

ODUNUN FOTODEGREDASYONU

Ali TEMİZ
Ümit C. YILDIZ
Hüseyin KIRCI
Engin D. GEZER
Sibel YILDIZ

KTÜ, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Müh. Bölümü, 61080 TRABZON

Geliş Tarihi: 22.09.2004

Özet: Ahşap malzeme yüzyıllardır çok yönlü ve yoğun bir şekilde kullanım alanına sahip olmakla birlikte diğer tüm biyolojik materyaller gibi çevresel faktörlerin etkisine açıktır. Dış ortama bırakılan işlem görmemiş doğal odun, kimyasal, mekanik ve enerji kaynaklı faktörlerinin birleşimiyle meydana gelen degradasyona maruz kalmaktadır. Bu derleme çalışmasında; dış ortamda ağaç malzemedeki meydana gelen makroskopik, mikroskopik, kimyasal ve fiziksel değişiklikler özetlenmiş ve fotodegradasyon olayı mekanizması ve önleme yöntemleri belirtilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fotodegradasyon, UV, Dış ortam

PHOTODEGRATION OF WOOD

Abstract: Wood has been recognized for centuries throughout the world for its versatile and attractive engineering and structural properties. However, like other biological materials, wood is susceptible to environmental degradation. Deterioration of wood in natural weathering process involves very complex combination of chemical, mechanical and light energy factors contribute to what is described as weathering. In this review, the influence of outdoor weathering on the macroscopic, microscopic, chemical and physical changes was described. The mechanisms of photodegradation and protection of wood surfaces are summarized.

Keywords: Photodegradation, UV, Outdoor weathering

1. GİRİŞ

Ahşap malzeme, doğada en çok bulunan ve bina içi ve dışı uygulamalarda en çok tercih edilen yapısal materyaldir. Diğer tüm biyolojik materyaller gibi, ahşap malzemedeki dış ortamda UV ışığı, rutubet, sıcaklık, rüzgar, ve diğer atmosferik faktörlerin (oksijen, hava kirletici gazlar (sülfür dioksit, nitrojen dioksit vb.) etkisiyle degradasyona maruz kalmaktadır (1-22). Bu faktörler arasında, UV ışığının neden olduğu fotodegradasyon olayı dış ortam faktörleri içinde en önemli kabul edilenidir (1-4).

Odunun fotodegradasyonunu etkileyen ana faktör; yapısında bulunan kromoforik gruplardır. Foto-kimyasının ilk kuralında; (Grothus-Drapper kuralı) fotokimyasal bir reaksiyonun oluşabilmesi için sistemin bazı bileşenlerinin ışığı absorbe etmesi gerektiği bildirilmiştir (1, 3). Odun bileşenlerindeki kromoforik gruplar (karbonil, karboksil, kinon, peroksit, hidroperoksit, konjuge çifte bağlar, asetil vb.) bu kuralı sağlamaktadır.

Hon ve Glasser (1979) odunun yapısında bulunan kromoforik grupları aşağıdaki şekilde sınıflandırmıştır (1, 2):

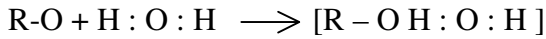
Kromoforik fonksiyonel gruplar	: Fenolik hidroksil, çifte bağlar, karbonil grupları vb.
Kromoforik sistemler	: Kinonlar, kinon metitler, bifenil vb.
Leuco- Kromoforik sistemler	: Metilenkinon, fenanthrenekinonlar, fenil naftalendion, bimetilen-kinon vb.
Ara maddeler	: Serbest radikaller
Kompleks oluşturanlar	: Metal iyonlarla yapısal formül oluşturanlar

Odunda fotodegradasyon olayının gerçekleşebilmesi için kimyasal bağların yeterli ışık enerjisi ile koparılması gerekmektedir. Güneş ışığı, odunda bulunan pek çok karbon-karbon, karbon-oksijen, karbon-hidrojen bağlarını ışığın kuantum enerji düzeyi veya daha yüksek düzeylerde degrade edilebilir. Bunun sonucu olarak da odunun yüzeyinde çok çeşitli kimyasal değişiklikler meydana gelir (1, 3).

UV ışığı, 75 µm'den, görünebilir ışık ise (400-750 nm) 200 µm'den daha derinlere penetre olamaz. 400-700 nm'lik dalga boyuna sahip görünebilir ışık kimyasal bağlarda herhangi bir kopmaya neden olmazlar. Çünkü enerjileri 70 kcal/mol'den daha azdır (3).

Kromoforik grup ve ışık etkisinin yanısıra, su ve oksijen de odunun dış ortam degradasyonunda önemli faktörler arasında kabul edilmektedir. Su molekülleri, odun yapısı içinde penetre olup hücre çeperini genişleterek hidrojen bağlarında bir azalmaya neden olmaktadır. Su molekülleri yüksek polaritelerinden dolayı, serbest radikalleri kendilerine çekebilmekte ve onlarla etkileşmeye girebilmektedir. Odun rutubetinin %5-7 oranında bulunması, serbest radikal oluşumunu önemli oranda engellemektedir. Fakat, odun rutubetinin bu değerden daha düşük veya yüksek olması durumunda rutubet serbest radikal oluşumunu ilerletmektedir (1-3).

Su molekülleri, odun yapısı içindeki bölgeleri genişleterek ışığın bu yerlere penetrasyonunu sağlamakta ve serbest radikal oluşum oranını arttırmaktadır. Su molekülleri ile serbest radikaller arasında aşağıda formüle edildiği gibi serbest radikal/su kompleksi oluşmaktadır (1).



R-O : Fenoksi radikali

Oksijen, odunun dış ortamdaki degradasyonunda oksidant olarak rol oynamaktadır. Oksijen molekülleri, serbest radikaller ile tepkimeye girerek polimerik peroksi radikalleri (POO[•]) ve peroksitleri oluşturmaktadır. Bu yüzden oksijen, serbest radikallerin oluşumunu sağlamakta ve ışık etkisiyle oluşan oksitlenmede etkili bir rol oynamaktadır (1).

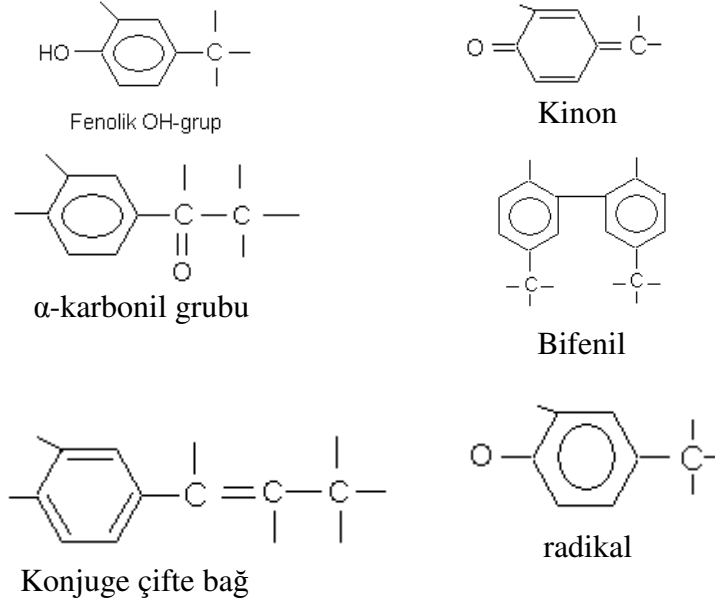
Ahşap malzemenin dış ortamda bozunmasını sağlayan diğer faktörler ise sıcaklık ve hava kirliliğidir (sülfür dioksit, nitrojen dioksit vb.). Bu faktörler, serbest radikallerin ışık tarafından oluşumunu hızlandırır. Ayrıca, odunun ışığı absorplama aralığını genişletebilir veya yeni absorplama merkezleri oluşturabilirler. Işığın etkisi ve serbest radikal gruplarının yoğunluğu, odunun ışık absorplamasında ortamda bulunabilecek kirlenici faktörler ile artış göstermektedir (1-3).

Sıcaklık, UV ışığı ve su kadar önemli değildir. Fakat, sıcaklık artışı ile fotokimyasal ve oksidatif reaksiyon oranı artış göstermektedir. Ayrıca, odunda absorbe edilen suyun donması ve erimesi odunda çatlak ve yarıkların oluşmasına neden olabilir. Bunun yanısıra, asit yağmurları gibi hava kirlenici etmenler ihmal edilmemesi gereken faktörlerden olup, yapılan araştırmalarda kış aylarında havadaki sülfür dioksit oranının odunda yüzey erozyonunu arttığı tespit edilmiştir (1-3).

2. AÇIK HAVA ETKİSİNDE ODUNDA MEYDANA GELEN DEĞİŞİKLİKLER

2.1. Kimyasal Değişiklikler

Tüm odun bileşenleri, UV ışığının etkisine maruz kalabilir. Odunun UV ışığını absorplama etkisine bakıldığında ligninin %80-90, karbonhidratların %5-20 ve ekstraktiflerin %2 oranında UV ışığını absorplama özelliklerine sahip olduğu belirlenmiştir. Bunun temel nedeni ise; kimyasal yapılarda özellikle de kromoforik fonksiyonel gruplardaki farklılık etken olduğu kanısına varılmıştır (Şekil 1) (1, 2, 4, 6).



Şekil 1. Lignin yapısındaki çeşitli kromoforik gruplar (2)

Odundaki UV degradasyon, serbest radikallerin oluşumu ve fenolik hidroksillerin oksidasyonu ile başlamakta ve bunun sonucunda odundaki metoksil ve lignin içeriğinde bir azalma, karboksil ve asidite oranında ise bir artış meydana gelmektedir (1-4, 6, 16).

Forman, 170 saatlik Weatherometer’da bıraktığı örneklerin lignin oranının %27.5’den %18’e kadar metoksil oranının ise %4.97 ‘den %3.04’e kadar azaldığını kaydetmiştir (1).

Evans ve arkadaşları yapmış oldukları bir çalışmada; radiata çamından elde ettikleri kaplamaların (85 µm kalınlığında) asitte çözünmeyen lignin oranının ilk beş günlük dış ortamda bekletme sonucunda %26.2’den %20.3 hızlı bir şekilde azaldığını, ilerleyen günlerde ise bu azalmanın daha yavaş devam ettiğini belirlemişlerdir (11).

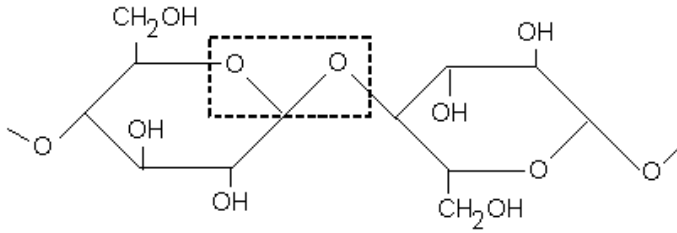
Dış ortam koşullarına maruz bırakılmış bir oduna uygulanan şeker analizi sonucunda ksilan ve arabanın, glukozana göre daha hızlı bir şekilde çözündüğü tespit edilmiştir (3).

Odunun foto-oksidasyonu ve delignifikasyonunun belirlenmesi için yaygın olarak UV-Vis ve Infrared spektrum kullanılmaktadır (1-8, 10, 15-17, 19, 22-25). UV etkisine maruz kalan odunun FTIR spektrum sonuçlarında karbonil gruplarında artış görülürken, ligninin absorpsiyon piklerinde dereceli olarak azalma meydana gelmektedir (1, 3). Karbonil gruplarının artış göstermesi, selüloz ve ligninin oksidasyonu sonucu olurken, lignin içeriğindeki azalmanın sebebi olarak ise; ligninin UV etkisi ile degradasyonu ve çözülebilir degradasyon ürünlerinin yağmur etkisi ile odun yüzeyinden uzaklaşması olarak gösterilmektedir (3).

Yapılan elektron spektroskopisi çalışmalarında; oksitlenmeye uğramış yüzeylerde oksijen içeriğinin karbon içeriğine göre daha fazla olduğu ve sonuç olarak dış ortama maruz bırakılmış odun yüzeyinin selüloz bakımından zengin olduğu ve çözülebilir ligninin bozunma ürünlerinin yağmur suları ile yıkıldığı belirlenmiştir (26).

UV etkisine maruz bırakılan selülozun degradasyonu ile kütle kaybı, α-selüloz içeriği ve polimerizasyon derecesinde azalmalar görülür. Yapılan bir çalışmada, 185 ve 253.7 nm arasında dalga boylarında UV etkisine maruz bırakılan selülozun da degradasyona uğradığı belirlenmiştir. Bu değerden daha düşük dalga boylarında, hidrolitik zincir soyulmasıyla aldehit gruplarının ortaya çıktığı, daha yüksek dalga boylarında ise; oksijen katılmasıyla degradasyona neden olan peroksit grupların oluştuğu belirlenmiştir. UV etkisine maruz kalmış selülozun çözülebilir degradasyon ürünleri incelendiğinde; glukoz, sellobioz,

sellotrioz, ksiloz, ksilo-oligomer, arabinoz ve 3- β -D-glukosiz-D-arabinoz gibi bileşiklerden oluştuğu belirlenmiştir (2). Selülozun uçucu degradasyon ürünleri ise; asetaldehit, propinaldehit, metil formia, aseton, metanol, etanol, metan ve etandır. Selülozun fotolitik degradasyonunda karbon-oksijen, karbon-karbon bağlarının ayrılması için 340-390 kJ/mol bir enerji gerekmektedir. Bu enerji miktarı, 340 ve daha düşük UV ışığının dalga boylarında (350 kJ/mol) sağlanabilmektedir (2). Bu dalga boylarında selüloz ve diğer polisakkaritlerde meydana gelen fotolitik degradasyonun ve absorpsiyonun belirlenmesi kolay değildir. Çünkü, selüloz 200-400 nm dalga boyu aralığında belirgin absorpsiyon göstermemektedir. Absorpsiyonun meydana geldiği kromoforlar, hidroksil, karbonil, karbonil grupları veya glukoz birimlerinde ki C1'de ki asetal grupları olarak kabul edilmektedir (Şekil 2) (2).



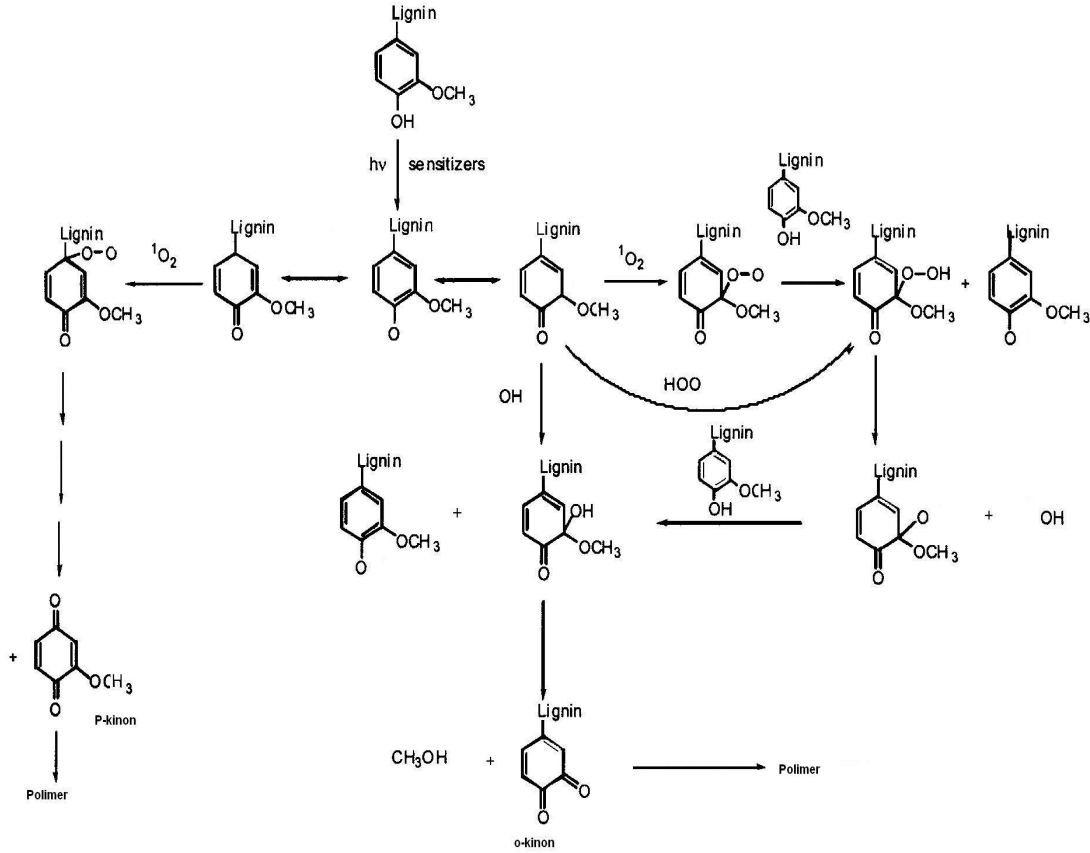
Şekil 2. Selüloz molekülündeki muhtemel kromoforik grup (2)

2.2. Fiziksel Değişiklikler

Odun yüzeyinde ışık ve su etkisiyle koyulaşma oluşmakta ve bunların etkisiyle makroskopik ve mikroskopik açıklıklar ve çatlaklar oluşmaktadır. Yüzeğe yakın kısımlarda hücre çeperi bağlarının dayanımı azalır ve bunun sonucunda degradasyon gerçekleşir. Dış hava koşullarının etkisi devam ettiği takdirde bozunmaya uğramış kısımlar yağmur suları tarafından yıkanır ve yüzey erozyonu devam eder. İğne yapraklı ağaçlar, yapraklı ağaçlara göre daha hızlı degradasyona uğramaktadır.

Dış ortam etkisine bırakılan odunun yüzeyindeki ilk değişiklik odunun sararmasıdır. Bekletme süresine bağlı olarak, sararan odun yüzeyi daha sonra ağarmakta ve sonuçta esmer renge dönmektedir. Odundaki renk değişikliği; 300 ile 400 nm dalga boyundaki UV ışığını absorbe edebilen lignindeki kromoforik grupların modifikasyonu sonucudur. 396 nm'den daha düşük dalga boyları odunun sararmasında, daha uzun dalga boyları ise odunun ağarmasında etkili olmaktadır. Lignin tarafından UV ışığının absorplanması, serbest radikal oluşumuna neden olur. Bu radikaller, ligninin ve selülozun oksijen varlığında depolimerizasyonuna yol açarak hidroksil karbonil, karboksil ve fenoksi radikali gibi oksitlenmiş radikallerin oluşumuna neden olmaktadır. Fenoksil radikali ise, hem monomerik hem de oligomerik yapılardaki orto ve/veya para kinonların oluşumuna yol açmaktadır (Şekil 3). Odunda meydana gelen renk değişiminin yüzeylerde bulunan kinonlardan kaynaklandığı belirtilmektedir (1-6, 16).

Fakat odunun fotodegradasyon olayı o kadar yavaş gelişir ki odun yüzeyi yüzyılda 6.4 mm degradasyona uğramaktadır. Odunlarda yüzey erozyonu, odun yoğunluğuna ve hücre çeperi kalınlığına bağlıdır ve genel olarak yüksek yoğunluktaki odunlarda bu oran daha düşüktür. Dış ortam etkisiyle oluşan bu bozulmalar uygun işlemler ile durdurulabilir veya azaltılabilir (3).



Şekil 3. Fotolitik reaksiyonla lignin yapısında kinon oluşumu (5, 16)

2.3. Mikroskopik Değişiklikler

Odunda dış ortam etkenleri ile bozunmanın ilk işaretleri; ilkbahar odunu traheitlerinin radyal çeperlerinin kenarlı geçitlerindeki büyüyen delikçiklerdir. Daha sonra mikro çatlaklar oluşur. Bu çatlaklar, hücre çeperinin büzülmesi sonucu büyür. Suyun plastikleştirici ve yıkayıcı etkisi, mikro çatlakların gelişmesini ve büyümesini arttırmaktadır (1, 3).

Elektron mikroskobu kullanılarak yapılan araştırmalarda, tüm lifler içinde en dayanıklı kısmın mikrofibriller olduğu belirlenmiştir. Hücre çeperinin farklı tabakalarındaki ayrışmaların, mikrofibril ve tabakalar arasındaki adhezyonun kaybıyla gerçekleştiği tespit edilmiştir. Lifsel yapılardaki zayıflıktan dolayı odundaki tüm boşluk ve açıklıklar genişlemektedir. Fakat odundaki bu degradasyon 2-3 mm'lik yüzey kısımlarında meydana gelmektedir (3).

Dış ortam koşullarına benzetilerek yapılan hızlandırılmış testlerde elde edilen mikroskopik değişiklikler; genellikle birbirine yakın elementler arasında boyuna çatlakların oluşması, hücre çeperindeki boyuna çatlaklar, S_2 tabakasının fibril açısını takip eden ve geçitlere doğru olan diagonal çatlaklar olarak sayılabilir (3).

500 saatlik hızlandırılmış dış ortam testine maruz bırakılan örnekler üzerine yapılan elektron mikroskobu çalışmasında; enine kesitteki örneklerin, hücre çeperlerinin orta lamelden ayrıldığı, hatta sekonder çeperin tamamen kollapsa uğradığı, yüzeylerin pürüzlü hale geldiği bulunmuştur. Bekletme süresi 1000 saate çıkarıldığında ise; traheit çeperlerindeki kenarlı geçitlerin tamamen tahrip olduğu gözlenmiştir. 500 saatlik bekletmeye maruz bırakılan örneklerin rengi soluk sarı olurken, 1000 saatlik bekletmeye maruz bırakılan örneklerin rengi ise açık kahverengi ile koyu kahverengi olarak gözlenmiştir.

Radyal kesitlerde ise; odunun anatomik yapısında meydana gelen ilk değişik geçitlerde olmaktadır. 500 saatlik UV etkisine maruz bırakılan örneklerde, yarı kenarlı geçitlerin hasar gördüğü belirlenmiştir. Bazen de radyal eperler üzerinde çatlak ve boşlukların oluştuğu gözlenmektedir. Bekletme süresinin 1000 saate çıkarıldığı durumlarda ise; kenarlı geitlerdeki degradasyonun çok daha büyük boyutlu olduğu hatta tamamen parçalanmanın olduğu tespit edilmiştir. Ekstrem koşullarda, bozunmanın traheit çeperlerinin radyal kısımlarına yayıldığı ve de bekletme süresinin uzaması ile hücre çeperlerinin tamamen degradasyona uğrayabileceği belirlenmiştir. Bazı ağaç türlerinde kenarlı geçitlerin UV degradasyonu ile kaybolduğu belirlenmiştir (3).

Teğet kesitte en dikkatte değer anatomik değişme, traheitlerin hücre çeperlerindeki kenarlı geçitler boyunca uzanarak giden diagonal mikro çatlaklardır. Bu mikro çatlaklar, hücre çeperi eksenine, diagonal olarak uzanmaktadır. Bu nedenle, mikro çatlakların S_2 tabakasının fibril aırlarında meydana geldiği yargısına varılmaktadır. UV etkisi ile oluşan bu diagonal mikro çatlaklar, S_2 tabakasının fibril doğrultusundaki çekme geriliminden kaynaklanmaktadır (3).

Sonuç olarak dış hava koşullarının odunun mikro yapısında meydana getirdiği değişiklikler; orta lamelin kaybolması, hücrelerin ayrışması ve geçitlerin hasar görmesi, mikro çatlakların oluşması olarak özetlenebilir. Bu mikroskobik değişiklikler odunda daha büyük fiziksel değişikliklere neden olmaktadır (1, 3).

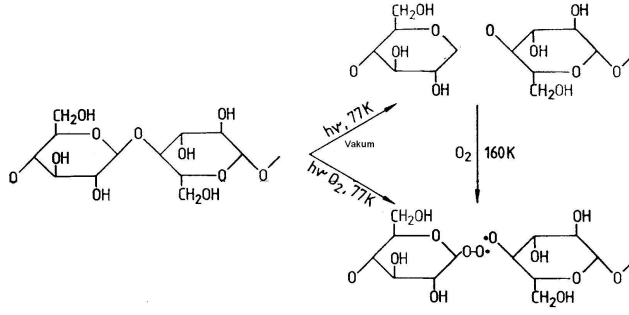
2.4. Odunun Fotodegradasyonunun Kimyası

Ahşap malzemenin yüzeyinde meydana gelen fotodegradasyon olayı, serbest radikal oluşumu ile ilgilidir. (1-21, 24). Odunda meydana gelen serbest radikaller ESR (Electron spin resonance) yardımıyla tespit edilebilmektedir (1-3, 9-11). Serbest radikallerin odundaki oluşumu, süre ve reaksiyonları, ışık kaynağı, maruz bırakılan atmosfer özellikleri, örnek hazırlama şartlarına bağlı olmakla birlikte, odun bileşenlerinde az miktarda da olsa stabil halde serbest radikaller bulunmaktadır. Taze kesilmiş veya karanlıkta bekletilen odunlarda serbest radikal bulunmamakla (veya çok az bulunmakla) birlikte bu örnekler güneş ışığı etkisine maruz bırakıldığında serbest radikal miktarı aşırı derecede artmaktadır. UV ışığı etkisi ile oluşan bu serbest radikaller, odunda genellikle stabil olmayan form halinde bulunmaktadır (1-3).

Odunda meydana gelen serbest radikallerin pek çoğu lignin tarafından oluşturulmaktadır. UV etkisine maruz bırakılmış selüloz üzerine yapılan araştırmalarda, 340 nm'nin altındaki dalga boylarında selülozda serbest radikaller oluşurken, bunun üzerindeki dalga boylarında oluşmadığı belirlenmiştir (1-3).

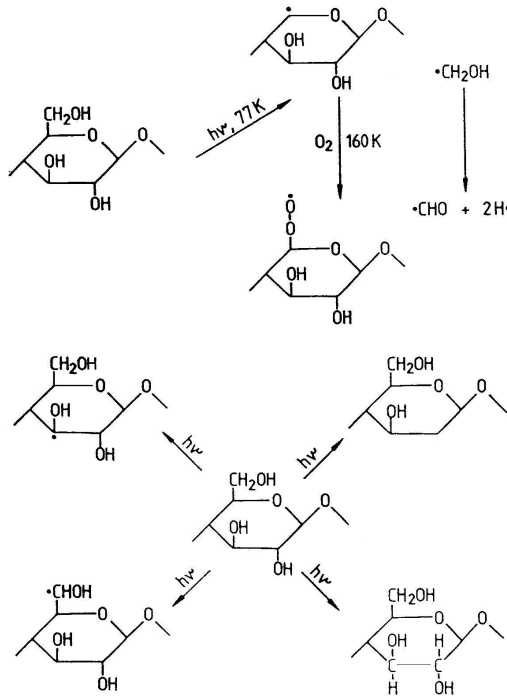
Selüloz biriminde ışık hassasiyetinin yüksek olduğu grupların varlığı, serbest radikal gruplarının oluşmasını etkilemektedir. Bunlar içinde serbest radikal oluşumuna en fazla etkileyen Fe^{+3} iyonudur. Selülozda ki serbest radikal oluşumu, kristallik derecesi, kafes sistemi ve selüloz moleküllerinin düzenine bağlıdır. Selüloz molekülünde iki tip ayrışma görülmektedir. Birincisi; glukozitik bağlar etrafında enerji birikiminin yol açtığı C1 ve C4 atomlarındaki alkosi radikalleri. Bu radikaller (hidrojen ve formil), glikozidik halkalarda ayrışmayı göstermektedir (Şekil 4) (2).

ESR spektrumları sonucu oluşabilecek muhtemel radikaller ise Şekil 5'de (2) gösterilmiştir. C5 ve C6 arasındaki bağların ayrışması sonucu oluşan hidroksimetil radikali, çok hızlı bir şekilde formil ve hidrojen radikaline dönüştüğü için belirlenmemektedir (2).



Şekil 4. UV etkisinin sonucunda selülozda C1 ve C4'de radikal oluşum mekanizması

(2).



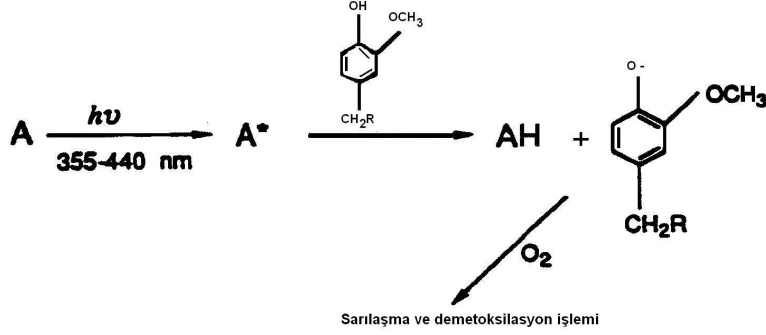
Şekil 5. UV etkisinin sonucunda selülozda C2, C3 ve C6'de radikal oluşum mekanizması (2).

Ligninin fotodegradasyonu, radyasyon enerjisinin absorplanması ile başlar. Üç önemli faktör bulunmaktadır; lignindeki reaktif gruplar, aromatik ve fenolik yapıların miktarı ve ışıkla reaksiyona girerek renklenme ve bozunmayı başlatabilecek aktivasyon enerjisi, depolimerizasyon ve dehidrojenasyon gibi moleküllerde yarıma reaksiyonları başlatabilecek enerji transfer etkileri. Lignin yapısının hala aydınlatılmamış olması ve yapısının kompleksliğinden dolayı, serbest radikallerin ligninin hangi yapıları içinde oluştuğu ve ligninin fotodegradasyon olayının mekanizmasının aydınlatılması oldukça zordur. Bu nedenle, ligninin fotokimyasal degradasyonu üzerine yapılan pek çok araştırmada lignin model bileşikler geliştirilerek aydınlatılmaya çalışılmıştır (1, 4).

2.4.1. Hidrojen Çıkarma Mekanizması

Bu mekanizmaya göre; serbest fenolik hidroksil grupları, ligninin degradasyonunda reaktif gruplar olarak düşünülmektedir (Şekil 6). Bu gruplar, başlangıçta fenoksi radikaline

daha sonra da dimetillenmiş ve oksitlenmiş renkli kinon degradasyon ürünlerine dönüşmektedir. Bu öneri, asetillendirme, benzenlendirme (benzoylation) veya metillendirme ile fenolik hidroksil grupların bloklanarak lignin içeren materyalin sararmasının engellenmesiyle ispatlanmaktadır (1).



Şekil 6. Hidrojen çıkarma reaksiyonu

Odun yüzeyinin sararmasında en etkili yapıların, karbonil, bifenil, fenolik gruplar ve konjuge çifte bağlar olduğu belirlenmiştir (1-6, 16). Karbonil kromoforlar en duyarlı gruptur. Hem serbest fenolik hidroksil hem de karbonil grupları hidrojen çıkarma mekanizması ile degradasyon işleminin aktif merkezleridir. Bu gruplar, fenolik gruplardaki α -karbonil gruplarını aktive ederek oksijenle reaksiyona girebilen ve kinonları oluşturarak kompleks renk değişikliklerine neden olabilen fenoksi radikallerinin oluşumuna yol açmaktadırlar (1).

Kringstad ve Lin (1970) ligninin fotodegradasyonunu daha iyi kavramak için 300 nm'den daha büyük dalga boyuna sahip UV ışığı kullanarak lignin üzerine yaptıkları araştırmada, α -karbonil gruplarının hidrojen çıkarma mekanizması ile fenoksi radikallerinin oluştuğunu belirlemişlerdir (1).

Ligninde UV etkisi ile oluşan fotodegradasyonun açıklanması için farklı bazı mekanizmalar önerilmiştir.

2.4.2. Norrish Tip I Reaksiyonu

Fenasil guasil bileşikleri ışık etkisine maruz bırakıldığında, α -karbonil gruplarını yakın olan karbon-karbon bağlarının ışık etkisi ile ayrışması norrish tip I reaksiyonuyla gerçekleşmektedir. Ancak bu reaksiyon, fenasil guasil eter model bileşenleri gibi karbonil gruplarına yakın olan eter bağları yapılarında etkili olarak meydana gelmemektedir (1).

2.4.3. α -karbonil β -O-4 Tip Reaksiyonu

Bu reaksiyonlarda fotodegradasyon karbon-karbon bağları yerine eter bağlarında meydana gelmektedir. α -karbonil grupları ışığı etkili bir şekilde absorbe etmekte ve enerjiyi β -aril eter bağlarına transfer ederek, fenolik ve karbon radikallerinin oluşumuna ve eter bağlarında ayrışmaya neden olmaktadır. Yapılan araştırmalara göre; homolitik β -C-O bağlarının fenasil ve guaiakosy radikalleri tarafından parçalaması renkli oligomerik materyalin oluşumuna neden olan etkili bir işlem olarak görülmektedir (1).

2.4.4. Karbonil Olmayan α -C-O Bağ Ayrışması Reaksiyonu

α - (2',4',6'-trimetil-fenoksi)-3-4 dimetoksi toluen'in fotokimyasının üzerine yapılan araştırmalarda; α -O-4'ün türevlerinin fotokimyasal degradesyonunda, karbonil olmayan α -O-4 bağlarındaki ayrışmanın etkili olduğu belirlenmiştir (1, 27). Bu ürünler, serbest radikaller ve/veya metilen kinon gibi reaktif türlere neden olan homolitik α -O-4 bağ ayrışmasıyla elde edilebilir. Sonuçta bu kinon reaksiyonları oksitlenebilen fenolik türevler ve renklenmiş bileşenleri oluşturmaktadır (1).

2.4.5. α -karbonil Olmayan β -O-4 Tip Reaksiyonu

Schmidt ve Heitner (1993) yüksek oranda ketil içeren guaiacylglicerol- β -arileter bileşenlerinin olası fotoreaksiyonunu önermişlerdir. Guaiacylglicerol- β -arileter gruplarından peroksi radikallerinin benzilik hidrojen çıkarma reaksiyonu ile serbest ketil radikalleri oluşturulur. Ketil radikallerinin β -arileter bağının ayrışması ile keton ve fenoksi radikalleri meydana gelmektedir (1).

2.4.6. Singlet Oksijen Katılması Reaksiyonu

Oksijen, fotodegradesyon mekanizması boyunca doymamış veya elektron içeriği bakımından zengin organik bileşiklerle doğrudan herhangi bir etkileşime girememektedir. Sistemde mutlaka radyasyon enerjisi ile etkileşime girebilecek ışık hassasiyetinin olduğu grupların bulunması gerekmektedir. Ligninin oksitatif fotodegradesyonun da, α -karbonil grupları ve/veya konjuge çifte bağ sistemleri, singlet oksijen katılımı oluşturarak ışık hassasiyet birimlerini (photosensitizer) oluşturmaktadırlar. Bu tip güçlü ve yüksek difüze özelliği olan gruplar, katı matriks sistemlerinde meydana gelen fotodegradesyon olayını gerçekleştirmeye aday gruplardır (1).

Ligninde meydana gelen fotodegradesyon olayı özetlenecek olursa:

- Lignin, 350 nm dalga boyundan daha düşük değerlerde kolaylıkla bozunmaya uğrayarak, önemli oranda renkli kromoforik grupları oluşturmaktadır. 350 nm'den daha büyük dalga boylarında ise ligninde herhangi bir degradesyon olmamakta fakat 400 nm'den büyük dalga boylarında beyazlaşma (fotoağarma) görülebilmektedir.
- Ligninin metoksil içeriğinde azalma meydana gelmektedir.
- Fenolik radikaller, serbest fenolik hidroksil gruplardan hidrojen çıkarması ile meydana gelmektedir
- α -karbonil gruplarına yakın olan karbon-karbon bağları, Norrish Tip I reaksiyonu ile ışıksal ayrılmaya maruz kalmaktadır
- α -karbonil gruplarına yakın olan eter bağlarında Norrish Tip I reaksiyonu etkili bir biçimde oluşmamakta, ışıksal ayrılma eter bağlarında meydana gelmektedir.
- Eğer sistemde ışık hassasiyetinin olduğu benzen alkol içeren bileşik grupları yoksa fotodegradesyona uğramamaktadırlar
- α -karbonil grupları, ligninin fotodegradesyonunda ışığa duyarlı sistemler olarak görev yapmaktadırlar.

3. SONUÇ VE ÖNERİLER

Dış ortam faktörlerinin etkisiyle ahşap malzemede meydana gelen bozunma ve renk değişikliğinin önlenmesi ve ahşap malzemenin fotodegradesyona karşı daha dayanıklı hale getirilmesi için aşağıdaki yöntemler önerilebilir: (1, 3)

- UV ışığının engellenmesi,

- Odun yapısı içinde bulunan ışık absorplama birimlerinin modifiye edilmesi,
- Renk değişikliğine neden olan yapıların giderilmesi,
- Oksijenin çıkarılması veya O₂ reaksiyonunun azaltılması,
- Işık etkisi boyunca meydana gelen serbest radikallerin bertaraf edilmesi.

Odun yapısı içinde bulunan ışık absorblayan birimlerin modifiye edilmesi için α -karbonil, konjuge C=C çifte bağlar ve fenolik hidroksil grupları gibi odundaki temel kromoforik grupların modifiye edilmesi zorunludur. Bu amaçla, asetillendirme, metilasyon, hidrojenlendirme, benzenlendirme, esterlendirme gibi fotodegradasyonu azaltıcı yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır (1, 5).

Odunun dış ortam degradasyonundan korunması için uygulanan bir yöntemde yüzey işlemleriyle (boyalar, vernikler, cilalar, su itici maddeler vb.) UV ışığının ve suyun odun yüzeyiyle temasının kesilmesidir (1, 3, 5).

Ahşap malzemenin UV etkisine karşı korunmasında kullanılan bir başka yöntem ise krom, demir ve bakır gibi suda çözünen tuzlarla emprenye işlemidir. Fotokimyasal reaksiyonda aktif bileşenler olan serbest fenolik gruplarla bu metal iyonlar arasında oluşacak odun-iyon kompleksiyle odunda meydana gelebilecek degradasyon önlenir (1, 3, 5, 7, 12, 16, 19). CCA, ACQ, Bakır Azol, ACZA gibi emprenye maddeleri ahşap malzemenin kullanım ömrünü uzatmak için yaygın biçimde kullanılmaktadır. CCA'nın yapısında bulunan kromun lignininin guaiacyl birimleriyle kompleks oluşturarak odun yüzeyinin UV degradasyonuna karşı stabil hale getirdiği bildirilmektedir (1, 3, 16). Diğer yandan ABD Çevre Koruma Kurumu (Environmental Protection Agency, EPA) 12 Şubat 2002 tarihinde almış olduğu kararla; çocuk oyun alanlarında, park ve bahçe alanlarında kullanılan CCA ile emprenyeli peyzaj kerestelerinin ve evlerde kullanılan yine CCA ile emprenyeli ağaç malzemelerin 31 Aralık 2003 tarihinden itibaren kullanılmasını yasaklamıştır. Bu nedenle son yıllarda CCA'nın yerine daha çevre dostu ahşap koruyucu formülasyonlar (ACQ, AAC, Bakır Azole, Bakır Sitrata) kullanılmaya başlanmıştır.

KAYNAKLAR

1. Liu, R., The Influence of Didecyldimethylammonium Chloride Treatment on Wood Weathering, Ph.D Thesis, The Univ. of British Columbia, 1997, Canada.
2. Fengel, D., Wegener, G., Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Walter de Gruyter, 1984, Berlin/New York.
3. Feist, W.C., D.N.S, Hon, Chemistry of Weathering and Protection in The Chemistry of Solid Wood, American Chemical Society, (1984) 401-454.
4. Müller, U., Rätzsch, M., Schwanninger, M., Steiner, M., Zöbl, H., Yellowing and IR-changes of Spruce Wood as Result of UV-Irradiation, Journal of Photochemistry and Photobiology, 69 (2003) 97-105.
5. Grelier, S., Castellan, A., Kamdem, D.P., Photoprotection of Copper-Amine Treated Pine, Wood and Fiber Science, 32 (2) (2000) 196-202.
6. Pastore, T.C.M., Santos, K.O., Rubim, J.C., A Spectrocolorimetric Study on the Effect of Ultraviolet Irradiation of Four Tropical Hardwoods, Bioresource Technology, 93 (2004) 37-42.

7. Liu, R., Ruddick, J.N.R., Jin, L., The Influence of Copper (II) Chemicals on the Weathering of Treated Wood, Part I. ACQ Treatment of Wood on Weathering, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 94-30040, 1994, Bali, Indonesia.
8. Pandey, K.K., Pitman, A.J., Weathering Characteristics of Modified Rubberwood (*Hevea brasiliensis*), Journal of Applied Polymer Science, 85 (2002) 622-631.
9. Schmid, S., Webster, R.D., Evans, P.D., The Use of ESR Spectroscopy to Assess the Photostabilising Effect of Wood Preservatives, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 00-20186, 2000, Hawaii, USA.
10. Pandey, K.K., Khali, D.P., Accelerated Weathering of Wood Surfaces Modified by Chromium Trioxide, Holzforschung, 52 (1998) 467-471.
11. Evans, P.D., Owen, N.L., Schmid, S., Webster, R.D. Weathering and Photostability of Benzoylated Wood, Polymer Degradation and Stability, 76, (2002), 291-303.
12. Jin, L., Archer, K., Preston, A., Surface Characteristics of Wood Treated with Various AAC, ACQ and CCA Formulations after Weathering, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 2369, 1991, Kyoto, Japan.
13. Feist, W.C., Weathering and Protection of Wood, American Wood-Preservers' Association, In Proceedings, Seventy-ninths Annual Meeting of AWWA, Kansas City, MO, Stevensville, 1983, p.195-205.
14. Kartal, S.N., Odunun Degredasyonunda Güneş Işığı ve Su Etkileri, İÜ Orman Fakültesi Dergisi, 42 (1992) 1-2.
15. Pandey, K.K., A Study of Chemical Structure of Soft and Hardwood and Wood Polymers by FTIR Spectroscopy, Journal of Applied Polymer Science, 71 1999 1969-1975.
16. Zhang, J., Kamdem D.P., Weathering of Copper-Amine Treated Wood. International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 00-40155, 2000, Hawaii, USA.
17. Kataoka, Y., Kiguchi, M., Depth Profiling of Photo-Induced Degradation in Wood by FTIR Microspectroscopy, Journal of Wood Science, 47 (2001) 325-327.
18. Derbyshire, H., Miller, E.R., The Photodegradation of Wood During Solar Irradiation, Holz als Roh-und Werkstoff, 39 (1981) 341-350.
19. Evans, P.D., Michell, A.J., Schmalzl, K.J., Studies of the Degredation and Protection of Wood Surfaces, Wood Science and Technology, 26 (1992) 151-163.
20. Williams R.S., Knaebe, M.T., Sotos, P.G., Feist, W.C., Erosion Rates of Wood During Natural Weathering, Part I. Effects of Grain Angle and Surface Texture, Wood and Fiber Science, 33 (1) (2001) 31-42.
21. Hon, D.N.S., Feist, W.C., Interaction of Sulfur Dioxide and Nitric Oxide with Photoirradiated Wood Surfaces, Wood and Fiber Science, 25 (2) (1993) 136-141.
22. Temiz, A., Eikenes M., Yildiz, U.C., Evans, F. G., Jacøbsen B., Accelerated Weathering Test for Evaluation of Wood Preservative Efficacy, International Research Group on Wood Preservation 34. Annual Conference, IRG/WP 03-20262, 2003, May 14-18, Brisbane, Australia.

23. Cornfield, J.A., Hale, M., Fettis, G., A Comparison of Analytical and Visual Techniques Used for Assessment of Weathering Properties of Chromium and Copper Azole Treated Timber, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 94-20023, 1994, Bali, Indonesia.
24. Anderson, E.L., Z. Pawlak., N.L. Owen., W.C. Feist., Infrared Studies of Wood Weathering, Part I. Softwoods, Applied Spectroscopy, 45 (1991) 641-647.
25. Pandey, K.K., Theagarajan, Analysis of Wood Surfaces and Ground Wood by Diffuse Reflectance (DRIFT) and Photoacoustic (PAS) Fourier Transform Infrared Spectroscopic Techniques, Holz als Roh-und Werkstoff, 55 (1997) 383-390.
26. Kalnins, M.A., Surface Characteristics of Wood as They Affect Durability of Finishes, Part II. Photochemical Degradation of Wood, U.S Forest Service, Research Paper, 1966, FPL No: 57.
27. Castellan, A., Vanucci, C., Bouas-laurent, H., Photochemical Degradation of Non Phenolic Benzyl Aryl Ether Units, A Study of the Photochemistry of $\alpha(2',4',6'$ -trimethyl phenoxy)-3,4 dimethoxy toluene, Holzforschung, 41 (4) (1987) 231-238.