

170944

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİF VE KAĞIT TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

SUKSİNİK ANHİDRİT MODİFİKASYONUN ORTA YOĞUNLUKTAKİ
LİLEVHANIN (MDF) ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

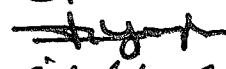
Orm. End. Yük. Müh. Zehra ODABAŞ SERİN'e

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünce
“Doktor”

Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 09.06.2005

Tezin Savunma Tarihi : 18.07.2005

Danışman	: Prof.Dr. Mustafa USTA	
Jüri Üyesi	: Prof.Dr. Hüseyin KIRCI	
Jüri Üyesi	: Prof.Dr. Nurettin YAYLI	
Jüri Üyesi	: Prof.Dr. Ümit C. YILDIZ	
Jüri Üyesi	: Prof.Dr. Harzemşah HAFIZOĞLU	

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Emin Zeki BAŞKENT 

Trabzon 2005

ÖNSÖZ

K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Doktora Tezi olarak sunulan "Çeşitli Kimyasal Maddelerle Yapılan Modifikasyonun Orta Yoğunluktaki Liflevhanın (MDF) Özelliklerine Etkisi" konulu bu çalışmada, suksinik ve maleik anhidritle modifiye edilmiş Melez Kavak (*Populus euramerican* I-214) liflerinin özellikleri ve suksinillenmiş liflerden farklı tutkal ve tutkal oranlarında üretilen orta yoğunlukta lif levhaların bazı fiziksel ve mekaniksel özellikleri araştırılmıştır.

Doktora tez danışmanlığını üstlenerek çalışmalarımın her aşamasında bilgi, destek ve tavsiyelerini esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof.Dr. Mustafa USTA'ya, yapıcı eleştirileri ile katkıda bulunan hocalarım Prof.Dr. Hüseyin KIRCI, Doç.Dr. İlhan DENİZ Prof.Dr. Ümit C. YILDIZ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Araşturmada kullanılan liflerin temin edilmesinde yardımcı olan Sayın Orman End. Müh. Enis Koç'a, tutkal temini ve bazı deneysel çalışmalarımın fabrikalarında yürütülmesini sağlayan Çamsan A.Ş. yetkililerine, liflerin modifiye edilmesi ve kurutulması aşamalarında laboratuarlarını kullanmama müsaade eden Sayın Prof.Dr. Hülya Kalaycıoğlu'na ve bana laboratuarlarında her türlü destek ve imkanlarını sunan Sayın Prof.Dr. Holger Militz ve Dr. Carsten Mai'a şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmanın yürütülebilmesi için katkıda bulunan K.T.Ü. Araştırma Fonuna (Proje Kodu: 21.113.002.1) teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince her zaman yanımdaya olan ve yardımlarını esirgemeyen Yrd.Doç.Dr. Esat GÜMÜŞKAYA ile anabilim dalımızdaki mesai arkadaşlarımı, K.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü çalışanlarına ve emeği geçen herkese teşekkür ederim.

Bu günlere ulaşmadan maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen değerli aileme ve eşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Zehra ODABAŞ SERİN

Trabzon 2005

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	IX
SUMMARY.....	X
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XI
TABLOLAR DİZİNİ.....	XIV
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XIX
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Odunun Kimyasal Yapısı.....	2
1.3. Hücre Çeber Bileşenlerinin Lignoselülozik Maddelerin Fiziksel ve Mekaniksel Özelliklerine Etkisi.....	5
1.4. Odunda Sorpsiyon ve Histerez Olayları.....	7
1.5. Odun Modifikasyon Yöntemleri.....	9
1.5.1. Odunla Kimyasal Reaksiyon Vermeyen Yöntemler.....	10
1.5.2. Odunla Kimyasal Reaksiyon Veren Yöntemler.....	10
1.5.2.1. Anhidritler ve Esterleştirme Yöntemi Hakkında Genel Bilgiler.....	14
1.6. Liflevha Hakkında Genel Bilgiler.....	30
1.6.1. Liflevha Üretimi.....	36
1.6.1.1. Hammadde.....	37
1.6.1.2. Kabuk Soyma.....	37
1.6.1.3. Yongalama.....	38
1.6.1.3.1. Yongaların Elenmesi.....	39
1.6.1.3.2. Yongaların Liflendirilmesi.....	39
1.6.1.4. Kimyasal Maddelerin İlavesi.....	40
1.6.1.5. Liflerin Kurutulması.....	40
1.6.1.6. Serme.....	41
1.6.1.7. Ön Pres.....	41
1.6.1.8. Sıcak Pres.....	42
1.6.2. MDF Üretiminde Kullanılan Bazi Tutkallar.....	43

1.6.2.1.	Üre Formaldehit Tutkalı.....	43
1.6.2.2.	Fenol Formaldehit Tutkalı.....	46
1.6.2.3.	Melamin Formaldehit ve Melamin Üre Formaldehit Tutkalı.....	48
1.7.	Yüzey Pürüzlülüğü.....	50
1.7.1.	İğne Taramalı Yönteme Göre Yüzey Pürüzlülüğünün Belirlenmesi.....	50
1.8.	Odunun Rengi.....	53
1.8.1.	Renk Değişimine Ligninin Etkisi.....	54
1.8.2.	Renk Değişimine Selülozun Etkisi.....	55
1.8.3.	Renk Ölçümü (Kolorimetri).....	56
1.8.3.1.	CIE XYZ.....	56
1.8.3.2.	CIE L*a*b*.....	57
1.8.3.3.	CIE L*C*h*.....	59
1.9.	Odun Çürüklüğü ve Trametes <i>versicolor</i> Hakkında Genel Bilgiler.....	60
1.10.	Euramerican Melez Kavak I-214 (<i>Populus euramerican</i> I-214) Klonu Hakkında Genel Bilgiler.....	61
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	63
2.1.	Hammadde.....	63
2.2.	Kimyasal Maddeler.....	64
2.2.1.	Suksinik Anhidrit.....	64
2.2.2.	Maleik Anhidrit.....	64
2.2.3	Aseton.....	65
2.3.	Tutkallar.....	65
2.3.1.	Üre Formaldehit Tutkalı.....	65
2.3.1.1.	Sertleştirici Madde.....	65
2.3.2.	Fenol Formaldehit Tutkalı.....	66
2.3.2.1.	Sertleştirici Madde.....	66
2.3.3.	Melamin Üre Formaldehit Tutkalı.....	66
2.3.3.1.	Sertleştirici Madde.....	67
2.3.4.	Melamin Formaldehit Tutkalı.....	67
2.3.4.1.	Sertleştirici.....	67
2.4.	Hidrolik Pres.....	67
2.5.	MDF Üretimi Öncesi Yapılan Çalışmalar.....	68
2.5.1.	Liflerin Suksinik ve Maleik Anhidrit ile Modifiye Edilmesi.....	69

2.5.2.	Modifikasyon Sonrası Lifte Meydana Gelen Ağırlık Artışının Belirlenmesi...	71
2.5.3.	Lif Rutubetinin Belirlenmesi.....	71
2.5.4.	Esterleştirilmiş Lifler Üzerinde Monoester, Diester ve Toplam Ester Miktarının Hesaplanması.....	72
2.5.4.1.	Asit Değerinin Belirlenmesi.....	72
2.5.4.2.	Sabunlaşma Değerinin Belirlenmesi.....	73
2.5.4.3.	Monoester Miktarının Hesaplanması.....	73
2.5.4.4.	Diester Miktarının Hesaplanması.....	74
2.5.4.5.	Toplam Ester Miktarının Hesaplanması.....	74
2.5.5.	Liflerin Su Tutma Kapasitesinin Belirlenmesi.....	74
2.5.6.	pH Değerinin Belirlenmesi.....	75
2.5.7.	Lifler Üzerinde Renk Değişiminin Belirlenmesi.....	75
2.6.	MDF'lerin Üretilmesi, Fiziksel ve Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi.....	76
2.6.1.	MDF Üretimi Öncesi Liflerin Modifiye Edilmesi.....	76
2.6.2.	Liflerin Kurutulması ve Tutkallanması.....	76
2.6.3.	Levha Taslağının Oluşturulması.....	77
2.6.4.	Levha Taslağının Preslenmesi.....	77
2.6.5.	MDF'lerin Fiziksel, Mekanik ve Diğer Özellikleri.....	79
2.6.5.1.	Yoğunluk.....	79
2.6.5.2.	Kalınlığına Şişme.....	80
2.6.5.3.	Su Alma.....	80
2.6.5.4.	Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Denge Rutubeti.....	81
2.6.5.5.	Yüzeye Dik Çekme Direnci.....	81
2.6.5.6.	Eğilme Direnci.....	82
2.6.5.7.	Odun Çürüklüğünün Belirlenmesi.....	82
2.6.5.8.	Yüzey Pürüzlülüğü.....	83
2.6.5.9.	Janka Yüzey Sertliği.....	83
2.6.5.10.	MDF Örnekleri Üzerinde Renk Değişiminin Belirlenmesi.....	83
2.7.	İstatistiksel Analizde Kullanılan Yöntemler.....	84
3.	BULGULAR.....	85
3.1.	Lifler Üzerinde Yapılan Deney Sonuçlarına Ait Bulgular.....	85
3.1.1.	Farklı Reaksiyon Parametrelerinde SA ve MA ile Esterleştirilen Liflerin Ağırlık Artışlarına Ait Bulgular.....	85

3.1.2.	Farklı Reaksiyon Parametrelerinde SA ve MA ile Esterleştirilen Liflerin Asit Değerlerine Ait Bulgular.....	86
3.1.3.	Farklı Reaksiyon Parametrelerinde SA ve MA ile Esterleştirilen Liflerin Sabunlaşma Değerlerine Ait Bulgular.....	88
3.1.4.	Farklı Reaksiyon Parametrelerinde SA ve MA ile Esterleştirilen Liflerin Monoester Miktarlarına Ait Bulgular.....	89
3.1.5.	Farklı Reaksiyon Parametrelerinde SA ve MA ile Esterleştirilen Liflerin Diester Miktarlarına Ait Bulgular	90
3.1.6.	Farklı Reaksiyon Parametrelerinde SA ve MA ile Esterleştirilen Liflerin Toplam Ester Miktarlarına Ait Bulgular	92
3.1.7.	Farklı Reaksiyon Parametrelerinde SA ve MA ile Esterleştirilen Liflerin Su Tutma Kapasitesine Ait Bulgular.....	93
3.1.8.	Farklı Reaksiyon Parametrelerinde SA ve MA ile Esterleştirilen Liflerde Meydana Gelen Renk Değişimlerine Ait Bulgular.....	94
3.1.9.	Kontrol ve Esterleştirilmiş Liflerin pH Değerine Ait Bulgular.....	95
3.2.	MDF Örnekleri Üzerinde Yapılan Deney Sonuçlarına Ait Bulgular.....	95
3.2.1.	MDF Örneklerinin Bazı Fiziksel ve Mekanik Özelliklerine Ait Bulgular.....	95
3.2.2.	MDF Örneklerin Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Özelliklerine Ait Bulgular.	97
3.2.3.	MDF Örneklerinin Mantar Çürüklük Direncine Ait Bulgular.....	99
3.2.4.	MDF Örneklerinin Yüzey Pürüzlülük Parametrelerine Ait Bulgular.....	100
3.2.5.	MDF Örneklerinin Janka Yüzey Sertliğine Ait Bulgular.....	100
3.2.6.	MDF Örneklerinde Meydana Gelen Renk Değişimlerine Ait Bulgular.....	101
4.	İRDELEME.....	103
4.1.	Lifler Üzerinde Yapılan Deney Sonuçlarının İrdelenmesi.....	103
4.1.1.	SA ve MA ile Esterleştirilmiş Liflerin Ağırlık Artışı Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisinin İrdelenmesi.....	103
4.1.1.1.	Suksinilenmiş Liflerin Ağırlık Artışı Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi.....	103
4.1.1.2.	Maleillenmiş Liflerin Ağırlık Artışı Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi.....	105
4.1.2.	SA ve MA ile Esterleştirilmiş Liflerin Asit Değeri Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisinin İrdelenmesi.....	107
4.1.2.1.	Suksinilenmiş Liflerin Asit Değeri Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi.....	107
4.1.2.2.	Maleillenmiş Liflerin Asit Değeri Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi.....	110

4.1.3.	SA ve MA ile Esterleştirilmiş Liflerin Sabunlaşma Değeri Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisinin İrdelenmesi.....	112
4.1.3.1.	Suksinilenmiş Liflerin Sabunlaşma Değeri Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi.....	112
4.1.3.2.	Maleillenmiş Liflerin Sabunlaşma Değeri Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi.....	114
4.1.4.	SA ve MA ile Esterleştirilmiş Liflerin Monoester Miktarı Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisinin İrdelenmesi.....	116
4.1.4.1.	Suksinilenmiş Liflerin Monoester Miktarı Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi.....	116
4.1.4.2.	Maleillenmiş Liflerin Monoester Miktarı Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi.....	118
4.1.5.	SA ve MA ile Esterleştirilmiş Liflerin Diester Miktarı Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisinin İrdelenmesi.....	120
4.1.5.1.	Suksinilenmiş Liflerin Diester Miktarı Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi.....	120
4.1.5.2.	Maleillenmiş Liflerin Diester Miktarı Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi.....	122
4.1.6.	SA ve MA ile Esterleştirilmiş Liflerin Toplam Ester Miktarı Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisinin İrdelenmesi.....	124
4.1.6.1.	Suksinilenmiş Liflerin Toplam Ester Miktarı Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi.....	124
4.1.6.2.	Maleillenmiş Liflerin Toplam Ester Miktarı Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi.....	126
4.1.7.	SA ve MA ile Esterleştirilmiş Liflerin Su Tutma Kapasitesi Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisinin İrdelenmesi.....	127
4.1.7.1.	Suksinilenmiş Liflerin Su Tutma Kapasitesi Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi.....	127
4.1.7.2.	Maleillenmiş Liflerin Su Tutma Kapasitesi Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi.....	129
4.1.8.	SA ve MA ile Esterleştirilmiş Liflerin Renk Değişimi Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisinin İrdelenmesi.....	131
4.1.8.1.	Suksinilenmiş Liflerin Renk Değişimi Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi.....	131
4.1.8.2.	Maleillenmiş Liflerin Renk Değişimi Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi.....	133
4.2.	MDF Örnekleri Üzerinde Yapılan Deney Sonuçlarının İrdelenmesi.....	135
4.2.1.	MDF Örneklerinin Bazı Fiziksel ve Mekaniksel Özellikleri Üzerinde Tutkal Türü, Tutkal Oranı ve Modifikasyon İşleminin Etkisinin İrdelenmesi.....	135

4.2.1.1.	ÜF Kullanılarak Üretilen Levhaların Bazı Özellikleri Üzerinde Tutkal Oranının ve Modifikasyon İşleminin Etkisi.....	135
4.2.1.2.	FF Kullanılarak Üretilen Levhaların Bazı Özellikleri Üzerinde Tutkal Oranının ve Modifikasyon İşleminin Etkisi.....	138
4.2.1.3.	MÜF Kullanılarak Üretilen Levhaların Bazı Özellikleri Üzerinde Tutkal Oranının ve Modifikasyon İşleminin Etkisi.....	139
4.2.1.4.	MF Kullanılarak Üretilen Levhaların Bazı Özellikleri Üzerinde Tutkal Oranının ve Modifikasyon İşleminin Etkisi.....	141
4.2.1.5.	%8 Tutkal Oranı Sabit Alınarak Farklı Tatkallarla Üretilen Levha Özellikleri Üzerinde Tutkal Türü ve Modifikasyon İşleminin Etkisi.....	143
4.2.2.	MDF'lerin Sorpsiyon Özellikleri Üzerinde Tutkal Türü, Tutkal Oranı ve Modifikasyon İşleminin Etkisinin İrdelenmesi.....	147
4.2.2.1.	ÜF Kullanılarak Üretilen Levhaların Sorpsiyon Özellikleri Üzerinde Tutkal Oranının ve Modifikasyon İşleminin Etkisi.....	147
4.2.2.2.	FF Kullanılarak Üretilen Levhaların Sorpsiyon Özellikleri Üzerinde Tutkal Oranının ve Modifikasyon İşleminin Etkisi.....	148
4.2.2.3.	MÜF Kullanılarak Üretilen Levhaların Sorpsiyon Özellikleri Üzerinde Tutkal Oranının ve Modifikasyon İşleminin Etkisi.....	149
4.2.2.4.	MF Kullanılarak Üretilen Levhaların Sorpsiyon Özellikleri Üzerinde Tutkal Oranının ve Modifikasyon İşleminin Etkisi.....	150
4.2.2.5.	%8 Tutkal Oranı Sabit Alınarak Farklı Tatkallarla Üretilen Levhaların Sorpsiyon Özellikleri Üzerinde Tutkal Türü ve Modifikasyon İşleminin Etkisi	152
4.2.3.	MDF Örneklerinin Mantar Çürüklüğü Üzerinde Tutkal Türü, Tutkal Oranı ve Modifikasyon İşleminin Etkisinin İrdelenmesi.....	153
4.2.4.	MDF Örneklerinin Yüzey Pürüzlülüği Üzerinde Tutkal Türü, Tutkal Oranı ve Modifikasyon İşleminin Etkisinin İrdelenmesi.....	156
4.2.5.	MDF Örneklerinin Yüzey Sertliği Üzerinde Tutkal Türü, Tutkal Oranı ve Modifikasyon İşleminin Etkisinin İrdelenmesi.....	158
4.2.6.	MDF Örneklerinin Renk Değişimi Üzerinde Tutkal Türü ve Tutkal Oranının Etkisinin İrdelenmesi.....	160
5.	SONUÇLAR	162
5.1.	Lifler Üzerinde Yapılan Denemelere Ait Sonuçlar.....	162
5.2.	MDF Örnekleri Üzerinde Yapılan Denemelere Ait Sonuçlar.....	164
6.	ÖNERİLER	167
7.	KAYNAKLAR	168
	ÖZGEÇMİŞ	179

ÖZET

Bu çalışmada melez kavaktan (*Populus euramerican* I-214) elde edilen lifler suksinik ve maleik anhidritle farklı reaksiyon sıcaklıkları ve reaksiyon sürelerinde modifiye edilerek, bu liflerden üretilen liflevhaların (Medium Density Fiberboard, MDF) özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Modifiye edilmiş lifler üzerinde ağırlık artışı, asit değeri, sabunlaşma değeri, monoester, diester ve toplam ester miktarı, su tutma kapasitesi, pH ve renk değişimi belirlenmiştir. Suksinilenmiş liflerden değişik tutkal türleri (üre formaldehit, fenol formaldehit, melamin üre formaldehit, melamin formaldehit) ve tutkal oranları kullanılarak üretilen MDF'lerin eğilme, çekme direnci, su alma, kalınlığına şişme, sorpsiyon denge rutubeti, mantar çürüklüğü direnci, yüzey pürüzlülüğü, sertlik ve renk değişim özellikleri incelenmiştir.

Kimyasal modifikasyon sonucu liflerden elde edilen ağırlık artışı, monoester ve diester miktarı göz önüne alındığında optimum esterleştirme reaksiyonu suksinik anhidrit için tam kuru lif ağırlığına oranla anhidrit ilavesi %50, reaksiyon sıcaklığı 120 °C ve reaksiyon süresi 90 dak. olarak bulunurken; maleik anhidrit için tam kuru lif ağırlığına oranla anhidrit ilavesi %50, reaksiyon sıcaklığı 100 °C ve reaksiyon süresi 90 dak. olarak tespit edilmiştir. Maleillenmiş liflerin asidik yapı göstermesi nedeniyle MDF üretimi sırasında sorunlarla karşılaşılmış olup, bu liflerden levha üretilememiştir.

Kullanılan tutkal türü ve oranına bağlı olarak suksinilenmiş liflerden üretilen levhaların eğilme, çekme ve mantar çürüklüğü dirençleri artarken; 2 ve 24 saat su alma, kalınlığına şişme ve sorpsiyon izoterm özellikleri kontrol levhalarına oranla düşük bulunmuştur. Ayrıca suksinik anhidritle modifiye edilmiş liflerden elde edilen levhaların yüzey düzgünliği kontrol levhalarına oranla iyi olduğu belirlenmiştir.

Suksinilenmiş liflerden üretilen MDF'lerin sertlik değerleri kontrol levhalarına oranla azalırken; levhaların renklerinin koyulaştığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Suksinik Anhidrit, Maleik Anhidrit, Liflevha, Melez Kavak

SUMMARY

The Effects of Succinic Anhydride Modification on Properties of Medium Density Fiberboard (MDF)

In this study fibers obtained from poplar wood (*Populus euramericana* I-214) were modified in different reaction time and temperatures by succinic anhydride and maleic anhydride. It was aimed to improve properties of Medium Density Fiberboard (MDF). It were determined weight percent gain, acid value, saponification value, monoester, diester and total ester content, water repellent value, pH and color differences of modified fibers. MDF was produced using fibers modified with succinic anhydride and different adhesives types (urea formaldehyde, phenol formaldehyde, melamin urea formaldehyde, melamin formaldehyde) and ratios. It were investigated modulus of rupture, tensile strength, water absorption, thickness swelling, sorption isotherms, biological resistance, surface roughness, hardness, and color difference properties on MDF.

When the weight percent gain, monoester, diester content of modified fibers were taken into account the optimal conditions were defined as following: anhydride ratio 50% (based on weight of oven-dried fiber), reaction temperature 120 °C and reaction time 90 min for succinic anhydride; anhydride ratio 50% (based on weight of oven-dried fiber), reaction temperature 100 °C and reaction time 90 min for maleic anhydride. Since fibers modified by maleic anhydride have acidic properties, it was a problem to produce MDF. For this reason, fibers modified with succinic anhydride were used for MDF.

While modulus of rupture, tensile strength, biological resistance of MDF produced from fibers modified with succinic anhydride depends on the adhesive type and ratio were improved, it was established that 2 and 24 h water absorption, thickness swelling and sorption isotherms of these MDF decreased. In addition, it was determined that surface roughness of MDF produced from succinylated fibers was better than control boards.

Hardness of MDF produced from succinylated fibers was lower than control boards. It was also detected that the color of MDF produced from fibers modified with succinic anhydride was dark.

Key Words: Succinic Anhydride, Maleic Anhydride, Medium Density Fiberboard, *Populus Euramericana*

SEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Selüloz molekül zinciri.....	2
Şekil 2. Su buharı-selüloz sisteminin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri.....	8
Şekil 3. Hemiselüloz, holoselüloz, klason lignini ve oduna ait sorpsiyon izotermleri	9
Şekil 4. Çeşitli odun modifikasyon yöntemleri.....	12
Şekil 5. Odunun bazı düz zincirli anhidritlerle reaksiyonu.....	13
Şekil 6. Odunun bazı halkalı anhidritlerle reaksiyonu.....	14
Şekil 7. Monoester ve diester oluşumu.....	15
Şekil 8. Suksinilenmiş levhaların elektron mikroskopu çekimleri.....	16
Şekil 9. Çeşitli anhidritlerle modifiye edilen <i>P. nigra</i> odunun biyolojik direnci.....	21
Şekil 10. Bitkisel lif ve lif demetleri.....	30
Şekil 11. Odun kompozit levhalarının partikül boyutu, yoğunluk ve elde ediliş yöntemine göre sınıflandırılması.....	31
Şekil 12. Makine ile şekillendirilmiş ve yüzeyi işlenmiş MDF örnekleri.....	34
Şekil 13. Çeşitli MDF profilleri.....	35
Şekil 14. MDF, OSB ve yonga levhanın karşılaşılması.....	35
Şekil 15. MDF'nin iş akışı.....	38
Şekil 16. Üre-formaldehitin kondezasyonuyla ÜF reçinenin oluşması.....	45
Şekil 17. Fenol alkolün gösterimi.....	46
Şekil 18. Resol tipi FF tutkalının oluşumu.....	47
Şekil 19. Novalak tipi FF tutkalının oluşumu.....	48
Şekil 20. Melamin ile formaldehitin kondenzasyonu.....	49
Şekil 21. Bir yüzeyin koordinatları.....	51
Şekil 22. İgne tarama yöntemine göre yüzey pürüzlüğünün ölçülmesi.....	51
Şekil 23. R_a , R_z , ve R_{max} 'in gösterimi.....	52
Şekil 24. Lignin molekülünde bulunan çeşitli kromoforik gruplar.....	54
Şekil 25. CIE $L^*a^*b^*$ renk sistemi.....	58
Şekil 26. Suksinik anhidritin açık gösterimi.....	64
Şekil 27. Maleik anhidritin açık gösterimi.....	64
Şekil 28. MDF üretiminde kullanılan pres.....	68

Şekil 29. Tutkallama sonrası lif topaklarının açılması.....	76
Şekil 30. Presleme öncesi levha pastasının görünümü.....	77
Şekil 31. Maleillenmiş liflerden üretilen patlak levhanın görünümü.....	78
Şekil 32 Suksinilli ve kontrol liflerinden basılan levhaların görünümü.....	79
Şekil 33. MDF levhalarının <i>Trametes versicolor</i> 'a karşı direncinin belirlenmesi.....	83
Şekil 34. Farklı reaksiyon şartlarında SA ile modifiye edilmiş liflerde meydana gelen ağırlık artıları (%).....	105
Şekil 35. Farklı reaksiyon şartlarında MA ile modifiye edilmiş liflerde meydana gelen ağırlık artıları (%).....	107
Şekil 36. Farklı reaksiyon şartlarında SA ile modifiye edilmiş liflerin asit değerleri... 109	109
Şekil 37. Farklı reaksiyon şartlarında MA ile modifiye edilmiş liflerin asit değerleri. 111	111
Şekil 38. Farklı reaksiyon şartlarında SA ile modifiye edilmiş liflerin sabunlaşma değerleri.....	113
Şekil 39. Farklı reaksiyon şartlarında MA ile modifiye edilmiş liflerin sabunlaşma değerleri.....	115
Şekil 40. Farklı reaksiyon şartlarında SA ile modifiye edilmiş liflerin monoester miktarı.....	117
Şekil 41. Farklı reaksiyon şartlarında MA ile modifiye edilmiş liflerin monoester miktarı.....	119
Şekil 42. Farklı reaksiyon şartlarında SA ile modifiye edilmiş liflerin diester miktarı 121	121
Şekil 43. Farklı reaksiyon şartlarında maleik anhidrit ile modifiye edilmiş liflerin diester miktarı.....	123
Şekil 44. Farklı reaksiyon şartlarında SA ile modifiye edilmiş liflerin toplam ester miktarı.....	125
Şekil 45. Farklı reaksiyon şartlarında SA ile modifiye edilmiş liflerin toplam ester miktarı.....	127
Şekil 46. Farklı reaksiyon şartlarında SA ile modifiye edilmiş liflerin su tutma kapasitesi.....	129
Şekil 47. Farklı reaksiyon şartlarında MA ile modifiye edilmiş liflerin su tutma kapasitesi.....	131
Şekil 48. Farklı parametrelerde SA ile esterleştirilen liflerin renk değişimi.....	133
Şekil 49. Farklı parametrelerde MA ile esterleştirilen liflerin renk değişimi.....	135
Şekil 50. MDF örneklerinin eğilme direnci.....	136
Şekil 51. MDF örneklerinin yüzeye dik çekme direnci.....	137
Şekil 52. MDF örneklerinin 2 ve 24 saat su alma özellikleri.....	137
Şekil 53. MDF örneklerinin 2 ve 24 saat kalınlığına şişme özellikleri.....	138

Şekil 54. %68 konsantrasyonda farklı tutkallara üretilen levhaların eğilme ve çekme direnci.....	145
Şekil 55. %8 konsantrasyonda farklı tutkallara üretilen levhaların su alma ve şişme özelliklerİ.....	145
Şekil 56. MDF örneklerinin adsorpsiyon denge rutubeti.....	147
Şekil 57. MDF örneklerinin desorpsiyon denge rutubeti.....	148
Şekil 58. % 8 tutkal oranında ve farklı tutkallarla üretilen MDF'lerin sorpsiyon denge rutubeti.....	153
Şekil 59. Mantar çürüklüğü sonrasında levhalarda meydana gelen ağırlık kayıpları...	155
Şekil 60. Kontrol ve suksinilli levhaların yüzey pürüz'lülüğü.....	158
Şekil 61. Kontrol ve suksinilli levhaların janka yüzey sertliği.....	160
Şekil 62. Suksinilli levhalarda meydana gelen renk farklılığı.....	161

TABLOLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa №</u>
Tablo 1. Dış hava koşullarına bırakılan lignoselülozik maddelerde meydana gelen degradasyon reaksiyonları.....	5
Tablo 2. Lignoselülozik maddelerin fiziksel ve mekanik özelliklerini etkileyen hücre çeper bileşenleri.....	6
Tablo 3. Esterleştirilmiş örneklerin parlaklıği ve çekme direnci.....	19
Tablo 4. Esterleştirilmiş liflerden üretilen levhaların bazı özellikleri.....	19
Tablo 5. Mantar çürüklüğü test sonuçları.....	20
Tablo 6. Suksinik ve glutarik anhidritte modifiye edilmiş liflerin özellikleri.....	20
Tablo 7. Suksinilenmiş ve maleillenmiş odunda meydana gelen ağırlık kayıpları..	24
Tablo 8. Esterleştirilmiş odunların renk parametreleri.....	26
Tablo 9. Esterleştirilmiş odunun ağırlık artışı ve çürüklük direnci.....	28
Tablo 10. Asetilenmiş levhaların mantar çürüklüğü test sonuçları.....	29
Tablo 11. 1989-2002 yıllarına ait Avrupa'daki MDF Tüketimi.....	33
Tablo 12. 1994-2003 yıllarına ait Avrupa'nın MDF üretim kapasitesi.....	34
Tablo 13. ÜF tutkalına ait özellikler.....	65
Tablo 14. FF tutkalına ait özellikler.....	66
Tablo 15. MÜF tutkalına ait özellikler.....	66
Tablo 16. MF tutkalına ait özellikler.....	67
Tablo 17. Prese ait teknik bilgiler.....	68
Tablo 18. Kavak liflerinin SA ile modifiye edilmesinde kullanılan deney planı.....	70
Tablo 19. Kavak liflerinin MA ile modifiye edilmesinde kullanılan deney planı.....	70
Tablo 20. Denemelerde kullanılan tutkal türü ve oranları.....	78
Tablo 21. SA ile modifiye edilmiş liflerde meydana gelen ağırlık artıları.....	86
Tablo 22. MA ile modifiye edilmiş liflerde meydana gelen ağırlık artıları.....	86
Tablo 23. Farklı parametrelerde SA ile esterleştirilen liflerin asit değerleri	87
Tablo 24. Farklı parametrelerde MA ile esterleştirilen liflerin asit değerleri	87
Tablo 25. Farklı parametrelerde SA ile esterleştirilen liflerin sabunlaşma değerleri...	88
Tablo 26. Farklı parametrelerde MA ile esterleştirilen liflerin sabunlaşma değerleri...	89
Tablo 27. Farklı parametrelerde SA ile esterleştirilen liflerin monoester miktarı.....	89

Tablo 28.	Farklı parametrelerde MA ile esterleştirilen liflerin monoester miktarı.....	90
Tablo 29.	Farklı parametrelerde SA ile esterleştirilmiş liflerin diester miktarı.....	91
Tablo 30.	Farklı parametrelerde MA ile esterleştirilmiş liflerin diester miktarı.....	91
Tablo 31.	Farklı parametrelerde SA ile esterleştirilmiş liflerin toplam ester miktarı...	92
Tablo 32.	Farklı parametrelerde MA ile esterleştirilmiş liflerin toplam ester miktarı..	93
Tablo 33.	Farklı parametrelerde SA ile esterleştirilen liflerin su tutma kapasite değerleri.....	93
Tablo 34.	Farklı parametrelerde MA ile esterleştirilen liflerin su tutma kapasite değerleri.....	94
Tablo 35.	SA ile esterleştirilmiş liflerde meydana gelen renk değişimi.....	95
Tablo 36.	MA ile esterleştirilmiş liflerde meydana gelen renk değişimi.....	95
Tablo 37.	ÜF kullanılarak üretilen MDF'lerin bazı fiziksel ve mekaniksel özellikleri	96
Tablo 38.	FF kullanılarak üretilen MDF'lerin bazı fiziksel ve mekaniksel özellikleri.	96
Tablo 39.	MÜF kullanılarak üretilen MDF'lerin bazı fiziksel ve mekaniksel özellikleri..	97
Tablo 40.	MF kullanılarak üretilen MDF'lerin bazı fiziksel ve mekaniksel özellikleri	97
Tablo 41.	ÜF kullanılarak üretilen MDF'lerin adsorpsiyon ve desorpsiyon özellikleri....	98
Tablo 42.	FF kullanılarak üretilen MDF'lerin adsorpsiyon ve desorpsiyon özellikleri	98
Tablo 43.	MÜF kullanılarak üretilen MDF'lerin adsorpsiyon ve desorpsiyon özellikleri.	99
Tablo 44.	MF kullanılarak üretilen MDF'lerin adsorpsiyon ve desorpsiyon özellikleri....	99
Tablo 45.	Mantar çürüklüğü sonucu MDF'lerde meydana gelen ağırlık kayipları.....	100
Tablo 46.	MDF örneklerinin yüzey pürüzlülük parametreleri.....	101
Tablo 47.	MDF örneklerinin janka yüzey sertliği.....	101
Tablo 48.	MDF örneklerinde meydana gelen renk değişimi.....	102
Tablo 49.	%25 ve 50 SA ilavesiyle yapılan modifikasyon işleminde reaksiyon sıcaklığının ve süresinin liflerin ağırlık artışına olan etkisi.....	104
Tablo 50.	Farklı reaksiyon şartlarında %25 ve %50 SA ilavesiyle esterleştirilen liflerin ortalama ağırlık artış değerlerine uygulanan Newman-Keuls test sonuçları.....	104
Tablo 51.	%25 ve 50 MA ilavesiyle yapılan modifikasyon işleminde reaksiyon sıcaklığının ve süresinin liflerin ağırlık artışına olan etkisi.....	106
Tablo 52.	Farklı reaksiyon şartlarında %25 ve %50 MA ilavesiyle esterleştirilen liflerin ortalama ağırlık artış değerlerine uygulanan Newman-Keuls test sonuçları.....	106
Tablo 53.	%25 ve 50 SA ilavesiyle yapılan modifikasyon işleminde reaksiyon sıcaklığının ve süresinin liflerin asit değerine olan etkisi.....	108

Tablo 54.	Farklı reaksiyon şartlarında %25 ve %50 SA ilavesiyle esterleştirilen liflerin ortalama asit değerlerine uygulanan Newman-Keuls test sonuçları.	109
Tablo 55.	%25 ve 50 MA ilavesiyle yapılan modifikasyon işleminde reaksiyon sıcaklığının ve süresinin liflerin asit değerine olan etkisi.....	110
Tablo 56.	Farklı reaksiyon şartlarında %25 ve %50 MA ilavesiyle esterleştirilen liflerin ortalama asit değerlerine uygulanan Newman-Keuls test sonuçları.	110
Tablo 57.	%25 ve 50 SA ilavesiyle yapılan modifikasyon işleminde reaksiyon sıcaklığının ve süresinin liflerin sabunlaşma değerine olan etkisi.....	112
Tablo 58.	Farklı reaksiyon şartlarında %25 ve %50 SA ilavesiyle esterleştirilen liflerin ortalama sabunlaşma değerlerine uygulanan Newman-Keuls test sonuçları.....	113
Tablo 59.	%25 ve 50 MA ilavesiyle yapılan modifikasyon işleminde reaksiyon sıcaklığının ve süresinin liflerin sabunlaşma değerine olan etkisi.....	114
Tablo 60.	Farklı reaksiyon şartlarında %25 ve %50 MA ilavesiyle esterleştirilen liflerin ortalama sabunlaşma değerlerine uygulanan Newman-Keuls test sonuçları.....	115
Tablo 61.	%25 ve 50 SA ilavesiyle yapılan modifikasyon işleminde reaksiyon sıcaklığının ve süresinin liflerin monoester miktarına olan etkisi.....	116
Tablo 62.	Farklı reaksiyon şartlarında %25 ve %50 SA ilavesiyle esterleştirilen liflerin ortalama monoester miktarlarına uygulanan Newman-Keuls test sonuçları.....	117
Tablo 63.	%25 ve 50 MA ilavesiyle yapılan modifikasyon işleminde reaksiyon sıcaklığının ve süresinin liflerin monoester miktarına olan etkisi.....	118
Tablo 64.	Farklı reaksiyon şartlarında %25 ve %50 MA ilavesiyle esterleştirilen liflerin ortalama monoester miktarlarına uygulanan Newman-Keuls test sonuçları.....	119
Tablo 65.	%25 ve 50 SA ilavesiyle yapılan modifikasyon işleminde reaksiyon sıcaklığının ve süresinin liflerin diester miktarına olan etkisi.....	120
Tablo 66.	Farklı reaksiyon şartlarında %25 ve %50 SA ilavesiyle esterleştirilen liflerin ortalama diester miktarlarına uygulanan Newman-Keuls test sonuçları.....	121
Tablo 67.	%25 ve 50 MA ilavesiyle yapılan modifikasyon işleminde reaksiyon sıcaklığının ve süresinin liflerin diester miktarına olan etkisi.....	122
Tablo 68.	Farklı reaksiyon şartlarında %25 ve %50 MA ilavesiyle esterleştirilen liflerin ortalama diester miktarlarına uygulanan Newman-Keuls test sonuçları.....	123
Tablo 69.	%25 ve 50 SA ilavesiyle yapılan modifikasyon işleminde reaksiyon sıcaklığının ve süresinin liflerin toplam ester miktarına olan etkisi.....	124
Tablo 70.	Farklı reaksiyon şartlarında %25 ve %50 SA ilavesiyle esterleştirilen liflerin ortalama toplam ester miktarlarına uygulanan Newman-Keuls test sonuçları.....	125

Tablo 71.	%25 ve 50 MA ilavesiyle yapılan modifikasyon işleminde reaksiyon sıcaklığının ve süresinin liflerin toplam ester miktarına olan etkisi.....	126
Tablo 72.	Farklı reaksiyon şartlarında %25 ve %50 MA ilavesiyle esterleştirilen liflerin ortalama toplam ester miktarlarına uygulanan Newman-Keuls test sonuçları.....	127
Tablo 73.	%25 ve 50 SA ilavesiyle yapılan modifikasyon işleminde reaksiyon sıcaklığının ve süresinin liflerin su tutma kapasitesine olan etkisi.....	128
Tablo 74.	Farklı reaksiyon şartlarında %25 ve %50 SA ilavesiyle esterleştirilen liflerin ortalama su tutma kapasite değerlerine uygulanan Newman-Keuls test sonuçları.....	128
Tablo 75.	%25 ve 50 MA ilavesiyle yapılan modifikasyon işleminde reaksiyon sıcaklığının ve süresinin liflerin su tutma kapasitesine olan etkisi.....	130
Tablo 76.	Farklı reaksiyon şartlarında %25 ve %50 MA ilavesiyle esterleştirilen liflerin ortalama su tutma kapasite değerlerine uygulanan Newman-Keuls test sonuçları.....	130
Tablo 77.	%25 ve 50 SA ilavesiyle yapılan modifikasyon işleminde reaksiyon sıcaklığının ve süresinin liflerin renk değişimine olan etkisi.....	132
Tablo 78.	Farklı reaksiyon şartlarında %25 ve %50 SA ilavesiyle esterleştirilen liflerin renk değişim değerlerine uygulanan Newman-Keuls test sonuçları.....	132
Tablo 79.	%25 ve 50 MA ilavesiyle yapılan modifikasyon işleminde reaksiyon sıcaklığının ve süresinin liflerin renk değişimine olan etkisi.....	134
Tablo 80.	Farklı reaksiyon şartlarında TKLAO %25 ve %50 MA ilavesiyle esterleştirilen liflerin renk değişim değerlerine uygulanan Newman-Keuls test sonuçları.....	134
Tablo 81.	MÜF'li SA ve kontrol levhalarında kullanılan tutkal oranının levha özelliklerine etkisi.....	139
Tablo 82.	MÜF'li SA ve kontrol levhalarının bazı özelliklerine uygulanan Newman-Keuls test sonuçları.....	140
Tablo 83.	MF'li SA ve kontrol levhalarında kullanılan tutkal oranının levha özelliklerine etkisi.....	142
Tablo 84.	MF'li SA ve kontrol levhalarının bazı özelliklerine uygulanan Newman-Keuls test sonuçları.....	142
Tablo 85.	SA ve kontrol levhalarında kullanılan tutkalın levha özelliklerine etkisi....	144
Tablo 86.	Farklı tutkallarla üretilen SA ve kontrol levhalarının bazı özelliklerine uygulanan Newman-Keuls test sonuçları.....	144
Tablo 87.	MÜF'li SA ve kontrol levhalarında kullanılan tutkal oranının denge rutubetine etkisi.....	149
Tablo 88.	MÜF'li SA ve kontrol levhalarının desorpsiyon ve adsorpsiyon özelliklerine uygulanan Newman-Keuls test sonuçları.....	150

Tablo 89.	MF'li SA ve kontrol levhalarında kullanılan tutkal oranının denge rutubetine etkisi.....	151
Tablo 90.	MF'li SA ve kontrol levhalarının desorpsiyon ve adsorpsiyon özelliklerine uygulanan Newman-Keuls test sonuçları.....	151
Tablo 91.	SA ve kontrol levhalarında kullanılan tutkalın levha sorpsiyon özelliklerine etkisi.....	152
Tablo 92.	Farklı tutkallarla üretilen SA ve kontrol levhalarının bazı özelliklerine uygulanan Newman-Keuls test sonuçları.....	153
Tablo 93.	Kontrol ve suksinilli liflevhaların mantar çürüklüğü çoğul varyans sonuçları.....	154
Tablo 94.	Mantar çürüklüğü test sonuçlarına uygulanan Newman-Keuls test sonuçları.....	154
Tablo 95.	Kontrol ve suksinilli MDF'lerin yüzey pürüzlülüğü değerlerine uygulanan çoğul varyans sonuçları.....	157
Tablo 96.	Yüzey pürüzlülüğü değerlerine uygulanan Newman-Keuls test sonuçları...	157
Tablo 97.	Kontrol ve suksinilli liflevhaların janka değerlerine uygulanan çoğul varyans sonuçları.....	158
Tablo 98.	Janka sertlik değerlerine uygulanan Newman-Keuls test sonuçları.....	159
Tablo 99.	Suksinilli levhaların renk değişim değerlerine uygulanan çoğul varyans analiz sonuçları.....	160
Tablo 100.	Renk değişim değerlerine uygulanan Newman-Keuls test sonuçları.....	161

SEMBOLLER DİZİNİ

AA	Asetik anhidrit
FA	Fitalik anhidrit
FF	Fenol formaldehit
KA	Krotonik anhidrit
MA	Maleik anhidrit
MDF	Medium density fiberboard
MEA	Metakrilat anhidrit
MF	Melamin formaldehit
MÜF	Melamin üre formaldehit
OKYD	Odunun kimyasal yapısının değiştirilmesi
OSB	Yönlendirilmiş yonga levha
PA	Propiyonik anhidrit
PEG	Polietilen glikol
SA	Suksinik anhidrit
TKLAO	Tam kuru lif ağırlığına oranla
ÜF	Üre formaldehit

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Odun ve diğer lignoselülozik maddeler üç boyutlu, polimerik bileşikler olup başlıca selüloz, hemiselüloz ve ligninden meydana gelmektedir. Bu maddeler ekonomik, yenilenebilir, dayanıklı ve az işleme enerjisi gerektirmesi bakımından yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, diğer taraftan rutubet nedeniyle boyutsal kararsızlık göstermesi, biyolojik bozunmaya maruz kalabilmesi, yanması, UV ışınlarına, asitlere ve bazlara dayanıklı olmaması istenmeyen özellikleri arasındadır. İstenmeyen bu özellikler çevresel etkenlerin sebep olduğu kimyasal reaksiyonların bir sonucudur (Rowell, 1990a; Rowell vd., 1993). Özellikle liflevha ve yongalevha gibi malzemelerde kalınlık yönündeki boyutsal kararsızlık masif oduna kıyasla daha büyük bir problem oluşturmaktadır. Bunun yanında odun kompozit levhalarının geniş yüzey alanı, poroz yapısı ve kompozit üretimi sırasında çürüklüğe az dirençli odunların kullanılması levhaların kullanım süresini azaltmaktadır (Rowell vd., 1989).

Yukarıda sayılan bu bozunmalar hücre çeper bileşenlerinin kimyasal yapısından kaynaklanmaktadır. Çeşitli odun modifikasyon yöntemleri ile hücre çeper bileşenlerinin kimyasal yapısını değiştirmek ve böylelikle yüksek performanslı odun kompozitleri elde etmek mümkündür (Rowell vd., 1993; Rowell, 1984).

Nüfusun hızlı bir şekilde artması göz önüne alındığında, orman ürünlerine olan ihtiyaç da her geçen gün artmaktadır ve çeşitlenmektedir. Bu durum gün geçtikçe azalan orman kaynaklarının akıcı bir şekilde değerlendirilmesini zorunlu hale getirmiştir.

1990'lı yılların başlarından itibaren odun panel endüstrisinde (yongalevha, MDF, çimentolu levha ve yönlendirilmiş yongalevha) kavak odununun kullanımı yaygın olarak araştırılmakta ve gelecekte kavak odununun önemli bir konuma geleceği bildirilmektedir (Van Acker, 2000).

Buradan yola çıkılarak bu çalışma kapsamında materyal olarak hızlı büyüyen bir tür olan Melez Kavak (*Populus euramericana* L-214) odunu tercih edilmiştir.

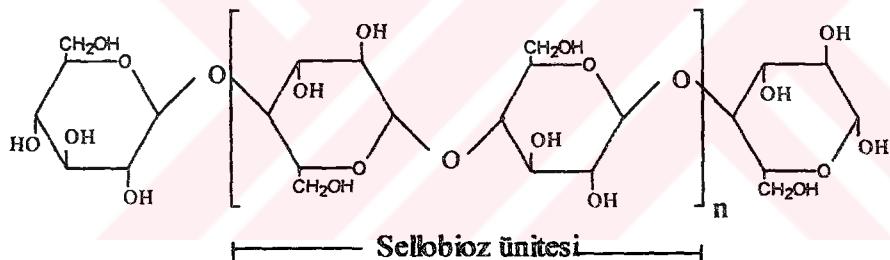
Yoğunluğu düşük olan melez kavak liflerinden üretilerek olan orta yoğunluktaki liflevhaların (MDF) özelliklerini iyileştirmek amacıyla lifler, liflevha üretimi öncesinde suksinik ve maleik anhidritle modifiye edilmiştir. Esterleştirilmiş lifler üzerinde bazı

deneyler yürütüldükten sonra farklı tutkal tipi (üre formaldehit, fenol formaldehit, melamin üre formaldehit ve melamin formaldehitle) ve tutkal oranları kullanılarak liflevhalar üretilmiştir. Bu levhalar üzerinde bazı fiziksel ve mekaniksel özellikler belirlenerek kontrol levhalarıyla karşılaştırılmış ve kimyasal modifikasyonun etkinliği değerlendirilmiştir.

1.2. Odunun Kimyasal Yapısı

Hücre çeperinin temel bileşenleri selüloz, hemiselüloz ve lignindir. Selüloz hücre çeperinin iskeletini hemiselüloz, lignin ve pektin bu iskeleti çevreleyen ve boşlukları dolduran ara maddeyi meydana getirir (Hafizoğlu, 1987).

Selüloz, zincir biçimindeki moleküllerden oluşmaktadır. Molekülün yapı taşı glukoz birimleridir. Bu birimler birbirine 1,4- β -glukozidik bağlarla bağlanmış olup, her iki birimden biri diğerine göre 180 °'lik bir dönüş yapmaktadır. Bunun sonucu olarak da gerilimsiz lineer bir yapı ortaya çıkmaktadır. Bir anhidroglukoz ünitesinin kütlesi 162 g'dır (Eroğlu ve Usta, 2000). Aşağıdaki şekilde selüloz molekül zinciri görülmektedir.



Şekil 1. Selüloz molekül zinciri (Nikitin, 1966).

Selüloz molekülü doğrusal ve doğal bir polimer olup üzerinde oksitlenme ve diğer kimyasal reaksiyonlara karşı hassas olan hidroksil grupları (-OH) ve köprü oksijen atomu bulunur. Hidroksil gruplarının sayısı anhidroglukoz birimlerinde 3 (2., 3. ve 6. konumunda), üçlardaki birimlerde 4 (2., 3., 4. ve 6. konumunda) taneidir. Bu -OH grupları, bir başka selüloz zincirinin -OH grupları ile bağlanma özelliğine sahiptir. Bu gruplar aracılığıyla gerçekleşen bağırlara hidrojen bağıları denilmektedir. Kağıt ve liflevhada doğal yapışmayı sağlayan bu bağılardır. Hidroksil grupları benzer şekilde su moleküllerini de çekebilirler. Bundan dolayı selüloz hidrofil (suyu seven) madde olarak adlandırılmalıdır. Selüloz oda sıcaklığındaki havadan %10-12, nemle doymuş havada ise %15-30 oranında

rutubet alır. Su liflerin şişmesine sebep olduğundan liflevhanın fiziksel özelliklerini büyük ölçüde etkiler (Eroğlu ve Usta, 2000; Fengel ve Wegener, 1989).

Selüloz zincirindeki $(C_6H_{10}O_5)_n$ anhidroglukoz birimi sayısının ortalama değerine selülozun polimerizasyon derecesi denir. Bu değer doğal pamuk selülozu için çok yüksek olup 3000-5000 arasında değişir, bazı hallerde 10.000 kadar olabilir (Eroğlu, 1994).

Hücre çeperini oluşturan birimleri küçükten büyüğe Atom → Anhidro glukoz birimi → Selüloz molekülü → Elementer fibril → Mikrofibril → Makrofibril → Fibril → Lif şeklinde sıralamak mümkündür (Eroğlu ve Usta, 2000). Elektron mikroskopuya görülebilen en küçük yapısal birim mikrofibrildir (Hafizoğlu, 1982). Yukarıda verilen sıralamanın yanı sıra selülozun molekül üstü yapısıyla ilgili kabul gören yaygın düşünce Fengel tarafından ortaya konmuştur. Bu modele göre; selüloz moleküllerinden 3 nm büyüklükte elementer fibriller, 16 adet elementer fibril 12 nm'lik fibril, dört adet fibrilden ise 25 nm'lik mikrofibril meydana gelmektedir. Elementer fibriller ve fibriller arasında polyos tabakası bulunmakta, daha büyük olan fibril ise polyos ve lignin ile çevrilidir (Fengel ve Wegener, 1989).

Mikrofibrillerin arasında 100 \AA° genişliğinde "İntermikrofibril" mikrofibrillerin içinde ise 10 \AA° genişliğinde "İntramikrofibril" diye adlandırılan kapilar boşluk sahalar bulunur. Mikrofibriller araları lignin, hemiselüloz ve pektik maddelerle tamamen doldurulmuş durumdadır. Mikrofibrillerin içine ise, sadece su ve küçük moleküllü bileşikler girebilir. Odunun su alarak şişmesi, suyun boşluklardan içeri girip kristal ve amorf bölgelerdeki serbest -OH gruplarına bağlanarak monomoleküler tabakalar oluşturulması ve daha sonra da mikrofibriller arasındaki boşlukları genişletmesi sonucu meydana gelir (Bostancı, 1987).

Selüloz molekülleri düzenli ve düzensiz olmak üzere ard arda dizilen iki farklı yapı gösteren bölgeden oluşur. Düzenli kısımdan düzensiz kisma geçiş belirgin olmayıp, tedricidir. Selüloz moleküllerinin aynı yönlü ve birbirine sıkı kenetlendiği kısımlara kristal kısımlar ya da kristalit veya misel denilmektedir. Kristalen kısımlar arasında selüloz moleküllerinin düzensiz olarak bir araya geldiği amorf bölgeler bulunur. Aynı selüloz moleküllü bir takım kristal ve amorf bölgelerden geçerek uzanmaktadır (Eroğlu, 1994).

Kristalinite derecesi, kristalen bölgenin amorf bölgeye oranı olup genellikle yüksektir. Bazlarına göre, selülozik maddelerin 2/3'ü kristalen, 1/3'ü ise amorf yapıda; bazlarına göre ise amorf bölge %5-10 kadardır (Eroğlu ve Usta, 2000).

Selüloz, pamuğun %98'ini oluşturur. Liflevha ve kağıt yapılan bitkilerde ise %40-60 oranında bulunur. İbreli ve yapraklı ağaçların ortalama %50'si selülozdür. Tekstil, kağıt, liflevha gibi birçok endüstri kolunun hammaddesini oluşturur (Eroğlu ve Usta, 2000).

Hemiselülozlar, bitkilerde bulunan karbonhidratlar olup asit ve diğer yöntemlerle hidroliz sonucu verdikleri ürünlerle selülozdan ayrılırlar. Asit hidrolizi sonucu selüloz glukoz verdiği halde, hemiselülozlar galaktoz, mannoz, arabinoz ve ksiloz gibi çeşitli şeker birimleri verirler. Yani selülozlar homopolisakkartilere girerken hemiselülozlar heteropolisakkartilere girmektedir. Hemiselülozlar çok hidrofildir. Oysa selüloz, hemiselülozlar kadar hidrofil değildir (Eroğlu ve Usta, 2000). Bunun nedeni hemiselüzlarda serbest hidroksil (-OH) gruplarının fazla oranda bulunmasıdır.

Hemiselülozların miktarı, ağaç türüne bağlı olarak %20-30 arasında değişir. Ayrıca iğne yapraklı ve yapraklı ağaç odununun yapısına katılan hemiselülozların bileşimi de farklılık göstermekte olup, bu farklılık ağacın çeşitli kısımları arasında da görülmektedir (Hafizoğlu, 1987; Eroğlu ve Usta, 2000).

Hemiselülozlar kristal yapılı olmayıp polimerizasyon derecesi, selülozun polimerizasyon derecesinden düşüktür. Ayrıca dallanmış bir yapı gösterirler (Rowell, 1990b).

Ligin fenilpropan türevli, amorf ve aromatik yapıda doğal bir polimer olup, yapısı türlerle ve yetişme muhitine göre değiştiği için kesin bir kimyasal formülünü belirlemek mümkün değildir. Net bir ergime noktası yoktur. 170-180 °C'de önemli oranda yumuşar ve ayırmaya başlar (Eroğlu, 1994). Pek çok bitkinin içersinde bulunan lignin, bulunduğu bitkilerin hücrelerini birbirine yapıştırıp bağlayıcı bir görev yaparak bitki bünyesine sağlamlık ve dayanıklılık kazandırır (Bostancı, 1987).

Ligninin elemanter bileşimi %63-64 karbon, %5-6 hidrojen ve %30-32 oksijen olup, oranı selülozden (%44.5) çok daha yüksektir (Eroğlu ve Usta, 2000).

Türlerle göre lignin oranı %17-32 arasında değişir. Genel olarak iğne yapraklı ağaçlarda %25-30, yapraklı ağaçlarda ise %15-25 civarında bulunur (Eroğlu ve Usta, 2000).

Lignoselülozik maddelerin, kimyasal bileşiminin geri kalan kısmını ekstraktif ve mineral maddeler oluşturmaktadır. Ekstraktifler reçine, mum, tanen ve boyalar gibi maddeler olup türlerle göre değişir ve az miktarlarda bulunur. Mineral maddeler ise metal ve metaloitler olup karbon, hidrojen ve oksijenin dışındaki elementlerdir. Türlerle göre farklı miktarlarda bulunurlar ve genellikle oranları yüzde birkaçı geçmez. Özellikle tahıl sapları

ve ağaçların kabukları silis ve mineral maddelerce zengindir. Örneğin, pirinç sapunda silis oranı %18'e kadar çıkmaktadır (Eroğlu ve Usta, 2000).

1.3. Hücre Çeber Bileşenlerinin Lignoselülozik Maddelerin Fiziksel ve Mekaniksel Özelliklerine Etkisi

Selülozik maddeler endüstriyel bir materyal olarak düşünüldüğünde, göz önünde tutulması gereken birkaç temel nokta vardır. Tablo 1'de dış hava koşullarına bırakılan lignoselülozik maddelerde meydana gelen bozunmalar görülmektedir (Rowell, 1995).

Uzun ömürlü lignoselülozik esaslı kompozitler üretebilmek için doğal bozunma prosesine müdahale etmek gereklidir. Bunun için öncelikle bozunma mekanizmasını, bundan sorumlu olan hücre çeber bileşenini ve bozunmayı yavaşlatmak veya durdurmak için neler yapılabileceğini bilmek gereklidir. Tablo 2'de hücre çeber bileşenlerinin, lignoselülozik maddelerin fiziksel ve mekanik özelliklerinde oynadıkları roller önem sırasına göre sıralanmıştır (Rowell, 1995).

Tablo 1. Dış hava koşullarına bırakılan lignoselülozik maddelerde meydana gelen bozunma reaksiyonları (Rowell, 1995).

Biyolojik Bozunma	: Mantar, bakteri, böcek, termitler
Enzimatik reaksiyonlar	: Oksidasyon, hidroliz, indirgeme
Kimyasal reaksiyonlar	: Oksidasyon, hidroliz, indirgeme
Mekaniksel	: Ezilme
Yanmayla Bozunma	: Şimşek, güneş, insan
Pirolik reaksiyonları	: Dehidrasyon, hidroliz, oksidasyon
Suyla Bozunma	: Yağmur, deniz, buz, asit yağmuru
Suyla temas	: Şişme, daralma, donma, çatlama
Havayla Bozunma	: UV ışınları, su, sıcaklık, rüzgar
Kimyasal reaksiyonlar	: Oksidasyon, hidroliz
Mekaniksel	: Erozyon
Kimyasal Bozunma	: Asit, baz, tuzlar
Kimyasal reaksiyonlar	: Oksidasyon, indirgeme, dehidrasyon, hidroliz
Mekaniksel Bozunma	: Toz, rüzgar, dolu, kar, kum
Mekaniksel	: Gerilim, çatlak, kırılma, aşınma

Tablo 2. Lignoselüozik maddelerin fiziksel ve mekanik özelliklerini etkileyen hücre çeper bileşenleri (Rowell, 1995).

Biyolojik Bozunma
Hemiselüoz >>> Amorf selüoz >> Parakristalen selüoz >>>>> Kristal selüoz >>>>>> Ligin
Rutubet Sorpsiyonu
Hemiselüoz >>> Amorf selüoz >>> Parakristalen selüoz >> Ligin >> Kristal selüoz
UV Bozunma
Ligin >>>>> Hemiselüoz >>> Amorf selüoz >> Parakristalen selüoz >>>>> Kristal selüoz
Termal Bozunma
Hemiselüoz > Selüoz > >>>>>>>>> Kristal selüoz
Direnç
Kristal selüoz >>> Matriks (Parakristalen selüoz + Hemiselüoz + Ligin) >> Ligin

Lignoselüozikler biyolojik olarak bozunabilmektedir. Çünkü organizmalar hücre çeperinde bulunan karbonhidrat polimerlerini tanımlamakta ve çok spesifik enzim sistemleri sayesinde bu polimerleri hidroliz ederek sindirilebilir birimlere dönüştürmektedir. Yüksek moleküllü selüozun biyolojik bozunması, lignoselüozik maddelerin hücre çeperini zayıflatmaktadır. Çünkü kristal selüoz, lignoselüozik materyallerin direncinden başlıca sorumludur. Selüoz oksidasyon, hidroliz ve kondenzasyon yoluyla bozunmaya uğrayarak direncini kaybetmektedir. Asit ve bazların varlığıyla benzer reaksiyonlar meydana gelmektedir (Rowell vd., 1993; Rowell, 1995).

Hücre çeper bileşenlerinin hidroksil ve oksijen grupları ihtiiva etmesi ve hidroksil gruplarının hidrojen bağı yoluyla suyu (rutubeti) kendine bağlama özelliğinden dolayı rutubet, hücre çeperini genişletmekte ve hücre çepesi suyla dolana kadar (lif doygunluk noktası) şişmektedir. Lif doygunluk noktası üzerindeki su, serbest su olarak lümenlerde bulunmakta ve daha sonraki genişlemelere katkıda bulunmamaktadır. Bu döngü geni dönüşü olup lif rutubeti, lif doygunluk noktasının altına düşürse lifler daralmaktadır (Rowell, 1995).

Dış hava koşullarına bırakılan lignoselüozik materyallerde ultraviyole ışınlarının etkisiyle fotokimyasal bozunma meydana gelmektedir. Bunun başlıca nedeni renk değişimlerine sebep olan ligninden kaynaklanmaktadır. Ligin odum hücre çeperinde bir bağlayıcı olarak rol almaktır ve selüoz liflerini bir arada tutmaktadır. Ligin bozundukça odun yüzeyi selüoz içeriği bakımından zenginleşmektedir. Lignine kiyasla selüoz,

ultraviyole ışınlarına daha az hassastır (Rowell vd., 1993). Bir yağmur sırasında birbirine zayıfça bağlı bulunan lifler yıkanıp uzaklaşmakta ve geriye bozunmaya maruz kalacak yeni lignin açığa çıkmaktadır. Zamanla bu ‘açık hava koşulları’ süreci lif yüzeyinde önemli kayıplara sebep olmaktadır (Rowell, 1984; Rowell, 1995).

Artan sıcaklıkla beraber odum hücre çeper bileşenlerinde piroliz reaksiyonları meydana gelerek lignoselülozik maddeler yanmaktadır. Hemiselüloz ve selüloz, sıcaklık altında ligninden daha fazla bozunmaktadır (Rowell vd., 1993; Rowell, 1995).

1.4 Odunda Sorpsiyon ve Histerez Olayları

Odunun çalışması hücre çeperi içerisinde bulunan bağlı suyla ilgili bulunduğuundan, odunsu hücre çeperi içindeki bağlı suyun hangi şekillerde tutulduğu önem arz etmektedir. A.J. Stamm (1964)'e göre, odunsu hücre çeperi içindeki bağlı su üç aynı şekilde tutulmaktadır;

1- Organik madde olması nedeniyle odunsu hücre çeperinin yapısında bulunan su. Bu suyun, odunun kimyasal yapısının değiştirilmeden çıkarılması mümkün değildir.

2- Hücre çeperinin iç yüzeyine bağlı bulunan su.

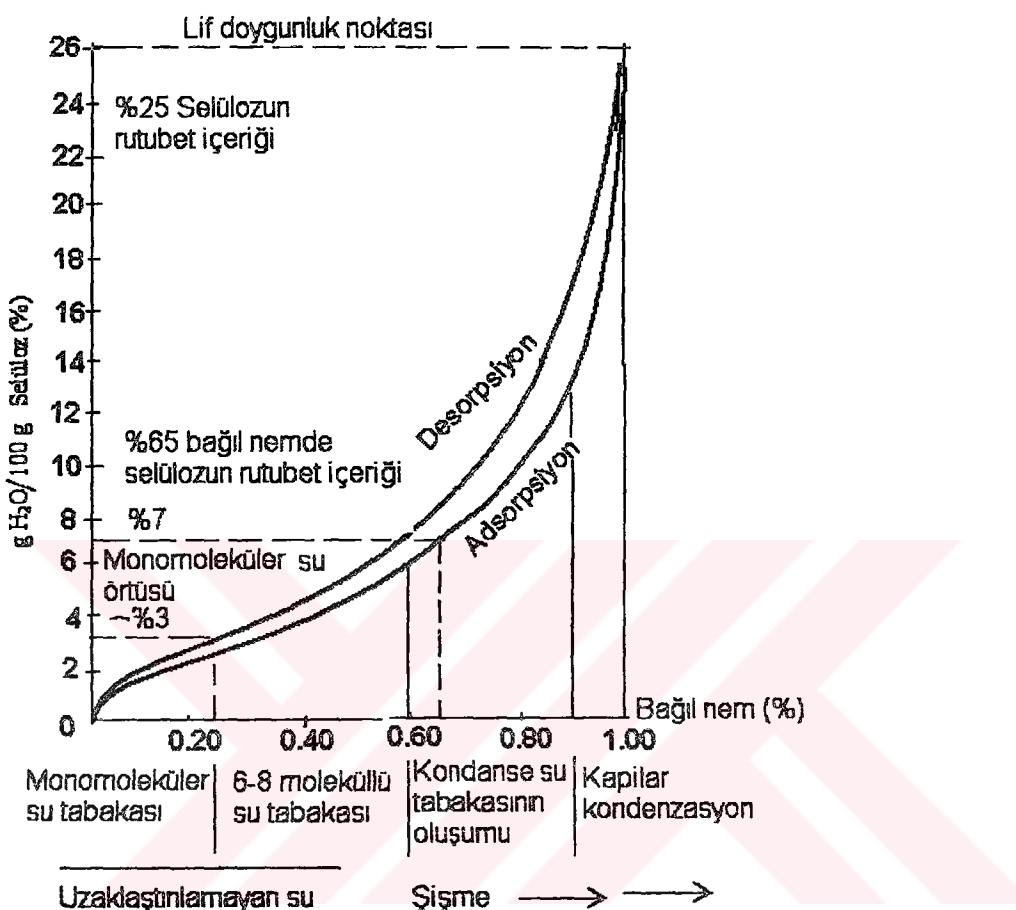
3- Hücre çeperi içersindeki kapilar boşluklarda kondanse olan su.

Sorpsiyon olayında yukarıda belirtilen ikinci ve üçüncü durumlar önem taşımaktadır. (Berkel, 1970). Selülozon (odunun) su adsorpsiyonunda Şekil 2'de de görüldüğü üzere dört evre vardır: Çevredeki hava nemliliğinin %20'ye yükselmesine kadar selüloz zincir moleküllerinin serbest -OH grupları, çevresindeki su buharı moleküllerindeki hidrojen (-H) grupları ile hidrojen bağıyla bağlanırlar. Kimyasal adsorpsiyon (kemosorpsiyon) denilen bu olayda su molekülleri, hücre çeperleri yüzeylerinde tek moleküllü bir tabaka meydana getirmektedir. Bu durumda odunun rutubeti %3'tür.

Nispi nemliliğin yükselmesiyle su örtüsü de kalınlaşır ve %60 nemlilikte 6-8 moleküllü bir tabaka oluşur. Buna fiziksel adsorpsiyon denilmektedir. Bundan sonra selülozon şişmesi başlamaktadır. Kağıt testlerinde genellikle su miktarı % 7-8 olmaktadır. Çevre havasının nispi nemliliği %90'ı geçtiğinde kapilar kondenzasyon başlamaktadır. Kapilar kondenzasyonda liflerin ince kapilar boşlukları ve farklı tabakalar arasındaki küçük boşluklar, kondanse suyla dolmaktadır.

Desorpsiyon, adsorpsiyon olayının aksını ifade etmek için kullanılan bir terim olup, ıslak liflerin kurutulması sırasında kapilar boşluklarda olan ve şişmeyi sağlayan su

kolaylıkla buharlaşır. Geri kalan su molekülleri selüloza çok sıkı bağlanmış durumdadır. Özellikle sonuncu monomoleküler su tabakasının uzaklaştırılması için ekstrem kurutma koşulları gereklidir (Hafizoğlu, 1987; Berkel, 1970; Nimz, 1988; Örs, 1986).

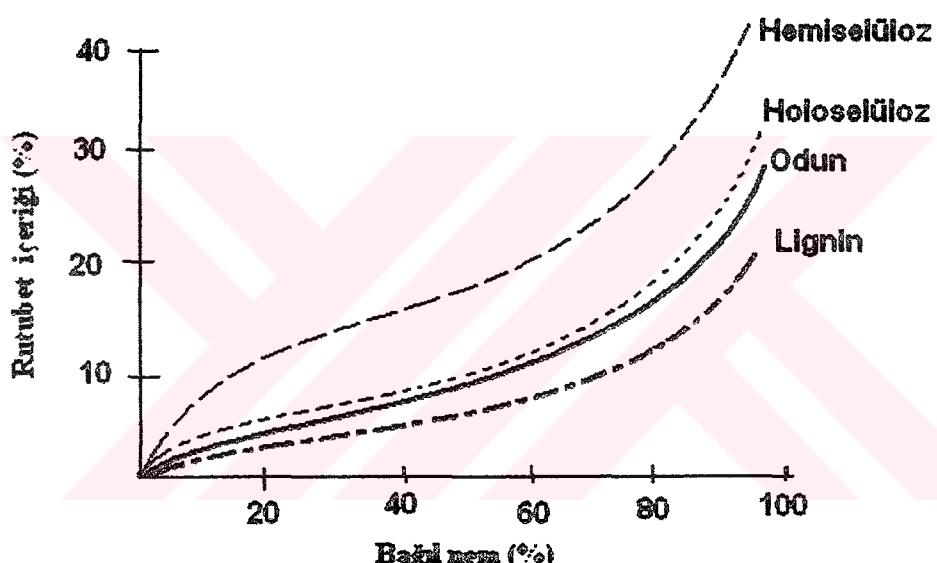


Şekil 2. Su buharı-selüloz sisteminin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri (Nimz, 1988).

Bir ağaç türünden alınan odun numunelerine ait adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri çizildiği takdirde bu iki eğrinin birbiri üzerinde bulunmadığı görülür. Desorpsiyon halindeki denge rutubet eğrisi, adsorpsiyon halindeki denge rutubeti eğrisinin üstünde bulunmaktadır. Buna göre desorpsiyon ve adsorpsiyon arasındaki higroskopik denge farkına "Histerez" denilmektedir.

Selüloz, hemiselülozun ve ligninin su sorpsiyon miktarları farklıdır. Şekil 3'de görüldüğü üzere hemiselüoz selülozdan, selülozda ligninden daha higroskopiktir (Rowell, 1988). Buradan selüloz ve hemiselülozun odunun, su (rutubet) almasından sorumlu esas bileşenler olduğu anlaşılmaktadır.

Odunu oluşturan bileşiklerdeki hidroksil gruplarının hepsi rutubetten etkilenmemektedir. Sumi vd. (1964), ladin odunundaki hidroksil gruplarının sadece %60'ının, huş odunundaki hidroksil gruplarının sadece %53'nün suya karşı duyarlı olduğunu ortaya koymuştur. Stamm (1964), odundaki selülozun %65'inin kristalen yapıda olduğunu ve bu sebeple suya karşı duyarlı olmadığı sonucuna varmıştır. Browning (1963), Okaliptüs (*Eucalyptus regnans*) odununu kullanarak hücre çeper bileşenlerinin su sorpsiyonuna olan ilgisini çalışmıştır. Toplam su sorpsiyonunun %47'si selülozdan, %37'si hemiselülozdan ve %16'sı ligninden kaynaklandığını tespit etmiştir (Rowell, 1988). Özet olarak; higroskopik olan hücre çeper polimerleri suya karşı duyarlı olup, hem hücre çeperinin dolayısıyla da ağaç malzemenin genişlemesine neden olmaktadır.



Şekil 3. Hemiselüloz, holoselüloz, klason lignini ve oduna ait sorpsiyon izotermeleri (Rowell, 1988).

1.5. Odun Modifikasyon Yöntemleri

Odun modifikasyonun amacı çevre dostu bir yolla odunun yapısını değiştirmek dayanıklılığını artırmaktır. Dayanıklılığının yanı sıra modifikasyon ile odunun boyutsal kararlılığı, sertliği, UV-direnci ve adsorpsiyon direnci gibi bir takım özellikleri artırılabilmektedir. Bu iyileşmeler oduna, muamele edilmemiş oduna göre daha fazla kullanım alanı sağlamaktadır (Hornan, 2000).

Odun modifikasyon yöntemlerini oduna etki ediş biçimlerine göre iki ana gruba ayırmak mümkündür. Bunlar:

- 1) Odunda kimyasal reaksiyon veren yöntemler,
- 2) Odunda kimyasal reaksiyon vermeyen yöntemlerdir.

1.5.1. Odunda Kimyasal Reaksiyon Vermeyen Yöntemler

Bu grupta yer alan yöntemlerde, odunun hücre çeperi bileşenleriyle ve/veya odun bünyesine verilen kimyasal maddelerin kendi arasında herhangi bir kimyasal reaksiyon meydana gelmemektedir. Kullanılan kimyasal maddelerin odunda bulunan hücresel ve kapilar boşluklara yerleşmesi (blokasyon) söz konusudur. Bu yöntemlerin ağırlıklı amacı mekanik direnç özelliklerini iyileştirmekten çok odun-su etkileşimini azaltmaya yöneliktir (Yıldız, 1994). Buna göre söyle bir sınıflandırma yapmak mümkündür (Yıldız, 1994; Lignovisionen, 2002):

- 1) Kimyasal madde kullanılmayan yöntemler,
 - a) Su buharıyla muamele ve kurutma işlemi,
 - b) Yüksek sıcaklık uygulamaları,
 - c) Enzimatik uygulamalar
 - d) Genetik ve amenajman uygulamaları
- 2) Kimyasal madde kullanılan yöntemler,
 - a) Rutubete karşı koruyucu dış ve iç yüzey tabakaları oluşturma (yağlı vernikler, saf beziracı verniği ve lakkı ve parafin),
 - b) Suda çözünen tuz ve şekerlerle muamele (inorganik tuzlar),
 - c) Suda çözünen polimerlerle muamele (PEG).

1.5.2. Odunda Kimyasal Reaksiyon Veren Yöntemler

Bu grupta yer alan yöntemlerde, odun bünyesine verilen kimyasal maddelerle hücre çeperi bileşenleri (selüloz, hemiselüloz, ve lignin) arasında ve/veya kullanılan kimyasal maddelerin kendi arasında kimyasal bir reaksiyonun meydana gelmesi söz konusudur. Kullanılan kimyasal maddeler gerek hücresel ve kapilar boşlukları doldurarak gerekse odunun kimyasal yapısını değiştirerek (modifiye ederek) etkili olmaktadır. Bu yöntemlerde amaç odunun çalışmasını azaltmanın yanı sıra, mekanik direnç özelliklerini ve biyolojik dayanımını artırmak biçiminde ifade edilebilir (Yıldız, 1994). Buna göre söyle bir sınıflandırma yapmak mümkündür:

- 1) Odun bileşenleriyle bağ yapmayan kimyasal maddelerin kullanıldığı yöntemler,
 - a) Vinil monomerleriyle muamele (stiren, metil metaakrilat vb.),
 - b) Bazı sentetik reçinelerle muamele (fenol-formaldehit ve epoksi reçineleri),
- 2) Odun bileşenleriyle bağ yapan kimyasal maddelerin kullanıldığı yöntemler,
 - a) Ester formu oluşturan yöntemler,
 - I) Anhidritlerle muamele (Asetik anhidrit, suksinik anhidrit, maleik anhidrit vb.)
 - II) İzosyanatlarla muamele (metil izosyanat, bütül izosyanat vb.),
 - b) Asetal formu oluşturan yöntemler (formaldehit),
 - c) Eter formu oluşturan yöntemler (etilen oksit, propilen oksit, bütilen oksit vb.).

Bir çok odun modifikasyon yöntemi blokasyon, çapraz bağlanma, esterleştirme veya termik işlemle hücre çeper bileşenlerinin hidrofil -OH gruplarının değiştirilebileceği esasına dayanmaktadır. Asetillendirme veya çapraz bağlanma yoluyla ya -OH gruplarının miktarı azaltılabilimekte yada suya olan ilgisi reçinelerle veya odun bünyesine verilen monomerin polimerizasyonuyla azaltılmaktadır. İlk verilen örnekte odun bileşenleriyle bir veya birden fazla kimyasal arasında kovalent bağ oluşumu (hücre çeper bileşenlerinin kimyasal modifikasyon=direk kimyasal modifikasyon) söz konusudur. İkinci örnekte ise özellikle Van der waals bağları gibi çok zayıf hidrojen bağları ya meydana gelmekte yada hiç çalışmamaktadır (indirek kimyasal modifikasyon) (Lignovisionen, 2002).

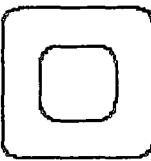
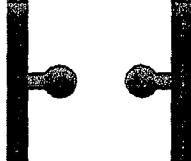
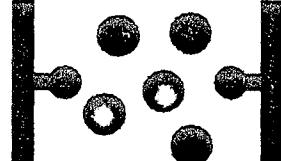
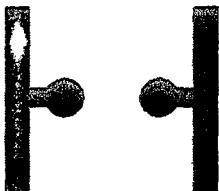
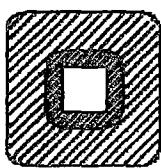
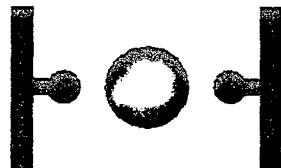
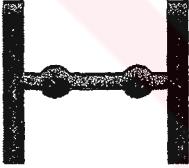
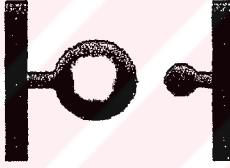
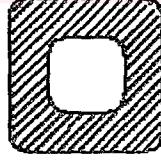
Enzimatik modifikasyonlar başlığı altında odun polimerlerinin enzimler aracılığıyla küçük birimlere indirgenmesi anlaşılmaktadır. Spesifik enzimleri sayesinde farklı enzimler kullanılarak istenen odun polimerine müdahale edilebilmektedir. Bu sayede odunun disintegrasyonu sağlanabilmekte veya emprenye edilebilirliği artırılabilmektedir (Lignovisionen, 2002).

Mekanik modifikasyonlarda odun belirli mekanik özelliklerin değiştiği yönde, özel pres yöntemleriyle modifiye edilmektedir. Örneğin izostatik preslemede (Calignum) odun, hücre lümen boşlukları kalmayacak şekilde yoğunlaştırılmaktadır. Bu patent sayesinde odunun sertliği ağaç türüne bağlı olarak %48-70 oranında artırlabilmektedir (Lignovisionen, 2002).

Esasen genetik ve amenajman uygulamaları odun modifikasyon yöntemlerinin arasında derlenmemesi gereklidir. Ancak yinede genetik müdahaleler yoluyla odun özelliklerinin değiştirebileceği bilinmelidir. Wodzicki (2001) genetik müdahaleler yanında amenajman planları ile odun kalitesi ve bazı odun özelliklerinin iyileştirilebileceğini

bildirmektedir. Bu yöntem sayesinde ağaçta daha kesilmeden önce müdahale edilebilmektedir (Lignovisionen, 2002).

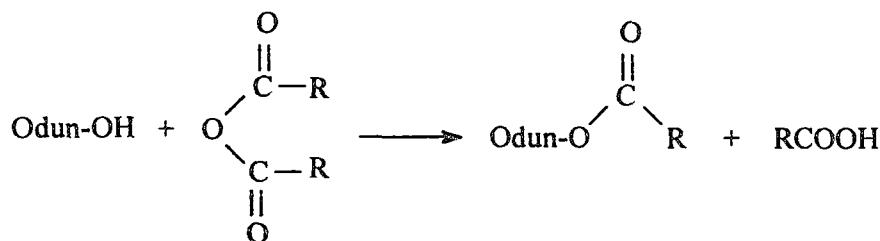
Aşağıdaki şekilde çeşitli odun modifikasyon yöntemleri gösterilmiştir.

		
Muamele edilmemiş hücre çeperi	Hücre çeper bileşenleri -OH grupları ile birlikte	Hücre çeper bileşenleri arasında su molekülleri
		
Yapısı değişmemiş hücre çeper bileşenleri	Hücre çeperi şişmiş	Şişirici kimyasallar boşluklarda (blokasyon)
		
Çapraz bağlanma	-OH gruplarının hidrofobik gruplarla sübsitüsyonu	-OH gruplarının uzaklaşması ve zincirin kısalması
		
Dolu lümen	Modifiye edilmiş hücre çeperi	

Şekil 4. Çeşitli odun modifikasyon yöntemleri (Homan, 2000).

1.5.2.1. Anhidritler ve Esterleştirme Yöntemi Hakkında Genel Bilgiler

Karboksilli anhidritler odun hücre çeperindeki hidroksil gruplarıyla reaksiyona girmektedir. Eğer, reaksiyon düz zincirli bir anhidrit ile gerçekleşirse yan ürün olarak ilgili anhidritin karboksilli asidi meydana gelmektedir. Aşağıdaki şekilde odunun bazı düz zincirli anhidritlerle olan reaksiyonu görülmektedir (Hill, 2000).



R= -CH₃ (Asetik anhidrit), R= -C₂H₅ (Propiyonik anhidrit), R= -C₃H₇ (Butrik anhidrit), R= -C₄H₉ (Valerik anhidrit), R= -C₅H₁₁ (Hekzanoik anhidrit), R= -C₆H₁₃ (Heptanoik anhidrit)

Şekil 5. Odunun düz zincirli anhidritlerle reaksiyonu (Hill, 2000).

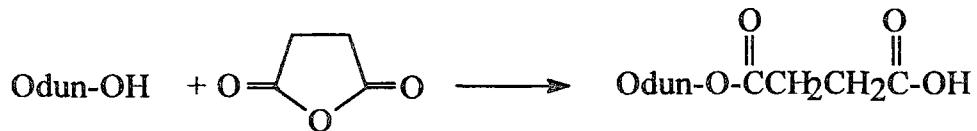
Asetillendirme işleminde bir asetil grubu odunun tek bir hidroksil grubuyla reaksiyona girmekte ve reaksiyon tamamlanmaktadır (Vick ve Rowell, 1990a). Bu nedenle modifikasyon sonucu meydana gelen ağırlık artışı sübstitüye olmuş hidroksil grubu sayısına eşittir (Hill, 2000).

Odunun suksinik anhidrit (SA), maleik anhidrit (MA) ve fitalik anhidrit (FA) gibi halkalı anhidritlerle olan reaksiyonu sonucu yan ürün meydana gelmemekte ve reaksiyon kovalent ester bağıyla oduna bağlı bulunan serbest bir karboksilli asitle sonuçlanmaktadır (Hill, 2000; Hill ve Mallon, 1998). Şekil 6'da odunun çeşitli anhidritlerle olan reaksiyon mekanizmaları verilmiştir.

Şekil 7'de görüldüğü üzere SA veya MA'in hücre çeper bileşenlerinin hidroksil grubuyla reaksiyona girmesi sonucu serbest karboksilli asit içeren bir yapı meydana gelmektedir (monoester oluşumu). Reaksiyon ilerlediğinde karboksilli asit ve odunun hidroksil grupları arasında bir çapraz bağlanma oluşmaktadır. Bu reaksiyona diester oluşumu denmektedir (Hassan vd., 2000a).

Esterleştirilmiş liflerde meydana gelen çapraz bağlanma (diester oluşumu) molekül içi (intramoleküler) olup moleküller arasında (intermoleküler) değildir. Bir başka ifadeyle esterleştirme sırasında oluşan çapraz bağlanma lif içinde olmakta ve eğer olursa farklı lifler arasında çok az meydana gelmektedir (Hassan vd., 2000b).

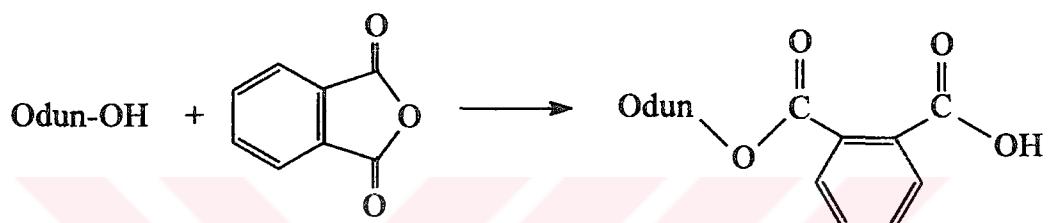
Hill ve Mallon (1998) 100 °C'in altında diester miktarının ihmali edilebilecek kadar az olduğunu; ancak, 100 °C'in üzerinde bir artış gösterdiğini bildirmiştir. Odun matriksinin çapraz bağlanma olasılığı boyutsal kararlılık gibi odun özelliklerini etkileyecektir. Bu nedenle mono- /diester oranının bilinmesi önemlidir.



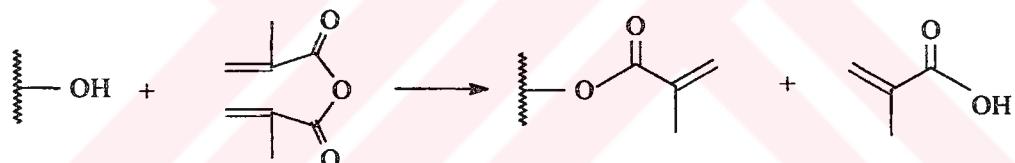
Suksinik anhidrit (Chang ve Chang, 2001a).



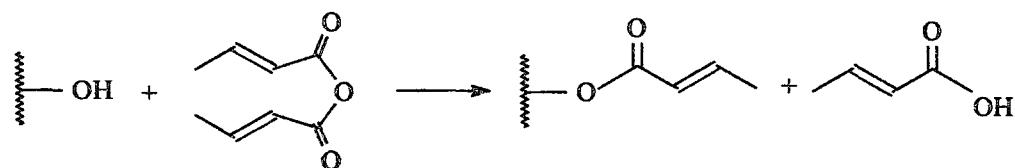
Maleik anhidrit (Chang ve Chang, 2001a).



Fitalik anhidrit (Chang ve Chang, 2001a).

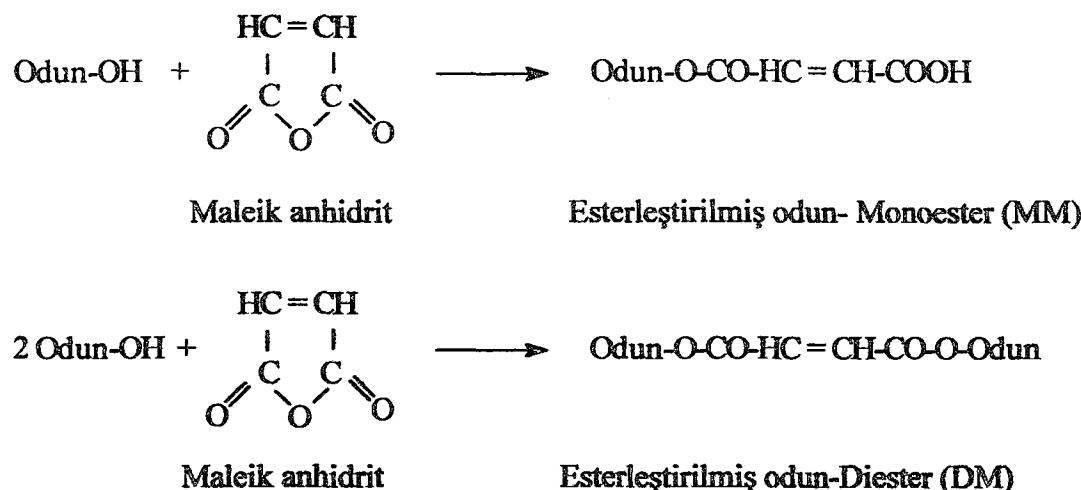


Metakrilat anhidrit (Hill vd., 2001).



Krotonik anhidrit (Hill vd., 2001).

Şekil 6. Odunun bazı halkalı anhidritlerle reaksiyonu



Şekil 7. Monoester ve diester oluşumu (Timar vd., 1999).

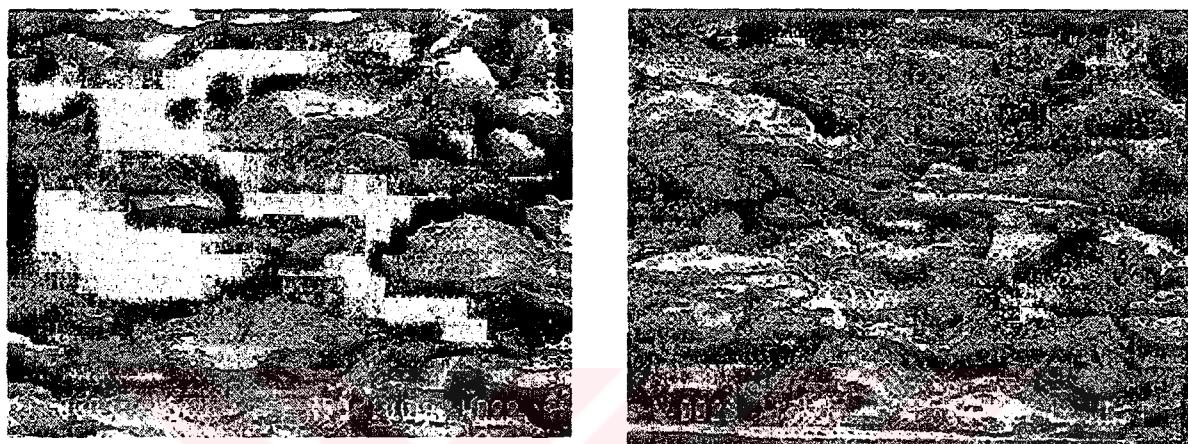
Diester miktarının artışına bağlı olarak levhaların dönüşlü ve dönüsüz kalınlığına şişmesi artmıştır. Bu durum, diester içeriği yüksek liflerin presleme sırasında yeterli akış gösteremediğini ortaya koymuştur. En yüksek monoester (%32.7) ve en düşük diester içeriğine (%2.6) sahip levhaların en az dönüşlü ve dönüsüz kalınlığına şişme özelliği gösterdiği tespit edilmiştir (Hassan vd., 2000b).

Yapılan bir çalışmaya göre reaksiyon sıcaklığının 130 °C'dan ve süresinin 2 saatten fazla tutulmasıyla monoester içeriğinde bir artış meydana gelmemekte, fakat toplam ester ve diester içeriğinde bir artış olmaktadır. Reaksiyon sıcaklığının ve süresinin yükselmesiyle diester oluşumu artmaktadır. Hon ve Xing (1992)'e göre çözücü kullanmadan SA veya MA ile odun tozu 140 °C'in üzerinde reaksiyonu girdiğinde diester miktarı artmakta düşük reaksiyon sıcaklığında ise sadece monoester oluşmaktadır (Hassan vd., 2000a).

Odumun anhidritlerle olan esterleştirme reaksiyonu odunda meydana gelen ağırlık artışı, asit değeri veya sabunlaşma değeri ile değerlendirilebilir. Monoester miktarı asit değerinden, diester miktarı ise asit değeri ile sabunlaşma değeri arasındaki farktan türemektedir (Matsuda, 1987).

Matsuda ve Ueda (1985a) esterleştirilmiş odunda monoester miktarının yükselmesiyle odunun termoplastikliğinin arttığını, diester miktarının yükselmesiyle ise düşüğünü tespit etmişlerdir (Matsuda, 1987). 120 °C'in üzerinde ise diester miktarının arttığı bildirilmiştir (Hill, 2000).

Şekil 8'de 190 °C ve 8 dak. süreyle preslenen ve toplam ester içeriği %13.8 (monoester içeriği %13.6 ve diester içeriği %0.2) ve %35.3 (monoester içeriği %32.7 ve diester içeriği %2.6) olan suksinilenmiş levhaların elektron mikroskobu çekimleri görülmektedir. Buna göre %35.3 ester içeriğine sahip levhaların enine kesiti daha yoğundur. Tüm levha yüzeylerinin oldukça düzgün olduğu bildirilmiştir (Hassan vd., 2000b).



Şekil 8. Suksinilenmiş levhaların elektron mikroskobu çekimleri
(A:Toplam ester içeriği %13.8, B: Toplam ester içeriği %35.3)

MA'in üretiliği veya depolandığı yerler yanmaya karşı dayanıklı ve iyi bir havalandırma sistemine sahip olmalıdır. MA zehirli olup FA'e göre daha tahrış edicidir. Solunum yolları, havada 4mg/L MA bulunması durumunda bile oldukça tahrış olmakta; burun kanamaları, bronş tahrıbatı ve nefes darlığı ortaya çıkabilemektedir. Bunun dışında ayrıca baş dönmesi, bulantı, baş ve mide ağrısı görülebilmektedir. Fazla etkili olduğunda ise böbreklere zarar vermekte ve akciğer ödemine neden olmaktadır (Anonim, 1980).

Beyaz iğne şeklinde olan MA eridiğinde yakıcı bir buhar çıkarmaktadır. Yanıcı olan MA ısı veya alevle temasa geçtiğinde patlayabilmekte ve oksitleyicilerle hemen reaksiyona girebilmektedir. Böyle durumlarda söndürmek için karbondioksit kullanılmalıdır. MA suda çözünerek maleik aside dönüşmektedir. Tozu ve buharı gözlerde, deride ve solunum sisteminde tahrise neden olmaktadır. Yutulması durumunda iç organlarda tahribata sebebiyet vermekte ve uzun süre deriyle teması durumunda yanma oluşabilmektedir (Armour vd., 1982; Felthouse, 2001).

MA çok işlevli ara kimyasallardan olup, neredeyse bütün endüstri kimyasında kullanım yeri bulmuştur. MA, fitalik tipi alkid ve doymamış polyester reçineleri ile yüzey kaplamalarında, yağlayıcı madde ilavelerinde, plastiklerde, kopolimer ve zirai kimyasalların üretiminde önemli bir hammaddedir (Felthouse, 2001).

Çift bağ dışında SA ile aynı yapıya sahip olan MA, odunla reaksiyona daha az girmektedir. Bunun nedeni MA'in kararsız bir yapı göstermesi ve çift bağ nedeniyle rıjt bir yapı kazanarak hücre çeperine penetrasyonunun azalması gösterilmektedir (Rowell ve Clemons, 1992).

Odun lifiyle reaksiyona girmemiş olan MA ve SA'in karboksilli asidi lif levhanın pH'sında önemli bir düşüşe neden olmaktadır. MA'in SA'ten daha fazla asitlige ve hidrofilik şartlara neden olduğu bilinmektedir. Lif materyalinin asitliği nedeniyle resol tipi yerine novalak tipi fenol reçinesi tercih edilmiştir. Çünkü novalak tipi fenol reçinesi pH'daki değişimlere daha az duyarlıdır (Mahlberg vd., 2001).

Yapılan bir çalışmada titrek kavak lifleri ksilende çözündürülümsaf MA ve SA ile muamele edilmiştir. Karşılaştırma yapabilmek amacıyla asetik anhidritle (AA) muamele görmüş örneklerde kullanılmıştır. Kullanılan anhidrit türleri basit bir monoester formu oluşturmuş ve en reaktif anhidritin SA olduğu tespit edilmiştir. Bunu daha sonra AA ve en son olarak MA takip etmiştir. %5 fenol formaldehit (FF) tutkalı kullanılarak ve hiç tutkal kullanılmadan esterleştirilmiş liflerden levhalar üretilmiştir. Tutkal kullanılan levhalarda pres sıcaklığı 190 °C ve pres süresi 10 dak. seçilirken, tutkalsız basılan levhalarda 210 °C ve pres süresi 5 dak. olarak alınmıştır. Tutkal kullanılmadan üretilen liflevhalar üzerinde yapılan SEM (elektron mikroskopu) çekimleri sonucunda MA ve SA'in, liflere bir termoplastik özelliği kazandırdığı tespit edilmiştir. Ancak bu durum AA'lı levhalarda gözlenmemiştir. SA ile muamele edilmiş liflerin en fazla termoplastik özellik gösterdiği bildirilmiştir. Bunun nedeni olarak SA'in daha fazla reaktif olması ve oduna daha fazla ağırlık artışı kazandırması şeklinde açıklanmıştır (Rowell ve Clemons, 1992). Anhidritin türüne bakılmaksızın esterleştirilmiş liflerden %5 FF ilavesiyle üretilen levhaların denge rutubet miktarı ve kalınlığına şişmesi ağırlık artışına bağlı olarak azalmıştır (Rowell ve Clemons, 1992; Clemons vd., 1992). Esterleştirilmiş liflerin denge rutubet içeriği ağırlık artışına bağlı olarak azalduğu bildirilmiştir (Clemons vd., 1992). Presleme sırasında levhada oluşan gerilim nedeniyle levhalarda geri dönüsüz (kalıcı) şişme meydana gelmektedir. Asetillendirilmiş liflerden levha üretimi sırasında oluşan kalıcı şişme kontrol levhalarının yarısı kadardır. Maleillenmiş ve suksinilenmiş liflerden üretilen levhalarda ise kalıcı şişme

meydana gelmemiştir. Bu liflerin termoplastikliğinin yüksek olması nedeniyle presleme sırasında gerilim oluşmamaktadır (Rowell ve Clemons, 1992; Clemons vd., 1992).

Hassan ve arkadaşları (2000a), SA kullanarak yaptıkları çalışma sonucu, yüksek ester içeriğinde reaksiyon sıcaklığının ve süresinin artmasıyla diester miktarının yükseldiğini tespit etmişlerdir. IR çekimleri, esterleştirilmiş şeker kamişi örneklerinin kristalenlik indeksinin, ester miktarının artışıyla değişmediğini göstermiştir. Termogravimetrik analiz sonuçları ise esterleştirilmiş örneklerin termal stabilitesinin kontrol örneklerine göre daha az olduğunu ortaya koymuştur. Esterleştirilmiş liflerin termal stabilitesinin azalması serbest karboksil grubunun kopması veya ester bağınnın kopması yada her iki nedenden meydana gelmiş olabilir.

SA ve şeker kamişi lifleri kullanılarak yapılan bir çalışmada 130 °C'da reaksiyon süresinin 2-3 saatte fazla tutulmasıyla ağırlık artışında önemli bir değişim meydana gelmemiştir. 160 °C'da 1 saatlik reaksiyon süresinin ardından da ağırlık artışında bir değişim bulunmamıştır. Ancak 2 saatte sonra ağırlık artışında ani bir yükselme meydana gelmiştir. Bunun nedeni liflerin bozunması ve bozunum ürünlerinin SA ile reaksiyona girmesi sonucu meydana geldiği bildirilmiştir. Liflerin SA ile 160 °C'da ve 3 saat reaksiyonu sonucu liferde şiddetli bozunmalar meydana geldiği bildirilmiştir (Hassan vd., 2000a).

Xiao ve çalışma arkadaşları (2001) kavak, mısır sapı, arpa, buğday ve çavdar sapı lignininin sıvı bir ortamda SA ile modifiye etmişlerdir. FT-IR, termogravimetrik analiz ve diferansiyel kalorimetri yöntemleri ile lignin yapısında meydana gelen değişiklikler belirlenmiştir. Buna göre suksinilenmiş ligninin termal stabilitesinin modifiye edilmemiş ligninden daha fazla olduğu görülmüştür.

Yapılan bir çalışmada üre formaldehit (ÜF) tutkalı kullanılarak propiyonik anhidrit (PA) ile modifiye edilmiş yongalardan tek tabaklı yonga levhalar üretilmiştir. Levhaların kalınlığına şışmesi kontrol levhalarına göre %104 oranında iyileşirken; çekme direncinin azalduğu bildirilmiştir (Papadopoulos ve Gkaraveli, 2003a).

Bir başka çalışmada ise boş hurma meyve lifleri katalizör kullanmaksızın AA, PA ve SA ile muamele edilmiştir. Anhidritlerle muamele edilen liflerin özellikleri iyileşirken; modifiye edilmemiş liflerin mekanik özellikleri zayıf ve su alması yüksek bulunmuştur. Asetilenmiş liflerden üretilen kompozitler en iyi çekme, bükme (flexural), sıkışma (impact) ve sertlik özellikleri göstermiştir. Bunu propiyoniklenmiş ve suksinilenmiş liflerden üretilen levhalar takip etmiştir (Khalil vd, 2001).

Hill ve arkadaşları (2001) çam diri odun kesitlerini krotonik anhidrit (KA) ve metakrilat anhidrit (MEA) ile modifiye etmişlerdir. Çözücü olarak piridin kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı olarak 100 °C ve reaksiyon süresi olarak KA için 3 saat ve MEA için 6 saat tercih edilmiştir. Modifikasyon işleminin ardından odun örnekleri eskimeye maruz bırakılmıştır (QUV artificial weathering). Deney öncesi ve sonrasında örneklerin parlaklıği ve çekme direnci belirlenmiştir. Tablo 3'de kontrol, MEA, KA ve karşılaştırma yapabilmek için sadece piridin ile modifiye edilmiş örneklerin QUV öncesi ve sonrası parlaklık ve çekme direnç değerleri verilmiştir. Tablo 3 incelendiğinde QUV'ye maruz kalmış kontrol örneklerinin çekme direncinin yaklaşık %90 oranında azaldığı görülmektedir. KA veya MEA ile modifiye edilen örneklerin QUV deneyi sonrası çekme direnci belirlenmemiştir. Bunun nedeni örneklerin çok kırılgan bir hale gelmesidir.

Tablo 3. Esterleştirilmiş örneklerin parlaklığı ve çekme direnci

	Parlaklık (%)		Çekme Direnci (MPa)	
	QUV öncesi	QUV sonrası	QUV öncesi	QUV sonrası
Kontrol	100	20	47.0	8.3
Piridin	50	20	42.8	-
MEA	82	27	44.0	-
KA	91	30	39.0	-

Odun liflerinin çeşitli anhidritlerle muamele edildiği bir çalışmada, elde edilen ağırlık artışı AA için %20, MA ve SA için %15 olarak tespit edilmiştir. Fenol formaldehit (FF) tutkalı kullanılarak 180 °C'da basılan 750 kg/m³ yoğunluktaki levhaların eğilme, çekme ve 24 saat kalınlığına şişme değerleri aşağıdaki Tablo 4'de verilmiştir. Tablodan görüldüğü üzere suksinillenmiş liflerden üretilen levhaların eğilme ve çekme dirençleri artmış ve kalınlığına şişme özelliklerini azaltmıştır (Mahlberg vd., 2001).

Tablo 4. Esterleştirilmiş liflerden üretilen levhaların bazı özellikleri

Kimyasal Madde	Eğilme Direnci (MPa)	Çekme Direnci (MPa)	Kalınlığına Şişme (%)
Kontrol	35.6	0.97	26.1
AA	37.7	1.13	2.5
MA	29.6	1.91	5.6
SA	38.5	2.30	4.5

Yapılan bir başka çalışmada çam (*Pinus sylvestris L.*) ile kayın (*Fagus sylvatica L.*) örnekleri asetonda çözündürülmuş SA ile esterleştirilmiştir. Çam örnekleri için %16 ağırlık artışı ve %43 su itici etkinlik sağlanırken; bu oran kayın örnekleri için sırasıyla %15 ve %32 olarak tespit edilmiştir. Çam ve kayın örneklerinin çeşitli mantarlara 8 ve 16 hafta süreyle maruz bırakılması sonucu Tablo 5'de görülen değerler elde edilmiştir. Buna göre SA'in mantarlara karşı direnç sağladığı ancak bunun yeterli olmadığı bildirilmiştir (Van Acker vd., 2003).

Tablo 5. Mantar çürüklüğü test sonuçları

8 Hafta	Çam diri odunu		Kayın
	<i>Coniophora puteana</i>	<i>Poria placenta</i>	<i>Coniophora puteana</i>
Kontrol	29	31	24
SA	13	24	8
16 Hafta			
Kontrol	48	43	49
SA	26	30	13

Marcovich ve arkadaşları (1996) odun liflerini ılımlı koşullar altında (oda sıcaklığında ve katalizör kullanmadan) MA ile muamele etmişlerdir. Çözücü olarak asetonun kullanıldığı bu çalışmada sadece asetonla muamele edilmiş liflerin su tutma kapasitesi 5.76 iken bu değer maleillenmiş lifler için 5.05 olarak tespit edilmiştir.

Freddi ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada (1999) pamuk lifleri suksinik ve glutarik anhidrit ile modifiye edilmiştir. Tablo 6'da görüldüğü üzere reaksiyon sıcaklığı ve süresinin artmasıyla ağırlık artışının ve açılı miktarının yükseldiği tespit edilmiştir. Modifiye edilmiş pamuk liflerinin kristalennliğinin değişmediği bildirilmiştir.

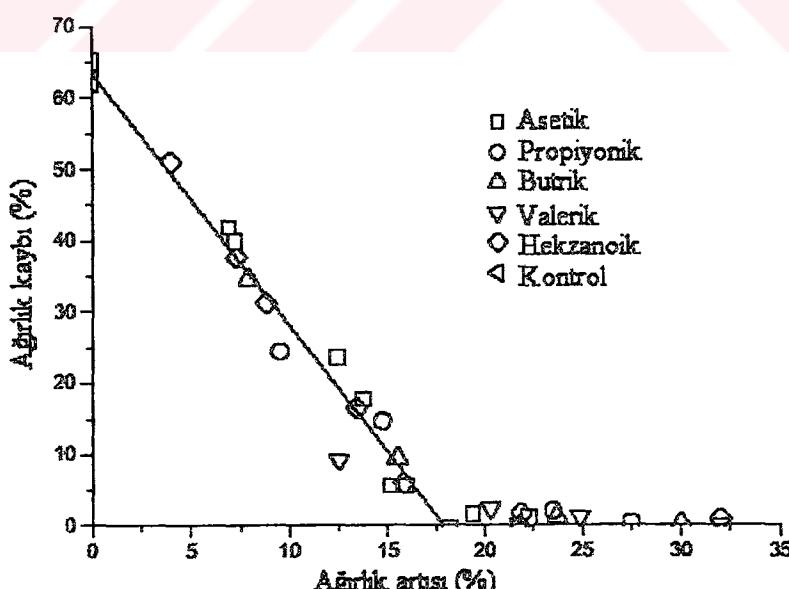
Tablo 6. Suksinik ve glutarik anhidritte modifiye edilmiş liflerin özellikleri

Reaksiyon şartları	Suksinik Anhidrit		Glutarik Anhidrit	
	Ağırlık Artışı (%)	Açılı miktarı (mol/10 ⁵ g)	Ağırlık Artışı (%)	Açılı miktarı (mol/10 ⁵ g)
65 °C, 1 saat	12.6	111.8	9.6	76.8
80 °C, 2 saat	18.9	158.9	23.0	163.9

Yapılan bir çalışmada çeşitli lignoselülozik maddeler asetillendirilmiş ve bunlardan daha sonra %10 FF ilavesiyle liflevhalar üretilmiştir. Asetillendirme işleminin uygun bir tutkalın seçilmesi durumunda tüm levhaların boyutsal kararlılığını artırdığı ve mekanik özellikleri iyileştirdiği bildirilmiştir (Gomez-Bueso vd., 2000).

Başka bir çalışmada odun örnekleri farklı iş akışlarıyla FA, MA, oktadesil suksinik anhidrit ve SA ile modifiye edilmiş ve bu örneklerin beyaz ve esmer çürüklük mantar direncine karşı etkinliği araştırılmıştır. SA'ın mantar çürüklüğünün engellenmesine en az etkili kimyasal olduğu bulunmuştur (Rijckaert vd., 1998). Bu sonuç Forster vd. (1997) ile uyumlu olmuştur. Suttie ve arkadaşları (1997) SA ile modifiye edilen sarı çam odunlarının, yumuşak çürüklük mantarının etkinliğini artırdığını tespit etmişlerdir.

Yapılan bir çalışmada çam odunu asetik, propiyonik, butrik, valerik ve hekzanoik anhidritlerle modifiye edilmiştir. Aşağıda Şekil 9'da görüldüğü üzere biyolojik direncin ağırlık artışının bir fonksiyonu yani hücre çeperinin şişmesi ile ilişkili olduğu ve -OH sübstansiyonuya ilişkili olmadığı tespit edilmiştir. Hücre çeperinin şişmesiyle hücre çeperinde bulunan mikrokapilar boşluklar bloke edilmekte ve böylelikle miseller içeriye girememektedir. Bunun yanı sıra ağırlık artışı ile lif doygunluk noktası arasında bir ilişki olduğu ve bu değişimin -OH gruplarının sübstansiyon miktariyla ilişkili olmadığı ortaya konmuştur (Hill vd., 2004; Papadopoulos ve Hill, 2003b).



Şekil 9. Çeşitli anhidritlerle modifiye edilen *P. nigra* odunun biyolojik direnci (Hill ve Hale, 2004).

Matsuda ve Ueda (1985a), tamamen termoplastik bir materyal elde etmek için odunun esterleştirilmesini yaygın bir şekilde araştırmışlardır. Odun tozu dimetilformamidte çözündürülmüş SA ile 60 °C'in üzerindeki bir sıcaklıkla 3 saat süreyle muamele edilmiştir. Esterleştirilmiş odun tozunun 570 kg/cm²'lik bir basınç altında, 180 °C ve 10 dak.'da hemen yumuşadığı belirlenmiştir. Çeşitli anhidritlerle esterleştirilmiş odunların yumuşamaları (termoplastik özellikler) aşağıda görülen anhidrit sırasında azaldığı tespit edilmiştir (Rowell ve Clemons, 1992): suksinik anhidrit > maleik anhidrit > fitalik anhidrit.

SA reaksiyona daha fazla girdiği için MA'e kıyasla plastikleyici özelliği daha iyi olduğu yapılan bir çalışmada tespit edilmiştir (Rowell vd., 1993).

Odunun, SA ile muamele edilmesi sonucu çözeltilerden bakır, kadmiyum gibi ağır metallerin uzaklaştırılması mümkün değildir. Adsorplama kabiliyetinin yanı sıra bu tür adsorplayıcıların maliyetinin düşük olması da endüstriyel atık suların temizlenmesinde umut verici bir çözümüdür (Marchetti vd., 2000).

Yapılan bir çalışmada sarı çam kaplamaları suksinik, maleik ve fitalik anhidrit ile modifiye edilmiştir. Buna göre şu sonuçlar belirlenmiştir:

1. Hızlandırılmış yapay dış koşullarına (artificial accelerated weathering) bırakılan suksinillenmiş veya maleillenmiş odun kaplamalarında meydana gelen ağırlık kaybı daha az olmuştur. FA ile modifiye edilmiş kaplamaların ağırlık kaybı ise kontrol örneğine kıyasla daha fazla olmuştur. Bunun nedeni olarak monoester ve diester bağının kopması gösterilebilir.

2. Esterleştirme ile odun kaplamalarının çekme direnci azalmaktadır. Özellikle bu durum MA ile muamele edilmiş kaplamalarda daha belirgin bulunmuştur (Evans, 1998).

Yapılan bir başka çalışmada farklı reaksiyon sıcaklığı, süresi ve SA konsantrasyonu kullanılarak esterleştirilen liflerden tutkal ilavesi olmadan 0.3 cm kalınlık ve 1.36 gr/cm³ yoğunluğunda levhalar üretilmiştir. Buna göre levhaların boyutsal kararlılığının suksinillenmiş liflerin toplam ester ve monoester/diester miktarına bağlı olduğu bulunmuştur. Monoester içeriğinin artmasıyla levhaların eğilme, çekme direncinin ve sertliğinin yükseldiği tespit edilmiştir (Hassan vd., 2000b).

Papadopoulos'un (2005) yaptığı bir çalışmada aynı ağırlık artışında asetik ve maleik anhidrit ile esterleştirilen odunun higroskopikliğinin asetilenmiş odundan daha az olduğu bildirilmiştir.

Pinus radiata (Monteri çamı) dırı odun ve MDF örnekleri SA ile muamele edilerek; bu örnekler üzerinde daha sonra boyutsal kararlılık ile beyaz (*Coriolus versicolor*) ve

esmer çürüklük (*Coniophora puteana*) testi uygulanmıştır. Suksinilenmiş örnekler beyaz çürüklük mantarına karşı dirençli; esmer çürüklük mantarına dirensiz ve *A. punctatum*'a karşı biraz direnç göstermiştir. Suksinillendirme işlemi örneklerin boyutsal kararlılığını arttırmıştır (Parker vd., 1992).

Timar ve arkadaşları (1998), %13.6 ağırlık artışında MA ile modifiye ettiğleri kavak kaplamalarını 12 hafta süreyle beyaz çürüklük mantarı olan *Coriolus versicolor*'a mantarına maruz bırakmışlardır. Maleilleenmiş kaplamalarda %20.6, kontrol örneklerinde ise %61.8'lik ağırlık kaybı tespit edilmiştir.

Yapılan bir başka çalışmada AA, SA, MA ve FA ile muamele edilmiş *China fir* (*Cunninghamia lanceolata* var. *lanceolata*) odunları ışık stabilitesi bakımından (light stability) karşılaştırılmıştır. Esterleştirme sonucu odunda meydana gelen renk değişimi en fazla 13.04 ile MA'te bunu 9.46 ile FA, 5.96 ile SA ve 3.53 ile AA takip etmiştir. CP/MAS ¹³C NMR analiz sonuçları esterleştirmenin amorf selülozda başlıca C-6'da gerçekleştiğini ortaya koymuştur. 24 günlük UV ışınımı maruz bırakılan esterleştirilmiş odun örneklerinde en fazla renk değişimi FA'te meydana gelmiştir. Asetillendirilmiş odun örneklerinde meydana gelen renk değişimi ve sarılık indeksi kontrol örneklerine göre daha az bulunmuştur. Bu durum asetillendirme işleminin odunun fotosararmasını (photoyellowing) engellediğini göstermektedir. Buna ilaveten UV-VIS spektral analiz sonuçlarına göre fotodegradasyon nedeniyle meydana gelen kromoforların miktarı FA'te yüksek ve AA'te ise az bulunmuştur. Asetillendirme işlemiyle odun yüzeyindeki renkli türevlerin oluşması engellenmekte ve bunun sonucu olarak renk değişimi azalmaktadır (Chang ve Chang, 2001a).

Çam odunu etil alkolde çözündürülümsü MA ve asetonda çözündürülümsü SA ile modifiye edilmiştir. Bu örnekler daha sonra 16 hafta süreyle mantar çürüklüğü testine tabii tutulmuştur. Elde edilen ağırlık kayıpları Tablo 7'de gösterilmiştir. Modifiye edilmiş örneklerin Brinell sertliğinin arttığı bildirilmiştir (Epmeier, 2003).

Yapılan bir çalışmada nötr bir pH'da ester bağlarının suya olan direncini belirlemek için modifiye edilen odun örneklerin boyutsal kararlılığı belirlenmiştir. Bu amaçla odun örnekleri toplam 10 kere olmak üzere suya batırma/etüvde kurutma işlemeye tabii tutulmuştur. Suya batırma sonrası modifiye edilmiş örneklerde meydana gelen ağırlık kaybının çok az olduğu ve bunun hücre ceperinin şişmesi ile ilgili olduğu bildirilmiştir (Hill ve Jones, 1996).

Tablo 7. Suksinilenmiş ve maleilleenmiş odunda meydana gelen ağırlık kayıpları

Ağırlık Artışı (%)	16 hafta sonra meydana gelen ağırlık kaybı (%)		
	<i>Postia placenta</i>	<i>Coriolus versicolor</i>	
Kontrol	-	69.10	31.85
SA	13.6	27.92	4.11
	23.9	14.01	2.91
MA	8.8	3.52	0.15

Çam odunu ve bir çok farklı anhidrit kullanılarak yürütülen başka bir çalışmada şu sonuçlar elde edilmiştir: Altı günün sonunda suksinilenmiş odunlarda termitlerin (*Coptotermes frenchii*) %50'si ölmüştür. Kontrol örneklerinde ise bu durum 21 gün sürmüştür. *C. versicolor* (beyaz çürüklük) ve *C. puteana* (esmer çürüklük) mantarı kullanılarak yürütülen çürüklük deneylerinde suksinilenmiş odunun direnci kontrol örneklerine göre daha iyi olduğu ortaya konmuştur (Dawson vd., 1999).

Papadopoulos ve Traboulay (2002a) tarafından *Picea abies* (Avrupa ladinî) yongaları AA ile 120 °C'da 30 ve 60 dak. süreyle reaksiyona tabii tutulmuştur. Buna göre %11.2 ve %20.4 ağırlık artışı elde edilmiştir. Asetillendirilmiş yongalardan üretilen yönlendirilmiş yonga levhaların kalınlığına şısmesi ve su alması kontrol levhalarına göre iyi olmuştur. Ancak çekme direnci %19 daha az bulunmasına rağmen standartta belirtilen değerleri sağlamıştır.

Matsuda (1987) katalizör kullanmadan dimetilformamidte çözündürülmüş SA'ı kullanarak odun tozunu 3 saat boyunca 60-200 °C arasında değişen reaksiyon sıcaklıklarında modifiye etmiştir. Bulgulara göre reaksiyon 60 °C'da başlamakta ve 80°C üzerinde belirgin olmaktadır. Artan reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak toplam ester miktarı da artmaktadır. SA erime noktasının (120 °C) altında reaksiyona girmektedir. 100 °C'in altında toplam ester ile monoester miktarı arasında bir yakın korelasyon bulunmaktadır. Bu durum, SA'in oduna monoester bağıyla bağlandığını göstermektedir. Ancak 100 °C'in üzerinde artan sıcaklığa paralel olarak mono- ve diester miktarı artmaktadır. 180-190°C'dan sonra monoester ve ağırlık kaybında bir azalma görülmüştür.

Toplam ester miktarının artmasıyla odunun higroskopikliği düşmektedir. Bu durum kimyasal maddenin hücre çeperini şıırıcı özelliğinden kaynaklanmaktadır. FA, SA ve MA'in higroskopikliği FA > SA > MA şeklinde değişmektedir. Esterleştirilmiş odunun

başlı nemi yüksek ortama konduğunda deesterleştirme (ester bağının hidroliz olması) meydana gelmektedir. Bunun nedeni odun yapısına monoester olarak bağlanan ester bağının bozunması (açılması)'dır (Matsuda, 1987).

Matsuda ve Ueda (1985b) termogravimetrik analiz sonuçlarından toplam ester miktarının artışıyla birlikte, termal stabilitenin azaldığını tespit etmişlerdir. Termal stabilitenin anhidrit türüne de bağlı olup, şu sıralamada değişmektedir: MA > FA > SA (Matsuda, 1987).

Bir başka çalışmada *Populus tremula* L. örnekleri önce MA ile esterleştirilmiş ve daha sonra MA ile glisidil metakrilat veya alil glisidil eterle muamele edilmiştir. Modifiye edilmiş örnekler termoplastik bir özellik göstermiş ve sıcak preste termal olarak şekillendirilmiştir. Örneklerin yüzeyi düzgün ve parlak olmuştur. Modifiye edilmiş örnekler kontrol örnekleriyle kıyaslandığında *Coriolus versicolor* mantarına ve dış hava koşullarına (renk bozulması, UV ile meydana gelen yüzey erozyonu, yağmur suyu ve kük lekenmelerine) karşı dirençli olmuştur (Timar vd., 1999). Maleilleştirme sırasında çözücü olarak N, N-dimetilformamid ve katalizör olarak trietilanolamin kullanılmış olup, 120 °C reaksiyon sıcaklığı ve 1 saat reaksiyon süresi sonunda elde edilen ağırlık artışı %29'dur (Timar, 2003). Maleillenmiş örneklerin higroskopikliği ve stabilitesinin düşük olduğu bildirilmiştir (Timar vd., 2000).

Wang ve Pizzi (1997) kontrplak üretiminde UF tutkalına SA ilave etmişlerdir. Tutkal hattı boyunca suya karşı direncin arttığı ve formaldehit emisyonun azaldığı bildirilmiştir.

Chang ve Chang (2001b) yaptığı bir çalışmada China fir (*Cunninghamia lanceolata* var. *lanceolata*) ve akçaağacı (*Acer sp.*) örnekleri AA ve büttrik anhidrit ile esterleştirilmiş ve Tablo 8'de görüldüğü üzere örneklerin $L^*a^*b^*$ ve ΔE^* değerlerini belirlemiştir. Bu çalışmada ayrıca şu sonuçlar elde edilmiştir: 24 günlük ışık stabilitet testinden sonra asetillenmiş China fir ve akçaağacı örneklerinin renkleri kontrol örneklerine kıyasla %50 daha az solmuştur. Bütrillenmiş odunun fotosararması ise asetillenmiş oduna kıyasla daha az olduğu belirlenmiştir. Ağırlık artışının artmasıyla bütrillenmiş odunda, ışık stabilitesi testinden sonra meydana gelen renk değişimi (ΔE^*) azalmıştır. İnfared spektral analiz sonuçlarına göre UV ışını hem kontrol hem de bütrillenmiş odunun ligninin bozmuştur. Ancak bütrillenmiş odunun holoselülozu UV ışığına karşı daha dirençli olduğu belirlenmiştir. Odun yüzeyinde oluşan kinoid bileşikleri gibi renkli türevlerin oluşumu bütrillenmiş odunda az olmuştur.

Tablo 8. Esterleştirilmiş odunların renk parametreleri

Örnekler	Renk parametreleri			
	L*	a*	b*	ΔE*
China fir				
Kontrol	78.29	7.03	21.08	-
Asetilenmiş (Ağırlık artışı %14.60)	80.46	5.90	23.39	3.37
Bütrilenmiş (Ağırlık artışı %11.87)	77.98	5.21	22.24	2.18
Akçaağaç				
Kontrol	74.51	5.87	19.34	-
Asetilenmiş (Ağırlık artışı %13.54)	77.98	6.48	19.19	3.53
Bütrilenmiş (Ağırlık artışı %10.11)	75.93	4.16	17.54	2.86

FTIR çekimleri, ester miktarı ve hemiselüloz şeker analiz sonuçlarına göre esterleştirilmiş liflerin preslemesi sırasında ester bağı kopmaktadır. Bu sonuçlar Matsuda ve Ueda (1985b)'nın sonuçlarıyla uyumlu bulunmuştur. Matsuda ve Ueda (1985b)'ya göre suksinilenmiş odun tozunda bulunan ester bağı, 160 °C'da 10 dak. preslenmesiyle bozunmamakta ancak 180 °C'da 10 dak. preslenmesiyle bozunmaktadır (Hassan vd., 2000b).

Yapılan bir çalışmada boyutsal kararlılıklarını bakımından SA ve oktenil suksinik anhidritle muamele edilmiş odun karşılaştırılmıştır. Suksinilenmiş odunda meydana gelen ağırlık kayıpları, ester bağlarının hidroliz olduğunu göstermektedir. Halbuki oktenil suksinilenmiş odunda böyle bir durum görülmemektedir (Hill ve Mallon, 1998).

Sarı çam odunu farklı reaksiyon sıcaklıklarında SA ile modifiye edildiği bir çalışmada, 80 °C'da %4, 17.9 ve 35.4; 100 °C'da % 6.4, 23.6 ve 45.8 ; 120 °C'da %12.1, 28.4 ve 46.9'luk bir ağırlık artışı elde edilmiştir (Hill ve Mallon, 1998).

Odunun MA ile %38 ve FA ile %45 ağırlık artusunda esterleştirilmesi sonucu su itici etkinlik MA için %25.7 ve FA için %29.3 olarak tespit edilmiştir. Suya batırma neticesinde malellenmiş odunun ester bağları fitalilenmiş oduna göre daha fazla hidroliz olmuştur (Hill ve Mallon, 1998).

Bir başka çalışmada asetik anhidrit, bütrik anhidrit ve hekzanoik anhidrit kullanılarak akçaağaç odunu modifiye edilmiştir. Modifikasyon sonrası örneklerin su itici etkinliğinin

arttuğu ve %33, %65 ve %93 bağıl nemde denge rutubetinin azaldığı bildirilmiştir (Chang ve Chang, 2002).

Termoplastikler (örnek olarak polistiren)'de bulunan polar grupların eksikliği, selülozik liflerle düşük adhezyona sebep olmaktadır. Takviye grupları (örneğin odun lifi) ile ve polistiren arasındaki bağdaştırıcılığı artırmak amacıyla MA tercih edilmiştir. Genel olarak elde edilen kompozitlerin özellikleri MA, reaksiyonu başlatıcı kimyasalların (örneğin benzol peroksit) ve odun lif konsantrasyonunun belli bir limite kadar yükselmesiyle artmış ve sonra azalmıştır. MA ve lif konsantrasyonu odun türüne, hamur hazırlama tekniğine ve polistiren cinsine göre değişmektedir (Maldas ve Kokta, 1991).

Odun lif-polistiren kompozitlerinde bağdaştırıcı olarak FA kullanımının kompozitlerin mekanik özelliklerine olan etkileri araştırılmıştır. Buna göre odun lifi ve FA konsantrasyonunun belli bir dereceye kadar yükselmesiyle kompozitlerin mekanik özellikleri artmış ve sonra azalmıştır (Maldas ve Kokta, 1990).

Mishra ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışma sonucu MA'in novalak reçinesi-odun lif matriksi arasında bağdaştırıcı bir rol oynadığını ve kompozitin su alma ve buhar absorpsyonunu önemli derecede azalttığını tespit etmişlerdir. MA muamelesiyle kompozitin Shore-D sertliği ve çarpmaya direncinin arttığı belirlenmiştir (Mishra vd., 2000; Mishra vd., 2004).

Hevea brasiliensis odunları AA, MA ve FA ile esterleştirilmiştir. Elde edilen ağırlık artışı AA için %13.8, MA için %15.6 ve FA için %17.8 olarak belirlenmiştir. Bütün bağıl nemlerde esterleştirilmiş odunun denge rutubetinin düşük olduğu tespit edilmiştir (Chauhan vd., 2001).

Çam yongaları AA ile %18.8, kayın yongaları ise %16 ağırlık artışında asetillendirilmiştir. Bu yongalardan %12 MF ilavesiyle yonga levhalar üretilmiştir. Bu örnekler daha sonra *Tyromyces palustris* (esmer çürüklik) ile *Trametes versicolor*'un (beyaz çürüklik) kullanıldığı toprak blok testine tabii tutulmuştur. Deney sonunda kontrol levhalarında %30-55 arasında ağırlık kaybı gözlenirken bu oran asetillenmiş levhalarda %1-4 arasında bulunmuştur. Yine aynı çalışmaya göre MÜF ile üretilen levhalar, FF ve izosyanatla üretilen levhalarla karşılaştırıldığında ıslak koşullar altında ve esmer çürüklik mantarına karşı dirençli olmadığı ortaya konmuştur (Imamura vd., 1988).

Pinus nigra diri odunu kullanılarak gerçekleştirilen bir çalışmada doğrusal zincirli karboksilli asit anhidritlerle (asetik, propiyonik, butrik, valerik ve hekzanoik anhidrit) farklı sürelerde modifiye edilmiştir. Daha sonra bu odunlar bir esmer çürüklik mantarı

olan *Coniophora puteana* mantarına maruz bırakılmıştır. Reaksiyon süresine bağlı olarak meydana gelen ağırlık artıları ve mantar deneyi sonrası oluşan ağırlık kayıpları aşağıdaki Tablo 9'da verilmiştir. Modifiye edilen çam diri odunun biyolojik direnci iyi bulunmuş ve tam bir koruma sağlayabilmek için ağırlık artışının kullanılan tüm anhidritlerde %16-18 arasında olması gerektiği saptanmıştır. Suttie ve arkadaşlarının (1999), aynı kimyasal maddeleri ve odunu kullanarak yaptığı bir çalışmada ise bu oran %23 olarak tespit edilmiştir. Biyolojik direncin hücre çeper hidroksil gruplarının sübstansiyonu ile değil, hücre çeperinin şişmesi ile ilişkili olduğu bildirilmiştir (Papadopoulos vd., 2002b; Papadopoulos ve Hill, 2002c).

Tablo 9. Esterleştirilmiş odunun ağırlık artışı ve çürüklük direnci

İşlem	Reaksiyon süresi (dak.)	Ağırlık artışı (%)	<i>C. puteana</i>
Kontrol	0	0	62.54
Asetik anhidrit	45	6.9	41.89
	135	15.1	5.77
	300	19.4	1.7
	420	22.3	1.01
Propiyonik anhidrit	45	9.5	24.37
	105	14.7	9.34
	300	23.5	2.13
	420	27.5	0.34
Butrik anhidrit	30	7.9	34.51
	150	15.5	9.55
	210	23.7	1.2
	360	30	0.35
Valerik anhidrit	45	12.5	9.23
	210	20.3	2.52
	330	24.9	1.22
	420	32	0.11
Hekzanoik anhidrit	15	7.3	37.4
	120	13.4	16.17
	330	21.9	1.47
	36	32	0.66

Yapılan bir çalışmada *Hibiscus cannabinus* L. lifleri %23 ağırlık artısında AA ile muamele edildikten sonra tam kuru lif ağırlığına oranla %3 ve %7 FF ilavesiyle liflevha haline getirilmiştir. Bu levhalar daha sonra *Poria placenta*, *Gleopyllum trabeum* ve *Polyporus versicolor* mantarına tabi tutulmuştur. Deney sonrasında levhaların yoğunluğunda, kalınlığına şişmesinde ve ağırlık kaybında meydana gelen değişimler irdelenmiştir. Buna göre, örneklerin kalınlığında meydana gelen değişim üzerinde tutkal miktarı önemli bir rol oynamadığı belirlenmiştir. Asetillendirme işlemiyle yüksek bir

biyolojik direnç elde edilmiştir. Tutkal miktarının %3'ten %7'ye çıkmasıyla hem AA'lı hem de kontrol levhalarının yoğunluğu, ağırlık kaybı ve kalınlığına şişmenin azaldığı bildirilmiştir (Chow vd., 1996). Chow ve arkadaşları (1994) hammaddeyi değiştirmek suretiyle buna benzer bir başka çalışma daha yapmışlardır. Buna göre %3 ve %7 FF ilavesiyle, %23 ağırlık artışında asetillendirilen kavak ve çam liflerinden levhalar üretilmiştir. Levhalar 190 °C'da 8 dak. süreyle preslenmiştir. Kontrol ve esterleştirilmiş liflerden üretilen levhalar daha sonra 16 hafta süreyle *Polyporus versicolor* (*Trametes versicolor*) mantarına tabi tutulmuştur. Deney sonrası levhalarda meydana gelen ağırlık kayıpları Tablo 10'da verilmiştir. Buna göre kavak liflerinden üretilen kontrol levhaların direnci çam liflerinden üretilen kontrol levhaları kadar iyi olmamıştır. Bazı levhalarda tutkal oranının %3'ten %7'ye çıkarılmasıyla çürüklük direnci artmıştır.

Tablo 10. Asetilenmiş levhaların mantar çürüklüğü test sonuçları

Odun Türü	%3 FF		%7 FF	
	Kontrol	Asetilenmiş	Kontrol	Asetilenmiş
Kavak	80.0	2.2	60.9	2.9
Çam	18.1	2.3	21.3	2.2

Okino ve çalışma arkadaşları (1998a) tarafından yapılan bir çalışmada çözücü ve katalizör kullanmadan çam ve okaliptus yongaları 4 saat süreyle 120 °C'da asetillendirilmiştir. Daha sonra bu yongalardan tam kuru yonga ağırlığına oranla %8 ve %12 FF tutkal ilavesiyle etiket yonga levhalar üretilmiştir. Bu örnekler *Gloeophyllum trabeum* (esmer çürüklük) ile *Pycnoporus sanguineus* (beyaz çürüklük) mantarına tabii tutulmuştur. %8 FF ile çam yongalarından üretilen kontrol levhalar hariç diğer kontrol levhaları *Gloeophyllum trabeum*'a karşı 'dirençli' sınıfına dahil olmuştur. %8 FF'li çam kontrol levhası ise 'orta derecede dirençli'; asetillendirilmiş çam ve okaliptus yongalarından üretilen levhalar ise 'çok dirençli' sınıfa dahil olmuştur.

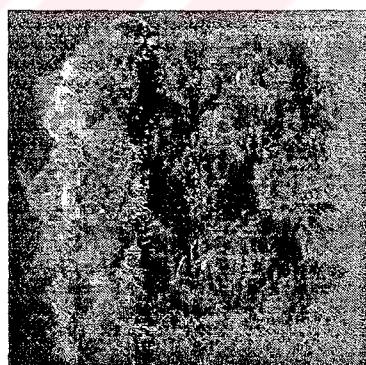
Marcovich ve arkadaşları (2001) doymamış polyester/stiren matriksi ve MA ile esterleştirilmiş odun tozunu kullanarak kompozitler üretmişlerdir. Reaksiyon süresinin değiştirilmesiyle MA ile esterleştirilmiş odunda farklı ağırlık artışı elde edilmiş, bu durum kompozitlerin nihai özelliklerini etkilemiştir. Modifiye edilmiş odundan üretilen kompozitlerin su alma özellikleri kontrol örneklerine göre daha iyi olduğu tespit edilmiştir.

Lignoselülozik liflerin polyester matriksinde kullanılabilmesi için bağıdaştırıcı bir ajana gereksinim vardır. Lignoselülozik liflerin hidrofilik ve polyester matriksin hidrofobik bir özellik göstermesi nedeniyle zayıf bir lif-matriks dispersiyonu meydana gelmektedir. Bunun sonucu olarak kompozitlerin mekanik özellikleri düşük bulunmaktadır. Bağıdaştırıcı ajan olarak AA'in kullanılmasıyla lif ve matriks arasındaki makaslama direnci artmaktadır ve kompozit levhanın çekme ve çarpma direnci biraz iyileşmektedir (Hill ve Khalil, 2000).

Yapılan bir çalışmada %4 ve %7 FF kullanılarak, %12.5 ağırlık artışında asetillendirilmiş kavak liflerinden orta yoğunlukta liflevhalar üretilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre asetillendirme işlemiyle levhaların eğilme direnci, su alma ve kalınlığına şişme özellikleri iyileşirken, çekme direncinin azalduğu belirlenmiştir (Usta vd., 2000).

1.6. Liflevha Hakkında Genel Bilgiler

Liflevha, bitkisel lif ve lif demetlerinin doğal yapışma ve keçeleşme özelliklerinden yararlanılarak veya ilave yapıştırıcı madde kullanılarak oluşturulan levha taslağının kurutulması yada preslenmesi sonucu elde edilen bir üründür. Kısaca, lignoselülozik maddelerin liflendirilmesi ile oluşan lif ve lif demetlerinin yeniden şekillendirilmesi ile elde edilen bir levhadır (Eroğlu ve Usta, 2000). Aşağıdaki şekilde bitkisel lif ve lif demetleri görülmektedir (Rolleri, 2003).



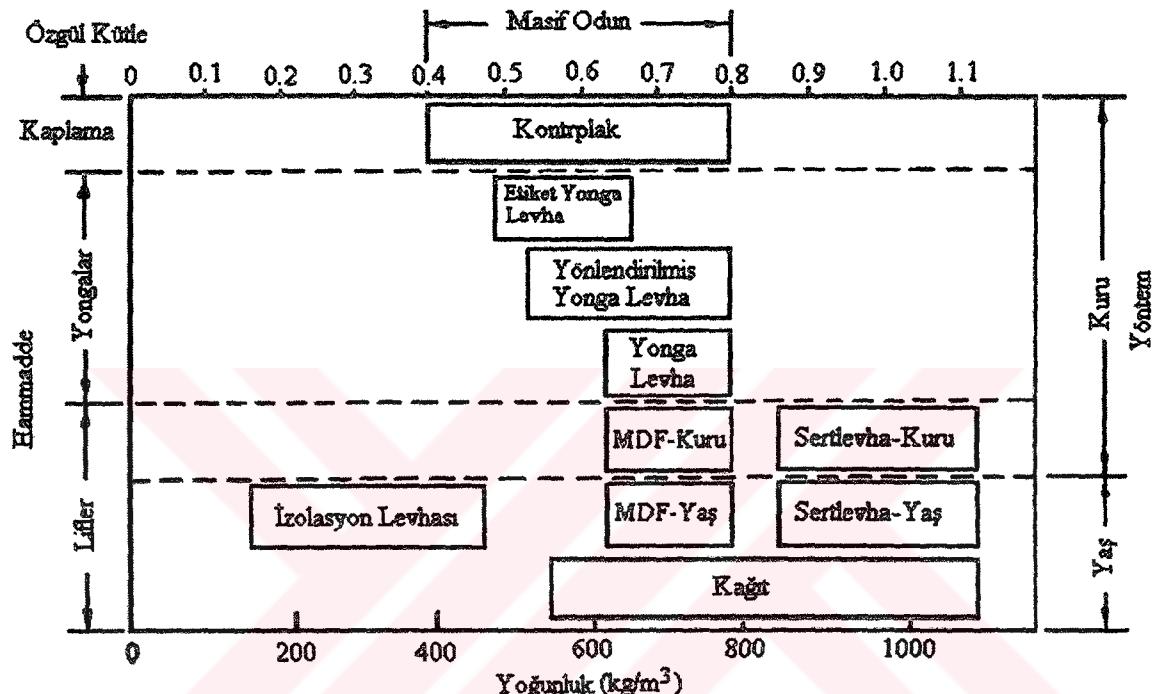
Şekil 10. Bitkisel lif ve lif demetleri

Kollmann vd. (1975)'ne göre liflevhalar aşağıdaki kriterlere göre sınıflandırılabilir:

- a) Hammadeye ve lif üretim yöntemlerine göre (yapraklı, iğne yapraklı ve yıllık bitki sapları, defibratör yöntem, masonit yöntemi vs.);

- b) Lif keçesi oluşturma yöntemine göre (sonsuz elek, yuvarlak elek vs.);
- c) Özgül ağırlıklarına göre (yumuşak, orta sert ve sert);
- d) Kullanım yerlerine göre (izolasyon liflevhaları, iç ve dış ortamda kullanılan levhalar vs.) (Eroğlu ve Usta, 2000).

Odun kompozit levhalarının partikül boyutu, özgül kütleye ve elde ediliş yöntemine göre sınıflandırılması Şekil 11'de verilmiştir.



Şekil 11. Odun kompozit levhalarının partikül boyutu, yoğunluk ve elde ediliş yöntemine göre sınıflandırılması (Suchsland ve Woodson, 1986; Youngquist, 1999).

Liflevhaları; izolasyon levhaları ($160-500 \text{ kg/m}^3$), orta yoğunlukta liflevha (MDF, $640-800 \text{ kg/m}^3$) ve sertlevhalar ($800-1280 \text{ kg/m}^3$) olmak üzere 3' e ayırmak mümkündür (Youngquist vd., 1997).

MDF levhaları aşağıda görüldüğü üzere kendi aralarında da özgül ağırlıklarına göre 3'e ayrılmaktadır (Youngquist vd., 1997).

Düşük $< 640 \text{ kg/m}^3$

Orta $640-800 \text{ kg/m}^3$

Yüksek $> 800 \text{ kg/m}^3$

Liflevha endüstrisinde odunun yanı sıra ağaç endüstrisi articları, aralama kesimi hasılatı ve dal odunu gibi hammadde ile yıllık bitki sapları, şeker kamışı, saman, pamuk, keten sapları gibi tarım articları da kullanılmaktadır (Eroğlu ve Usta, 2000).

Mobilya endüstrisinde MDF kullanımı, masif odun, kontrplak ve yonga levhanın yerini giderek artan oranda almakta ve böylece MDF mobilya sektöründe baskın hale gelmektedir (English vd., 1994). MDF'nin mobilya sektöründe geniş kullanım alanı bulmasının nedenlerini aşağıdaki şekilde sıralamak mümkündür:

1. Kalınlık yönünden daha homojen bir özgül ağırlık dağılımı vardır. Homojen bir yapıdadır, doğal odun özelliğinde yapay bir üründür.

2. Levha yüzeyleri yüzey işlemleri için uygun olup işlem görmüş yüzeylerde zamanla pürüzlenme ve parlaklık azalması olmaz.

3. Levha kenarlarının kusursuz olması kolayca işlenmesi, kaplanabilmesi, zimpara istenmemesi, cilalanması, baskı yapılabilmesi, kolayca yapıştırılabilmesi.

4. Fiziksel özellikleri çok yüksektir, ancak; hafif degillerdir.

5. Yonga levha ve odundan üretilen levhalara oranla daha düşük kaliteli odunlardan üretilebilir. Hammadde isteği sınırlı olmayıp çok değişik hammadde kullanılabılır.

6. Rutubete dayanıklı, şışmez ve kolay kesilir, yarılp parçalanmaz, çivilenip vidalanabilir.

7. Levha boyutları standartlara uygundur. Çok güzel işlenebilir, oyma yapılabilir. Diğer levhalarla yapılamayan dekoratif mobilyalar yapılabilir. Kırlangıç kuyruğu ve geçme birleşmeleri yapılabilir.

8. Sağlamlık her yönde aynı olduğundan doğal oduna oranla daha geniş mobilya dizaynına imkan vermektedir (Eroğlu ve Usta, 2000).

Tablo 11'de 1989-2002 yıllarına ait Avrupa'daki MDF tüketim kapasitesi ve Tablo 12'de 1994-2003 yıllarına ait Avrupa'nın MDF üretim kapasitesi verilmiştir

Tablo 11. 1989-2002 yıllarına ait Avrupa'daki MDF Tüketimi ($\times 1000 \text{ m}^3$) (Anonim 1999, 2000, 2001, 2002, 2003).

Ülke	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002
Avusturya	8	10	10	10	24	27	45	57	65	100	120	200	215	250
Belçika/Lüksemburg	50	60	75	80	75	130	150	160	247	350	400	450	540	640
Kıbrıs	20	17	20	20	28	30	30	23	18	18	15	15	20	20
Cek Cumhuriyeti	0	0	0	0	10	16	20	22	30	35	35	35	38	38
Danimarka	23	29	35	37	41	60	61	61	81	94	94	110	130	130
Finlandiya	10	13	10	10	15	20	21	25	31	33	33	35	39	34
Fransa	52	90	150	130	140	170	190	235	324	350	415	500	550	547
Almanya	150	340	360	395	400	700	720	1.030	1.135	1.500	1.780	2.000	2.400	2.640
Yunanistan	12	60	80	100	120	150	150	150	146	186	200	220	260	280
İrlanda	18	24	30	43	40	46	50	65	80	80	90	95	100	105
İtalya	316	360	355	410	395	470	500	577	600	650	690	800	880	920
Hollanda	50	60	75	85	80	130	150	160	186	240	270	320	360	400
Norveç	5	7	8	8	10	18	18	22	31	36	40	45	45	45
Polonya	0	1	1	1	2	12	30	47	261	320	320	350	400	450
Portekiz	10	25	35	49	60	81	85	90	113	133	154	170	170	170
Romanya	-	-	-	-	-	20	20	20	25	24	29	32	42	42
Slovenya	0	0	0	0	0	0	0	15	17	20	18	18	21	23
İspanya	205	265	330	340	330	370	460	484	527	570	680	720	770	800
İsveç	35	50	45	43	50	60	55	60	65	85	100	125	130	140
İsviçre	20	24	28	45	55	62	65	63	70	88	84	140	150	160
Türkiye	10	20	40	80	80	100	150	200	351	380	300	500	400	500
İngiltere	230	280	300	365	400	490	500	630	680	800	900	1.000	1.050	1.200
Düğerleri*	4	5	11	16	20	66	66	41	46	55	55	70	80	80
Toplam	1.228	1.740	1.998	2.267	2.375	3.228	3.536	4.233	5.169	6.161	6.843	7.990	8.790	9.614
Toplam EU 15	1.169	1.666	1.890	2.097	2.170	2.904	3.137	3.780	4.320	5.185	5.946	6.785	7.594	8.256
Toplam EFTA**	25	31	36	53	65	80	83	85	101	124	125	185	195	205

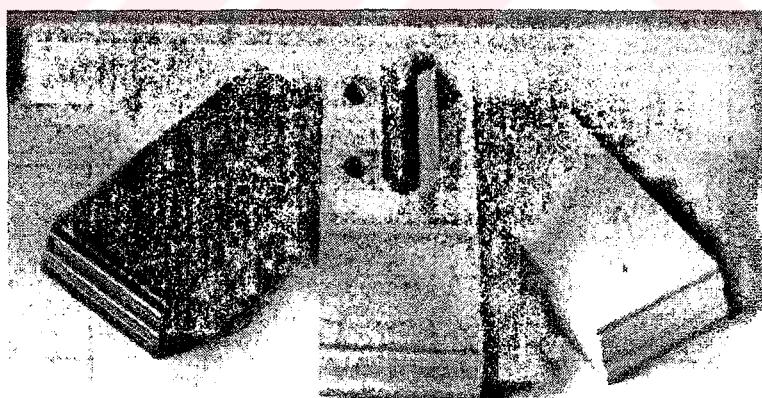
* Rusya hariç

** Avusturya Cumhuriyeti, Finlandiya Cumhuriyeti, Lübnan Cumhuriyeti, İsviçre Prensliği, Norveç Krallığı, İsviçre Krallığı ve İsviçre Konfederasyonu

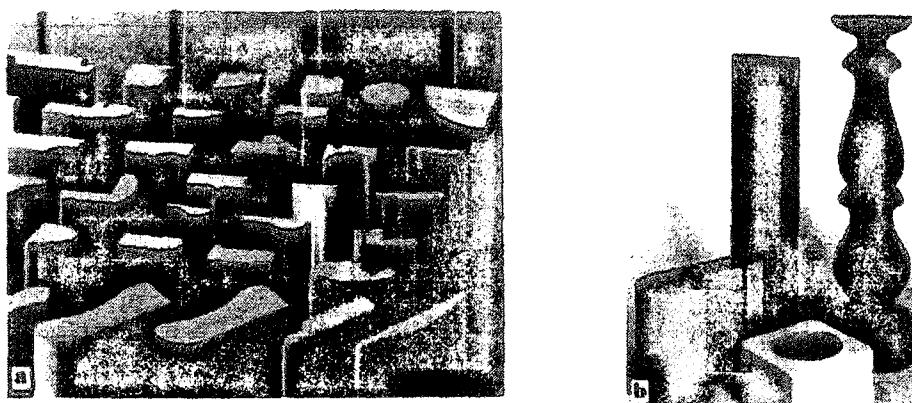
**Tablo 12. 1994-2003 yıllarına ait Avrupa'nın MDF üretim kapasitesi ($\times 1000 \text{ m}^3$)
(Anonim, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003).**

Ülke	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
Avusturya	70	80	80	80	80	300	420	420	420	420
Belçika/Lüksemburg	0	200	400	450	450	450	450	500	500	500
Çek Cumhuriyeti	55	55	60	60	70	70	80	80	80	80
Danimarka	100	100	100	100	100	100	100	0	0	0
Fransa	430	430	430	460	480	730	730	800	1.050	1.050
Almanya	967	1.510	1.862	1.780	1.800	2.380	3.030	3.030	3.360	3.360
Yunanistan	50	50	65	70	70	70	70	0	0	0
İrlanda	300	300	300	410	410	410	410	410	400	400
İtalya	910	1.200	1.200	1.160	1.180	1.180	1.260	1.260	1.260	1.260
Polonya	154	154	154	480	620	620	620	620	620	620
Portekiz	289	420	420	430	450	470	470	470	470	470
Romanya	-	-	-	40	40	40	340	340	340	300
Slovenya	8	55	55	60	40	40	50	50	100	100
İspanya	580	570	490	470	570	760	930	1.100	1.140	1.260
İsveç	0	80	80	90	90	90	90	90	90	90
İsviçre	-	-	-	0	0	200	200	200	200	200
Türkiye	185	370	440	520	530	430	510	580	580	710
İngiltere	370	370	370	430	430	830	850	850	850	850
Toplam	4.468	5.944	6.506	7.090	7.410	9.170	10.610	10.800	11.460	11.670

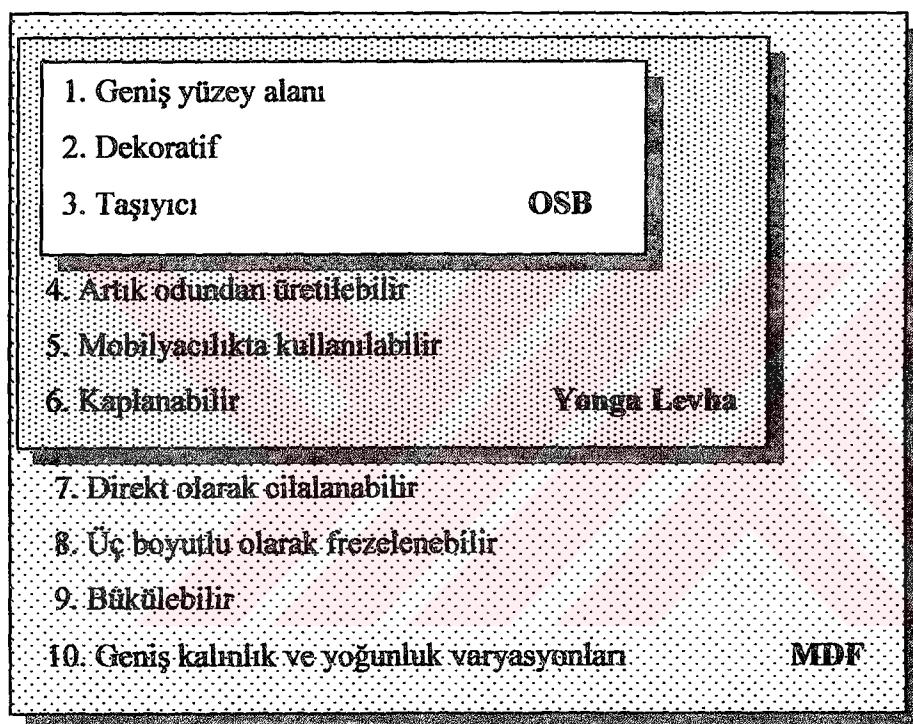
Şekil 12 ve 13'de çeşitli MDF örnekleri ile Şekil 14'de MDF levhalarının yönlendirilmiş yonga levha (OSB) ve yonga levhaya göre üstünlükleri görülmektedir.



Şekil 12. Makine ile şekillendirilmiş ve yüzeyi işlenmiş MDF örnekleri (Johansson, 1983).



Şekil 13. Çeşitli MDF profilleri (Ernst, 1997).



Şekil 14. MDF, OSB ve yonga levhanın karşılaştırılması (Ernst, 1997).

MDF'ler üstün özellikleri sayesinde şu alanlarda kullanılmaktadır: Mutfak ve banyo dolapları, oturma grupları, taban döşemeleri, tavanlar (üzeri kaplı olarak veya doğrudan doğruya), bina iç bölmeleri, kapı kasaları, kapılar, trabzalar, dolap, kapak, gövde ve arkalıkları, büro masaları, sehalar, bilardo masaları, süpürgelikler, prefabrik yapılarda ve kalıp yapımı (Maloney, 1996; Haygreen ve Bowyer, 1996).

1.6.1. Liflevha Üretimi

Lif keçesinin olduğu ortam özelliklerine göre 3 türlü liflevha üretim yöntemi vardır. Bunlar (Eroğlu ve Usta, 2000):

- a) Yaş yöntem
- b) Yarı kuru yöntem
- c) Kuru yöntem

Yöntemleri birbirinden ayıran en önemli etken levha taslağının oluşumu sırasında liflerin içeriği rutubet oranıdır. Bu oran, yaş yöntemde %100 veya daha fazla, yarı kuru yöntemde %12-45, kuru yöntemde ise %5-10 arasındadır. Diğer bir etken ise, liflerin taşınmasını ve levha taslağının oluşumunu sağlayan ortamdır. Yaş yöntemde bu işler su yardımıyla sağlanırken yarı kuru ve kuru yöntemlerde hava ve mekanik araçlarla sağlanmaktadır. Bunlardan başka, yapıştırıcı kullanılmış kullanılmamış da önemli bir ayrımlı özelliğidir. Bilindiği üzere, yaş yöntemde ancak özel hallerde yapıştırıcı kullanılırken yarı kuru ve kuru yöntemle yapılan üretimlerde yapıştırıcı kullanılır (Eroğlu ve Usta, 2000).

Yaş yöntemle liflevha üretiminde kalınlık açısından üst sınır olarak genellikle 13 mm düşünülmesine karşın orta yoğunlukta liflevha üretiminde bu oranın üzerine çıkılabilmesi kuru yöntemle liflevha üretiminin diğer önemli bir avantajıdır (Suchsland ve Woodson, 1986).

İlke olarak kuru yöntemde hammadde olarak her tür ve kalitede odun kullanılabilir. Halbuki yaş yöntemde yapıştırıcı maddenin oluşturduğu bağlardan ziyade lifler arasında oluşan hidrojen bağları önemli olduğundan genellikle uzun lifli iğne yapraklı ağaç odunları tercih edilir. Buna karşılık kuru yöntemde lif uzunluğu önemli bir etken olmadığından özgül ağırlığı yüksek ve kısa lifli olduğundan düzgün yüzey oluşturan yapraklı ağaçlar daha uygundur. Özellikle hava akımıyla levha taslağı oluşturmada yapraklı ağaçların kısa lifleri ibrelierin uzun liflerine göre daha düzgün yüzey oluşturur. Ayrıca, yapraklı ağaçlarda hemiselüloz oranı daha yüksek olduğundan (%20-30), odunun doğal yapıştırıcılarından yararlanma açısından da yapraklı ağaçlar daha avantajlıdır. Diğer taraftan yapraklı ağaç odunları daha ucuz ve temin edilmeleri kolay olduğundan ekonomik yönden de daha avantajlıdır. Her türlü yapraklı ağaç hammadde olarak kullanılabilir. En çok kullanılan yapraklı ağaçlar okaliptüs, kayın, gürgen, akçaağac, meşe, kavak, söğüt, kıızılağaç gibi türlerdir (Eroğlu ve Usta, 2000).

MDF ve sert levhalar kuru yönteme göre üretilirken; izolasyon ve sert levhalar yaş yönteme göre üretilmektedir (English vd., 1997).

Liflevha üretim yöntemleri arasındaki temel farklar bu şekilde ortaya konulduktan sonra MDF levhalarının nasıl üretildiği aşağıda ele alınmıştır:

1.6.1.1. Hammadde

MDF levhaları üretiminde hammadde olarak düşük değerli odunlar kullanılmaktadır. Sınıflandırma dışı yuvarlak odunlar, aralama kesimlerinden elde edilen odunlar, kereste endüstrisi artıkları, testere ve rende talaşları, ardaklanmış odunlar, kontrplak fabrikası artıkları ve yakacak odunlar MDF yapımında kullanılabilir. Ayrıca ağaç türlerinin farklı olması levha kalitesini pek etkilememektedir. Hammadde olarak findik, orman gülü, taflan, kızılağac, meşe, kestane, kayın, gürgen gibi yapraklı ağaç ve ağaççıklarla çam, göknar, ladin gibi ibreli ağaç odunları da kullanılabilir (Eroğlu ve Usta, 2000).

1.6.1.2. Kabuk Soyma

Normal olarak liflevha endüstrisinde kabuğu soyulmuş odun, kabuklu oduna tercih edilir. Ancak, liflevha endüstrisinde duruma göre kullanılan hammadde üzerinde belirli bir miktar kabuk bulunmasına müsaade edilebilir.

Kabuğun lif üretim yönteminde bazı olumsuz etkileri olabilir. Bu etkilerin en önemlisi;

a) Lif üretim sisteminin köpüklenmesi ve pH kontrolünün güçleşmesidir. Bu durum, kabuğun kimyasal yapısından kaynaklanmaktadır.

b) Levhan görünüm ve fiziksel özelliklerini etkilemektedir. Kabuk içeriği kimyasal bileşenlerinin farklılığı nedeniyle daha koyu olup yapısında oduna göre lif formu içeren odunsu hücre miktarı daha azdır.

c) Kabuğun ısı iletkenliği odundan farklı olduğu için kabuk levhanın ısı iletkenliğini değiştirir (Eroğlu ve Usta, 2000).

Genellikle odunlar kabuklu olarak fabrikaya geldiğinden kabukların soyulması gereklidir. Kabuk soymada kullanılan yöntem ve makineleri aşağıdaki şekilde sınıflandırmak mümkündür (Eroğlu ve Usta, 2000):

1) Mekanik soyma makineleri

a) Bıçaklı kabuk soyucular

b) Sürtünme ve aşındırıcı kabuk soyan makineler

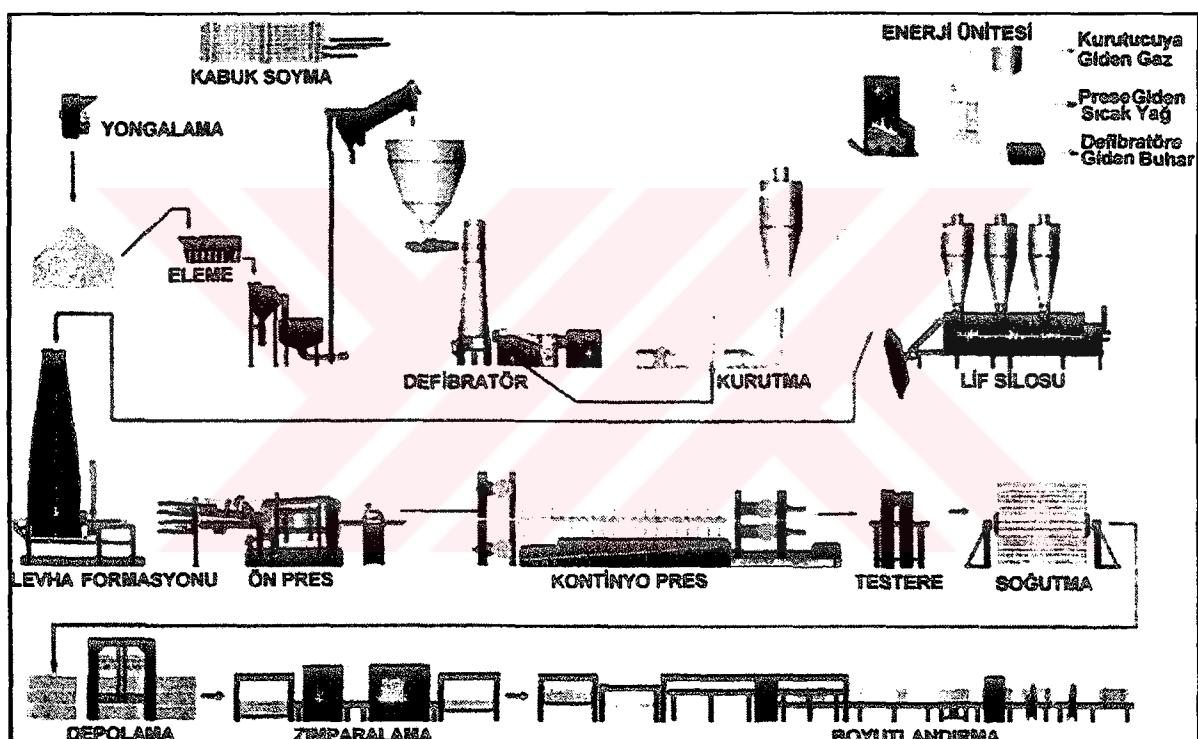
- Tamburlu aşındırıcı kabuk soyucular

- Aşındırıcı kabuk soyucular

2) Hidrolik kabuk soyucular

3) Buhar patlaması ve kimyasal olarak kabuk soyma

Yukarıdaki yöntemlerden biri kullanılarak kabukları soyulan tomruklar Şekil 15'de de görüldüğü üzere daha sonra yongalama ünitesine gönderilmektedir.



Şekil 15. MDF'nin iş akışı (Ernst, 1997).

1.6.1.3. Yongalama

Kabuk soyma ünitesinden gelen tomruklar aşağıda sıralanan yongalama makinelerinden biri kullanılarak yongalanmaktadır (Eroğlu ve Usta, 2000).

a) Çok bıçaklı diskli yongalayıcı

b) Çevresel yongalayıcı

- c) Konik diskli yongalayıcı
- d) Çift konik diskli (CCL) yongalayıcı

1.6.1.3.1. Yongaların Elenmesi

Eleme aşırı iri yongaları, kıymıkları, kırıntı ve tozları ayırmak için yapılır. Yonga elekleri normal olarak iki kat elekten oluşmaktadır; üst kat geniş yonga, kıymık gibi iri parçaları tutar. Bunlar, yeniden yongalayıcı veya yonga kırıcılarına yollanılır. Alt eleğin üzerinde kalan yongalar normal boyutlardaki yongalar olup yonga silosuna gönderilir. Alt eleğin gözeneklerinden geçen materyal alttan bir tekneye alınarak yanmaya gönderilir. Yonga elekleri; döner silindirik, titreşimli veya sallantılı tipte olabilmektedir (Eroğlu ve Usta, 2000).

1.6.1.3.2. Yongaların Liflendirilmesi

Genel olarak, hamur üretiminin amacı yongaların orta lamelinde bulunan lignini mekanik etkilerle veya ısıyla veya kimyasal madde ve ısının ortak etkileriyle yumuşatarak lifleri serbest hale dönüştürmektedir. Kullanılan lif hamuru üretim yöntemlerini aşağıdaki şekilde sınıflandırabiliriz (Eroğlu ve Usta, 2000):

1- Mekanik Liflendirme Yöntemleri

- Taş mekanik lif hamuru
- Rafinör mekanik hamuru

2- Kimyasal Mekanik Yöntemler

- Biffar dejermeni
- Boja jung defibratörü

3- Termal Mekanik Yöntemler

- Masonit yöntemi
- Asplund defibratör yöntemi可以说。

Bunlar arasında Asplund defibratör yöntemi en yaygın olarak kullanılan lif üretim yöntemidir. Bu yöntem İsveçli mühendis Arne Asplund tarafından 1931 yılında "Asplund Defibratör Yöntemi" adıyla geliştirilmiştir. Buna göre yongaların liflendirilmesi şöyle yapılmaktadır: Yongalar hazırlandıktan sonra uygun defibratör ünitesinin besleme kısmına gelir. Mantarlaşma borusu sıkışık olarak yongaları buharlama kazanına taşır.

Defibratör ünitesine taşınan yongaların rutubeti %40-45 arasındadır. Yongalar buharlama kazanında 170-180 °C'de, 8-10 atmosfer buhar basıncı altında pişirilir. Ön pişirme süresi yongaların cinsine göre 4-6 dakika arasında değişir. Yonga rutubeti %35'den az olmamalıdır. Aksi takdirde liflendirme sırasında fazla ısı çıkar. Pişirilen yongalar buharlama kazanından bir transport sonsuz vidasıyla rafinörün diskleri arasına gelir. Yongaların liflendirilmesi diskler arasında mekanik olarak gerçekleşir (Eroğlu ve Usta, 2000).

1.6.1.4. Kimyasal Maddelerin İlavesi

MDF üretiminde yapıştırıcı olarak üre formaldehit tutkalı sertleştirici olarak da amonyum klorür veya amonyum sülfat, özel amaçlar için melamin formaldehit tutkalı ve fenol formaldehit tutkalı kullanılmaktadır. Levhaların su alma ve şişmesini azaltmak için parafin, mum ve diğer hidrofobik maddelerin ilavesi de söz konusu olmaktadır. Parafin emülsiyonu tutkal karışımına ilave edilerek defibratörden çıkan liflere püskürtülür. Tutkalın makineye verilmesiyle sistem içindeki lifler hızlıca döndürüülerek karıştırılır. Böylece, kimyasalların liflere sürülmesi sağlanır (Eroğlu ve Usta, 2000).

1.6.1.5. Liflerin Kurutulması

Defibratörden liflerine ayrılmış olarak çıkan hammaddeye tutkal, sertleştirici, parafin gibi maddeler katıldıktan sonra levha yapımına uygun hale gelirler (Eroğlu ve Usta, 2000).

Liflevha taslağının rutubeti presleme öncesinde levha özgül ağırlığına ve diğer değişkenlere bağlı olarak belli bir oranda olmalıdır. Fazla rutubet presleme sırasında levhada buhar oluşumuna ve pres açıldığında fazla buhar çıkışına sebep olur. Genellikle liflere tutkal ilavesi kurutma işlemi öncesinde uygulandığından kurutma süresi fazla olmamalıdır. Aksi halde tutkalın bağlayıcı etkisi azalır. Bunu engellemek amacıyla lifler tutkallama işleminden sonra, yüksek sıcaklıkta birkaç saniyede kurutulur. Kurutucuya yaklaşık %50 rutubetle giren lifler %6-12 rutubetle çıkarılır (Suchsland ve Woodson, 1986). Belirli bir rutubet derecesine getirilen lifler daha sonra lif deposuna (silosuna) gönderilir.

Yaygın olarak boru tipi kurutucu kullanılmaktadır. Lifler kurutucuda geçici bir süre kalarak, sıcak hava veya yanmış gazlarla rutubeti uzaklaştırılır. Havanın liflere oranı 0.32

m^3/kg olup, hava hızı 25.4 m/s'dır. Kurutma sonunda hava veya gaz sıcaklığı 260-343 °C arasındadır. Çıkış sıcaklığı ise 66-88 °C'dir. Fenol formaldehitin 343 °C'de sertleşme süresi 8 sn.'dir. Tutkalın sertleşmesini engellemek amacıyla kurutma süresi 5 saniye ile sınırlanmıştır. Kurutucu uzunluğu 76.2 m'dir (Suchsland ve Woodson, 1986).

Boru tipi kurutucu tek aşamalı veya çift aşamalı olup, liflerin rutubeti heterojen olması halinde çift aşamalı kurutucu kullanılmalıdır. Tek aşamalı kurutucu, liflerin ön kurutulmasında kullanılmakta olup, liflerin rutubeti eşitlenmektedir. Asıl kurutma ikinci aşamada gerçekleşmektedir (Suchsland ve Woodson, 1986).

1.6.1.6. Serme

Lif deposundan taşıyıcı helezonlar yardımıyla lifler serme istasyonunun giriş ağızına iletılır. Levha taslağının oluşturulması MDF üretiminin kilit noktasını oluşturur. Genel olarak, taslak iki sistemle oluşturulur. Birincisi pnömatik olarak hava ile ikincisi ise mekanik olarak elek üzerinde serme ile olur. Pnömatik sisteme levha taslağı serme başlıklarının altında bulunan ve vakum kasalarının üzerinden geçen bir sonsuz elek üzerinde biçimlendirilir. Vakum kasalarının görevi lifleri elek üzerine seren havayı emmetktir. Bir veya birkaç serme makinesi liflerin elek üzerine düzenli serilmesini sağlar. Levha taslağının üzerinde bulunan sıyırcı silindir taslak yüzeyini düzelterek fazla gelen lifleri geri gönderir (Eroğlu ve Usta, 2000).

Mekanik sisteme ise lifler mekanik olarak iğneli silindirler yardımıyla serilir. Bu sisteme vakum kasalarına ve eleğe gerek yoktur ve levha taslağı kauçuk bir bant üzerinde oluşturulmaktadır. Serme istasyonunun giriş ağızına gelen lif rutubet oranı %7-10 arasındadır. Lifler serme makinesi yardımıyla elek veya kauçuk bant üzerine dökülür. Tırmaklı silindirler liflerin bant boyunca düzenli serilmesini sağlar (Eroğlu ve Usta, 2000).

1.6.1.7. Ön Pres

Sıcak presin kapanma süresini azaltmak, presin kapanması sırasında oluşan hava akımı nedeniyle levha taslağının yüzey yapısının bozulmaması için ön presleme yapılır. Levha taslağının kalınlığı odun cinsine, liflerin serbestlik derecesine ve liflerin %5 nem oranındaki elastik davranışına bağlı olarak değişir. Serme kalınlığı levha kalınlığının yaklaşık 20 katıdır. Levha taslağının taşınabilmesi için yeterli sağlamlığı kazanması

gereklidir. Bu nedenle ön presleme yapılması şarttır. Ön presleme sonrası taslak kalınlığı 1/3'üne düşmektedir. Bu işlemin ardından levha taslağı diyagonal yerleştirilmiş daire testerele enine bölünmektedir (Eroğlu ve Usta, 2000). Sıcak prese gitmeden önce levha taslağının daire testerele enine bölünme işlemi sonsuz pres sisteminin olduğu işletmelerde yoktur.

1.6.1.8. Sıcak Pres

MDF levhalarının preslenmesi katlı pres ve sonsuz pres (mende yöntemi) olmak üzere iki farklı pres sistemiyle yapılmaktadır. Buna göre katlı preste üretim şu şekilde olmaktadır: Kenarları kesilip boyutlandırılan keçe pres yükleme asansörüne yerleştirilir. Pres kat sayısı kadar levha ile yüklenen asansörler levha taslaklarını prese yüklerler. Presten çıkan levhalar ise boşaltma asansörüne itilir. Preslemenin amacı; levhaları istenen kalınlığa kadar sıkıştırmak, yapışma ve sertleşme için gerekli basıncı ve sıcaklığı sağlamak. MDF üretiminde kullanılan hidrolik pres plakalarının ısıtılması için buhar ve kızgın yağı hareket eden borulara verilmektedir. Soğuyan buhar veya yağı ise plakaların diğer ucundan hareket edebilen borular ile kazan dairesine gönderilmektedir. Pres plakaları levha taslağını istenilen sıcaklığa kadar ısıtarak tutkalın sertleşmesini ve taslağın istenilen kalınlığa kadar sıkıştırılmasını sağlamaktadır (Eroğlu ve Usta, 2000).

Presleme süresi, 19-20 mm kalınlığındaki levhalar için 8 dak. kadardır. Genel olarak presleme süresi 4-9 dak. arasında değişebilir. Pres sıcaklığı levha kalınlığına bağlı olarak 150-200 °C arasında değişebilir. Pres basıncı yaklaşık 35-40 kp/cm² kadardır (Eroğlu ve Usta, 2000).

Presten çıkan levhalar atmosferik koşullar altında yıldız şeklinde soğutma düzendende soğutulur. Soğutmadan sonra levhalar dairesel testerele yardımıyla yan alma ve boy kesme işlemeye ugrayarak 1830x3660 mm boyutlara getirilir (Eroğlu ve Usta, 2000).

Presten çıkan levhanın iki yüzünde 0.5-1.0 mm kalınlığında yumuşak materyalden oluşan ve uzaklaştırılması gereken bir lif tabakası vardır. Bu tabaka üzerinde 4-6 başlığı bulunan zımparalama makinesiyle uzaklaştırılır. Levhalar taşıyıcı rulolar üzerinde tek tek zımparalama makinesine girerler. Zımparalama kaba ve ince olarak ikiye ayrılabilir. İkinci zımparalamadan sonra levha yüzeyi pürüzsüz olarak çıkar. Zımparalama sırasında silindir fırçalarla levhaların tozları alınarak belirli yerlere konan pnömatik taşıyıcılarla bu tozlar

yakma kazanına gönderilir. Bundan sonra levhalar depolama ve ambalajlamaya gönderilir (Eroğlu ve Usta, 2000).

Sürekli üretim ilkesine göre çalıştırılan sonsuz pres, çelik bir bant yardımıyla taslakların preslemesini sağlayan geniş çaplı (3 m.) bir sıcak silindir ile döndürme silindirlerine sahiptir. Silindirin tam bir devrinden sonra sonsuz levha, presi terk etmekte ve daha sonra boyutlandırılmaktadır. Taslağı taşıyan çelik bant, pres bölümününe yaklaştığında alt kısmında bulunan infrared ısıtıcılar yardımıyla ısıtılır. Çelik bandın sıcaklığı yaklaşık 121 °C'a yükseltilmektedir. Taslak, giriş silindiri ve pres silindiri arasına geldiğinde basınç uygulanmaktadır. Bu her iki silindir, yağ ile ısıtılmakta ve sıcaklığı 179 °C'a çıkabilmektedir. Pres silindirinin yüzey sıcaklığı yaklaşık 149 °C'dir. Giriş silindiri ile geri döndürme silindiri arasına yine bir infrared ısıtıcı yerleştirilmiştir. Böylece çelik bandın sıcaklığı sabit tutulmaktadır (Suchsland ve Woodson, 1986).

Taslak, geri döndürme silindiri ile ısıtma silindiri arasında iken basıncı maksimuma ulaşmaktadır. Basınç, çelik bandın gerginliğine bağlıdır. Bu gerginlik gerilim silindirinin ayarlanmasıyla kontrol edilebilir. Bant ısıtma silindirinin etrafında iken; iki infrared ısıtıcı ve ikisi soğuk olan baskı silindirlerinden geçer. Bu baskı silindirleri taslağı nihai kalınlığına getirir.

Bant, döndürme silindirine geldiğinde tutkal tamamen sertleşmiştir. Levha daha sonra serme bölümü üzerinden geriye döner. Isıtma silindirini terk eden levhanın sıcaklığı 110°C'dır (Suchsland ve Woodson, 1986).

Isıtma silindiri direkt olarak taslakla temas halinde olduğundan levha yüzeyini şekillendirmektedir. Silindir yüzeylerinin çiziklerden korunması son derece önemlidir. Bir kaç tane olan dönen fırçalar, hem silindiri hem de çelik bandı temizlemektedir. Çelik bant suyla soğutulmuş silindirden geçerek serme ünitesine geri dönmektedir. Taslağın, pres ünitesine girmeden önce tutkalın sertleşmesini engellemek açısından bu gereklidir. Her silindirin sıcaklığı ayrı ayrı kontrol edilebilmektedir (Suchsland ve Woodson, 1986).

1.6.2. MDF Üretiminde Kullanılan Bazı Tutkallar

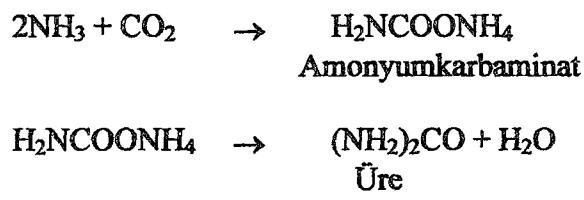
1.6.2.1. Üre Formaldehit Tutkali

ÜF tutkalı yonga levha ve MDF endüstrisinde kullanılan en yaygın ve en ucuz tutkaldır. Kuru şartlarda güçlü bir bağ oluşturmaktak, çabuk sertleşmektedir. ÜF sulu bir

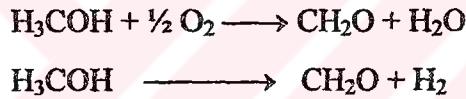
çözeltili halinde yongalara ve liflere uygulanmaktadır. Sıcaklık altında ve katalizör varlığında sertleşmektedir (URL-1, 2004).

ÜF tutkalı, üre ile formaldehitin yaptığı bir kondenzasyon ürünüdür. Üre $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$ renksiz, kokusuz, suda kolaylıkla çözünebilen kristal bir bileşik olup %100'lük sıvı amonyağın (NH_3) yine sıvı karbondioksit (CO_2) ile sıvı ve basınç altında birleştirilmesiyle elde edilmektedir (URL-1, 2004; Huş, 1977).

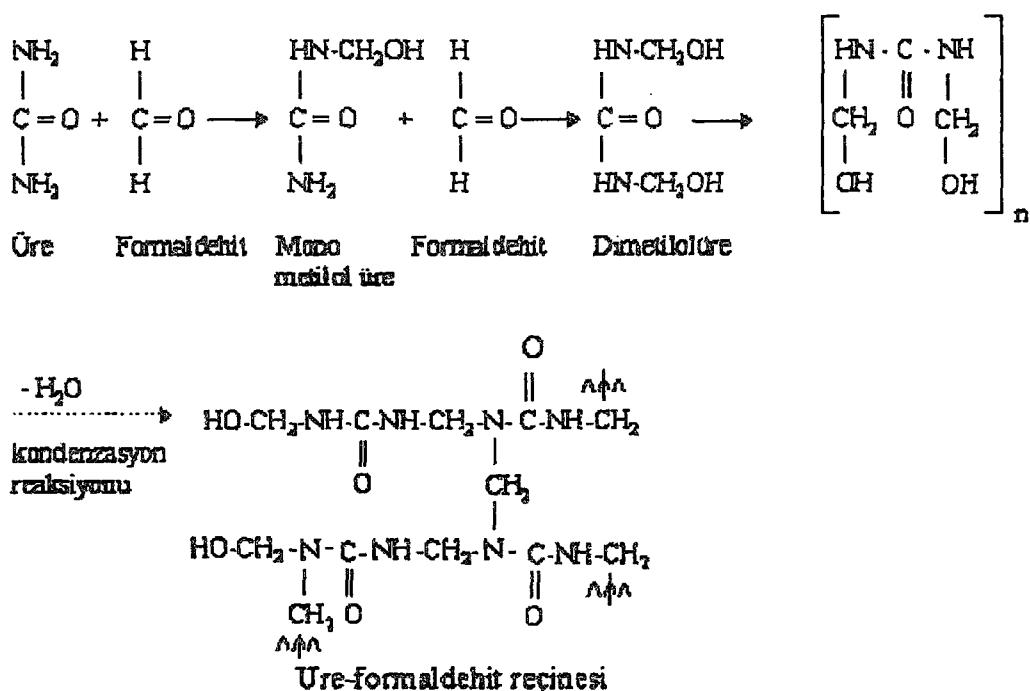
Ürenin oluşması sırasında ara ürün olarak amonyumkarbaminat meydana gelir. Buna fazla miktarda amonyak ilave edildiği taktirde su ayrışarak üre elde edilmiş olunur (Huş, 1977).



Renksiz bir gaz olan formaldehitin kaynama noktası -21°C olup, metanolden katalitik oksidasyon ve hidrilleme yoluyla elde edilmektedir. Metanol ise metan (CH_4) ve oksijenin reaksiyonu sonucu elde edilmektedir (URL-1, 2004; Huş, 1977).



Şekil 16'da görüldüğü üzere ÜF reçinesi 3 kademeli bir reaksiyon sonucu oluşmaktadır. Birinci kademedede formaldehit ile üre arasında adhezyon reaksiyonu işlemektedir. İkinci kademedede sertleştirici maddeler (katalizör) ve sıcaklığın etkisiyle üre-formaldehit birbiri ile kondanse olur. Üçüncü kademedede sertleştirici maddenin alkali ile nötrleştirilmesi yoluyla kondenzasyon reaksiyonu durdurulur. Bu da pH'yi 7-7.5 arasında tutmak suretiyle yapılır (Huş, 1977). Elde edilen tutkal kokusuz, biraz opak ve yanıcı değildir. Satılan ÜF tutkalları belli bir dereceye kadar kondenzasyonu nedeniyle raf ömrü sınırlıdır. Yarı kondanse olmuş ÜF tutkalı geçici olarak mono-, di-, tri- ve tetrametilol üre içermektedir. Günümüzde kullanılan üre-formaldehit tutkalının mol oranı 1:1.1'dir. Arzu edilen çapraz bağlanma reaksiyonun oluşması için %10 daha fazla formaldehit ilave edilmelidir. Daha önceleri 1:2 mol oranı kullanılmıştı. Formaldehit emisyonu problemi nedeniyle reçine üreticileri bu mol oranını düşürmüştür (URL-1, 2004).



Şekil 16. Üre-formaldehitin kondezasyonuyla ÜF reçinesinin oluşması (Eroğlu ve Usta, 2000).

Lif ve yongalara ÜF tutkalı püskürtülmeden hemen önce tutkala katalizör (örneğin amonyum klorür ve amonyum sülfat) ilavesi yapılmaktadır. Genel olarak ÜF tutkalı pH 3-7 aralığında hızlı kondanse olmaktadır. Presleme sırasında kondenzasyon tamamlanmaktadır. Presleme sırasında biraz serbest formaldehit yayılmaktadır. ÜF reaksiyonu geri dönüşlü bir reaksiyondur. Fazla sıcaklık ÜF tutkalını hidroliz ederek üre ve formaldehite ayırtırıp bağın bozulmasına ve daha fazla serbest formaldehit çıkışına neden olur. Bu nedenle pres süresinin ayarlanması ve preslemeden hemen sonra levhaların soğutulması çok önemlidir (URL-1, 2004).

Kullanımları sırasında MDF ve yonga levhaların su almalarını azaltmak amacıyla tam kuru odun ağırlığına oranla tutkala %1 oranında parafin ilavesi yapılmaktadır (URL-1, 2004).

Rutubet ve sıcaklığa karşı dirençli olmamaları ÜF tutkallarının dezavantajıdır. Bu nedenle ÜF tutkalıyla birleştirilmiş levhalar, dış hava koşulları ve yüksek sıcaklığa maruz kalacak yerlerde bırakılmamalıdır (Baldwin, 1995).

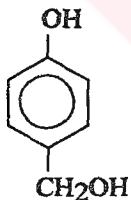
Üre tek başına toksit olmadığı gibi ÜF reçineleri sertleştiğinde de toksit değildir. Bununla birlikte; serbest formaldehit, formaldehit ve aminoplast bağların reaktif olması nedeniyle yavaşça hidroliz olarak ortaya çıkar ve kolayca insan vücutundaki proteinlerle

birleşebilir. Bu durum göz, ağız ve burun mukoz zarında ağrılı iltihaplara neden olur. Eğer havada düşük bir formaldehit buharı varsa burun ve gözde aşırı kaşıntı yaratır. Bununla birlikte tüm kaşıntılar kısa süre içerisinde kaybolabilir. Bazen alerjik veya anafilaktik reaksiyonlar gelişir ve etkili olan alandan tamamen uzaklaşmak gereklidir (Eroğlu ve Usta, 2000).

1.6.2.2. Fenol Formaldehit Tutkalı

FF tutkalı, asit yada alkalen ortamda fenol ile formaldehitin kondenzasyonuyla meydana gelmektedir. FF tutkalları resol ve novalak olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır.

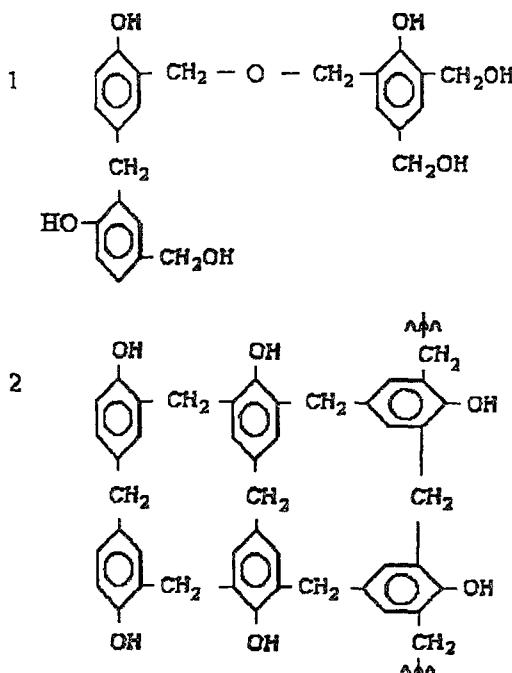
Resol tipi FF tutkalı, miktarca fazla olan formaldehitin fenolle alkali (NaOH) katalizörler yardımıyla kondanse edilmesiyle meydana gelmektedir. Fenol ile formaldehitin reaksiyonu sonucu fenol alkol meydana gelmektedir. Şekil 17'de fenol alkolün gösterimi verilmiştir.



Şekil 17. Fenol alkolün gösterimi

Kondenzasyon reaksiyonunun devamı, tutkalın işlenebilecek bir dereceye gelmesi halinde soğutulmak suretiyle durdurulabilir. Böylece, elde edilen tutkal çözeltisi yoğunlaştırılır veya püskürtme yöntemi ile kuru duruma getirilebilir. Bütün diğer sertleşebilen tutkal çeşitlerinde olduğu gibi kondenzasyon reaksiyonu zamanla yavaş yavaş ilerleyeceğinden tutkal çözeltisi, ancak sınırlı bir zamanda muhafaza edilebilir. Diğer bir deyişle belirli bir süre içinde kullanma özelliğini kaybeder (Huş, 1977).

Şayet kondenzasyon reaksiyonu ısıtılmak veya asidik katalizörler yardımıyla tekrar harekete geçirilirse, resol içerisinde bol miktarda bulunan formaldehitin ihtişi ettiği metilol grupları reaksiyona girerek tamamıyla kapalı bir ağ şeklindeki resite dönüşür. Bu da Şekil 18'de görüldüğü üzere iki kademe meydana gelir. Önce eter ve metil köprüleri ile oluşan resol kondenzasyonu meydana gelir daha sonradan esas resol kapalı ağı oluşur (Huş, 1977).



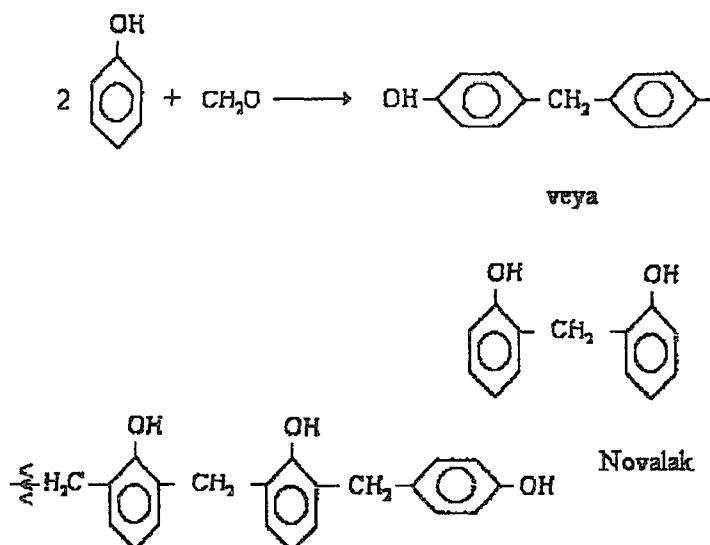
Şekil 18. Resol tipi FF tutkalının oluşumu

Resol FF tutkali 130-150 °C pres sıcaklığında sertleşir. Tutkala bir katalizatör katılması gerekmez. Avrupa ülkelerinde sertleşmeyi hızlandırmak için tutkala az miktarda fenol veya toz halindeki paraformaldehit katılmaktadır. Yani resol sıcakta veya asit yardımı ile sertleşebilmektedir (Huş, 1977).

Novalak tipi FF tutkali ise miktarca fazla olan fenolun, formaldehitle asit katalizör varlığında kondenzasyonu sonucu meydana gelmektedir. Bu işlemde önce dioksidesfenimetan meydana gelir daha sonra novalak oluşur (Huş, 1977).

Novalak içersinde serbest metil grupları olmadığından sertleşmez ve devamlı olarak çözeltilebilir ve eritlebilir bir durumda kalır. Şayet bünyesinde bulunmayan formaldehit paraformaldehit şeklinde verilir veya hekzametilentetramin katılırsa novalak sertleşir ve resolde olduğu gibi kapalı bir ağ oluşur. Şekil 19'da novolak tipi FF tutkalının oluşumu gösterilmiştir (Huş, 1977).

FF reçinesi suya dayanıklı bir bağ vermemektedir. Adhezyon üre formaldehitte olduğu gibi sadece sekonder veya fiziksel bir bağdır. FF ve ÜF bağ direnci arasındaki fark FF'in bağ direncinin suya batırmadan sonra ÜF'ye göre daha iyi olmasıdır. Bilindiği üzere suya dayanıklı bağlar izosiyanalarda olduğu gibi ancak primer veya kimyasal bağlarla elde edilebilmektedir (URL-1, 2004).



Şekil 19. Novalak tipi FF tutkalının oluşumu

ÜF'in tersine FF'in reaksiyonu geri dönüşlü değildir. Daha fazla sıcaklık ve presleme süresi uygulandıkça çapraz bağlanma (kondezasyon) artmaktadır. Bunun soncu olarak ta serbest formaldehit çıkışı da azalmaktadır. Uygulanacak olan sıcaklık ve süre odunun termal bozunmasıyla sınırlıdır (URL-1, 2004).

Sertleşmiş fenol-formaldehit reçinelerinin özgül ağırlığı $1.2\text{-}1.3 \text{ gr/cm}^3$, kırılma indisi 1.6'dır. Fenol-formaldehit reçineleri esas olarak kahverengi olup, novalak FF ise resolden daha açık renklidir. Resol ise koyu sarı portakal kırmızısı ve kahvemsiidir. Ancak, bu renkler saf hammaddelerle yapılan üretimlerde ortaya çıkabilmektedir (Eroğlu ve Usta, 2000).

1.6.2.3. Melamin Formaldehit ve Melamin Üre Formaldehit Tutkalı

Melamin formaldehit tutkalı (MF) melaminin, formaldehit ile kondenzasyonu suretiyle sertleşen bir tutkal çeşididir. Bu tutkal; görünüşü, kimyasal tutumu ve kullanış yeri bakımından ÜF reçinesi tutkalına çok benzemektedir. Bununla beraber üre reçineleri ile karşılaştırıldığında bazı avantajlı yönlerinin bulunduğu görülmektedir. Şöyled ki:

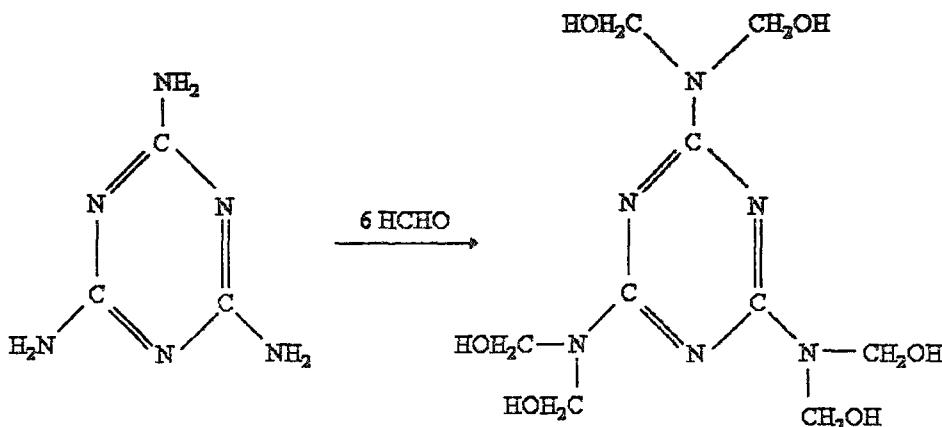
- Melamin reçineleri, $90\text{-}140^\circ\text{C}$ dereceler arasında herhangi bir sertleştirici madde katılmaksızın sertleşebilmektedir
- Işığa karşı dayanıklılığı çok iyidir
- Melaminin üre reçinesine nazaran dayanma süresi daha kısalıdır (Huş, 1977).

MF su ve ısiya dayanıklılığı, sertleşme ve çok sert koşullar altında daha kısa sertleşme süresi üstünlükleri nedeniyle ÜF'den daha fazla üstünlük arz eder. MF tutkalının en büyük dezavantajı su ve rutubetin neden olduğu bağ bozunmasıdır. Bunun ise asıl nedeni aminoplastik veya amino metilen ile hidrolizidir. Bu bağ yapısı hem ÜF hem de MF'de görülmektedir (Eroğlu ve Usta, 2000).

MF'in su çekiciliğe karşı daha yüksek olan direnci suda melaminin dikkate değer şekilde daha az çözünmesinden ileri gelmektedir. Melamin sadece sıcak suda çözünürken üre soğuk suda oldukça iyi çözünür. Bu nedenle, ÜF iç ortamlarda kullanılacak ürünlerin eldesinde kullanılırken MF ve melamin-ure formaldehit reçineleri dış hava koşullarında kullanılacak ürünlerin eldesinde tercih edilir. Eğer, tamamen dış ortamlarda kullanılacak malzeme üretimi söz konusu ise tercih edilebilecek tutkal türü fenolik tipi tutkallar olmalıdır (Eroğlu ve Usta, 2000). Katı halde FF, MF'in 2 katı, MF ise ÜF'in 3 katı kadar pahalıdır. FF, ÜF ile uyumlu değilken; MF ile ÜF uyumludur. Melamin reçinesi emdirilmiş kağıtların aşınma direnci çok yüksektir ve bu nedenle yaygın olarak mutfak dolaplarında, büro ve genç odası mobilyalarında yani yüksek aşınma direnci gerektiren yerlerde kullanılmaktadır (URL-1, 2004).

Melamin ile formaldehitin kondenzasyon reaksiyonu üre ile formaldehitin reaksiyonuna benzer. Formaldehit ilk olarak metilol bileşiklerini oluşturmak için melaminin amino grupları ile reaksiyon verir (Eroğlu ve Usta, 2000).

Formaldehitin melamine ilavesi üreden daha kolaydır. Melamindeki amino grubu ikiden fazla formaldehit molekülünü kendine bağlayabilir. Böylece, altidan fazla formaldehit molekülü Şekil 20'de de görüldüğü üzere bir melamin molekülüne çekilebilir (Eroğlu ve Usta, 2000).



Şekil 20. Melamin ile formaldehitin kondenzasyonu

MF reçinesinin oluşmasındaki kondenzasyon olayı, aynen UF reçinesinde olduğu gibidir. Bu reçine MF ile 5-6 pH ortamında kondenzasyonu ile oluşmaktadır. Burada da aynen üre reçinesinde olduğu gibi reaksiyon, nötrleştirmek suretiyle kondenzasyon ürünü yeteri derecede çözeltilebilecek bir duruma gelince durdurulur (Huş, 1977).

Melamin reçinesi çözeltisinde aktiviteyi canlandıran amino gruplarının bulunması bu reçinelerin uzun süre dayanma kabiliyetinin azalmasına neden olmaktadır. Bu bakımdan melamin reçinesi üre reçinesi kadar depolanmaya elverişli değildir (Huş, 1977).

1.7. Yüzey Pürüzlülüğü

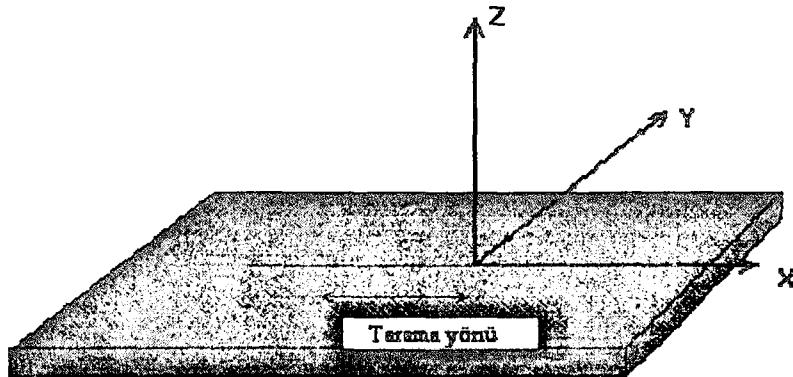
Pürüzlülük bir yüzeydeki düzensizliklerin miktarıdır. Bu düzensizliklerin yüksekliği, genişliği ve şekli ürünün yüzey kalitesini oluşturmaktadır. Sert liflevha ve MDF'nin yüzey pürüzlülüğü, bu levhaların ince melamin kağıt ve vinille kaplanması veya direkt olarak boyanmasında ve cilalanmasıda önemli olmaktadır. Levha yüzeyindeki bu düzensizlikler kaplamadan altından görüleceğinden ürünün kalitesini ve yapıştırılmasını etkileyecektir (Hızıroğlu, 1996; Hızıroğlu, 2005).

Yüzey pürüzlüğünün miktarı hem hammadde özelliklerinin hem de üretim yönteminin bir fonksiyonudur. Lif boyutu ve geometrisi hammadde özelliklerine örnek olarak verilebilirken; tutkal miktarı, presleme ve zımparalama ise üretim parametrelerine örnek olarak verilebilir. Bütün bunlar nihai ürünün yüzey kalitesini belirlemektedir (Hızıroğlu, 1996; Hızıroğlu, 2005).

Yüzey pürüzlülük ölçüm yöntemleri on-line ve off-line olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. On-line ölçüm tekniklerine örnek olarak görsel, optik ve ultrasonik sistemler verilebilir. Off-line ölçüm teknikleri ise on-line tekniğiyle beraber iğne taramalı yöntemi (stylus tracing method) içermektedir. Bu teknik en çok kullanılmıştır. Mikroskop ve pnömatik yöntemlerde off-line ölçüm teknikleri arasında yer almaktadır (Hızıroğlu, 1996).

1.7.1. İğne Taramalı Yönteme Göre Yüzey Pürüzlüğünün Belirlenmesi

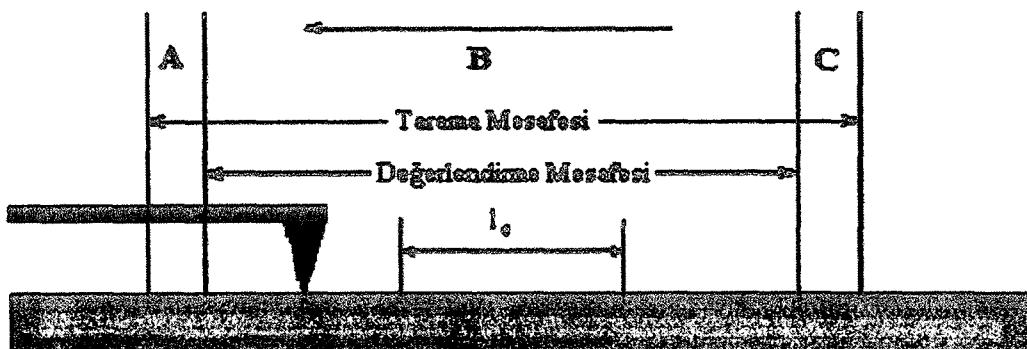
Şekil 21'de görüldüğü üzere bir yüzeyin koordinatları 3 boyutludur. X, Y ve Z mesafesi yerine yatay-düsey, tepe (pik)-alt noktası, yükseklik-derinlik ve aşağı-yukarı ifadelerini kullanmak daha kolaydır. Yüzey yüksekliği genel olarak mikrometre (μm) cinsinden ölçülmektedir (Rolleri, 2003).



Şekil 21. Bir yüzeyin koordinatları (Rolleri, 2003).

İgne taramalı yönteme göre örneklerin yüzey pürüzlülüğü belirlenirken Şekil 22'de görüldüğü üzere ölçülmekte ve ölçüm yapılmaktadır (Rolleri, 2003). Alet sabit bir hızla örnek üzerinde A yönüne doğru ilerlemektedir.

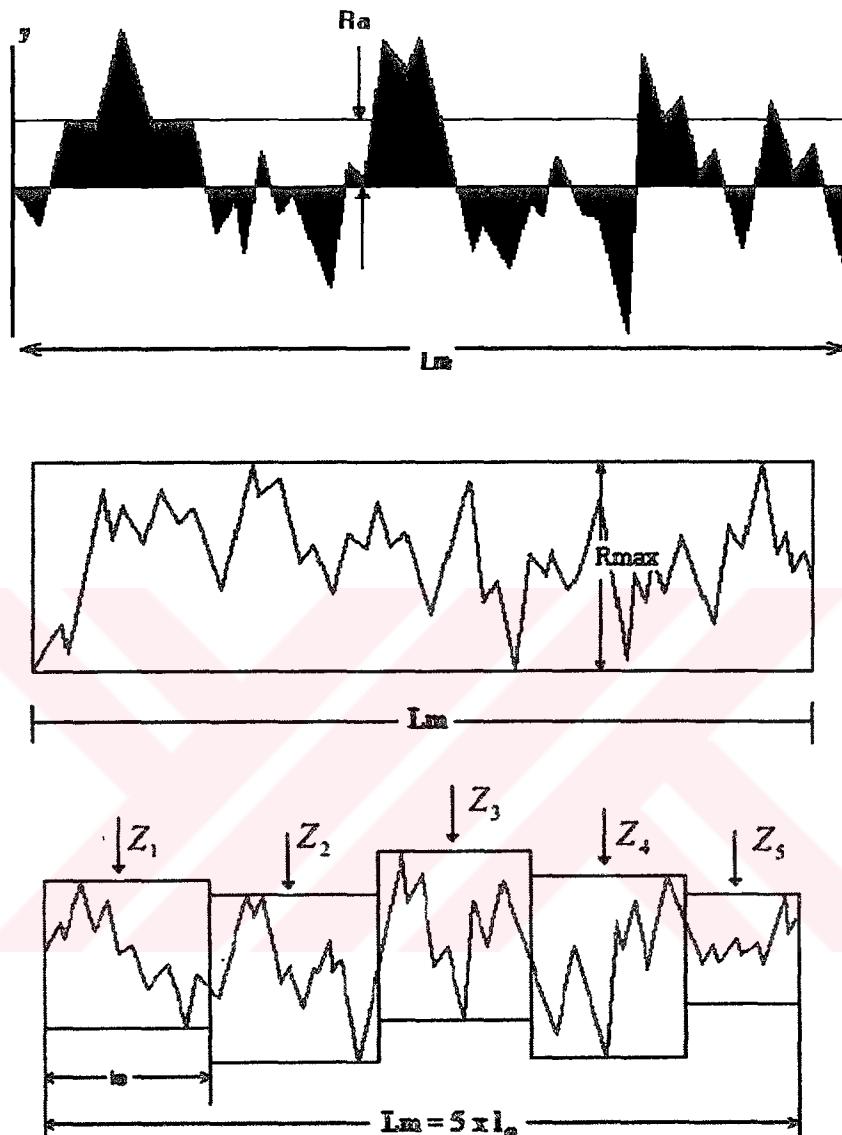
Tarama uzunluğu aletin veri toplama sırasında aldığı toplam mesafedir. Değerlendirme uzunluğu (mesafesi) ise yüzey pürüzlülüğünün hesap edilmesinde esas alınan verilerin toplandığı mesafedir. Değerlendirme mesafesi tarama mesafesinden daha kısadır. Bunun nedeni aletin motorunu kontrol etmek içindir. A'da aletin motoru hızlı; B'de ise yavaştır. Yüzey pürüzlülük ölçümlerinde değerlendirme mesafesi (L_m) birkaç eşit parçaya (l_e) bölünmektedir. Genel olarak bu 5 olmaktadır (Rolleri, 2003).



Şekil 22. İgne tarama yöntemine göre yüzey pürüzlülüğünün ölçülmesi (Rolleri, 2003).

Temas yöntemi'ne göre bir yüzeyin tanımlanmasında çeşitli kriterler vardır. Şekil 23'de görüldüğü üzere en önemlileri ortalama pürüzlülük (R_a), ortalama pürüzlülük derinliği (R_z) ve maksimum tepe-alt nokta derinliği (R_{max})'dır (Rolleri, 2003).

$$R_a = \frac{1}{L_m} \int_0^{L_m} |y| dx$$



$$R_z = \frac{1}{5} (Z_1 + Z_2 + Z_3 + Z_4 + Z_5)$$

Şekil 23. R_a , R_z , ve R_{max} 'ın gösterimi (Östman, 1983).

Aritmetik ortalama sapma olarak da tanımlanan ortalama pürüzlülük değeri (R_a), değerlendirme mesafesi (l_m) boyunca ölçülen tüm pürüzlülüklerin ortalamasıdır (Östman, 1983; Feist vd., 1991; Rolleri, 2003).

Şekil 23'de görüldüğü üzere ortalama pürüzlülük derinliğinin (R_z) hesap edilmesinde, ömek değerlendirme mesafesi boyunca 5' e bölünmektedir (l_e). Her bir

bölümde ölçülen pürüzlülük derinliğinin ortalaması alınarak ortalama pürüzlülük derinliği hesaplanmaktadır. R_{max} ise tarama mesafesi boyunca maksimum tepe ve maksimum alt noktası arasındaki derinliktir (Östman, 1983; Feist vd., 1991; Rolleri, 2003).

1.8. Odunun Rengi

Odun, ışığı absorbe edebilen ve yansıtabilen mükemmel bir materyaldir. Odun bileşenlerinin ışığa, sıcaklığa ve kimyasallara olan reaksiyonu sonucu odunun rengi değişmektedir (Hon ve Minemura, 2000).

Odunun renk değişimi üzerinde etkili olan faktörleri şu şekilde sıralamak mümkündür (Hon ve Minemura, 2000):

- 1) Odun hücre çeper bileşenleri
- 2) Fiziksel faktörler
 - a) UV ışığı
 - b) Rutubet
 - c) Yüzey düzgünlüğü

Kleinert, odunun renk değişimi üzerinde sıcaklık, su ve atmosfer gibi faktörlerin de etkili olduğunu bildirmiştir (Fengel ve Wegener, 1989). Bunun dışında odunun metallerle teması, oksidasyon, pH değerinin değişmesi ve biyolojik organizmalar da etkilidir (Sandermann ve Lüthgens, 1953).

Hon (1973), suyun odunun fotodegradasyonunda önemli bir rol oynadığını ve su aracılığıyla ışık penetrasyonun amorf bölgede daha iyi olduğunu ve kristalén bölgeyi penetrasyon için açtığını ifade etmiştir (Ayadi vd., 2003).

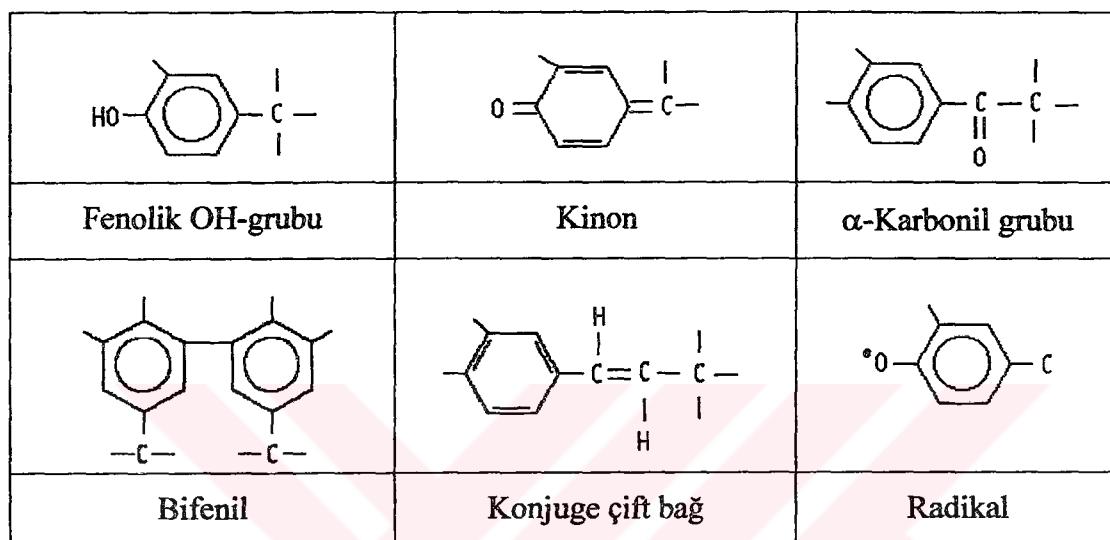
Sandermann ve Schlumbom (1962)'a göre ultraviyole ışınları, odun türüne bağlı olarak rengini parlak veya koyu bir tona dönüştürmektedir. Bazı odunlar ağarmış veya gri, diğerleri sarı, kırmızı-turuncu veya kahverengi olmaktadır. Odunun rengini, hücre çeper bileşenleri ve özellikle ekstraktif bileşenleri etkilemektedir (Fengel ve Wegener, 1989).

Norrström (1969)'a göre UV absorplama katsayısı üzerinde lignin %80-95, karbonhidratlar %5-20 ve ekstraktifler %2 oranında etkili olmaktadır (Fengel ve Wegener, 1989).

Renk değişimi üzerinde lignin ve selülozun nasıl etkili olduğu aşağıda sırasıyla ele alınmıştır.

1.8.1. Renk Değişimine Ligninin Etkisi

Lignin iyi bir UV absorplayıcısıdır ve bu nedenle 200-400 nm aralığında verilen enerji bozunmaya neden olmaktadır. Şekil 24'de görüldüğü üzere absorplama, lignin molekül ağında bulunan kromoforik yapı elemanlarında gerçekleşmektedir (Fengel ve Wegener, 1989).



Şekil 24. Lignin molekülünde bulunan çeşitli kromoforik gruplar

Hon ve Glasser (1979) olası kromoforik grupları aşağıda görüldüğü üzere sınıflandırmışlardır (Fengel ve Wegener, 1989):

- Kromoforik fonksiyonel gruplar: Fenolik hidroksi grupları, çift bağ, karbonil grupları vb.
- Kromoforik sistemler: Kinonlar, kinon metidler, bifeniller vb.
- Leukokromoforik sistemler: metilenkinon, fenantrenkinon, fenilfitaleyndiyon, bimetilenkinonlar vb.
- Ara ürünler: serbest radikaller
- Kompleksler: metal iyonlu çelat yapısı

Hon (1991) lignindeki kromoforik grupların, ışığı absorbe etmesiyle radikaller meydana geldiğini ve bu serbest radikallerin oksijen ile birleşerek karbonil ve karboksil gibi kromoforik grupları oluşturduğunu bildirmiştir (Ayadi vd., 2003).

Leary (1967, 1968) odunun fotodegradasyona uğramasıyla lignin ve metoksil içeriğinde bir azalma ve karboksil miktarında bir artış meydana geldiğini ve metoksil gruplarının bozunmasında çok az oksijenin gerekli olduğunu tespit etmiştir. Leary (1968) ayrıca gün ışığına bırakılan ligninde oluşan bir çok renkli bileşiklerin ara ürün fenoksi radikalleri ve oksijen arasındaki reaksiyonlar sonucu meydana geldiğini bildirmiştir (Fengel ve Wegener, 1989).

Bir çok araştırmacı fotostabilizasyonun ligninindeki fenolik hidroksi grupların eterlenme ve esterleştirilmesiyle sağlandığını bildirmiştir. Böylelikle odunun renk stabilitesi ve açık hava koşullarına karşı direnci artmaktadır (Hon, 1995).

1.8.2. Renk Değişimine Selülozun Etkisi

UV ışınlarına maruz bırakılan selülozda sararma görülmektedir. Bu sararma etkisi karbonil, karboksil ve hidroperoksit gibi oksijen içeren grupların varlığından ileri gelmektedir. Bu grupların varlığı odunun, UV ışınlarına maruz kalmasıyla artmaktadır. Hidroperoksit grupların miktarı karbonil ve karboksil gruplarına göre azdır. Bu durum hidroperoksitlerin UV ışığına kararsız bir yapı göstermesinden kaynaklanmaktadır (Kleinert ve Marraccini, 1966; Hon, 1979; Fengel ve Wegener, 1989).

UV ışınlarıyla degrade olan selülozun molekül ağırlığında, α -selüloz içeriğinde ve polimerizasyon derecesinde bir azalma görülmektedir (Fengel ve Wegener, 1989).

Kujirai selülozu, 185 ve 253.7 nm'de olmak üzere iki farklı dalga boyunda UV ışığına maruz bırakmıştır. Kısa dalga boyunda oluşan aldehit grupları bir hidrolitik zincir açılmasını olduğunu; uzun dalga boyunda ise meydana gelen peroksit grupları, oksijen katılmasıyla bir bozunmanın meydana geldiğini ortaya koymuştur. Beélik ve Hamilton ile Gingars vd. UV ışınlarıyla bozunan selülozun çözünebilir bozunma ürünlerini araştırmışlardır. Buna göre ksiloz, ksilo-oligomerler, arabinoz ve 3- β -D-glukozit-D-arabinoz kadar glukoz, sellobioz ve sellotriozun meydana geldiği tespit edilmiştir (Fengel ve Wegener, 1989).

Hon, UV ışınlarına maruz kalmış çeşitli selülozların elektro spin rezonans spektrometrlilerini karşılaştırmıştır. Buna göre genel olarak hep aynı tip radikallerin meydana geldiğini; ancak radikal oluşumunun kristalitenlik derecesine, kafes yapısına (lattice type), ve selüloz moleküllerinin dizilişine bağlı olduğunu ve serbest radikal

oluşumunun yaklaşık amorf selülozun kristal selüloza oranıyla bağlantı içerdığını tespit etmiştir (Fengel ve Wegener, 1989).

Hon ve Feist (1981), bir çok ağaç türü üzerinde radikal oluşumunu araştırmış ve ilkbahar odununun, yaz odununa göre daha fazla serbest radikal içerdığını bildirmiştir. Bunun nedeni ilkbahar odunun daha fazla lignin içermesidir (Fengel ve Wegener, 1989).

Hemiselülozların fotolizi selüloza benzer olup oksijenin varlığında artmaktadır (Yamagishi vd., 1970; Peng vd., 1976; Mitsui vd., 2001). Peng ve arkadaşlarının (1976) yaptığı bir çalışmada pentozanların (ksiloz ve arabinoz) heksozlara (glukoz ve mannoz) göre daha kolay foto degradasyona uğradığı belirlenmiştir (Mitsui vd., 2001).

Feist (1988), odunun güneş ışığına karşı korumasında çeşitli alternatiflerin olduğunu ve bunlar arasında odunun kaplanması, boyanması ve kimyasal modifikasyonlarının olduğunu bildirmiştir (Kamdem ve Grelier, 2002). Kaplama ve boyamadan farklı olarak eterleştirmeye, asetillendirme ve UV ışık absorplayıcısı benzofenon aşınması gibi kimyasal yöntemler, odunun kullanım süresinde sadece bir kere yapılmaktadır (Kamdem ve Grelier, 2002).

1.8.3. Renk Ölçümü (Kolorimetri)

CIE (1986)'da belirtildiğine göre kolorimetri bir renk ölçüm tekniği olup insanın görsel algılama mekanizmasına dayanmaktadır. 1931 yılında uluslararası bir organizasyon olan Commission Internationale de l'Eclairage (CIE, Uluslararası Aydınlatma Komsiyonu) ışık ve renk ile ilgilenmiş ve bugün dünya genelinde renk komünikasyonunda kullanılan CIE XYZ üçlü değerleri tanımlamıştır. Bu CIE XYZ üçlü değerlere dayanılarak, 1976 yılında CIE L*a*b* renk sistemini oluşturulmuştur (Yeo vd., 2002). Günümüzde kullanılan renk sistemlerinden bazıları aşağıda ele alınmıştır.

1.8.3.1. CIE XYZ

Chrisment (1998), bir örneğin rengini ölçmek için her parametrenin analiz edilmesi gerektiğini belirtmiştir. İlk parametre ışık kaynağının spektral (tayf, ışın) enerji dağılımı ($S(\lambda)$), ikinci parametre örneğin reflektansı ($R(\lambda)$), ve üçüncü parametre ise gözlemcinin spektral duyarlılığı ($x(\lambda)$, $y(\lambda)$, $z(\lambda)$)'dır. XYZ üçlü değer kavramı renk sisteminin 3 bileşen teorisine dayanmaktadır. Buna göre, insan gözü üç ana rengi (kırmızı, yeşil ve mavi)

algılamakta ve diğer tüm renkler bu üç rengin karışımı olarak görülmektedir. X, Y ve Z değerleri aşağıdaki formüle göre hesaplanmaktadır (Yeo vd., 2002):

$$X = K \int_{380}^{780} S(\lambda) R(\lambda) x(\lambda) d\lambda$$

$$Y = K \int_{380}^{780} S(\lambda) R(\lambda) y(\lambda) d\lambda$$

$$Z = K \int_{380}^{780} S(\lambda) R(\lambda) z(\lambda) d\lambda$$

$$K = \frac{100}{\int_{380}^{780} S(\lambda) y(\lambda) d\lambda}$$

Burada:

λ : Dalga uzunluğu (nm)

$S(\lambda)$: İşık kaynağının bağıl spektral enerji dağılımı

$R(\lambda)$: Örneğin spektral reflektansı

$x(\lambda), y(\lambda), z(\lambda)$: İnsan gözüne tekabül eden spektral duyarılık

1.8.3.2. CIE L*a*b*

L*a*b* renk sistemi bir zıt-renk sistemi olup insanın rengi; açık-koyu, kırmızı-yeşil ve sarı-mavi olarak algılamasına dayanmaktadır. Zıt-renk sistemine göre bir renk aynı anda birbirine iki zıt rengi ihtiyaç edemez. Örneğin bir renk aynı anda kırmızı ve yeşil görünmez (Boardman vd., 1992).

L*a*b* renk sistemi günümüzde nesnelerin rengini belirlemeye kullanılan en yaygın renk sistemi olup hemen hemen tüm sahalarda kullanılmaktadır. L*, a* ve b* değerleri aşağıdaki formüllere göre hesaplanmaktadır (Yeo vd., 2002):

$$L^* = 116(Y/Y_n)^{1/3} - 16$$

$$a^* = 500[(X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3}]$$

$$b^* = 200[(Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3}]$$

Burada:

X, Y, Z : Örneğin üçlü değerleri XYZ

X_n, Y_n, Z_n : Mükemmel bir yansımnanın üçlü değerleri

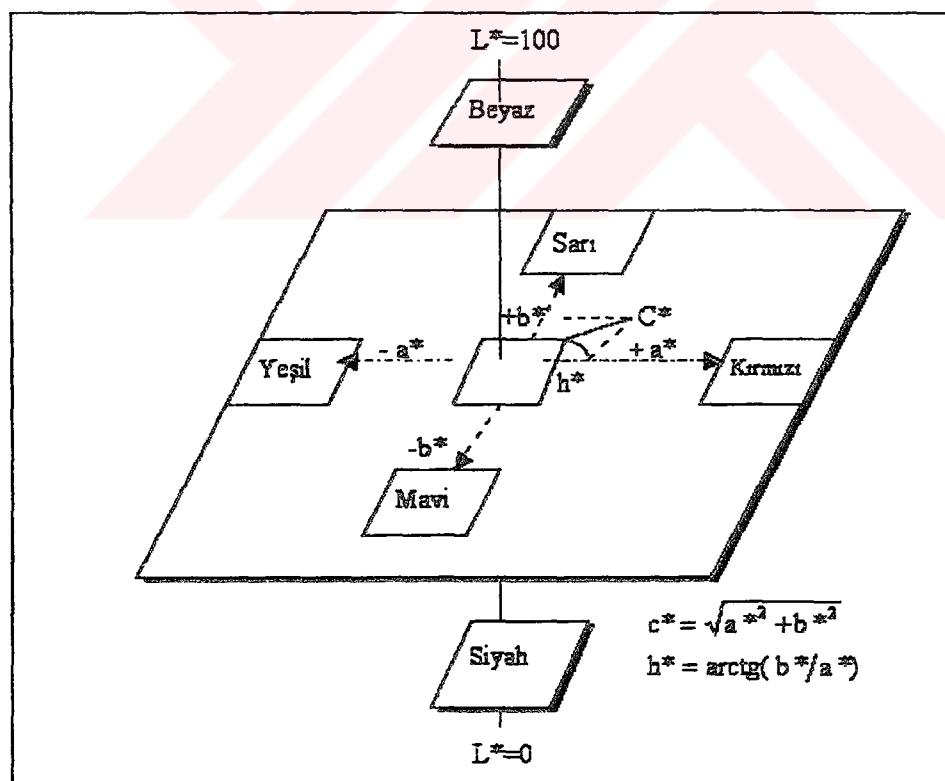
Eğer $X/X_n, Y/Y_n$ veya Z/Z_n 0,008856'dan az ise

$(X/X_n)^{1/3}$ yerine $7,787 (X/X_n)^{1/3} + 16/116$

$(Y/Y_n)^{1/3}$ yerine $7,787 (Y/Y_n)^{1/3} + 16/116$

$(Z/Z_n)^{1/3}$ yerine ise $7,787 (Z/Z_n)^{1/3} + 16/116$ konur (Yeo vd., 2002).

Şekil 25'deki renk sisteminde de görüldüğü üzere, L^* =açık renklilik, a^* ve b^* ise kromatik (renklerler ilgili) koordinatları göstermektedir. a^* ve b^* değerleri renk yönünü göstermektedir: $+a^*$ kırmızı yönü, $-a^*$ yeşil yönü, $+b^*$ sarı yönü ve $-b^*$ ise mavi yönü ifade etmektedir. Merkez ise renksizdir. a^* ve b^* değerleri artarken renk noktası merkezden dışa doğru sapmakta ve rengin doygunluğu artmaktadır (Yeo vd., 2002).



Şekil 25. CIE $L^*a^*b^*$ renk sistemi (Klumpers ve Janin, 1992).

L^* değeri 0-100, a^* değeri (-)166-141 ve b değeri (-)132-147 arasında değişmektedir (Yeo vd., 2002). L^* parametresinde 100 beyazı değeri, sıfır değeri ise siyah rengi ifade etmektedir (Ayadi vd., 2003).

Muamele edilmemiş örneği esas alarak muamele edilmiş örnekte meydana gelen renk değişimi (ΔE^*) aşağıdaki formüle göre hesaplanmaktadır.

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

Burada;

ΔE^* : Renk değişimi

ΔL^* : Açık renk farkı

Δa^* ve Δb^* : Kroma farkı

ΔL^* , Δa^* ve Δb^* 'nin nasıl hesaplandığı aşağıda verilmiştir.

$$\Delta L^* = L_i^* - L_o^*$$

$$\Delta a^* = a_i^* - a_o^*$$

$$\Delta b^* = b_i^* - b_o^*$$

L_o^* , a_o^* ve b_o^* değerleri muamele edilmemiş örneğin açık renkliliğini ve kroma değerlerini gösterirken;

L_i^* , a_i^* ve b_i^* değerleri ise muamele edilmiş örneğin açık renkliliğini ve kroma değerlerini göstermektedir (Chang ve Cheng, 2001; Li vd., 2001).

1.8.3.3. CIE $L^*C^*h^*$

CIE $L^*a^*b^*$ renk sisteminin dışında birde CIE $L^*C^*h^*$ renk sistemi mevcuttur. $L^*C^*h^*$ sistemi, $L^*a^*b^*$ sistemi gibi aynı renk alanına dayanmakta ancak polar koordinatlar yerine dik açılı koordinatlar esas alınmaktadır. Açık renklilik değeri olan L^* iki sistemde de aynı olup C^* renkliliği, h^* ise renk tonu açısını göstermektedir

(Lignovisionen, 2002). Şekil 25'de bu parametreler gösterilmiş olup bunların nasıl değiştiği aşağıda açıklanmıştır.

Renk açılığı (L^*): Açık renkler \Rightarrow koyu renkler. Rengin açıklılığı, dikey yönde değişmektedir.

Renklilik veya kroma (C^*): Parlak veya doygun renkler \Rightarrow solgun renkler. Renklilik, yatay olarak değişmekte olup 0 ile 60 arasında bir değere sahiptir. 60 değeri tam doygunluğu göstermektedir.

Renk tonu (h^*): Renk ton açısı olup 0° kırmızı ve 90° sarı rengi ifade etmektedir (Lignovisionen, 2002; Wiberg, 1996).

1.9. Odun Çürüklüğü ve *Trametes versicolor* Hakkında Genel Bilgiler

Bir çok mantar türü oduna bulaşarak enzimatik yolla selüloz ve lignini bozundurmakta ve böylece odunun mekanik özelliklerini düşürmektedir. Diğer mantarlar ise odunda renklenmeye sebep olmaktadır. Bunlar odunun direncini önemli olarak etkilememekte ancak ekonomik değerini azaltmakta ve daha ciddi bozunmalara ortam sağlamaktadırlar (Liska, 2004).

Oduna bulaşan mantarıları, odunda renk değişikliği meydana getiren ve degrade eden olmak üzere iki ana başlığa ayırmak mümkündür. Odunda renk değişikliğine neden olan mantarlar kendi aralarında küflenme ve mavi renklenme; degrade eden mantarlar ise yumuşak, esmer ve beyaz çürüklük mantarı olmak üzere 3'e ayrılmaktadır (Sutter, 2002).

Esmer ve yumuşak çürüklük mantarları selülozu enzimatik olarak bozundurmaktadır. Bundan dolayı bu mantarlara esmer çürüklük mantarı denilmektedir. Selüloz miktarının azalmasıyla odunun direnci ve ağırlığı azalmaktadır (Sutter, 2002; Liska, 2004).

Korozyon çürüklüğü olarak adlandırılan beyaz çürüklük mantarları odundaki lignini bozundurarak selülozu geride bırakmaktadır. Beyaz çürüklüğün bir başka türü olan simultan çürüklükte ise isminden anlaşılabileceği üzere her iki odun bileşeni yani selüloz ve lignin bozunmaktadır (Sutter, 2002).

Esmer çürüklük mantarlarına örnek olarak *Coniophora puteana*, *Serpula lacrymans*, *Gloeophyllum trabeum*, *Tyromyces palustris*; beyaz çürüklük mantarlarına ise *Trametes versicolor*, *Pleurotus ostreatus*, *Stereum hirsutum* verilebilir (Eaton ve Hale, 1993).

Mantarların gelişebilmesi için besin, rutubet ve ılımlı sıcaklık gerekmektedir. Mantarlar normalde lif doygunluk noktasına yakın bir rutubete ihtiyacı vardır. Ancak %22-

23'lük bir rutubet yeterli olabilmektedir. Diğer taraftan bir çok mantar optimum şartlar oluşturan kadar uzun süre çok ıslak veya kuru ortamlarda varlığını sürdürmekteydi. Mantarlar 0-30 °C arasında bir sıcaklığa ihtiyaç duyuyorlar. Ancak bazı mantarlar daha yüksek veya düşük sıcaklıklar da tolerere edebilmektedir. Değişen koşullara fazla tolerans gösteren mantarlar asıl tahrip edici olanlardır (Liska, 2004).

Polyporus, *Coriolus* ve *Polystictus* olarak bilinen *Trametes versicolor* (L.:Fr) Pilat, yaralı veya ölü dikili ağaçlarda, meşe, akasya ve kestaneden ziyade sert yapraklı ağaç gövdesi ve kütüklerinde yaygındır. Bazen iğne yapraklı ağaç kütüklerinde de meydana gelebilmektedir. Kağıt hamuru yongalarında, maden ocağı kerestelerinde ve demiryolu traverslerinde varlığı gözlenmiştir. Özellikle ılıman ülkelerde dağılımı yaygındır. Bu mantarın gelişebilmesi için gerekli optimum sıcaklık 30 °C, maksimum ise yaklaşık 36 °C'dir. Agar üzerinde bulunan Huş örnekleri için optimum rutubet miktarı %40-45'dir. Ancak daha yüksek rutubet içeriklerinde de çürüklük devam edebilmektedir (Eaton ve Hale, 1993).

1.10. Euramerican Melez Kavak I-214 (*Populus euramerican* I-214) Klonu Hakkında Genel Bilgiler

P. deltoides ve *P. nigra* arasındaki döllenmelerden elde edilmiş tüm melez kültürvarlarına *Populus x euramericana (dode)* Guinier ismi verilmiştir. Bu klon İtalya'da Casale Monferato Enstitüsünde elde edilmiştir. Prof. Piccarolo ve ekibi tarafından elde edilen bu dişi klon, II. Dünya Savaşı'ndan sonra önce İtalya'da daha sonra tüm Dünya'da yaygın olarak yetiştirilmeye başlanmıştır (Birler, 1994).

Türkiye'de *Populus x euramericana (dode)* Guinier cv. "I-214" kültürü ilk defa Sümerbank Selüloz Sanayisi tarafından 1946 yılında yapılmıştır. Ancak asıl gelişmeler 1957 yılında İzmit Kavak Fidanlığının kurulması ile başlamıştır (Birler, 1994).

Ülkemizde I-214 melez kavağı Marmara, Ege ve Orta Karadeniz Bölgesinin sahil ve sahil arası kesimlerinde kültür yapılmaktadır (Birler, 1994).

I-214 hızlı büyümeye bir klonudur. İyi bakımlı kavak ağaçlandırımlarında 12 yılda 40-45 cm hatta 50 cm göğüs çapına ulaşır. I-214 klonu 5m x 5m, 6m x 6 m, 5m x 6m gibi aralık mesafelerde dikilir. Gövdeleri genetik özellikleri itibarıyle hafif eğrilikler yapar. Kabuk kalınlığı, yerli kavaklara göre daha kalındır. Odunu beyaz renkli, öz kısmı kara kavaklar gibi koyu renkli değildir. Halen dünyada en çok üretilen kavak klonudur (Erten, 1992).

Melez (I-214) kavağıın Türkiye'de ana kullanım alanları:

- a.) Soyma sanayii (Kontrplak ve kiprit)
- b.) Ambalaj sanayii (bıçılık olarak)
- c.) Lif, yonga ve selüloz sanayisidir.

Melez kavak bunun dışında az miktarda tavan tahtası olarak da kullanılmaktadır (Bozkurt ve Erdin, 1989).

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

Yürüttülen bu çalışmada kullanılan hammadde, kimyasal madde, tutkal, hidrolik pres ve yapılan testlere ilişkin bilgiler aşağıda sırasıyla ele alınmıştır.

2.1. Hammadde

Denemelerde hammadde olarak genel bilgiler bölümünde detaylı olarak açıklanan Melez Kavak (*Populus euramericana* I-214) odunu tercih edilmiştir. Düzce bölgesinden temin edilen Melez Kavak tomrukları Divapan Entegre Ağaç Panel San. ve Tic. A.Ş.'ne lîf elde etmek amacıyla götürülmüştür. İlk olarak rutubeti %80-100 olan Melez Kavak tomrukları kabuklu olarak çift bıçaklı Klieka Möller markalı yongalayıcı ile yongalanmıştır. Yongalar daha sonra sırasıyla 40x40, 25x25 mm ve 4x4 mm olan elekte elenmiştir. 25x25 mm ve 4x4 mm elek üzerinde kalan yongalar üretime sokulmuştur. 40x40 mm elek üzerinde kalan ve 4x4 mm elek altına geçen yongalar ise üretime dahil edilmemiştir. Üretimde kullanılacak yongaların boyutları 25x25x3.5 mm olup rutubeti %50-60'dır. Elde edilen yongalar daha sonra "Asplund Defibratör Yöntemine" göre liflendirilmiş olup liflendirme koşulları aşağıda verilmiştir.

Buhar basıncı	: 7.5 bar
Buhar sıcaklığı	: 175 °C
Pişirme süresi	: 2.5 dak.

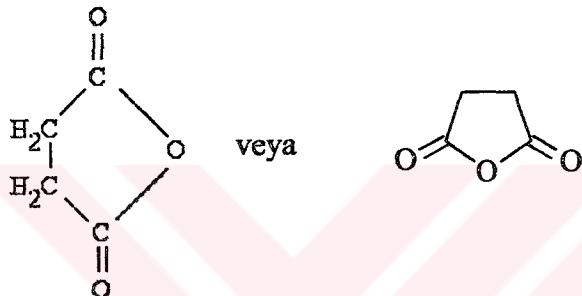
Yukarıda verilen koşullar altında kapasitesi 6 m^3 olan pişirme kazanında pişirilen yongalar daha sonra disk açıklığı 0.05 mm olan ve 1.500 devir/dakika ile çalışan diskli rafinörde mekanik olarak liflendirilmiştir. Bu işlemden sonra elde edilen liflerin rutubeti %50-60'dır. Bu oran lîflevha üretimi için çok yüksek olması nedeniyle lifler, rutubeti %11 olacak şekilde kurutucuda kurutulmuştur. Kurutma sıcaklığı kurutucu girişinde 160 °C olup kurutucu çıkışında 58 °C'dir. KTÜ, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümünün Örnök Hazırlama Laboratuarına getirilen lifler daha sonra 3 mm. olan elekte elle ellenerek toz ve ince parçacıklardan ayrılmıştır. Elek üzerinde kalan lifler ise plastik poşetlere hava almayacak şekilde konularak muhafaza edilmiştir.

2.2. Kimyasal Maddeler

Melez Kavak liflerini esterleştirme amacıyla suksinik anhidrit ($C_4H_4O_3$) ve maleik anhidrit ($C_4H_2O_3$) temin edilmiştir. Denemelerde anhidriti çözmek amacıyla aseton (C_3H_{10}) kullanılmıştır.

2.2.1. Suksinik Anhidrit

Denemelerde Merck ürünü olan suksinik anhidrit kullanılmıştır. Suksinik anhidritin kapalı formülü $C_4H_4O_3$ şeklinde olup açık formülü aşağıda görülmektedir:

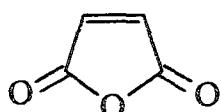


Şekil 26. Suksinik anhidritin açık gösterimi

SA'in molekül ağırlığı 100.07 g/mol, kaynama noktası 128 °C, erime noktası 117-119 °C'dir. SA su içerisinde (20 °C) 50g/l çözünmektedir (Anonim, 1990).

2.2.2. Maleik Anhidrit

Tez kapsamında kullanılan MA Merck ürünü olup kapalı formülü $C_4H_2O_3$ 'dür. Şekil 27'de de görülen MA'in molekül ağırlığı 98.06 g/mol, kaynama noktası 200 °C, tutuşma sıcaklığı 103 °C ve erime noktası 52.85 °C'dir. MA su içerisinde bozunmaktadır (Anonim, 1980; Anonim, 1990; Felthouse, 2001).



Şekil 27. Maleik anhidritin açık gösterimi (Felthouse, 2001).

2.2.3. Aseton

Katı halde olan suksinik ve maleik anhidriti çözmek amacıyla kullanılan aseton Lab-Scan firmasının bir ürünü olup genel özellikleri aşağıda verilmiştir:

Saflik derecesi	: % 99
Kaynama Noktası	: 56.1 °C
Yoğunluğu (20 °C)	: 0.790 gr/cm ³

Maksimum Safsızlık Oranları

Su	: % 0.5
Asitlik	: 0.0005
Buharlaşma artıkları	: % 0.005

2.3. Tutkallar

Esterleştirilmiş ve esterleştirilmemiş liflerden MDF üretebilmek amacıyla üre formaldehit, fenol formaldehit, melamin-üre formaldehit ve melamin formaldehit tutkalları kullanılmıştır. Bu tutkallara ait genel özellikler aşağıda sırasıyla verilmiştir.

2.3.1. Üre Formaldehit Tutkali

MDF üretiminde konsantrasyonu %60 olan ve tam kuru lif ağırlığına oranla %8 ve %12 ÜF tutkalı kullanılmıştır. Tutkala ait özellikler Tablo 13'de verilmiştir.

Tablo 13. ÜF tutkalına ait özellikler

Katı madde (%)	60
Yoğunluk (20 °C)	1.256 g/cm ³
pH (20 °C)	8.35
Jelleşme zamanı (100 °C)	31 sn

2.3. 1.1. Sertleştirici Madde

ÜF tutkalında sertleştirici madde olarak %20'lik amonyum klorür çözeltisi kullanılmış olup tam kuru tutkal ağırlığına oranla %1 oranında amonyum klorür ilave edilmiştir.

2.3.2. Fenol Formaldehit Tutkalı

Levhaların üretiminde konsantrasyonu %47 olan ve tam kuru lif ağırlığına oranla %5 ve %8 FF tutkalı kullanılmıştır. Tutkala ait özellikler Tablo 14'de verilmiştir.

Tablo 14. FF tutkalına ait özellikler

Ürün adı	Polifen 47
Katı madde oranı (%)	47 ±1
Viskozite (20 °C)	200-500 cp
pH (20 °C)	10.5-13
Yoğunluk (20 °C)	1.190-1.220 g/cm ³
Jelleşme zamanı	7-15 sn.
Çözücü	Su, fenol
Görünüş	Kırmızı-kahverengi
Kullanım alanı	Suya dayanıklı yonga levha ve liflevha üretimi

2.3.2.1. Sertleştirici Madde

FF tutkalında ticari adı Polifen 10 sertleştirici madde olarak kullanılmıştır. Tam kuru tutkal ağırlığına oranla %2 oranında, %20'lik sertleştirici kullanılmıştır.

2.3.3. Melamin Üre Formaldehit Tutkalı

Denemelerde kullanılan diğer bir tutkal MUF tutkalıdır. Konsantrasyonu %61 olan MUF tutkalından tam kuru lif ağırlığına oranla %5, 8 ve 12 kullanılmıştır. Bu tutkala ait bazı özellikler Tablo 15'de verilmiştir.

Tablo 15. MUF tutkalına ait özellikler

Katı madde (%)	61
Yoğunluk (20 °C)	1.259 g/cm ³
pH (20 °C)	8.66
Jelleşme zamanı (100 °C)	69 sn

2.3.3.1. Sertleştirici

MÜF tutkalında sertleştirici madde olarak %20'lik amonyum klorür çözeltisi kullanılmış olup tam kuru tutkal ağırlığına oranla %1 oranında amonyum klorür ilave edilmiştir.

2.3.4. Melamin Formaldehit Tutkalı

Denemelerde konsantrasyonu %55 olan ve tam kuru lif ağırlığına oranla %5, 8 ve 12 MF tutkalı kullanılmıştır. Tutkala ait bazı özellikler Tablo 16'da verilmiştir.

Tablo 16. MF tutkalına ait özellikler

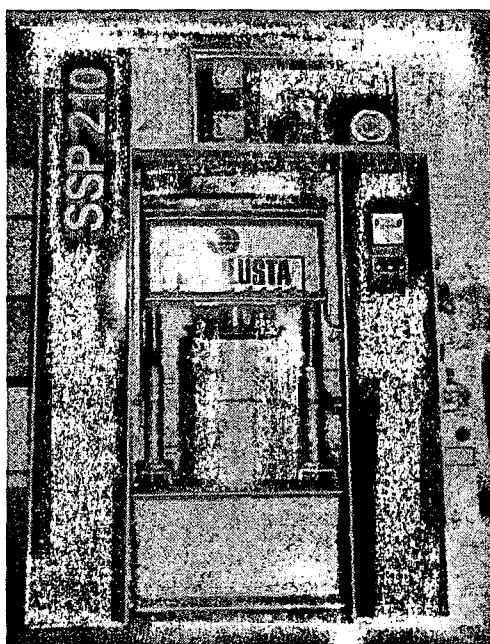
Katı madde (%)	55
Yoğunluk (20 °C)	1.245 g/cm ³
pH (20 °C)	8.91

2.3.4.1. Sertleştirici

MF tutkalında konsantrasyonu %100 olan ve ticari adı SF 42 olan bir sertleştirici kullanılmıştır. Tam kuru tutkal ağırlığına oranla %2 oranında sertleştirici ilavesi yapılmıştır.

2.4. Hidrolik Pres

Denemelerde Şekil 28'de görülen hidrolik pres kullanılmıştır. Cemil Usta Ağaç Makineleri Sanayi ve Ticaret A.Ş.'nin bir ürünü olan bu prese ait teknik bilgiler Tablo 17'de verilmiştir:



Şekil 28. MDF üretiminde kullanılan pres

Tablo 17. Prese ait teknik bilgiler

Pres tablaları	: 550x550 mm
Faydalı alan	: 500x500 mm
Çalışma şekli	: Altın kalkmalı otomatik açma
Zaman ayarı	: 5 sn ile 12 saat ayarlanabilir
Piston sayısı	: 1x280 mm+2x50 mm
Pres açılığı	: 200 mm
Strok	: 200 mm
Toplam basınç	: 210 ton
Max. basınç	: 70 kg/cm ²
Max. çalışma sıcaklığı	: 250 °C

2.5. MDF Üretimi Öncesi Yapılan Çalışmalar

Hızlı gelişen ağaç türleri arasında yer alan Melez kavak (*Populus euramericana* L-214) liflerinden, farklı tutkal ve tutkal oranları kullanılarak üretilen orta yoğunluktaki liflevhaların (MDF) fiziksel ve mekanik özelliklerini iyileştirmek amacıyla kavak lifleri levha yapım öncesinde suksinik ve maleik anhidrit ile modifiye edilmiştir. Buna göre

yapılan deneyleri lif (levha üretim öncesi) ve levha bazında olmak üzere ikiye ayırmak mümkündür. Denemelerin bir kısmı Karadeniz Teknik Üniversitesinde, Orman Fakültesi-Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü ve Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümünde gerçekleştirilirken bir kısmı da Çamsan A.Ş. (Ordu) ve Almanya'da Georg-August Üniversitesi, Odun Biyolojisi ve Teknolojisi Anabilim Dalında yürütülmüştür. Kavak lifleri kullanılarak yürütülen çalışmalar aşağıda sırasıyla ele alınmıştır.

2.5.1. Liflerin Suksinik ve Maleik Anhidrit ile Modifiye Edilmesi

Esterleştirme reaksiyonu üzerinde uygulanan sıcaklığın, sürenin ve ilave edilen kimyasal madde konsantrasyonunun etkili olduğu bilinmektedir (Hill ve Mallon, 1998). Reaksiyon parametrelerinin (sıcaklık, süre ve ilave edilen kimyasal madde miktarı) etkisi liflerde meydana gelen ağırlık artışı, asit ile sabunlaşma değeri, monoester ve diester miktarı ile ölçülmektedir (Matsuda, 1987). Monoester ve diester miktarı bu liflerden üretilecek olan levhaların boyutsal kararlılık gibi özelliklerini etkilediği bildirilmiştir (Hill ve Mallon, 1998). Diester miktarının artışına bağlı olarak levhaların dönüslü ve dönüşsüz kalınlığına şişmesi yükselmektedir (Hassan vd., 2000b).

Yukarıdaki bilgiler ışığında esterleştirilen liflerde en yüksek monoester ve en düşük diester içeriğini verecek olan reaksiyon parametrelerini belirlemek amacıyla denemelerde farklı reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve tam kuru lif ağırlığına oranla (TKLAO) %25 ve %50 anhidrit ilavesi yapılmıştır. SA ile yürütülen denemelerde Tablo 18'de görüldüğü üzere reaksiyon sıcaklığı olarak 100, 120 ve 140 °C seçilirken reaksiyon süresi olarak 30, 60, 90, 120, 150 ve 180 dak. esas alınmıştır. MA ile yürütülen denemelerde ise Tablo 19'da görülen parametreler uygulanmıştır. Buna göre reaksiyon sıcaklığı olarak 80, 100 ve 120 °C seçilirken reaksiyon süresi olarak 60, 90, 120, 150 ve 180 dak. tercih edilmiştir.

Esterleştirme reaksiyonu üzerinde ilave edilen anhidrit miktarının etkisini de ortaya koymak amacıyla TKLAO %25 ve %50 anhidrit ilavesi kullanılmıştır. Buna göre SA ile yürütülen çalışmalarda 36 ve MA ile yürütülen çalışmalarda ise 30 olmak üzere toplam 66 varyasyon denenmiştir.

Öncelikle amacımız optimum reaksiyon parametrelerini saptamak olduğu için başlangıçta az miktarda lifle çalışılmıştır. Buna göre hava kurusu 5 gr lif, 0.001 g hassasiyetteki terazide tartıldıktan sonra tam kuru dara ağırlığı belli bir behere konmuş ve 103±2 °C'da gece boyunca kurumaya bırakılmıştır. Ertesi gün lifler etüvden çıkarılmış ve

Tablo 18. Kavak liflerinin SA ile modifiye edilmesinde kullanılan deney planı

Sıcaklık (°C)	Tam kuru lif ağırlığına oranla %25 SA ilavesi						Tam kuru lif ağırlığına oranla %50 SA ilavesi					
	Süre (dak.)						Süre (dak.)					
100	30	60	90	120	150	180	30	60	90	120	150	180
120												
140												

Tablo 19. Kavak liflerinin MA ile modifiye edilmesinde kullanılan deney planı

Sıcaklık (°C)	Tam kuru lif ağırlığına oranla %25 MA ilavesi					Tam kuru lif ağırlığına oranla %50 MA ilavesi				
	Süre (dak.)					Süre (dak.)				
80										
100	60	90	120	150	180		60	90	120	150
120										180

desikatörde 15 dakika bekletildikten sonra tam kuru lif ağırlığını (M_0) belirlemek üzere tartılmıştır. TKLAO ilave edilecek olan anhidrit miktarı terazide tartıldıktan sonra 100 ml'lik bir beher aktarılmıştır. Daha önceden yapılan denemeler sonunda 5 gr lifi ıslatmak için 34 ml asetonun gerekli olduğu tespit edilmiştir. Buna göre katı olan anhidrit, 34 ml asetonda çözündürülmüştür. Bu işlemin ardından beherdeki anhidrit-aseton karışımı bir baget yardımıyla karıştırılarak liflerin üzerine dökülmüş ve liflerin çözelti ile iyi bir şekilde karışması sağlanmıştır. Fazla olan asetonun uçması için lifler 30 dak. süre ile oda sıcaklığında bırakılmıştır. Bu sürenin sonunda lifler reaksiyonun gerçekleşmesi için etüve konmuştur. Reaksiyon süresinin sonunda örnekler dışarıya alınmış ve lifler ile reaksiyona girmemiş SA uzaklaştmak amacıyla örnekler belli bir miktardaki saf su ile yıkılmıştır. Bu yıkama işleminin ardından örnekler 103 ± 2 °C'lik bir etüvde kurumaya bırakılmıştır. Kurulan örnekler etüvden çıkarılmış ve 15 dak. süre ile desikatöre konmuştur. Sürenin sonunda liflerin emprene sonrası ağırlıklarını (M_t) belirlemek üzere hassas terazide tartımı yapılmıştır. Her bir örnek grubu için 3 tekrar yapılmış olup %95 güven aralığında çalışılmıştır. Modifikasyon sonrası örnekler daha sonraki deneyleri yürütmek amacıyla cam kavanozlarda muhafaza edilmiştir.

2.5.2. Modifikasyon Sonrası Lifte Meydana Gelen Ağırlık Artışının Belirlenmesi

Yapılan her modifikasyon işleminin ardından kimyasal maddenin liflere ne oranda tutunduğunu belirlemek üzere modifikasyon öncesi ve sonrası liflerin tam kuru ağırlıkları belirlenerek liflerde meydana gelen yüzde ağırlık artışı (weight percent gain) belirlenmiştir. Buna göre modifiye edilen liflerin yüzde ağırlık artışı aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır (Timar vd., 1999).

$$YAA(\%) = \left(\frac{M_r - M_o}{M_o} \right) \times 100 \quad (1)$$

Eşitlikte:

YAA : Ağırlık artışı (%)

M_o : Modifiye edilmemiş liflerin firın kurusu ağırlığı (gr)

M_r : Modifiye edilmiş liflerin firın kurusu ağırlığı (gr)

2.5.3. Lif Rutubetinin Belirlenmesi

Suksinik ve maleik anhidrit ile esterleştirilmiş ve esterleştirilmemiş liflerin rutubetinin bilinmesi daha sonra lifler üzerinde uygulanacak işlemlerin yürütülebilmesi için önemlidir. Bu amaçla her varyasyondan bir miktar lif alınarak hassas terazide tartıldıktan sonra 103±2 °C'daki etüve konulmuş ve değişmez ağırlık elde edilinceye kadar kurutulmuştur. Etüvden çıkanlar ömekler desikatörde soğutulduktan sonra tam kuru ağırlıklarını (m_o) belirlemek üzere tariştir. Lif rutubetinin belirlemesinde aşağıdaki formülden yararlanılmıştır:

$$R (\%) = \left(\frac{m_1 - m_o}{m_o} \right) \times 100 \quad (2)$$

Eşitlikte:

R : Rutubet miktarı (%)

m₁ : Hava kurusu lif ağırlığı (gr)

m_o : Tam kuru lif ağırlığı (gr)

2.5.4. Esterleştirilmiş Lifler Üzerinde Monoester, Diester ve Toplam Ester Miktarının Hesaplanması

Esterleştirilen liflerin levha üretimi sırasında iyi bir termoplastik özellik gösterebilmesi için monoester içeriğinin yüksek, diester içeriğinin ise düşük olması gereklidir. Bunu sağlayacak olan optimum esterleştirme parametrelerini belirleyebilmek için esterleştirilen liflerin asit ve sabunlaşma sayısını bilinmelidir. Monoester miktarı asit değerinden, diester miktarı asit ile sabunlaşma değeri arasındaki farktan türemektedir. Toplam ester miktarı, monoester ile diester toplamından hesaplanmaktadır (Matsuda, 1987).

Bu amaçla 36'sı suksinik anhidrit ve 30'u maleik anhidrit olmak üzere toplam 66 varyasyon üzerinde asit ve sabunlaşma değeri belirlenmiştir.

2.5.4.1. Asit Değerinin Belirlenmesi

Asit değerinin belirlenmesinde Matsuda'nın (1987) yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde hammadde odun olup örnek miktarı 0.3 gr'dır. Ancak yürütülen bu çalışmada hammadde lif olması nedeniyle 0.3 gr ile titrasyon yapmak mümkün olmamıştır. Bu nedenle hammadde miktarı 0.1 gr olarak değiştirilmiştir. Buna göre hassas bir şekilde 0.1 gr. örnek tartılarak bir behere konmuş ve üzerine bir pipet yardımı ile 10 ml 0.1 N HCl ilave edilmiştir. Bir magnet yardımı ile karıştırılan örnek üzerine 100 ml saf su ilave edilmiş ve fenolfitaleyn indikatör olarak seçilerek 0.1 N KOH ile titre edilmiştir. Her bir örnek için en az 3 tekrar yapılmış olup asit değeri aşağıdaki formüle göre hesap edilmiştir (Matsuda, 1987):

$$\text{Asit Değeri (eq / kg)} = 0.1 \times \frac{(V' - H) \times f'}{m} \quad (3)$$

Eşitlikte:

V' : Titrasyon sırasında harcanan 0.1 N KOH çözeltisinin miktarı (ml)

H : Karışımı nötralize etmek için gerekli olan 0.1 N KOH çözeltisinin miktarı (ml)

f : 0.1 N KOH çözeltisinin düzeltme faktörü

m : Örnek miktarı (gr)

2.5.4.2. Sabunlaşma Değerinin Belirlenmesi

Bölüm 2.5.4.1'de açıklandığı üzere hammadde miktarı burada da 0.1 gr. olarak alınmıştır. Buna göre hassas bir şekilde 0.1 gram örnek tartılarak cam bir balona konulmuş ve üzerine bir pipet yardımına ile 25 ml etil alkolde çözündürülmüş 0.4 N KOH çözeltisi ilave edilmiştir. Soğutucu ile irtibatlandırılan cam balon, 85 °C'da 1 saat süre ile reaksiyona tabii tutulmuştur. Sürenin sonunda örnekler su banyosundan alınmış ve üzerine 25 ml 0.42 N HCl ilavesi yapılmıştır. Bir saat sonra 50 ml saf su ilavesi yapılmış ve 1 saat daha bekletildikten sonra indikatör olarak fenolfitaleyn kullanılarak 0.2 N KOH ile titre edilmiştir. Sabunlaşma değeri aşağıdaki formüle göre hesap edilmiştir (Matsuda, 1987).

$$\text{Sabunlaşma Değeri (eq / kg)} = 0.2 \times \frac{(V - P) \times f}{m} \quad (4)$$

Eşitlikte:

V : Titrasyon sırasında harcanan 0.2 N KOH çözeltisinin miktarı (ml)

H : Karışımı nötralize etmek için gerekli olan 0.2 N KOH çözeltisinin miktarı (ml)

f : 0.2 N KOH çözeltisinin düzeltme faktörü

m : Örnek miktarı (gr)

2.5.4.3 Monoester Miktarının Hesaplanması

Esterleştirilmiş liflerin monoester miktarı (M) aşağıdaki eşitlige göre hesaplanmaktadır (Matsuda, 1987).

$$M (\%) = (A_1 - \frac{A_0 \times Y}{1000}) \times \frac{100 \times M_1}{Y} \quad (5)$$

Eşitlikte:

A₁ : Modifiye edilmiş örneğin asit değeri (eq/kg)

A₀ : Modifiye edilmemiş örneğin asit değeri (eq/kg)

M₁ : Anhidritin molekül ağırlığı (SA için bu değer 100, MA için 98'dir)

Y : Esterleştirilmiş lifin 1000 gram lif içersindeki miktarı (gr)

Y değeri aşağıda görülen eşitliğe göre hesaplanmaktadır:

$$Y \text{ (g)} = [(1000 \times 100) / (100+YAA)] \quad (6)$$

Eşitlikte:

YAA : Esterleştirilmiş liflerin yüzde ağırlık artışı (%)

2.5.4.4. Diester Miktarının Hesaplanması

Esterleştirilmiş liflerin diester miktarı (D) aşağıdaki eşitlige göre hesaplanmaktadır (Matsuda, 1987).

$$D \text{ (\%)} = \left\{ S_1 - 2 \times A_1 - \frac{(S_o - 2 \times A_o) \times Y}{1000} \right\} \times \frac{50 \times M_2}{Y} \quad (7)$$

Burada:

S₁ : Modifiye edilmiş örneğin sabunlaşma değeri (eq/kg)

S_o : Modifiye edilmemiş örneğin sabunlaşma değeri (eq/kg)

A₁ : Modifiye edilmiş örneğin asit değeri (eq/kg)

A_o : Modifiye edilmemiş örneğin asit değeri (eq/kg)

M₂ : (M₁-18), anhidritin molekül ağırlığından su molekül ağırlığının çıkarılması ile elde edilen değerdir

Y : Esterleştirilmiş lifin 1000 gram lif içerisindeki miktarı (gr)

2.5.4.5. Toplam Ester Miktarının Hesaplanması

Toplam ester miktarı (M+D), esterleştirilmiş liflerin monoester ve diester miktarının toplamıdır (Matsuda, 1987).

2.5.5. Liflerin Su Tutma Kapasitesinin Belirlenmesi

Su tutma kapasitesi, tekstil liflerin karakterize edilmesinde kullanılan bir teknik (ASTM D 2402-90) olup mekanik olarak uzaklaştırılamayan suyun miktarını ölçmektedir.

Buna göre esterleştirilmiş ve esterleştirilmemiş liflerin su kapasitesi değeri şu şekilde belirlenmiştir: Hassas bir şekilde 0.3 gr tam kuru lif miktarı tartılarak santrifüj tüpüne konmuş, üzerine 4 ml destile su ilave edilerek 5 dak. bekletilmiş ve sonra 15 dak. süreyle 1000 g yerçekimi ivmesiyle santrifüjlenmiştir (Marcovich vd., 1996). Her bir varyasyon için 6 tekrar yapılmış olup su tutma kapasitesi aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

$$\text{STK} = \frac{M_r - M_0}{M_0} \quad (8)$$

Eşitlikte;

STK : Su tutma kapasitesi

M₀ : Liflerin santrifüjleme sonrası tam kuru ağırlığı (gr)

M_r : Liflerin santrifüjleme öncesi yaşı ağırlığı (gr)

2.5.6. pH Değerinin Belirlenmesi

5 gr tam kuru lif, 500 ml'lik şifli bir erlenmayer'e konularak üzerine 150 ml saf su eklenmiş ve erlenmayerin ağızı sıkıca kapatıldıktan sonra 24 saat süre ile çalkalanmıştır. Bu sürenin sonunda lif süspansiyonu bir vakum pompası yardımıyla süzülmüştür. Elde edilen çözeltinin pH'sı, pH-metrenin probu, çözeltiye daldırıldıkten 4 dak. sonra 20 °C'da belirlenmiştir (Schneider, 2000).

2.5.7. Lifler Üzerinde Renk Değişiminin Belirlenmesi

Suksinik ve maleik anhidrit ile modifiye edilmiş ve edilmemiş liflerin rengini ölçebilmek amacıyla Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fizik Bölümünde lifler, tablet haline getirilmiş ve Perkin-Elmer hidrolitik pres yardımıyla 7.5 ton baskı altında preslenmiştir. Renk ölçümleri Minolta CM-2600d Spektrofotometre ile yapılmıştır. Ölçümler sırasında çapı 5 mm olan sensör başlığı seçilmiş olup D₆₅ aydınlatması ve 10° bakis açısı seçilmiştir. Renk ölçümünde CIE L*a*b* sistemi tercih edilmiştir. Kontrol örneklerini esas alarak hesaplanan renk farklılığı (ΔE^*) spektrofotometreden okunarak kayıt edilmiştir. Her bir örnek için 6 ölçüm yapılarak değerlerin ortalaması alınmıştır.

2.6. MDF'lerin Üretilmesi, Fiziksel ve Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi

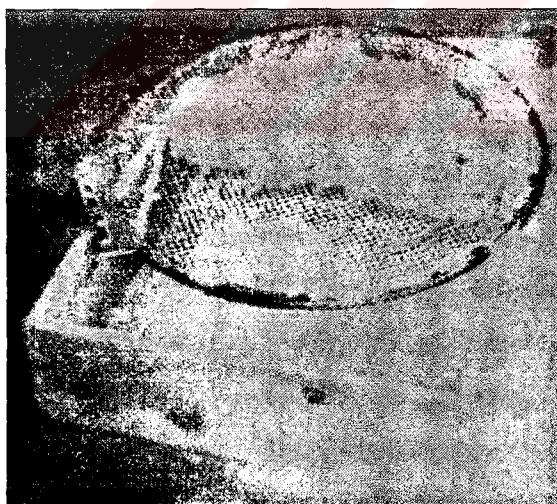
Kontrol ve esterleştirilmiş lifler kullanılarak levhaların nasıl basıldığı ve bu levhalar üzerinde hangi fiziksel ve mekanik özelliklerin belirlendiği aşağıda sırasıyla ele alınmıştır.

2.6.1. MDF Üretimi Öncesi Liflerin Modifiye Edilmesi

MDF üretiminde kullanılacak lifleri modifiye etmek için de Bölüm 2.5.1'de tanımlanan yöntem kullanılmıştır. Ancak her bir modifikasyon işleminde kullanılan lif miktarı 500 gr olup kimyasal maddelerde buna göre oranlanmıştır. Bu şekilde levha üretimine yetecek kadar modifiyeli lif elde ettikten sonra tüm esterleştirilmiş lifler harmanlanıp iyi bir şekilde karıştırılmış ve levha üretim aşamasına kadar naylon torbalarda bekletilmiştir.

2.6.2. Liflerin Kurutulması ve Tutkallanması

Suksinilenmiş liflerin rutubeti %8 olarak tespit edilirken kontrol liflerinin rutubeti %10 olarak belirlenmiştir.



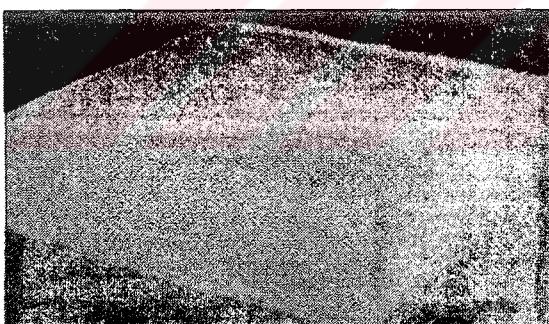
Şekil 29. Tutkallama sonrası lif topaklarının açılması

Levha üretim öncesinde lifler kurutularak rutubeti %2'ye getirilmiştir. Lifler üzerinde homojen bir tutkal dağılımı sağlamak amacıyla lifler, vernik tabancası aracılığıyla sürekli karıştırma altında tutkallanmıştır. Tutkallanan lifler daha sonra Karadeniz Teknik

Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği, Yonga Levha Laboratuarında bulunan beş karıştırma koluna sahip tutkallama makinesi ile 5 dak. süreyle karıştırılmıştır. Meydana gelen lif topaklarını elimine etmek amacıyla tutkallanan lifler aşağıdaki şekilde görüldüğü üzere açlığı 8 mm olan bir elek yardımıyla bireysel lif haline getirilmiştir.

2.6.3. Levha Taslağının Oluşturulması

Levha taslağı hazırlanırken Şekil 29'da görülen 30x30 cm'lik bir şekillendirme çerçevesi ve 1 cm kalınlığında kalınlık takozları kullanılmıştır. Öncelikle pres sacı temiz ve düz bir zemine yerleştirilmiştir. Üzerine şekillendirme çerçevesi konulduktan sonra tutkallanmış lifler çerçeveye içersine el yardımı ile homojen bir şekilde serilmiştir. Serme işleminden ardından çerçeveyin içersine sığan bir ahşap tabla yardımıyla taslak iyice bastırılarak bir ön prese tabii tutulmuştur. Daha sonra tabla basılı tutularak çerçeveye yavaşça kaldırılmıştır. Kalınlık takozları taslağın dört bir yanına 1 cm kalacak şekilde yerleştirildikten sonra taslağın üzerine diğer pres sacı yerleştirilmiştir. Böylece levha taslağı preslenmek üzere hazır hale getirilmiştir.

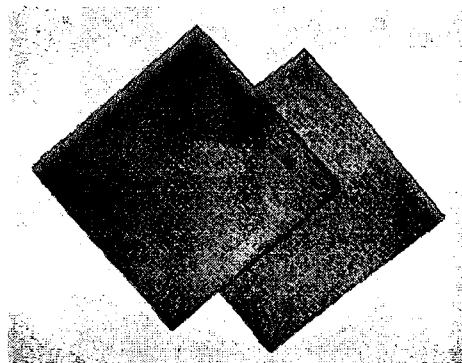


Şekil 30. Presleme öncesi levha pastasının görünümü

2.6.4. Levha Taslağının Preslenmesi

MA kullanılarak yapılan çalışmalarında hem liflerin modifikasyonu hem de bu liflerden MDF levhaları üretim aşamasında insan sağlığını etkileyebilecek kadar zorlukla karşılaşmış olup, basılan levhaların hepsi patlamıştır. Şekil 31'de maleillenmiş liflerden üretilen patlak levhalar görülmektedir. Bu durum maleillenmiş liflerin pH'sının 2.09

olmasından ileri gelmektedir. Bu nedenle tez kapsamında MA ile esterleştirilmiş liflerle, liflevha üretiminden vazgeçilmek zorunda kalınmıştır.



Şekil 31. Maleilledenmiş liflerden üretilen patlak levhanın görünümü

Hem suksinilenmiş hem de kontrol liflerinden üretilecek olan liflevhalarda tutkal olarak ÜF, FF, MÜF ve MF olmak üzere 4 farklı tutkal kullanılmıştır. Her tutkal için TKLAO kullanılan tutkal miktarı Tablo 20'de gösterilmiştir.

Tablo 20. Denemelerde kullanılan tutkal türü ve oranları

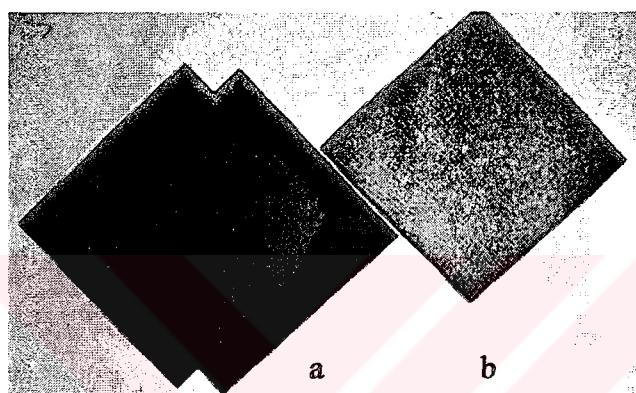
Tutkal türü	Tutkal Oranı (%)		
Üre formaldehit	-	8	12
Fenol formaldehit	5	8	-
Melamin üre formaldehit	5	8	12
Melamin formaldehit	5	8	12

Levha üretim işlemleri KTÜ, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalının Pres Laboratuarında gerçekleştirilmiştir.

Optimum levha presleme şartlarını belirleyebilmek amacıyla kontrol lifleriyle bir çok ön denemeler yapılmış ve böylece optimum pres şartları bulunmuştur. Ancak kontrol liflerine göre belirlenen bu pres şartları altında suksinilenmiş liflerle basılan levhaların patladığı ve levha renklerinin simsiyah olduğu görülmüştür. Şekil 32'de sağda

esterleştirilmiş ve solda ise kontrol liflerinden üretilen MDF levhaları görülmektedir. Bu noktadan hareketle tüm levhaların basımı sırasında kullanılacak olan optimum pres şartlarını belirleyebilmek için ön denemelerde suksinillenmiş lifler kullanılmıştır. Buna göre; pres sıcaklığı 183 ± 2 °C, pres süresi 8 dak. ve pres basıncı 55 kg/cm^2 olarak tespit edilmiştir.

Tutkal türü ve tutkal oranı değiştirilerek suksinillenmiş liflerden 10 ve kontrol liflerinden 10 olmak üzere toplam 20 varyasyon levha grubu oluşturulmuştur. Her bir varyasyon için toplam 3 levha basılmıştır.



Şekil 32. Suksinilli ve kontrol liflerinden basılan levhaların görünümü

2.6.5. MDF'lerin Fiziksel, Mekanik ve Diğer Özellikleri

Suksinillenmiş ve kontrol liflerinden üretilen levhalar üzerinde bazı fiziksel ve mekanik özellikler belirlenmiştir. Belirlenen bu özellikler aşağıda sırasıyla ele alınmıştır.

2.6.5.1. Yoğunluk

20 ± 2 °C ve $\%65 \pm 5$ bağıl nemde klimatize edilen ve bir kenarı minimum 50 mm olan kare örneklerin ağırlığı, kalınlığı ve iki kenar genişliği ölçüldükten sonra aşağıdaki formüle göre yoğunluğu hesaplanmıştır (EN 323,1993).

$$Y (\text{g/cm}^3) = \frac{m}{b_1 \times b_2 \times t} \times 10^3 \quad (9)$$

Eşitlikte:

- Y : Yoğunluk (g/cm^3)
- M : Örnek ağırlığı (g)
- b_1 ve b_2 : Örnek genişliği (mm)
- t : Örnek kalınlığı (mm)

2.6.5.2. Kalınlığına Şişme

20 ± 2 °C ve $\%65 \pm 5$ bağılı nemde klimatize edilen 50x50 mm boyutundaki örneklerin kalınlıkları ölçüldükten sonra, pH değeri 7 ± 1 ve sıcaklığı 20 ± 1 °C olan su banyosunda 2 ve 24 saat süreyle bekletilmiştir. Süre sonunda su banyosundan çıkarılan örnekler üzerindeki fazla su bir bezle alındıktan sonra kalınlıkları ölçülmüş ve kalınlığına şişme miktarı aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır (EN 317, 1993).

$$G_t(\%) = \frac{t_2 - t_1}{t_1} \times 100 \quad (10)$$

Eşitlikte:

- G : Kalınlığına şişme (%)
- t_1 : Klimatizasyon sonrası örnek kalınlığı (mm)
- t_2 : Suya koyduktan sonraki örnek kalınlığı (mm)

2.6.5.3. Su Alma

Boyutları 50x50 mm olan örnekler klimatize edildikten sonra ağırlıkları belirlenmiş ve 20 ± 1 °C olan su banyosunda 2 ve 24 saat süreyle bekletilmiştir. Süre sonunda su banyosundan çıkarılan örnekler üzerindeki fazla su bir bezle alındıktan sonra ağırlığı tartılmış ve su alma miktarı aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır (DIN, 52351).

$$W(\%) = \frac{G_w - G_n}{G_n} \times 100 \quad (11)$$

Eşitlikte:

W : Su alma (%)

G_n : Klimatizasyon sonrası örnek ağırlığı (mm)

G_w : Suya koyduktan sonraki örnek ağırlığı (mm)

2.6.5.4. Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Denge Rutubeti

Levhaların 20 °C ve %30, 65, 90 bağılı nemdeki adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrilerini belirleyebilmek için her kademede levhaların sabit klimatizasyon ağırlığı belirlenmiştir. Levhalar en sonunda sıcaklığı 103±2 °C olan etüve konmuş ve değişmez ağırlık elde edilinceye kadar kurutulmuştur. Etüvden çıkarılan örnekler desikatörde soğutulduktan sonra tam kuru ağırlıklarını (m_o) belirlemek üzere hassas terazide tartılmıştır. Her bir varyasyon için 8 tekrar yapılmış olup değerlerin ortalaması alınmıştır (DIN, 52351).

$$R (\%) = \left(\frac{m_1 - m_o}{m_o} \right) \times 100 \quad (12)$$

Eşitlikte:

R : Denge rutubeti (%)

m_1 : Klimatizasyon sonrası levha ağırlığı (gr)

m_o : Tam kuru levha ağırlığı (gr)

2.6.5.5. Yüzeye Dik Çekme Direnci

Levhaların yüzeye dik çekme direncinin belirlenmesinde EN 319 (1993) standardından yararlanılmıştır. Standarda uygun olarak kesilen 50x50 mm ebatlarındaki örneklerin yüzeye dik çekme direncinin hesaplanmasına aşağıdaki formül kullanılmıştır.

$$f_t = \frac{F_{\max}}{a \times b} \quad (13)$$

Eşitlikte:

f_t : Yüzeye dik çekme direnci (N/mm^2)

F_{\max} : Kopma anındaki kuvvet (N)

a ve b : Örneğin uzunluk ve genişliği (mm)

2.6.5.6. Eğilme Direnci

Standarda uygun olarak hazırlanıp 20 ± 2 °C ve % 65 ± 5 bağıl nemde klimatize edilen örneklerin eğilme direnci aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır (EN 310, 1993).

$$f_m = \frac{3 \times F_{max} \times l_1}{2 \times b \times t^2} \quad (14)$$

Eşitlikte:

f_m : Eğilme direnci (N/mm^2)

F_{max} : Kırılma anındaki kuvvet (N)

l_1 : Örnek kalınlığının 20 katı (mm)

b : Örnek genişliği (mm)

t : Örnek kalınlığı (mm)

2.6.5.7. Odun Çürüküğünün Belirlenmesi

MDF levhalarının, mantarlara karşı direncini belirlemek için prENV 12038 (2001) standardından yararlanılmıştır. $50 \times 25 \times 10$ mm boyutundaki levha örnekleri züm paralandıktan sonra tutkalın toksikliğini elimine etmek amacıyla önce EN 84 (1997) standardına göre 24 saat süreyle (Van Acker vd., 2001) suyla yıkanmış ve sonra 1 gün boyunca oda sıcaklığında bırakılmıştır. Her varyasyondan 5 örnek alınarak sıcaklığı 103 ± 2 °C olan bir etüve konmuş ve değişmez ağırlık elde edilinceye kadar kurutulmuştur. Örneklerin tam kuru ağırlıkları belirlendikten sonra her bir grup için kurutulmayan örneklerin tam kuru ağırlıkları hesaplanmıştır. Kurutulmayan örnekler 20 °C ve % 65 bağıl nem koşullarında klimatize edildikten sonra poşetlenmiş ve γ -ışınlarıyla sterilizasyon işlemine uğratılmıştır. Sterilizasyon işleminin ardından örnekler Şekil 33'de görüldüğü üzere 16 hafta süreyle beyaz çürükük mantarı olarak *Trametes versicolor*'a tabii tutulmuştur. Süre sonunda örnekler üzerinde bulunan mantarlar bir sünger yardımıyla silindikten sonra tam kuru ağırlıklarını belirlemek üzere 103 ± 2 °C olan bir etüvde konmuştur. Deney öncesi ve deney sonrası tam kuru ağırlık arasındaki fark deney öncesi tam kuru ağırlığa oranlanmasıyla örneklerde meydana gelen ağırlık kayıpları yüzde olarak tespit edilmiştir.



Şekil 33. MDF levhalarının *Trametes versicolor*'a karşı direncinin belirlenmesi

2.6.5.8. Yüzey Pürüz'lülüğü

20 °C ve %65 bağıl nemde klimatize edilen MDF örneklerinin yüzey pürüz'lülüğü temas yöntemine dayalı iğne taramalı yönteme göre Feinprüf Perthen Şirketinin S4P pertometre (perthometer) ile belirlenmiştir. Öncelikle aletin kalibrasyonu yapılmıştır. Hareket mesafesi 5.60 mm, düşey limit 250 μm olarak tercih edilmiş ve değerlendirme mesafesi (lm) 5' bölünlerek ölçüm yapılmıştır.

Her bir örnek için 10 ölçüm yapılmıştır. Her ölçüm sırasında R_a , R_z ve R_{max} parametreleri perthometre yazılımıyla otomatik olarak hesaplanmış ve değerler μm cinsinden kayıt edilerek her bir varyasyon için ortama değer bulunmuştur.

2.6.5.9 Janka Yüzey Sertliği

Levhانın janka yüzey sertliği, 11.28 mm çapındaki çelik bir bilyenin yarı çapı kadar levhانın derinliğine girmesi için gereken kuvvet ile belirlenmektedir. Elde edilen değer ise örneğin sertliği olarak ifade edilmektedir (Youngquist, 1997).

2.6.5.10. MDF Örnekleri Üzerinde Renk Değişiminin Belirlenmesi

Farklı tutkal türü ve tutkal oranı kullanılarak esterleştirilmiş ve kontrol liflerinden üretilen levhalar arasındaki renk değişimi ortaya koyabilmek amacıyla levhaların rengi, bölüm “2.5.6. Lifler Üzerinde Renk Değişiminin Belirlenmesi” başlığı altında tanımlanan

yönteme göre tespit edilmiştir. Her bir levha üzerinde 6 ölçüm yapılarak değerlerin ortalaması alınmıştır.

2.7. İstatistiksel Analizde Kullanılan Yöntemler

Modifikasyon işlemi sırasında uygulanan reaksiyon sıcaklığı, süresi ve TKLAO ilave edilen %25 ve %50 anhidrit miktarının liflerde meydana gelen ağırlık artışı, asit değeri, sabunlaşma değeri, monoester miktarı, diester miktarı, toplam ester miktarı, su tutma kapasitesi ve renk değişimi üzerindeki etkisini ortaya koymak amacıyla çoğul varyans analizi kullanılmıştır. Varyans analizi TKLAO %25 ve %50 anhidrit ilavesi sonucu elde edilen değerlere ayrı ayrı yapılmıştır. Elde edilen farkların anlamlı bulunması durumunda, Student Newman-Keuls testi uygulanarak varyans ortalamaları karşılaştırılmış ve homojenlik grupları test edilmiştir. Anhidrit konsantrasyonun deney sonuçları üzerindeki etkisini ortaya koymak amacıyla süre ve sıcaklık sabit alınmış ve %25 ile %50 anhidrit ilavesiyle elde edilen deney sonuçlarına t-testi uygulanmıştır.

Farklı tutkal konsantrasyonlarında ÜF, FF, MÜF ve MF tutkalı kullanılarak suksinillenmiş ve kontrol liflerinden üretilen levhalar üzerinde yoğunluk, eğilme direnci, çekme direnci, 2 ile 24 saat su alma ve kalınlığına şişme, adsorpsiyon-desorpsiyon, mantar çürüklüğü, yüzey pürüzlülüğü, janka yüzey sertliği ve renk değişimi belirlenmiştir. Varyans analizi kontrol ve suksinillenmiş liflerden üretilen levhalara ayrı ayrı yapılmıştır. 2 ile 24 saat su alma ve kalınlığına şişme, adsorpsiyon-desorpsiyon denge rutubetine çok tekrarlı tek yönlü (basit) varyans, diğer levha özelliklerine çoğul varyans uygulanmıştır. Varyans analizi ile elde edilen farkların anlamlı bulunması durumunda, Student Newman-Keuls testi uygulanarak varyans ortalamaları karşılaştırılmış ve homojenlik grupları test edilmiştir. Suksinillenmiş ve kontrol liflerinden üretilen levhaları kıyaslayabilmek amacıyla tutkal türü ile tutkal konsantrasyonu sabit alınmış ve deney sonuçları t-testi ile karşılaştırılmıştır.

İstatistik analizlerin gerçekleştirilmesinde, SPSS 11.5 for Windows istatistik paket programından yararlanılmıştır.

3. BULGULAR

Yoğunluğu düşük olan melez kavak (*Populus euramericana* I-214) liflerinden üretilcek olan orta yoğunluktaki levhaların fiziksel ve mekanik özelliklerini iyileştirmek amacıyla lifler levha yapım öncesinde SA ve MA ile modifiye edilmiştir. MDF yapımında kullanılacak liflere ne kadar kimyasal madde katılacağı, hangi reaksiyon sıcaklığı ve süresinde anhidritlerle işleme gireceğini tespit edebilmek amacıyla lifler SA ve MA ile farklı reaksiyon sıcaklığı ve süresinde, TKLAO %25 ve %50 anhidrit ilavesi sonucu esterleştirilmiştir. Optimum esterleştirme parametrelerini belirlemek amacıyla lifler üzerinde bazı deneyler yürütülmüştür. Bu denemeler sonucu belirlenen optimum reaksiyon parametreleri kullanılarak liflevha üretimine yetecek kadar lif modifiye edilmiştir. Farklı tutkal konsantrasyonları seçilerek suksinilenmiş ve kontrol liflerinden ÜF, FF, MÜF ve MF tutkal ilavesiyle MDF levhaları üretilmiştir. Elde edilen bu levhalar üzerinde de bazı fiziksel ve mekanik özellikler belirlenmiştir.

Aşağıda tüm denemeler sonunda elde edilen ortalama sonuçlar ve standart sapmaları lif (levha üretim öncesi) ve levha üzerinde (levha üretim sonrası) olmak üzere ikiye ayrılarak ele alınmıştır.

3.1. Lifler Üzerinde Yapılan Deney Sonuçlarına Ait Bulgular

3.1.1. Farklı Reaksiyon Parametrelerinde SA ve MA ile Esterleştirilen Liflerin Ağırlık Artışlarına Ait Bulgular

Modifikasyon işleminin ardından kimyasal maddenin liflere ne kadar tutunduğu, liflerde meydana gelen ağırlık artışı ile değerlendirilmektedir. Buna göre 100, 120 ve 140°C reaksiyon sıcaklığında, 30, 60, 90, 120, 150 ve 180 dak. reaksiyon süresinde ve TKLAO %25 ve %50 SA kullanılarak yapılan modifikasyon sonucu elde edilen ortalama ağırlık artışıları ve standart sapmalar Tablo 21'de verilmiştir. Tabloya göre en yüksek ağırlık artışı %35.43 ile TKLAO %50 SA ilavesinde, 120 °C reaksiyon sıcaklığında ve 120 dak. reaksiyon süresinde; en düşük ağırlık artışı ise %4.83 ile TKLAO %25 SA ilavesinde, 100 °C ve 30 dak.'da elde edilmiştir.

Tablo 21. SA ile modifiye edilmiş liflerde meydana gelen ağırlık artıları (%)

		Tam kuru lif ağırlığına oranla %25 SA ilavesi						Tam kuru lif ağırlığına oranla %50 SA ilavesi					
SÜRE (dak.)		30	60	90	120	150	180	30	60	90	120	150	180
SICAKLIK (°C)	100	4.83	11.49	12.62	14.02	14.05	15.22	15.62	21.73	28.26	30.01	31.63	31.65
	100	±0.01	±0.17	±0.04	±0.27	±0.05	±0.15	±0.23	±0.04	±0.02	±0.00	±0.30	±0.17
	120	8.09	14.92	15.46	16.15	16.41	17.37	18.89	29.16	31.83	35.43	35.15	34.89
	120	±0.01	±0.00	±0.02	±0.03	±0.12	±0.05	±0.15	±0.25	±0.01	±0.07	±0.07	±0.03
140	140	13.90	16.14	16.29	16.76	17.08	17.37	26.31	31.97	32.70	32.89	32.46	32.39
	140	±0.10	±0.05	±0.25	±0.05	±0.19	±0.25	±0.55	±0.03	±0.13	±0.07	±0.25	±0.29

MA ile yürütülen çalışmalarında reaksiyon sıcaklığı olarak 80, 100 ve 120°C seçilirken reaksiyon süresi olarak 60, 90, 120, 150 ve 180 dak. ve TKLAO %25 ve %50 MA ilavesi yapılmıştır. Bu denemelere ait ortalama ağırlık artıları ve standart sapmalar Tablo 22'de verilmiştir. Tablodan görüldüğü üzere en yüksek ağırlık artışı %23.28 ile TKLAO %50 MA ilavesinde, 120 °C ve 150 dak.'da elde edilmiştir.

Tablo 22. MA ile modifiye edilmiş liflerde meydana gelen ağırlık artıları (%)

		Tam kuru lif ağırlığına oranla %25 MA ilavesi					Tam kuru lif ağırlığına oranla %50 MA ilavesi				
SÜRE (dak.)		60	90	120	150	180	60	90	120	150	180
SICAKLIK (°C)	80	- 0.39	2.19	3.88	4.37	5.10	- 0.64	9.65	11.06	13.77	13.71
	80	±0.01	±0.02	±0.08	±0.01	±0.13	±0.01	±0.13	±0.21	±0.01	±0.06
	100	4.27	6.21	6.65	7.02	7.17	14.90	16.56	17.02	17.29	17.13
	100	±0.03	±0.05	±0.09	±0.10	±0.07	±0.38	±0.42	±0.27	±0.41	±0.18
120	120	6.61	8.22	8.85	11.39	11.67	15.74	21.28	22.52	23.28	22.77
	120	±0.15	±0.13	±0.01	±0.20	±0.26	±0.02	±0.28	±0.15	±0.51	±0.53

3.1.2. Farklı Reaksiyon Parametrelerinde SA ve MA ile Esterleştirilen Liflerin Asit Değerlerine Ait Bulgular

Esterleştirilmiş liflerin monoester ve diester miktarını hesaplayabilmek için liflerin asit değeri bilinmelidir. 100, 120 ve 140 °C reaksiyon sıcaklığında, 30, 60, 90, 120, 150 ve 180 dak reaksiyon süresinde ve TKLAO %25 ve %50 SA ilavesiyle modifiye edilen

liflerin ortalama asit değerleri ve standart sapmaları Tablo 23'de verilmiştir. Modifiye edilmemiş liflerin asit değeri 0.10 eq/kg (± 0.00) olarak tespit edilmiştir.

Tablo 23'den görüldüğü üzere en yüksek asit değeri TKLAO %25 SA ilavesinde 0.82 eq/kg ve %50 SA ilavesinde 1.39 eq/kg ile 120 °C'de 30 dak.'da elde edilmiştir.

Tablo 23. Farklı parametrelerde SA ile esterleştirilen liflerin asit değerleri (eq/kg)

		Tam kuru lif ağırlığına oranla %25 SA ilavesi						Tam kuru lif ağırlığına oranla %50 SA ilavesi					
SÜRE (dak.)		30	60	90	120	150	180	30	60	90	120	150	180
SICAKLIK(°C)	100	0.41	0.14	0.26	0.22	0.24	0.24	0.96	0.62	0.66	0.53	0.64	0.45
		± 0.00	± 0.00	± 0.00	± 0.00	± 0.00	± 0.00	± 0.00	± 0.00	± 0.00	± 0.00	± 0.00	± 0.00
120	120	0.82	0.57	0.50	0.70	0.62	0.57	1.39	0.94	1.08	1.05	1.05	0.94
		± 0.01	± 0.01	± 0.00	± 0.00	± 0.00	± 0.00	± 0.01	± 0.01	± 0.01	± 0.00	± 0.00	± 0.01
140	140	0.55	0.46	0.50	0.47	0.49	0.42	0.96	0.66	0.80	0.77	0.67	0.78
		± 0.00	± 0.01	± 0.01	± 0.00	± 0.00	± 0.00	± 0.00	± 0.01	± 0.01	± 0.00	± 0.00	± 0.01

Tablo 24'de MA ile 80, 100 ve 120 °C reaksiyon sıcaklığında; 60, 90, 120, 150 ve 180 dak. reaksiyon süresinde ve TKLAO %25 ve %50 MA ilavesi yapılarak esterleştirilen liflerin ortalama asit değerleri (eq/kg olarak) ve standart sapmaları verilmiştir. Buna göre en yüksek asit değeri TKLAO %50 MA ilavesinde 1.58 eq/kg ile 100 °C ve 90 dak.'da; en düşük ise %25 MA ilavesinde 0.34 eq/kg ile 80 °C ve 60 dak.'da elde edilmiştir.

Tablo 24. Farklı parametrelerde MA ile esterleştirilen liflerin asit değerleri (eq/kg)

		Tam kuru lif ağırlığına oranla %25 MA ilavesi					Tam kuru lif ağırlığına oranla %50 MA ilavesi				
SÜRE (dak.)		60	90	120	150	180	60	90	120	150	180
SICAKLIK(°C)	80	0.34	0.51	0.46	0.49	0.57	0.50	1.24	1.26	1.37	1.45
	100	0.58	0.58	0.57	0.51	0.54	1.49	1.58	1.51	1.51	1.38
	120	0.54	0.53	0.53	0.93	0.89	1.20	1.57	1.43	1.23	1.35

3.1.3. Farklı Reaksiyon Parametrelerinde SA ve MA ile Esterleştirilen Liflerin Sabunlaşma Değerlerine Ait Bulgular

Esterleştirilmiş liflerin diester miktarını hesaplayabilmek için liflerin sabunlaşma değeri bilinmelidir. Buna göre reaksiyon sıcaklığı 100, 120 ve 140 °C; reaksiyon süresi 30, 60, 90, 120, 150 ve 180 dak. olarak seçilen ve TKLAO %25 ve %50 SA ilavesi yapılarak modifiye edilen liflerin ortalama sabunlaşma değerleri ve standart sapmaları Tablo 25'de verilmiştir. Modifiye edilmemiş liflerin sabunlaşma değeri ise 1.78 eq/kg (± 0.05) olarak tespit edilmiştir.

Tablo 25'den görüldüğü üzere en yüksek sabunlaşma sayısı 7.31 eq/kg ile TKLAO %50 SA ilavesinde 120 °C ve 180 dak.'da elde edilirken; en düşük sabunlaşma sayısı ise TKLAO %25 SA ilavesinde ve 100 °C ve 30 dak.'da tespit edilmiştir.

Tablo 25. Farklı parametrelerde SA ile esterleştirilen liflerin sabunlaşma değerleri (eq/kg)

		Tam kuru lif ağırlığına oranla %25 SA ilavesi						Tam kuru lif ağırlığına oranla %50 SA ilavesi					
SÜRE (dak.)		30	60	90	120	150	180	30	60	90	120	150	180
SICAKLIK (°C)	100	3.48 ± 0.00	4.58 ± 0.10	4.76 ± 0.09	4.80 ± 0.00	4.90 ± 0.07	4.93 ± 0.00	4.43 ± 0.00	5.57 ± 0.04	6.13 ± 0.15	6.40 ± 0.10	6.49 ± 0.12	6,58 ± 0.00
	120	3.91 ± 0.07	4.87 ± 0.07	4.89 ± 0.02	4.89 ± 0.02	5.22 ± 0.02	5.22 ± 0.04	4.96 ± 0.04	6.39 ± 0.00	6.57 ± 0.02	6.89 ± 0.09	6.92 ± 0.06	7.31 ± 0.05
	140	4.71 ± 0.05	4.90 ± 0.00	4.95 ± 0.01	5.04 ± 0.02	5.06 ± 0.02	5.00 ± 0.03	6.02 ± 0.04	6.48 ± 0.07	6.68 ± 0.11	6.71 ± 0.00	6.81 ± 0.02	6.69 ± 0.00

80, 100 ve 120 °C reaksiyon sıcaklığında, 60, 90, 120, 150 ve 180 dak. reaksiyon süresinde ve TKLAO %25 ve %50 MA ile modifiye edilen liflerin ortalama sabunlaşma değerleri ve standart sapmaları Tablo 26'da verilmiştir. Tabloya göre en yüksek sabunlaşma sayısı TKLAO %25 MA ilavesinde 4.33 eq/kg ve %50 MA ilavesinde 5.50 eq/kg ile 120 °C ve 180 dak.'da, en düşük ise %25 MA ilavesinde 2.70 eq/kg ve %50 MA ilavesinde 2.53 eq/kg ile 80 °C ve 60 dak.'da bulunmuştur.

Tablo 26. Farklı parametrelerde MA ile esterleştirilen liflerin sabunlaşma değerleri (eq/kg)

		Tam kuru lif ağırlığına oranla %25 MA ilavesi					Tam kuru lif ağırlığına oranla %50 MA ilavesi				
SÜRE (dak.)		60	90	120	150	180	60	90	120	150	180
SICAKLIK (°C)	80	2.70 ±0.10	3.26 ±0.02	3.38 ±0.08	3.39 ±0.02	3.60 ±0.07	2.53 ±0.15	4.16 ±0.04	4.27 ±0.07	4.59 ±0.09	4.73 ±0.05
	100	3.51 ±0.03	3.73 ±0.03	3.76 ±0.00	3.78 ±0.00	3.81 ±0.01	4.70 ±0.04	4.82 ±0.00	4.86 ±0.00	4.97 ±0.09	5.15 ±0.01
	120	3.74 ±0.02	3.84 ±0.12	3.93 ±0.12	4.21 ±0.03	4.33 ±0.06	4.76 ±0.03	5.23 ±0.04	5.35 ±0.00	5.48 ±0.04	5.59 ±0.01

3.1.4. Farklı Reaksiyon Parametrelerinde SA ve MA ile Esterleştirilen Liflerin Monoester Miktarlarına Ait Bulgular

Monoester miktarının yükselmesiyle presleme sırasında odunun veya liflerin termoplastikliği artmakta ve üretilen levhalarda en az dönüslü ve dönüssüz kalınlığına şişme meydana gelmektedir (Matsuda, 1987; Hassan vd., 2000b). Bu nedenle esterleştirilmiş liflerin monoester miktarının bilinmesi önemlidir. 100, 120 ve 140 °C reaksiyon sıcaklığında, 30, 60, 90, 120, 150 ve 180 dak reaksiyon süresinde ve TKLAO %25 ve %50 SA ile esterleştirilen liflerin ortalama monoester miktarı ve standart sapmaları Tablo 27'de verilmiştir. Tabloya göre en yüksek monoester miktarı %15.54 ile TKLAO %50 SA ilavesinde 120 °C ve 30 dak.'da, en düşük monoester miktarı ise %25 SA ilavesinde %0.99 ile 100 °C ve 60 dak.'da elde edilmiştir.

Tablo 27. Farklı parametrelerde SA ile esterleştirilen liflerin monoester miktarı (%)

		Tam kuru lif ağırlığına oranla %25 SA ilavesi						Tam kuru lif ağırlığına oranla %50 SA ilavesi					
SÜRE (dak.)		30	60	90	120	150	180	30	60	90	120	150	180
SICAKLIK (°C)	100	3.81 ±0.00	0.99 ±0.00	2.40 ±0.02	2.00 ±0.00	2.20 ±0.00	2.27 ±0.01	10.61 ±0.02	6.96 ±0.01	7.93 ±0.05	6.39 ±0.03	7.94 ±0.00	5.39 ±0.12
	120	7.86 ±0.14	5.59 ±0.12	4.86 ±0.00	7.14 ±0.03	6.28 ±0.00	5.70 ±0.00	15.54 ±0.11	11.19 ±0.13	13.23 ±0.13	13.21 ±0.00	13.29 ±0.00	11.74 ±0.16
	140	4.31 ±0.00	4.40 ±0.12	4.88 ±0.11	4.56 ±0.03	4.82 ±0.04	3.99 ±0.00	10.28 ±0.00	7.71 ±0.18	9.60 ±0.14	9.21 ±0.00	7.94 ±0.00	9.40 ±0.15

Tablo 28'de MA ile 80, 100 ve 120 °C reaksiyon sıcaklığında; 60, 90, 120, 150 ve 180 dak. reaksiyon süresinde ve TKLAO %25 ve %50 MA ilavesi yapılarak esterleştirilen liflerin ortalama monoester miktarı ve standart sapmaları verilmiştir. Buna göre yüksek monoester miktarı %17.65 ile TKLAO %50 MA ilavesinde 120 °C ve 90 dak.; en düşük monoester miktarı ise %2.37 ile %25 MA ilavesinde 80 °C ve 60 dak.'da tespit edilmiştir.

Tablo 28. Farklı parametrelerde MA ile esterleştirilen liflerin monoester miktarı (%)

		Tam kuru lif ağırlığına oranla %25 MA ilavesi					Tam kuru lif ağırlığına oranla %50 MA ilavesi				
SÜRE (dak.)		60	90	120	150	180	60	90	120	150	180
SICAKLIK (°C)	80	2.37 ±0.33	4.09 ±0.25	3.69 ±0.34	3.97 ±0.19	4.89 ±0.16	3.82 ±0.17	12.36 ±0.15	12.68 ±0.08	14.32 ±0.17	15.16 ±0.07
	100	4.94 ±0.18	5.08 ±0.36	4.96 ±0.00	4.35 ±0.00	4.68 ±0.16	15.78 ±0.06	17.05 ±0.00	16.29 ±0.00	16.32 ±0.32	14.87 ±0.40
	120	4.69 ±0.16	4.65 ±0.18	4.64 ±0.17	9.16 ±0.15	8.76 ±0.00	12.66 ±0.14	17.65 ±0.26	16.23 ±0.14	13.86 ±0.00	15.29 ±0.00

3.1.5. Farklı Reaksiyon Parametrelerinde SA ve MA ile Esterleştirilen Liflerin Diester Miktarlarına Ait Bulgular

Diester miktarının yükselmesiyle presleme sırasında odunun veya liflerin termoplastikliği azalmakta ve üretilen levhaların dönüşlü ve dönüşsüz kalınlığına şişmesi artmaktadır (Matsuda, 1987; Hassan vd., 2000b). Bu nedenle esterleştirilmiş liflerin diester miktarının bilinmesi önemlidir. Reaksiyon sıcaklığı 100, 120 ve 140 °C, reaksiyon sıcaklığı 30, 60, 90, 120, 150 ve 180 dak olarak seçilen ve TKLAO %25 ve %50 SA ilavesi yapılarak modifiye edilen liflerin ortalama diester miktarı ve standart sapmaları Tablo 29'da verilmiştir. Aşağıdaki tabloya göre en yüksek diester miktarı TKLAO %25 SA ilavesinde %14.11 ve %50 SA ilavesinde %23.81 ile 100 °C ve 180 dak.'da; en düşük diester miktarı ise %25 SA ilavesinde %3.58 ve %50 SA'te %4.12 ile 120 °C ve 30 dak.'da tespit edilmiştir.

Tablo 29. Farklı parametrelerde SA ile esterleştirilmiş liflerin diester miktarı (%)

		Tam kuru lif ağırlığına oranla %25 SA ilavesi						Tam kuru lif ağırlığına oranla %50 SA ilavesi					
SÜRE (dak.)		30	60	90	120	150	180	30	60	90	120	150	180
SICAKLIK (°C)	100	4.52 ±0.00	12.82 ±0.44	12.72 ±0.40	13.51 ±0.00	13.81 ±0.31	14.11 ±0.01	5.00 ±0.02	14.79 ±0.20	18.41 ±0.79	21.59 ±0.53	21.20 ±0.63	23.81 ±0.01
	120	3.58 ±0.40	11.03 ±0.40	11.87 ±0.11	10.16 ±0.12	12.45 ±0.11	13.17 ±0.20	4.12 ±0.13	17.39 ±0.11	17.37 ±0.14	20.13 ±0.49	20.14 ±0.34	23.52 ±0.13
	140	11.17 ±0.24	12.43 ±0.10	12.30 ±0.07	13.10 ±0.11	13.04 ±0.12	13.47 ±0.12	15.46 ±0.23	21.43 ±0.52	21.16 ±0.68	21.72 ±0.00	23.19 ±0.12	21.31 ±0.12

80, 100 ve 120 °C reaksiyon sıcaklığında; 60, 90, 120, 150 ve 180 dak. reaksiyon süresinde ve TKLAO %25 ve %50 MA ile modifiye edilen liflerin monoester miktarı Tablo 30'da verilmiştir. Buna göre en yüksek diester miktarı TKLAO %25 MA ilavesinde %6.46 ve %50 MA'te %8.86 ile 120 °C ve 120 dak.'da elde edilirken; en düşük diester miktarı %1.98 ile %25 MA'te ve %0.39 ile %50 MA ilavesinde 80 °C ve 60 dak.'da tespit edilmiştir.

Tablo 30. Farklı parametrelerde MA ile esterleştirilmiş liflerin diester miktarı (%)

		Tam kuru lif ağırlığına oranla %25 MA ilavesi					Tam kuru lif ağırlığına oranla %50 MA ilavesi				
SÜRE (dak.)		60	90	120	150	180	60	90	120	150	180
SICAKLIK (°C)	80	1.98 ±0.48	3.13 ±0.27	4.19 ±0.05	4.05 ±0.13	4.29 ±0.41	0.39 ±0.30	1.32 ±0.23	1.77 ±0.33	2.34 ±0.51	2.27 ±0.17
	100	3.76 ±0.19	4.85 ±0.41	5.16 ±0.01	5.78 ±0.00	5.65 ±0.16	1.86 ±0.13	1.72 ±0.00	2.61 ±0.00	3.14 ±0.64	5.15 ±0.32
	120	5.27 ±0.06	5.98 ±0.38	6.46 ±0.40	4.41 ±0.12	5.33 ±0.29	4.84 ±0.21	4.11 ±0.38	6.12 ±0.11	8.86 ±0.18	8.12 ±0.07

3.1.6. Farklı Reaksiyon Parametrelerinde SA ve MA ile Esterleştirilen Liflerin Toplam Ester Miktarlarına Ait Bulgular

Toplam ester miktarının artmasıyla odunun veya liflerin hidroskopikliği azalmaktadır. Bu durum kimyasal maddenin odun hücre çeperini şişirmesinden ileri gelmektedir (Matsuda, 1987). Bu nedenle esterleştirilmiş liflerin toplam ester miktarının bilinmesi önemlidir. 100, 120 ve 140 °C reaksiyon sıcaklığında, 30, 60, 90, 120, 150 ve 180 dak. reaksiyon süresinde ve TKLAO %25 ve %50 SA ile esterleştirilen liflerin ortalama toplam ester miktarı ve standart sapmaları Tablo 31'de verilmiştir. Tabloya göre en yüksek toplam ester miktarı TKLAO %25 SA ilavesinde %18.87 ve %50 SA ilavesinde %35.26 ile 120 °C ve 180 dak.'da; en düşük toplam ester miktarı ise %25 SA'te %8.33 ve %50 SA'te %15.61 ile 100 °C ve 30 dak.'da tespit edilmiştir.

Tablo 31. Farklı parametrelerde SA ile esterleştirilmiş liflerin toplam ester miktarı (%)

		Tam kuru lif ağırlığına oranla %25 SA ilavesi						Tam kuru lif ağırlığına oranla %50 SA ilavesi					
SÜRE (dak.)		30	60	90	120	150	180	30	60	90	120	150	180
SICAKLIK (°C)	100	8.33 ±0.00	13.81 ±0.44	15.12 ±0.39	15.51 ±0.00	16.01 ±0.31	16.38 ±0.00	15.61 ±0.00	21.75 ±0.21	26.34 ±0.80	27.98 ±0.51	29.15 ±0.63	29.20 ±0.01
	120	11.44 ±0.32	16.62 ±0.30	16.74 ±0.11	17.30 ±0.10	18.72 ±0.11	18.87 ±0.20	19.66 ±0.19	28.58 ±0.02	30.60 ±0.13	33.35 ±0.49	33.43 ±0.34	35.26 ±0.29
	140	15.48 ±0.24	16.83 ±0.02	17.18 ±0.05	17.66 ±0.11	17.86 ±0.08	17.46 ±0.12	25.74 ±0.23	29.13 ±0.34	30.76 ±0.56	30.93 ±0.00	31.13 ±0.12	30.72 ±0.03

Tablo 32'de MA ile 80, 100 ve 120 °C reaksiyon sıcaklığında; 60, 90, 120, 150 ve 180 dak. reaksiyon süresinde ve TKLAO %25 ve %50 MA ilavesi yapılarak esterleştirilen liflerin ortalama toplam ester miktarı ve standart sapmaları verilmiştir. Buna göre en yüksek toplam ester miktarı TKLAO %25 MA ilavesinde %14.09 ve %50 MA ilavesinde %23.41 ile 120 °C ve 180 dak.'da; en düşük toplam ester miktarı ise %25 MA'te %4.34 ve %50 MA'te %4.21 ile 80 °C ve 60 dak.'da elde edilmiştir.

Tablo 32. Farklı parametrelerde MA ile esterleştirilmiş liflerin toplam ester miktarı (%)

		Tam kuru lif ağırlığına oranla %25 MA ilavesi					Tam kuru lif ağırlığına oranla %50 MA ilavesi				
SÜRE (dak.)		60	90	120	150	180	60	90	120	150	180
SICAKLIK (°C)	80	4.34 ±0.40	7.22 ±0.02	7.89 ±0.39	8.03 ±0.09	9.18 ±0.30	4.21 ±0.17	13.68 ±0.20	14.46 ±0.31	16.67 ±0.37	17.43 ±0.23
	100	8.70 ±0.13	9.94 ±0.08	10.12 ±0.01	10.12 ±0.00	10.33 ±0.05	17.63 ±0.18	18.77 ±0.00	18.90 ±0.00	19.46 ±0.37	20.03 ±0.08
	120	9.96 ±0.10	10.64 ±0.54	11.10 ±0.57	13.57 ±0.13	14.09 ±0.29	17.50 ±0.10	21.76 ±0.16	22.35 ±0.02	22.72 ±0.18	23.41 ±0.07

3.1.7. Farklı Reaksiyon Parametrelerinde SA ve MA ile Esterleştirilen Liflerin Su Tutma Kapasitesine Ait Bulgular

Reaksiyon sıcaklığı 100, 120 ve 140 °C, reaksiyon süresi 30, 60, 90, 120, 150 ve 180 dak. olarak seçilen ve TKLAO %25 ve %50 SA ilavesi yapılarak modifiye edilen liflere ait ortalama su tutma kapasitesi ve standart sapmaları Tablo 33'de verilmiştir. Kontrol örneğinin su tutma kapasitesi 1.90 olarak tespit edilmiştir.

Tablo 33'den görüldüğü üzere en düşük su tutma kapasitesi TKLAO %25 SA ilavesinde 0.80 ile 140 °C ve 180 dak., %50 SA ilavesinde 0.80 ile 140 °C'da hem 150 dak. hem de 180 dak. reaksiyon süresinde elde edilmiştir.

Tablo 33. Farklı parametrelerde SA ile esterleştirilen liflerin su tutma kapasite değerleri

		Tam kuru lif ağırlığına oranla %25 SA ilavesi						Tam kuru lif ağırlığına oranla %50 SA ilavesi					
SÜRE (dak.)		30	60	90	120	150	180	30	60	90	120	150	180
SICAKLIK (°C)	100	1.45 ±0.21	1.13 ±0.13	1.09 ±0.19	1.09 ±0.38	1.02 ±0.17	0.96 ±0.22	1.18 ±0.14	1.00 ±0.06	0.99 ±0.23	0.95 ±0.10	0.91 ±0.16	0.91 ±0.11
	120	1.10 ±0.30	1.04 ±0.21	0.96 ±0.12	0.93 ±0.13	0.91 ±0.09	0.91 ±0.15	1.04 ±0.06	0.93 ±0.05	0.92 ±0.14	0.88 ±0.08	0.86 ±0.12	0.84 ±0.06
	140	1.04 ±0.16	1.01 ±0.09	0.86 ±0.05	0.84 ±0.06	0.83 ±0.09	0.80 ±0.10	0.85 ±0.11	0.85 ±0.07	0.85 ±0.06	0.85 ±0.06	0.80 ±0.08	0.80 ±0.02

80, 100 ve 120 °C reaksiyon sıcaklığında, 60, 90, 120, 150 ve 180 dak. reaksiyon süresinde ve TKLAO %25 ve %50 MA ile modifiye edilen liflere ait ortalama su tutma kapasitesi ve standart sapmaları Tablo 34'de verilmiştir. Tablodan görüldüğü üzere en düşük su tutma kapasitesi TKLAO %25 MA ilavesinde 1.02 ile 20 °C ve 180 dak. ve %50 MA ilavesinde 0.94 ile 120 °C'da hem 150 hem de 180 dak.'da tespit edilmiştir.

Tablo 34. Farklı parametrelerde MA ile esterleştirilen liflerin su tutma kapasite değerleri

		Tam kuru lif ağırlığına oranla %25 MA ilavesi					Tam kuru lif ağırlığına oranla %50 MA ilavesi				
SÜRE (dak.)		60	90	120	150	180	60	90	120	150	180
SICAKLIK (°C)	80	1.49 ±0.22	1.53 ±0.47	1.45 ±0.19	1.40 ±0.22	1.31 ±0.19	1.37 ±0.04	1.38 ±0.07	1.35 ±0.10	1.30 ±0.04	1.29 ±0.03
	100	1.50 ±0.32	1.44 ±0.22	1.36 ±0.09	1.31 ±0.16	1.25 ±0.17	1.34 ±0.04	1.30 ±0.11	1.23 ±0.04	1.22 ±0.03	1.21 ±0.11
	120	1.39 ±0.30	1.40 ±0.21	1.25 ±0.17	1.21 ±0.23	1.02 ±0.16	1.16 ±0.02	1.12 ±0.08	1.08 ±0.08	0.94 ±0.03	0.94 ±0.03

3.1.8. Farklı Reaksiyon Parametrelerinde SA ve MA ile Esterleştirilen Liflerde Meydana Gelen Renk Değişimlerine (ΔE^*) Ait Bulgular

100, 120 ve 140 °C reaksiyon sıcaklığında, 30, 60, 90, 120, 150 ve 180 dak. reaksiyon süresinde ve TKLAO %25 ve %50 SA ile esterleştirilmiş liflerde kontrol örneğine kıyasla meydana gelen ortalama renk değişimi (ΔE^*) ve standart sapmalar Tablo 35'de verilmiştir. Tabloya göre en yüksek renk değişimi TKLAO %25 SA ilavesinde 24.25 ile %50 SA ilavesinde 31.70 ile 140 °C reaksiyon sıcaklığında ve 180 dak. reaksiyon süresinde elde edilmiştir.

80, 100 ve 120 °C reaksiyon sıcaklığında, 60, 90, 120, 150 ve 180 dak. reaksiyon süresinde ve TKLAO %25 ve %50 MA ile esterleştirilmiş liflerde, kontrol liflerine kıyasla meydana gelen renk değişimi (ΔE^*) ve standart sapmaları Tablo 36'da verilmiştir. Tablo 36'ya en yüksek renk değişimi TKLAO %25 MA ilavesinde 10.31 ile 120 °C ve 180 dak.; %50 MA ilavesinde 140 °C ve 150 dak.'da tespit edilmiştir.

Tablo 35. SA ile esterleştirilmiş liflerde meydana gelen renk değişimi (ΔE^*)

		Tam kuru lif ağırlığına oranla %25 SA ilavesi						Tam kuru lif ağırlığına oranla %50 SA ilavesi					
SÜRE (dak.)		30	60	90	120	150	180	30	60	90	120	150	180
SICAKLIK (°C)	100	7.04 ±0.77	8.07 ±2.80	8.83 ±1.62	8.97 ±1.81	9.45 ±1.57	10.77 ±1.74	7.69 ±0.42	8.63 ±0.02	8.88 ±0.04	9.76 ±0.21	11.13 ±0.45	11.33 ±0.32
	120	7.59 ±0.90	9.18 ±0.02	11.83 ±2.10	12.37 ±0.15	13.13 ±2.87	13.72 ±2.23	7.84 ±1.73	9.82 ±1.87	12.55 ±0.05	13.30 ±1.39	15.37 ±2.54	16.37 ±0.57
	140	9.40 ±0.31	15.38 ±0.94	17.33 ±0.68	20.07 ±2.19	23.20 ±3.29	24.25 ±3.29	11.45 ±0.15	19.82 ±2.55	21.47 ±0.67	27.30 ±4.16	28.35 ±0.25	31.70 ±3.46

Tablo 36. MA ile esterleştirilmiş liflerde meydana gelen renk değişimi (ΔE^*)

		Tam kuru lif ağırlığına oranla %25 MA ilavesi					Tam kuru lif ağırlığına oranla %50 MA ilavesi				
SÜRE (dak.)		60	90	120	150	180	60	90	120	150	180
SICAKLIK (°C)	80	5.74 ±0.20	6.81 ±0.28	7.40 ±1.68	7.58 ±0.06	7.82 ±0.41	3.50 ±0.35	7.02 ±0.10	7.35 ±0.11	7.41 ±0.10	7.40 ±0.34
	100	7.37 ±0.43	8.20 ±0.33	9.55 ±0.02	9.74 ±0.14	9.80 ±0.31	8.41 ±0.49	9.23 ±0.10	9.59 ±0.06	11.25 ±0.05	11.47 ±0.12
	120	10.15 ±0.15	10.25 ±0.15	10.27 ±0.03	9.24 ±0.16	10.31 ±0.19	11.90 ±0.10	13.92 ±0.03	14.05 ±0.05	15.88 ±0.15	15.27 ±0.06

3.1.9. Kontrol ve Esterleştirilmiş Liflerin pH Değerine Ait Bulgular

Yapılan pH ölçümleri sonunda kontrol liflerinin pH'sı 3.92 olarak tespit edilirken suksinillenmiş liflerde bu miktar 3.91 ve maleillenmiş liflerde 2.09 olarak tespit edilmiştir.

3.2. MDF Örnekleri Üzerinde Yapılan Deney Sonuçlarına Ait Bulgular

3.2.1. MDF Örneklerinin Bazı Fiziksel ve Mekanik Özelliklerine Ait Bulgular

Farklı tutkal konsantrasyonları kullanılarak ÜF, FF, MÜF ve MF ile esterleştirilmiş ve kontrol liflerinden üretilen yaklaşık 10 mm kalınlığındaki MDF'lerin bazı fiziksel ve mekanik özellikleri belirlenmiştir. Tablo 37'de ÜF, Tablo 38'de FF, Tablo 39'da MÜF ve

Tablo 40'da MF tutkalıyla ve farklı tutkal konsantrasyonunda üretilen levhaların ortalama yoğunluk, eğilme direnci, yüzeye dik çekme direnci, 2 ile 24 saat su alma ve kalınlığına şişme değerleri ile standart sapmaları verilmiştir. Tablolardan görüldüğü üzere en yüksek eğilme ve çekme direnci ile en düşük 2 ve 24 saat su alma %5 MF ilavesiyle esterleştirilmiş liflerden üretilen MDF levhalarında görülmüştür. En düşük 2 ve 24 saat kalınlığına şişme özelliklerini ise %8 FF kullanılarak suksinilenmiş liflerden üretilen levhalarda tespit edilmiştir.

Tablo 37. ÜF kullanılarak üretilen MDF'lerin bazı fiziksel ve mekanik özellikler

Fiziksel ve Mekanik Özellikler	Tutkal Türü ve Oranı (%)			
	Kontrol levhaları		Suksinilli Levhalar	
	8ÜF	12ÜF	8ÜF	12ÜF
Yoğunluk (g/cm^3)	0.65 ± 0.02	0.66 ± 0.02	0.65 ± 0.02	0.66 ± 0.02
Eğilme direnci (N/mm^2)	26.98 ± 0.76	27.52 ± 1.17	30.78 ± 2.44	32.85 ± 1.78
Cekme direnci (N/mm^2)	0.86 ± 0.02	0.87 ± 0.02	1.11 ± 0.03	1.07 ± 0.01
2 saat su alma (%)	107.68 ± 11.57	103.21 ± 7.07	49.13 ± 3.54	51.71 ± 6.71
24 saat su alma (%)	121.50 ± 13.06	115.51 ± 7.91	50.91 ± 3.67	52.80 ± 6.85
2 saat şişme (%)	61.65 ± 3.64	57.34 ± 4.71	5.54 ± 0.33	6.66 ± 0.32
24 saat şişme (%)	71.25 ± 4.21	67.14 ± 5.52	5.95 ± 0.35	7.23 ± 0.35

Tablo 38. FF kullanılarak üretilen MDF'lerin bazı fiziksel ve mekanik özellikler

Fiziksel ve Mekanik Özellikler	Tutkal Türü ve Oranı (%)			
	Kontrol levhaları		Suksinilli Levhalar	
	5FF	8FF	5FF	8FF
Yoğunluk (g/cm^3)	0.68 ± 0.03	0.68 ± 0.04	0.70 ± 0.03	0.70 ± 0.03
Eğilme direnci (N/mm^2)	31.68 ± 1.55	33.52 ± 2.10	35.40 ± 0.84	31.32 ± 1.11
Cekme direnci (N/mm^2)	0.90 ± 0.01	0.92 ± 0.02	0.95 ± 0.02	1.01 ± 0.06
2 saat su alma (%)	48.52 ± 12.87	26.14 ± 11.46	27.51 ± 5.52	26.91 ± 3.98
24 saat su alma (%)	60.27 ± 15.98	36.59 ± 16.04	30.40 ± 6.10	29.90 ± 4.42
2 saat şişme (%)	27.93 ± 4.90	15.07 ± 3.60	4.32 ± 0.76	2.65 ± 0.58
24 saat şişme (%)	34.75 ± 6.09	20.27 ± 4.85	4.86 ± 0.85	3.92 ± 0.85

Tablo 39. MÜF kullanılarak üretilen MDF'lerin bazı fiziksel ve mekaniksel özelliklerini

Fiziksel ve Mekanik Özellikler	Tutkal Türü ve Oranı (%)					
	Kontrol levhaları			Suksinilli Levhalar		
	5MÜF	8MÜF	12MÜF	5MÜF	8MÜF	12MÜF
Yoğunluk (g/cm^3)	0.64 ± 0.02	0.64 ± 0.03	0.64 ± 0.02	0.64 ± 0.02	0.64 ± 0.01	0.64 ± 0.02
Eğilme direnci (N/mm^2)	27.97 ± 1.25	30.63 ± 1.42	31.15 ± 1.31	34.52 ± 2.15	30.42 ± 1.42	28.62 ± 0.31
Çekme direnci (N/mm^2)	0.86 ± 0.01	0.89 ± 0.01	0.90 ± 0.01	1.05 ± 0.03	1.04 ± 0.02	0.97 ± 0.02
2 saat su alma (%)	82.39 ± 11.68	50.91 ± 11.44	46.01 ± 8.31	43.63 ± 1.27	52.81 ± 3.74	58.69 ± 4.35
24 saat su alma (%)	97.28 ± 13.79	59.07 ± 13.27	54.65 ± 9.87	45.68 ± 1.33	55.03 ± 3.90	60.63 ± 4.50
2 saat şişme (%)	41.80 ± 2.34	18.07 ± 2.37	13.85 ± 3.68	4.90 ± 0.27	5.49 ± 0.28	6.21 ± 0.28
24 saat şişme (%)	54.34 ± 3.04	23.09 ± 3.02	16.49 ± 4.38	5.40 ± 0.30	5.99 ± 0.30	6.70 ± 0.30

Tablo 40. MF kullanılarak üretilen MDF'lerin bazı fiziksel ve mekaniksel özelliklerini

Fiziksel ve Mekanik Özellikler	Tutkal Türü ve Oranı (%)					
	Kontrol levhaları			Suksinilli Levhalar		
	5MF	8MF	12MF	5MF	8MF	12MF
Yoğunluk (g/cm^3)	0.66 ± 0.03	0.66 ± 0.03	0.67 ± 0.04	0.67 ± 0.02	0.67 ± 0.02	0.69 ± 0.01
Eğilme direnci (N/mm^2)	26.87 ± 0.92	29.25 ± 0.98	32.45 ± 2.64	37.32 ± 2.04	35.28 ± 2.25	33.18 ± 1.56
Çekme direnci (N/mm^2)	0.84 ± 0.01	0.87 ± 0.01	0.89 ± 0.02	1.15 ± 0.06	1.11 ± 0.01	1.00 ± 0.02
2 saat su alma (%)	104.28 ± 18.23	44.70 ± 11.26	32.67 ± 11.03	17.69 ± 4.68	33.56 ± 3.18	36.28 ± 5.12
24 saat su alma (%)	116.58 ± 20.38	56.29 ± 14.17	40.92 ± 13.81	21.80 ± 5.76	35.28 ± 3.34	37.79 ± 5.34
2 saat şişme (%)	54.77 ± 8.94	25.36 ± 2.98	13.49 ± 2.11	3.76 ± 0.61	4.38 ± 0.67	6.55 ± 0.67
24 saat şişme (%)	66.92 ± 10.92	33.44 ± 4.10	16.39 ± 2.68	4.84 ± 0.79	5.18 ± 0.79	7.70 ± 0.79

3.2.2. MDF Örneklerin Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Özelliklerine Ait Bulgular

20 °C sabit sıcaklıkta ve %30, 65, 90 bağıl nem koşullarına bırakılan levhaların adsorpsiyon ve desorpsiyon özellikleri aşağıdaki tablolarda sırasıyla tutkal türü ve oranına göre verilmiştir. Buna göre Tablo 41'de ÜF, Tablo 42'de FF, Tablo 43'de MÜF ve Tablo

44'de MF tutkalı kullanılarak üretilen levhaların 20 °C sabit sıcaklık ve değişken bağıl nem şartlarındaki denge rutubet içeriği görülmektedir. 20 °C ve %90 bağıl nemde klimatize edilen levhaların denge rutubet miktarı karşılaştırıldığında %12.55 orANIYLA %5 MF ilavesiyle suksinillenmiş liflerden üretilen levhaların en düşük değere sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 41. ÜF kullanılarak üretilen MDF'lerin adsorpsiyon ve desorpsiyon özelliklerİ

	Klima şartları	Kontrol levhaları		Suksinilli Levhalar	
		8ÜF	12ÜF	8ÜF	12ÜF
Adsorpsiyon (%)	20 °C, %30	5.80 ±0.14	5.81 ±0.13	4.65 ±0.01	4.69 ±0.08
	20 °C, %65	9.66 ±0.06	9.77 ±0.07	8.34 ±0.01	8.45 ±0.06
	20 °C, %90	16.03 ±0.15	16.25 ±0.16	13.25 ±0.02	13.64 ±0.15
Desorpsiyon (%)	20 °C, %65	13.44 ±0.07	13.64 ±0.12	10.26 ±0.01	10.44 ±0.11
	20 °C, %30	6.62 ±0.04	6.82 ±0.08	4.76 ±0.01	4.75 ±0.10

Tablo 42. FF kullanılarak üretilen MDF'lerin adsorpsiyon ve desorpsiyon özellikleri

	Klima şartları	Kontrol levhaları		Suksinilli Levhalar	
		5FF	8FF	5FF	8FF
Adsorpsiyon (%)	20 °C, %30	6.09 ±0.13	6.01 ±0.04	4.84 ±0.19	4.65 ±0.02
	20 °C, %65	10.25 ±0.10	10.22 ±0.03	8.86 ±0.22	8.74 ±0.02
	20 °C, %90	17.00 ±0.18	17.00 ±0.07	14.28 ±0.47	14.18 ±0.00
Desorpsiyon (%)	20 °C, %65	13.90 ±0.09	13.90 ±0.04	10.66 ±0.23	10.54 ±0.01
	20 °C, %30	6.70 ±0.03	6.70 ±0.04	4.74 ±0.14	4.58 ±0.01

Tablo 43. MÜF kullanılarak üretilen MDF'lerin adsorpsiyon ve desorpsiyon özellikleri

	Klima şartları	Kontrol levhaları			Suksinilli Levhalar		
		5MÜF	8MÜF	12MÜF	5MÜF	8MÜF	12MÜF
Adsorpsiyon (%)	20 °C, %30	5.75 ±0.14	5.83 ±0.12	5.86 ±0.08	4.55 ±0.01	4.74 ±0.01	4.75 ±0.01
	20 °C, %65	9.58 ±0.06	9.53 ±0.10	9.43 ±0.03	8.28 ±0.01	8.36 ±0.01	8.41 ±0.01
	20 °C, %90	15.67 ±0.13	15.49 ±0.07	15.41 ±0.10	12.94 ±0.05	13.23 ±0.02	13.45 ±0.07
Desorpsiyon (%)	20 °C, %65	13.25 ±0.08	13.18 ±0.10	13.10 ±0.14	9.79 ±0.25	10.22 ±0.02	10.32 ±0.08
	20 °C, %30	6.40 ±0.06	6.56 ±0.05	6.61 ±0.12	4.66 ±0.03	4.83 ±0.07	4.91 ±0.10

Tablo 44. MF kullanılarak üretilen MDF'lerin adsorpsiyon ve desorpsiyon özellikleri

	Klima şartları	Kontrol levhaları			Suksinilli Levhalar		
		5MF	8MF	12MF	5MF	8MF	12MF
Adsorpsiyon (%)	20 °C, %30	5.70 ±0.12	5.62 ±0.18	5.53 ±0.15	4.56 ±0.02	4.56 ±0.05	4.71 ±0.01
	20 °C, %65	9.45 ±0.09	9.23 ±0.11	8.98 ±0.11	8.13 ±0.29	8.14 ±0.25	8.57 ±0.02
	20 °C, %90	15.91 ±0.09	15.30 ±0.24	14.57 ±0.17	12.55 ±0.26	12.57 ±0.25	13.34 ±0.03
Desorpsiyon (%)	20 °C, %65	13.21 ±0.13	12.85 ±0.19	12.38 ±0.09	9.78 ±0.19	9.81 ±0.19	10.29 ±0.01
	20 °C, %30	6.23 ±0.15	6.02 ±0.17	5.78 ±0.13	4.79 ±0.02	4.79 ±0.03	4.84 ±0.03

3.2.3. MDF Örneklerinin Mantar Çürüklük Direncine Ait Bulgular

Farklı tutkal konsantrasyonları kullanılarak ÜF, FF, MÜF ve MF ile esterleştirilmiş ve kontrol liflerinden üretilen levhaların prENV 12038 (2001) standardına göre beyaz çürüklük mantarlarından *Trametes versicolor*'a maruz bırakılması sonucu levhalarda meydana gelen ağırlık kayıpları ve standart sapmalar Tablo 45'de verilmiştir. Tablo 45 incelendiğinde genel olarak suksinillenmiş liflerden üretilen levhaların mantara karşı

dirençli olduğu ve % 3.14 ağırlık kaybı ile %12 ÜF kullanılarak esterleştirilmiş liflerden üretilen levhalarda ağırlık kaybının en az olduğu görülmektedir.

Tablo 45. Mantar çürüklüğü sonucu MDF'lerde meydana gelen ağırlık kayipları (%)

Tutkal Türü	Tutkal Oranı (%)					
	Kontrol levhaları			Suksinilli Levhalar		
	5	8	12	5	8	12
ÜF	-	31.13 ±3.41	36.4 ±6.00	-	3.83 ±0.47	3.14 ±0.15
FF	28.4 ±2.82	25.01 ±1.86	-	8.86 ±0.54	12.08 ±3.02	-
MÜF	28.96 ±1.91	30.48 ±1.89	32.12 ±3.85	4.3 ±0.41	4.86 ±1.29	4.92 ±2.16
MF	25.87 ±1.06	25.2 ±1.13	22.62 ±0.96	9.17 ±0.79	9.78 ±2.26	13.29 ±1.38

3.2.4. MDF Örneklerinin Yüzey Pürüzlülük Parametrelerine Ait Bulgular

Farklı tutkal konsantrasyonları kullanılarak ÜF, FF, MÜF ve MF ile esterleştirilmiş ve kontrol liflerinden üretilen MDF'lerin ortalama pürüzlülük (R_a), ortalama pürüzlülük derinliği (R_z) ve maksimum tepe-alt nokta derinliğine (R_{max}) ilişkin sonuçlar ve standart sapma değerleri Tablo 46'da verilmiştir. Buna göre genel olarak esterleştirilmiş liflerden üretilen levhaların yüzeyinin daha düzgün olduğu ve $4.83 \mu\text{m}$ ile %5 MF kullanılarak SA ile modifiye edilmiş liflerden üretilen levhaların en iyi levha yüzeyine sahip olduğu görülmektedir.

3.2.5. MDF Örneklerinin Janka Yüzey Sertliğine Ait Bulgular

TKLAO farklı tutkal oranı kullanılarak ÜF, FF, MÜF ve MF ile esterleştirilmiş ve kontrol liflerinden üretilen MDF'lerin Janka yüzey sertliğine ilişkin ortalama değerler (kN cinsinden) ve standart sapmalar Tablo 47'de verilmiştir. Tablo 47 incelendiğinde kontrol liflerinden üretilen levhaların yüzey sertliğinin daha iyi olduğu ve 5.44 kN ile %8 FF kullanılarak üretilen levhanın en yüksek yüzey sertliği verdiği görülmektedir.

Tablo 46. MDF örneklerinin yüzey pürüzlülük parametreleri

İşlem	Tutkal Türü	Tutkal Oranı	Ra (μm)		Rz (μm)		R_{\max} (μm)	
			Ort.	St.Sapma	Ort.	St.Sapma	Ort.	St.Sapma
Kontrol	ÜF	8	8.80	1.78	47.54	6.62	63.50	10.74
		12	9.17	1.80	52.14	9.08	65.54	11.91
	FF	5	10.59	1.97	60.65	11.57	85.92	22.02
		8	10.93	2.66	61.33	13.31	87.57	24.82
	MÜF	5	8.53	1.68	48.21	5.91	61.93	9.57
		8	9.53	1.73	55.07	10.13	71.43	16.87
		12	9.77	1.59	56.50	7.95	77.36	11.30
	MF	5	7.13	1.55	40.50	7.86	50.29	9.23
		8	7.71	0.99	44.71	4.91	59.53	7.67
		12	7.85	1.07	45.07	5.79	61.21	8.76
SA	ÜF	8	6.53	1.36	36.33	5.15	47.87	10.29
		12	6.67	1.05	39.73	6.45	51.67	11.31
	FF	5	5.73	1.44	32.73	6.02	43.00	7.51
		8	7.67	0.89	45.47	7.38	59.07	7.89
	MÜF	5	5.87	1.19	34.87	6.53	46.93	9.58
		8	7.27	2.02	40.60	11.10	50.07	12.36
		12	7.87	1.06	43.40	6.15	55.80	9.03
	MF	5	4.83	0.83	28.42	4.06	37.00	5.26
		8	6.21	0.89	34.38	4.19	44.15	7.46
		12	6.31	0.63	34.93	4.27	44.43	9.56

Tablo 47. MDF örneklerinin janka yüzey sertliği (kN)

Tutkal Türü	Tutkal Oranı (%)					
	Kontrol levhaları			Suksinilli Levhalar		
	5	8	12	5	8	12
ÜF	-	4.62 ± 0.41	4.66 ± 0.36	-	3.31 ± 0.21	3.73 ± 0.24
	4.80 ± 0.49	5.44 ± 0.51	-	2.84 ± 0.14	2.75 ± 0.55	-
MÜF	4.08 ± 0.31	4.22 ± 0.46	4.29 ± 0.26	3.31 ± 0.32	3.20 ± 0.38	3.15 ± 0.14
MF	4.71 ± 0.28	4.76 ± 0.34	4.79 ± 0.37	3.63 ± 0.40	3.57 ± 0.18	3.50 ± 0.48

3.2.6. MDF Örneklerinde Meydana Gelen Renk Değişimine (ΔE^*) Ait Bulgular

ÜF, FF, MÜF ve MF ile farklı tutkal konsantrasyonlarında kontrol liflerinden üretilen levhalar hedef alınarak aynı tutkal türü ve konsantrasyonunda esterleştirilmiş liflerden üretilen levhalarda meydan gelen renk değişimi Tablo 48'de verilmiştir. Buna

göre genel olarak tutkal konsantrasyonu arttıkça renk farklılığının azaldığı ve 12.82 ile %12 MÜF tutkalıyla üretilen levhalarda renk değişimin en az olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 48. MDF örneklerinde meydana gelen renk değişimi

Tutkal Türü	Tutkal Oranı (%)		
	Suksinilli Levhalar		
	5	8	12
ÜF	-	15.21 ±1.09	15.90 ±1.62
FF	19.44 ±0.95	16.11 ±0.82	-
MÜF	18.36 ±1.08	15.64 ±0.89	12.82 ±0.39
MF	19.00 ±0.60	18.29 ±0.39	16.22 ±0.56

4. İRDELEME

Bulgular bölümünde olduğu gibi irdeleme bölümünde de lif ve levha sonuçları ayrı ayrı ele alınarak irdelenmiştir.

4.1. Lifler Üzerinde Yapılan Deney Sonuçlarının İrdelenmesi

4.1.1. SA ve MA ile Esterleştirilmiş Liflerin Ağırlık Artışı Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisinin İrdelenmesi

SA ve MA ile yürütülen çalışmalar sonucunda elde edilen bulgular da ayrı ayrı ele alınarak değerlendirilmiştir.

4.1.1.1. Suksinilenmiş Liflerin Ağırlık Artışı Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi

100, 120 ve 140 °C reaksiyon sıcaklığı, 30, 60, 90, 120, 150 ve 180 dak. reaksiyon süresi ve TKLAO %25 ve %50 SA kullanılarak lifler modifiye edilmiştir. Elde edilen ortalama ağırlık artış değerleri Tablo 21'de verilmiştir.

Modifikasyon işlemi sırasında uygulanan reaksiyon sıcaklığının ve reaksiyon süresinin ağırlık artışı üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla TKLAO %25 ve %50 SA ilavesinde elde edilen ağırlık artışları, kendi içersinde değerlendirilmiş ve çokul varyans analizi ile Newman-Keuls testi uygulanmıştır. Çokul varyans analiz sonuçları Tablo 49'da, varyans kaynakları ortalamalarının karşılaştırılmasıyla elde edilen sonuçlar (Newman-Keuls testi) ise Tablo 50'de gösterilmiştir.

Tablo 49'da görülen çokul varyans analiz sonucuna göre %25 ve %50 SA ilavesinde elde edilen ağırlık artışı üzerinde; reaksiyon sıcaklığı, süresi ve bu faktörlerin karşılıklı etkileşimleri % 5 yanılma olasılığı içinde anlamlı bulunmuştur.

Tablo 50'deki Newman-Keuls test sonuçlarına göre reaksiyon süresi sabit tutulduğunda ağırlık artışı, her iki SA ilavesinde sıcaklığa göre farklı bulunmuş ve Şekil 34'de görüldüğü üzere genel olarak en yüksek 140 °C'da elde edilmiştir.

Tablo 49. %25 ve 50 SA ilavesiyle yapılan modifikasyon işleminde reaksiyon sıcaklığının ve süresinin liflerin ağırlık artışına olan etkisi

	Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-Hesap	Önem Derecesi
% 25 SA ilavesi	A: Reaksiyon sıcaklığının etkisi	164.17	2	82.08	4591.41	+
	B: Reaksiyon süresinin etkisi	348.50	5	69.70	3898.71	+
	Etkileşim AB	56.26	10	5.63	314.68	+
	Hata	0.64	36	0.02		
	Toplam	11677.05	54			
% 50 SA ilavesi	A: Reaksiyon sıcaklığının etkisi	266.60	2	133.30	3212.33	+
	B: Reaksiyon süresinin etkisi	1136.69	5	227.34	5478.52	+
	Etkileşim AB	196.07	10	19.61	472.51	+
	Hata	1.49	36	0.04		
	Toplam	48945.47	54			

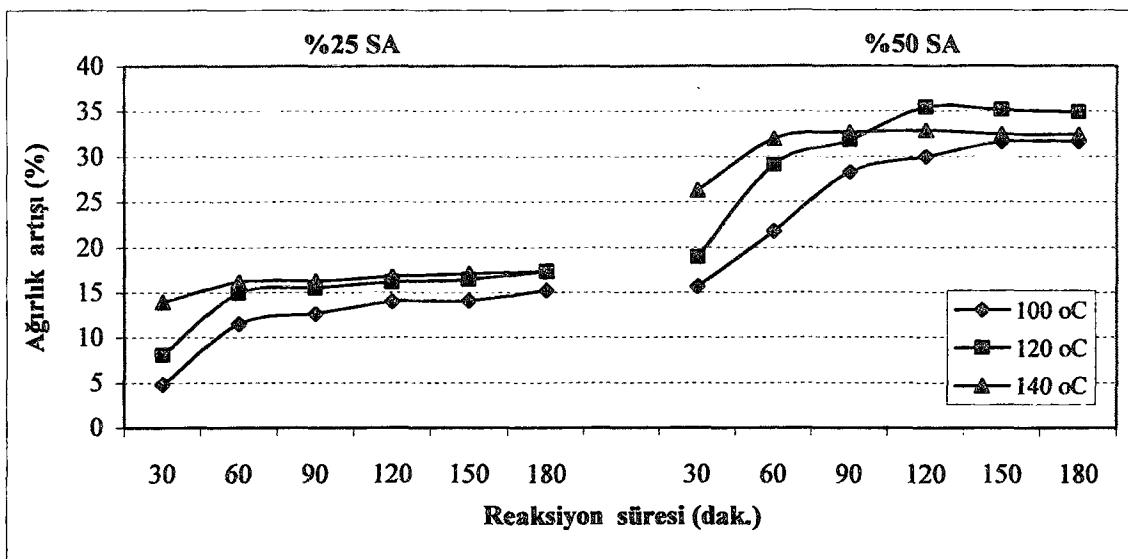
(+) : Anlamlı

Reaksiyon süresinin artmasıyla hem %25 hem de %50 SA ilavesinde ağırlık artışı yükselmiştir. Ancak %50 SA ilavesinde 150 dak. ile 180 dak. arasında istatistiksel anlamda bir fark meydana gelmemiştir.

Tablo 50. Farklı reaksiyon şartlarında %25 ve %50 SA ilavesiyle esterleştirilen liflerin ortalama ağırlık artış değerlerine uygulanan Newman-Keuls test sonuçları ($p \leq 0.05$)

Varyans Kaynakları	%25 SA		%50 SA	
	Ağırlık Artışı (%)		Ağırlık Artışı (%)	
Sıcaklığın Etkisi				
100 °C	12.04	C	26.48	C
120 °C	14.73	B	30.89	B
140 °C	16.25	A	31.45	A
Sürenin Etkisi				
30 dak.	8.94	F	20.27	E
60 dak.	14.18	E	27.62	D
90 dak.	14.79	D	30.93	C
120 dak.	15.64	C	32.78	B
150 dak.	15.85	B	33.08	A
180 dak.	16.65	A	32.98	A

Şekil 34'de görüldüğü üzere ağırlık artışı sıcaklık ve süreye göre yükselmiştir. Bu durum, hücre çeper bileşenlerinde bulunan -OH grupları ile kimyasal madde arasında esterleştirme reaksiyonun ilerlediğini göstermektedir (Matsuda, 1987; Freddi vd., 1999).



Şekil 34. Farklı reaksiyon şartlarında SA ile modifiye edilmiş liflerde meydana gelen ağırlık artıları (%)

%50 SA ilavesinde ve 140 °C'da elde edilen ağırlık artıları 90 dak.'dan sonra 120°C'dakilere göre az olmuştur. Bu durum yüksek kimyasal madde konsantrasyonunda sıcaklık ve sürenin etkisiyle ester bağının bozunduğunu göstermektedir (Hassan vd., 2000a; 2000b).

Modifikasyon işlemi sırasında TKLAO ilave edilen SA miktarının, ağırlık artışı üzerindeki etkisini ortaya koyabilmek amacıyla 140 °C ve 120 dak.'da, %25 ile %50 SA ilavesiyle elde edilen ortalamalar t-testi ile karşılaştırılmıştır. Buna göre SA konsantrasyonun ağırlık artışı üzerindeki etkisi istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur.

4.1.1.2. Maleillenmiş Liflerin Ağırlık Artısı Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi

MA ile yürütülen çalışmalarında reaksiyon sıcaklığı olarak 80, 100 ve 120°C seçilirken reaksiyon süresi olarak 60, 90, 120, 150 ve 180 dak. ve TKLAO %25 ve %50 MA ilavesi kullanılmıştır. Bu denemelere ait ortalama ağırlık artıları ve standart sapmalar Tablo 22'de, anhidrit ilavesinin ayrı tutulmasıyla bu değerlere uygulanan çoğul varyans analizi ile Newman-Keuls test sonuçları Tablo 51 ve Tablo 52'de verilmiştir.

Tablo 51'deki çoğul varyans analiz sonucuna göre %25 ve %50 MA ilavesinde elde edilen ağırlık artıları üzerinde; reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve bu faktörlerin karşılıklı etkileşimleri %5 yanılma olasılığıyla anlamlı bulunmuştur.

Tablo 51. %25 ve 50 MA ilavesiyle yapılan modifikasyon işleminde reaksiyon sıcaklığının ve süresinin liflerin ağırlık artışına olan etkisi

	Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-Hesap	Önem Derecesi
% 25 MA ilavesi	A: Reaksiyon sıcaklığının etkisi	307.30	2	153.65	11475.64	+
	B: Reaksiyon süresinin etkisi	118.73	4	29.68	2216.94	+
	Etkileşim AB	13.65	8	1.71	127.47	+
	Hata	0.42	31	0.01		
	Toplam	2193.65	46			
% 50 MA ilavesi	A: Reaksiyon sıcaklığının etkisi	1026.39	2	513.19	5963.98	+
	B: Reaksiyon süresinin etkisi	399.82	4	99.96	1161.62	+
	Etkileşim AB	150.48	8	18.81	218.59	+
	Hata	2.58	30	0.09		
	Toplam	12724.13	45			

(+) : Anlamlı

Tablo 52. Farklı reaksiyon şartlarında %25 ve %50 MA ilavesiyle esterleştirilen liflerin ortalama ağırlık artış değerlerine uygulanan Newman-Keuls test sonuçları ($p \leq 0.05$)

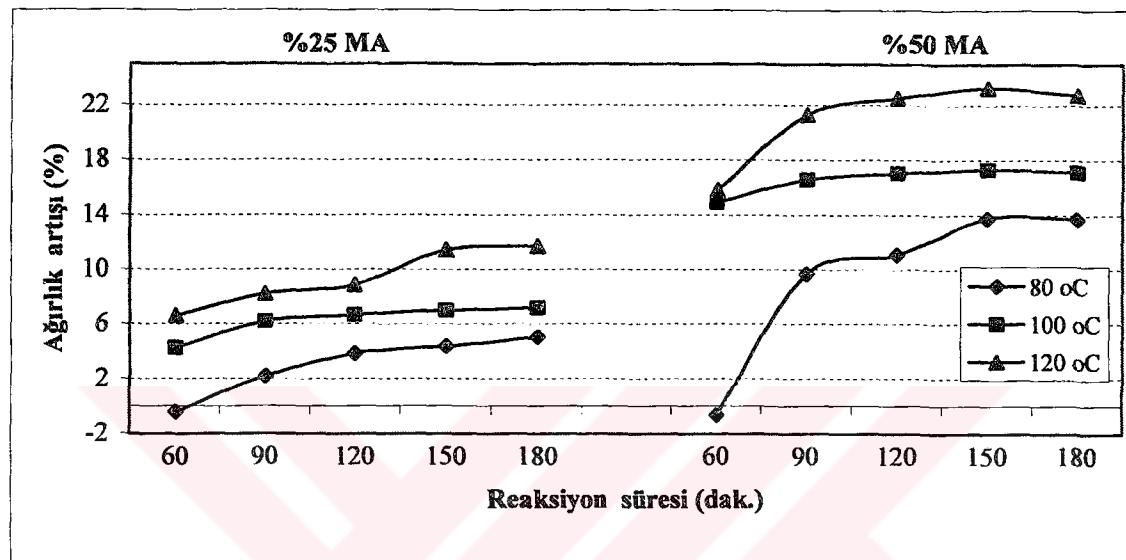
Varyans Kaynakları	%25 MA		%50 MA	
	Ağırlık Artışı (%)		Ağırlık Artışı (%)	
Sıcaklığın Etkisi				
80 °C	3.16	C	9.51	C
100 °C	6.26	B	16.58	B
120 °C	9.35	A	21.12	A
Sürenin Etkisi				
60 dak.	3.50	D	10.00	D
90 dak.	5.54	C	15.83	C
120 dak.	6.46	B	16.87	B
150 dak.	7.59	A	18.11	A
180 dak.	7.69	A	17.87	A

Newman-Keuls test sonucuna göre her iki MA ilavesinde ağırlık artışı, reaksiyon sıcaklığının değişmesiyle farklı olmuş ve Şekil 35'de de görüldüğü üzere sıcaklığa göre artmıştır. Reaksiyon süresinin artmasıyla ağırlık artışı hem %25 hem de %50 MA ilavesinde yükselmiş ancak 150 dak. ve 180 dak. arasında bir fark meydana getirmemiştir.

Şekilde 35'de görüldüğü üzere %25 ve %50 MA ilavesinde ağırlık artışı, 80 °C'da 30 dak. ve 60 dak.'da negatif olarak tespit edilmiştir. Bu durum kullanılan reaksiyon şartlarının, kimyasal madde ile lif arasında bir esterleştirme reaksiyonunun meydana gelebilmesi için yeterli olmadığını göstermektedir. Odun lifiyle reaksiyona girmemiş MA'in liflerin pH'sında önemli bir düşüşe neden olduğu bilinmektedir (Mahlberg vd., 2001). MA su varlığında maleik aside dönüşmektedir (Armour vd., 1982; Felthouse, 2001).

Lifin yapısında bulunan su sayesinde (lif rutubet %10) MA, maleik aside dönüşerek ve liflerde bir bozunmaya sebep olmuş olabilir.

%50 MA ilavesinde ve 120 °C'da elde edilen ağırlık artışıları 150 dak.'dan sonra bir azalma göstermiştir. Bu durum sıcaklık ve sürenin etkisiyle liflerdeki ester bağının bozunmasına bağlanmıştır.



Şekil 35. Farklı reaksiyon şartlarında MA ile modifiye edilmiş liflerde meydana gelen ağırlık artışıları (%)

TKLAO ilave edilen MA miktarının, ağırlık artışı üzerindeki etkisini ortaya koymamak amacıyla 120 °C ve 180 dak.'da, %25 ile %50 MA ilavesiyle elde edilen ortalamalara t-testi uygulanmıştır. Buna göre kullanılan MA miktarının ağırlık artışı üzerindeki etkisi anlamlı bulunmuştur.

4.1.2. SA ve MA ile Esterleştirilmiş Liflerin Asit Değeri Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisinin İrdelenmesi

4.1.2.1. Suksinilenmiş Liflerin Asit Değeri Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi

100, 120 ve 140 °C reaksiyon sıcaklığında, 30, 60, 90, 120, 150 ve 180 dak reaksiyon süresinde ve TKLAO %25 ve %50 SA ilavesiyle modifiye edilen liflerin ortalama asit değerleri ve standart sapmaları Tablo 23'de verilmiştir. Anhidrit ilavesinin aynı

tutulmasıyla bu değerlere uygulanan çoğul varyans analizi ile Newman-Keuls test sonuçları Tablo 53 ve Tablo 54'de gösterilmiştir. Modifiye edilmemiş liflerin asit değeri 0.10 eq/kg olarak tespit edilmiştir.

Tablo 53. %25 ve 50 SA ilavesiyle yapılan modifikasyon işleminde reaksiyon sıcaklığının ve süresinin liflerin asit değerine olan etkisi

	Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-Hesap	Önem Derecesi
% 25 SA ilavesi	A: Reaksiyon sıcaklığının etkisi	1.31	2	0.65	23485.07	+
	B: Reaksiyon süresinin etkisi	0.24	5	0.05	1690.15	+
	Etkileşim AB	0.10	10	0.01	363.79	+
	Hata	0.01	36	2.778E-05		
	Toplam	12.79	54			
% 50 SA ilavesi	A: Reaksiyon sıcaklığının etkisi	1.76	2	0.88	19054.36	+
	B: Reaksiyon süresinin etkisi	0.89	5	0.18	3835.72	+
	Etkileşim AB	0.16	10	0.02	339.64	+
	Hata	0.002	36	4.630E-05		
	Toplam	40.03	54			

(+) : Anlamlı

Tablo 53'de görülen çoğul varyans analiz sonucuna göre her iki SA ilavesinde; reaksiyon sıcaklığı, süresi ve bu faktörlerin karşılıklı etkileşimlerinin asit değeri üzerindeki etkileri %5 yanılma olasılığıyla anlamlı bulunmuştur.

Şekil 36 ve Tablo 54'deki Newman-Keuls test sonuçlarından görüldüğü üzere süre sabit alındığında; sıcaklığa bağlı olarak %25 ve %50 SA ilavesinde esterleştirilen liflerin asit değerleri farklı bulunmuş ve en yüksek 120 °C'da elde edilmiştir.

Reaksiyon sıcaklığı sabit alındığında ise; süreye bağlı olarak %25 SA ilavesindeki ortalamalar farklı olmuştur. %50 SA ilavesinde 120 ve 150 dak. reaksiyon süresindeki ortalamalar arasındaki fark belirgin olmamış, diğer süreler arasında ise anlamlı bulunmuştur.

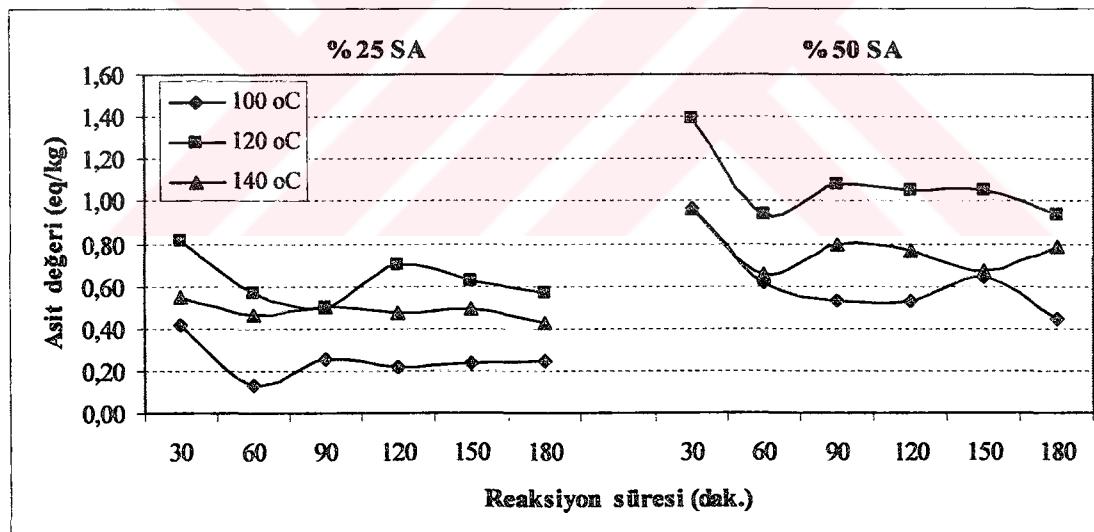
Şekil 36 incelendiğinde asit değeri, %25 ve %50 SA ilavesinde 120 °C'da yüksek bulunmuştur. Bu durum SA ile odun bileşenleri arasındaki reaksiyonun monoester formunda ilerlediğini göstermektedir. Asit değerinin 140 °C'da azalması diester oluşumunun başladığını yani serbest karboksilli grupların, odunun hidroksil gruplarıyla çapraz bağlandığını ortaya koymaktadır (Hassan vd., 2000a).

Şekil 36'da görüldüğü üzere her iki SA ilavesinde, uygulanan reaksiyon süresi ile asit değeri arasında bir ilişki bulunmamıştır. Daha önce belirtildiği üzere modifikasyon işleminin ardından hücre çeper bileşenleriyle reaksiyona girmemiş olan anhidriti

uzaklaştırmak amacıyla lifler, belli bir mikardaki suyla yıkanmıştır. Reaksiyon süresine bağlı olarak asit değerinde görülen bu düzensizlikler yıkamanın homojen yapılamadığını göstermektedir.

Tablo 54. Farklı reaksiyon şartlarında %25 ve %50 SA ilavesiyle esterleştirilen liflerin ortalama asit değerlerine uygulanan Newman-Keuls test sonuçları ($p \leq 0.05$)

Varyans Kaynakları	%25 SA		%50 SA	
	Asit Değeri (eq/kg)		Asit Değeri (eq/kg)	
Sıcaklığın Etkisi				
100 °C	0.25	C	0.64	C
120 °C	0.63	A	1.07	A
140 °C	0.48	B	0.77	B
Sürenin Etkisi				
30 dak.	0.59	A	1.10	A
60 dak.	0.39	F	0.74	D
90 dak.	0.42	D	0.85	B
120 dak.	0.46	B	0.78	C
150 dak.	0.45	C	0.79	C
180 dak.	0.41	E	0.72	E



Şekil 36. Farklı reaksiyon şartlarında SA ile modifiye edilmiş liflerin asit değerleri (eq/kg)

Modifikasyon işlemi sırasında TKLAO ilave edilen SA miktarının, asit değeri üzerindeki etkisini ortaya koyabilmek amacıyla 120 °C ve 90 dak.'da, %25 ile %50 SA ilavesiyle elde edilen ortalamalar t-testi ile karşılaştırılmıştır. Buna göre SA konsantrasyonun asit değeri üzerindeki etkisi istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur.

4.1.2.2. Maleillenmiş Liflerin Asit Değeri Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi

80, 100 ve 120 °C reaksiyon sıcaklığında; 60, 90, 120, 150 ve 180 dak. reaksiyon süresinde ve TKLAO %25 ve %50 MA ilavesinde esterleştirilen liflerin ortalama asit değerleri ve standart sapmaları Tablo 24'de verilmiştir. Bu değerlere uygulanan çoğul varyans ve Newman-Keuls test sonuçları Tablo 55 ile Tablo 56'da gösterilmiştir.

Tablo 55. %25 ve 50 MA ilavesiyle yapılan modifikasyon işleminde reaksiyon sıcaklığının ve süresinin liflerin asit değerine olan etkisi

	Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-Hesap	Önem Derecesi
% 25 MA ilavesi	A: Reaksiyon sıcaklığının etkisi	0.33	2	0.17	460.91	+
	B: Reaksiyon süresinin etkisi	0.23	4	0.06	156.98	+
	Etkileşim AB	0.38	8	0.05	132.37	+
	Hata	0.01	30	0.00		
	Toplam	15.67	45			
% 50 MA ilavesi	A: Reaksiyon sıcaklığının etkisi	0.83	2	0.41	1734.35	+
	B: Reaksiyon süresinin etkisi	0.90	4	0.23	949.83	+
	Etkileşim AB	1.20	8	0.15	632.04	+
	Hata	0.01	30	0.00		
	Toplam	83.55	45			

(+) : Anlamlı

Tablo 55'de verilen çoğul varyans analiz sonucuna göre reaksiyon sıcaklığı, süresi ve bunların karşılıklı etkileşimlerinin; %25 ve %50 MA ilavesinden elde edilen asit değerleri üzerindeki etkileri %5 yanılma olasılığıyla anlamlı bulunmuştur.

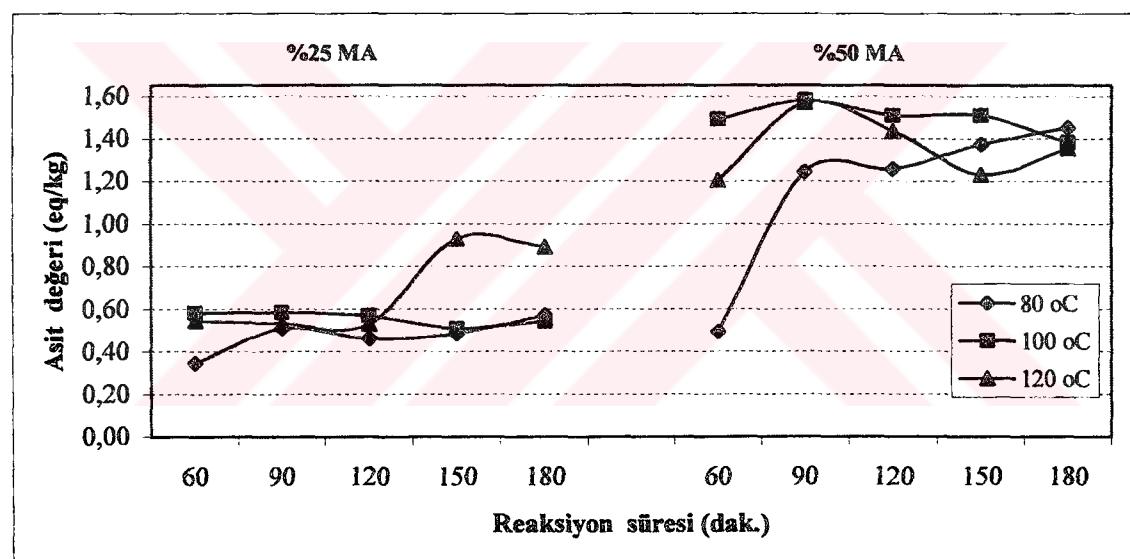
Tablo 56. Farklı reaksiyon şartlarında %25 ve %50 MA ilavesiyle esterleştirilen liflerin ortalama asit değerlerine uygulanan Newman-Keuls test sonuçları ($p \leq 0.05$)

Varyans Kaynakları	%25 MA		%50 MA	
	Asit Değeri (eq/kg)		Asit Değeri (eq/kg)	
Sıcaklığın Etkisi				
80 °C	0.48	C	1.16	C
100 °C	0.56	B	1.49	A
120 °C	0.68	A	1.36	B
Sürenin Etkisi				
60 dak.	0.49	E	1.06	D
90 dak.	0.54	C	1.47	A
120 dak.	0.52	D	1.40	B
150 dak.	0.64	B	1.37	C
180 dak.	0.67	A	1.39	B

Tablo 56'daki Newman-Keuls test sonuçlarına göre süre sabit alındığında; hem %25 hem de %50 MA ilavesinde asit değerleri sıcaklığa bağlı olarak farklı çıkmıştır. %25 MA ilavesinde en yüksek asit değeri 120 °C'da bulunurken; %50 MA ilavesinde 100 °C'da tespit edilmiştir.

Reaksiyon sıcaklığının sabit tutulmasıyla asit değeri, %25 MA ilavesinde süreye göre farklı bulunmuştur. %50 MA ilavesinde ise 120 dak. ve 180 dak. arasında fark anamamış olmamış, diğer süreler arasında ise belirgin tespit edilmiştir.

Şekil 37'den görüleceği üzere asit değeri ile reaksiyon süresi arasında bir ilişki bulunmamıştır. Bu durum, SA'te olduğu gibi modifikasyon işleminin ardından reaksiyona girmemiş olan anhidriti uzaklaştırmak amacıyla yapılan yıkamanın, homojen yapılamadığını göstermektedir.



Şekil 37. Farklı reaksiyon şartlarında MA ile modifiye edilmiş liflerin asit değerleri (eq/kg)

Modifikasyon işlemi sırasında TKLAO ilave edilen MA miktarının, asit değeri üzerindeki etkisini ortaya koymamak amacıyla 120 °C ve 90 dak.'da, %25 ile %50 MA ilavesiyle elde edilen ortalamalar t-testi ile karşılaştırılmıştır. Buna göre MA konsantrasyonun asit değeri üzerindeki etkisi istatistiksel olarak anamamış bulunmuştur.

4.1.3. SA ve MA ile Esterleştirilmiş Liflerin Sabunlaşma Değeri Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisinin İrdelenmesi

4.1.3.1. Suksinilenmiş Liflerin Sabunlaşma Değeri Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi

Reaksiyon sıcaklığı 100, 120 ve 140 °C, reaksiyon süresi 30, 60, 90, 120, 150 ve 180 dak. olarak seçilen ve TKLAO %25 ve %50 SA ilavesi yapılarak modifiye edilen liflerin ortalama sabunlaşma değerleri ve standart sapmaları Tablo 25'de verilmiştir. Bu değerlere uygulanan çoğul varyans analizi ve Newman-Keuls test sonuçları ise Tablo 57 ve Tablo 58'de gösterilmiştir. Modifiye edilmemiş liflerin sabunlaşma değeri ise 1.78 eq/kg (± 0.05) olarak tespit edilmiştir.

Tablo 57. %25 ve 50 SA ilavesiyle yapılan modifikasyon işleminde reaksiyon sıcaklığının ve süresinin liflerin sabunlaşma değerine olan etkisi

	Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-Hesap	Önem Derecesi
% 25 SA ilavesi	A: Reaksiyon sıcaklığının etkisi	1.29	2	0.64	281.81	+
	B: Reaksiyon süresinin etkisi	6.58	5	1.32	577.14	+
	Etkileşim AB	1.69	10	0.17	74.02	+
	Hata	0.08	36	0.00		
	Toplam	1245.74	54			
% 50 SA ilavesi	A: Reaksiyon sıcaklığının etkisi	4.41	2	2.21	490.50	+
	B: Reaksiyon süresinin etkisi	18.35	5	3.67	816.03	+
	Etkileşim AB	3.18	10	0.32	70.76	+
	Hata	0.16	36	0.00		
	Toplam	2193.62	54			

(+) : Anlamlı

Tablo 57'de görülen varyans analiz sonucuna göre %25 ve %50 SA ilavesinde elde edilen sabunlaşma değerleri üzerinde; uygulanan reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve bu faktörlerin karşılıklı etkileşimleri % 5 yanılma olasılığıyla anlamlı bulunmuştur.

Tablo 58'de verilen Newman-Keuls test sonuçlarına göre reaksiyon süresi sabit tutulduğunda sabunlaşma değeri hem %25 hem de %50 SA ilavesinde sıcaklığa göre farklı bulunmuş ve Şekil 38'de görüldüğü üzere sıcaklığın artmasıyla yükselmiştir.

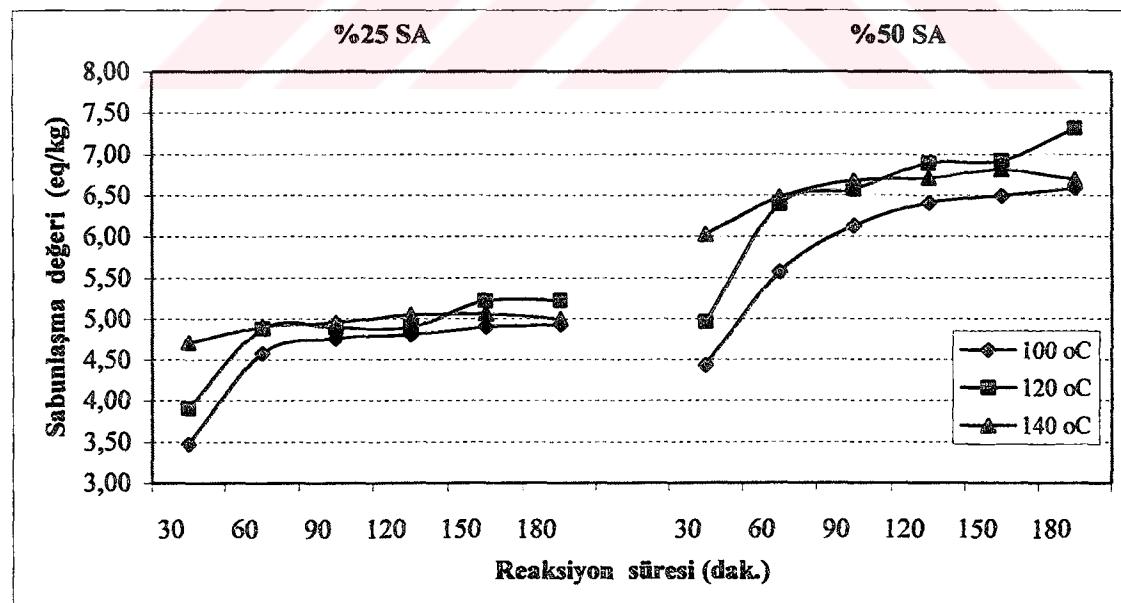
Reaksiyon süresinin artmasıyla genel olarak sabunlaşma değerinin yükseldiği görülmüştür. %25 SA ilavesinde 90 dak. ile 120 dak. ve 150 dak. ile 180 dak. arasındaki fark belirgin bulunmamıştır. %50 SA ilavesinde elde edilen sabunlaşma değerleri süreye göre farklı tespit edilmiştir.

Tablo 58. Farklı reaksiyon şartlarında %25 ve %50 SA ilavesiyle esterleştirilen liflerin ortalama sabunlaşma değerlerine uygulanan Newman-Keuls test sonuçları ($p \leq 0.05$)

Varyans Kaynakları	%25 SA		%50 SA		
	Sabunlaşma Değeri (eq/kg)		Sabunlaşma Değeri (eq/kg)		
Sıcaklığın Etkisi	100 °C	4.58	C	5.93	C
	120 °C	4.83	B	6.51	B
	140 °C	4.94	A	6.57	A
Sürenin Etkisi	30 dak.	4.03	D	5.14	F
	60 dak.	4.78	C	6.15	E
	90 dak.	4.87	B	6.46	D
	120 dak.	4.91	B	6.67	C
	150 dak.	5.06	A	6.74	B
	180 dak.	5.05	A	6.86	A

Şekil 38'de görüldüğü üzere sabunlaşma değeri, reaksiyon sıcaklığı ve süresinin artmasıyla yükselmiştir. Bu durum liflerde meydana gelen ağırlık artışı ile sabunlaşma değeri arasında bir ilişki olduğunu göstermektedir (Marchetti vd., 2000).

%50 SA ilavesinde 140 °C ve 120 dak.'dan sonra sabunlaşma değerinde görülen düşüşler ağırlık artışında görülen azalmalardan ileri gelmektedir.



Şekil 38. Farklı reaksiyon şartlarında SA ile modifiye edilmiş liflerin sabunlaşma değerleri (eq/kg)

Modifikasyon işlemi sırasında TKLAO ilave edilen SA miktarının, sabunlaşma değeri üzerindeki etkisini ortaya koyabilmek amacıyla 100 °C ve 180 dak.'da, %25 ile %50 SA ilavesi sonucu elde edilen ortalamalar t-testi ile karşılaştırılmıştır. Buna göre SA konsantrasyonun sabunlaşma değeri üzerindeki etkisi istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur.

4.1.3.2. Maleillenmiş Liflerin Sabunlaşma Değeri Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi

80, 100 ve 120 °C reaksiyon sıcaklığı, 60, 90, 120, 150 ve 180 dak. reaksiyon süresi ve TKLAO %25 ve %50 MA kullanılarak modifiye edilen liflerin ortalama sabunlaşma değerleri ve standart sapmaları Tablo 26'da verilmiştir. Bu değerlere uygulanan çoklu varyans analizi ve Newman-Keuls test sonuçları Tablo 59 ile Tablo 60'da gösterilmiştir.

Tablo 59. %25 ve 50 MA ilavesiyle yapılan modifikasyon işleminde reaksiyon sıcaklığının ve süresinin liflerin sabunlaşma değerine olan etkisi

	Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-Hesap	Önem Derecesi
% 25 MA ilavesi	A: Reaksiyon sıcaklığının etkisi	4.21	2	2.11	536.65	+
	B: Reaksiyon süresinin etkisi	1.83	4	0.46	116.29	+
	Etkileşim AB	0.48	8	0.06	15.17	+
	Hata	0.12	30	0.00		
	Toplam	610.97	45			
% 50 MA ilavesi	A: Reaksiyon sıcaklığının etkisi	11.80	2	5.90	1629.70	+
	B: Reaksiyon süresinin etkisi	7,31	4	1.83	504.51	+
	Etkileşim AB	3.66	8	0.46	126.41	+
	Hata	0.11	30	0.00		
	Toplam	1036.48	45			

(+) : Anlamlı

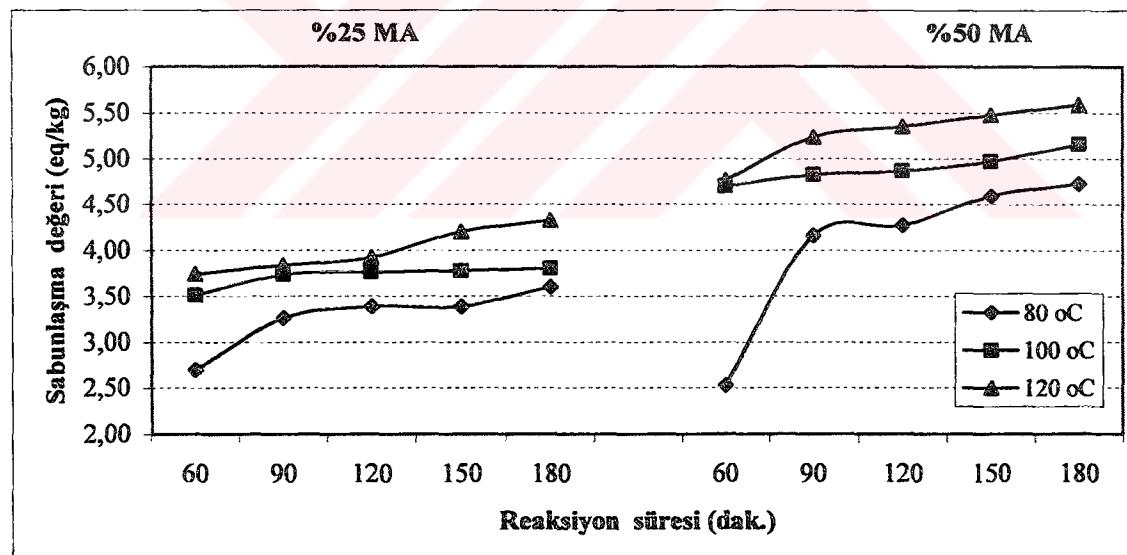
Tablo 59'da görülen çoklu varyans analiz sonucuna göre %25 ve %50 MA ilavesinde elde edilen sabunlaşma değerleri üzerinde; reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve bu faktörlerin karşılıklı etkileşimleri %5 yanılma olasılığıyla anlamlı bulunmuştur.

Tablo 60'da verilen Newman-Keuls test sonucuna göre reaksiyon sıcaklığı ve süresinin artmasıyla sabunlaşma değeri Şekil 39'da da görüldüğü üzere %25 ve %50 MA ilavesinde yükselmiştir.

Tablo 60. Farklı reaksiyon şartlarında %25 ve %50 MA ilavesiyle esterleştirilen liflerin ortalama sabunlaşma değerlerine uygulanan Newman-Keuls test sonuçları ($p \leq 0.05$)

Varyans Kaynakları	%25 MA		%50 MA	
	Sabunlaşma Değeri (eq/kg)		Sabunlaşma Değeri (eq/kg)	
Sıcaklığın Etkisi				
80 °C	3.27	C	4.06	C
100 °C	3.72	B	4.90	B
120 °C	4.01	A	5.28	A
Sürenin Etkisi				
60 dak.	3.32	E	3.99	E
90 dak.	3.61	D	4.74	D
120 dak.	3.69	C	4.83	C
150 dak.	3.79	B	5.01	B
180 dak.	3.91	A	5.16	A

Sıcaklık ve süreye göre sabunlaşma değerinin yükselmesi, ağırlık artışı ve sabunlaşma değeri arasında bir ilişki olduğunu göstermektedir. Bu sonuç Marchetti vd. (2000)'nin bulduklarıyla uyumlu bulunmuştur.



Şekil 39. Farklı reaksiyon şartlarında MA ile modifiye edilmiş liflerin sabunlaşma değerleri (eq/kg)

TKLAO ilave edilen MA miktarının, sabunlaşma değeri üzerindeki etkisini ortaya koymamak amacıyla 100 °C ve 180 dak.'da, %25 ile %50 MA ilavesiyle elde edilen ortalamalar t-testi ile karşılaştırılmıştır. Buna göre kullanılan MA miktarının sabunlaşma değeri üzerindeki etkisi anlamlı bulunmuştur.

4.1.4. SA ve MA ile Esterleştirilmiş Liflerin Monoester Miktarı Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisinin İrdelenmesi

4.1.4.1. Suksinilenmiş Liflerin Monoester Miktarı Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi

Reaksiyon sıcaklığı 100, 120 ve 140 °C, reaksiyon süresi 30, 60, 90, 120, 150 ve 180 dak. olarak seçilen ve TKLAO %25 ve %50 SA ilavesi yapılarak modifiye edilen liflerin ortalama monoester miktarı ve standart sapmaları Tablo 27'de verilmiştir. Bu değerlere uygulanan çoğul varyans analizi ve Newman-Keuls test sonuçları Tablo 61 ile Tablo 62'de gösterilmiştir.

Tablo 61. %25 ve 50 SA ilavesiyle yapılan modifikasyon işleminde reaksiyon sıcaklığının ve süresinin liflerin monoester miktarına olan etkisi

	Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-Hesap	Önem Derecesi
% 25 SA ilavesi	A: Reaksiyon sıcaklığının etkisi	141.72	2	70.86	19123.20	+
	B: Reaksiyon süresinin etkisi	15.37	5	3.07	829.55	+
	Etkileşim AB	16.79	10	1.68	453.19	+
	Hata	0.13	36	0.00		
	Toplam	1189.50	54			
% 50 SA ilavesi	A: Reaksiyon sıcaklığının etkisi	291.09	2	145.54	17399.38	+
	B: Reaksiyon süresinin etkisi	72.16	5	14.43	1725.26	+
	Etkileşim AB	25.29	10	2.53	302.37	+
	Hata	0.30	36	0.01		
	Toplam	5643.63	54			

(+): Anlamlı

Tablo 61'de verilen çoğul varyans analiz sonucuna göre %25 ve %50 SA ilavesinde elde edilen monoester miktarı üzerinde; reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve bu faktörlerin karşılıklı etkileşimleri %5 yanılma olasılığıyla anlamlı bulunmuştur.

Tablo 62'de görülen Newman-Keuls test sonucuna göre monoester miktarı, sıcaklığa bağlı olarak hem %25 hem de %50 SA ilavesinde farklı olmuş ve en yüksek 120°C'da elde edilmiştir.

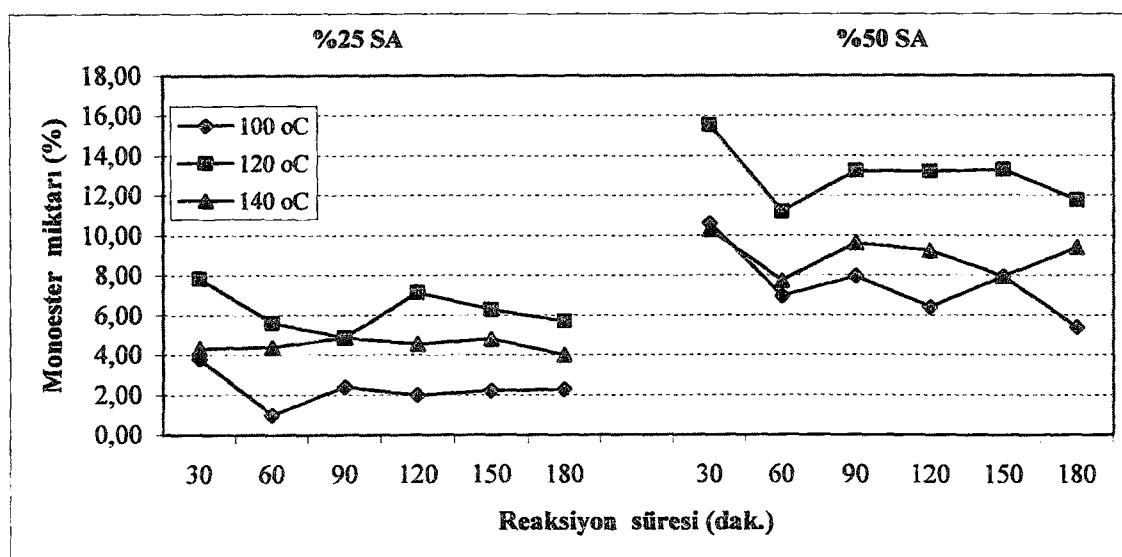
Reaksiyon sıcaklığı sabit tutulduğunda ise, süreye bağlı olarak her iki SA ilavesinde ortalamalar arasındaki fark belirgin bulunmuştur.

Tablo 62. Farklı reaksiyon şartlarında %25 ve %50 SA ilavesiyle esterleştirilen liflerin ortalama monoester miktarlarına uygulanan Newman-Keuls test sonuçları ($p \leq 0.05$)

Varyans Kaynakları	%25 SA		%50 SA	
	Monoester Miktarı		Monoester Miktarı	
Sıcaklığın Etkisi				
100 °C	2.27	C	7.54	C
120 °C	6.24	A	13.03	A
140 °C	4.49	B	9.02	B
Sürenin Etkisi				
30 dak.	5.33	A	12.14	A
60 dak.	3.66	F	8.62	F
90 dak.	4.05	D	10.25	B
120 dak.	4.56	B	9.60	D
150 dak.	4.43	C	9.72	C
180 dak.	3.99	E	8.84	E

Şekil 40'da görüldüğü üzere her iki SA ilavesinde, uygulanan reaksiyon süresi ile monoester miktarı arasında bir ilişki bulunmamıştır. Daha önce belirtildiği üzere modifikasyon işleminin ardından hücre çeper bileşenleri ile reaksiyona girmemiş olan anhidriti uzaklaştırmak amacıyla lifler, belli bir miktardaki suyla yıkılmıştır. Reaksiyon süresine bağlı olarak asit değerinde dolayısıyla monoester miktarında da görülen bu düzensizlikler her varyasyonda yıkamanın homojen yapılamadığını göstermektedir.

Monoester miktarının 140 °C'da azalması, bu sıcaklıkta diester oluşumunun meydana geldiğini göstermektedir.



Şekil 40. Farklı reaksiyon şartlarında SA ile modifiye edilmiş liflerin monoester miktarı (%)

Modifikasyon işlemi sırasında TKLAO ilave edilen SA miktarının, monoester miktarı üzerindeki etkisini ortaya koymak amacıyla 120 °C ve 90 dak. 'da, %25 ile %50 SA ilavesiyle elde edilen ortalamalar t-testi ile karşılaştırılmıştır. Buna göre SA ilavesinin monoester miktarı üzerindeki etkisi istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur.

4.1.4.2. Maleilleenmiş Liflerin Monoester Miktarı Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi

MA ile yürütülen çalışmalarda reaksiyon sıcaklığı olarak 80, 100 ve 120°C seçilirken reaksiyon süresi olarak 60, 90, 120, 150 ve 180 dak. ve TKLAO %25 ve %50 MA ilavesi kullanılmıştır. Bu denemelere ait ortalama monoester miktarı ve standart sapmalar Tablo 28'de, bu değerlere uygulanan çoğul varyans analizi ile Newman-Keuls test sonuçları Tablo 63 ve Tablo 64'de verilmiştir.

Tablo 63. %25 ve 50 MA ilavesiyle yapılan modifikasyon işleminde reaksiyon sıcaklığının ve süresinin liflerin monoester miktarına olan etkisi

Varyasyon Kaynağı		Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-Hesap	Önem Derecesi
% 25 MA ilavesi	A: Reaksiyon sıcaklığının etkisi	50.71	2	25.35	588.33	+
	B: Reaksiyon süresinin etkisi	30.59	4	7.65	177.47	+
	Etkileşim AB	47.36	8	5.92	137.38	+
	Hata	1.29	30	0.04		
	Toplam	1252.96	45			
% 50 MA ilavesi	A: Reaksiyon sıcaklığının etkisi	160.98	2	80.49	2638.75	+
	B: Reaksiyon süresinin etkisi	144.29	4	36.07	1182.58	+
	Etkileşim AB	156.36	8	19.55	640.77	+
	Hata	0.92	30	0.03		
	Toplam	9651.15	45			

(+) : Anlamlı

Tablo 63'de görülen çoğul varyans analiz sonucuna göre %25 ve %50 MA ilavesinde elde edilen monoester miktarı üzerinde; kullanılan reaksiyon sıcaklığı, süresi ve bunların karşılıklı etkileşimleri %5 yanılma olasılığıyla anlamlı bulunmuştur.

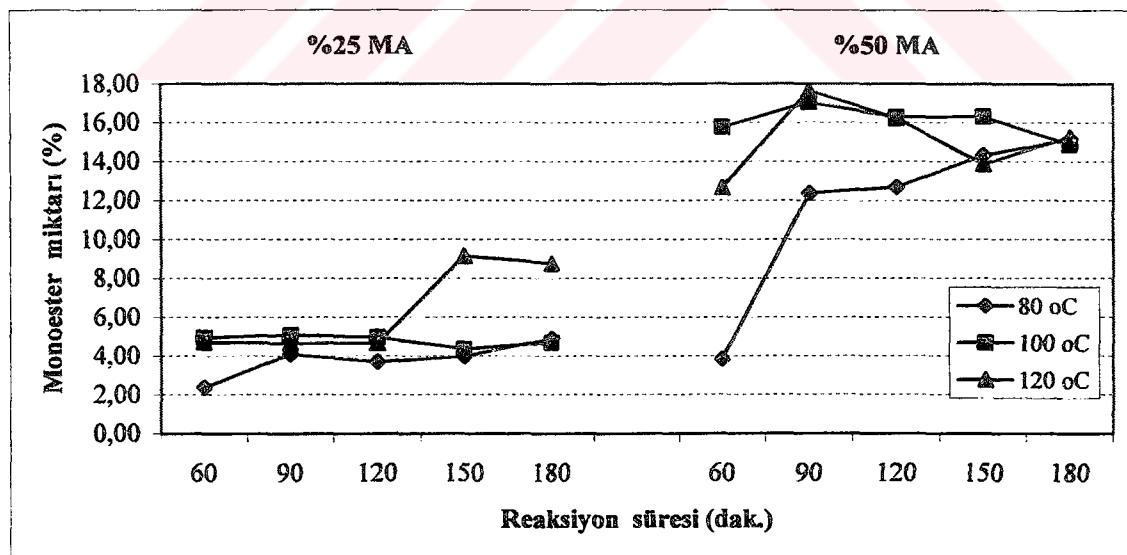
Tablo 64'deki Newman-Keuls test sonucuna göre reaksiyon süresi sabit tutulduğunda her iki MA ilavesinde monoester miktarı, reaksiyon sıcaklığının değişmesiyle farklı olmuştur. En yüksek monoester miktarı %25 MA'te 120 °C 'da ve %50 MA'te 100 °C'da tespit edilmiştir.

Tablo 64. Farklı reaksiyon şartlarında %25 ve %50 MA ilavesiyle esterleştirilen liflerin ortalama monoester miktarlarına uygulanan Newman-Keuls test sonuçları ($p \leq 0.05$)

Varyans Kaynakları	%25 MA		%50 MA	
	Monoester Miktarı		Monoester Miktarı	
Sıcaklığın Etkisi				
80 °C	3.80	C	11.67	C
100 °C	4.80	B	16.06	A
Sürenin Etkisi	120 °C	6.38	A	B
60 dak.	4.00	D	10.75	D
90 dak.	4.61	C	15.68	A
	120 dak.	4.43	C	B
150 dak.	5.83	B	14.84	C
180 dak.	6.11	A	B	

Reaksiyon sıcaklığı sabit alındığında ise monoester miktarı, %25 MA ilavesinde 90 ile 120 dak. ve %50 MA ilavesinde 120 dak. ile 180 dak. arasında belirgin olmamıştır. %25 MA ilavesinde sürenin artışıyla birlikte monoester miktarı yükselmiştir. %50 MA'te ise böyle bir ilişki tespit edilmemiştir.

Şekil 41'de de görüldüğü üzere en yüksek monoester miktarı, %25 MA ilavesinde 120 °C ile 180 dak.'da ve %50 MA ilavesinde 100 °C ile 90 dak.'da tespit edilmiştir.



Şekil 41. Farklı reaksiyon şartlarında MA ile modifiye edilmiş liflerin monoester miktarı (%)

TKLAO ilave edilen MA miktarının, monoester miktarı üzerindeki etkisini ortaya koymabilmek amacıyla 120 °C ve 90 dak.'da, %25 ile %50 MA ilavesiyle elde edilen

ortalamalara t-testi uygulanmıştır. Buna göre MA ilavesinin monoester miktarı üzerindeki etkisi istatistiksel olarak belirgin bulunmuştur.

4.1.5. SA ve MA ile Esterleştirilmiş Liflerin Diester Miktarı Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisinin İrdelenmesi

4.1.5.1. Suksinilenmiş Liflerin Diester Miktarı Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi

100, 120 ve 140 °C reaksiyon sıcaklığında, 30, 60, 90, 120, 150 ve 180 dak reaksiyon süresinde ve TKLAO %25 ve %50 SA ilavesiyle modifiye edilen liflerin ortalama diester miktarları ve standart sapmaları Tablo 29'da verilmiştir. Anhidrit ilavesinin ayrı tutulmasıyla bu değerlere uygulanan çoğul varyans analizi ile Newman-Keuls test sonuçları Tablo 65 ve Tablo 66'da gösterilmiştir.

Tablo 65. %25 ve 50 SA ilavesiyle yapılan modifikasyon işleminde reaksiyon sıcaklığının ve süresinin liflerin diester miktarına olan etkisi

	Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-Hesap	Önem Derecesi
% 25 SA ilavesi	A: Reaksiyon sıcaklığının etkisi	46.20	2	23.10	431.97	+
	B: Reaksiyon süresinin etkisi	307.30	5	61.46	1149.37	+
	Etkileşim AB	87.02	10	8.70	162.74	+
	Hata	1.93	36	0.05		
	Toplam	7742.13	54			
% 50 SA ilavesi	A: Reaksiyon sıcaklığının etkisi	141.72	2	70.86	494.49	+
	B: Reaksiyon süresinin etkisi	1278.97	5	255.79	1785.09	+
	Etkileşim AB	217.71	10	21.77	151.93	+
	Hata	5.16	36	0.14		
	Toplam	19988.40	54			

(+) : Anlamlı

Tablo 65'de görülen çoğul varyans analiz sonucuna göre hem %25 ve %50 SA ilavesinde elde edilen diester miktarı üzerinde; uygulanan reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve bu faktörlerin karşılıklı etkileşimleri % 5 yanılma olasılığıyla anlamlı bulunmuştur.

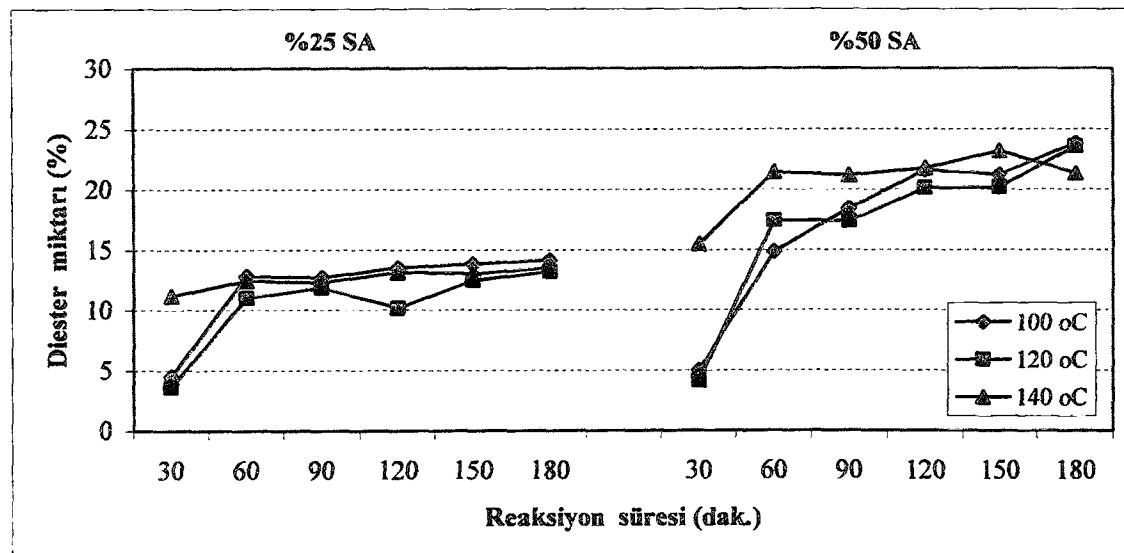
Tablo 66'da verilen Newman-Keuls test sonuçlarına göre reaksiyon süresi sabit tutulduğunda diester miktarı, her iki SA ilavesinde reaksiyon sıcaklığının değişmesiyle farklı bulunmuş ve Şekil 42'de görüldüğü üzere en az 120 °C'da tespit edilmiştir. En yüksek monoester miktarının bu sıcaklıkta tespit edildiği daha önce ifade edilmiştir. Ancak

140 °C'da diester miktarı artmıştır. Bu demektir ki esterleştirme reaksiyonu sonucu life bağlanan, serbest karboksilli asit grupları ile liste bulunan hidroksil grupları arasında bir çapraz bağlanma meydana gelmektedir (Hassan vd., 2000a).

Tablo 66. Farklı reaksiyon şartlarında %25 ve %50 SA ilavesiyle esterleştirilen liflerin ortalama diester miktarlarına uygulanan Newman-Keuls test sonuçları ($p \leq 0.05$)

Varyans Kaynakları	%25 SA		%50 SA	
	Diester Miktarı		Diester Miktarı	
Sıcaklığın Etkisi				
100 °C	11.92	B	17.47	B
120 °C	10.38	C	17.11	C
140 °C	12.59	A	20.71	A
Sürenin Etkisi				
30 dak.	6.42	D	8.19	F
60 dak.	12.10	C	17.87	E
90 dak.	12.30	C	18.98	D
120 dak.	12.26	C	21.15	C
150 dak.	13.10	B	21.51	B
180 dak.	13.58	A	22.88	A

Tablo 66'da görüldüğü üzere reaksiyon sıcaklığı sabit alındığında diester miktarı, %25 ve %50 SA ilavesinde reaksiyon süresinin artmasıyla yükselmiştir. Ancak %25 SA'te 60, 90 ve 120 dak. arasında istatistiksel anlamda bir fark meydana gelmemiştir.



Şekil 42. Farklı reaksiyon şartlarında SA ile modifiye edilmiş liflerin diester miktarı (%)

TKLAO ilave edilen SA miktarının, diester miktarı üzerindeki etkisini ortaya koyabilmek amacıyla 120 °C ve 90 dak.'da, %25 ile %50 SA ilavesiyle elde edilen ortalama t-testi uygulanmıştır. Buna göre SA ilavesinin diester miktarı üzerindeki etkisi istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur.

4.1.5.2. Maleillenmiş Liflerin Diester Miktarı Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi

80, 100 ve 120 °C reaksiyon sıcaklığında; 60, 90, 120, 150 ve 180 dak. reaksiyon süresinde ve TKLAO %25 ve %50 MA ilavesinde esterleştirilen liflerin ortalama diester miktarı ve standart sapmaları Tablo 30'da verilmiştir. Bu değerlere uygulanan çoklu varyans ve Newman-Keuls test sonuçları Tablo 67 ile Tablo 68'de gösterilmiştir.

Tablo 67. %25 ve 50 MA ilavesiyle yapılan modifikasyon işleminde reaksiyon sıcaklığının ve süresinin liflerin diester miktarına olan etkisi

	Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-Hesap	Önem Derecesi
% 25 MA ilavesi	A: Reaksiyon sıcaklığının etkisi	31.67	2	15.84	211.58	+
	B: Reaksiyon süresinin etkisi	13.99	4	3.50	46.72	+
	Etkileşim AB	12.81	8	1.60	21.39	+
	Hata	2.25	30	0.08		
	Toplam	1049.04	45			
% 50 MA ilavesi	A: Reaksiyon sıcaklığının etkisi	184.85	2	92.43	1056.31	+
	B: Reaksiyon süresinin etkisi	62.24	4	15.56	177.83	+
	Etkileşim AB	18.92	8	2.37	27.03	+
	Hata	26.63	30	0.09		
	Toplam	865.81	45			

(+): Anlamlı

Yukarıda görülen çoklu varyans analiz sonucuna göre %25 ve %50 MA ilavesinde elde edilen diester miktarları üzerinde; uygulanan reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve bu faktörlerin karşılıklı etkileşimleri %5 yanılma olasılığıyla anlamlı bulunmuştur.

Tablo 68'de verilen Newman-Keuls test sonuçlarından görüldüğü üzere diester miktarı, hem %25 hem de %50 MA ilavesinde sıcaklığa paralel olarak artmış ve en yüksek 120 °C'da bulunmuştur.

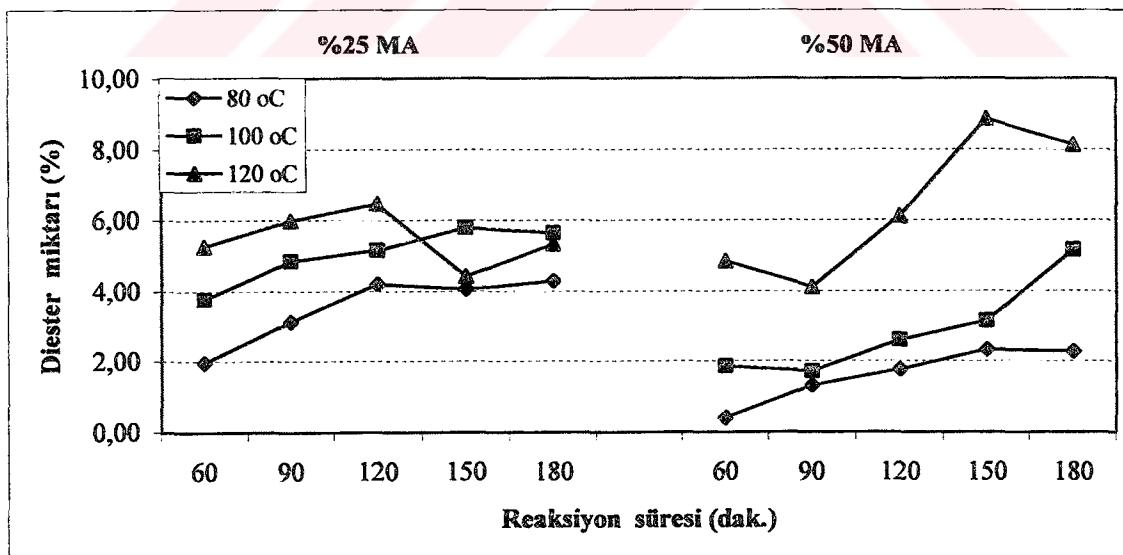
Reaksiyon sıcaklığının sabit tutulmasıyla %25 MA ilavesinde elde edilen diester miktarı, 90 ile 150 dak. ve 120 ile 180 dak. arasında anlamlı bulunmamıştır. %50 MA

ilavesinde ise sürenin artmasıyla birlikte diester miktarı artmış ancak 60 ile 90 dak. arasında istatistiksel olarak bir fark tespit edilmemiştir.

Tablo 68. Farklı reaksiyon şartlarında %25 ve %50 MA ilavesiyle esterleştirilen liflerin ortalama diester miktarlarına uygulanan Newman-Keuls test sonuçları ($p \leq 0.05$)

Varyans Kaynakları	%25 MA		%50 MA		
	Diester Miktarı		Diester Miktarı		
Sıcaklığın Etkisi					
	80 °C	3.53	C	1.62	C
	100 °C	5.04	B	2.90	B
Sürenin Etkisi	120 °C	5.49	A	6.41	A
	60 dak.	3.67	C	2.36	D
	90 dak.	4.66	B	2.38	D
	120 dak.	5.27	A	3.50	C
	150 dak.	4.75	B	4.78	B
	180 dak.	5.09	A	5.18	A

Şekil 43'de görüldüğü üzere %25 MA ilavesinde 120 °C'da meydana gelen ani azalma monoester miktarı ile ilişkilidir. Monoester miktarı bu sıcaklık ve sürelerde bir maksimum göstermiştir.



Şekil 43. Farklı reaksiyon şartlarında maleik anhidrit ile modifiye edilmiş liflerin diester miktarı (%)

Modifikasyon işlemi sırasında TKLAO ilave edilen MA miktarının, diester miktarı üzerindeki etkisini ortaya koyabilmek amacıyla 100 °C ve 90 dak.'da, %25 ile %50 MA ilavesiyle elde edilen ortalamalar t-testi ile karşılaştırılmıştır. Buna göre MA ilavesinin diester miktarı üzerindeki etkisi istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur.

4.1.6. SA ve MA ile Esterleştirilmiş Liflerin Toplam Ester Miktarı Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisinin İrdelenmesi

4.1.6.1. Suksinilenmiş Liflerin Toplam Ester Miktarı Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi

Reaksiyon sıcaklığı 100, 120 ve 140 °C, reaksiyon süresi 30, 60, 90, 120, 150 ve 180 dak. olarak seçilen ve TKLAO %25 ve %50 SA ilavesi yapılarak modifiye edilen liflerin ortalama toplam ester miktarı ve standart sapmaları Tablo 31'de verilmiştir. Bu değerlere uygulanan çoğul varyans analizi ve Newman-Keuls test sonuçları Tablo 69 ile Tablo 70'de gösterilmiştir.

Tablo 69. %25 ve 50 SA ilavesiyle yapılan modifikasyon işleminde reaksiyon sıcaklığının ve süresinin liflerin toplam ester miktarına olan etkisi

	Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-Hesap	Önem Derecesi
% 25 SA ilavesi	A: Reaksiyon sıcaklığının etkisi	86.48	2	43.24	960.62	+
	B: Reaksiyon süresinin etkisi	213.47	5	42.69	948.52	+
	Etkileşim AB	43.54	10	4.35	96.74	+
	Hata	1.62	36	0.05		
	Toplam	14103.59	54			
% 50 SA ilavesi	A: Reaksiyon sıcaklığının etkisi	293.98	2	146.99	1141.02	+
	B: Reaksiyon süresinin etkisi	845.73	5	169.15	1313.03	+
	Etkileşim AB	131.81	10	13.18	102.32	+
	Hata	4.64	36	0.13		
	Toplam	44508.93	54			

(+) : Anlamlı

Tablo 69'da verilen çoğul varyans analiz sonucuna göre her iki SA ilavesinde; reaksiyon sıcaklığı, süresi ve bu faktörlerin karşılıklı etkileşimlerinin toplam ester miktarı üzerindeki etkileri %5 yanılma olasılığıyla anlamlı bulunmuştur.

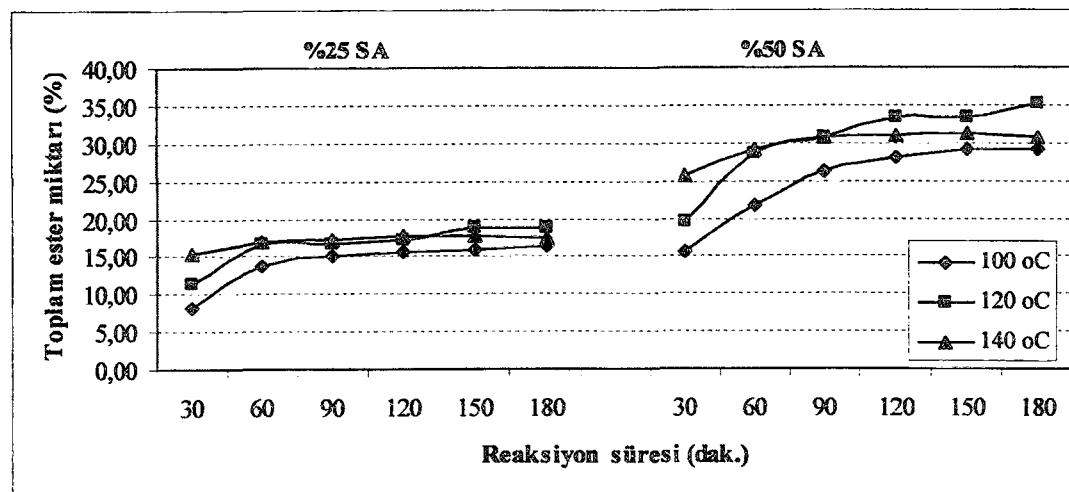
Tablo 70. Farklı reaksiyon şartlarında %25 ve %50 SA ilavesiyle esterleştirilen liflerin ortalama toplam ester miktarlarına uygulanan Newman-Keuls test sonuçları ($p \leq 0.05$)

Varyans Kaynakları	%25 SA		%50 SA	
	Toplam Ester Miktarı		Toplam Ester Miktarı	
Sıcaklığın Etkisi				
100 °C	14.19	C	25.00	C
120 °C	16.61	B	30.15	A
140 °C	17.08	A	29.73	B
Sürenin Etkisi				
30 dak.	11.75	E	20.33	F
60 dak.	15.75	D	26.49	E
90 dak.	16.35	C	29.23	D
120 dak.	16.82	B	30.75	C
150 dak.	17.53	A	31.24	B
180 dak.	17.57	A	31.72	A

Newman-Keuls test sonuçlarından görüldüğü üzere reaksiyon süresi sabit alındığında; hem %25 hem de %50 SA ilavesinde toplam ester miktarı sıcaklığa bağlı olarak farklı çıkmıştır. %25 SA ilavesinde en yüksek toplam ester miktarı 140 °C'da bulunurken, %50 SA ilavesinde 120 °C'da tespit edilmiştir.

Reaksiyon sıcaklığı sabit tutulduğunda ise toplam ester miktarı sürenin artışıyla birlikte yükselmiştir. Ancak %25 SA ilavesinde 150 dak. ile 180 dak. arasındaki fark istatistiksel olarak belirgin bulunmamıştır.

Modifikasyon işlemi sonrası liflerde meydana gelen ağırlık artışı ile toplam ester miktarı arasında yakın bir ilişki olduğu tespit edilmiştir. Şekil 44'de görüldüğü üzere %50 SA ilavesinde 140 °C'da bir azalma meydana gelmiştir. Ağırlık artışında da bu sıcaklık ve sürelerde bir düşüş tespit edilmiştir.



Şekil 44. Farklı reaksiyon şartlarında SA ile modifiye edilmiş liflerin toplam ester miktarı (%)

4.1.6.2. Maleillenmiş Liflerin Toplam Ester Miktarı Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi

MA ile yürütülen çalışmalarında reaksiyon sıcaklığı olarak 80, 100 ve 120°C seçilirken reaksiyon süresi olarak 60, 90, 120, 150 ve 180 dak. ve TKLAO %25 ve %50 MA ilavesi kullanılmıştır. Bu denemelere ait toplam ester miktarı ve standart sapmalar Tablo 32'de, bu değerlere uygulanan çoğul varyans analizi ile Newman-Keuls test sonuçları Tablo 71 ve Tablo 72'de verilmiştir.

Tablo 71. %25 ve 50 MA ilavesiyle yapılan modifikasyon işleminde reaksiyon sıcaklığının ve süresinin liflerin toplam ester miktarına olan etkisi

	Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplami	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-Hesap	Önem Derecesi
% 25 MA ilavesi	A: Reaksiyon sıcaklığının etkisi	155.07	2	77.54	1010.47	+
	B: Reaksiyon süresinin etkisi	66.19	4	16.55	215.65	+
	Etkileşim AB	19.33	8	2.42	31.48	+
	Hata	2.30	30	0.08		
	Toplam	4461.04	45			
% 50 MA ilavesi	A: Reaksiyon sıcaklığının etkisi	535.57	2	267.78	6629.77	+
	B: Reaksiyon süresinin etkisi	288.11	4	72.03	1783.23	+
	Etkileşim AB	124.68	8	15.58	385.84	+
	Hata	1.21	30	0.04		
	Toplam	15420.33	45			

(+) : Anlamlı

Yukarıda verilen çoğul varyans analiz sonucuna göre %25 ve %50 MA ilavesinde; reaksiyon sıcaklığı, süresi ve bu faktörlerin karşılıklı etkileşimlerinin toplam ester miktarı üzerindeki etkileri %5 yanılma olasılığıyla anlamlı bulunmuştur.

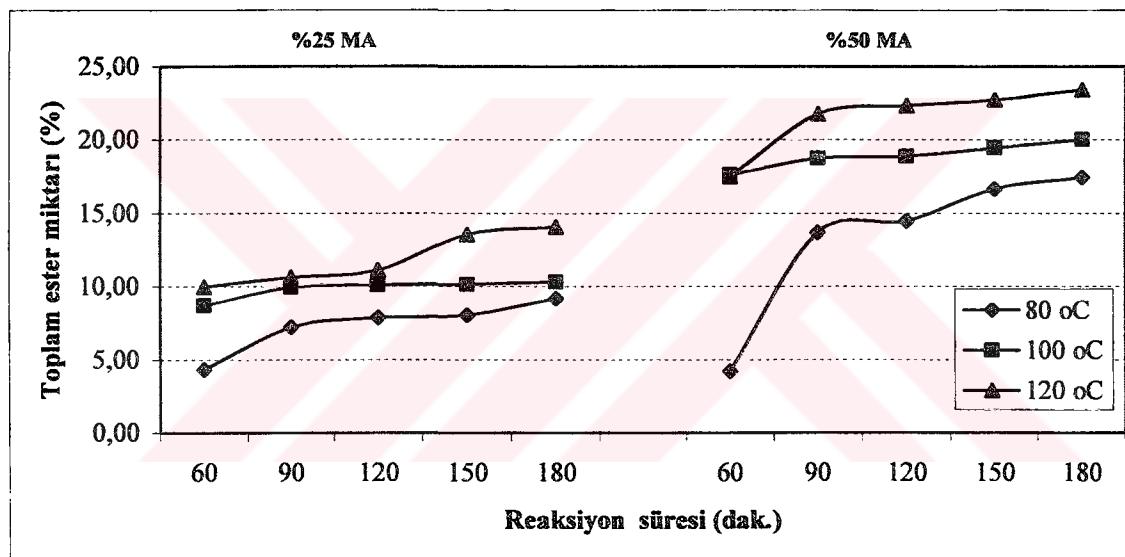
Tablo 72'de görülen Newman-Keuls test sonuçlarından görüldüğü üzere toplam ester miktarı, hem %25 hem de %50 SA ilavesinde sıcaklık ve sürenin artışıyla birlikte yükselmiştir.

Şekil 45'de de görüldüğü üzere en yüksek toplam ester miktarı her iki SA ilavesinde 120 °C ve 180 dak.'da tespit edilmiştir.

TKLAO ilave edilen MA miktarının, toplam ester miktarı üzerindeki etkisini ortaya koymak amacıyla 120 °C ve 90 dak.'da, %25 ile %50 MA ilavesiyle elde edilen ortalamalar t-testi ile karşılaştırılmıştır. Buna göre MA ilavesinin toplam ester miktarı üzerindeki etkisi istatistiksel olarak belirgin bulunmuştur.

Tablo 72. Farklı reaksiyon şartlarında %25 ve %50 MA ilavesiyle esterleştirilen liflerin ortalama toplam ester miktarlarına uygulanan Newman-Keuls test sonuçları ($p \leq 0.05$)

Varyans Kaynakları	%25 MA		%50 MA		
	Toplam Ester Miktarı		Toplam Ester Miktarı		
Sıcaklığın Etkisi	80 °C	7.33	C	13.29	C
	100 °C	9.84	B	18.96	B
	120 °C	11.87	A	21.55	A
Sürenin Etkisi	60 dak.	7.66	E	13.12	E
	90 dak.	9.26	D	18.07	D
	120 dak.	9.70	C	18.57	C
	150 dak.	10.57	B	19.62	B
	180 dak.	11.20	A	20.29	A



Şekil 45. Farklı reaksiyon şartlarında SA ile modifiye edilmiş liflerin toplam ester miktarı (%)

4.1.7. SA ve MA ile Esterleştirilmiş Liflerin Su Tutma Kapasitesi Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisinin İrdelenmesi

4.1.7.1. Suksinillenmiş Liflerin Su Tutma Kapasitesi Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi

100, 120 ve 140 °C reaksiyon sıcaklığında, 30, 60, 90, 120, 150 ve 180 dak reaksiyon süresinde ve TKLAO %25 ve %50 SA ilavesiyle modifiye edilen liflerin ortalama su tutma kapasiteleri ve standart sapmaları Tablo 33'de verilmiştir. Anhidrit ilavesinin aynı tutulmasıyla bu değerlere uygulanan çoğul varyans analizi ile Newman-Keuls test

sonuçları Tablo 73 ve Tablo 74'de gösterilmiştir. Modifiye edilmemiş liflerin su tutma kapasitesi 1.90 olarak tespit edilmiştir.

Tablo 73. %25 ve 50 SA ilavesiyle yapılan modifikasyon işleminde reaksiyon sıcaklığının ve süresinin liflerin su tutma kapasitesine olan etkisi

	Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-Hesap	Önem Derecesi
% 25 SA ilavesi	A: Reaksiyon sıcaklığının etkisi	0.80	2	0.40	11.51	+
	B: Reaksiyon süresinin etkisi	1.11	5	0.22	6.33	+
	Etkileşim AB	0.20	10	0.02	0.58	-
	Hata	2.76	79	0.04		
	Toplam	102.77	97			
% 50 SA ilavesi	A: Reaksiyon sıcaklığının etkisi	0.41	2	0.20	16.65	+
	B: Reaksiyon süresinin etkisi	0.29	5	0.06	4.79	+
	Etkileşim AB	0.11	10	0.01	0.86	-
	Hata	0.93	76	0.01		
	Toplam	80.78	94			

(+) : Anlamlı, (-) : Anlamsız

Tablo 73'de görülen çoğul varyans analiz sonucuna göre hem %25 hem de %50 SA ilavesinde elde edilen su tutma kapasiteleri üzerinde; reaksiyon sıcaklığı ve süresi %5 yanılma olasılığıyla anlamlı bulunmuştur. Bu faktörlerin karşılıklı etkileşimleri ise belirgin olmamıştır.

Tablo 74. Farklı reaksiyon şartlarında %25 ve %50 SA ilavesiyle esterleştirilen liflerin ortalama su tutma kapasite değerlerine uygulanan Newman-Keuls test sonuçları ($p \leq 0.05$)

Varyans Kaynakları	%25 SA		%50 SA	
	Su tutma kapasitesi		Su tutma kapasitesi	
Sıcaklığın Etkisi				
100 °C	1.12	A	0.99	A
120 °C	0.98	B	0.91	B
140 °C	0.91	B	0.84	C
Sürenin Etkisi				
30 dak.	1.20	A	1.03	A
60 dak.	1.05	B	0.93	B
90 dak.	0.97	B	0.92	B
120 dak.	0.96	B	0.90	B
150 dak.	0.94	B	0.86	B
180 dak.	0.89	B	0.86	B

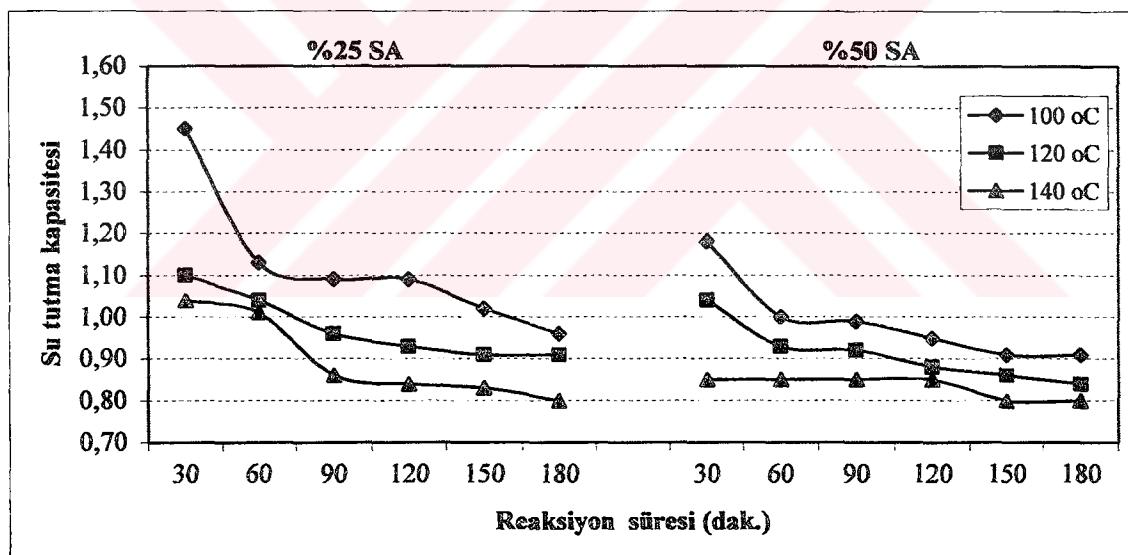
Yukarda verilen Newman-Keuls test sonuçlarına göre reaksiyon süresi sabit tutulduğunda su tutma kapasitesi, Şekil 46'da da görüldüğü üzere %25 ve %50 SA

ilavesinde sıcaklıkla birlikte azalmıştır. %25 SA ilavesinde 120 °C ile 140 °C arasında istatistiksel olarak bir fark bulunmamıştır.

Reaksiyon sıcaklığı sabit alındığında su tutma kapasitesi, her iki SA ilavesinde 60, 90, 120, 150 ve 180 dak. arasında belirgin bulunmamıştır.

Şekil 46'da görüldüğü üzere genel olarak esterleştirilmiş liflerin su tutma kapasitesi reaksiyon sıcaklığının, süresinin ve anhidrit konsantrasyonunun yükselmesiyle azalmıştır. Bu durum kimyasal modifikasyon sonucu hücre çeperinin şişmesi ve hücre çeperinde bulunan mikrokapılar boşlukların bloke edilmesiyle açıklanabilmektedir (Hill vd., 2004; Papadopoulos ve Hill, 2003b).

Modifikasyon işlemi sırasında TKLAO ilave edilen SA miktarının, su tutma kapasitesi üzerindeki etkisini ortaya koymak amacıyla 120 °C ve 90 dak.'da, %25 ile %50 SA ilavesiyle elde edilen ortalamalara t-testi uygulanmıştır. Buna göre SA ilavesinin su tutma kapasitesi üzerindeki etkisi istatistiksel olarak anlamlı bulunmamıştır.



Şekil 46. Farklı reaksiyon şartlarında SA ile modifiye edilmiş liflerin su tutma kapasitesi

4.1.7.2. Maleillenmiş Liflerin Su Tutma Kapasitesi Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi

80, 100 ve 120 °C reaksiyon sıcaklığında; 60, 90, 120, 150 ve 180 dak. reaksiyon süresinde ve TKLAO %25 ve %50 MA ilavesinde esterleştirilen liflerin ortalama su tutma kapasiteleri ve standart sapmaları Tablo 34'de verilmiştir. Bu değerlere uygulanan çoklu varyans ve Newman-Keuls test sonuçları Tablo 75 ile Tablo 76'da gösterilmiştir.

Tablo 75. %25 ve 50 MA ilavesiyle yapılan modifikasyon işleminde reaksiyon sıcaklığının ve süresinin liflerin su tutma kapasitesine olan etkisi

	Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-Hesap	Önem Derecesi
% 25 MA ilavesi	A: Reaksiyon sıcaklığının etkisi	0.44	2	0.22	3.77	+
	B: Reaksiyon süresinin etkisi	0.79	4	0.20	3.41	+
	Etkileşim AB	0.08	8	0.01	0.17	-
	Hata	3.53	61	0.06		
	Toplam	145.07	76			
% 50 MA ilavesi	A: Reaksiyon sıcaklığının etkisi	0.84	2	0.42	92.67	+
	B: Reaksiyon süresinin etkisi	0.18	4	0.05	9.89	+
	Etkileşim AB	0.04	8	0.01	1.19	-
	Hata	0.19	42	0.01		
	Toplam	84.07	57			

(+) : Anlamlı, (-) : Anlamsız

Tablo 75'de verilen çoğul varyans analiz sonucuna göre %25 ve %50 MA ilavesinde elde edilen su tutma kapasiteleri üzerinde; reaksiyon sıcaklığı ve süresi %5 yanılma olasılığıyla anlamlı bulunmuştur. Bu faktörlerin karşılıklı etkileşimleri ise istatistiksel olarak belirgin olmamıştır.

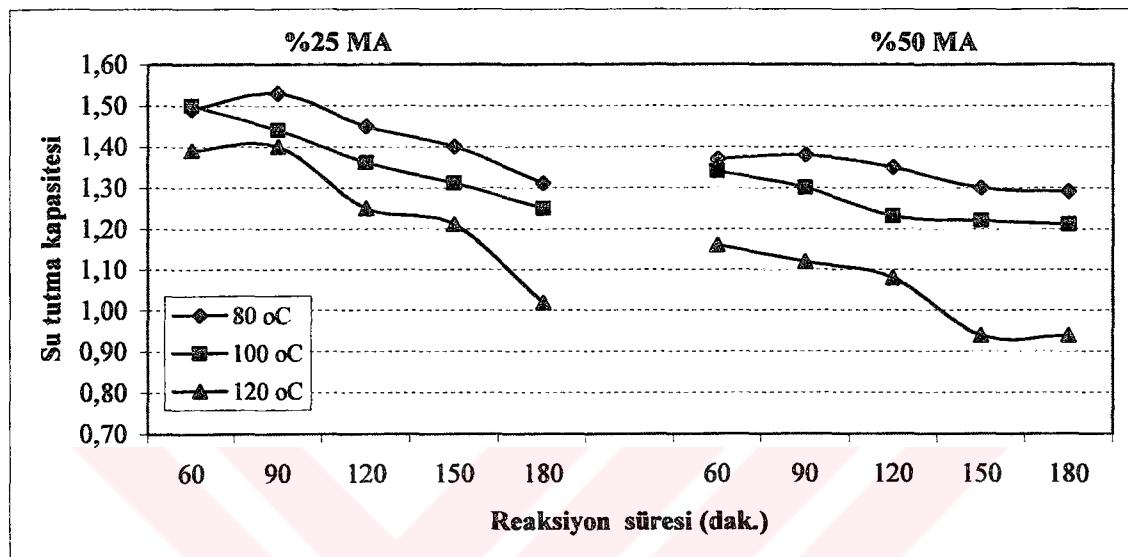
Tablo 76. Farklı reaksiyon şartlarında %25 ve %50 MA ilavesiyle esterleştirilen liflerin ortalama su tutma kapasite değerlerine uygulanan Newman-Keuls test sonuçları ($p \leq 0.05$)

Varyans Kaynakları	%25 MA		%50 MA	
	Su tutma kapasitesi		Su tutma kapasitesi	
Sıcaklığın Etkisi				
80 °C	1.43	A	1.33	A
100 °C	1.36	AB	1.26	B
120 °C	1.27	B	1.05	C
Sürenin Etkisi				
60 dak.	1.46	A	1.29	A
90 dak.	1.46	A	1.24	A
120 dak.	1.36	AB	1.22	A
150 dak.	1.30	AB	1.16	B
180 dak.	1.21	B	1.13	B

Yukarıda verilen Newman-Keuls test sonuçlarına göre reaksiyon süresi sabit tutulduğunda en düşük su tutma kapasitesi, her iki MA ilavesinde 120 °C'da tespit edilmiştir.

Reaksiyon sıcaklığı sabit alındığında ise en düşük su tutma kapasitesi %50 MA ilavesinde ve 180 dak.'da elde edilmiştir.

Şekil 47'de MA ile modifiye edilmiş liflerin su tutma kapasitesi üzerinde, reaksiyon sıcaklığı, süresi ve anhidrit konsantrasyonunun etkisi görülmektedir. Aşağıdaki şeke göre genel olarak esterleştirilmiş liflerin su tutma kapasitesi reaksiyon sıcaklığının, süresinin ve anhidrit konsantrasyonunun yükselmesiyle azalmıştır.



Şekil 47. Farklı reaksiyon şartlarında MA ile modifiye edilmiş liflerin su tutma kapasitesi

TKLAO ilave edilen MA miktarının, su tutma kapasitesi üzerindeki etkisini ortaya koymamak amacıyla 120 °C ve 90 dak.'da, %25 ile %50 MA ilavesiyle elde edilen ortalamalara t-testi uygulanmıştır. Buna göre MA ilavesinin su tutma kapasitesi üzerindeki etkisi istatistiksel olarak belirgin bulunmamıştır.

4.1.8. SA ve MA ile Esterleştirilmiş Liflerin Renk Değişimi Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisinin İrdelenmesi

4.1.8.1. Suksinillenmiş Liflerin Renk Değişimi Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi

100, 120 ve 140 °C reaksiyon sıcaklığında, 30, 60, 90, 120, 150 ve 180 dak reaksiyon süresinde ve TKLAO %25 ve %50 SA ilavesinde esterleştirilmiş liflerde, kontrol liflerine kıyasla meydana gelen renk değişimi (ΔE^*) ve standart sapmalar Tablo 35'de verilmiştir. Bu değerlere uygulanan çoklu varyans analizi ve Newman-Keuls test sonuçları Tablo 77 ile Tablo 78'de gösterilmiştir.

Tablo 77. %25 ve 50 SA ilavesiyle yapılan modifikasyon işleminde reaksiyon sıcaklığının ve süresinin liflerin renk değişimine olan etkisi

	Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-Hesap	Önem Derecesi
% 25 SA ilavesi	A: Reaksiyon sıcaklığının etkisi	1022.63	2	511.31	131.87	+
	B: Reaksiyon süresinin etkisi	521.96	5	104.39	26.92	+
	Etkileşim AB	187.67	10	18.77	4.84	+
	Hata	197.75	51	3.88		
	Toplam	13234.58	69			
% 50 SA ilavesi	A: Reaksiyon sıcaklığının etkisi	2088.57	2	1044.28	297.45	+
	B: Reaksiyon süresinin etkisi	785.49	5	157.10	44.75	+
	Etkileşim AB	312.99	10	31.30	8.92	+
	Hata	150.96	43	3.51		
	Toplam	18485.77	61			

(+) : Anlamlı

Tablo 77'de verilen çoğul varyans analiz sonucuna göre her iki SA ilavesinde liflerde meydana gelen renk değişimi üzerinde; reaksiyon sıcaklığı, süresi ve bu faktörlerin karşılıklı etkileşimleri %5 yanılma olasılığıyla anlamlı bulunmuştur.

Tablo 78'de verilen Newman-Keuls test sonuçlarına göre %25 ve %50 SA ilavesinde liflerde meydana gelen renk değişimi, sıcaklığın değişmesiyle farklı bulunmuş ve Şekil 48'de görüldüğü üzere sıcaklıkla birlikte yükselmiştir.

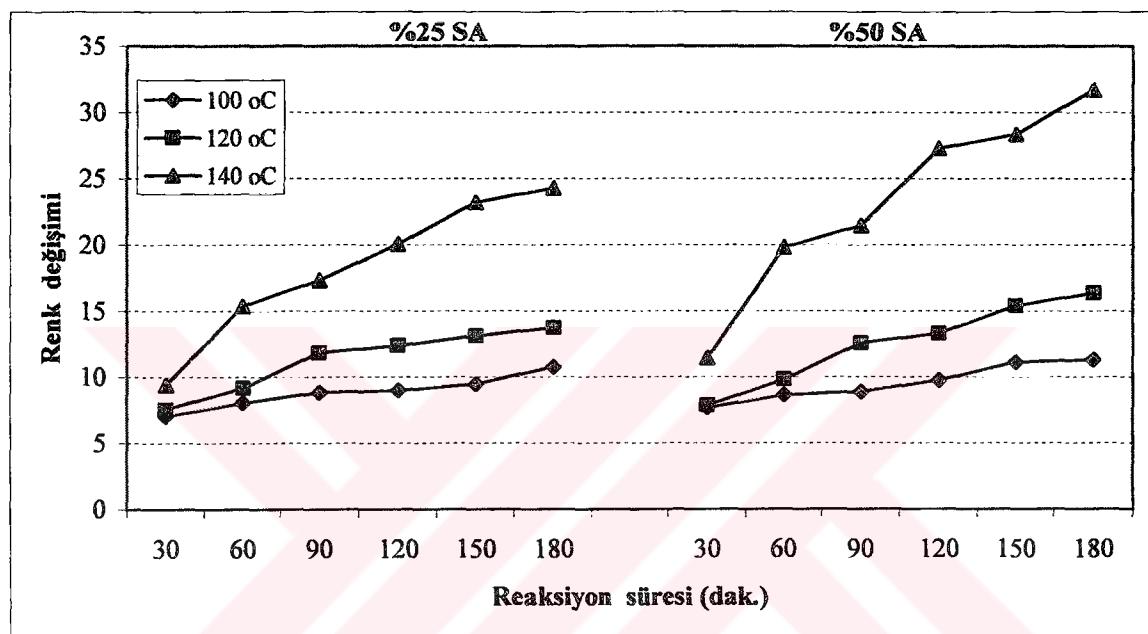
Tablo 78. Farklı reaksiyon şartlarında %25 ve %50 SA ilavesiyle esterleştirilen liflerin renk değişim değerlerine uygulanan Newman-Keuls test sonuçları ($p \leq 0.05$)

Varyans Kaynakları	%25 SA		%50 SA	
	Renk değişimi (ΔE^*)		Renk değişimi (ΔE^*)	
Sıcaklığın Etkisi				
100 °C	8.92	C	9.57	C
120 °C	11.47	B	12.06	B
140 °C	18.65	A	23.79	A
Sürenin Etkisi				
30 dak.	7.88	C	8.88	D
60 dak.	11.33	B	13.39	C
90 dak.	12.51	B	14.30	C
120 dak.	12.92	B	16.79	B
150 dak.	14.81	A	18.28	B
180 dak.	16.05	A	21.96	A

Reaksiyon sıcaklığının sabit tutulmasıyla renk değişimi hem %25 hem de %50 SA ilavesinde süreyle birlikte yükselmiştir. Ancak %25 SA ilavesinde 60, 90 ve 120 dak. ile 150 dak. ve 180 dak. arasındaki fark belirgin bulunmamıştır. %50 SA ilavesinde ise 60

dak. ve 90 dak. ile 120 dak. ve 150 dak. arasında istatistiksel olarak bir fark tespit edilmemiştir.

Modifikasyon işlemi sırasında TKLAO ilave edilen SA miktarının, liflerde meydana gelen renk değişimi üzerindeki etkisini ortaya koymak amacıyla 120 °C ve 90 dak.'da, %25 ile %50 SA ilavesinde elde edilen ortalamalara t-testi uygulanmıştır. Buna göre SA ilavesinin renk değişimi üzerindeki etkisi istatistiksel olarak anlamlı bulunmamıştır.



Şekil 48. Farklı parametrelerde SA ile esterleştirilen liflerin renk değişimi (ΔE^*)

4.1.8.2. Maleillenmiş Liflerin Renk Değişimi Üzerinde Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi

80, 100 ve 120 °C reaksiyon sıcaklığında, 60, 90, 120, 150 ve 180 dak reaksiyon süresinde ve TKLAO %25 ve %50 MA ile esterleştirilmiş liflerde, kontrol liflerine kıyasla meydana gelen renk değişimi (ΔE^*) ve standart sapmaları Tablo 36'da verilmiştir. Bu değerlere uygulanan çoğul varyans analizi ve Newman-Keuls test sonuçları Tablo 79 ile Tablo 80'de gösterilmiştir.

Tablo 79'da verilen çoğul varyans analiz sonucuna göre %25 ve %50 MA ilavesinde liflerde meydana gelen renk değişimi üzerinde; reaksiyon sıcaklığı, süresi ve bu faktörlerin karşılıklı etkileşimleri %5 yanılma olasılığıyla anlamlı bulunmuştur.

Tablo 79. %25 ve 50 MA ilavesiyle yapılan modifikasyon işleminde reaksiyon sıcaklığının ve süresinin lislerin renk değişimine olan etkisi

	Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-Hesap	Önem Derecesi
% 25 MA ilavesi	A: Reaksiyon sıcaklığının etkisi	76.39	2	38.19	89.88	+
	B: Reaksiyon süresinin etkisi	14.95	4	3.74	8.79	+
	Etkileşim AB	13.64	8	1.71	4.01	+
	Hata	16.15	38	0.43		
	Toplam	4063.17	53			
% 50 MA ilavesi	A: Reaksiyon sıcaklığının etkisi	454.33	2	227.16	5975.80	+
	B: Reaksiyon süresinin etkisi	75.75	4	18.94	498.16	+
	Etkileşim AB	9.69	8	1.21	31.88	+
	Hata	1.18	31	0.04		
	Toplam	5499.90	46			

(+) : Anlamlı

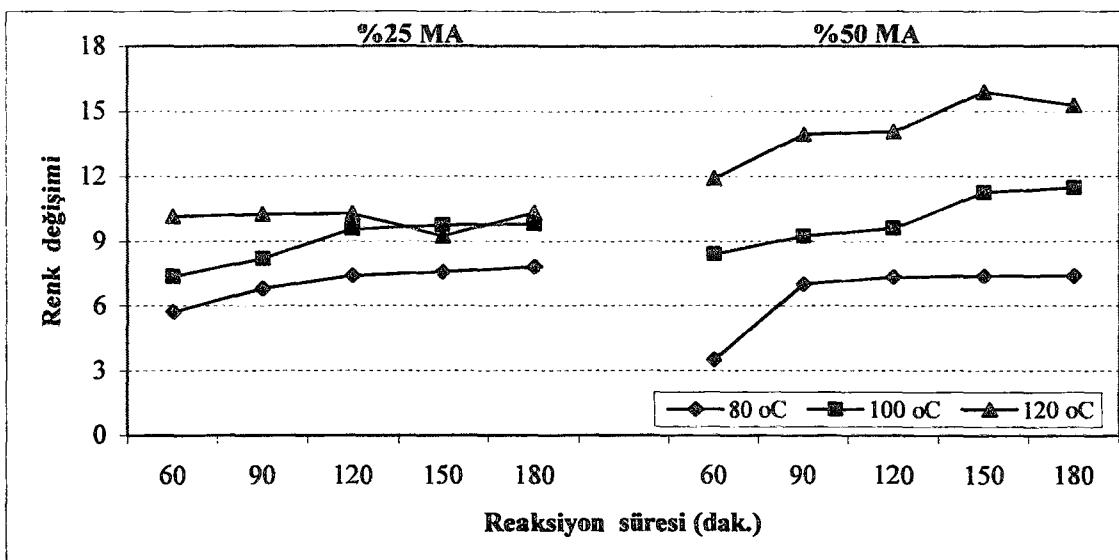
Tablo 80. Farklı reaksiyon şartlarında TKLAO %25 ve %50 MA ilavesiyle esterleştirilen lislerin renk değişim değerlerine uygulanan Newman-Keuls test sonuçları ($p \leq 0.05$)

Varyans Kaynakları	%25 MA		%50 MA	
	Renk değişimi (ΔE^*)		Renk değişimi (ΔE^*)	
Sıcaklığın Etkisi				
80 °C	7.12	C	6.54	C
100 °C	8.80	B	9.99	B
120 °C	9.97	A	14.31	A
Sürenin Etkisi				
60 dak.	7.72	C	7.93	E
90 dak.	8.40	B	10.05	D
120 dak.	8.65	B	10.33	C
150 dak.	8.92	AB	11.94	A
180 dak.	9.41	A	11.38	B

Newman-Keuls test sonuçlarına göre %25 ve %50 MA ilavesinde meydana gelen renk değişim, sıcaklığın değişmesiyle belirgin bulunmuş ve Şekil 49'da görüldüğü üzere sıcaklıkla birlikte yükselmiştir.

Reaksiyon sıcaklığının sabit tutulmasıyla en yüksek renk değişim, %25 SA ilavesinde 180 dak.'da ve %50 SA ilavesinde 150 dak.'da bulunmaktadır.

Şekil 49'da görüldüğü üzere %50 MA ilavesinde, 120 °C ve 180 dak.'da renk değişiminde bir azalma meydana gelmiştir. Ağırlık artışında da belirlenen bu azalma, ester bağının bozunduğunu ortaya koymaktadır. Bunun sonucu olarak ölçülen L* (açık renklilik) değerinde bir artış ve a* (kırmızılık) değerinde bir düşüş görülmüştür.



Şekil 49. Farklı parametrelerde MA ile esterleştirilen liflerin renk değişimi (ΔE^*)

TKLAO ilave edilen MA miktarının, liflerde meydana gelen renk değişimi üzerindeki etkisini ortaya koyabilmek amacıyla 100 °C ve 180 dak.'da, %25 ile %50 MA ilavesiyle elde edilen ortalamalar t-testi ile karşılaştırılmıştır. Buna göre MA ilavesinin renk değişimi üzerindeki etkisi istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur.

4.2. MDF Örnekleri Üzerinde Yapılan Deney Sonuçlarının İrdelenmesi

4.2.1. MDF Örneklerinin Bazı Fiziksel ve Mekaniksel Özellikleri Üzerinde Tutkal Türü, Tutkal Oranı ve Modifikasyon İşleminin Etkisinin İrdelenmesi

4.2.1.1. ÜF Kullanılarak Üretilen Levhaların Bazı Özellikleri Üzerinde Tutkal Oranının ve Modifikasyon İşleminin Etkisi

%8 ve %12 tutkal oranı seçilerek ÜF ile suksinillenmiş ve kontrol liflerinden MDF'ler üretilmiştir. Bu levhalara ilişkin yoğunluk, eğilme, yüzeye dik çekme direnci, 2 ile 24 saat su alma ve kalınlığına şişme değerleri ve standart sapmaları Tablo 37'de verilmiştir.

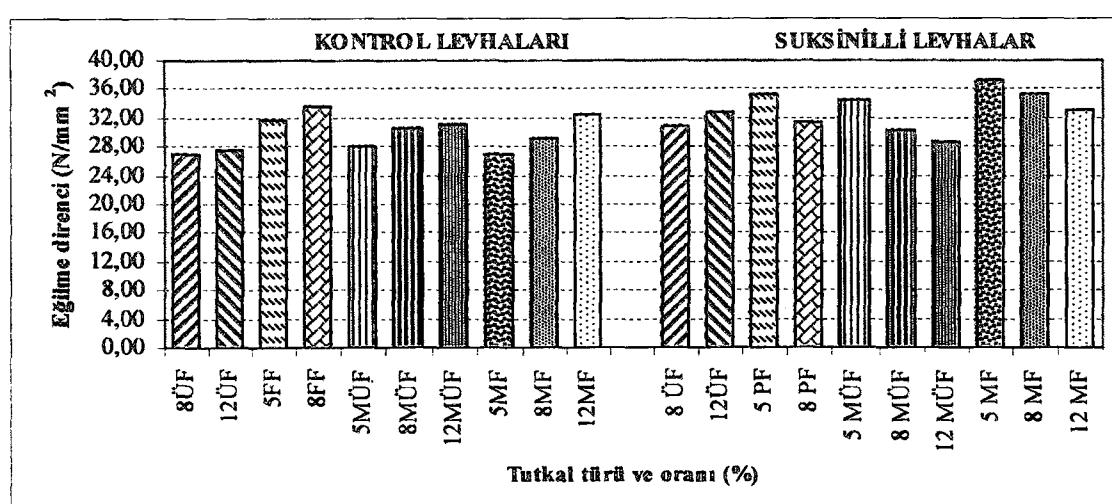
ÜF ile üretilen levhalarda, SA'in levha özellikleri üzerindeki etkisini ortaya koyabilmek amacıyla her bir özellik ve tutkal oranı için kontrol ile suksinilli levhalardan elde edilen ortalamalara t-testi uygulanmıştır. Buna göre SA işleminin eğilme, çekme direnci, 2 ile 24 saat su alma ve kalınlığına şişme üzerindeki etkisi hem %8 hem de %12

tutkal konsantrasyonu için istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur. Yoğunluk üzerinde SA'in etkisi belirgin bulunmamıştır.

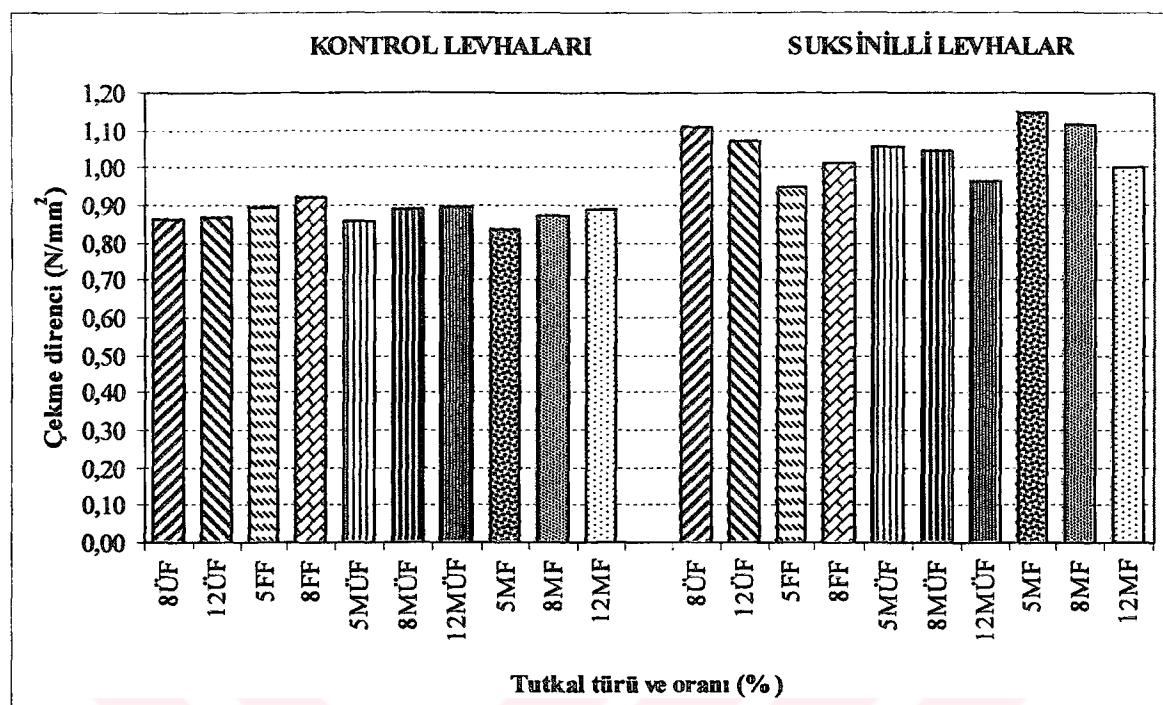
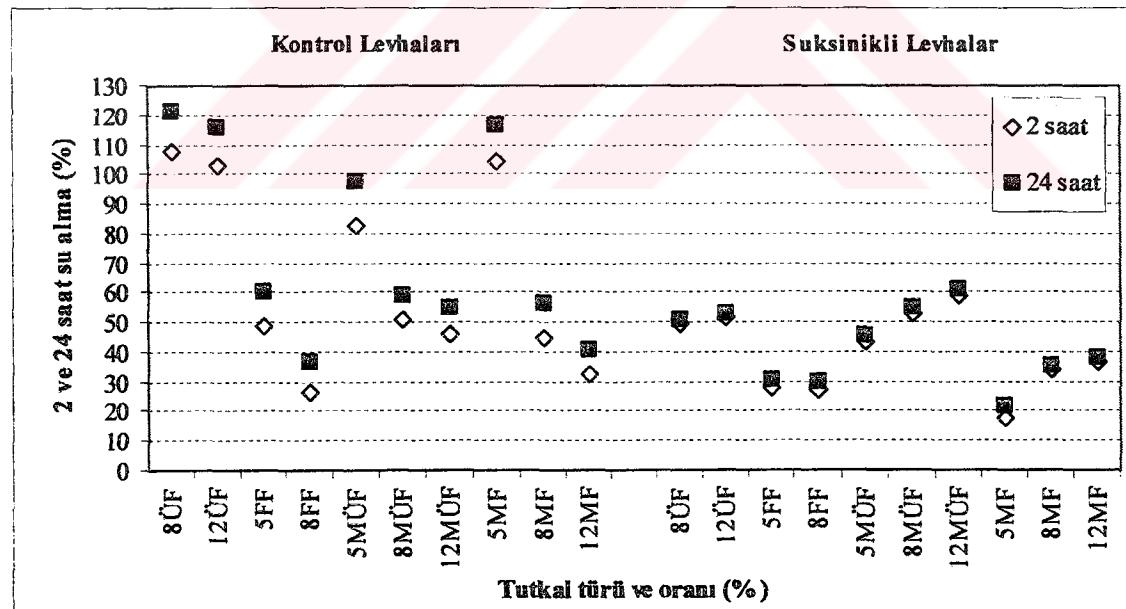
Şekil 50, 51, 52 ve 53'de ÜF'li levhalara ilişkin sonuçlar verilmiştir. Şekil 50 ve 51'de görüldüğü üzere ÜF ile üretilmiş kontrol ve suksinilli levhaların eğilme ve çekme direnci standartta belirtilen değerleri sağlamıştır. (Anonim, 1995) Suksinilli levhaların eğilme ve çekme direnci kontrol levhalarına göre yüksek bulunmuştur. Bu durum suksinilenmiş liflerin termoplastikliğinin yüksek olması (Rowell ve Clemons, 1992) ve presleme sırasında lif-lif bağlanmasıının artmasından ileri gelmektedir. Çekme direncinin ÜF ilavesiyle suksinilenmiş liflerden üretilen levhalarda yüksek bulunması Khalil ve arkadaşları (2001)'nın bulgularıyla uyumlu çıkmıştır. Şekil 50 ve 51'de SA'lı levhalarda tutkal konsantrasyonun %8'den %12'ye çıkmasıyla eğilmede bir artış ve çekme direncinde bir azalma var gibi görünmesine rağmen bu değişimlerin istatistiksel olarak anlamlı olmadığı tespit edilmiştir.

Şekil 52 ve 53'den görüldüğü üzere suksinilenmiş liflerden üretilen MDF'lerin 2 ile 24 saat su alma ve kalınlığına şişme özelliklerini kontrol levhalarından daha iyi bulunmuştur. Parker ve arkadaşları (1992)'nın yaptığı bir çalışma bu sonuçları doğrulamaktadır.

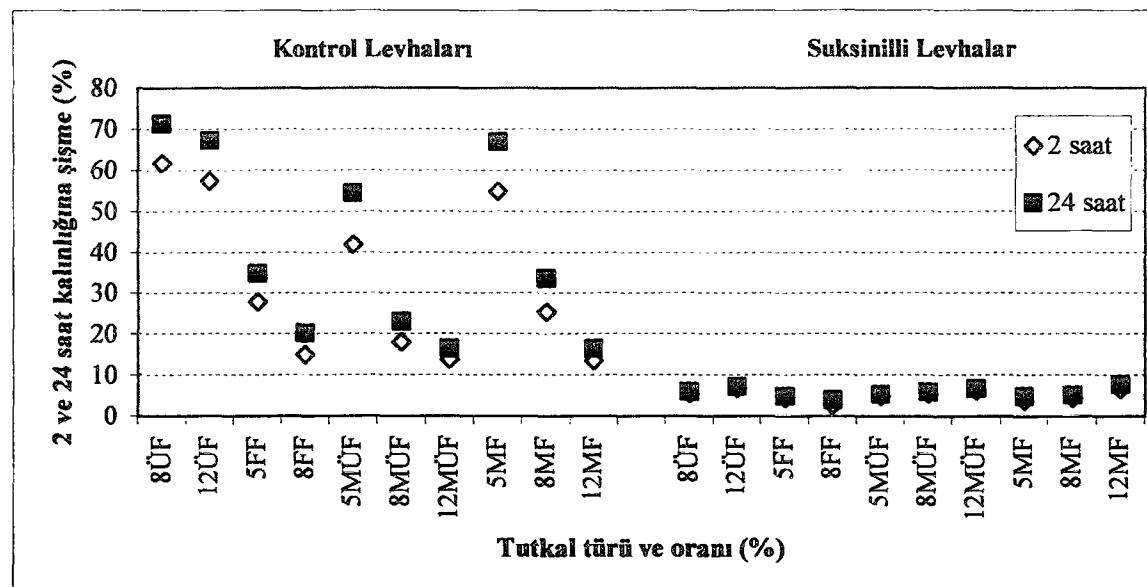
SA'lı levhalarda tutkal oranın yükselmesiyle su alma ve kalınlığına şişmede görülen artışlar 24 saat kalınlığına şişme hariç istatistiksel olarak belirgin değildir. 24 saat kalınlığına şişmede görülen bu yükselmeyi şu şekilde açıklamak mümkündür: Suksinilenmiş odun tozunun, 180 °C'da 10 dak. preslenmesi sonucu ester bağı veya karboksil grubunun koptuğu bildirilmiştir (Matsuda ve Ueda; 1985b; Hassan vd., 2000b). Ester bağıının bozunması sonucu tutkal özelliklerinde bir değişme olması muhtemeldir. Bu etki tutkal miktarı arttıkça daha da belirgin olabilmektedir.



Şekil 50. MDF örneklerinin eğilme direnci (N/mm^2)

Şekil 51. MDF örneklerinin yüzeye dik çekme direnci (N/mm²)

Şekil 52. MDF örneklerinin 2 ve 24 saat su alma özellikleri



Şekil 53. MDF örneklerinin 2 ve 24 saat kalınlığına şişme Özellikleri

4.2.1.2. FF Kullanılarak Üretilen Levhaların Bazı Özellikleri Üzerinde Tutkal Oranının ve Modifikasyon İşleminin Etkisi

%5 ve %8 tutkal oranında FF ile esterleştirilmiş ve kontrol liflerinden üretilen MDF'lerin bazı önemli özelliklerinin ortalamaları ve standart sapmaları Tablo 38'de verilmiştir.

FF ile üretilmiş levhaların eğilme direnci Şekil 50, çekme direnci Şekil 51, su alma Şekil 52 ve kalınlığına şişme özellikleri Şekil 53'de görülmektedir.

SA işleminin FF ile üretilen levha özellikleri üzerindeki etkisini ortaya koymamak amacıyla her bir özellik ve tutkal oranı için kontrol ve SA'lı levhalardan elde edilen ortalamalar t-testi ile karşılaştırılmıştır. Buna göre %5 FF ile üretilen levhalarda SA işleminin etkisi yoğunluk dışında diğer özellikler için anlamlı bulunmuştur. Şekil 50, 51, 52 ve 53'de de modifikasyon işleminin levhalara kazandırdığı olumlu etkiyi görmekte mümkündür.

Kontrol levhalarına kıyasla %8 FF'li levhalarda SA işleminin etkisi, yoğunluk, eğilme direnci ve 2 ile 24 saat su alma üzerinde belirgin bulunmazken; çekme direnci ve 2 ile 24 saat kalınlığına şişme üzerinde belirgin bulunmuştur.

Şekil 50'de görüldüğü üzere suksinilli levhalarda tutkal konsantrasyonun %5'den %8'e çıkışıyla eğilme direğinde istatistiksel olarak anlamlı bir azalma meydana gelmektedir. Bunun nedeni olarak presleme sırasında muhtemel olarak suksinillenmiş

liflerin yapısında bulunan ester bağının bozunması ve bundan da tutkalın etkilenmesi gösterilebilir. Bunun yanı sıra presleme sırasında uygulanan sıcaklık, levha pastasının orta kısmına ulaşıcaya kadar levha yüzeyinin yoğunluğu artmaktadır. Bu özellik levhalara kırılgan bir yapı kazandırarak levhaların eğilme direncini düşürmektedir. Diğer taraftan pres sıcaklığının ve pres süresinin yükselmesiyle lif-lif bağlanması artmakta ve levhaların çekme direnci iyileşmektedir.

Şekil 51'de tutkal konsantrasyonunun artışına bağlı olarak çekme direncinde görülen yükselme istatistiksel olarak anlamlı bulunmamıştır.

4.2.1.3. MÜF Kullanılarak Üretilen Levhaların Bazı Özellikleri Üzerinde Tutkal Oranının ve Modifikasyon İşlemiinin Etkisi

%5, 8 ve 12 tutkal oranı kullanılarak MÜF ile suksinillenmiş ve kontrol liflerinden üretilen levhaların yoğunluk, eğilme, çekme direnci, 2 ile 24 saat su alma ve kalınlığına şişme değerleri ile standart sapmaları Tablo 39'da verilmiştir.

Tutkal oranının levhaların yoğunluk, eğilme ve çekme direnci üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla SA ve kontrol levhalarına ayrı ayrı basit varyans (tek yönlü varyans) analizi ve Newman-Keuls testi uygulanmıştır. 2 ile 24 saat su alma ve kalınlığına şişme değerlerine ise tekrarlı tek yönlü varyans ve Newman-Keuls testi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 81 ve 82'de verilmiştir.

Tablo 81. MÜF'li SA ve kontrol levhalarında kullanılan tutkal oranının levha özelliklerine etkisi

		KONTROL LEVHALARI						SUKSİNİLLİ LEVHALAR					
	Varyasyon Kaynağı	Kare. Top.	Ser. Der.	Kare. Ort.	F-Hesap	Önem Der.	Kare. Top.	Ser. Der.	Kare. Ort.	F-Hesap	Önem Der.		
Yögunluk (g/cm ³)	G. arası	0.00	2	0.00	0.20	-	0.00	2	0.00	0.15	-		
	G. içi	0.04	61	0.00			0.01	15	0.00				
	Toplam	0.04	63				0.01	17					
Eğilme Direnci (N/mm ²)	G. arası	35.02	2	17.51	9.90	+	54.86	2	27.43	12.17	+		
	G. içi	26.54	15	1.77			13.52	6	2.25				
	Toplam	61.56	17				68.38	8					
Çekme Direnci (N/mm ²)	G. arası	0.01	2	0.00	11.95	+	0.01	2	0.01	15.56	+		
	G. içi	0.00	13	0.00			0.00	6	0.00				
	Toplam	0.01	15				0.02	8					
Su Alma (%)	T. Oranının Etkisi	19062.44	2	9531.22	35.35	+	1045.28	2	522.64	23.21	+		
	Kalınlığına Şişme (%)	T. Oranının Etkisi	13233.90	2	6616.95	326.3	+	18.674	2	9.33	55.41	+	

(+) : Anlamlı, (-) : Anlamsız

Tablo 81'de görülen varyans analiz sonucuna göre kontrol ve suksinilli levhaların eğilme, çekme, su alma ve şişme özelliklerini üzerinde tutkal oranının etkisi %5 yanılma olasılığıyla anlamlı bulunmuştur. Yoğunluk üzerinde ise tutkal konsantrasyonunun etkisi belirgin olmamıştır.

Tablo 82. MÜF'li SA ve kontrol levhalarının bazı özelliklerine uygulanan Newman-Keuls test sonuçları ($p \leq 0.05$)

Varyans Kaynakları							
	Tutkal Oranının Etkisi	Yoğunluk (g/cm^3)	Eğilme Direnci (N/mm^2)	Çekme Direnci (N/mm^2)	Su Alma (%)	Şişme (%)	
Kontrol Levhaları	%5	0.64 A	27.97 B	0.86 B	89.83 A	48.07 A	
	%8	0.64 A	30.63 A	0.89 A	54.99 B	20.58 B	
	%12	0.64 A	31.15 A	0.90 A	50.33 B	15.17 C	
SA Levhaları	%5	0.64 A	34.52 A	1.05 A	44.65 C	5.15 C	
	%8	0.64 A	30.42 B	1.04 A	53.92 B	5.74 B	
	%12	0.64 A	28.62 B	0.97 B	59.67 A	6.45 A	

Newman-Keuls test sonuçlarına göre kontrol ve SA levhalarının yoğunluğu, tutkal miktarının artmasıyla farklı bulunmamıştır.

Tutkal konsantrasyonun yükselmesiyle eğilme ve çekme direnci kontrol levhalarında artmış ancak %8 ile %12 arasında belirgin bir fark meydana gelmemiştir.

SA'lı levhalarda ise en yüksek eğilme ve çekme direnci %5 MÜF ilavesinde elde edilmiştir. Eğilme direncinde %8 ve %12, çekme direncinde ise %5 ve %8 arasında istatistiksel olarak bir fark tespit edilmemiştir. Yani tutkal oranını %8'den %12'e çıkarmakla eğilme direncinde ve %5'den %8'e artırmakla çekme direncinde istatistiksel anlamda bir farklılık meydana gelmemiştir.

Kontrol levhalarının su alma ve şişme özellikleri tutkal miktarının yükselmesiyle azalırken, SA'lı levhalarda artmıştır. Kontrol levhalarında tutkal oranının %8'den %12'ye çıkarılmasıyla su almada belirgin bir fark bulunmamıştır. SA levhalarında su alma ve kalınlığına şişme ve kontrol levhalarının şişme özellikleri tutkal oranının değişmesiyle farklı olmuştur.

Şekil 50, 51, 52 ve 53'den görüldüğü üzere tutkal miktarının artmasıyla MÜF'li kontrol levhalarının özellikleri iyileşmektedir. Bu durum lif-lif bağlanması artmasından kaynaklanmaktadır. SA'lı levha özelliklerinde ise buna ters bir durum görülmektedir. Yani

tutkal miktarının yükselmesiyle levha özellikleri düşmektedir. Suksinillenmiş odunun 180 °C'da preslenmesiyle ester bağının bozunduğu bildirilmiştir (Matsuda ve Ueda; 1985b; Hassan vd., 2000b). Bunun sonucu olarak tutkal özelliklerinde bir değişme olması muhtemeldir. Tutkal miktarı arttıkça bu etki belirginleşmekte ve lif-lif bağlanması azalmaktadır.

Şekil 50, 51, 52, ve 53'de görülen MÜF'li levha özellikleri üzerinde SA işleminin etkisini ortaya koymak amacıyla %5 tutkal konsantrasyonu sabit tutulmuş ve suksinillenmiş ve kontrol levhalarından elde edilen ortalamalara t-testi uygulanmıştır. Buna göre SA işleminin tüm levha özellikleri üzerindeki etkisi belirgin bulunmuştur. Yani suksinilli levhaların özellikleri kontrol levhalarına göre daha iyi tespit edilmiştir.

4.2.1.4. MF Kullanılarak Üretilen Levhaların Bazı Özellikleri Üzerinde Tutkal Oranının ve Modifikasyon İşleminin Etkisi

%5, 8 ve 12 tutkal oranında MF ile esterleştirilmiş ve kontrol liflerinden üretilen MDF'lerin yoğunluk, eğilme, çekme direnci, 2 ile 24 saat su alma ve kalınlığına şişme değerleri ile standart sapmaları Tablo 40'da verilmiştir.

Tutkal oranının levhaların yoğunluk, eğilme ve çekme direnci üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla SA ve kontrol levhalarına ayrı ayrı basit varyans analizi ve Newman-Keuls testi uygulanmıştır. 2 ile 24 saat su alma ve kalınlığına şişme değerlerine ise tekrarlı tek yönlü varyans ve Newman-Keuls testi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar sırasıyla Tablo 83 ve 84'de gösterilmiştir.

Tablo 83'de verilen varyans analiz sonuçlarına göre kontrol levhalarının eğilme, çekme, su alma ve şişme özellikleri üzerinde tutkal oranının etkisi %5 yanılma olasılığıyla anlamlı bulunmuştur. Yoğunluk üzerinde ise tutkal konsantrasyonunun etkisi belirgin olmamıştır. SA'lı levhalarda ise tutkal konsantrasyonunun etkisi çekme direnci, su alma ve kalınlığına şişme özellikleri üzerinde anlamlı; yoğunluk ve eğilme direnci üzerinde ise anlamsız bulunmuştur.

Tablo 84'de verilen Newman-Keuls test sonuçlarına göre tutkal konsantrasyonunun yükselmesiyle, kontrol ve SA'lı levhaların yoğunluğu farklı bulunmamıştır.

En yüksek eğilme direnci %5 MF ilavesinde SA'lı levhalarda tespit edilmiştir. Tutkal miktarının artışı SA'lı levhalarda istatistiksel olarak bir fark meydana getirmemiştir. Kontrol levhalarında ise belirgin bir fark bulunmuştur.

Tablo 83. MF'li SA ve kontrol levhalarında kullanılan tutkal oranının levha özelliklerine etkisi

		KONTROL LEVHALARI						SUKSİNİLLİ LEVHALAR					
	Varyasyon Kaynağı	Kare. Top.	Ser. Der.	Kare. Ort.	F- Hesap	Önem Der.	Kare. Top.	Ser. Der.	Kare. Ort.	F- Hesap	Önem Der.		
Yoğunluk (g/cm ³)	G. arası	0.00	2	0.00	0.49	-	0.00	2	0.00	3.30	-		
	G. içi	0.10	75	0.00			0.01	18	0.00				
	Toplam	0.10	77				0.01	20					
Eğilme Direnci (N/mm ²)	G. arası	94.19	2	47.09	16.13	+	25.63	2	12.81	3.30	-		
	G. içi	43.79	15	2.92			23.28	6	3.88				
	Toplam	137.98	17				48.91	8					
Çekme Direnci (N/mm ²)	G. arası	0.01	2	0.00	18.27	+	0.03	2	0.02	11.51	+		
	G. içi	0.00	15	0.00			0.01	6	0.00				
	Toplam	0.01	17				0.04	8					
Su Alma (%)	T. Oranının Etkisi	60375.30	2	30187.7	69.54	+	1493.66	2	746.83	17.58	+		
Kalınlığına Şişme (%)	T. Oranının Etkisi	23623.30	2	11811.7	167.0	+	91.181	2	45.59	43.83	+		

(+) : Anlamlı, (-) : Anlamsız

Tutkal oranının yükselmesiyle kontrol levhalarının çekme direnci artmış, ancak %8 ve %12 arasında anlamlı olmamıştır. SA'lı levhalarda ise çekme direnci tutkal miktarının artmasıyla düşmüştür. Ancak %5 ve %8 tutkal konsantrasyonu arasında belirgin bir fark bulunmamıştır.

Tablo 84. MF'li SA ve kontrol levhalarının bazı özelliklerine uygulanan Newman-Keuls test sonuçları ($p \leq 0.05$)

Varyans Kaynakları								
	Tutkal Oranının Etkisi	Yoğunluk (g/cm ³)	Eğilme Direnci (N/mm ²)	Çekme Direnci (N/mm ²)	Su Alma (%)	Şişme (%)		
Kontrol Levhaları	%5	0.66	A	26.87	C	0.84	B	110.43 A
	%8	0.66	A	29.25	B	0.87	A	50.50 B
	%12	0.67	A	32.45	A	0.89	A	36.80 C
SA Levhaları	%5	0.67	A	37.32	A	1.15	A	19.75 B
	%8	0.67	A	35.28	A	1.11	A	34.42 A
	%12	0.69	A	33.18	A	1.00	B	37.04 A

Kontrol levhalarının su alma ve kalınlığına şişme özellikleri tutkal miktarıyla ters orantılı olarak değişmiştir. SA'lı levhaların bu özellikleri ise tutkal konsantrasyonun yükselmesiyle artmıştır. Ancak su almada %5 ile %12 ve kalınlığına şişmede %5 ile %8 arasında istatistiksel olarak bir fark tespit edilmemiştir.

Suksinilli levhaların tüm özellikleri dikkate alındığında ortaya şu çıkmaktadır: Tutkal miktarının arttırılması levha özellikleri üzerinde ya bir fark meydana getirmemekte yada olumsuz bir etki yaratmaktadır. Bu nedenle TKLAO kullanılacak olan tutkal konsantrasyonu dikkatli bir şekilde ayarlanmalıdır.

MF'li levha özellikleri üzerinde SA işleminin etkisini ortaya koyabilmek amacıyla %5 tutkal konsantrasyonu sabit tutulmuş ve suksinilli ve kontrol levhalarından elde edilen ortalamalar t-testi karşılaştırılmıştır. Buna göre SA işleminin yoğunluk haricinde diğer tüm levha özellikleri üzerindeki etkisi istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur.

Şekil 50 ve 51'de görüldüğü üzere MF ile üretilmiş levhaların eğilme ve çekme direnci SA'lı levhalarda yüksek çıkmıştır. Her iki levha grubunun bu özellikleri standartta belirtilen minimum değerlerin üzerinde meydana gelmiştir.

Şekil 52 ve 53'de görüldüğü üzere suksinilleştirme işlemi levhaların su alma ve kalınlığına şişme özelliklerini iyileştirmiştir. Özellikle kalınlığına şişme miktarı standartta belirtilen değerden 2-4 kat daha az olmuştur.

4.2.1.5. %8 Tutkal Oranı Sabit Alınarak Farklı Tutkallarla Üretilen Levha Özellikleri Üzerinde Tutkal Türü ve Modifikasyon İşlemiin Etkisi

%8 tutkal oranı sabit alınarak ÜF, FF, MÜF ve MF ile esterleştirilmiş ve kontrol liflerinden üretilen levhaların eğilme ve çekme direnci Şekil 54, 2 ile 24 saat su alma ve kalınlığına şişme özellikleri Şekil 55'de verilmiştir.

Kullanılan tutkal türünün levhaların yoğunluk, eğilme ve çekme direnci üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla suksinilli ve kontrol levhalarına ayrı ayrı basit varyans (tek yönlü varyans) analizi ve Newman-Keuls testi uygulanmıştır. 2 ile 24 saat su alma ve kalınlığına şişme değerlerine ise tekrarlı tek yönlü varyans ve Newman-Keuls testi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 85 ve 86'da gösterilmiştir.

Tablo 85'de verilen varyans analiz sonucuna göre kontrol ve suksinilli levhaların yoğunluk, çekme direnci, su alma ve kalınlığına şişme özellikleri üzerinde tutkal türünün etkisi %5 yanılma olasılığıyla anlamlı bulunmuştur. Kullanılan tutkal türü kontrol levhalarının eğilme direncini etkilerken, suksinilli levhaların eğilme direncini etkilememiştir.

Newman-Keuls test sonuçlarına göre en yüksek yoğunluk FF'li levhalarda bulunmuştur.

Tablo 85. SA ve kontrol levhalarında kullanılan tutkalın levha özelliklerine etkisi

		KONTROL LEVHALARI					SUKSİNİLLİ LEVHALAR				
	Varyasyon Kaynağı	Kare. Top.	Ser. Der.	Kare. Ort.	F-Hesap	Önem Der.	Kare. Top.	Ser. Der.	Kare. Ort.	F-Hesap	Önem Der.
Yoğunluk (g/cm^3)	G. arası	0.01	3	0.01	4.50	+	0.02	3	0.01	8.95	+
	G. içi	0.07	69	0.00			0.02	32	0.00		
	Toplam	0.09	72				0.04	35			
Eğilme Direnci (N/mm^2)	G. arası	94.24	3	31.41	20.10	+	45.67	3	15.22	4.28	-
	G. içi	26.57	17	1.56							
	Toplam	120.81	20								
Çekme Direnci (N/mm^2)	G. arası	0.01	3	0.00	11.28	+	0.02	3	0.01	5.91	+
	G. içi	0.01	17	0.00			0.01	8	0.00		
	Toplam	0.01	20				0.03	11			
Su Alma (%)	T. Oranının Etkisi	56912.28	3	18970.8	59.96	+	3698.8	3	1232.92	45.85	+
Kalınlığına Şişme (%)	T. Oranının Etkisi	26680.62	3	9226.87	364.2	+	76.55	3	25.52	42.67	+

(+) : Anlamlı, (-) : Anlamsız

Tablo 86. Farklı tutkallarla üretilen SA ve kontrol levhalarının bazı özelliklerine uygulanan Newman-Keuls test sonuçları ($p \leq 0.05$)

Varyans Kaynakları								
	Tutkal Türünün Etkisi	Yoğunluk (g/cm^3)	Eğilme Direnci (N/mm^2)	Çekme Direnci (N/mm^2)	Su Alma (%)	Şişme (%)		
Kontrol Levhaları	ÜF	0.65 B	26.98 C	0.86 C	114.59 A	66.45 A		
	FF	0.68 A	33.52 A	0.92 A	31.37 C	17.67 C		
	MÜF	0.64 B	30.63 B	0.89 B	54.99 B	20.58 C		
	MF	0.66 AB	29.25 B	0.87 BC	50.50 B	29.40 B		
SA Levhaları	ÜF	0.65 B	30.78 A	1.11 A	50.02 A	5.74 A		
	FF	0.70 A	31.32 A	1.01 B	28.40 C	3.29 C		
	MÜF	0.64 B	30.42 A	1.04 AB	53.92 A	5.74 A		
	MF	0.67 B	35.28 A	1.11 A	34.42 B	4.78 B		

Kontrol levhalarında en yüksek eğilme direnci FF, en düşük ise ÜF'te tespit edilmiştir. MÜF ve MF arasında ise istatistiksel olarak bir fark bulunmamıştır. Tutkal türünün değiştirilmesiyle SA'lı levhaların eğilme direncinde bir fark meydana gelmemiştir.

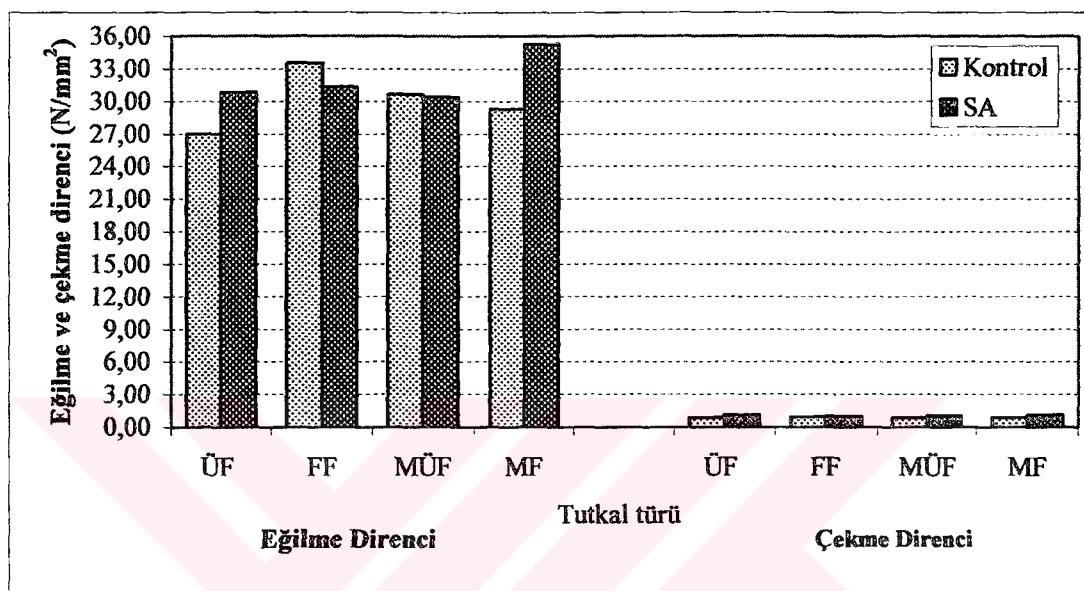
Suksinillendirme işlemi levhaların çekme direncini arttırmıştır. Kontrol levhalarında en yüksek çekme direnci FF'te; SA levhalarında ise ÜF ve MF'te tespit edilmiştir.

Kontrol ve SA levhalarında en yüksek su alma ÜF ve en düşük su alma ise FF'li levhalarda bulunmaktadır. Kontrol levhalarında MÜF ile MF ve SA levhalarında ise ÜF ile MÜF arasında istatistiksel olarak bir fark bulunmamıştır. FF ve MF ile üretilen kontrol

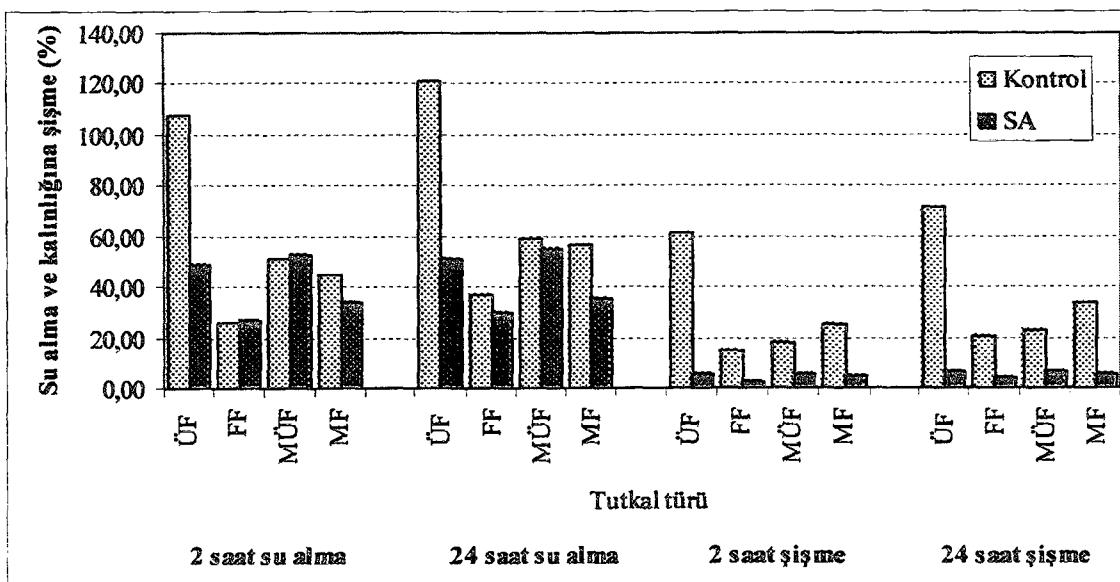
levhalarının su alma özellikleri karşılaştırıldığında FF'li olanlar daha iyi çıkmıştır. Bu sonuç Rowell vd. (1986)'nin bulgularıyla uyumlu çıkmıştır.

Kalınlığına şişme miktarı kontrol levhalarında en düşük FF ile MÜF, suksinillenmiş levhalar ise FF ilavesiyle üretilen varyasyonlarda ise meydana gelmiştir.

SA işlemiyle levhaların çekme direncinin arttığı Şekil 54'de görülmektedir.



Şekil 54. %8 konsantrasyonda farklı tutkallara üretilen levhaların eğilme ve çekme direnci



Şekil 55. %8 konsantrasyonda farklı tutkallara üretilen levhaların su alma ve şişme özellikleri

Şekil 54'de en yüksek eğilme direncinin esterleştirilmiş liflerden MF ilavesiyle üretilmiş levhalarda olduğu görülmektedir. Ancak bu durum istatistiksel olarak bu anlamlı bulunmamıştır. Kullanılan tutkal türünün suksinillenmiş levha grubunun eğilme direnci üzerinde etkisinin olmadığı istatistiksel olarak ortaya konmuştur.

Şekil 55'de SA işleminin, FF ve MUF ile üretilen levhalerin 2 saat su almasını olumsuz etkilemiş gibi görünmesine karşın bu istatistiksel olarak anlamlı değildir. Ancak bu durum 24 saat su almada ortadan kalkmıştır. Genel bir ifadeyle suksinilleştirme işlemi tüm levhaların su alma ve kalınlığına şişme özelliklerini iyileştirmiştir. SA'lı levhaların kalınlığına şişme değerleri standartta belirtilenden çok daha düşük bulunmuştur. Bunu şu şekilde açıklamak mümkündür: SA ile muamele edilmiş liflerin termoplastik özelliğinin çok iyi olduğu ve 570 kg/cm^2 'lik basınç altında 180°C 'da 10 dak.'da hemen yumuşadığı bildirilmiştir (Rowell vd., 1993; Rowell ve Clemons, 1992; Clemons, 1992). Bu nedenle presleme sırasında bir gerilim meydana gelmemekte ve suksinillenmiş liflerden üretilen levhalar en az geri dönüşsüz ve dönüşlü kalınlığına şişme özelliği göstermektedir (Rowell ve Clemons, 1992; Clemons, 1992; Hassan vd., 2000b). Bunun yanında kalınlığına şişmedeki bu azalma esterleştirme sonucu hücre çeperinin şısmesi ve kapilar boşluklarının azalmasına da dayandırılmıştır (Clemons vd., 1992).

Şekil 55'de SA modifikasyonu ile levhaların kalınlığına şısmesi kontrol örneklerine göre çok fazla azalmıştır. Su almaya bakıldığına ise bu kadar yüksek bir iyileşme sağlanamamıştır. Suksinillenmiş çam odununda ağırlık artışının %30'un üzerinde olması halinde hücre çeperinde çatlakların meydana geldiği bildirilmiştir (Rowell ve Ellis, 1981; Clemons vd., 1992). Levha yapımı sırasında kullanılan suksinillenmiş kavak liflerinin ağırlık artışı %31.83 olarak belirlenmiştir. Suksinilli levhalarda kalınlığına şısmeye göre su almada çok fazla başarı sağlanamaması lif hücre çeperinde çatlakların meydana gelmiş olabileceği düşüncesini akla getirmektedir.

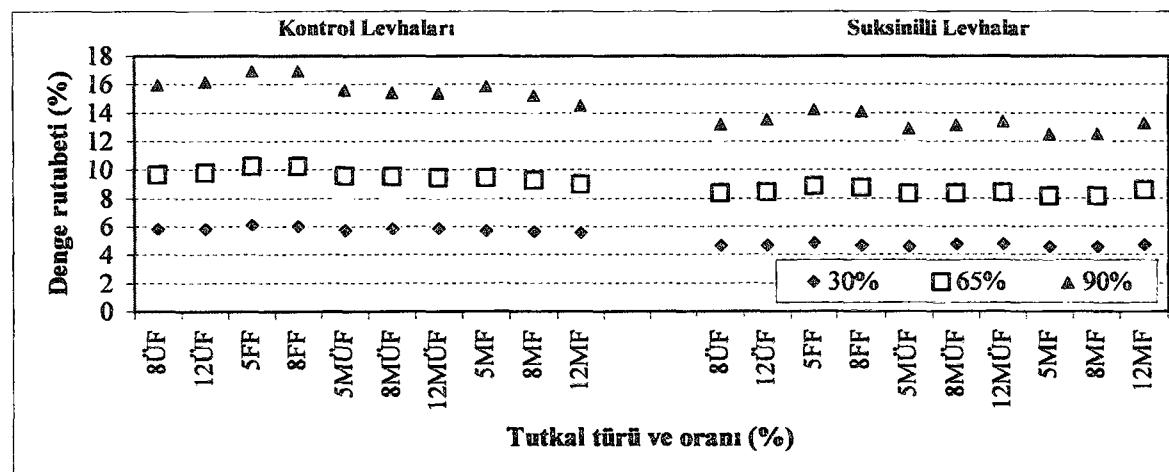
MUF ile üretilen kontrol levhalarının 2 ile 24 saat su alma ve kalınlığına şişme özellikleri UF'ten iyidir. Bu sonuç Oh (1999)'un yaptığı bir çalışmaya uyumlu çıkmıştır.

4.2.2. MDF'lerin Sorpsiyon Özellikleri Üzerinde Tutkal Türü, Tutkal Oranı ve Modifikasyon İşleminin Etkisinin İrdelenmesi

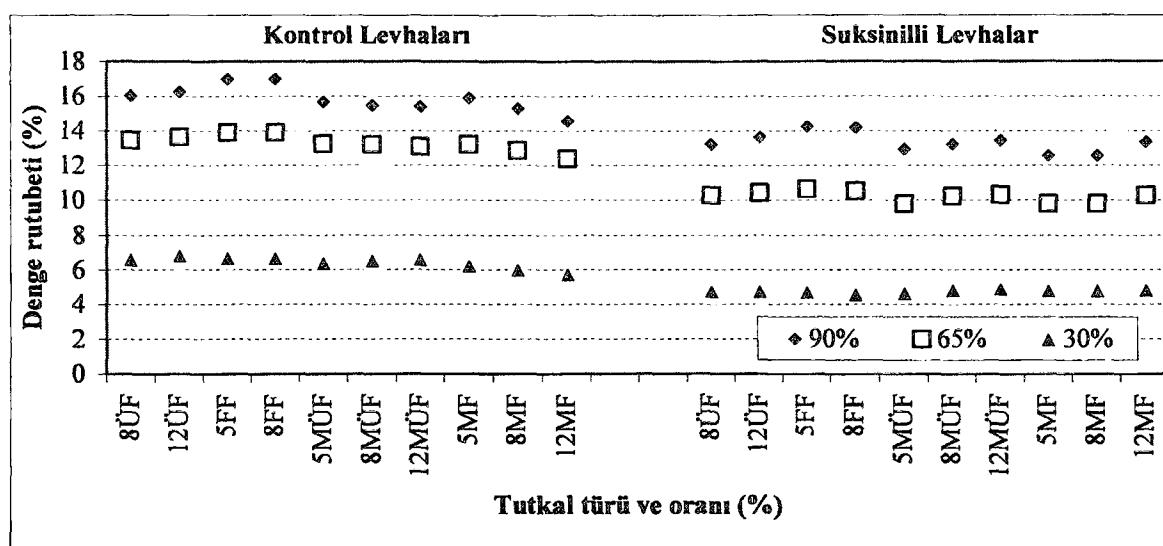
4.2.2.1. ÜF Kullanılarak Üretilen Levhaların Sorpsiyon Özellikleri Üzerinde Tutkal Oranının ve Modifikasyon İşleminin Etkisi

%8 ve %12 tutkal oranında ÜF ile esterleştirilmiş ve kontrol liflerinden üretilen MDF'lerin 20 °C'da %30, 65 ve 95 bağıl nem içeriğindeki adsorpsiyon ve desorpsiyon ortalama denge rutubet miktarı ve standart sapmaları Tablo 41'de verilmiştir.

ÜF ile üretilen levhalarda, SA'in levhaların adsorpsiyon ve desorpsiyon özellikleri üzerindeki etkisini ortaya koymamak amacıyla her bir özellik ve tutkal oranı için kontrol ile suksinilli levhalardan elde edilen ortalamalar t-testi ile karşılaştırılmıştır. Buna göre SA işlemi tüm bağıl nem içeriklerinde levhaların adsorpsiyon ve desorpsiyon özellikleri üzerindeki etkisi %8 ve %12 tutkal konsantrasyonu için istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur. Şekil 56 ve 57'den modifikasyon işleminin levhaların denge rutubetini düşürdüğü açıkça görülmektedir. SA hücre çeper bileşenlerine kovalent ester bağıyla bağlanmaktadır. Bunun sonucu olarak hücre çeperi şişmekte ve hücre çeperinde bulunan mikrokapilar boşluklar azalmaktadır. Liflerin bünyesine verilen anhidrit miktarı ile lif doygunluk noktası arasında bir ilişki olduğu bildirilmiştir (Hill vd., 2004; Papadopoulos ve Hill 2003b; Hill, 2000; Hill ve Mallon, 1998).



Şekil 56. MDF örneklerinin adsorpsiyon denge rutubeti



Şekil 57. MDF örneklerinin desorpsiyon denge rutubeti

Şekil 56 ve 57'den suksinilli ve kontrol levhalarında tutkal oranın %8'den %12'ye çıkmasıyla denge rutubetinde biraz artış olduğu görülmektedir. %8 ve %12 tutkal ilavesiyle elde edilen ortalamalar t-testi ile karşılaştırıldığında şu sonuçlar bulunmuştur: Kontrol levhalarında tutkal oranı sadece %30 bağıl nemde bulunan levhaların desorpsiyon rutubetini etkilemiştir. Başka bir ifadeyle tutkal oranının %8'den %12'ye yükselmesiyle levhaların desorpsiyon denge rutubeti artmıştır. Bu durum ÜF ile yaratılan aminoplast bağların, uzun süre yüksek bağıl nem içeriğinde kalması sonucu bozunuşunu (hidroliz olduğunu) göstermektedir (Baldwin, 1995). Tutkal konsantrasyonu arttıkça bu bozunma da belirginleşmektedir. Tutkal miktarının %8'den %12 yükselmesiyle suksinillenmiş liflerden üretilen levhaların denge rutubeti %65 ve %90 bağıl nemde artmıştır. Esterleştirilmiş odun, bağıl nemi yüksek bir ortama konduğunda ester bağının hidroliz olduğu bildirilmiştir (Matsuda, 1987). Ester bağının yanı sıra tutkaldaki amonioplast bağların bozunması %12 ÜF ilavesiyle üretilen suksinilli levhaların denge rutubetini arttırmıştır.

4.2.2.2. FF Kullanılarak Üretilen Levhaların Sorpsiyon Özellikleri Üzerinde Tutkal Oranının ve Modifikasyon İşleminin Etkisi

%5 ve %8 tutkal oranında FF ile esterleştirilmiş ve kontrol liflerinden üretilen MDF örneklerinin 20 °C'da %30, 65 ve 95 bağıl nem içeriğindeki adsorpsiyon ve desorpsiyon ortalama denge rutubet miktarı ve standart sapmaları Tablo 42'de verilmiştir.

Şekil 56 ve 57'den suksinilli levhaların denge rutubeti tüm bağıl nem içeriklerinde kontrol levhalarından az bulunmuştur. Yapılan t-testi sonuçlarına göre de SA işleminin levhaların denge rutubeti üzerindeki etkisi istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur.

Kontrol ve suksinilli liflerden üretilen levhalarda kullanılan tutkal oranının denge rutubetine olan etkisi t-testi ile belirlenmeye çalışılmıştır. Buna göre tutkal oranının %5'ten %8'e çıkarılması hem kontrol hem de suksinilli levhaların tüm bağıl nemlerdeki adsorpsiyon ve desorpsiyon denge rutubeti üzerinde etkisi istatistiksel olarak anlamlı bulunmamıştır.

4.2.2.3. MÜF Kullanılarak Üretilen Levhaların Sorpsiyon Özellikleri Üzerinde Tutkal Oranının ve Modifikasyon İşlemiinin Etkisi

%5, 8 ve 12 tutkal oranı kullanılarak MÜF ile suksinilenmiş ve kontrol liflerinden üretilen levhaların 20 °C'da %30, 65 ve 95 bağıl nem içeriğindeki adsorpsiyon ve desorpsiyon ortalama denge rutubet miktarı ve standart sapmaları Tablo 43'de verilmiştir.

Tutkal oranının levhalarının %30, 60 ve 95 bağıl nem içeriğindeki adsorpsiyon ve desorpsiyon özelliklerine etkisini belirlemek amacıyla tekrarlı tek yönlü varyans analizi ve Newman-Keuls testi uygulanmıştır. Kontrol ve suksinilli levhalar ile adsorpsiyon ve desorpsiyon özellikleri ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 87 ve Tablo 88'de verilmiştir.

Tablo 87. MÜF'li SA ve kontrol levhalarında kullanılan tutkal oranının denge rutubetine etkisi

		KONTROL LEVHALARI					SUKSİNİLLİ LEVHALAR				
	Varyasyon Kaynağı	Kare. Top.	Ser. Der.	Kare. Ort.	F- Hesap	Önem Der.	Kare. Top.	Ser. Der.	Kare. Ort.	F- Hesap	Önem Der.
Adsorpsiyon (%)	T. O.Etkisi	0.09	2	0.04	2.59	-	0.35	2	0.18	169.85	+
	Hata	0.29	17	0.02			0.01	6	0.00		
Desorpsiyon (%)	T. O.Etkisi	0.05	2	0.02	1.77	-	0.87	2	0.44	22.69	+
	Hata	0.22	17	0.01			0.12	6	0.02		

(+) : Anlamlı (-) : Anlamsız

Tablo 87'de görülen tekrarlı tek yönlü varyans analiz sonuçlarına göre kontrol levhaların sorpsiyon özellikleri üzerinde tutkal oranının etkisi %5 yanılma olasılığıyla anlamsız; suksinilli levhalarda ise anlamlı bulunmuştur.

Tablo 88. MÜF'li SA ve kontrol levhalarının desorpsiyon ve adsorpsiyon özelliklerine uygulanan Newman-Keuls test sonuçları ($p \leq 0.05$)

Varyans Kaynakları	Kontrol Levhaları				Suksinilli Levhalar			
	Adsorpsiyon (%)	Desorpsiyon (%)	Adsorpsiyon (%)	Desorpsiyon (%)				
Tutkal Oranının Etkisi	10.33	A	11.78	A	8.59	C	9.12	B
	10.29	A	11.75	A	8.78	B	9.43	A
	10.23	A	11.71	A	8.87	A	9.56	A

Şekil 56 ve 57'den ve Newman-Keuls test sonuçlarından görüldüğü üzere kontrol levhalarının adsorpsiyon ve desorpsiyon özellikleri tutkal miktarının artırılmasıyla farklı bulunmamıştır. Yani sorpsiyon özellikleri üzerinde tutkalın konsantrasyonunun bir etkisi olmadığı tespit edilmiştir.

Esterleştirilmiş liflerden üretilen levhalarla ise adsorpsiyon denge rutubeti tutkal miktarının yükselmesiyle farklı olmuş ve artmıştır. Desorpsiyon denge rutubetinde de buna benzer bir sonuç çıkmıştır. Ancak %8 ve %12 arasındaki denge rutubeti istatistiksel anlamda belirgin olmamıştır. Bu durum ester ve tutkaldaki aminoplast bağların hidroliz olduğunu göstermektedir.

Şekil 56 ve 57'den görüldüğü üzere suksinilenmiş liflerden üretilen levhaların denge rutubet miktarı kontrol levhalarından daha azdır. Yapılan t-testi sonuçlarına göre de SA işleminin levhaların denge rutubeti üzerindeki etkisi istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur.

4.2.2.4. MF Kullanılarak Üretilen Levhaların Sorpsiyon Özellikleri Üzerinde Tutkal Oranının ve Modifikasyon İşlemiinin Etkisi

MF tutkali kullanılarak %5, 8 ve 12 tutkal ilavesiyle suksinilenmiş ve kontrol liflerinden üretilen levhaların 20 °C'da %30, 65 ve 95 bağıl nem içeriğindeki adsorpsiyon ve desorpsiyon ortalama denge rutubet miktarı ve standart sapmaları Tablo 44'de verilmiştir.

Tutkal oranının levhalarının %30, 60 ve 95 bağıl nem içeriğindeki adsorpsiyon ve desorpsiyon özelliklerine etkisini belirlemek amacıyla tekrarlı tek yönlü varyans analizi ve Newman-Keuls testi uygulanmıştır. Kontrol ve suksinilli levhalar ile adsorpsiyon ve desorpsiyon özellikleri ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 89 ve Tablo 90'da verilmiştir.

Tablo 89'da verilen tekrarlı tek yönlü varyans analiz sonuçlarına göre kontrol ve suksinilli levhaların adsorpsiyon ve desorpsiyon denge rutubeti üzerinde tutkal oranının etkisi %5 yanılma olasılığıyla belirgin bulunmuştur.

Tablo 89. MF'li SA ve kontrol levhalarında kullanılan tutkal oranının denge rutubetine etkisi

		KONTROL LEVHALARI						SUKSİNİLLİ LEVHALAR					
	Varyasyon Kaynağı	Kare. Top.	Ser. Der.	Kare. Ort.	F- Hesap	Önem Der.	Kare. Top.	Ser. Der.	Kare. Ort.	F- Hesap	Önem Der.		
Adsorpsiyon (%)	T. O.Etkisi	4.62	2	2.31	50.80	+	1.34	2	0.67	11.25	+		
	Hata	0.82	18	0.05			0.48	8	0.06				
Desorpsiyon (%)	T. O.Etkisi	8.08	2	4.04	73.74	+	1.25	2	0.63	14.17	+		
	Hata	0.99	18	0.06			0.35	8	0.04				

(+) : Anlamlı (-) : Anlamsız

Tablo 90'da verilen Newman-Keuls test sonuçlarına göre kontrol levhalarında tutkal oranının artırılmasıyla elde edilen adsorpsiyon ve desorpsiyon denge rutubet miktarı farklı bulunmuş ve azalmıştır. Şekil 56'da görüldüğü üzere en düşük sorpsiyon denge rutubeti %12 tutkal ilavesinde tespit edilmiştir. Suksinilli levhalarda ise tutkal miktarının artmasıyla adsorpsiyon ve desorpsiyon denge rutubeti yükselmiştir. Ester bağlarının hidroliz olması (Matsuda, 1987) sonucu tutkaldaki aminoplastik bağlar da hidrolize uğramaktadır. Özellikle tutkal konsantrasyonun artmasıyla bu durum belirginleşmektedir.

Tablo 90. MF'li SA ve kontrol levhalarının desorpsiyon ve adsorpsiyon özelliklerine uygulanan Newman-Keuls test sonuçları ($p \leq 0.05$)

Varyans Kaynakları	Kontrol Levhaları				Suksinilli Levhalar			
	Adsorpsiyon (%)	Desorpsiyon (%)	Adsorpsiyon (%)	Desorpsiyon (%)	Adsorpsiyon (%)	Desorpsiyon (%)	Adsorpsiyon (%)	Desorpsiyon (%)
Tutkal Oranının Etkisi	10.35	A	11.79	A	8.42	B	9.04	B
	10.05	B	11.39	B	8.42	B	9.06	B
	9.69	C	10.91	C	8.87	A	9.49	A

Şekil 56 ve 57'de görüldüğü üzere suksinilenmiş liflerden üretilen levhaların denge rutubeti kontrol levhalarından azdır. SA işleminin etkisini ortaya koymak amacıyla %12 tutkal konsantrasyonu sabit tutulmuş ve suksinilenmiş ve kontrol levhalarından elde edilen ortalamalar t-testi ile karşılaştırılmıştır. Buna göre SA işleminin tüm levha özellikleri üzerindeki etkisi belirgin bulunmuştur. Bu sonuç Chauhan vd. (2001) yaptığı bir çalışmaya uyumlu çıkmıştır.

4.2.2.5. %8 Tutkal Oranı Sabit Alınarak Farklı Tutkallarla Üretilen Levhaların Sorpsiyon Özellikleri Üzerinde Tutkal Türü ve Modifikasyon İşleminin Etkisi

%8 tutkal oranı sabit alınarak ÜF, FF, MÜF ve MF ile esterleştirilmiş ve kontrol liflerinden üretilen levhaların adsorpsiyon ve desorpsiyon denge rutubetleri Şekil 58 verilmiştir.

Kullanılan tutkal türünün levhaların sorpsiyon özellikleri üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla suksinilli ve kontrol levhalarına ayrı ayrı tekrarlı tek yönlü varyans analizi ve Newman-Keuls testi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 91 ve 92'de gösterilmiştir.

Tablo 91'de verilen tekrarlı tek yönlü varyans analiz sonuçlarına göre kontrol ve suksinilli levhaların adsorpsiyon ve desorpsiyon denge rutubeti üzerinde tutkal türünün etkisi %5 yanılma olasılığıyla anlamlı bulunmuştur.

Tablo 91. SA ve kontrol levhalarında kullanılan tutkalın levha sorpsiyon özelliklerine etkisi

		KONTROL LEVHALARI						SUKSİNİLLİ LEVHALAR					
	Varyasyon Kaynağı	Kare. Top.	Ser. Der.	Kare. Ort.	F- Hesap	Önem Der.	Kare. Top.	Ser. Der.	Kare. Ort.	F- Hesap	Önem Der.		
Adsorpsiyon (%)	T. T.Etkisi	7.19	3	2.40	72.22	+	2.99	3	0.99	39.73	+		
	Hata	0.70	21	0.03			0.22	9	0.03				
Desorpsiyon (%)	T. T.Etkisi	9.69	3	3.23	83.93	+	2.62	3	0.87	46.54	+		
	Hata	0.81	21	0.4			0.17	9	0.02				

(+) : Anlamlı (-) : Anlamsız

Tablo 92'de görülen Newman-Keuls test sonuçlarına göre kontrol levhalarının adsorpsiyon ve desorpsiyon denge rutubeti üzerinde tutkal türünün etkisi aynı sıralamada olmuştur. Buna göre tutkal türüne bağlı olarak denge rutubeti de farklı bulunmuş ve sıralama şu şekilde tespit edilmiştir: FF>ÜF>MÜF>MF. Elde edilen bu sonuçları şu çalışmalar desteklemiştir: 20 °C ve farklı bağlı nem içeriklerinde FF ile üretilen levhaların sorpsiyon izotermlerinin ÜF'li levhalarдан yüksek olduğu bildirilmiştir. Bunun sebebi FF tutkalının yapısında bulunan alkaliden ileri gelmektedir (Schneider, 1973).

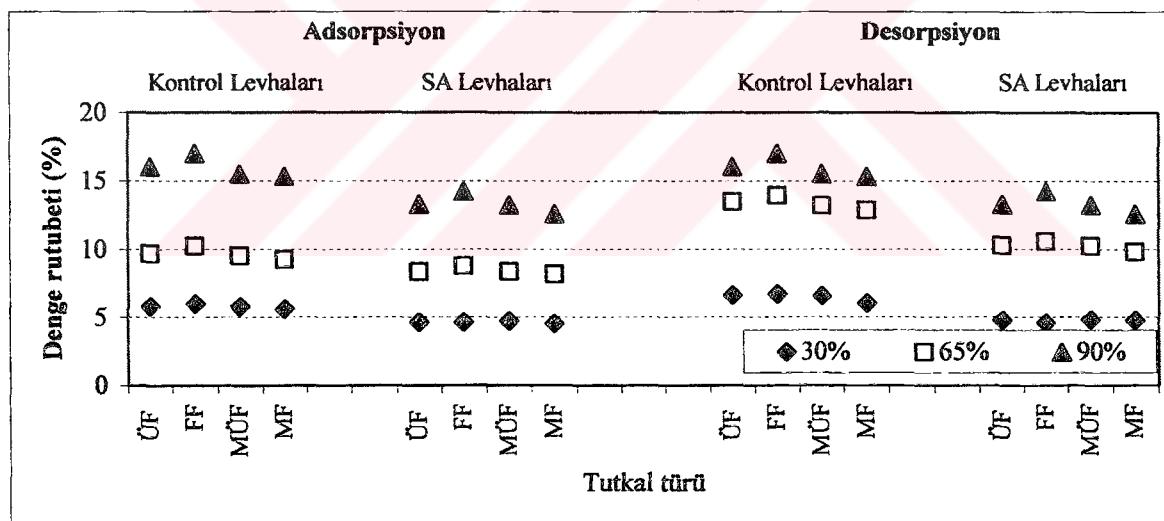
ÜF tutkalına melamin ilave edilerek ve bundan yongalevhalar üretilmiştir. Levhaların denge rutubetinin azalduğu bildirilmiştir (Gressel, 1984).

Tablo 92. Farklı tutkallarla üretilen SA ve kontrol levhalarının bazı özelliklerine uygulanan Newman-Keuls test sonuçları ($p \leq 0.05$)

Varyans Kaynakları	Kontrol Levhaları				Suksinilli Levhalar			
	Adsorpsiyon (%)	Desorpsiyon (%)	Adsorpsiyon (%)	Desorpsiyon (%)				
Tutkal Türünün Etkisi								
ÜF	10.50	B	12.03	B	8.74	B	9.42	B
FF	11.08	A	12.54	A	9.19	A	9.77	A
MÜF	10.29	C	11.75	C	8.78	B	9.43	B
MF	10.05	D	11.39	D	8.42	C	9.06	C

Newman-Keuls test sonuçlarına göre esterleştirilmiş liflerden üretilen levhalarada tutkal türü, adsorpsiyon ve desorpsiyon denge rutubetini aynı sıralamada etkilemiştir. Buna göre denge rutubeti şu sıralamada azalmıştır: FF>ÜF=MÜF>MF.

Şekil 58'de görüldüğü üzere suksinilli levhaların denge rutubeti kontrol levhalarından daha az bulunmuştur. Bu sonuç Chauhan vd. (2001) yaptığı bir çalışmaya uyumlu çıkmıştır.



Şekil 58. % 8 tutkal oranında ve farklı tutkallarla üretilen MDF'lerin sorpsiyon denge rutubeti

4.2.3. MDF Örneklerinin Mantar Çürüklüğü Üzerinde Tutkal Türü, Tutkal Oranı ve Modifikasyon İşleminin Etkisinin İrdelenmesi

Farklı tutkal oranlarında ÜF, FF, MÜF ve MF ile suksinillenmiş ve kontrol liflerinden üretilen levhaların beyaz çürüklük mantarlarından *Trametes versicolor*'a maruz

bırakılması sonucu levhalarda meydana gelen ağırlık kayıpları ve standart sapmaları Tablo 45'de verilmiştir.

Tutkal türü ve tutkal oranının levhaların beyaz çürüklük direnci üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla SA ve kontrol levhalarına ayrı ayrı çoğul varyans analizi ve Newman-Keuls testi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 93 ve 94'de gösterilmiştir.

Tablo 93. Kontrol ve suksinilli liflevhaların mantar çürüklüğü çoğul varyans sonuçları

	Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-Hesap	Önem Derecesi
Kontrol Levhaları	A: Tutkal türünün etkisi	887.49	3	295.83	29.38	+
	B: Tutkal oranının etkisi	46.56	2	23.28	2.31	-
	Etkileşim AB	188.12	4	47.03	4.67	+
	Hata	644.54	64	10.07		
	Toplam	62850.37	74			
SA Levhaları	A: Tutkal türünün etkisi	801.13	3	267.05	97.73	+
	B: Tutkal oranının etkisi	53.02	2	26.51	9.70	+
	Etkileşim AB	53.37	4	13.34	4.88	+
	Hata	166.68	61	2.73		
	Toplam	4948.44	71			

(+) : Anlamlı (-) : Anlamsız

Tablo 93'de görülen çoğul varyans analiz sonuçlarına göre kontrol levhalarında mantar çürüklüğü test sonuçları üzerinde tutkal oranının etkisi %5 yanılma olasılığı içinde anlamlı bulunmazken; tutkal türü ve tutkal türü ile tutkal oranının karşılıklı etkileşimi anlamlı bulunmuştur. Suksinilli levhalarda ise mantar çürüklüğü üzerinde tutkal türü, tutkal oranı ve bu faktörlerin karşılıklı etkileşimleri belirgin bulunmuştur.

Tablo 94. Mantar çürüklüğü test sonuçlarına uygulanan Newman-Keuls test sonuçları ($p \leq 0.05$)

Varyans Kaynakları	Kontrol Levhaları		Suksinilli Levhalar	
	Ağırlık Kaybı (%)		Ağırlık Kaybı (%)	
Tutkal türünün etkisi				
ÜF	33.61	A	3.49	C
FF	26.94	C	10.84	A
MÜF	30.44	B	4.71	B
MF	24.44	D	10.68	A
Tutkal oranının etkisi				
%5	27.86	B	7.55	A
%8	28.25	B	7.66	A
%12	30.22	A	6.94	A

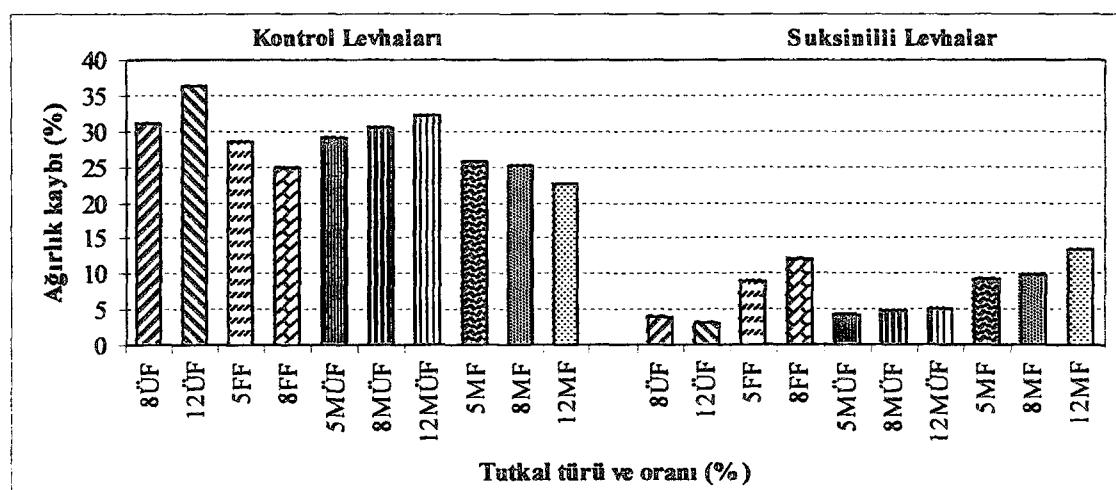
Tablo 94'de görülen Newman-Keuls test sonuçlarına göre mantar çürüklüğü sonucu levhalarda meydana gelen ağırlık kaybı kullanılan tutkala göre farklı bulunmuştur. %5 ve %8 tutkal ilavesinde elde edilen ortalamalar istatistiksel olarak anlamlı tespit edilmiştir. Tutkal miktarının %12'ye çıkarılmasıyla en yüksek ağırlık kayipları elde edilmiştir. Şekil 59'da da görüldüğü üzere levhalarda meydana gelen ağırlık kayipları göz önüne alındığında tutkallar şu şekilde sıralanmaktadır: ÜF>MÜF>FF>MF.

ÜF ve MÜF ile üretilmiş kontrol levhalarda yüksek ağırlık kaybının olmasının nedeni örneklerin uzun süre nem etkisinde kalarak bünyesinde bulunan aminoplast bağların bozunması ve bunun sonucu olarak mantarın serbest kalan azotu besin kaynağı olarak kullanmasıdır (Kruse ve Parameswaran, 1978).

Bildirildiğine göre *T. versicolor*'un aktivitesi FF tutkali ile azalmaktır; ÜF ile artmaktadır (Kruse ve Parameswaran, 1978). Bu bilgi Şekil 59'da görülen kontrol levhalalarının sonuçlarını doğrulamaktadır.

Newman-Keuls test sonuçlarına göre suksinilli levhaların mantar çürüklüğü sonuçları irdelendiğinde şu sonuçlar ortaya çıkmaktadır: Tutkal türüne bağlı olarak levhalarda meydana gelen ağırlık kayipları FF=MF>MÜF>ÜF şeklinde azalmaktadır. Suksinilli levhalarda kullanılan tutkal miktarının ağırlık kaybına olan etkisi istatistiksel olarak belirgin bulunmamıştır.

Rypáček (1966)'e göre mantarın etkinliği üzerinde besin maddesinin (odunun) asitliği etkili olmaktadır. Beyaz çürüklük mantarları için optimum pH aralığı 4.2-5.5 arasındadır (Kruse ve Parameswaran, 1978). Buna göre kullanılan tutkal ve levhaların pH'sı mantar aktivitesi üzerinde etkili olabilmektedir.



Şekil 59. Mantar çürüklüğü sonrasında levhalarda meydana gelen ağırlık kayipları

Şekil 59'da görüldüğü üzere suksinilli levhaların çürüklük direnci yüksek bulunmuştur. SA işleminin etkisini ortaya koymak amacıyla kontrol ve suksinilli levhalarda %8 tutkal oranı sabit alınmış ÜF, FF, MÜF ve MF ile elde edilen ortalamalar t-testiyle karşılaştırılmıştır. Buna göre %5 yanılma olasılığıyla SA işleminin levha çürüklük direnci üzerindeki etkisi istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur. Bu sonuç Parker vd. (1992) ve Dawson vd.(1999)'nin bulgularıyla uyumlu çıkmıştır.

Suksinillenmiş liflerden üretilen levhalarda mantar çürüklüğünün az olmasının nedeni; modifikasyon işlemiyle hücre çeperinin şısmesi sonucu hücre çeperinde bulunan mikrokapilar boşlukların azalması (bloke edilmesi) ve misellerin içeriye girememesidir (Hill vd., 2004; Papadopoulos ve Hill, 2003b). Başka bir neden olarak; mantarların kimyasal modifikasyon sonucu değişen hücre çeper bileşenlerini tanıyamaması ve çok spesifik enzim sistemleri sayesinde bu polimerleri hidroliz edememesi gösterilebilir (Rowell vd., 1993; Rowell, 1995).

4.2.4. MDF Örneklerinin Yüzey Pürüzlülüğü Üzerinde Tutkal Türü, Tutkal Oranı ve Modifikasyon İşleminin Etkisinin İrdelenmesi

Farklı tutkal oranlarında ÜF, FF, MÜF ve MF ile suksinillenmiş ve kontrol liflerinde üretilen levhaların ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri ve standart sapmaları Tablo 46'da verilmiştir.

Tutkal türü, tutkal oranı ve bu faktörlerin karşılıklı etkileşimlerinin levhaların yüzey pürüzlülüğü üzerindeki etkisini belirleyebilmek amacıyla SA ve kontrol levhalarına aynı ayrı çoğul varyans analizi ve Newman-Keuls testi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 95 ve 96'da gösterilmiştir.

Tablo 95'de görülen çoğul varyans analiz sonuçlarına göre kontrol levhalarının yüzey pürüzlülüğü üzerinde sadece tutkal türü % 5 yanılma olasılığıyla etkili bulunmuştur. Suksinilli levhalarda ise tutkal türü ve tutkal oranının etkisi anlamlı, bu faktörlerin karşılıklı etkileşimleri anlamsız tespit edilmiştir.

Tablo 96'da verilen Newman-Keuls test sonuçlarına göre kontrol levhalarında tutkal oranının yükseltilmesiyle yüzey pürüzlülüğünde belirgin bir fark bulunmamıştır ve tutkal türüne göre $FF > MÜF = ÜF > MF$ şeklinde bir iyileşme görülmüştür. Buna göre yüzey pürüzlülüğü en fazla FF ve en az MF'li levhalarda meydana gelmiştir.

Tablo 95. Kontrol ve suksinilli MDF'lerin yüzey pürüzlülüğü değerlerine uygulanan çoğul varyans sonuçları

	Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-Hesap	Önem Derecesi
Kontrol Levhaları	A: Tutkal türünün etkisi	182.20	3	60.73	19.14	+
	B: Tutkal oranının etkisi	13.98	2	6.99	2.20	-
	Etkileşim AB	2.28	4	0.57	0.18	-
	Hata	434.72	137	3.17		
	Toplam	13163.00	147			
SA Levhaları	A: Tutkal türünün etkisi	42.24	3	14.08	9.51	+
	B: Tutkal oranının etkisi	69.74	2	34.87	23.57	+
	Etkileşim AB	2.63	4	0.66	0.45	-
	Hata	193.86	131	1.48		
	Toplam	6274.00	141			

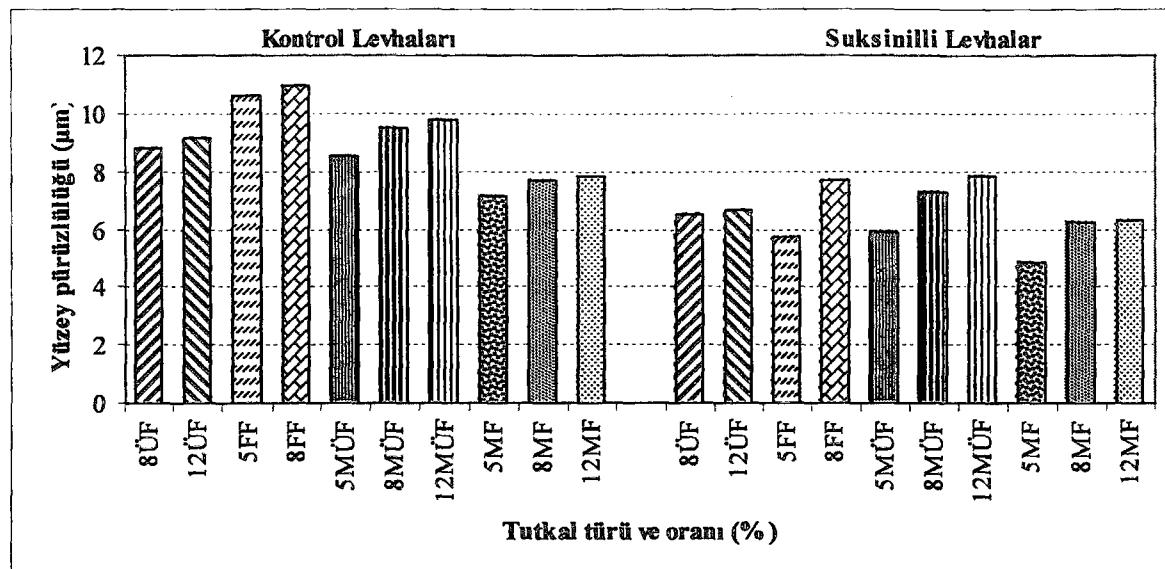
(+) : Anlamlı (-) : Anlamsız

ÜF, FF ve MÜF tutkalı kullanılarak suksinillenmiş liflerden üretilen MDF'lerin yüzey pürüzlülüğünde bir fark meydana gelmemiştir. MF ilavesiyle üretilen levhaların yüzey düzgünliği ise en iyi bulunmuştur. Tutkal oranının yükselmesiyle yüzey pürüzlülüğü artmıştır. Ancak %8 ve %12 tutkal oranı arasındaki fark belirgin olmamıştır.

Tablo 96. Yüzey pürüzlülüğü değerlerine uygulanan Newman-Keuls test sonuçları ($p \leq 0.05$)

Varyans Kaynakları	Kontrol Levhaları		Suksinilli Levhalar	
	Yüzey Pürüzlüğü (μm)		Yüzey Pürüzlüğü (μm)	
Tutkal türünün etkisi				
ÜF	8.96	B	6.60	A
FF	10.71	A	6.59	A
MÜF	9.26	B	7.00	A
MF	7.63	C	5.82	B
Tutkal oranının etkisi				
%5	9.42	A	5.52	B
%8	9.27	A	6.89	A
%12	8.92	A	6.98	A

Şekil 60'da görüldüğü üzere suksinilli levhaların yüzey pürüzlülüğü daha iyi olmuştur. Bu sonuç Hassan vd. (2000b)'nin tespitleriyle uyumlu bulunmuştur. Ancak %8 tutkal oranı sabit alınarak kontrol ve suksinilli levhalardan elde edilen ortalamalar t-testi ile karşılaştırıldığında farkın anlamlı olmadığı ortaya konmuştur.



Şekil 60. Kontrol ve suksinilli levhaların yüzey pürüzlülüğü

4.2.5. MDF Örneklerinin Yüzey Sertliği Üzerinde Tutkal Türü, Tutkal Oranı ve Modifikasyon İşleminin Etkisinin İrdelenmesi

ÜF, FF, MUF ve MF ile esterleştirilmiş ve kontrol liflerinden üretilen MDF'lerin janka yüzey sertliğine ilişkin ortalama değerleri ve standart sapmaları Tablo 47'de verilmiştir.

Tutkal türü ve tutkal oranının levhaların janka sertliği üzerindeki etkisini ortaya koymamak amacıyla SA ve kontrol levhalarına aynı aynı çoğul varyans analizi ve Newman-Keuls testi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 97 ve 98'de gösterilmiştir.

Tablo 97. Kontrol ve suksinilli liflevhaların janka değerlerine uygulanan çoğul varyans sonuçları

	Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-Hesap	Önem Derecesi
Kontrol Levhaları	A: Tutkal türünün etkisi	11.57	3	3.86	25.55	+
	B: Tutkal oranının etkisi	1.30	2	0.65	4.31	+
	Etkileşim AB	0.82	4	0.21	1.36	-
	Hata	17.81	118	0.15		
	Toplam	2703.46	128			
SA Levhaları	A: Tutkal türünün etkisi	5.37	3	1.79	14.21	+
	B: Tutkal oranının etkisi	0.22	2	0.11	0.87	-
	Etkileşim AB	0.59	4	0.15	1.18	-
	Hata	7.94	63	0.13		
	Toplam	811.83	73			

(+) : Anlamlı, (-) : Anlamsız

Tablo 97'de görülen çoğul varyans analiz sonuçlarına göre kontrol levhalarının janka sertliği üzerinde kullanılan tutkal türü ve konsantrasyonun etkisi %5 yanılma olasılığıyla anlamlı, bu faktörlerin karşılıklı etkileşimi anlamsız bulunmuştur. Suksinilli levhalarda ise sadece tutkal türünün etkisi belirgin tespit edilmiştir.

Newman-Keuls test sonuçlarına göre kontrol grubunda en yüksek janka sertliği FF ve en düşük MÜF'li levhalarda bulunmuştur. Tutkal konsantrasyonunun yükselmesiyle ortalamalar arasındaki fark anlamlı olmamıştır.

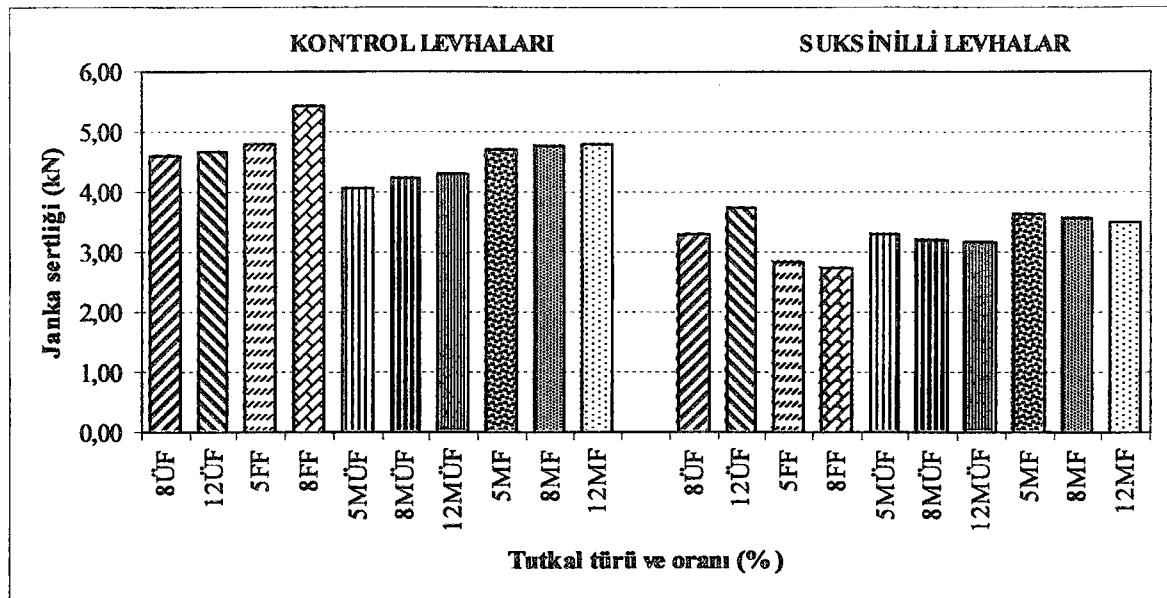
Tablo 98. Janka sertlik değerlerine uygulanan Newman-Keuls test sonuçları ($p \leq 0.05$)

Varyans Kaynakları	Kontrol Levhaları		Suksinilli Levhalar	
	Yüzey Sertliği (kN)		Yüzey Sertliği (kN)	
Tutkal türünün etkisi	ÜF	4.64	B	3.48
	FF	4.91	A	2.77
	MÜF	4.19	C	3.22
	MF	4.76	AB	3.57
Tutkal oranının etkisi	%5	4.53	A	3.37
	%8	4.60	A	3.15
	%12	4.59	A	3.46

Newman-Keuls test sonuçlarına göre suksinilenmiş MDF'lerin janka sertliği tutkal türüne bağlı olarak MF=ÜF>MÜF>FF şeklinde azalmaktadır. Suksinilli levhalerin janka sertliği üzerinde %5 ve %12 tutkal ilavesinin etkisi yüksek ve elde edilen ortalamalar arasındaki fark belirgin bulunmamıştır. %8 tutkal ilavesinde ise janka sertliği düşük tespit edilmiştir.

Şekil 61'de kontrol gruplarında tutkal oranının yükselmesiyle birlikte levhaların sertliğinde bir artış varmış gibi görünmesine rağmen bu değişim istatistiksel olarak anlamlı değildir.

SA işleminin levhalarda meydana getirdiği değişimini ortaya koymak amacıyla %8 tutkal oranı sabit alınarak kontrol ve suksinilli levhalardan elde edilen ortalamalar t-test ile karşılaştırılmıştır. Buna göre modifikasyon işleminin levhalerin janka sertliği üzerindeki etkisi istatistiksel olarak anlamlı bulunmamıştır.



Şekil 61. Kontrol ve suksinilli levhaların janka yüzey sertliği

4.2.6. MDF Örneklerinin Renk Değişimi Üzerinde Tutkal Türü ve Tutkal Oranının Etkisinin İrdelenmesi

ÜF, FF, MÜF ve MF ile farklı tutkal konsantrasyonlarında kontrol liflerinden üretilen levhalar hedef alınarak aynı tutkal türü ve konsantrasyonunda esterleştirilmiş liflerden üretilen levhalarada meydana gelen renk değişimi Tablo 48'de verilmiştir.

Kullanılan tutkal türü ve konsantrasyonunun suksinilli levhaların renk değişimi üzerindeki etkisini ortaya koymak amacıyla çoklu varyans analizi ve Newman-Keuls testi uygulanmıştır. Buna ilişkin sonuçlar Tablo 99 ve Tablo 100'de verilmiştir.

Tablo 99. Suksinilli levhaların renk değişim değerlerine uygulanan çoklu varyans analiz sonuçları

	Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-Hesap	Önem Derecesi
SA Levhaları	A: Tutkal türünün etkisi	32.59	3	10.86	12.32	+
	B: Tutkal oranının etkisi	87.12	2	43.56	49.42	+
	Etkileşim AB	25.14	4	6.28	7.13	+
	Hata	30.85	35	0.88		
	Toplam	12679.07	45			

(+) : Anlamlı, (-) : Anlamsız

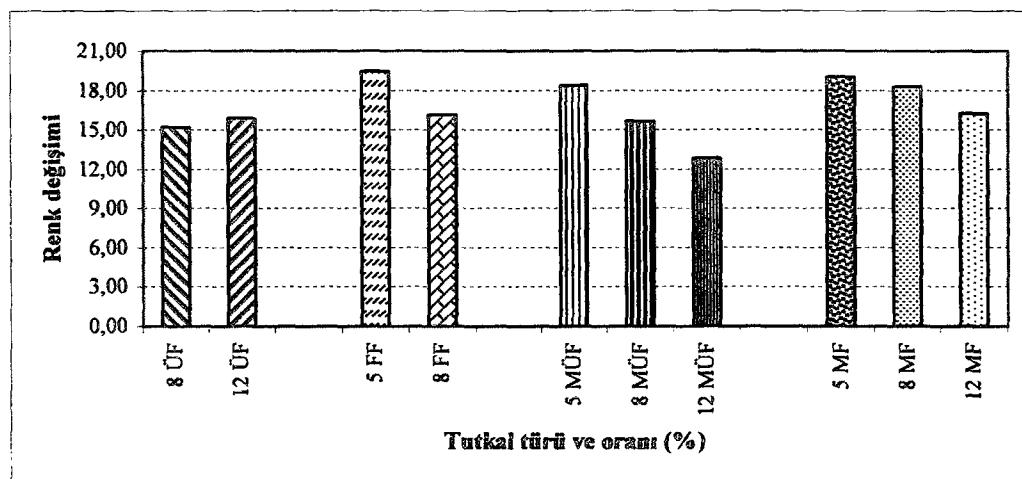
Tablo 99'da verilen çoklu varyans analiz sonuçlarına göre renk değişimi üzerinde tutkal türü, tutkal konsantrasyonu ve bu faktörlerin karşılıklı etkileşimi anlamlı bulunmuştur.

Tablo 100'deki Newman-Keuls test sonuçlarına göre suksinilli levhalarda meydana gelen renk değişimi tutkal türüne göre MF=FF>MÜF=ÜF şeklinde olmuştur. Buna göre MF ve FF ilavesiyle üretilen levhaların renk değişimi daha fazla bulunmuştur. Levhaların renk değişimi üzerinde tutkal ve levha pH'sının etkili olduğu düşünülmektedir.

Tablo 100. Renk değişim değerlerine uygulanan Newman-Keuls test sonuçları
($p \leq 0.05$)

Varyans Kaynakları	Suksinilli Levhalar	
	Renk değişimi	
Tutkal türünün etkisi		
ÜF	15.55	B
FF	17.59	A
MÜF	15.82	B
MF	17.71	A
Tutkal oranının etkisi		
%5	18.89	A
%8	16.24	B
%12	15.14	C

Tablo 100'den görüldüğü üzere kullanılan tutkal oranının yükselmesiyle renk değişimi farklı bulunmuş ve azalmıştır. Şekil 62'de ÜF levhalarda, %8 ve %12 tutkal konsantrasyonu arasında görülen yükselme istatistiksel olarak anlamlı tespit edilmemiştir.



Şekil 62. Suksinilli levhalarda meydana gelen renk değişimi (ΔE^*)

5. SONUÇLAR

5.1. Lifler Üzerinde Yapılan Denemelere Ait Sonuçlar

SA kullanılarak yapılan modifikasyon işlemlerinde reaksiyon sıcaklığı olarak 100, 120 ile 140 °C ve reaksiyon süresi olarak 30, 60, 90, 120, 150 ve 180 dak. seçilirken; MA ile yürütülen denemelerde ise reaksiyon sıcaklığı 80, 100 ile 120°C ve reaksiyon süresi ise 60, 90, 120, 150 ve 180 dak. tercih edilmiştir. Kavak liflerine tam kuru lif ağırlığına oranla %25 ve %50 anhidrit ilavesi yapılmıştır. SA ve MA ile esterleştirilmiş lifler üzerinde ağırlık artışı, asit değeri, sabunlaşma değeri, monoester, diester ve toplam ester miktarı, su tutma kapasitesi, pH, renk değişimi belirlenmiştir. Buna göre şu sonuçlar elde edilmiştir:

1. SA ve MA ile esterleştirilmiş liflerin ağırlık artıları karşılaştırıldığında suksinilenmiş liflerin ağırlık artışı daha yüksek bulunmuştur. Bunun nedeni SA'in MA' e göre daha fazla reaktif olmasıdır (Rowell ve Clemons, 1992; Rowell vd., 1993). Kimyasal madde konsantrasyonunun %25'ten %50'ye çıkarılmasıyla daha yüksek ağırlık artıları elde edilmiştir. SA kullanılarak yapılan modifikasyonlarda en yüksek ağırlık artışı %50 anhidrit ilvesinde %35.43 ile 120 °C ve 120 dak.'da elde edilmiştir.

%25 ve %50 MA ilvesinde ağırlık artışı, deney planına göre ilk reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi olan 80 °C'da 30 dak. ve 60 dak.'da negatif olarak tespit edilmiştir. Bu durum kullanılan reaksiyon şartlarının, kimyasal madde ile lif arasında bir esterleştirme reaksiyonunun meydana gelebilmesi için yeterli olmadığını göstermektedir. Odun lifiyle reaksiyona girmemiş MA'in liflerin pH'sında önemli bir düşüşe neden olduğu bilinmektedir (Mahlberg vd., 2001). MA su varlığında maleik aside dönüşmektedir (Armour vd., 1982; Felthouse, 2001). Lifin yapısında bulunan su sayesinde (lif rutubet %10) MA, maleik aside dönüşerek ve liflerde bir bozunmaya sebep olmuş olabilir. MA kullanılarak yapılan modifikasyonlarda ise ağırlık artışı, sıcaklık ve süreye göre yükselmiştir. Bu durum, hücre çeper bileşenlerinde bulunan -OH grupları ile kimyasal madde arasında esterleştirme reaksiyonun ilerlediğini göstermektedir (Matsuda, 1987; Freddi vd., 1999). En yüksek ağırlık artışı %50 anhidrit ilvesinde %23.28 ile 120 °C reaksiyon sıcaklığında ve 150 dak. reaksiyon süresinde bulunmuştur.

2. En yüksek asit değeri ve monoester miktarı, %25 ve %50 SA ilvesinde 120 °C'da elde edilmiştir. Bu durum SA ile odun bileşenleri arasındaki reaksiyonun monoester

formunda ilerlediğini göstermektedir. Asit değerinin ve monoester miktarının 140 °C'da azalması diester oluşumunun başladığını yani serbest karboksilli grupların, odunun hidroksil gruplarıyla çapraz bağlandığını ortaya koymaktadır (Hassan vd., 2000a). Asit değeri dolayısıyla monoester miktarı %50 SA ilavesinde %25 SA ilavesine göre daha yüksek bulunmuştur.

MA ile yapılan denemelerde ise en yüksek asit değeri ve monoester miktarı % 25 MA ilavesinde 120 °C reaksiyon sıcaklığında 150 dak. ile 180 dak. reaksiyon süresinde elde edilmiştir. En yüksek diester miktarı ise %25 MA ilavesinde 120 °C reaksiyon sıcaklığında 60, 90 ve 120 dak. reaksiyon süresinde bulunmuştur. %50 MA ilavesinde ise en yüksek monoester miktarı 100 °C'da, en yüksek diester miktarı ise 120 °C'da tespit edilmiştir.

Matsuda ve Ueda (1985a) esterleştirilmiş odunda monoester miktarının yükselmesiyle odunun termoplastikliğinin arttığını, diester miktarının yükselmesiyle ise düşüğünü tespit etmişlerdir (Matsuda, 1987). Odun matriksinin çapraz bağlanma olasılığı (diester oluşumu), boyutsal kararlılık gibi odun özelliklerini olumsuz etkileyecektir. Bu nedenle mono- /diester oranının bilinmesi önemlidir.

3. Genel olarak SA ve MA ile esterleştirilen liflerin sabunlaşma değerleri, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve anhidrit konsantrasyonunun artmasıyla yükselmiştir. %50 SA ilavesinde 140 °C ve 120 dak.'dan sonra sabunlaşma değerinde görülen düşüşler ağırlık artışında görülen azalmalarдан ileri gelmektedir. Bu durum liflerde meydana gelen ağırlık artışı ile sabunlaşma değeri arasında bir ilişki olduğunu göstermektedir (Marchetti vd., 2000). Suksinilenmiş liflerin sabunlaşma değerleri maleillenmiş liflerden daha yüksek bulunmuştur.

4. Esterleştirilen liflerin ağırlık artışı ile toplam ester miktarı arasında bir ilişki gözlenmiştir. SA ve MA ile esterleştirilen liflerin toplam ester miktarı genel olarak reaksiyon sıcaklığının, süresinin ve anhidrit konsantrasyonunun artmasıyla yükselmiştir.

5. SA ve MA ile esterleştirilen liflerin su tutma kapasitesi, modifikasyon sonucu liflerde meydana gelen ağırlık artışının ve toplam ester miktarının yükselmesiyle iyileşmiştir (Matsuda, 1987). Bu durum, kimyasal modifikasyon sonucu hücre çeperinin şişmesi ve hücre çeperinde bulunan mikrokapilar boşlukların bloke edilmesiyle açıklanabilmektedir (Hill vd., 2004; Papadopoulos ve Hill, 2003b). Suksinilenmiş liflerin su tutma kapasitesi maleillenmiş liflerden daha düşük bulunmuştur.

6. Kimyasal modifikasyon sonucu liflerde elde edilen ağırlık artışı, monoester ve diester miktarı göz önüne alındığında optimum esterleştirme reaksiyonu SA için tam kuru lif ağırlığına oranla %50 anhidrit ilavesinde 120 °C reaksiyon sıcaklığında 90 dak. reaksiyon süresinde ve MA için tam kuru lif ağırlığına oranla %50 anhidrit ilavesinde 100°C reaksiyon sıcaklığında 90 dak. reaksiyon süresinde bulunmuştur.

7. MDF üretiminde kullanılacak olan kontrol liflerinin pH'sı 3.92 olarak tespit edilirken suksinillenmiş liflerde bu miktar 3.91 ve maleillenmiş liflerde 2.09 olarak tespit edilmiştir.

MA kullanılarak yapılan çalışmalarda hem liflerin modifikasyonu hem de bu liflerden MDF levhaları üretim aşamasında insan sağlığını etkileyebilecek kadar zorlukla karşılaşmış olup, basılan levhaların hepsi patlamıştır. Bu durum maleillenmiş liflerin asidik bir yapı göstermesi ve bunun sonucu olarak tutkalın özelliklerini (kondenzasyonunu) etkilemesinden ileri gelmektedir. Bu nedenle tez kapsamında MA ile esterleştirilmiş liflerle, MDF üretiminden vazgeçilmek zorunda kalınmıştır.

8. Genel olarak suksinillenmiş ve maleillenmiş liflerde meydana gelen renk değişimi reaksiyon sıcaklığının, süresinin ve konsantrasyonunun yükselmesiyle artmıştır. Suksinillenmiş liflerin renk değişimi maleillenmiş liflere göre daha fazla olmuştur.

5.2. MDF Örnekleri Üzerinde Yapılan Denemelere Ait Sonuçlar

Farklı tutkal oranlarında UF, FF, MUF ve MF ile suksinillenmiş ve kontrol liflerinden üretilen MDF'lerin bazı özelliklerine ilişkin sonuçlar aşağıda sırasıyla verilmiştir:

1. Genel olarak suksinillenmiş liflerden üretilen MDF'lerin eğilme direnci, çekme direnci, 2 ile 24 saatte su alma ve kalınlığına şişme özellikleri kontrol levhalarına göre tüm tutkal çeşitlerinde iyileşmiştir.

SA'lı levhaların kalınlığına şişme değerleri standartta belirtilenden çok daha düşük bulunmuştur. Dış mekanlarda kullanılacak olan levhalarda kalınlığına şişme oranı maksimum %10, kuru ortamlarda kullanılacak olan levhalarda ise maksimum %15 olması istenmektedir. Halbuki bu çalışmada esterleştirilmiş liflerden üretilen levhaların kalınlığına şişme oranı %2.65-7.70 arasında tespit edilmiştir. Suksinillenmiş liflerin termoplastik özellikleri çok yüksektir (Rowell vd., 1993; Rowell ve Clemons, 1992; Clemons, 1992). Bu nedenle presleme sırasında bir gerilim meydana gelmemekte ve suksinillenmiş liflerden

üretilen levhalar en az geri dönüsüz ve dönüslü kalınlığına şişme özelliği göstermektedir (Rowell ve Clemons, 1992; Clemons, 1992; Hassan vd., 2000b). Bunun yanında kalınlığına şişme ve su almada görülen bu azalmalar esterleştirmeye sonucu hücre çeperinin şişmesi ve kapilar boşluklarının azalmasının da bir sonucudur (Clemons vd., 1992).

Levha üretiminde kullanılan tutkal türü ve tutkal oranına bağlı olarak suksinilenmiş liflerden üretilen levhaların eğilme ve çekme direnci artarken, 2 ile 24 saatte su alma ve kalınlığına şişme özelliklerini kontrol levhalarından daha iyi bulunmuştur. ÜF, MÜF ve MF tutkali kullanılarak esterleştirilmiş liflerden üretilen levhaların ise 2 ile 24 saatte kalınlığına şişme oranı tutkal konsantrasyonun yükselmesiyle biraz artmıştır. Suksinilenmiş liflerden üretilen levhalarda tutkal konsantrasyonunun artmasıyla görülen bu olumsuzlukların nedenini şu şekilde açıklamak mümkündür: Esterleştirilmiş liflerin preslenmesiyle ester bağı veya karboksil grubu kopabilmektedir (Matsuda ve Ueda; 1985b; Hassan vd., 2000b). Ester bağıının bozunması sonucu tutkal özelliklerinde bir değişme olması muhtemeldir. Bu etki tutkal miktarı artıkça daha da belirgin olabilmekte ve bazı levha özelliklerini etkiyebilmektedir.

2. ÜF, FF, MÜF ve MF tutkali kullanılarak suksinilenmiş liflerden üretilen MDF'lerin 20 °C'da %30, 65 ve 90 bağıl nem içeriğindeki adsorpsiyon ve desorpsiyon denge rutubeti, kontrol levhalarından düşük bulunmuştur. Bunun nedeni hücre çeper bileşenlerine ester bağıyla bağlanan SA'in hüre çeperini sıkıştırması ve bunun sonucu olarak mikrokapilar boşluklarının azalmasıdır (Hill vd., 2004; Papadopoulos ve Hill, 2003b).

Aminoplast tutkallar (ÜF, MÜF, MF) kullanılarak esterleştirilmiş liflerden üretilen levhaların sorpsiyon denge rutubeti liflere ilave edilen tutkal miktarının artmasıyla yükselmiştir. Bu durum uzun süre yüksek bağıl neme maruz bırakılan levhalardaki ester bağlarının (Matsuda, 1987) ve tutkaldaki aminoplast bağlarının hidrolizi sonucu meydana gelmektedir. Özellikle tutkal miktarının artmasıyla bu durum belirginleşmektedir.

Esterleştirilmiş liflerden üretilen levhalarda tutkal türü, adsorpsiyon ve desorpsiyon denge rutubetini aynı sıralamada etkilemiştir. Buna göre denge rutubeti şu sıralamada azalmıştır: FF>ÜF=MÜF>MF. FF ile üretilen levhaların sorpsiyon denge rutubetinin yüksek olmasının nedeni tutkal yapısında bulunan alkaliden ileri gelmektedir (Schneider, 1973).

3. Farklı tutkal oranlarında ÜF, FF, MÜF ve MF kullanılarak suksinilenmiş liflerden üretilen MDF'lerin beyaz çürüklük mantarı olan *T. versicolor*'a karşı direnci oldukça artmıştır. Bunun nedeni olarak modifikasyon işlemeyle hücre çeperinin şişmesi sonucu

hücre çeperinde bulunan mikrokapilar boşlukların azalması (bloke edilmesi) ve misellerin içeriye girememesi (Hill vd., 2004; Papadopoulos ve Hill, 2003b) veya mantarların kimyasal modifikasyon sonucu değişen hücre çeper bileşenlerini tanıyamaması ve çok spesifik enzim sistemleri sayesinde bu polimerleri hidroliz edememesi gösterilebilir (Rowell vd., 1993; Rowell, 1995).

Kontrol levhalarında meydana gelen ağırlık kayıpları tutkal türüne bağlı olarak $\text{ÜF} > \text{MÜF} > \text{FF} > \text{MF}$ şeklinde azalmaktadır. ÜF ve MÜF ile üretilmiş kontrol levhalarında yüksek ağırlık kaybinin olmasının nedeni, örneklerin uzun süre nem etkisinde kalarak bünyesinde bulunan aminoplast bağların bozunması ve bunun sonucu olarak mantarın serbest kalan azotu besin kaynağı olarak kullanabilmesidir (Kruse ve Parameswaran, 1978).

Suksinilli levhalarda ise meydana gelen ağırlık kayıpları tutkal türüne bağlı olarak $\text{FF} = \text{MF} > \text{MÜF} > \text{ÜF}$ şeklinde azalmaktadır.

4. Genel olarak suksinilenmiş liflerden üretilen MDF'lerin yüzey pürüzlülüğü kontrol levhalarına göre daha iyi olmuştur. Bu sonuç Hassan vd. (2000b)'nin tespitleriyle uyumlu bulunmuştur.

5. ÜF, FF, MÜF ve MF kullanılarak suksinilenmiş liflerden üretilen MDF'lerin janka yüzey sertliği kontrol levhalarına göre azalmıştır. Kontrol grubunda en yüksek janka sertliği FF ve en düşük MÜF ile üretilen levhalarda bulunmuştur. Suksinilenmiş liflerden üretilen MDF'lerin janka sertliği tutkal türüne bağlı olarak $\text{MF} = \text{ÜF} > \text{MÜF} > \text{FF}$ şeklinde azalmaktadır.

6. Kontrol levhalarına göre suksinilli levhalarda meydana gelen renk değişimi tutkal türüne göre $\text{MF} = \text{FF} > \text{MÜF} = \text{ÜF}$ şeklinde olmuştur. Buna göre MF ve FF ilavesiyle üretilen levhalarda renk değişimi daha fazla bulunmuştur. MDF'lerin renk değişimi üzerinde tutkal ve levha pH'sının etkili olduğu düşünülmektedir. MDF üretimi sırasında kullanılan tutkal oranının yükselmesiyle levhalarda meydana gelen renk değişimi de azalmıştır.

6. ÖNERİLER

MDF üretiminde kullanılacak kavak liflerine yüksek bir termoplastik özellik kazandırabilmek için SA ile yapılan modifikasyonlarda 120 °C reaksiyon sıcaklığı ve 90 dak. reaksiyon süresi uygulamak yeterlidir. MA ile yapılan denemelerde ise 100 °C ve 90 dak. yeterli olmaktadır.

Suksinilenmiş liflerden üretilen MDF'lerin bazı fiziksel ve mekaniksel özellikleri göz önüne alındığında, levha üretimi sırasında kullanılan tutkal türüne göre uygun bir tutkal miktarının seçimine dikkat edilmelidir.

Esterleştirilmiş liflerden üretilcek olan MDF'ler uzun süre yüksek bağıl nem içeriğine maruz bırakılacaksa; levha üretimi sırasında kullanılacak tutkal öncelikli olarak MF olmalıdır.

Kontrol liflerinden üretilen MDF'lerin beyaz çürükük mantarı olan *T. versicolor*'a karşı dirençli olması isteniyorsa levha yapımı sırasında ÜF ve MÜF tutkalı kullanılmasından kaçınılmalıdır. Suksinilenmiş liflerden MDF üretimi sırasında ÜF ve MÜF tutkalı kullanmak, FF ve MF'e göre daha az ağırlık kayıplarına neden olacaktır.

Kontrol liflerinden üretilen MDF'lerin yüzey pürüzlüğünün az olması isteniyorsa levha üretiminde MF tutkali tercih edilmelidir. FF tutkali kullanmak levhaların yüzey pürüzlüğünü artıracaktır.

Suksinilenmiş liflerden üretilen MDF'lerin janka sertliğinin yüksek olması için MF veya ÜF tutkali kullanılmalıdır.

MDF'lerin rengi önemli bir kriter ise levha üretimi sırasında daha az renk değişimine neden olan MÜF ve ÜF tercih edilmelidir.

7. KAYNAKLAR

- Anonim, 1980. ZH 1/287, Merkblatt: Phthalsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid, Merkblatt M 022, Berufsgenossenschaft der Chemischen Industrie.
- Anonim, 1990. Reagent-Diagnostics Chemicals, E. Merck, Darmstadt, Germany.
- Anonim, 1995. MDF, Bölüm II. Genel Amaçlı Gereksinimler, EMB, Avrupa MDF Üreticiler Birliği, 28-38.
- Anonim, 1999. MDF Magazin, DRW-Verlag Weinbrenner GmbH & Co., 8-12.
- Anonim, 2000. MDF Magazin, DRW-Verlag Weinbrenner GmbH & Co., 8-10.
- Anonim, 2001. MDF Magazin, DRW-Verlag Weinbrenner GmbH & Co., 8-10.
- Anonim, 2002. MDF Magazin, DRW-Verlag Weinbrenner GmbH & Co., 8-9.
- Anonim, 2003. MDF Magazin, DRW-Verlag Weinbrenner GmbH & Co., 12-13.
- Armour, M.A., Browne, L.M. and Weir, G.L., 1982. Hazardous chemicals information and disposal guiede, Canada.
- ASTM D 2402, 1991. Standard Test Method for Water Retention of Textile Fibers (Centrifuge Procedure), pp.661-663.
- Ayadi, N., Lejeune, F., Charrier, B. and Merlin, A., 2003. Color Stability of Heat Treated Wood During Artificial Weathering, Holz als Roh-und Werkstoff, 61, 221-226.
- Baldwin, R.F., 1995. Plywood and Veneer-Based Products: Manufacturing Practices, Miller Freeman Books, San Francisco, California, USA.
- Berkel, A., 1970. Ağaç Malzeme Teknolojisi, I. Cilt, İ.Ü. Basımevi, İstanbul.
- Birler, A.S., 1994. A study of yields from “I-214” Poplar Plantations, Ministry of Forests Poplar and Fast Growing forest Trees Research Institute, Publications Series No. 5, ISSN 1300-3933, İzmit.
- Boardman, B.E., Senft, J.F., McCabe, G.P. and Ladisch, C.M., 1992. Colorimetric Analysis in Grading Black Walnut Veneer, Wood and Fiber Science, 24, 1, 99-107.
- Bostancı, Ş., 1987. Kağıt Hamuru Üretimi ve Ağartma Teknolojisi, K.T.Ü. Basımevi, Trabzon.
- Browning, 1963. The Chemistry of Wood, John Wiley & Sons, New York.

- Chang, S.T. and Chang, H.T. 2001a. Comparisons of the Photostability of Esterified Wood, Polymer Degradation and Stability, 71, 2, 261-266.
- Chang, S.T. and Chang, H.T., 2001b. Inhibition of the Photodiscoloration of Wood by Butyrylation, Holzforschung, 55, 255-259.
- Chang, S.T. and Cheng, S.S., 2001. Effects of Environmental Factors on the Color of Sugi (*Cryptomeria japonica* D. Don) Yellowish Heartwood, Holzforschung, 55, 5, 459-463.
- Chang, H.T. and Chang, S.T., 2002. Moisture Excluding Efficiency and Dimensional Stability of wood Improved by Acylation, Bioresource Technology, 85, 201-204.
- Chauhan, S.S., Aggarwal, P., Karmarkar, A. and Pandey, K.K., 2001. Moisture Adsorption Behaviour of Esterified Rubber Wood (*Hevea Brasiliensis*), Holz als Roh-und Werkstoff, 59, 250-253.
- Chow, P., Harp, T., Meimban, R., Youngquist, J.A. and Rowell, R.M., 1994. Biodegradation of Acetylated Southern Pine and Aspen Composition Board, The International Research Group on Wood Preservation, 29 May-3 June, 1994, Bali, Indonesia, Doc.No: IRG/WP/94-40020, 6 p.
- Chow, P., Harp, T., Meimban, R., Youngquist, J.A. and Rowell, R.M., 1996. Effects of Acetylation on the Dimensional Stability and Decay Resistance of Kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) Fiberboard, The International Research Group on Wood Preservation, 19-24 May, West Indies, Doc.No: IRG/WP/96-40059, 7 p.
- Chrismont, A., 1998. Color and Colorimetry, Ed. 3C, Conseil, Paris, 30 pp.
- Clemons, C., Young, R.A. and Rowell, R.M., 1992. Moisture Sorption Properties of Composite Boards from Esterified Aspen Fiber, Wood and Fiber Science, 24, 3, 353-363.
- CIE, 1998. Colorimetry, CIE Publication No 15.2. 2nd Ed. Commission Internationale de l'Eclairage, Vienna, Austria, 74 .pp
- Dawson, B.S.W., Franich, R.A., Kroese, H.W. and Steward, D., 1999. Reactivity of Radiata Pine Sapwood Towards Carboxylic Acid Anhydrides, Holzforschung, 53, 195-198.
- DIN 52351, 1956. Prüfung von Holzfaserplatten, Bestimmung des Feuchtigkeitsgehalts, der Wasseraufnahme und der Dickenquellung, DIN, Köln.
- EN 84, 1997. Wood Preservatives, Accelerated Ageing of Treated Wood Prior to Biological Testing-Leaching Procedure, CEN, Brussels.
- EN 310, 1993. Particleboards and Fiberboards, Determination of Modulus Elasticity in Bending and of Bending Strength, CEN, Brussels.

- EN 317, 1993. Particleboards and Fiberboards, Determination of Swelling in Thickness After Immersion in Water, CEN, Brussels.
- EN 319, 1993. Particleboards and Fiberboards, Determination of Tensile Strength Perpendicular to the Plane of the Board, CEN, Brussels.
- EN 323, 1993. Wood-Based Panels, Determination of Density, CEN, Brussels.
- English, B., Youngquist, J.A., Krzysik, A.M., 1994. Lignocellulosic Composites, *In: Gilbert, Richard D., ed. Cellulosic Polymers, Blends and Blends and Composites*. New York, Hanser Publishers: 115-130, Chapter 6.
- English, B., Chow, P. and Bajwa, D.S., 1997. Processing into Composites, Chapter 8, *In: Rowell, R.M., Young, R.A. and Rowell, J.K., Paper and Composites from Agro-Based Resources*, CRC Lewis Publishers, Nwe York, London, Tokyo, 301-326
- Epmeier, H., Westin, M., Rapp, A. O. and Nilsson, T., 2003. Comparison of Properties of Wood Modified by 8 Different Methods-Durability, Mechanical and Physical Properties, European Conference on Wood Modification, Belgium, Ghent, 121-141.
- Ernst, K., 1997. Entwicklungsmöglichkeiten von MDF, Holz als Roh-und Werkstoff, 55, 3-8.
- Eroğlu, H., 1994. Lif Levha Endüstrisi Ders Notları, K.T.Ü. Basımevi, Trabzon.
- Eroğlu, H. ve Usta, M., 2000. Liflevha Üretim Teknolojisi, K.T.Ü. Basımevi, Trabzon.
- Erten, P., 1992. Karakavak ve Melez Kavakların Çeşitli Yöntemlerle Emprenyesi, 1. Ulusal Orman Ürünleri Endüstri Kongresi “ORENKO’92” I.Cilt, Trabzon, 22-25 Eylül 1992, 414-427.
- Evans, P.D., 1998. Weather Resistance of Wood Esterified with Dicarboxylic Acid Anhydrides, Holz als Roh-und Werkstoff, 56, 294.
- Feist, W.C., 1988. Weathering Performance of Finished Southern Pine Plywood Siding, Forest Product Journal, 38,3, 22-28.
- Feist, W.C., Rowell, R.M. and Youngquist, J.A., 1991. Weathering and Finish Performance of Acetylated Aspen Fiberboard, Wood and Fiber Science, 23, 2, 260-272.
- Felthouse, T.R., Burnett, J.C., Horell, B., Mumney, M.J., Kuo, Y.J., 2001, Maleic Anhydride, Maleic Acid and Fumaric Acid, http://jwsck.interscience.wiley.com:8095/kirk_articles_fs.html 18.01.2002.
- Fengel, D. and Wegener, G., 1989. Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Walter de Gruyter, Berlin, Germany.
- Freddi, G., Tsukada, M. and Shiozaki, H., 1999. Chemical Modification of Wool Fibers with Acid Anhydrides, Journal of Applied Polymer Science, 71, 1573-1579.

- Gomez-Bueso, J., Westin, M., Torgilsson, R., Olesen, P.O. and Simonson, R., 2000. Composites Made from Acetylated Lignocellulosic Fibers of Different Origin. Part I. Properties of Dry-Formed Fiberboards, Holz als Roh-und Werkstoff, 58, 9-14.
- Gressel, P., 1984. Einfluß des Sorptionsverhaltens auf die Eigenschaften von Spanplatten, Holz als Roh-und Werkstoff, 42, 393-398.
- Hafizoğlu, H., 1987. Orman Ürünleri Kimyası Ders Notları, K.T.Ü. Basımevi, Trabzon.
- Hassan, M.L., Rowell, R.M., Fadl, N.A., Yacuob, S.F. and Christiansen A.W., 2000a Thermoplasticization of Bagasse. I. Preparation and Characterization of Esterified Bagasse Fibers, Journal of Applied Polymer Science, 76, 561-574.
- Hassan, M.L., Rowell, R.M., Fadl, N.A., Yacuob, S.F. and Christiansen A.W., 2000b. Thermoplasticization of Bagasse. II. Dimensional Stability and Mechanical Properties of Esterified Bagasse Composite, Journal of Applied Polymer Science, 76, 515-586.
- Haygreen, J.G. and Bowyer, J.L., 1996. Forest Products and Wood Science, Third Edition, Iowa State University Press, Ames, Iowa, USA.
- Hiziroğlu, S., 1996. Surface Roughness Analysis of Wood Composites: A Stylus Method, Forest Products Journal, 46 (7/8), 67-72.
- Hiziroğlu, S., 2005. Surface Roughness Evaluation of Medium Density Fiberboard (MDF) Using Stylus and Pneumatic Methods, Holz als Roh-und Werkstoff, 63, 81-82.
- Hill, C.A.S. and Jones, D., 1996. The Dimensional Stabilisation of Corsican Pine Sapwood by Reaction with Carboxylic Acid Anhydrides, The Effects of Chain Length, Holzforschung, 50, 457-462.
- Hill, C.A.S. and Mallon, S., 1998. The Chemical Modification of Scots Pine with Succinic Anhydride or Octenyl Succinic Anhydride. I. Dimensional Stabilisation, Holzforschung, 52, 427-433.
- Hill, C.A.S., 2000. Chemical Modification of Wood: A Review of the Literature, A Report for the Thematic Network on Wood Modification Under Work Package 4, Contract Number G1RT-CT-2000-05002.
- Hill, C.A.S. and Khalil, H.P.S.A., 2000. Effect of Fiber Treatments on Mechanical Properties of Coir or Oil Palm Fiber Reinforced Polyester Composites, Journal of Applied polymer Science, 78, 1685-1697.
- Hill, C.A.S., Çetin, N.S., Quinney, R.F., Derbyshire, H., Ewen, R.J., 2001. An Investigation of the Potential for Chemical Modification and Subsequent Polymeric Grafting as A Means of Protecting Wood Against Photodegradation, Polymer Degradation and Stability, 72, 133-139.

- Hill, C.A.S., Hale, M. and Forster, S., 2004. Investigations of the Role of Cell Wall Moisture Content and Micropore Blocking in the Decay Protection Mechanism of Anhydride Modified Wood, Final Workshop COST Action E22 'Environmental Optimisation of Wood Protection, Lisboa, Portugal, 22-23 March 2004, 8 p.
- Homan, W., Tjeerdsma, B., Beckers, E. and Jorissen, A., 2000. Structural and Other Properties of Modified Wood, World Conference on Timber Engineering, July 31-August 3, Whistler Resort, British Columbia, Canada.
- Hon, D.N.S., 1973. Formation of Free Radicals in Photoirradiated Cellulose and Related Compounds, *Journal Polym.Sci.Chem.Ed.* 13, 955.
- Hon, D.N.S., 1979. Photooxidative Degradation of Cellulose. Reactions of the Cellulosic Free Radicals with Oxygen, *J. Polym. Sci. Polym., Chem. Ed.*, 17, 441-454.
- Hon, D.N.S. and Glasser, W., 1979. On Possible Chromophoric Structures in Wood and Pulps, *Polymer Plast. Technol. Eng.*, 12, 159-179.
- Hon, D.N.S. and Feist, W.C., 1981. Free Radical Formation in Wood: The Role of Water, *Wood Science*, 14, 1, 41-48.
- Hon, D.N.S., 1991. Photochemistry of wood. In: Hon, D.N.-S and Shiraishi, N., eds. Wood and Cellulosic Chemistry, Marcel Dekker, New York, 525-555.
- Hon, D.N.S. and Xing, L.M., 1992. In: Thermoplasticization of Wood by Esterification, ACS Symposium Series 489, American Chemical Society, Washington, DC, p. 118.
- Hon, D.N.S., 1995. Stabilization of Wood Color: Is Acetylation Blocking Effective?, *Wood and Fiber Science*, 24, 4, 360-367.
- Hon, D.N.S and Minemura, N., 2000. Color and Discoloration Chapter 9, In: Hon, D.N.S and Shiraishi, N., Wood and Cellulosic Chemistry, Second Edition, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 385-442.
- Huş, S., 1977. Ağaç Malzeme Tatkalları, İ.Ü. Orman Fakültesi, Fakülte yayın No.242, Kutulmuş Matbaası, İstanbul.
- Imamura, Y., Rowell, R.M., Simonson, R. and Tillman, A.M., 1988. Bending-Creep Tests on Acetylated Pine and Birch Particle Boards During White and Brown-Rot Fungal Attack, *Paperi ja Puu-Paper and Timber*, 9, 816-820.
- Johansson, L.N.A., 1983. MDF-Mitteldichte Faserplatten, *Holz als Roh-und Werkstoff*, 41, 255-260.
- Kamdem, P. and Grelier, S., 2002. Surface Roughness and Color Change of Copper Amine nad UV Absorber-Treated Red Maple (*Acer rubrum*) Exposed to artificial Ultraviolet Light, *Holzforschung*, 56, 473-478.

- Khalil, H.P.S.A., Ismail, H., Ahmad, M.N., Ariffin, A., Hassan, K. 2001. The Effect of Various Anhydride Modifications on Mechanical Properties and Water Absorption of Oil Palm Empty Fruit Bunches Reinforced Polyester Composites, Polymer International, 50, 395-402.
- Kleinert, T.N. and Marraccini, L.M., 1966. Aging and Color Reversion of Bleached Pulps. Pulp Extractives from Air Aging at High Humidity, Svensk Papperstidn, 69, 159-160.
- Klumpers, J. and Janin G., 1992. Influence of Age and Annual Ring Width on the Color of Oaks, Holz als Roh-und Werkstoff, 50, 167-171.
- Kollmann, F.P.F., Kuenzi, E.W. and Stamm, A.J., 1975. Principles of Wood Science and Technology II., Wood Based Materials, Springer Verlag, Berlin, 672 p.
- Kruse, J. und Parameswaran, N., 1978. Abbau von Rindenplatten Durch Holzzerstörende Pilze, Holz als Roh-und Werkstoff, 36, 361-370.
- Leary, G.J., 1967. The Yellowing of Wood by Light. Tappi J., 50, 1, 17-19.
- Leary, G.J., 1968. The Yellowing of Wood by Light. Part II., Tappi J., 51, 6, 257-260.
- Li, J.Z., Furuno, T. and Katoh, S., 2001. Wood Propionylation in the Presence of Catalysts, Wood and Fiber Science, 33, 2, 255-263.
- Lignovisionen, 2002. Modifiziertes Holz: Eigenschaften und Märkte, Band 3, Institut für Holzforschung (ihf) und der Verband Holzwirte Österreichs-VHÖ, Wien.
- Liska, J.A., 2004. Part I. Technical Aspects, <http://www.fao.org/docrep/c3848e/c3848e06.htm>, 20 Ekim 2004.
- Mahlberg, R., Paajanen, L., Nurmi, A., Kivistö, A., Koskela, K. and Rowell, R.M., 2001. Effect of Chemical Modification of Wood on the Chemical and Adhesion Properties of Wood Fiber/Polypropylene Fiber and Polypropylene/Veneer Composites, Holz als Roh-und Werkstoff, 59, 319-326.
- Maldas, D. and Kokta, B.V., 1990. Influence of Phthalic Anhydride as a Coupling Agent on the Mechanical Behavior of Wood Fiber-Polystyrene Composites, Journal of Applied Polymer Science, 41, 185-194.
- Maldas, D. and Kokta, B.V., 1991. Influence of Maleic Anhydride as a Coupling Agent on the Performance of Wood Fiber-Polystyrene Composites, Polymer Engineering and Science, Vol.31, 18, 1351-1357.
- Maloney, T.M., 1996. The Family of Wood Composite Materials, Forest Products Journal, 46, 2.

- Marchetti, V., Clément, A., Gérardin, P. and Loubinoux, B., 2000. Synthesis and Use of Esterified Sawdusts Bearing Carboxyl Group for Removal of Cadmium (II) from Water, Wood Science and Technology, 34, 167-173.
- Marcovich, N.E., Reboreda, M.M., Aranguren, M.I., 1996. Sawdust Modification: Maleic Anhydride Chemical Treatment, Holz als Roh-und Werkstoff, 54, 189-193.
- Marcovich, N.E., Aranguren, M.I. and Reboreda, M.M., 2001. Modified Woodflour as Thermoset Fillers Part.1 Effect of The Chemical Modification and Percentage of Filler on The Mechanical Properites, Polymer, 42, 815-825.
- Matsuda, H. and Ueda, M., 1985b. Preparation and Utilization of Esterified Woods Bearing Carboxyl Groups III. Heat and Moisture Stability of Esterified Woods, Mokuzai Gakkaishi, 31, 2, 103-108.
- Matsuda, H. and Ueda, M., 1985a. Preparation and Utilization of Esterified Woods Bearing Carboxyl Groups. IV. Plasticization of Esterified Woods, Mokuzai Gakkaishi, 31, 3, 215-221.
- Matsuda, H., 1987. Preparation and Utilization of Esterified Woods Bearing Carboxyl Groups, Wood Science and Technology, 21, 75-88.
- Mishra, S., Naik, J.B. and Patil, Y.P., 2000. The Compatibilising Effect of Maleic Anhydride on Swelling and Mechanical Properties of Plant-Fiber-Reinforced Novolac Composites, Composites Science and Technology, 60, 1729-1735.
- Mishra, S., Naik, J.B. and Patil, Y.P., 2004. Studies on Sweling Properites of Wood/Polymer Composites Based on Agro-Waste and Novolac, Advances in Polymer Technology, 23, 1, 46-50.
- Mitsui, K., Takada, H., Sugiyama, M. and Hasegawa, R., 2001. Changes in the Properties of Light-Irradiated Wood with Heat Treatment Part.1 Effect of Treatment Conditions on the Change in Color, Holzforschung, 55, 601-605.
- Nikitin, N.I., 1966. The Chemistry of Cellulose and Wood, Jerusalem.
- Nimz, H.H., 1988. Grundlagen der Holzchemie, Institut für Holzchemie und Chemische Technologie des Holzes, Hamburg, 160 pp.
- Norrström, H., 1969. Light Absorbing Properties of Pulp and Paper Components, Svensk Paperstidn, 72, 25-38.
- Oh, Y.S., 1999. Evaluation of Melamine-Modified Urea-Formaldehyde Resin Binders for Particleboard, Forest Products Journal, 49, 11/12, 31-34.
- Okino, E.Y.A., Rowell, R.M., Santana, M.A.E. and De Souza, M.R., 1998a. Decay of Chemically Modified Pine and Eucalyptus Flakeboards Exposed to White-and Brown-Rot Fungi, Ciéncia e Cultura Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science, 50, 1, 52-55.

Örs, Y., 1986. Fiziksel ve Mekanik Ağaç Tek. I.Kısim Ders Notları, K.T.Ü. Basimevi, Trabzon.

Östman, B.A.L., 1983. Surface Roughness of Wood-Based Panels After Aging, Forest Products Journal, 33, 7/8, 35-42.

Papadopoulos, A.N. and Traboulay, E., 2002a. Dimensional Stability of OSB Made from Acetylated Fir Strands, Holz als Roh-und Werkstoff, 60, 84-87.

Papadopoulos, A.N., Hale, M.D. and Hill, C.A.S., 2002b. Efficacy of Linear Chain Carboxylic Acid Anhydrides as Wood Protection Chemicals, The International Research Group on Wood Preservation, 12-17 May, Cardiff, Wales, United Kingdom, Doc.No:IRG/WP 02-30295.

Papadopoulos, A.N. and Hill, C.A.S., 2002c. The Biological Effectiveness of Wood Modified with Linear Chain Carboxylic Acid Anhydrides Against Coniophora Puteana, Holz als Roh-und Werkstoff, 60, 329-332.

Papadopoulos, A.N. and Gkaraveli, A., 2003a. Dimensional Stabilization and Strength of Particleboard by Chemical Modification with Propionic Anhydride, Holz als Roh-und Werkstoff, 61, 142-144.

Papadopoulos, A.N. and Hill, C.A.S., 2003b. The Sorption of Water Vapour by Anhydride Modified Softwood, Wood Science Technolgy, 37, 221-231.

Papadopoulos, A.N., 2005. Moisture Adsorption Isotherms of Two Esterified Greek Hardwoods, Holz als Roh-und Werkstoff, 63, 123-128.

Parker, D.E., Plackett, D.V. and Dunningham, E.A., 1992. Absorption of Copper by Chemically Modified Radiata Pine, Chemical Modification of Lignocellulosics, Rotorua, New Zealand, 7-8 November 1992, FRI-Bulletin, No:176, 58-66.

Peng, J.Y., Minami, K. and Yoshimoto, T., 1976. Photodegradation of Wood. XXIX. Photolysis of Monosaccharides, Oligosaccharides and Methylglucosides., Mokuzai Gakkaishi, 22, 511-571.

prENV 12038, 2001. Durability of Wood and Wood-Based Products-Wood-Based Panels, Method of Test for Determining the Resistance Against, Wood Destroying Basidiomycetes, CEN, Brussels.

Rijckaert, V., Van Acker, J. and Stevens, M., 1998. Decay Resistance of High Performance Biocomposites Based on Chemically Modified Fibres, The International Research Group on Wood Preservation, Maastricht, The Netherlands, 12-19 June, Doc.No: IRG/WP 98-40120, 11p.

Rolleri, A., 2003. Characterization of Wood-Based Panels Surfaces by Contact and Non-Contact Methods, PhD, Faculty of Forest Sciences and Forest Ecology of Georg-August-University Göttingen, Germany, 132 s.

- Rowell, R.M. and Ellis, D., 1981. Bonding of Isocyanates to Wood, Amer. Chem. Soc. Symp. Series, 172, 263-284.
- Rowell, R.M., 1984. Penetration and Reactivity of Cell Wall Components, Chapter 4, American Chemical Society.
- Rowell, R.M., 1986. Simonson, R. and Tilmann, A.M., A Simplified Procedure for the Acetylation of Chips for Dimensionally Stabilized Particleboard Products, Paperi ja Puu-Papper och Trä, 10, 740-744.
- Rowell, R.M., Rowell, J.S., 1988. Moisture Sorption Properties of Acetylated Lignocellulosic Fibers, Proceedings of the 10th Cellulose Conference; May- 29 June 2, Syracuse, NY. New York, 343-355.
- Rowell, R.M., Imamura, Y., Kawai, S., Norimoto, M., 1989. Dimensional Stability, Decay Resistance and Mechanical Properties of Veneer-Faced Low-Density Particleboards Made from Acetylated Wood, Wood and Fiber Science, 21, 1, 67-79.
- Rowell, R.M., 1990a. Chemical Modification of Lignocellulosic Fibers To Produce High-Performance Composites, In: Glass, J. Edward; Swift, Graham, eds. Agricultural and Synthetic Polymers-Biodegradability and Utilization, ACS symposium series 433. American Chemical Society 197th National Meeting, 1989 April 9-14, Dallas, TX. Washington, DC: American Chemical Society, Chapter 21.
- Rowell, R.M., 1990b. Materials Science of Lignocellulosic, Proceedings, Materials Research Society Symposium, Aril 18-20, San Francisco, Vol.197, 3-9.
- Rowell, R.M. and Clemons, C.M., 1992. Chemical Modification of Wood Fiber for Thermoplasticity, Compatibilization with Plastics, and Dimensional Stability, In: Maloney, Thomas M., ed. Proceedings of 26th International Particleboard/Composite Materials Symposium, 7-9 April, Pullman, WA: Washington State University, 251-259.
- Rowell, R.M., Cleary, B.A., Rowell, J.S., Clemons, C., Young, R.A, 1993. Results of Chemical Modification of Lignocellulosic Fiber for Use in Composites, In: Wood-Fiber/Polymer Composites: Fundamental Concepts, Processes, and Material Options: Proceedings of 1st Wood Fiber-Plastic Composite Conference; Madison, WI and 45th annual meeting of the Forest ProductsSociety; New Orleans, LA. Madison; WI: Forest Products Society, 121-127.
- Rowell, R.M., 1995. Chemical Modification of Agricultural Fibers for Property Enhanced Composites, Research in Industrial Application of Non Food Crops, I. Plant Fibres, Proceedings of a Seminar, May 1995, Copenhagen, Denmark, Lyngby, Denmark Academy of Technical Sciences, 49-70.
- Rypáček, V., 1966. Biologie Holzzerstörender Pilze, VEB Gustav Fischer, Jena, S. 211.

- Sandermann, W. und Lüthgens, M., 1953. Untersuchungen über Verfärbung von Hölzern, Holz als Roh-und Werkstoff, 11, 435-440.
- Sandermann, W. and Schlumbom, F., 1962. On the Effect of Filtered Ultraviolet Light on Wood. Part II. Kind and Magnitude of Color Difference on Wood Surfaces, Holz als Roh-und Werkstoff, 20, 285-291.
- Schneider, A., 1973. Über das Sorptionverhalten von mit Phenol-und Harnstoffharz verleimten Holzspanlatten, Holz als Roh-und Werkstoff, 31, 425-429.
- Schneider, T., 2000. Untersuchungen Über den Einfluß von Aufschlußbedingungen des Holzes und der Faserstofftrocknung auf die Eigenschaften von Mitteldichten Faserplatten (MDF), PhD, Holzbiologie und Holztechnologie der Georg-August-Universität Göttingen, Göttingen.
- Stamm, A.J., 1964. Wood and Cellulose Science, Ronald Press Company, New York.
- Suchsland,O. and Woodson, G.E., 1986. Fiberboard Manufacturing Practices in the United States, Agric. Handbook 640, Washington, DC: U.S. Department of Agriculture.
- Sumi, Y., Yale, R.D., Meyer, J.A., Leopold, B. and Ranby, B.G., Tappi, 47,10 (1964), 621-642.
- Sutter, H.P., 2002. Holzschädlinge an Kulturgütern Erkennen und Bekämpfen, 4. Auflage, Verlag Paul Haupt Bern, Stuttgart-Wien.
- Suttie, E.D., Hill, C.A.S., Jones, D. and Orsler, R.J., 1997. Assessing the Bioresistance Conferred to Solid Wood by Chemical Modification, The International Research Group on Wood Preservation, 25-30 May 1997, Whistler, Canada, Doc.No: IRG/WP 97-40099, 23 p.
- Suttie, E.D., Hill, C.A.S., Jones, D. and Orsler, R.J., 1999. Chemical Modified Solid Wood, I. Resistance to Fungal Attack, Mat. und Org., 32, 159-182.
- Timar, M.C., Pitman, A. and Mihai, M.D., 1998. The Decay Resistance of Chemically Modified Aspen Composites to the White Rot Fungus *Coriolus versicolor* (L.) Quelet., International Research Group on Wood Preservation, Maastricht, The Netherlands, 14-19 June, 1998, Doc.No: IRG/WP 98-40122, 10 p.
- Timar, M.C., Pitman, A. and Mihai, M.D., 1999. Biological Resistance of Chemically Modified Aspen Composites, International Biodeterioration & Biodegradation, 43, 181-187.
- Timar, M.C., Mihai, M.D., Maher, K. and Irle, M., 2000. Preparation of Wood with Thermoplastics Properties Part 1. Classical Synthesis, Holzforschung, 54, 71-76.
- Timar, M.C., 2003. Thermoplasticisation of Wood by Chemical Modification, A Possible Novel Way to High Performance Wood Composites and Alternative Technologies, European Conference on Wood Modification, Belgium, Ghent, 307-316.

URL-1, 2004, www.goldboard.com/products/gluing-pf.htm., 20.10.2004.

Usta, M., Serin, Z., Gümüşkaya, E. and Küçükömeroğlu, T., 2000. The Effect of Acetylation on Some Properties of Medium Density Fiberboard, The BioComposite Centre, Proceedings of the European Panel Products Symposium North Wales Conference Centre Llandudno, UK.

Van Acker, J., 2000. Assessment of the Biological Performance of Wood and Wood-Based Panel Products in Relation to End-Use, PhD, University of Ghent, Belgium.

Van Acker, J., Stevens, M. and De Clercq, E., 2001. Evaluation of the European Standard ENV 12038 for Durability Testing of Plywood, The International Research Group on Wood Preservation, 20-25 May 2001, Nara, Japan, Doc.No: IRG/WP 01-20237.

Van Acker, J., Nurmi, A., Tomkinson, J., Werf, B.V., Zee, M.V. and Westin, M, 2003. Scaling up of some New Chemical Modification Systems, European Conference on Wood Modification, Ghent, 329-340.

Wang, S., Pizzi, A., 1997. Succinaldehyde Induced Water Resistance Improvements of UF Wood Adhesives, Holz als Roh-und Werkstoff, 55, 9-12.

Wiberg, P., 1996. Colour Changes of Scots Pine and Norway Spruce, A Comparison Between Three Different Drying Treatments, Holz als Roh-und Werkstoff, 54, 349-354.

Wodzicki, T.J., 2001. Natural Factros Effecting Wood, Wood Science and Tecnology, 35(1-2), 5-26.

Xiao, B., Sun, X.F. and Sun R.C., 2001. The Chemical Modification of Lignin with Succinic Anhydride in Aqueous Systems, Povmer Degradation and Stability, 71, 2, 223-231.

Yamagishi, T., Yoshimoto, T. and Minami, K., 1970. Photodegradation of Wood. VII. Isolation and Photodegradation of O-acetylated Xylan (hemicellulose) from Linden Wood. Mokuzai Gakkaishi, 16, 87-91.

Yeo, H., Smith, W.B. and Hanna, R.B., 2002. Determination of Surface Moisture Content of Wood Utilizing a Colorimetric Technique, Wood and Fiber Science, 34,3, 419-424.

Yıldız, Ü.C., 1994. Bazı Hızlı Büyüyen Ağaç Türlerinden Hazırlanan Odun-Polimer Kompozitlerinin Fiziksel ve Mekaniksel Özellikleri, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

ÖZGEÇMİŞ

06.11.1973 yılında Almanya'da doğan Zehra ODABAŞ SERİN, 1991 yılında Trabzon Lisesinden mezun oldu. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümüne kayıt yaptırdı ve lisans öğrenimini 1995 yılında birincilikle tamamladı. Eylül 1995'de K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başladı ve 1996 yılında K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından Araştırma Görevlisi olarak atandı. 1999 yılında yüksek lisans öğrenimini tamamladı.

1998 yılında 2 ay (Leipzig), 2001'de 1 ay (Essen) ve Ağustos 2003-Şubat 2004 tarihleri arasında 6 ay (Göttingen), Ağustos 2004-Ekim 2004 arasında (Göttingen) 3 ay olmak üzere DAAD (Deutscher Akademischer Austauschdienst) bursu nedeniyle Almanya'da görevlendirildi. Mayıs-Temmuz 2004 tarihleri arasında Almanya'da Georg-August Üniversitesi, Odun Biyolojisi ve Teknolojisi Anabilim Dalında 3 ay süreyle "Silanisierung von Holzfasern, Holzspänen und deren Anwendung in einer Polymermatrix" isimli projede yer aldı. 2000-2002 yılları arasında Tübitak BAYG Bilim Adamı Yetiştirme Grubu'nun bursuna layık görüldü.

Mart 2004 tarihine kadar araştırma görevliliğini yürüten Zehra ODABAŞ SERİN evli olup, İngilizce ve Almanca bilmektedir.