science and technology of polymers and advanced materials*, 717-732. Springer US.
- Rowell, R.M., (1983).** Chemical Modification of Wood. *Forestry*, 6(12), 363-382.
- Saha, B. C., (2003).** Hemicellulose Bioconversion. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 30(5), 279-291.
- Sarıbaş, M., (2014).** Gymnospermae Bölüm (I). Serbest Meslek Mensupluğu Hazırlama Eğitimi Ders Notları, Orman Mühendisleri Odası, Ankara.
- T.S.E., (2005).** Odunun mekanik ve Fiziksel özellikleri tayini, TS-2472, Türk standartları enstitüsü, Ankara
- Taşkıran, B., (2014).** Genetic control of cellulose, lignin and glucose contents in European black poplar (*Populus nigra* L.) populations from Turkey. Middle East Technical University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Doctoral Dissertation, 102s, Ankara.
- Tjeerdsma, B. F., & Militz, H. (2005).** Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood. *Holz als roh-und Werkstoff*, 63(2), 102-111.
- Tuong, V. M., & Li, J. (2010).** Effect of heat treatment on the change in color. *BioResources*, 5(2), 1257-1267.

- Üner, B., Dorak, S., İsmailoğlu, Y., Tufan, M. Z., Kurul, F., & Yalçın, Ö. Ü., (2016).** Centaurea solstitialis and Silybum marianum weeds conversion into value-added thermoplastic materials by benzylation process. Iranian Polymer Journal, 25(1), 37-43.
- Viitanen, H., Jämsä, S., Paajanen, L., Nurmi, A., & Viitaniemi, P. (1994).** The effect of heat treatment on the properties of spruce. A preliminary report. Document-the International Research Group on Wood Preservation (Sweden).
- Wikberg, H. (2005).** Advanced solid state NMR spectroscopic techniques in the study of thermally modified wood. University of Helsinki, Department of Chemistry, Academic Dissertation, 51p, Finland.
- Yalçın, Ö. Ü. (2013).** Odunun plastikleştirilmesi Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, 64s, Isparta.
- Yaman, B. (2007).** Anatomy of Lebanon Cedar (Cedrus Libani A. Rich.) wood with indented growth rings. Acta biologica Cracoviensia Series botanica, 49(1), 19-23.
- Yeşilkaya, Y., (1992).** Tarihsel ve Kültürel Yönü ile Sedir. Eler, Ü. (Ed.), Sedir içinde (21-31). Ormancılık Araştırma Enstitüsü Yayınları, 336s, Ankara.
- Yıldız, S. (2002).** Physical, mechanical, technologic and chemical properties of Fagus orientalis and Picea orientalis wood treated by heating. Physical, Mechanic, Technologic and Chemical Properties of Fagus orientalis and Picea orientalis Wood Treated by Heating.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Muhammed Zakir TUFAN

Doğum Yeri ve Yılı : Batman- 10.07.1988

Yabancı Dil : İngilizce (YDS: 67,5)

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lisans-1 : Orman Endüstrisi Mühendisliği, Orman Fakültesi
Süleyman Demirel Üniversitesi (2008-2013)

Lisans-2 : Kimya Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi
Süleyman Demirel Üniversitesi (2010-2013)

Yayınlar

Üner, B., Dorak, S., İsmailoğlu, Y., Tufan, M. Z., Kurul, F., & Yalçın, Ö. Ü., (2016).
Centaurea solstitialis and Silybum marianum weeds conversion into value-added
thermoplastic materials by benzylation process. Iranian Polymer Journal, 25(1), 37-43.