



Isıl İşlemin Odun Özellikleri Üzerine Etkisi

Süleyman Korkut¹, Duygu Kocaefe²

Özet

Tarihe baktığımızda ahşap içinden kilise inşaatına kadar geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Ancak ahşap ile çalışırken nem içeriğindeki değişme sebebiyle anizotropik daralma ve genişleme kombinasyonunda higroskopik özellikler sergilemesi bazı sakıncalar ortaya çıkarır. Boyutsal stabilitedeki probleme ilaveten biyolojik saldırılar da önem arz etmektedir. Ahşabı mantar ve böceklerle karşı korumak için zehirli kimyasal maddelerle empenye edilmesi yaygın olarak kullanılan koruma metotlarından birisidir. Ancak bu şekilde koruma; diğer organizmalar için zehirli olması, boyutsal stabiliteyi önlememesi veya boyutsal stabilite sağlayan empenye metotlarının pahalı olması ve bu maddelerin çevreye etkilerinin sorgulanabilir olması nedeniyle dezavantajlara sahiptir. Son 20 yılda çevresel farkındalıktaki artma nedeniyle çevreye zararlı empenye maddelerinin kullanımında gittikçe artan şekilde kısıtlamalar ortaya çıkmaktadır. Bu durum keresteyi biyolojik bozunmaya karşı koruyan ve boyutsal stabilitesini arttıran çevreye dost yeni metotların gelişmesine yol açmıştır.

Bu çalışmada; ısı işlem uygulaması süresince odunda neler oluyor? ve ısı işlem uygulaması odun özelliklerini nasıl etkiliyor? sorularına faydalı cevaplar aranarak ısı işlem hakkında temel bir bilgi aktarımı sunulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Isıl işlem, odun özellikleri, yapışma performansı, biyolojik dayanıklılık

Effect of heat treatment on wood properties

Abstract

Historically, wood has been used for everything from needles to building churches. However, there are some obstacles when working with wood, and most of them are associated with its hydroscopic properties in combination with anisotropic swelling and shrinkage due to changes in moisture content (MC). In addition to the problem of dimensional instability there are other moisture-related problems such as biological attacks. Impregnation of the wood with chemical substances which are toxic to fungi and bacteria is one of the commonly used methods of preservation. One major drawback with this method is that it is toxic to many other organisms as well. These preservatives do not prevent problems related to the dimensional instability. The methods to stabilize lumber are very expensive and the substances used can also in some cases be questionable in terms of their environmental effects. The last decades have seen an increasing environmental awareness leading to more and more restrictions to use of preservatives. This has opened a new market for environmentally friendly ways of protecting lumber against biological degradation and increasing its dimensional stability.

This study based on the papers published so far gives a review of the research work carried out on this topic and provide possible answers to following two questions (1. What happens in wood during thermal treatment? 2. How does it affect wood properties?) and provide a basis of knowledge about heat treatment.

Keywords: Heat treatment, wood properties, bonding performance, biological durability

Giriş

Dünyanın her yerinde enerji tüketimini ve CO₂ emisyonunu azaltmak için sürdürülebilir inşaat materyallerine olan talep artmaktadır. Ahşap, yapı endüstrisi çalışmalarında her yerde bulunabilen güvenilir bir malzemedir ve mobilya, bina, yol çalışmaları, su sağlama işleri vb. çok geniş bir uygulama alanında kullanılır. Ağaç türlerindeki büyük çeşitlilik spesifik amaçlar için gerekli özellikleri taşıyan bir türün daima bulunabileceğinin kanıtıdır. Ahşap ürünlerinin ekonomik etkisi bu sebeple önemlidir.

¹ Düzce Üniversitesi, Orman Fakültesi, Konuralp Yerleşkesi 81620 Düzce-Türkiye

² Department of Applied Sciences, University of Quebec at Chicoutimi, 555 boul. de l'Université, Chicoutimi, Quebec, G7H 2B1 Canada

Ancak insan nüfusundaki artma yapı endüstrisi ve diğer amaçlar için yüksek kaliteli keresteye olan talep nedeniyle ormanlar üzerinde artan bir baskıya neden olmaktadır. Bundan başka son 10 yılda özellikle alt tropikal (dönencealtı, tropikal iklimden biraz daha serin olan iklim kuşağı) ormanlarda büyük ölçekli orman tahribatı gözlemlenmekte ve bu da sera gazı etkisi oluşturmakta, verimli toprakların erozyonu ve biyolojik çeşitlilikte azalmaya neden olmaktadır. Kullanılabilir mevcut ormanlarda dayanıklı kereste veya yüksek kaliteli üretim azalması aşıkardır. Bu materyalin elde edilebilirliği, hükümetler kısıtlayıcı yönetmeliklerin artan uygulaması ile çok daha fazla azalacaktır. Bunun bir çözümü, dayanıklılığı daha az olan ağaç türünün yeterli rezervlerinin kullanımı olacaktır. Nihayetinde kereste boyutsal stabilitesini ve/veya dayanıklılığını iyileştirmek için teknoloji kullanımı kaçınılmazdır. Bu teknolojilerden en önemlileri; pestidiler ile impregnasyon, yoğunlaştırma ve/veya reçine impregnasyonu, hücre çeperi bileşenlerinin kimyasal modifikasyonu ve ısıtma işlemidir.

Isıl işlem, hücre çeperinin polimer bileşiklerinin kimyasal kompozisyonunda kalıcı değişmelerle sonuçlanan fiziksel bir işlemidir. Metodun temel fikri kimyasal reaksiyonların hızlandığı yaklaşık 150°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ağaç malzemenin ısı ile muamele edilmesidir. Son 20 yılda çeşitli Avrupa araştırma grupları yalnız ısı, sıcak yağ, higrotermal (buhar, nem ve ısı aynı anda etki ettiği koşul) ve hidrotermal (sıcak su ile elde edilen ısı enerjisinin kullanımı) esaslı ısıtma işlem metodları geliştirmişlerdir. Bu metodların arasındaki ana farklar; ağaç türü, yaş veya kuru olması, rutubet içeriği ve boyutlar gibi kullanılan materyale; bir veya iki işlem safhası, ıslak ve kuru işlem, ısıtma ortamı, koruyucu gaz olarak nitrojen kullanımı, ısıtma ve soğutma safhaları ve uygulama süresi gibi uygulanan işlem şartlarına ve ısıtma işlem kazanı ve fırını gibi ısıtma işlem uygulaması için gerekli ekipmanlara dayandırılmaktadır (Boonstra, 2008).

Isıl işlem uygulaması odunun moleküler yapısının modifiye edilmesine yol açtığından performansını arttırmaktadır. Isıl işlem uygulaması ile artan potansiyel nitelikler; mantar ve böceklere karşı biyolojik dayanıklılık, düşük rutubet içeriği, daralma ve genişlemedeki azalmaya bağlı olarak artan boyutsal stabilite, artan termal izalasyon kabiliyeti, boya adhezyonu, dış hava şartlarına dayanıklılıkta artma, dekoratif renk çeşitliliği ve kullanım süresinde uzamadır. Buna ilaveten daha düşük kaliteli ağaç türlerine yeni pazar imkanı sunarak bunların daha kaliteli türlere karşı rekabet gücünü arttırmakta ve sürdürülebilir orman kaynaklarını desteklemektedir. Isıl işlem uygulaması ayrıca kompozit malzemelerde liflere ve kaplamalara; dayanıklılıkta artma, daha büyük bir stabilite, kullanım süresinde artma, ürün emniyetinde iyileşme, daha yüksek fiyat ederine sahip olma ve güvenilirlik gibi özellikler kazandırmaktadır. Strüktürdeki tüm bu değişmeler insan ve çevre sağlığına zararlı kimyasallar ilave edilmeksizin elde edildiğinden ısıtma işlem uygulaması emprenyeye ekolojik bir alternatif olarak düşünülmektedir (Wikberg, 2004; Enjily ve Jones, 2006).

Yeni ve yenilikçi uygulamalara sahip olan ısıtma işlem metodları; eski metodlar ve yeni metodlar diye ikiye ayrılır. Eski metodlar; Staybwood (odunun sıkıştırılmayarak yalnız ısı ile boyutsal stabilitesinin sağlanması) ve Staypak (şiddetli bir ısıtma ile sıkıştırılarak stabilize edilen odun)'tır. Yeni metodlar; Thermowood (Finlandiya), PlatoWood-Lignius-Lambowood (Hollanda), Retification process (Retiwood)-New Option wood-Le Bois Perdure (Fransa), Hot Oil treatment (OHT)-Menz Holz (Almanya), Calignum (İsveç), Thermabolite (Rusya), Huber Holz (Avusturya), Wood treatment technology (WTT) (Danimarka), Westwood (Amerika, Kanada, Rusya) (Sundqvist, 2004; Tjeerdsma, 2006).

Isıl işlem uygulanmış kereste bina dış cephe kaplaması, iç mekan kaplamaları, parke ve döşeme tahtası, park ve bahçe mobilyaları, bahçe çitleri, çocuk oyun alanı, pencere ve pencere panjurları, iç ve dış kapı, sauna ve sauna elemanları, iç mekan mobilyaları ve müzik aletleri yapımında kullanılmaktadır. Isıl işlem uygulanmış kereste yapı endüstrisinde

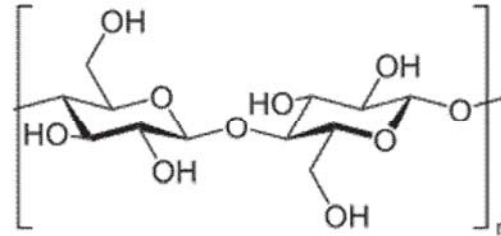
kullanım için büyük bir potansiyeldir. Yüksek biyolojik tehlike şartları altında önemli faktörler olan odunun dayanımı ve boyutsal stabilitesinin ısıtma işlemi uygulaması ile iyileşmesi önemlidir ve mekanik özellikler üzerine de etkilidir. Yapılarda meydana gelen tipik kuvvetler ve uygulaması, ısıtma işlemi uygulanmış odunun kırılma davranışı (ani kırılmalar) ve tipik direnç karakteristiklerinin (çekme direnci) hesaba katılmasında dikkatlice düşünülmelidir. Diğer taraftan basınç direnci, sertlik ve rijitlik gibi direnç özelliklerinin iyileşmesi bazı kullanım yerleri için ısıtma işlemi uygulanmış kerestenin kullanılmasını desteklemektedir (Enjily ve Jones, 2006).

Isıtma işlemi teknolojileri hızlı büyüyen ve dayanıklılığı düşük iğne yapraklı ve yapraklı ağaç türlerinin kalitesini yükseltmek için ekonomik olarak cazip bir seçenek sunar. 2007 yılı itibarıyla Avusturya, Danimarka, Estonya, Finlandiya, Almanya, Hollanda ve İsveç ülkelerinde 130800m³ ısıtma işlemi uygulanmış kereste üretimi yapılmıştır. Günümüzde ısıtma işlemi uygulanmış kerestenin ticari değeri idrak edilmeye başlanılmış olup ısıtma işlemi teknolojileri bir dizi farklı ürünler için rekabet edici bir materyal sunması ile uygun maliyetli olarak görülmektedir (Kocaefe ve ark., 2008).

Bu çalışmada; ısıtma işlemi uygulaması süresince odun neler oluyor? ve ısıtma işlemi uygulaması odun özelliklerini nasıl etkiliyor? sorularına faydalı cevaplar aranarak ısıtma işlemi hakkında temel bir bilgi aktarımı sunulmuştur.

1. Kimyasal özellikler üzerine ısıtma işleminin etkisi: Odun düşük moleküllü bileşiklerden polimerik bileşiklere kadar kompleks bir yapıya sahiptir. Isıtma işlemi uygulaması süresince odunun fiziksel ve mekanik yapısında meydana gelen sayısız değişimleri anlamak için odunun kimyasal bileşimini, yapısını oluşturan ana bileşenlerin temel karakteristiklerini ve fiziksel özelliklerini çok iyi bilmek gerekmektedir.

Selüloz odunun tam kuru ağırlığına oranla %40-45'ini oluşturmaktadır. Selüloz moleküllü dallanmamış, rijit zincir yapılı ve β (1→4) glikozidik bağ ile bağlanmış anhidro-D-glikopiranoz halka ünitelerinden oluşmuş uzun ve düz polimerdir. Her bir glikoz ünitesi C2, C3 ve C6'da hidroksil (OH) gruplarına sahiptir (Sjöström, 1993).



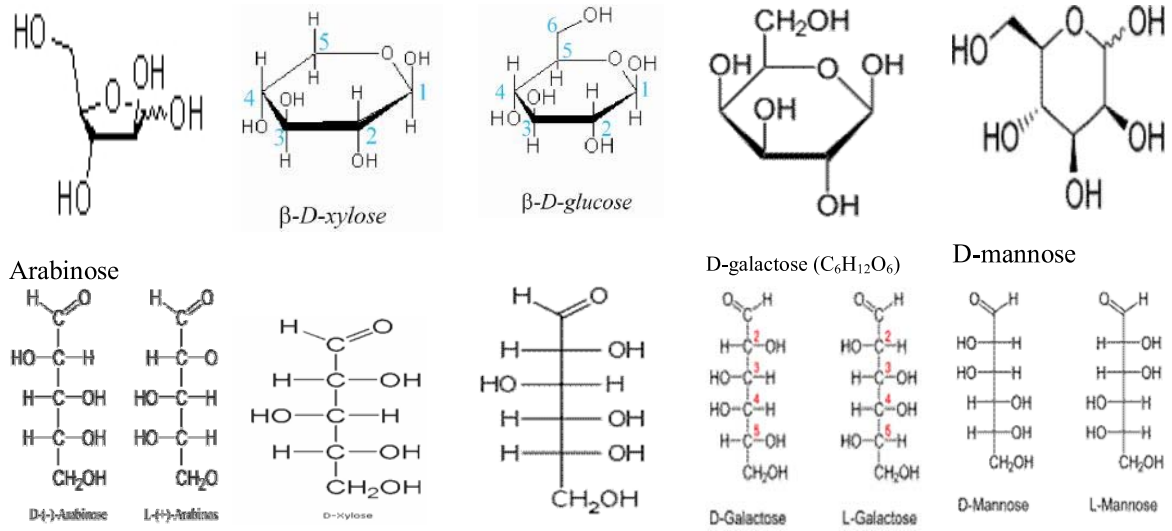
Şekil 1. Selülozün moleküler yapısı (Sjöström, 1993).

Protofibrillerdeki selüloz molekülleri birbirleri ile hidroksil ve hidrojen arasında hidrojen bağları ile bağlanmışlardır. Hidrojen bağları ayrıca molekül zincirlerine rijitlik sağlamak amacıyla moleküller içinde de bulunmaktadır. Selülozün birbirine yakın katmanları arasında ayrıca van der Waals bağları da etkilidir (Sjöström, 1993).

Selülozün kristallenme derecesi %60-70 arasında değişmektedir. Kristalimsi selüloz çok sınırlı bir su ve kimyasal çekime sahiptir. Bu nedenle kimyasal saldırılar öncelikli olarak amorf selülozda ve kristalimsi yüzeylerde meydana gelir. Selüloz orta lamelde yaklaşık %14, sekonder hücre çeperinin S1 tabakasında %35 ve S2 tabakasında %60 oranında bulunur. Selüloz öncelikli olarak yüksek polimerizasyon derecesi (DP=5000-10000) ve düz kristalimsi yapısı nedeniyle odunun direncinden sorumludur. Üniteleri arasında ve piranoz halkası içerisindeki kovalent bağlar sebebiyle çekme gerilmelerine son derece direnç göstermektedir. Selüloz liflerinin çekme direnci polimerizasyon derecesi 80

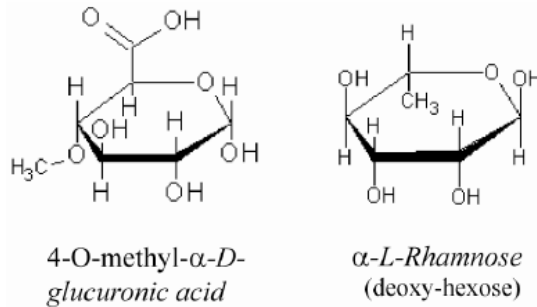
ve altında iken düşük, polimerizasyon derecesi 300 oluncaya kadar doğrusal olarak artmakta ve bu değerin üstünde oldukça az bir artma görülmektedir (Sjöström, 1993).

Odun hemiselülozları, odunun tam kuru ağırlığının %20-30'unu oluşturur ve öncelikle D-glikoz, D-galaktoz ve D-mannoz gibi 6 karbonlu (heksoz) ve L-arabinoz ve D-ksiloz gibi 5 karbonlu (pentoz) halka şeklindeki çeşitli basit şeker ünitelerinden oluşan dallanmış amorf polimerlerdir. Orta lamelde %27, sekonder hücre çeperinin S1 tabakasında %35 ve S2 tabakasında yaklaşık %15 oranında bulunur. İğne yapraklı ağaçlarda %20 galaktoylukomannan ve %5-10 arabinoglukoronoksilan ve yapraklı ağaçlarda %15-30 glukuronoksilan ve %2-5 glukomannan ana hemiselülozları oluşturur. İğne yapraklı ağaçlarda basınç odununda yaklaşık %10 oranında galaktan vardır. Ksilanlar glukomannanlardan farklı olarak asidik gruplar (glukuronik asid) içerir ve moleküler yapısı selüloza benzerdir (Sjöström, 1993).



Şekil 2. Hemiselülozların pentoz ve heksoz monomerleri (Sjöström, 1993).

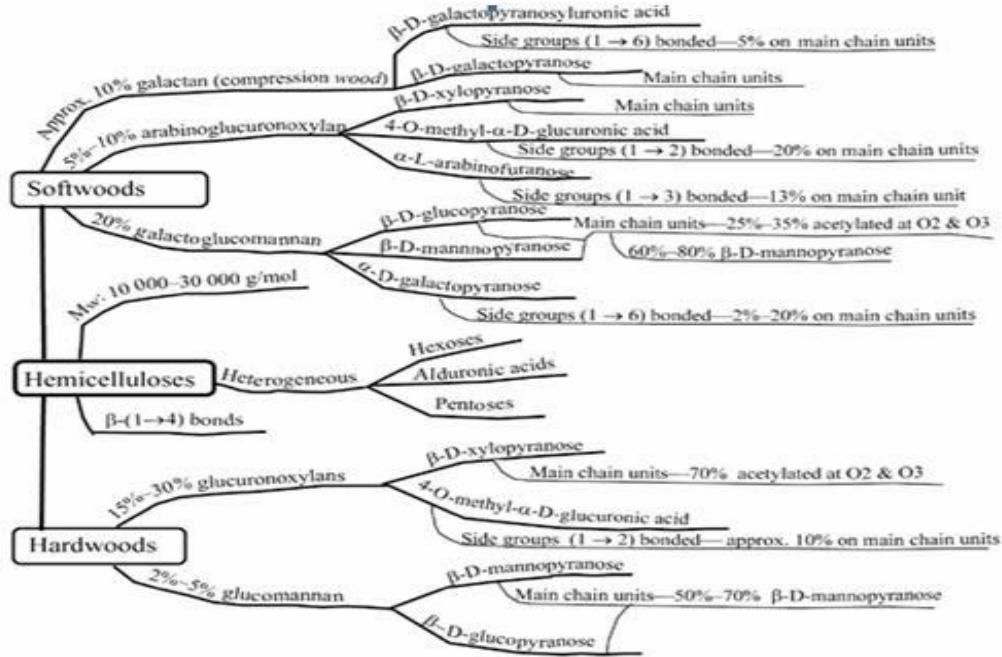
Bazı hemiselüloz polimerlerinde az miktarda 4-O-metil- β -D-glukuronik asit gibi şeker asitleri içerir. Bazı odun türlerinde ise az miktarda α -L-ramnoz gibi deoksi-şekerler bulunur (Sjöström, 1993).



Şekil 3. 4-O-metil- β -D-glukuronik asit ve α -L-ramnoz (Sjöström, 1993).

Hemiselülozlar düz zincir omurgasına sahip fazla sayıda dallanmış ve selüloza göre polimerizasyon derecesi düşük (100-200) bir yapıya sahiptir. Selüloz zincirlerinin amorf bölgelerinde bulunur ve lignin ile yakın ilişki içerisindedir. Selüloz ve lignini bağlayıcı materyal olarak görülmekte ve hücre çeperinin yoğunluğunu arttırmaktadır. Ana zincirdeki monomer üniteleri birbirleri ile bir glikoz yapı taşının C1 atomu onu izleyen glikoz molekülünün C4 atomuna oksijen köprüsü ile bağlanması şeklinde olan ve β (1 \rightarrow 4) olarak

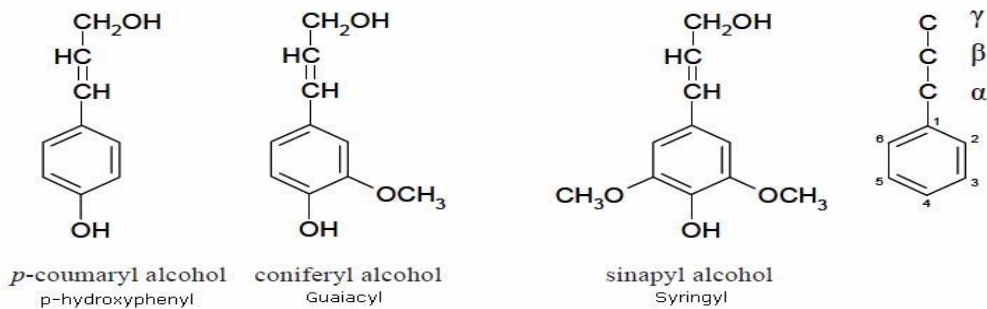
ifade edilen glikozidik bağ (eter bağı -C-O-C-) ile bağlanır. Hemiselüloz şekerleri lignin polimerine ise kovalent bağla bağlanmıştır. Hemiselüloz ve selüloz zincirleri arasında ve hemiselüloz zincirleri içinde hidrojen bağları mevcuttur (Sjöström, 1993).



Şekil 4. İğne yapraklı ve yapraklı ağaçlarda hemiselüloz yapısı (Theander and Nelson, 1988).

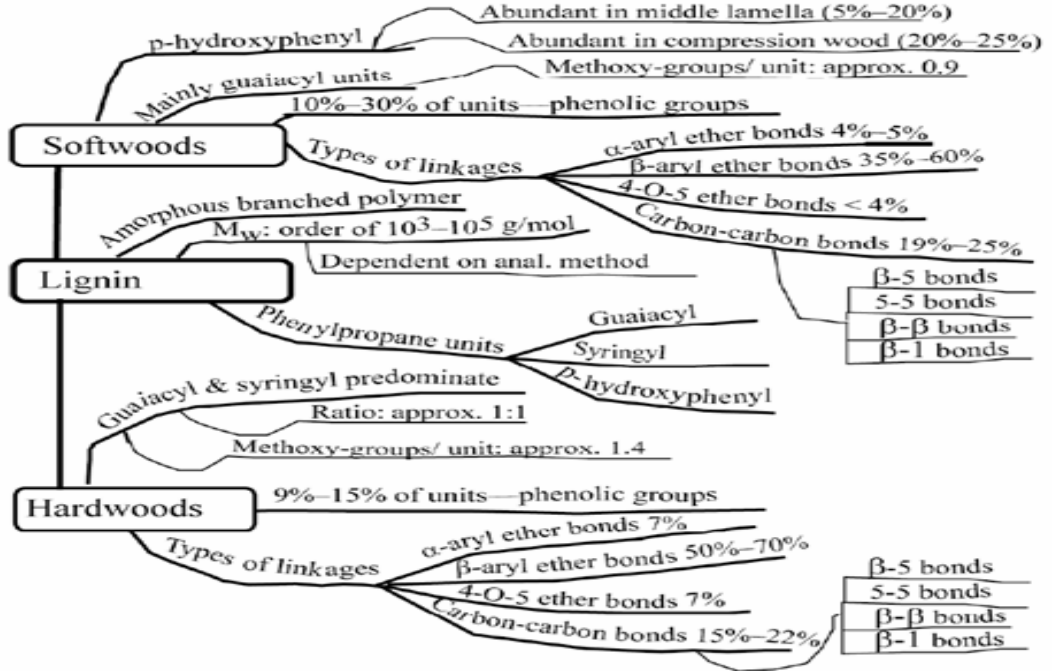
Hemiselülozlar selüloz mikrofibrillerinin yüzeylerine bağlıdır ve mikrofibriller arasını doldurmaktan kaçınırlar. Bu düzenleri ile çözücüler ve suya karşı selüloza nazaran daha hassastır.

Lignin konfigürasyonunda geniş bir değişim ile üç boyutlu aromatik amorf bir polimer olup hücre çeperinin en hidrofobik bileşenidir. Karbonhidratların etrafında ve üzerinde kabuk bağlama birimi olarak görülür. Odunda lignin miktarı %20-40'tır. Lignin fenolik bir bileşik olup lignin biyosentezinin ilk basamağı olarak hidroksil (OH) ve metoksi (OCH₃) ikame eden para-kumaril alkol, koniferilalkol ve sinapil alkol gibi fenil propan ünite tipleri farklı olarak bağlanmış asimetrik yapı olarak düşünülebilir. Siringil üniteleri C3 ve C5'te 2 adet metoksi grubuna, guayesil üniteleri C3'te 1 adet metoksi grubuna ve p-hidroksifenil ünitelerinde ise metoksi grubuna rastlanmaz. Aromatik halkaya bağlı serbest fenolik grup her üç fenil propan tipinde de C4'te bulunur. Serbest fenolik gruplarının mevcudiyeti lignin bozunma oranını açık olarak desteklemektedir. İğne yapraklı lignininde fenil propan ünitesinin %10-30'u ve yapraklı ağaçlarda %9-15'i fenolik (OH) grup içermektedir (Sjöström, 1993).

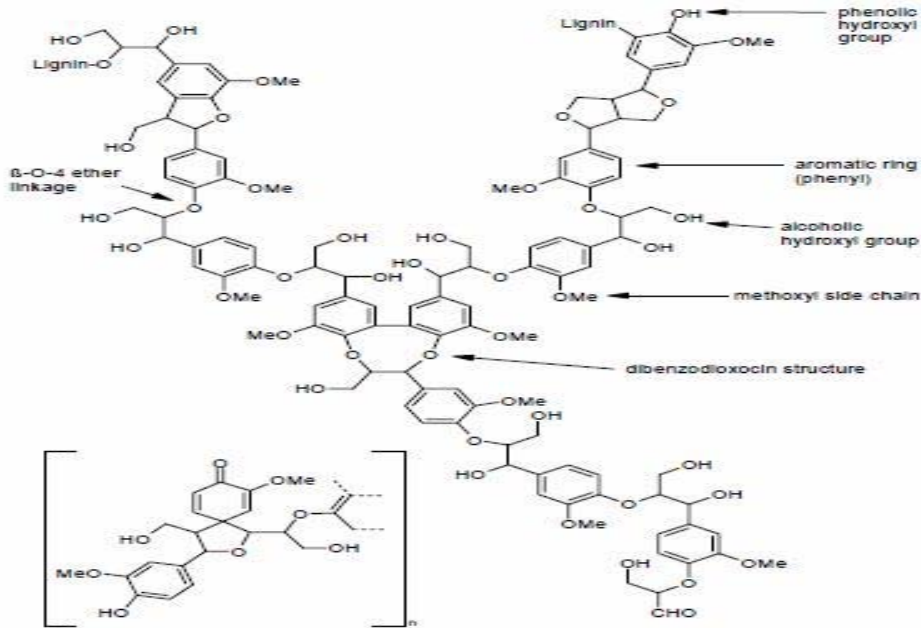


Şekil 5. Lignin ana yapıdaki fenil propan monomer üniteleri (Sjöström, 1993).

İğne yapraklı ağaç türleri lignini başlıca guayasil üniteleri ve az miktarda p-hidroksifenil ünitelerinden oluşmaktadır. P-hidroksifenil üniteleri esasen basınç odununda ve orta lamelde bulunmaktadır. Yapraklı ağaç türleri lignini siringil ve guayasil ünitelerinden oluşur. Lignin ünitelerini bağlayan kimyasal bağlar esas olarak eter bağları (-C-O-C-) ve karbon-karbon bağlarıdır. En yaygın eter bağı β -karbon ve komşu penil propan ünitesinin O4 arasındaki β -aryl eter bağı (yaklaşık %35) olup ayrıca lignin yapısında α -aryl eter ve α -O-4 bağları da vardır. Genelde eter bağları karbon-karbon bağlarına nazaran kimyasallar ve ısı işlemiyle çok daha fazla kararsız ve hassastır (Sjöström, 1993).



Şekil 6. İğne yapraklı ve yapraklı ağaçlarda lignin yapısı (Fengel and Wegener, 1989).



Şekil 7. Ligninin yapısal modeli (Brunow, 2001).

Orta lamel %60 oranında lignin içermesine rağmen sekonder hücre çeperi S1 ve S2 tabakalarında aynı oranlarda olmak üzere %27-30 oranında lignin içermektedir. Hücre çeperi köşelerinde lignin oranı çok yüksektir. Lignin selüloz fibrillerini birlikte tutar ve hücre çeperi içerisinde selüloz moleküllerinin sertleştirme birimi olarak hareket eder. Ayrıca karbonhidratlara su ulaşımını sınırlar ve bu nedenle odunun hidrojen bağlı yapısı üzerine suyun etkisi daha az olur (Sjöström, 1993).

Odun bileşenlerinin hidroksil (-OH) ve fenil grupları (C₆H₅-) reaktif (kimyasal tepkimeye açık) iken selüloz ve hemiselülozda bulunan eter grupları fazla reaktif (kimyasal olarak aktif) değildir. Özellikle hemiselüloz ve ligninin hidroksil grupları önemli rol oynarken selülozun hidroksil grupları reaksiyon mekanizmasına daha az dahil olur. Isıl işlem sonucu genellikle hemiselülozun bozunması ile ortaya çıkan organik asitlerin etkisi ile odunun lignin-polisakkarit kompleksi yarılr. Higroskopisite (havadan rutubet absorbe etme yeteneği)'deki bu değişim karakteristiktir ve başta hemiselüloz olmak üzere odun bileşenlerinin kimyasal modifikasyonuna ve odun kristallenme derecesindeki fiziksel değişimlere dayandırılmaktadır. Higroskopisitedeki azalma odundaki hidrofilik bölgelerin (özellikle karbonhidratların hidroksil grupların) sayısındaki azalma ile ilgilidir. Isıl işlem uygulamasından sonra karbonhidratların bozunması ile su absorbe eden hidroksil gruplarının konsantrasyonundaki azalma daha düşük su alımı ve absorpsiyonu ile sonuçlanır. Odun ısıya maruz kaldığında hidroliz ile asetillenen hemiselülozdan asetik asit oluşur. Serbest kalan bu organik asit hemiselülozun çözümlenebilir şekerlere hidrolizinde bir katalizör olarak görev yapar. Ek olarak amorf bölgedeki selüloz mikrofibrilleri asetik asit tarafından depolimerize olur ve bu da daha sonra selülozu kırarak daha kısa zincirlere dönüştürür. Ligninin plastikleşmesi ve odunun lignoselülozik polimerik bileşiklerinin yeniden yapılanması ısıl işlem uygulanmış odunun artan hidrofobik karakteristiğini açıklayan diğer bir görüş olarak ortaya çıkmaktadır. Isıl işlem uygulanmış odunda başta hemiselüloz olmak üzere karbonhidratların depolimerizasyonu serbest hidroksil gruplarını içeren hidroksil gruplarının toplam miktarındaki azalma ile sonuçlanmaktadır (Kocafe ve ark., 2008).

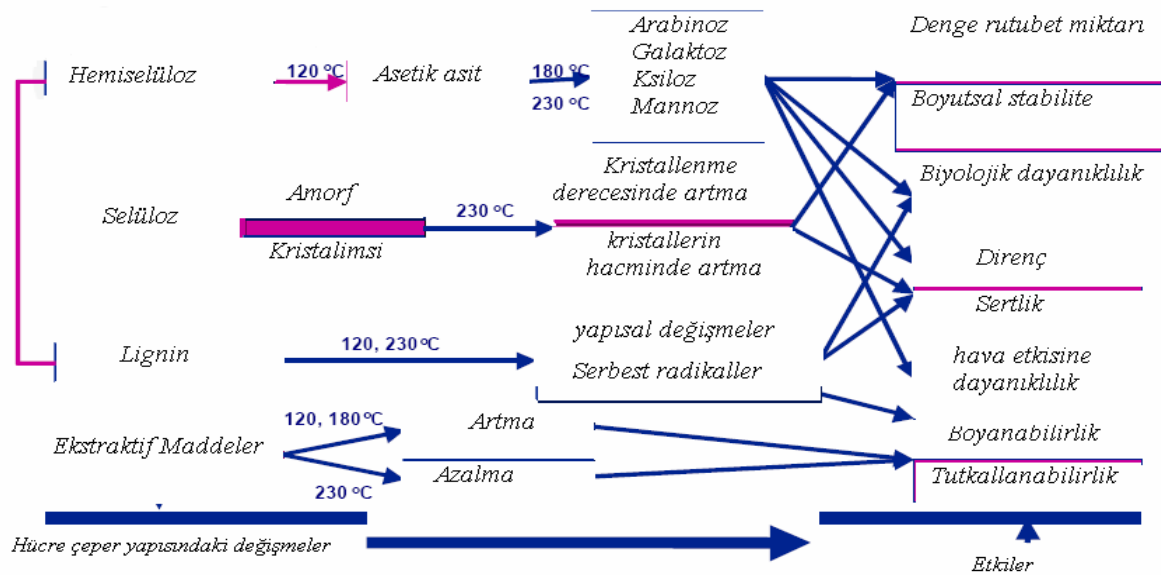
Hemiselülozlar ısıl işlem süresince hidroliz reaksiyonları tarafından oligomer ve monomere depolimerize olur. Isıl işlem süresi ve sıcaklığı hemiselüloz bozunmasını etkileyen iki önemli faktördür. Sıcaklık ve süredeki artmaya bağlı olarak arabinoz ve galaktoz gibi yan zincir bileşenleri ayrılır ve bunu mannoz glikoz ve ksiloz gibi ana bileşenlerin bozunması izler. Pentoz ve heksozlar sırasıyla furfural (C₅H₄O₂) ve hidroksimetilfurfural (C₆H₆O₃)'a dehidrate olur. Ayrıca formaldehid (CH₂O) gibi diğer aldehydler (O=CH-) ligninde C_γ'den bölünmede olduğu gibi karbonhidratların C₆'dan bölünmesi sebebiyle bulunur. Bundan başka hemiselülozun asetil yan zincirlerinden asetik asit ayrılır ve odunun asetil (COCH₃) içeriği azalır. Hemiselülozun daha az higroskopik olan furfural polimerlerine hidrolize olması boyutsal stabiliteyi arttırmakta ve denge rutubet miktarını azaltmaktadır. İlaven yüksek sıcaklıkta rutubet içeriği odun bileşenlerinin depolimerizasyon işlemini kuvvetlice katalize eder (Boonstra, 2008).

165-185°C gibi düşük sıcaklıklarda selülozun bozunması sınırlıdır. Selüloz yüksek derecede (%60) düzenli kristalimsi yapıya sahiptir ve bu da selüloz zincirlerine yüksek bir stabilite katmakta ve onları hidroliz (molekülün bir su molekülü ilavesiyle iki parçaya ayrılması) süresince asit saldırısına karşı korumaktadır. Kristalimsi selülozun hidroksil gruplarının fiziksel olarak bloke edilmiş olması reagent uygulamasına tepki vermesini engeller. Diğer taraftan amorf selülozun hidroksil grupları reaksiyon mekanizmasına dahil olabilir (Hill, 2006).

Odun bileşenleri içerisinde lignin ısıya karşı en iyi karşı koyabilendir. Sıcaklık ancak 200°C'yi aştığı zaman lignin kütlelerinde azalma ve β-aril-eter bağları kırılmaya başlar. Yüksek sıcaklıklarda ligninin metoksi içeriği azalır ve yoğunlaşmamış ünitelerinden bazıları

difenilmetan tipi ünitelere dönüşür. Defenilmetan tipi yoğunlaşma 120-220⁰C aralığında tipik bir reaksiyon olup renk, reaktivlik ve çözünme gibi lignin özellikleri üzerine önemli bir etkiye sahiptir. Isıl işlem süresince lignin bozunmaya aynı zamanda kondenzasyon veya polimerizasyon reaksiyonlarına uğramaktadır. Lignin ve hemiselüloz arasındaki kovalent bağlar (atomlar arasında veya atomlar ile diğer kovalent bağlar arasında elektron çiftlerinin paylaşılması) kırılır ve yüksek reaktivlikle düşük molekül ağırlığında lignin parçaları üretilir. Isıl işlem süresince ligninin aromatik çekirdeği C3 pozisyonunda metoksi (-O-CH₃) gruplarının çok daha muhtemel demetoksilasyon veya demetilasyonu (bir molekülde metil gruplarının (CH₃) kaldırılması) gibi görünür. Bu, reaksiyon için uygun aromatik lignin bölge sayısının artmasına neden olur ve ligninin aromatik çekirdeğinin reaktivliğini artırır. İki fenolik çekirdeği bağlayan metilen (-CH₂) köprülerinde artma olmaktadır. Formaldehid ve furfuraldehid bu metilen köprülerinin oluşumuna katkıda bulunur. Lignin O4'te ayrılır ve bazı lignin ünitelerinin Ca'da diğer lignin ünitelerinin fenolik çekirdeğin üzerinde serbest reaktif bölgeler ile şekillenmiş reaktif metilen gruplarının otokondenzasyonunu takiben meydana geldiği görülür (Boonstra, 2008).

Isıl işlem uygulanmış kerestenin reaksiyon mekanizması aşağıda Şekil 8'de gösterilmiştir.



Şekil 8. Isıl işlem uygulanmış kerestenin reaksiyon mekanizması (VTT, 2001).

Isıl işlem uygulaması süresince odunun karbon ve lignin içeriği özellikle daha yüksek hemiselüloz içermesi nedeniyle yapraklı ağaçlarda artmaktadır. Ligninin eter zinciri piroliz süresince daha kolay kopar. 200⁰C'den 250⁰C'ye kadar CO₂ ve diğer bileşikler ligninden ayrılır, 250⁰C'den 400⁰C'ye kadar polimerleşme eğilimli fenolik ve nötral yağlar üretilir ve ligninin ısı bozunması yaklaşık 270⁰C'de ekzotermik (ısıveren) olur. Lignin fraksiyonundaki değişimler metoksil içeriğindeki azalmalar olarak saptanmıştır (Kocafe ve ark., 2008).

Funaoka ve ark. (1990) 120-220⁰C arası sıcaklıkta ısı ile işlem uygulaması süresince özellikle kerestenin rutubet içermesi durumunda ligninin başlıca difenilmetan tipi kondenzasyona uğradığını ifade etmiştir. Lignin, kendi çapraz bağlanma reaksiyonlarında odun bileşenleri arasında en fazla reaktif olarak görülür.

Ligninin hidroksil (-OH) ve metoksi (-O-CH₃) grupları propan üniteleri üzerine yerleşmiştir fakat ilaveten aromatik halka (fenil grupları (C₆H₅-)) ile de bağlantılıdır. Fenol grupları (C₆H₅OH) benzenler gibi ara ürün katyonu oksijen atomunun serbest elektron çifti

tarafından stabilize edildiği için reaksiyonların aktifleşmesine rağmen aynı elektrofilik ikame reaksiyonları gösterir. Bir metoksi grubu ayrıca fenil gruplarının elektrofilik aromatik ikame reaksiyonlarını oksijen atomunun elektron saklama etkisi nedeniyle aktifleştirir. Fenol (C₆H₅OH) alkalik ortamda fenolat anyonuna dönüşür ve farklı reaksiyonlar (metil iyodür ile SN2 reaksiyonu, asetil klorür ile nükleofilik (elektron verip protonlarla tepkimeye yatkınlık) asil (RCO) yer değiştirmesi) gösterir. Fenolat anyonu ayrıca aromatik halkanın orto ve para bölgeleri üzerine negatif şarj mezomeri nedeniyle karbanyon olarak hareket eder. Örneğin fenolat anyonunun formaldehid ile reaksiyonu orto ve para benzil alkol formasyonu ile sonuçlanır. Bu daha çok yüksek çapraz bağlı polimer olarak tepki gösterir (bakalit) (Boonstra, 2008).

2. Fiziksel özellikler üzerine ısı işlemin etkisi: Odunun ısı işleme tabi tutulması onun su adsorpsiyonunu önemli derecede azaltır. Odun karbonhidratlarında serbest hidroksil gruplarının mevcudiyeti ve/veya erişilebilirliği su adsorpsiyon ve desorpsiyonunda önemli rol oynamaktadır. Isıl işlem uygulaması sonucu serbest hidroksil gruplarına erişilirlikte azalma olması şüphe götürmeyecek kadar aşıkardır. Bunun sebepleri ise; serbest hidroksil gruplarının toplam miktarında azalmaya neden olan karbonhidratların özellikle hemiselülozun depolimerizasyonu, hidroksil gruplarının su moleküllerine kolay erişemediği kristalimsi selülozun nispi oranındaki artma ve serbest hidroksil gruplarının suya erişebilirliğini engelleyen lignin ağının çapraz bağlanmasıdır. Odunun direnç özelliklerini bağlı su kuvvetlice etkilemektedir. Artan bağlı su miktarı hücre çeperinin organik polimerleri arasındaki hidrojen bağı azaltır veya engeller. Direnç kovalent bağ ve polimeriçi hidrojen bağları ile ilgili olduğu için odunun direnç özellikleri bağlı su miktarının artması ile azalmaktadır. Isıl işlem uygulanmış odun daha az higroskopik olması ve maksimum bağlı su miktarının azalması sonucu ısı işlem direnç özellikleri üzerine pozitif bir katkı yapmaktadır (Hill, 2006).

Isıl işlem uygulaması boyunca odunda ağırlık ve buna bağlı olarak yoğunluk açık bir biçimde değişmeye uğramaktadır. Isıl işlem uygulamasından sonra odun yoğunluğundaki azalmaların ana sebepleri; ısı işlem süresince başta hemiselüloz olmak üzere odun bileşenlerinin buharlaşan uçucu ürünlere dönüşmesi, ekstraktif maddelerin buharlaşması ve ısı işlem uygulaması ile odunun daha az higroskopik olması sonucu daha düşük denge rutubet miktarıdır. Isıl işlem uygulamasından sonra daha düşük bir yoğunluk direnç özelliklerinde bir azalmayı gerektirse de bu yargı prematüredir. Odunsu materyal ve ağırlık kayıpları ile ilgili olarak odun ana bileşenlerinin bozunması iç gerilmelerin daha az moleküler materyal üzerine dağıtılmasına neden olduğu için direnç özelliklerini azaltır. Diğer taraftan daha düşük rutubet içeriği direnç pozitif etkiye sahiptir ve kütle kayıplarının etkisini azaltır (Boonstra, 2008).

Isıl işlemin en dikkat çekici etkilerinden birisi histerezin tipik sigmoid eğrileri korunurken higroskopisitenin azaltılmasıdır. Histerezin pozitif etkisi bağlı nemdeki düşük değişimin ısı işlem uygulanmış odunun rutubet içeriğinde derhal bir değişim yapmamasıdır. Bu özellik ısı işlem uygulanmış odunun boyutsal stabilitesine katkıda bulunur. Çünkü odun su adsorpsiyonu ve desorpsiyonu nedeniyle genişleme ve daralmaya uğramaktadır. Bundan başka su adsorpsiyonundaki azalma odunun tüm daralma ve genişlemesini azalttığından onun boyutsal stabilitesini arttırmaktadır. Genelde ısı işlem uygulanmış odun düşük daralma ve genişleme değerleri ile oldukça hidrofobiktir. Odunun higroskopisitesi sıcaklık ve süre gibi ısı işlem şartlarından etkilenmektedir. Özellikle ısı işlem sıcaklığı çok etkili bir parametre olmaktadır (Boonstra, 2008).

3. Mekanik özellikler üzerine ısıtılmanın etkisi: Isıtılma işlemi, 150-280°C'ler arasındaki yüksek sıcaklıklarda uygulanan şiddetli işlem şartlarına bağlı olarak odunun mekanik özelliklerinin azalmasına sebep olur.

Odunun mekanik özellikleri rutubet içeriği ile yakından ilgilidir. Hücre çeperinin polimerik ana bileşenleri arasındaki hidrojen bağının azalması ve bağlı su miktarının artmasının engellenmesi nedeniyle kovalent bağ ve polimeriçi hidrojen bağları ile ilişkili olan odunun direnç özellikleri azalır. Isıtılma işlemi uygulanmış odunun maksimum bağlı su miktarındaki azalma ve daha az higroskopik yapı kazanması nedeniyle ısıtılma işlemi, odunun mekanik özelliklerine pozitif katkı yapmaktadır.

Winandy ve Rowell (1984)'in hipotetik modeline göre; hücre çeperinin ana bileşenleri olan selüloz, hemiselüloz ve lignin odunun direncine farklı düzeylerde katkıda bulunmaktadır. Selüloz yüksek polimerizasyon derecesine sahip (selüloz zincirindeki anhidrid glukoz birimlerinin sayısı 5000-10000) olması ve kristalimsi (mikrofibril içersindeki selüloz uzun zincir moleküllerinin birbirine paralel uzandıkları kısım) yapısı nedeniyle odun lif direncinden öncelikli sorumlu tutulmaktadır. Isıtılma işlemi uygulanması, selüloz polimerinin depolimerizasyonu sonucu amorf selülozun az miktarda fakat dikkate değer bozunmasına yol açmaktadır. Bu durum ısıtılma işlemi uygulanmış odunun çekme direncinin azalmasında önemli bir sebeptir. Ancak, Stamm (1964) göre iç gerilmeler selüloz mikrofibril/fibrilleri arasında dağıtılmıştır. Bunun yanında selüloz polimer uzunluğunun direnç üzerine etkisi, çekme direncinin polimerizasyon derecesi 300'ün üzerinde değişmemesi sebebiyle sınırlıdır. Amorf selülozun kristalleşmesinin çekme direncindeki azalmadan sorumlu olup olmadığı tam açık değildir.

Hemiselülozlarının bozunması ile birlikte kristalitlerin kalınlığının ve selüloz kristalleşme derecesinin artması ile odunun direnci ve sertliği azalmaktadır.

Kristalimsi selüloz önemli anizotropik yapı sergilediği için katı ve rijit yapısı boyuna yönde basınç direncini artırır. Bu anizotropik yapı nedeniyle basınç direnci radyal ve teğet yönlerde düşüktür. Isıtılma işlemi uygulamasından sonra radyal basınç direncinin azalmasına ufak radyal çatlaklar sebep olabilir. Ayrıca ısıtılma işlemi uygulaması süresince reçine kanalları etrafındaki epitelyum hücrelerin ve özışınlarındaki paranzim hücrelerinin zarar görmesi de etkili olmaktadır. Eğilme direncindeki ilk kayıplardan ısıtılma işlemi süresince lignin ve selülozun bozunması veya depolimerizasyonu değil hemiselülozun modifikasyonu ve/veya bozunması öncelikli olarak sorumlu tutulmaktadır. Eğilme direncindeki daha fazla azalma ısıtılma işlemi süresi ve sıcaklığına bağlı olarak artmaktadır. Hemiselüloz ısıya karşı çok hassas olan hücre çeperi bileşenidir. LeVan ve ark., (1990) lignin-hemiselüloz matrisi içersinde hemiselülozun yan zincirlerinin kırılması neticesinde yük paylaşma kapasitesinin bozulduğunu ve bu sebeple direnç kayıplarından sorumlu tutulabileceğini ifade etmiştir. Diğer bir sebep ise hemiselülozun omurgasının bozulması nedeniyle hemiselülozun polimerizasyon derecesinin azalmasıdır.

Elastikiyet modülündeki az miktarda fakat dikkate değer artma, muhtemelen lignin-hemiselüloz matrisinin yük paylaşma kapasitesindeki bozulma ve hemiselülozun modifikasyonu ve/veya bozunmasına rağmen kristalimsi selülozun nispi miktarındaki artma sebebiyle olmaktadır. Buna ilaveten ısıtılma işlemi uygulanmış odunun ısıtılma işlemi uygulanmamış oduna nazaran hücre çeperinde daha az bağlı su içermesinden dolayı daha az higroskopiktir ve odunu daha az elastik yapmasından dolayı elastikiyet modülünü etkilemektedir (Kocaefe ve ark., 2008).

Mekanik özellikler üzerine ısıtılmanın etkileri bağlamında ligninin direkt olarak etkili olup olmadığı açık değildir. Lignin selüloz mikrofibril/fibrillerinin rijidite çubuğu olarak hareket eder ve artan çapraz bağlanması liflere dik hareketleri sınırlar veya önler. Bundan başka lignin orta lamelin ana bileşenidir. Lignin polimer ağının artan çapraz bağlanması orta lamelin direncini artırır ve buda hücre çeperinin direnç özellikleri üzerine

etki etmektedir. Buradan lignin polimer ağının odunun direnç özellikleri üzerine direkt olarak etki ettiği sonucuna varılabilir. Banoub ve Delmas (2003) lignin polimer ağının içindeki düzenli yapının odunun direnci üzerine yapıcı bir katkı sağladığını tespit etmişlerdir.

Kusursuz odun örnekleri ile yapılan mekanik testler farklı ısıl işlem metotları ve farklı ısıl işlem şartlarının etkilerini karşılaştırmak bakımından faydalıdır. Ancak bu şekilde elde edilen sonuçlar konstrüktif elemanlar için kullanılamaz, en azından çeşitli güvenlik faktörleri dikkate alınmaksızın. Budak, reçine kesesi, lif kıvrıklığı ve reaksiyon odunu gibi mekanik özellikler üzerine etkili olan doğal kusurlar ısıl işlem uygulamasından etkilenmektedir. Isıl işlem uygulamasında odun maksimum daralma ile ilgili olarak çok düşük nem içeriğine (0-1%) kadar kurutulur. Bu özellikte reaksiyon ve genç odunun bulunması durumunda deformasyonlara neden olmaktadır. Budağın daralması odundan farklı olduğundan budak etrafına yerleşmiş odun lifleri arasında iç gerilmeler oluşmaktadır. Bu odunun makro yapısını ve mekanik özelliklerini etkilemektedir. Doğal kusurları içeren ısıl işlem uygulanmış odun daha büyük ve ani kırılmalar gösterirken ısıl işlem uygulanmamış odun daha kademeli bir gerilim azalması gösterir. Isıl işlem uygulanmış odun dış kuvvetlere karşı ısıl işlem uygulanmamış oduna nazaran daha az karşı koymaya sahiptir. Özellikle odunu daha kırılğan yapan amorf selülozun kristalleşmesi ve/veya karbohidratların bozunması gibi odun ana bileşenlerindeki değişimler bu olayın sebeplerinden olmasına rağmen, kırılan liflere dik hücre çeperleri bu olayın sebebi olarak görünür. Isıl işlem görmüş odunun kırılmasına kadar olan yer değişiminin daha düşük olması daha sert ve kırılğan olmasını doğrulamaktadır. İnşaatlık kerestenin eğilme direncinin aksine elastikiyet modülü ısıl işlem uygulamasından sonra hala artmaktadır. Elastikiyet modülü yapı için çok kritik bir parametredir ve yüksek rijitlik belirli bir yük için daha düşük bir sapma ile sonuçlanır. Isıl işlem elastikiyet modülü bağlamında yapı uygulamaları için düşük bir potansiyel olarak görülmemektedir. Ancak konstrüksiyonda oluşan gerilemeler ve ısıl işlem uygulanmış kereste kullanılacağı zaman farklı direnç özellikleri üzerine ısıl işlemin etkileri orantılı olmadığı için bazı pratik sonuçlar dikkatlice düşünülmelidir. Isıl işlem uygulanmış kereste bu nedenle konstrüksiyon üzerine uygulanan gerilemelere farklı tepkiler verebilir. Isıl işlem uygulaması konstrüksiyon için materyali kısıtlayabilir veya onaylayabilir (Boonstra, 2008).

Genç odunun kimyasal bileşimi yüksek hemiselüloz ve lignin içermesi sebebiyle olgun odununkinden farklıdır. Ayrıca hemiselülozun bileşimi özden dışarıya doğru ilk 20 yıllık halkada galaktoz, ksiloz ve arabinoz içeriği azalırken mannoz içeriğinin artması nedeniyle değişmektedir. Daha yüksek hemiselüloz içeriği ve/veya hemiselülozun farklı kompozisyonu ısıl işlem süresince kimyasal reaksiyon mekanizmasını etkiler ve sonrasında direnç özellikleri yukarıda ifade edildiği gibi etkilenir. Genç odun ile olgun odun arasında anatomik ve ultra-strüktürel karakteristiğindeki farklılıklar ısıl işlem uygulamasından sonra direnç özelliklerinde farklılaşmaya sebep olmaktadır. Genç odundaki daha büyük mikrofibril açısı daha fazla boyuna daralma ve daha az enine daralmaya sebebiyet verdiğinden, ısıl işlem uygulaması sırasında odun tamamen kurutulduğunda odunda direnç özelliklerini etkileyen iç gerilmeler meydana gelmektedir (Hill, 2006).

Isıl işlem uygulamasından sonra liflere paralel basınç direnci ve sertlik değeri artmasına rağmen makaslama direnci azalır, liflere paralel çekme direnci ise daha büyük bir azalma gösterir. Çekme, basınç ve makaslama gerilmelerinin kombinasyonu ile oluşan eğilme direnci liflere paralel çekme direnci kadar olmasa da azalmaktadır. Şok direnci daha büyük bir azalma gösterir. Eğilme testi süresince elastikiyet modülünde artma gerçekleşmektedir. Isıl işlem uygulanmış odunun mekanik özellikleri üzerine ligninin polikondenzasyon reaksiyonları, amorf selülozun kristalleşmesi ve/veya bozunması ve hemiselülozun modifikasyonu ve bozunması etkili olmaktadır.

Çekme Direnci: Çekme direnci için öncelikli olarak selüloz sorumlu tutulmaktadır. Odunda çekme gerilmeleri meydana geldiği zaman selüloz mikrofibril ve/veya lifleri arasında kovalent bağlarının kırılması neticesinde kayma ve çekme meydana gelir. Selüloz polimerinin depolimerizasyonu ve polimerizasyon derecesinin azalması çekme direnci kayıplarının ana sebebidir. Isıl işlem uygulaması sonucu selüloz polimerinin depolimerizasyonuna sebep olan amorf selülozun az miktarda fakat dikkate değer bozunması gerçekleşmektedir. Bu durum ısıl işlem uygulanmış odunun çekme direncinin azalmasında önemli bir sebeptir. Ancak, Stamm (1964) göre iç gerilmeler selüloz mikrofibril/fibrilleri arasında dağıtılmıştır. Bunun yanında selüloz polimer uzunluğunun direnç üzerine etkisi, çekme direncinin polimerizasyon derecesi 300'ün üzerinde değişmemesi sebebiyle sınırlıdır. Amorf selülozun kristalleşmesinin çekme direncindeki azalmadan sorumlu olup olmadığı tam açık değildir. Kristalimsi selüloz yüksek derecede düzenli ve rijit yapısı ile amorf selüloza göre daha kolay kırılabilir ve esnek bir yapı sergiler. Bu sebeple kristalimsi selüloz miktarının artması çekme direnci üzerine negatif bir etki yapmaktadır.

Isıl işlem uygulaması sonucu hemiselülozun bozunması da çekme direncinin azalmasında ayrıca etkilidir. Hemiselüloz bozunmasının ana etkileri; hemiselülozik polimeri içindeki hidrojen ve Van der Waals bağları gibi ikincil bağların kopması, hemiselüloz ve selüloz arasındaki ikincil bağların kopması ve hemiselüloz ve lignin arasındaki kovalent bağların kopması şeklinde olmaktadır. Bu etkiler selüloz mikrofibril ve/veya fibrillerini örten lignin hemiselüloz matriksinin yük paylaşım kapasitesini bozmaktadır. Selüloz mikrofibril ve/veya fibrilli bitişindeki mikrofibril ve/veya fibril ile ya hiç yada çok az kuvvet paylaşımı yapar (Poncsak ve ark., 2006). Isıl işlem süresince ligninde değişimin çekme direncini azalması beklenmemektedir. Winandy ve Rowell (1984)'a göre lignin ağ direnci iç gerilmelere karşı yeterince karşı koyabildiği için önemli olan karbonhidrat çatısıdır ve buda kırılma sebebidir. Bundan başka lignin ağının çapraz bağlanması bu polimerin direncini arttırmaktadır.

Basınç Direnci: Basınç direnci üzerine ısıl işlemin anizotropik etkisi dikkate değer ölçüdedir. Basınç direnci radyal yönde azalma ve teğet yönde az miktarda artma gösterirken boyuna yönde açık bir biçimde artmaktadır. Boyuna yönde basınç direncindeki artma ısıl işlem uygulaması sonucu bağlı su miktarındaki azalmadan kaynaklanmaktadır. Isıl işlem uygulaması sonucu amorf selülozun bozunması ve/veya kristalleşmesi sebebiyle yüksek derecede düzenli kristalimsi selüloz miktarı artmaktadır. Kristalimsi selüloz anizotropik yapı sergilediği için katı ve rijit yapısı boyuna yönde basınç direncinin artmasını sağlar. Lignin polimer ağının çapraz bağlanmasındaki artış da boyuna yöndeki basınç direncinin artmasının bir diğer sebebidir. Lignin mikrofibril ve/veya fibrillerinin rijidite çubuğu olarak hareket eder ve polimerin çapraz bağındaki artma liflere paralel basınç yüklemesi boyunca meydana gelen liflere dik hareketleri önler veya sınırlar. Bundan başka lignin orta lamelin ana bileşenidir ve lignin polimer ağının çapraz bağlanmasındaki artma orta lamelin direncini artırır ve buda hücre çeperinin direnç özelliklerini etkiler. Buradan lignin polimer ağının odun direnci üzerine etkisi olduğu yargısına varılabilir. Banoub ve Delmas (2003) lignin polimer yapı içindeki düzenli yapının odun direnci üzerine yapıcı bir katkı sağladığını ifade etmişlerdir.

Liflere dik basınç direnci liflere paralel basınç direncinden çok daha düşüktür. Liflere dik yönde zayıf ve rijit olmayan ikincil bağlar ve lif boyunca kuvvetli ve rijit bağlar gibi farklı tipte bağların bulunması, kristalimsi selülozun mikrofibril açısı ve/veya lignin polimer ağının oldukça düzenli yapısı gibi odunda polimer moleküllerinin yönelimleri bu anizotropik yapının ana sebebi olarak düşünülebilir. Basınç direnci üzerine selüloz

mikrofibril ve/veya fibrillerinin etkilerini, selülozun anizotropik karakteri nedeniyle radyal ve teğet yönler ile boyuna yön ile karşılaştırma yapmak sınırlıdır. Isıl işlem uygulamasından sonra lignin hemiselüloz matriksi içindeki değişimler liflere dik yönde basınç direnci üzerine daha göze çarpan etkiye sahiptir. Lignin hemiselüloz matriksinin yük paylaşım kapasitesini azaltan hemiselüloz bozunması basınç direnci üzerine negatif etkiye sahiptir. Lignin polimer ağının artan çapraz bağlanması basınç direnci üzerine pozitif etkiye sahiptir. Ancak ısı işlem uygulaması sonrası en azından teğet yönde basınç direnci değişmediği için bu değişimlerin etkileri daha çok sınırlı olmaktadır. Isıl işlem uygulaması sonucu radyal yöndeki basınç direncindeki azalma ufak radyal çatlaklardan kaynaklanabilir (Boonstra, 2008).

Makaslama Direnci: Stamm (1964) ısı işlem uygulaması sonucu makaslama direncindeki azalmayı orta lamelin %20'sini oluşturan polyozların furfural polimerlerine kısmı olarak dönüşmesine bağlamıştır. Öyleki hemiselülozun bozunması selüloz mikrofibril ve/veya fibrilleri arasında yük paylaşım kapasitesini azalttığı için makaslama direnci üzerine negatif etkiye sahiptir. Diğer taraftan lignin polimer ağı içerisindeki artan çapraz bağlanma, özellikle lignin orta lamelin ana bileşeni olması ve bunun da makaslama direnci üzerinde büyük bir etkiye sahip olması nedeniyle makaslama direnci üzerine pozitif bir etkiye sahiptir. Makroyapı düzeyinde ısı işlem makaslama direnci üzerinde etki etmektedir. İğne yapraklı ağaç türleri dar yıllık halkalara sahip olmaları ve/veya ilkbahar odunundan yaz odununa geçişin ani olması ile yaz odununda teğet çatlaklara karşı hassastır. Radyal çatlaklar geçirimsiz odun yapısına sahip ağaç türlerinde görülür. Kusurlar, oduna uygulanan dış kuvvetler iç makaslama gerilmelerine sebep olduğu zaman daha hızlı ve/veya artan bir kırılmaya yol açar.

Eğilme ve Dinamik Eğilme (Şok) Direnci: Eğilme testinde örnekler kırılma meydana gelinceye kadar birkaç dakika boyunca artan bir kuvvet ile yüklenir. Eğilme süresince örnekte üst yüzeyinde basınç gerilmeleri, alt yüzeyinde çekme gerilmeleri ve orta bölgesinde makaslama gerilmelerinin kombinasyonu olan iç gerilmeler meydana gelir. Isıl işlem uygulamasından sonra çekme direncinde azalma ve makaslama direncinde daha fazla azalma olmasına rağmen eğilme direncinde önemsiz bir azalma meydana gelmektedir. Bu nedenle eğilme direnci üzerine bireysel primer gerilme tipinin etkisi sınırlıdır.

Eğilme direncindeki azalma ile hemiselüloz bozunması arasında ilişki vardır. Hemiselüloz içeriği ve yapısındaki değişimler hemiselülozun thermo-kimyasal olarak odunun en hassas bileşeni olması nedeniyle eğilme direncindeki ilk kayıplarından öncelikli olarak sorumludur. Isıl işlem sıcaklığı ve süresi arttıkça eğilme direncindeki azalma artmaktadır. Bunu uygulanan yüksek ısı işlem sıcaklığı ve uzun ısı işlem süresi neticesinde hemiselülozdaki bozunma miktarının artması doğrulamaktadır. LeVan ve ark., (1990) yük paylaşım kapasitesinin bozulmasına sebep olan lignin hemiselüloz matriksi içerisindeki hemiselüloz yan zincirlerinin kırılmasını direnç kayıplarından sorumlu tutmuşlardır. Başlangıçta gözlemlenen direnç kayıplarının diğer bir sebebi olarak, hemiselülozun bozulması anlamına gelen hemiselülozun polimerizasyon derecesindeki azalma gösterilmektedir. Bu durumda hemiselüloz önceden varsayılandan daha fazla odun liflerinin direncine direkt olarak katkı sağlamaktadır. Kısa polimerizasyon derecesi ve amorf selüloz mikrofibrilleri etrafına yerleşmiş bir polimerin odun liflerinin direnci üzerine katkı bulunacağı daha çok hipotetiktir. Selüloz ve lignin direnç kayıpları %30-40'a ulaşmaya kadar bu polimerlerin ne depolimerizasyonu ne de bozunma ürünleri gözlemlenmediği için etkili değildir. Ancak selüloz ve/veya ligninin moleküler yapısının yeniden düzenlenme olasılığı ve bunun direnç özellikleri üzerine etkileri dikkate alınmamıştır (örneğin selülozun kristalleşme ve/veya yeniden yönlendirilmesi ve ligninin

polikondenzasyon reaksiyonları). Bunun yanında eğilme direnci odunun çekme, basınç ve makaslama gibi primer iç gerilmelerinin kombinasyonudur. Hemiselüloz bozunduğu zaman bu primer gerilmelerin nasıl bir etki yaptığı daha tanımlanmamıştır. Bu nedenle eğilme direncini neyin etkilediği kesin olarak açıklanamamıştır. Çeşitli sıcaklık-nem şartlarında daha titiz mekanik testlere ve daha detaylı kimyasal analizlere ihtiyaç bulunmaktadır (Boonstra, 2008).

Isıl işlem uygulanmış örneğin eğilme testi süresince ani kırılması dikkate değerdir. Isıl işlem uygulanmamış örnekte ise kademeli kırılma söz konusudur. Isıl işlem uygulanmış örneklerde toplam tüketilen enerji ısıl işlem uygulanmamış örneklere göre daha düşüktür. Isıl işlem uygulanmış odun kırıldıktan sonra dış kuvvetlere ısıl işlem uygulanmamış oduna göre daha az karşı koyabilir. Liflere dik yönde kırılan hücre çeperleri, özellikle odunu daha kırılğan yapan amorf selülozun kristalleşmesi ve/veya karbonhidratların bozunması gibi odun ana bileşenlerindeki değişimler bu olayın sebeplerinden olmasına rağmen bu olgunun ana sebebidir (Hill, 2006).

Şok direnci testlerinde örnekler daha büyük bir kuvvet ile çok kısa bir periyot süresince yüklemeye tabi tutulur. Isıl işlem uygulanmış örneklerde şok direnci özellikle eğilme direncindeki azalma ile karşılaştırıldığında daha fazla azalmaktadır. Davis ve Thompson (1964) hemiselüloz bozunmasını şok direncinin azalmasında ana sorumlu olarak göstermişlerdir. Selüloz ve hemiselüloz arasındaki etkileşim ikincil bağlara dayandırıldığı için şok direncini ikincil bağlar belirlemektedir. Bununla birlikte şok direncinde daha fazla azalma, ısıl işlem süresince kovalent bağlarındaki (Hemiselüloz ve lignin arasındaki kovalent bağların kırılması aynı zamanda selüloz mikrofibril/fibrilleri içindeki kovalent bağların kırılması (depolimerizasyon)) kırılmalara dayandırılmaktadır. Amorf selülozun kristalleşme ve/veya bozunması sebebiyle kristalimsi selüloz miktarındaki artma şok direnci üzerine negatif bir etkiye sahiptir.

Eğilmede Elastikiyet Modülü: Odunun elastik özellikleri üzerine ısıl işlem uygulamasının etkileri eğilme testi süresince elastikiyet modülündeki artmaya rağmen oldukça sınırlıdır. Hemiselülozun bozunması, lignin hemiselüloz matriksinin yük paylaşım kapasitesinin bozulması ve kristalimsi selüloz molekülündeki nispi artma elastikiyet modülünün artmasına katkıda bulunur. Ayrıca lignin bağının çapraz bağlanmasındaki artma orta lamelin direnç karakteristiklerini ve selüloz mikrofibril/fibrilleri etrafındaki rijit yapıyı iyileştirdiği için elastikiyet modülünü büyük olasılıkla etkilemektedir. Bundan başka ısıl işlem uygulanmış odun ısıl işlem uygulanmamış oduna nazaran hücre çeperinde daha az bağlı su içermesi sonucu daha az higroskopik olması ve bu durumun odunu daha az esnek yapmasından dolayı elastikiyet modülünü etkilemektedir.

Isıl işlem uygulanan odunun direnç özelliklerini etkileyen diğer bir olgu odunun thermo-plastik davranışdır. Belli sıcaklıkların üzerinde hemiselülozun (127-235°C), ligninin (167-217°C) ve selülozun (231-253°C) fiziksel karakteristikleri plastik safhaya geçer. Odunun thermal yumuşaması, buharlamanın suyun bir plastikleştirici olarak hareket etmesi ile yumuşama noktasının (180°C) azalmasına rağmen 200°C'nin üzerinde bir bütün olarak meydana gelir. Lignin ve hemiselülozun thermal davranışı selüloz ile moleküllerarası ikincil bağlar sebebiyle etkileşimler tarafından sınırlandırıldığı görülür. Isıl işlem süresince hemiselülozun bozunması ikincil bağları etkilediğinden lignin ve hemiselülozun kalıcı plastikleşmesine yol açar. Soğutma safhasında ise bu bileşenler tekrar rijit olur ve moleküler polimer yapı değişebilir. Bu durum direnç özelliklerini etkileyen odunun ana bileşenleri arasındaki etkileşimi etkilemektedir (Boonstra, 2008).

4. Mantar Çürüklüğüne Karşı Dayanıklılık Üzerine Isıl İşlemin Etkisi: Birçok organizma odunu çürütebilir. Mantar çürüklüğü hızlı bir yapısal yıkıma sebep olduğu için

mikrobiyolojik bozunmanın önemli bir türüdür. Mantar çürüklüğü çok kompleks bir oluşumdur ve mantar (esmer çürüklük, beyaz çürüklük, yumuşak çürüklük), ağaç türü, odun yapısı, mikro çevre ve etkileşimli rekabete bağlıdır. Odunun ana bileşenleri (selüloz, hemiselüloz, lignin) çürüme süresince, mantarların büyümesi için gerekli olan metabolizma ve enerji ihtiyaçlarını karşılayacak biçimde depolimerize ve/veya modifiye olur. Mantarların büyümesi için diğer önemli gereksinimler ise; hücre lümeni yüzeylerindeki serbest su, odundaki mevcut atmosferik ve/veya kimyasal oksijen, elverişli pH oranı, elverişli sıcaklık derecesi, nitrojen bileşikleri vitaminler ve gerekli elementler gibi kimyasal büyüme faktörleri, mantar çürütmelerini azaltan veya engelleyen zehirli ekstraktif maddelerin bulunmayışı ve metabolizma yoluyla sentez için enerji ve metabolit sağlayan sindirimi kolay reaktanttır. Isıl işlem mantarların büyümesi için gerekli olan bir veya birkaç gereksinimi etkilemesinden dolayı biyolojik bozunma organizmalarına karşı dayanıklılığı iyileştirmektedir.

Isıl işlem, odunun su adsorpsiyonunu azaltmasına rağmen hücre lümeni yüzeyindeki serbest suyun mevcudiyetini önlemez. Rutubet içeriği lif doygunluğu noktasından sonra hala artar. Serbest su bundan dolayı hidroliz gibi kimyasal çürüme işleminde reaktant (tepki veren), enzimler ve çözüldürülmüş substrat molekülleri için difüzyon aracı ve mantar hüflerinin yaşam sistemleri için çözücü olarak görev yapar. Ancak ısıl işlem hücre çeperinin lif doygunluğu noktasında önemli bir azalmaya sebep olur. Isıl işlem uygulanmamış odunda genel olarak lif doygunluğu noktası %28-30 iken ısıl işlem uygulanmış odunun lif doygunluğu noktası %16-18'dir. Hücre çeperinin genişlemesindeki bu azalma mantar çürümesi için gerekli olan enzimatik olmayan sistemlerin penetrasyonunu sınırlar veya engeller. Bundan başka hücre çeperinde bulunan daha az su; karbonhidratların bozunma ürünlerinin hücre lümenindeki mantar hüflerine difüzyonuna izin vermektedir. Zorunlu aerobik mantar çeşitli metabolik reaksiyonlar (örneğin enerji salınımı, sentez) için serbest oksijene ihtiyaç duyar. Isıl işlem hücre lümeni ve hücre çeperinde bulunan serbest oksijen mevcudiyetini etkilemez (Hill, 2006).

Isıl işlem orijininde O-metil tipi ester gruplarının bölünmesi ile ilgili olarak formik asit (HCOOH) ve asetik asidin (CH₃COOH) üretimi nedeniyle odunun pH'sını (3.5-4.0) azaltır. Isıl işlem uygulanmamış odunun pH'sı genelde 5.0-5.5'dir. Önemli derecede yüksek hidrojen konsantrasyonu muhtemelen çürüme sürecini etkilemektedir. Örneğin odunda hücre dışı çürüme işlemini etkileyen metal çözünlülüğünü engeller ve/veya dış enzimleri destabilize eder. Isıl işlem uygulanmış odunun kullanım süresi boyunca pH'sındaki değişimler daha yüksek pH şeklinde sonuçlanır ve odun çürütme mantarlarına karşı hassasiyetini değiştirir. Çoğu odun çürütme mantarları 15-40°C sıcaklık aralığında en iyi büyüme yapar ancak ısıl işlemin mantarların sıcaklık gereksinimleri üzerine etkisi beklenmemektedir. Isıl işlem mantarların büyümesi için gerekli olan nitrojen, vitamin, minör metaller ve mineral elementler gibi kimyasal büyüme faktörlerini etkiler. Örneğin ısıl işlem çürümeye karşı dayanıklılığa katkı sağlayan tiyamin (B1 vitamini) gibi büyüme faktörlerinin bozunmasına ve yok olmasına yol açar. Ancak odunu tahrip eden mantar bu gibi büyüme faktörlerine yüzey küfleri formunda, hava yoluyla taşınan sporlar, organik toz, üstteki ağaçların tepelerinden süzülen yağmur suyu vb. odun dışı kaynaklardan hala ulaşabilir (Boonstra, 2008).

Isıl işlem boyunca çeşitli fenolik bileşikler, phenantrene (C₁₄H₁₀) ve acenaphtylene (C₁₂H₈)'nin polinükleer hidrokarbon türevleri ve poliaromatik bileşiklerin diğer türleri üretilir. Bu bileşikler oduna zehir özelliği katar, mantarların büyümesini yavaşlatır veya önler. Ancak Kamden ve ark. (1992) ekstraksiyon yoluyla bu gibi bileşiklerin uzaklaştırılmasından sonra mantar çürümesinin etkilenmediğini ve bundan dolayı çürüme direnci üzerine zehirli bileşiklerin katkısının sınırlı olduğunu ifade etmişlerdir.

Yukarıda tanımlandığı gibi ısıt işlem odunun ana bileşenlerinin modifikasyonuna ve bu bileşenlerin kompozisyonunda değişimlere neden olmaktadır. Bu ısıt işlem uygulanmış odunun mantar saldırılarına karşı dayanımında önemli bir rol oynar. Mantarların büyümesi için gerekli metabolitleri ve enerjiyi sağlayan odunun ana bileşenlerindeki değişimler odun çürümesinin enzimatik ve enzimatik olmayan mekanizmasını etkilemektedir.

Odunun bozulan ilk hücre çeperi bileşeni olan hemiselülozun bozunması muhtemelen daha kısa zincir uzunluğuna, çözünürlüğe ve selüloz mikrofibrilleri etrafında korunmasız konuma sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Isıt işlem uygulanmış odun önemli oranda düşük hemiselüloz içeriğine sahiptir ve kalan hemiselülozun büyük bir çoğunluğu modifiye (örneğin asetil (COCH₃) yan zincirlerinin kopması) olmuştur. Daha az hemiselüloz bulunması durumunda özellikle çürümenin ilk safhasında mantarların büyümesi için gerekli metabolitler ve enerji elde edilebilir. Görülüyor ki hemiselüloz ve muhtemelen lignin selülozun bozunma mekanizması için önemlidir ve bundan dolayı az miktarda veya modifiye edilmiş hemiselüloz selüloz bozunmasını etkilemektedir. Diğer taraftan selüloza erişim selüloz mikrofibrillerinin etrafını saran hemiselülozun daha az bulunması nedeniyle daha kolay olmaktadır. Oksidasyon ve hidroliz selüloz bozunmasının dahil olduğu mekanizma olarak görünür ve bu mekanizmanın beyaz ve esmer çürüklük için oldukça benzer olduğu varsayılmaktadır. Isıt işlem uygulamasından sonra selülozdaki değişimler sınırlı olmasına rağmen mantar saldırısı boyunca çürüme işlemleri üzerine direkt veya indirekt etki yapabilir. Kristalimsi selüloz oranının artması, enzimatik olmayan oksitlenme etmenlerin ilk saldırısını azaltır veya sınırlar ve/veya odun hücre lümenindeki çözülebilir monosakkarit veya oligosakkaritlerin difüzyonunu önler. Isıt işlem uygulaması sonucunda lignin bozunmasının bir sonucu olarak stabil serbest radikaller oluşur. Bunların miktarı ile odunun çürüme dayanımı arasında bir korelasyon vardır (Boonstra, 2008).

Esmer çürüklük mantarları ligninolitik enzimler üretmemesine rağmen ligninin propil yan zincirlerinin oksidasyonu ve oksidatif demetilasyon ile sonuçlanan enzimatik olmayan mekanizmaya sahiptir. Goodell (2003) göre lignin tipi ve miktarı esmer çürüklük mantarlarının çürütmesi üzerine çok az etkiye sahiptir. Bu ısıt işlem uygulaması boyunca lignindeki değişimlerin esmer çürüklük mantarlarına karşı çürüme dayanımı üzerine direkt etkiye sahip olmadığını gösterir. Beyaz çürüklük mantarları enzimatik olmayan ve enzimatik ligninolitik mekanizma nedeniyle lignin bozunması yapabilir.

Isıt işlem uygulanmış odunda *Coriolus versicolor* ve özellikle *Stereum hirsutum* karbonhidrat ve lignini bozabilir. Bunun sebepleri olarak; ligninin bozunması için ihtiyaç duyulan mikro çevreyi (ekstrasellüler kaygan tabaka) etkileyen dış şartlardaki değişim, çürümenin başlangıç safhasında enzimatik olmayan oksidasyon etmenlerinin bloke edilmiş radikal reaksiyonları ve özellikle hemiselüloz ve ligninin modifikasyonu gösterilmektedir (Hill, 2006).

Esmer çürüklük mantarı selüloz ve glukomannan iskeletini bölen C4 ve özellikle C1'de karbonhidratlara saldırıyı tercih eder. Mantarlar selüloz kristalimsi yapıyı açmak için kristalimsi yapının ana H-bağı bağlama yerlerinde hidrosimetil (CH₂OH) gruplarının dış halkasını bölmeyi muhtemelen denerler. Amorf yapı selülozun su itici özelliğini azaltır ve enzimatik selüloz bozunmasını kolaylaştırır. Lignin bozunması demetoksilasyonu sınırlar ve aromatik halka açılımı az veya hiç gözlemlenmez. Hatta beyaz çürüklük mantarı *Coriolus versicolor*'un saldırısına uğradıktan sonra bile. Zeminle temasta mantar saldırısına maruz kalma ısıt işlem uygulanmış odunun karbonhidratların C1 ve C4'te bozunmasını ortaya çıkarır ve nihayetinde selüloz ve hemiselüloz depolimerize olur. Ayrıca karbonhidratların alkolik grup (-CH₂OH) halkasının dışı üzerine bir saldırı söz konusu olur. Isıt işlem uygulanan odunda β-D-gliko-piranoz halkası açılırken ısıt işlem uygulanmamış odunda gözlenmemesi dikkat çekicidir. Isıt işlem uygulanmış ve

uygulanmamış odunlarda ligninin aromatik yapısının bazı halkalarında açılma ve demetoksilasyon görülmektedir (Boonstra, 2008).

Isıl işlem uygulanmış oduna mantar saldırıları ısıl işlem süresi ve özellikle işlem sıcaklığı gibi ısıl işlem şartları tarafından etkilenir. Sıcaklık ve süre artması hücre çeperindeki hemiselülozun daha fazla bozunması ve/veya modifikasyonuna sebep olmaktadır. Çünkü lignin polimer ağında artma oluşturan daha fazla çapraz bağlanma reaksiyonları (örneğin polikondenzasyon) bulunabilen kısa ömürlü kararsız molekülleri (örneğin furfural) vardır. Daha şiddetli işlem şartları muhtemelen kristalimsi selülozun nispi oranında artmaya neden olmaktadır. Esmer çürüklük yapan *Coniophora puteana* mantarının saldırısına maruz kalan ısıl işlem görmüş odunun çürümesi ısıl işlem süre ve sıcaklığının artması ile azalmaktadır. Şiddetli ısıl işlem şartları süresince odun bileşenlerindeki artan değişimler *Coniophora puteana* çürümesine karşı dayanımı arttırıcı bir katkı yapmaktadır. Esmer çürüklük yapan *Poria placenta* mantarı saldırısı üzerine şiddetli işlem şartlarının minimum etkisi dikkate değerdir. *Poria placenta* tarafından selülozun bozunabilmesi için hemiselüloz gereklidir. Hemiselülozun bozunması ve/veya modifikasyonundaki artma ısıl işlem uygulanmış odunun *Poria placenta* tarafından çürütülmesini etkilemez. Çürüme mekanizmasında hemiselülozun rolü önceden varsayılandan daha az olduğundan hemiselüloz miktarı *Poria placenta* çürütmesinin başlayabilmesi için hala yeterli seviyededir. Isıl işlem uygulanmış odun beyaz çürüklük mantarı *Coriolus versicolor* saldırısına maruz kaldığında benzer sonuçlar gözlemlenmektedir. Çok şiddetli işlem şartları ısıl işlem uygulamış odunun *Coriolus versicolor* saldırısına maruz kalması sonucu çürümesi üzerine ya hiç yada çok az etkiye sahiptir. Amorf selülozun bozunmasının ve/veya lignin ağının (çapraz bağlanma reaksiyonları) modifikasyonunun *Coriolus versicolor* saldırısını etkilediğine inanılmaktadır (Boonstra, 2008).

Isıl işlem yaş odun yüzeylerinde çürüklük yapmayan odun mantarların büyümesini etkilemez. Küf ve mavi renk mantarları metabolizmaları için protein gibi odun ekstraktif maddeleri kullanır. Odunun ana bileşenlerindeki reaktant değişimler bu mantarların büyümesini etkilemez. Hemiselülozun bozunma ürünleri hüflerin büyümesini hızlandırabilir. Isıl işlem odun türleri ve biyolojik tehlikelere bağlı olarak belirli kullanım yerleri için uygundur. Örneğin ısıl işlem uygulanmış radiata çamı *Coniophora puteana* mantarının saldırısına dayanıklı iken *Poria placenta* mantarı saldırısına karşı dayanıklı değildir. Bu nedenle *Poria placenta* mantarı kullanım yerini sınırlamaktadır. Ancak belirli kullanım yerleri için yumuşak çürüklük mantarları, bakteriler, deniz organizmaları, böcekler ve termitler gibi diğer olası biyolojik tehlikeler de hesaba katılmalıdır. Bundan başka belirli kullanımlar için ısıl işlem uygulanmış odunun uygunluğunu tahmin etmek maksadıyla farklı yerlerde uygulama ve hizmet testleri yapmak kaçınılmazdır. Lignin karbonhidrat kompleksi içindeki çapraz bağlanmanın artması, odunun higroskopisitesini iyileştirir ve daha düşük bir lif doygunluğuna sahip olmasını sağlar. Bu, belirli şartlar altında biyolojik bozunmalara karşı daha yüksek bir dayanıma katkı sağlamaktadır. Ayrıca odun bileşenlerinin polimerik yapısının modifikasyonunun, daha düşük miktarda olmasına rağmen mantar çürütme dayanımına karşı katkısı olduğu düşünülmektedir (Hill, 2006).

Odunda mantar çürütmesinin metabolik mekanizması farklı enzimatik ve enzimatik olmayan sistemlerin meydana gelmesini kapsayan kompleks bir yapıdır. Bunun yanında ısıl işlem uygulanmış odunun çürüme dayanımı; başta hemiselüloz olmak üzere odun reaktantlarındaki azalma, enzimatik mantar sistemleri tarafından bozunmayan ligninin modifikasyonu, zehirli bozunma ürünlerinin oluşumu, düşük denge rutubet miktarı ve higroskopik odun özelliklerinin azalması ile etkilenir. Lignin modifikasyonu ve yeni eter zincirlerinin formasyonu çürüme dayanımının olası sebebi olarak gösterilebilir (Nuopponen, 2005).

5. Renk: Renk estetik bir konudur. Isıl işlem uygulaması süresince odunda meydana gelen oksidatif ve hidrolitik (hidrolizle ilgili) renk değişim reaksiyonlarının sonucunda ahşabın rengi koyulaşır. Bu renk değişimi özellikle yapraklı ağaçlarda pozitif bir etki olarak görülür. Renk ısıl işlem uygulanmış yapraklı ağaçlara ısıl işlem uygulanmamış olanlara göre daha tercih edilir özellik katmasından dolayı yeni pazar potansiyeline sahip olma özelliği kazandırır. Renk ayrıca termal bozunma sebebiyle kimyasal değişme, kütle ve direnç kayıpları gibi farklı özelliklerdeki değişimler neticesinde ısıl işlem uygulamasının kalitesini belirleme potansiyeline sahiptir (Johansson, 2005). Kahve renk ısıl işlem uygulanmış kerestelerin kullanımını sınırlar veya destekler. Isıl işlem uygulaması sonucu tipik odun dokusu hala görülebilir veya hatta belirgin hale gelebilir. Literatürde ısıl işlem uygulaması süresince odundaki renk değişimlerinin kimyasal sebepleri tam olarak tanımlanamamıştır. Ancak bu konuda yapılan çalışmalarda renk değişimlerinin ana sebepleri olarak hemiselüloz, lignin ve bazı ekstraktif maddelerin bozunması gösterilmiştir. Isıl işlem uygulamasında sıcaklık ve süre uzadıkça ahşabın renk koyuluğu artmaktadır (Nuopponen, 2005).

6. Koku: Isıl işlem uygulaması süresince güçlü bir kokuya sahip oldukları bilinen birçok organik asit ve furfural gibi aldehitler vb. bozunma ürünleri hoş olmayan koku yaydıklarından ısıl işlem uygulaması bitimini müteakip kereste güçlü bir kokuya sahiptir. Bu kokunun yoğunluğunda birkaç hafta içerisinde dikkate değer bir azalma meydana gelir ve birkaç aydan sonra hissedilmez. Isıl işlem uygulanmış kerestenin makinede işlenmesi bu spesifik kokunun yeniden ortaya çıkmasına neden olur (Sundqvist, 2004).

7. İşlenme Özelliği: Isıl işlem uygulanmış kerestenin biçilmesi ısıl işlem uygulanmamış kerestenin biçilmesi gibidir. El aletlerinin tüm türleri ile kolaylıkla çalışılabilir. Zımparalama, delme ve parça kesme işlemleri yapılabilir. Zımparalama mükemmel sonuçlar verir ayrıca budakların delme işlemi kolaydır. Isıl işlem uygulanmış kereste gevrekliği sebebiyle taşımada dikkatli davranılmalıdır. Düşen parçaların kenarları zarar gördüğünden uzun parçalar sadece bir tarafından tutup kaldırılmamalıdır. El aletleri ile çalışırken tek problem odun tozudur. Çünkü ısıl işlem uygulaması ile kereste tam kuru halde olması nedeniyle işleme esnasında çok ince olan odun tozları çevreye yayılmaktadır. En iyi çözüm toz emme sistemlerinin kurulması olup bu mümkün olmazsa toz maskelerinin kullanılması şiddetle tavsiye edilmektedir. Ladin ve karaçam gibi bazı odun türleri makine ile işlendikten sonra kerestenin öz bölgesinde ilkbahar ve yaz odunu arasında liflenmeye karşı hassastır. Isıl işlem uygulamasından sonra liflilik artmaktadır. Bu nedenle bu tür ağaçları ısıl işlem uygulamasından sonra diri odun kısmından planyalanması gerekmektedir (Boonstra, 2008).

8. Çivilenme ve Vidalanma Özelliği: Isıl işlem uygulanmış malzemenin sabitlenmesinde üzerinde çivilenme derinliğini gösteren basınçlı hava sabitleme tabancasının kullanılması tavsiye edilmektedir. Normal çekiç kullanılması durumunda çekiç ile ağaç malzeme temas ederse ağaç malzemenin yarıma riski arttığından çivinin son 2-3 mm'lik kısmı çivi matkabı ile ağaç malzeme içerisine nüfus ettirilir. Ayrıca çivi çakılmadan önce sivri ucunun keskinliği köreltilmelidir. Çividen kaynaklanan renk bozulma riskini azaltmak için paslanmaz çelik çivilerin kullanılması en iyisidir. Basınçlı hava sabitleme tabancasının kullanılması durumunda galvanizli çiviler kullanılabilir. Plakaj örtü boyası ile muamele edilmişse galvanizli çivi yarıma etkisi yapar. Yarıma riskini azaltmak için küçük oval başlı çiviler en uygundur. Yapraklı ağaç, MDF ve diğer gevrek materyaller ile vidalama işleminde kenarlara bitişik ön delme ve kılavuz delmesi gereklidir. Başları gömülmüş paslanmaz çelik vidaları rutubetli ortamlarda ve dış

kullanımlarda çok uygundur. En iyi tutma direnci daha az dişli vidalar ile yapılan vidalama ile sağlanır. Yarı kademeli vidalar ön delme işlemi uygulamaksızın kullanılabilir (Boonstra, 2008).

9. Yaşlanma ve UV-Direnci: Isıl işlem uygulanmış kerestenin yüzeyleri doğal olarak güneş ışığı, yağmur ve rüzgar etkisi nedeniyle hava etkilerine (yaşlanma) uğramaya meyillidir. Bu durum kerestenin dayanıklılığını etkilemez fakat odun yüzeyleri belli bir süreden sonra grileşir. Bu renk değişimi ısıtma işlemi uygulanmış kereste yaşlanma öncesi koyu kahverenginde olduğu için ısıtma işlemi uygulanmamış keresteye göre çok daha aşıkardır. Isıl işlem uygulanmış paneller direkt olarak gün ışığına (ultraviyole radyasyonu na) maruz kalırsa yüzeylerde ufak çatlaklar oluşur. Isıl işlem uygulanmış panellere pigment içeren yüzey işlemlerinin uygulanması yüzey çatlaklarını gidermek bakımından iyidir. Isıl işlem uygulanmış materyal doğal hava şartlarına maruz kaldığında yağmurla taşınan kirler veya havadaki mantarlar nedeniyle malzeme yüzeyinde küflenme görülmektedir. Yüzey işlemleri uygulanmamış malzeme doğal çevre şartlarına maruz kalması sonucu mantarlar görülebilir fakat bu yalnızca yüzeyseldir ve silerek veya kazıyarak kaldırılabilir. Pigmentsiz veya düşük organik uçucu bileşikleri içeren boya ve yağlar ısıtma işlemi uygulanmış malzemeyi dış hava şartlarına karşı korumaz. Bu kaplamalar zamanla aşınır. Paneller düşük organik uçucu bileşikleri içeren boya ile kaplanırsa şiddetli çatlama eğilimi gösterir. Isıl işlem uygulanmış malzeme çatlama, solma ve yüzey çalmasını önlemek için mantar ve dış hava etkilerine karşı kaplanmalıdır. Kullanıcılar ahşabın koyu renk ve tekstürünün görülebilmesi için saydam veya yarısaydam kaplamaları tercih ederler. Maalesef bu kaplamalar opak kaplamalara göre daha düşük performansa sahiptir. Kaplı malzemede küflenme ve mavi renklenme meydana gelmemektedir. Dış kaplama ve doğrama uygulamalarında iyi bir kaplamanın seçilmesi ve uygun ısıtma işlemi metodunun kullanılması yüksek performans elde edilmesini sağlar (Viitaniemi ve ark., 2002).

10. Yüzey İşlemi ve Boyanma Kabiliyeti: Isıl işlem uygulaması ile reçine ağaç malzemenin uzaklaştığı için budaktan boya yüzeylerine reçine sızma riski azalmaktadır ve bu sebeple yüzey işlemlerinden önce budakların verniklenmesi gerekli değildir. Yağ bazlı maddeler ile ısıtma işlemi uygulanmamış malzemelerde olduğu gibi çalışılabilir. Su bazlı maddeler ile çalışılacağı zaman ısıtma işlemi uygulanmış ağaç malzemenin ısıtma işlemi uygulanmamış ağaç malzemeye nazaran daha düşük su absorpsiyonuna sahip olduğu unutulmamalıdır. Su bazlı sistemler ile çalışma yavaş kurumlarından dolayı oduna nüfuz etmeleri için yeterli zaman olması durumunda uygun olmaktadır. UV-sertleşen renklendiriciler ve lakeler, yağlar ve balmumu kadar iyi sonuçlar vermektedir. Isıl işlem uygulanmış ağaç malzemelerde yüzey işlemleri uygulamalarında ağaç malzeme sıcaklığı, rutubet içeriği ve yüzey temizliği gibi doğru çalışma şartlarına daima dikkat edilmelidir.

Isıl işlem uygulanmış kerestenin yüzeyleri estetik amaçlar veya yaşlandırma için boyanabilir. Boyama sistemlerinin penetrasyon ve adezyonu ısıtma işlemi tarafından etkilenir. Isıl işlem uygulanmış odun ısıtma işlemi uygulanmamış oduna nazaran daha hidrofobik olduğundan su bazlı boya sistemlerinin film tabakalarını kurutmak için daha uzun bir süreye gereksinim duyarlar. Bundan dolayı kalın bir film tabakası yerine iki tane ince film tabakası (örneğin 80 µm'lik bir kuru film tabakası yerine 40 µm'lik iki kuru film tabakası) kullanılması tavsiye edilmektedir. Gerekli yüzey gerilimi boyama sistemlerine katkı maddelerinin ilavesi ile ayarlanabilir. Isıl işlem uygulaması süresince tutkal sızması reçineli ağaç türleri boyanacağı zaman bir problem olabilir. Isıl işlem uygulanmış kereste organik çözücülü boyama sistemleri (örneğin alkid sistemler) ve genel amaçlı renklendirici ve yağlı boyalar ile boyanabilir. Saydam film kaplama sistemlerinin kullanılması, film tabakası altında adezyonu etkileyen yaşlanma riski olduğu için önerilmemektedir. Şayet

ıslı işlem uygulanmış kerestenin kaplanmasında saydam film kaplama sistemi kullanılırsa UV-emici (pigmentli) ve mavi renklenmeyi önleyici kimyasal madde (biyosit) içermelidir. Isıl işlem uygulanmış ağaç malzemenin en iyi kaplama malzemesi, yağlı astar boya ve solvent bazlı alkid veya su bazlı akrilik son kat boyadır. Isıl işlem uygulanmış panellerde asit kürlenmeli ve su bazlı akrilik boyalar en iyi performansla sahiptir ve bu boyalar ile kaplanan panellerde boyanın pul pul dökülmesi gözlenmemektedir (Boonstra, 2008).

11. Yüzey İnaktivasyonu, Temas Açısı ve Yapışma Özellikleri: Isıl işlem uygulanmış odun daha düşük su alımı sergiler ve kuvvetli olarak modifiye edilmiş ıslanabilirlik, kaplama ve tutkallama işlemleri gibi özelliklerinde önemli değişikliklere yol açmaktadır. Yüksek sıcaklık şartlarına maruz kalan bir odun yüzeyi inaktivasyona uğrayabilir. Odun yüzeyinin bağlanma yerlerinin oksidasyon ve/veya pirolizi yeterince yüksek sıcaklık ve uzun sürede gerçek ve kaçınılmaz inaktivasyon mekanizmasına yol açar. Higroskopiklikteki kayıp ıslı işlem süresince odunun hidroksil gruplarının kademeli kaybına bağlanmıştır. Bu termal olarak inaktivite edilen odunun zayıf yapışmasından sorumlu mekanizmalardan birisidir. ıslanabilirlik direkt olarak oksijen/karbon (O/C) oranı ile indirekt olarak C1/C2 oranı ile ilgilidir. C1 bileşeni karbon-karbon veya karbon-hidrojen bağları ile ilgili olup, C2 bileşeni tek karbon-oksijen bağı temsil etmektedir. Düşük oksijen/karbon (O/C) oranı ve yüksek C1/C2 oranı, odun yüzeyinde polar olmayan odun bileşenlerinin (ekstraktif madde/uçucu bileşikler) yüksek konsantrasyonu yansıtır ve bu da odun yüzeylerini hidrofiliten daha çok hidrofobik davranacak şekilde modifiye eder (Sernek, 2002).

Isıl işlem görmüş MDF'nin hidrofobik karakteri, fiziksel adhezyon kuran ve yüzeyi yeterli olarak ıslatan üre formaldehid ve melamin/üre formaldehid gibi su bazlı ısıyla sertleşen tutkalların (aminoplast) kabiliyeti azalmaktadır. Kaplamayı MDF'ye yapıştırmada kullanılan üre formaldehid reçinesi polar bir yapıştırıcı olduğundan yeterli bağlanmayı sağlamak ve daha sonra bağı artırmak (kuvvetlendirmek) için liflerin ıslatılmasına ihtiyaç duyar. Ancak onun ıslanma kabiliyeti ıslı işlem uygulaması sonucu lif ıslanabilirliğindeki kayıp nedeniyle etkilenmektedir. Bu ıslı işlem uygulamasından sonra hücre polimerlerinin bağlanmasından kaynaklanmaktadır ve kimyasal olarak modifiye edilen bileşikler problemlere neden olmaktadır. Mikro gözeneklerin kapanması odun hücre çeperinin ıslanması ve tutkal penetrasyonunu ayrıca etkilemektedir. Büyük mikro gözeneklerin kapanması büyük reçine moleküllerinin penetrasyonunu sınırlar ve böylece bağ direnci ve odun kırılması azalır. Bu uygulamalar özellikle mekanik bağlanma durumlarında adhezyonun önemli bir bölümünü temsil eder. İnaktivite olan odun ve MDF yüzeyleri arasındaki yapışma çeşitli yöntemlerle iyileştirilebilir. Sodyum hidroksit, kalsiyum hidroksit, nitrik asit ve hidrojen peroksit gibi kimyasallar ile muamele kısmen yapışmayı iyileştirir. Ayrıca yüzey temizleme ve yüzey kaldırma örneğin zımparalama inaktiv olmuş yüzeyler arasında yapışmayı iyileştirir (Ayrılmis ve Winandy, 2009).

Tutkal yapışma performansı artan temas açısı ile azalmaktadır. Kaplama ve panel yüzeyleri arasındaki yapışma direnci imalat sonrası ıslı işlem uygulaması ile ters orantılı olarak etkilenir. Temas açısı MDF'nin tutkal yapışma direncinin derecesi için bir göstergedir. Temas açısındaki artma hidrofiliten bir azalma olarak yorumlanabilir. Isıl işlem uygulanmış odunun yüzeyleri daha az polar olması nedeniyle su geçirmez ve böylece ıslı işlem uygulanmamış oduna nazaran daha az ıslanabilme kabiliyetine sahip olur. Odunun hidrofiliten karakteri ıslı işlem uygulamasından kuvvetli bir şekilde etkilenir. Isıl işlem uygulanmış MDF panellerinin sorpsiyon ve difüzyon özellikleri azalmaktadır (Hill, 2006).

Isıl işlem uygulanmış kereste polifenilasetat (PVAc), melamin-üre formaldehid (MUF) ve metil difenil diizosiyanat (MDI) gibi çoğunlukla kullanılan tutkallar ile yapıştırılabilir. Isıl işlem uygulanmış kereste ısıl işlem uygulanmamış keresteye göre daha az su absorbe ettiğinden su-bazlı polifenilasetat (PVAc) tutkalı kullanılması durumunda tutkalın sertleşmesi için odun tarafından su absorbe edilmesi gerekmesi ve böylece uzun kurutma süresine ihtiyaç duyması sebebiyle büyük ölçüde uzayan kurutma zamanı problemlere neden olmaktadır. Bu nedenle polifenilasetat (PVAc) tutkalı ile çalışılacağı zaman tutkalın rutubet içeriği düşük tutulmalıdır. Poliüretan (PU) tutkalları kullanılması durumunda bu tutkalların sertleşmesi ağaç malzemenin veya havadan rutubet alınmasına bağlı olduğundan çok kuru olmayan ağaç malzemeler dışında iyi bir bağ oluşturabilmektedir. Kimyasal olarak sertleşen tutkallarda kurutma zamanı ve diğer tutkallama parametreleri ise değişmemektedir. Isıl işlem, odunun yapışma performansını etkiler. Arttırılmış boyutsal stabilite yapışma özellikleri üzerine pozitif bir etkiye sahiptir. Örneğin iki laminat arasında veya finger joint içinde yapışkan tabaka üzerindeki gerilmeler azalacaktır. Bu gibi gerilmeler, bağıl nem ve bunun neticesinde daralma/genişleme ile sonuçlanan odun nem içeriğindeki değişimler meydana geldiğinde oluşabilir. Diğer taraftan ısıl işlem ayrıca bazı dezavantajlarla sonuçlanır. Halen kullanılan ve son zamanlarda ortaya çıkan kereste endüstrisindeki tutkallar su bazlı sistemlerdir (emülsiyon ve dispersiyon). Yaygın tutkalların su içeriği yaklaşık %50-60'dır ve rutubetin önemli bir bölümü sertleşme süresince odun yüzeyleri tarafından absorbe edilir. Su absorpsiyon oranı tutkalın sertleşme işlemini ve bağ kalitesini etkiler. Örneğin daha az su absorbe eden yüzey bağ kalitesini etkileyen sertleşme işlemini geciktirebilir. Bundan başka iyi bir bağ yapmak için gerekli olan odun yüzeyi üzerinde tutkal dağılımı ve odunda kısmi tutkal penetrasyonu ısıl işlem tarafından etkilenmektedir (Ayrılmis ve ark., 2009; Follrich ve ark., 2006).

Kritik bir bakış açısı da rutubet içeriğidir (kullanım şartlarında %7-8) ve ısıl işlem uygulamasından sonra (yaklaşık %3-4) oldukça düşüktür. Bu, sertleşmek için su gerekli olduğundan dolayı bir bileşenli metil difenil diizosiyanat (MDI) sisteminin yapışma sürecini etkiler. Pratik bir çözüm yolu tutkala ilave edilmeden önce odun yüzeylerinin ıslatılmasıdır. İki bileşenli metil difenil diizosiyanat (MDI) tutkalı bir alternatiftir ancak bu sistemler gereği gibi uygulanmazsa ekipmanlarla (örneğin pres) bağ yapmasından dolayı uygulama problemlerine neden olmaktadır. Isıl işlem uygulanmış odunun düşük pH'sı (3.5-4.0) özellikle fenol resorsin formaldehid (PRF) tutkalı kullanılacağı zaman yapışma işlemini etkileyen diğer bir bakış açısıdır. Isıl işlem uygulaması sonucu ortaya çıkan asetik asit ve formik asit fenol resorsin formaldehid (PRF) tutkalı için kullanılan tutkal sertliğini etkileyen alkali sertleştiricileri nötrleştirir ve tutkalın sertleşmesini engeller. Sonuç olarak iyi bir yapışma performansını elde etmek için tutkal formülünü ve/veya bağlanma işlemini değiştirmek gerekebilir. Diğer taraftan odun yüzeyinin düşük pH'ı üre-formaldehit ve melamin-formaldehit gibi asitle sertleşen amino reçinelerinin kimyasal reaksiyonlarını hızlandırır. Ayrıca ısıl işlem görmüş ağaç malzemenin daha iyi yapışması için yüzeylerin planyalanmış olması veya ilkbahar odununun fırçalanması gerekir. Aksi takdirde ince yüzey partikülleri gevşek bir yapı sergilerler. Bunun için diğer materyaller gibi ısıl işlem görmüş ağaç malzemenin yüzeyleri yapıştırma öncesi temizlenmelidir (Sernek ve ark., 2008).

12. Kompaksiyon (yüzeysel sıkışma=pekişme) ve Plastikleşme Özelliği: Isıl işlem süresince yüzeye yakın tabakalarda fiziksel ve kimyasal işlemler meydana gelir ve bunun sonucu modifiye edilmiş yeni karakteristik bir yüzey elde olunur. Polimerlerin camlaşma sıcaklığından (160°C) sonra ligninin plastikleşmeye başlaması odunun yüzey karakteristiğini etkiler. Isıl işlem uygulaması sonucu MDF yüzeylerinde bu gibi plastikleşme meydana gelir. 160°C'nin üzerindeki yüksek sıcaklıklar muhtemelen ligninin

termoplastik şartlara ulaşması nedeniyle panel yüzeylerinin yoğunluğu artar. Isıl işlem uygulanmış MDF'nin daha iyi yüzey kalitesi ayrıca MDF panelinin yüzeyindeki bu ekstra yüzey yoğunluğu ile ilgilidir. Isıl işlem uygulaması ile yüzey yoğunluğu arttırılmış MDF örnekleri daha parlak ve pürüzsüz bir görünüş sergiler. MDF'deki rutubet, sıcak pres platenleri MDF yüzeyine temas ettiği zaman buharı döndürür. Bu buhar yüzey tabakalarına yakın lifleri yumuşatır ayrıca MDF yüzeylerinin sıkışması (kompaksiyon) ve plastikleşmesini sağlayarak yüzey düzgünlüğünü arttırır (Ayrılmis ve Winandy, 2009).

Sonuç

Avrupa'da yönetimler enerji tüketimini ve CO₂ emisyonunu azaltmak için sürdürülebilir yapı materyallerinin kullanımını teşvik etmektedir. Isıl işlem uygulanmış kereste; empenye edilmiş kereste, PVC, alüminyum, çelik gibi diğer materyaller ile karşılaştırıldığında büyük ölçüde çevresel fayda sağlamaktadır. Isıl işlem uygulaması boyunca kullanılan enerji miktarı ve oluşan CO₂ miktarı özellikle PVC, alüminyum, çelik gibi materyaller ile karşılaştırıldığında düşüktür. Isıl işlem uygulanmış kereste kullanım süresi bittiğinde enerji istasyonlarında yakıt kaynağı olarak kullanılabilir. Böylece temiz enerji sağlanır ve fosil yakıtların kullanılması durumunda fazla olan CO₂ emisyonu azaltılmış olur. Isıl işlem uygulanmış kereste yakıldığı zaman yayılan CO₂ miktarı ağaçların büyümesi boyunca sabitlenmiş CO₂ miktarına eşittir.

Isıl işlem uygulamasının potansiyelini ve perspektifini yansıtan GZFT analizi Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Isıl işlem uygulanmış kerestenin GZFT analizi (Boonstra, 2008).

Güçlü Yönleri	Zayıf Yönleri
<ul style="list-style-type: none"> - Isıl işlem uygulamasının nispeten basit olması - Doğal ve sürdürülebilir bir materyal olarak odunun kalitesini yükselten katma değerli teknoloji olması - İğne yapraklı ve yapraklı ağaçların büyük bir çoğunluğuna uygulanabilmesi - Ahşap materyallerin çoğuna uygulanabilmesi (kereste, kiriş, kazık, direk vb.) - Zehirli kimyasal ilavesi ve üretilen zehirli atık olmaması nedeniyle düşük çevresel etki - Özellikle boyutsal stabilite ve dayanıklılık olmak üzere birçok iyileşmiş odun özelliği 	<ul style="list-style-type: none"> - Özellikle çekme direnci ve eğilme direnci gibi bazı mekanik özelliklerde azalma. Ancak direnç sınıfları üzerine etkisi sınırlıdır. - İğne yapraklı ağaç türlerinde küçük kalite kayıpları, özellikle budak çatlağı ve açık reçine keseleri ve kalın kerestelerde iç çatlaklar - Kusursuz kerestenin sınırlı tedariki, sadece nispi kısa uzunluklarda elde edilmesi - Maliyetinin yüksek olması - Piyasadaki bilgi eksikliği - Yüksek yatırım maliyeti - Standart eksikliği
Fırsatlar	Tehditler
<ul style="list-style-type: none"> - Yapı endüstrisi için kullanılan kereste üretimi - Yeni ağaç türleri, özellikle kusursuz yapraklı ağaçlar - Sedir ve tropik ağaç türlerinin kullanımının azalması - Empenye edilmiş ahşaba göre dayanımın artmış olması - Sürdürülebilir materyal olarak yapı endüstrisinde kullanımı için teşvik edilmesi - Isıl işlem uygulanmış kerestenin çevresel profilinin ticari farkındalığı - Yeni bir ürün olması, mimarlar ve tavsiye organları için ilgi çekici olması 	<ul style="list-style-type: none"> - Yeni ürünlerin kabulü bağlamında kereste endüstrisinin çok daha fazla tutucu olması - Kereste pazarının daha tutucu ve koruyucu bir pazar olması, başlıca satın alma ve satmaya odaklanması ve pazarlama bakış açılarında daha az odaklanması - Piyasada daha ucuz alternatif ürünlerin olması

Daha az sürdürülebilir materyallerin (emprenye edilmiş kereste, plastikler, metaller ve beton) kullanımını azalmak için yasalar ve tüketici baskısı ısıtma işlemi uygulanmış kereste gibi sürdürülebilir materyallerin kullanımını teşvik eder. Isıtma işlemi teknolojileri bunun yanında ülkenin doğal ve plantasyonlarda yetişen ağaç türlerinden kullanım sürelerinin artması ile daha iyi yararlanma ve ağaç türlerinin potansiyel pazarını artırma olanağı sağlamaktadır. Böylece ısıtma işlemi uygulanmış kereste hammaddenin sürdürülebilir yönetimine katkı sağlamaktadır.

Kaynaklar

- Ayrilmis N, Winandy JE 2009. Effects of Post Heat-Treatment on Surface Characteristics and Adhesive Bonding Performance of Medium Density Fiberboard, *Materials and Manufacturing Processes* **24(5)**: 594–599, ISSN: 1042-6914.
- Ayrilmis N, Laufenberg TL, Winandy JE 2009. Dimensional stability and creep behavior of heat-treated exterior medium density fiberboard, *European Journal of Wood and Wood Products* **67(3)**: 247-366, ISSN: 0018-3768.
- Banoub JH, Delmas M 2003. JMS letters. *Journal of mass spectrometry* 38:900-903.
- Boonstra MJ 2008. A two-stage thermal modification of wood. Ph.D. dissertation in cosupervision Ghent University and Université Henry Poincaré - Nancy 1, 297 p. ISBN 978-90-5989-210-1.
- Brunow, G 2001. In: Lignin, Humic Substances and Coal, M. Hofrichter and A. Steinbuchel, eds., P. 89, Wiley-VHC.
- Davis WH, Thompson WS 1964. Influence of thermal treatments of short duration on the toughness and chemical composition of wood. *Forest products journal* **14**:350-356
- Enjily V, Jones D 2006. The potential for modified materials in the panel products industry, Wood Resources and Panel Properties Conference, COST Action E44/E49, 12-14 June, 2006, Valencia, Spain.
- Fengel D, Wegener G 1989. Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter de Gruyter and Co. Berlin-Germany.
- Finnish ThermoWood Association, 2003. Thermowood Handbook, c/o Wood Focus Oy, P.O. Box 284 (Snellmaninkatu 13), FIN-00171 Helsinki, Finland. URL: http://www.thermowood.fi/data.php/200312/795460200312311156_tw_handbook.pdf (31 Dec., 2009).
- Follrich J, Muller U, Gindl W 2006. Effects of thermal modification on the adhesion between spruce wood (*Picea abies* Karst.) and a thermoplastic polymer, *Holz Als Roh-Und Werkstoff* **64(5)**:373–376.
- Goodell, B 2003. Brown-rot fungal degradation of wood: our evolving view. In Wood Deterioration and preservation. Advances in our changing world (by Goodell, Nicholas and Schultz). ACS symposium series 845, American Chemical Society, Washington DC, chapter 6:97-118.
- Hill, CAS 2006. Wood Modification: Chemical, Thermal and Other Processes, Wiley Series in Renewable Resources, John Wiley & Sons Inc., 260 pages, Chichester, UK. ISBN: 978-0-470-02172-9.
- Johansson, D 2005. Strength and Colour Response of Solid Wood to Heat Treatment, Licentiate Thesis, Luleå University of Technology, Department of Skellefteå Campus, Division of Wood Technology, Skellefteå-Sweden, ISSN 1402-1757 / ISRN LTU-LIC--05/93--SE / NR 2005:93.
- Kamdem DP, Pizzi A, Jermannaud A 2002. Durability of heat-treated wood. *Holz als Roh-und Werkstoff* **60**: 1-6.

- Kocaefe D, Poncsak S, Boluk Y 2008. Effect of thermal treatment on the chemical composition and mechanical properties of birch and aspen, *BioResources* **3(2)**:517-537.
- Kocaefe D, Shi LJ, Yang D-Q, Bouazara M 2008. Mechanical properties, dimensional stability, and mold resistance of heat-treated jack pine and aspen, *Forest Products Journal* **58(6)**:88-93.
- LeVan SL, Ross RJ, Winandy JE 1990. Effects of Fire Retardant Chemicals on Bending Properties of Wood at Elevated Temperatures, Res. Pap. FPL-RP498, USDA Forest Service Forest Products Laboratory, Madison, WI-USA, 24 pp.
- Nuopponen, M 2005. FT-IR and UV Raman spectroscopic studies on thermal modification of Scots pine wood and its extractable compounds, Doctoral dissertation, Helsinki University of Technology, Department of Forest Products Technology, Laboratory of Forest Products Chemistry, Reports Series A 23, Espoo-Finland.
- Poncsak S, Kocaefe D, Bouazara M, Pichette A 2006. Effect of High Temperature Treatment on the Mechanical Properties of Birch (*Betula papyrifera*), *Wood Science and Technology* **40**:647-668.
- Sernek, M 2002. Comparative analysis of inactivated wood surfaces, Doctoral Dissertation, Virginia Polytechnic Institute and State University, 179 pages.
- Sernek M, Boonstra M, Pizzi A, Despres A, Gérardin P 2008. Bonding performance of heat treated wood with structural adhesives, *European Journal of Wood and Wood Products* **66(3)**: 163-242.
- Stamm, AJ 1964. Wood and Cellulose Science. The Ronald Press Company, 317-320, New York-USA.
- Sjöström, E 1993. Wood Chemistry: Fundamentals and Applications. Second Edition, Academic Press, San Diego-California 92101-4495 USA, 293 p.
- Sundqvist, B 2004. Colour changes and acid formation in wood during heating. Doctoral Thesis, Lulea University of Technology, Skellefteå Campus, Division of Wood Material Science, Skellefteå-Sweden, ISSN 1402-1544 / ISRN LTU-DT--04/10--SE.
- Theander O, Nelson DA 1988. Aqueous, high-temperature transformation of carbohydrates relative to utilization of biomass. In: Tipson RS, Horton D (eds) Advances in carbohydrate chemistry and biochemistry. Academic, Harcourt Brace Jovanovich Publishers, San Diego, pp 273–326.
- Tjeerdsma, FB 2006. Heat treatment of wood- thermal modification-, University of Limerick, *Coford Seminar on Wood Modification: Opportunites and Challenges*, 9 February 2006, Dublin- Ireland.
- Wikberg, H 2004. Advanced Solid State NMR Spectroscopic Techniques in the Study of Thermally Modified Wood, Academic Dissertation, University of Helsinki, Department of Chemistry, Laboratory of Polymer Chemistry, Helsinki- Finland.
- Winandy JE, Rowell RM 1984. The chemistry of wood strength. In: Rowell (ed) The Chemistry of solid wood. American Chemical Society, Washington, DC. pp.211-256
- Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus (VTT), 2001. Reaction mechanisms of modified wood during 10/1999–6/2001, P.O. Box 1000, FI-02044 VTT, Finland.
- Viitaniemi P, Jämsä S, Koskela K, Paajanen L, Vuorinen T, Maunu S, Paakkari T 2002. Reaction mechanisms of modified wood. Finnish Forest Cluster Research Programme WOOD WISDOM (1998-2001), Final report. Paavilainen, L. (ed.). Helsinki-Finland., pp.185 – 192.