

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ISIL İŞLEM SIRASINDA AÇIĞA ÇIKAN KATRANIN ODUN KORUMA
MADDESİ OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gaye KÖSE

**OCAK 2012
TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ISIL İŞLEM SIRASINDA AÇIĞA ÇIKAN KATRANIN ODUN KORUMA
MADDESİ OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİ**

Orman Endüstri Mühendisi Gaye KÖSE

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
" ORMAN ENDÜSTRİ YÜKSEK MÜHENDİSİ"
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 26/12/2011
Tezin Savunma Tarihi : 11/01/2012**

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Ali TEMİZ

Trabzon 2012

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında
Gaye KÖSE Tarafından Hazırlanan

ISIL İŞLEM SIRASINDA AÇIĞA ÇIKAN KATRANIN ODUN KORUMA
MADDESİ OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİ

başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 27 / 12 / 2011 gün ve 1435 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Ümit Cafer YILDIZ

Üye : Prof. Dr. İlhan DENİZ

Üye : Doç. Dr. Ali TEMİZ

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

“Isıl İşlem Sırasında Açığa Çıkan Katranın Odun Koruma Maddesi Olarak Kullanılabilirliği” adlı bu çalışma KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Orman Biyolojisi ve Odun Koruma Teknolojisi Programında Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır.

Bu tez çalışmasının planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, çalışmalarımı bilimsel temeller ışığında şekillendiren aynı zamanda her türlü sorunun çözümünde yanımda olan ve kişiliğini daima örnek alacağım sayın danışman hocam Doç. Dr. Ali TEMİZ’ e sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi, tecrübe ve tavsiyelerinden yararlandığım başta sayın hocam Prof. Dr. Ümit Cafer YILDIZ olmak üzere anabilim dalımdaki tüm asistan ve hocalarıma teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımın yürütülmesinde yardım ve desteklerinden yararlandığım Prof. Dr. Nasko Terziev’e, Prof. Dr. M. Hakkı Alma’ya, Viyana Bodenkultur Üniversitesinde aldığım eğitimim boyunca danışmanlığımı üstlenen Prof. Dr. Barbara Hinterstroisser’e, çalışmalarımın yürütülmesini sağlayan Prof. Dr. Erhard Halmschlager’e Dr. Dimitri Panov’a, Dr. Johannes Konnerth’e, Sabrina Palanti’ye, Marta Hrabolava’ya ve Susanne Hottinger’e teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Laboratuar imkanlarını hizmetime açan İsveç Orman Ürünleri Fakültesi’ne (SLU), Viyana Bodenkultur Üniversitesi’ne (BOKU), Floransa Ağaç ve Kereste Enstitüsü’ne (IVALSA) teşekkürlerimi sunarım.

Bana inanıp sürekli cesaret veren, her zaman yanımda olup maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Gaye KÖSE
Trabzon 2012

TEZ BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Isıl İşlem Sırasında Açığa Çıkan Katranın Odun Koruma Maddesi Olarak Kullanılabilirliği” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Doç. Dr. Ali TEMİZ’ in sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

26/12/2011

Gaye KÖSE

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	X
TABLolar LİSTESİ	XII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş	1
1.2. Odun Modifikasyonu.....	7
1.3. Odun Modifikasyon Yöntemleri.....	9
1.3.1. Kimyasal Modifikasyon	10
1.3.1.1. Eter Yapısı Oluşturan Reaksiyonlar	12
1.3.1.2. Asetal Yapısı Oluşturan Reaksiyonlar.....	13
1.3.1.3. Ester Yapısı Oluşturan Reaksiyonlar.....	14
1.3.1.4. Oligoesterleşme	15
1.3.1.5. Kimyasal Oksidasyon ya da Sililasyon	15
1.3.2. Fiziksel Modifikasyon	15
1.3.3. Enzimatik Modifikasyon	16
1.3.4. Isıl İşlem (Termal Modifikasyon)	16
1.3.4.1. ThermoWood.....	19
1.3.4.1.1. ThermoWood'un Sınıflandırılması.....	20
1.3.4.2. Isıl İşlemden Dolayı Odunda Meydana Gelen Kimyasal Değişimler	22
1.3.4.3. Isıl İşlemden Dolayı Odunda Meydana Gelen Fiziksel Değişimler	27
1.3.4.4. Isıl İşlemin Odunda Yaptığı Mekanik Değişimler	32
1.3.4.5. Isıl İşlemden Dolayı Odunda Meydana Gelen Biyolojik Değişimler	35
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	36
2.1. Kullanılan Hammadde	36

2.1.1.	Ağaç Türü.....	36
2.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	37
2.2.1.	Odun Katranı	37
2.2.2.	Epoksitlendirilmiş Bezir Yağı (EBY)	37
2.3.	Emprenye Yöntemi.....	42
2.4.	Su Alma ve Boyutsal Kararlılık Testi	44
2.5.	Yıkama Sularında Zehirlilik Testi	46
2.6.	Biyolojik Testler	47
2.6.1.	Mantar Çürüklük Testi	47
2.6.2.	Böcek Testi.....	49
2.7.	Mekanik Testler.....	50
2.7.1.	Eğilme Direnci.....	51
2.7.2.	Eğilmede Elastikiyet Modülü	52
2.7.3.	Liflere Paralel Basınç Direnci	53
2.7.4.	Termogravimetrik Analiz (TGA)	53
2.8.	İstatistiksel Yöntemler.....	55
3.	BULGULAR	56
3.1.	Retensiyon Miktarları.....	56
3.2.	Su Alma ve Boyutsal Kararlılık Testi	57
3.2.1.	Su Alma Testi	57
3.2.2.	Boyutsal Kararlılık Testi	59
3.2.2.1.	Teğet Yönde Meydana Gelen Değişim	59
3.2.2.2.	Radyal Yönde Meydana Gelen Değişim	62
3.3.	Yıkama Sularında Zehirlilik Testi	64
3.4.	Biyolojik Testler	69
3.4.1.	Mantar Çürüklük Testi	69
3.4.2.	Böcek Testi.....	70
3.5.	Mekanik Testler.....	70
3.5.1.	Eğilme Direnci.....	70
3.5.2.	Eğilmede Elastikiyet Modülü	71
3.5.3.	Liflere Paralel Basınç Direnci	72
3.6.	Termogravimetrik Analiz (TGA)	72
4.	TARTIŞMA.....	74

4.1.	Su Alma ve Boyutsal Kararlılık	74
4.1.1.	Su Alma	74
4.1.2.	Boyutsal Kararlılık Testi	77
4.1.2.1.	Teğet Yönde Meydana Gelen Değişim	77
4.1.3.	Radyal Yönde Meydana Gelen Değişim	79
4.3.	Zehirlilik Testi	79
4.4.	Biyolojik Testler	80
4.4.1.	Mantar Çürüklük Testi	80
4.4.2.	Böcek Testi	83
4.5.	Mekanik Testler	85
4.5.1.	Eğilme Direnci	85
4.5.2.	Eğilmede Elastikiyet Modülü	86
4.5.3.	Liflere Paralel Basınç Direnci	88
4.6.	Termogravimetrik Analiz (TGA)	89
5.	SONUÇLAR	91
5.1.	Retensiyon Miktarlarına Ait Sonuçlar	91
5.2.	Su Alma ve Boyutsal Kararlılık Testine Ait Sonuçlar	91
5.2.1.	Su Alma Testine İlişkin Sonuçlar	91
5.2.2.	Boyutsal Kararlılık Testine İlişkin Sonuçlar	92
5.2.2.1.	Teğet Yönde Meydana Gelen Değişim	92
5.2.2.2.	Radyal Yönünde Meydana Gelen Değişim	92
5.3.	Zehirlilik Testine Ait Sonuçlar	92
5.4.	Biyolojik Testlere Ait Sonuçlar	93
5.4.1.	Mantar Çürüklük Testine İlişkin Sonuçlar	93
5.4.2.	Böcek Testi Değerlerine İlişkin Sonuçlar	93
5.5.	Mekanik Testlere Ait Sonuçlar	94
5.5.1.	Eğilme Direnci	94
5.5.2.	Eğilmede Elastikiyet Modülü	94
5.5.3.	Liflere Paralel Basınç Direnci	94
5.6.	Termogravimetrik Analiz (TGA)	95
6.	ÖNERİLER	96
7.	KAYNAKLAR	98

ÖZGEÇMİŞ

Yüksek Lisans

ÖZET

ISIL İŞLEM SIRASINDA AÇIĞA ÇIKAN KATRANIN ODUN KORUMA
MADDESİ OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİ

Gaye KÖSE

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Ali TEMİZ
2012, 108 Sayfa

Bu tez çalışmasında; ısıl işlem sırasında açığa çıkan katranın odun koruma maddesi olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Sarıçam (*Pinus sylvestris L.*) diri odun örnekleri dolu ve boş hücre yöntemine göre emprenye edilmiştir. Odun katranıyla emprenye edilen örneklerden bu maddenin yıkanarak uzaklaşmasını önlemek amacıyla bezir yağı epoksitlendirilmiş ve oduna emprenye edilmiştir. Örnekler su alma ve boyutsal kararlılık testi (AWPA E4), yıkanma sularında zehirlilik testi, mantar çürüklük testi (EN 113), böcek testi (EN 46), liflere paralel basınç direnci (DIN 185), eğilme direnci (DIN 186) ve termogravimetrik analiz testlerine tabi tutulmuştur. AWPA E4 testinde en düşük su alma ve teğet/radyal genişleme oranlarına epoksitlendirilmiş bezir yağı (EBY) + odun katranı kombinasyonlarında ve sadece EBY ile emprenye edilen örneklerde rastlanmıştır. Yıkanma sularıyla hazırlanan besi ortamları *Coniophera puteana* mantarı için zehirli özellik göstermiştir. Yıkanmış örnekler EN 113 standardına göre *Trametes versicolor* ve *Coniophera puteana* mantarlarına maruz bırakılmışlardır. Test örnekleri için ağırlık kayıpları genelde %5'in altında bulunmuştur. EN 46 standardına göre yapılan böcek testinde hayatta kalan en az larva miktarı %20 odun katranı ile emprenye edilen örneklerde bulunmuştur. Odun katranının odunun mekanik özelliklerinde genel olarak bir düşüş meydana getirdiği tespit edilmiştir. Termogravimetrik analiz sonucu; termal bozunmaya en dayanıklı grup %10 odun katranıyla emprenye edilen örneklerde bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Epoksitlendirilmiş Bezir Yağı, Odun Katranı, Mantar Çürüklük Testi, Odunun Fiziksel ve Mekanik Özellikleri

Master Thesis

SUMMARY

USABILITY OF WOOD TAR FROM HEAT TREATMENT PROCESS AS A WOOD PRESERVATIVE

Gaye KÖSE

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Forest Industrial Engineering Graduate Program
Supervisor: Assoc. Prof. Ali TEMİZ
2012, 108 Pages

In this thesis, it was aimed to determine the efficiency of wood tar released during heat treatment process as a wood preservative. Samples of scots pine sapwood (*Pinus sylvestris* L.) were impregnated with wood tar (10 and 20% of tar) by using full cell and empty cell methods. Epoxidized linseed oil (ELO) was prepared and impregnated the samples previously treated with wood tar in order to prevent leaching of wood tar. Water absorption and dimensional stability (AWPA E4), toxicity test, decay test (EN 113), insect test (EN 46), compression strength (DIN 185), modulus of elasticity and modulus of rupture (DIN 186) and thermogravimetric analysis were used in order to determine the efficiency of treated wood samples. According to water absorption and anti-swelling efficiency, the lowest water absorption and tangential/radial swelling rate were obtained from the samples impregnated with wood tar + ELO and only ELO. Malt-agar media prepared from leachate was toxic for *Coniophora puteana*. Treated samples were leached for 2 weeks before decay test. Leached samples were exposed to white (*Trametes versicolor*) and brown (*Coniophora puteana*) rot fungi according to the EN 113 standard. Weight losses of treated samples were found less than 5%. According to EN 46; the least amount of surviving larvae obtained from the samples impregnated with 20% of wood tar. Regarding mechanical properties, wood tar decreased the mechanical strength of the samples. According to thermogravimetric analysis results, the most resistant group to thermal degradation was determined the samples impregnated with 10% wood tar.

Key Words: Epoxidized Linseed Oil, Wood Tar, Decay Test, Mechanical and Physical Properties of Wood

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Odun modifikasyon türleri	9
Şekil 2. Hücresel olarak farklı odun modifikasyon türlerinin şematik gösterimi	11
Şekil 3. Epoksitler ile odun arasındaki reaksiyon mekanizması	13
Şekil 4. Formaldehit ile odun arasındaki reaksiyon mekanizması.....	14
Şekil 5. Asetik anhidrit ile odun arasındaki reaksiyon mekanizması	14
Şekil 6. ThermoWood üretim metodu grafiği.....	19
Şekil 7. Selülozun olası degradasyon oluşumu	23
Şekil 8. Hemiselülozun olası degradasyon oluşumu	24
Şekil 9. Isıl işlem uygulanmış odunun reaksiyon mekanizması	26
Şekil 10. Isıl işlemde sıcaklık ve süreye bağlı olarak odunda meydana gelen ağırlık kaybı	29
Şekil 11. Isıl işlem uygulanmış çamda sıcaklığın artmasıyla meydana gelen renk değişimi	30
Şekil 12. Farklı sıcaklık ve sürede elastikiyet modülünde meydana gelen değişiklik.....	33
Şekil 13. Sıcaklığa bağlı olarak eğilme direncinde meydana gelen değişim.....	34
Şekil 14. Epoksi atomlarının dizilişi.....	38
Şekil 15. Bir epoksi ile odun arasındaki reaksiyon	38
Şekil 16. Keten bitkisi ve keten tohumu	39
Şekil 17. Bezir yağı bileşimindeki trigliserid yapısı.....	40
Şekil 18. Bezir yağının epoksitlendirme düzeneği	41
Şekil 19. Örneklerin dolu hücre yöntemiyle emprenyesi	42
Şekil 20. Örneklerin boş hücre yöntemiyle emprenyesi	43
Şekil 21. Emprenyeli örneklerin desikatör içerisinde etüvde bekletilmesi.....	44
Şekil 22. Boyutsal kararlılık testi örnek boyutu	44
Şekil 23. Boyutsal kararlılık testi örneklerinin boyutlarının ve ağırlıklarının ölçülmesi.....	45
Şekil 24. Aşılınmış petri kaplarının iklimlendirme dolabında bekletilmesi	47
Şekil 25. Zehirlilik testi için petri kaplarının fotoğraflarının çekilmesi	47
Şekil 26. Kulle kültür şişesindeki deney ve kontrol örnekleri.....	49

Şekil 27. Universal test cihazında eğilme direnci ve elastikiyet modülü deneyi.....	52
Şekil 28. Universal test makinesinde liflere paralel basınç direnci	53
Şekil 29. Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı.....	54
Şekil 30. Her bir örnek grubu için 6 saatlik yıkanma suları bulunan petri kaplarında <i>Trametes versicolor</i> ve <i>Coniophora puteana</i> mantarlarının 1, 2 ve 3 hafta sonundaki gelişimi.....	65
Şekil 31. Her bir örnek grubu için 1 günlük yıkanma suları bulunan petri kaplarında <i>Trametes versicolor</i> ve <i>Coniophora puteana</i> mantarlarının 1, 2 ve 3 hafta sonundaki gelişimi.....	66
Şekil 32. Her bir örnek grubu için 1 haftalık yıkanma suları bulunan petri kaplarında <i>Trametes versicolor</i> ve <i>Coniophora puteana</i> mantarlarının 1, 2 ve 3 hafta sonundaki gelişimi.....	67
Şekil 33. Suda bekletme sürelerinin su alma miktarına etkisi	74
Şekil 34. Örneklerin suda bekletme süresine bağlı olarak teğet yönde meydana gelen değişim	78
Şekil 35. Örneklerin suda bekletme süresine bağlı olarak radyal yönde meydana gelen değişim	79
Şekil 36. <i>Trametes versicolor</i> mantarına maruz kalan örneklerde meydana gelen ağırlık kaybı değerleri (%).....	80
Şekil 37. <i>Coniophora puteana</i> mantarına maruz bırakılan örneklerde meydana gelen ağırlık kaybı değerleri (%).....	81
Şekil 38. <i>Hylotrupes bajulus</i> böceğine maruz bırakılan örneklerde kalan canlı larva miktarı (%).....	84
Şekil 39. Örneklerin eğilme direnci grafiği	85
Şekil 40. Örneklerin eğilmede elastikiyet modülü grafiği.....	87
Şekil 41. Örneklerin liflere paralel basınç direnci grafiği	88
Şekil 42. Örneklerin TG eğrileri.....	89

TABLolar LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Thermo-S ısıt işlemleri görmüş ağaç malzemenen yapılabilecek ürünler	21
Tablo 2. Thermo-D ısıt işlemleri görmüş ağaç malzemenen yapılabilecek ürünler	21
Tablo 3. ThermoWood'un yumuşak ağaç üzerindeki etkileri	22
Tablo 4. ThermoWood'un sert ağaç üzerindeki etkileri	22
Tablo 5. Farklı termal işlem parametrelerine bağılı olarak odunda meydana gelen ağırlık kayıpları	28
Tablo 6. Yapılan çalışmalara ait deneme deseni.....	37
Tablo 7. Deney örneklerine ait retensiyon miktarları	56
Tablo 8. Örneklerde suda bekletme sürelerine bağılı olarak meydana gelen su alma oranları (%).....	57
Tablo 9. Örneklerin suda bekletme sürelerine bağılı olarak teğet yönde meydana gelen değışim oranları	60
Tablo 10. Örneklerin suda bekletme sürelerine bağılı olarak radyal yönde meydana gelen değışim oranları	62
Tablo 11. Farklı sürelerde toplanan sularla hazırlanan besi ortamında 1 hafta sonunda meydana gelen mantar gelişimi	68
Tablo 12. Farklı sürelerde toplanan sularla hazırlanan besi ortamında 2 hafta sonunda meydana gelen mantar gelişimi	68
Tablo 13. Farklı sürelerde toplanan sularla hazırlanan besi ortamında 3 hafta sonunda meydana gelen mantar gelişimi	68
Tablo 14. <i>Trametes versicolor</i> mantarına maruz bırakılan örnek gruplarının ağırlık kayıpları ve rutubet içerikleri	69
Tablo 15. <i>Coniophora puteana</i> mantarına maruz bırakılan örnek gruplarının ağırlık kayıpları ve rutubet içerikleri	69
Tablo 16. <i>Hylotrupes bajulus</i> böceğine maruz bırakılan örneklerde canlı kalan larva miktarı (%).....	70
Tablo 17. Örneklerin ortalama eğilme direnci değerleri	71
Tablo 18. Örneklerin ortalama eğilmede elastikiyet modülü değerleri (N/mm ²)	71
Tablo 19. Örneklerin ortalama liflere paralel basınç direnci değerleri (N/mm ²).....	72
Tablo 20. TG analizi sonucu elde edilen veriler	73

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Ahşap, insanların ilk çağlardan beri kullandığı organik bir malzemedir. Teknoloji geliştikçe bu malzemeden çok sayıda mamul ve yarı mamul üretilmiştir. Bugün neredeyse hiç kimsenin ahşap ve ahşap ürünlerinden soyutlanarak yaşaması mümkün değildir. Polimer kimyasının ürünü olan sentetik maddelerin geliştirilmesi ve bazı alanlarda ahşap malzemenin yerine kullanılmaya başlanmasıyla ahşabın önemini kaybettiği ve zaman içinde kullanımının azalacağı iddiaları ortaya atılmıştır. Buna rağmen ahşap hiçbir malzemede bir arada bulunmayan üstün özellikleri nedeniyle tercih edilmeye devam etmiş, fert başına düşen ahşap tüketimi bütün dünyada sürekli artmış ve artmaya devam etmektedir (Özen, 1996).

Odun hammaddesinin en önemli üç özelliğini şöyle sıralayabiliriz.

1. Yenilenebilir olması.
2. Enerji tüketiminin az olması.
3. Çevre kirliliğine çok az katkıda bulunması (Yıldız, 2000).

Odun hammaddesi yenilenebilir tek organik doğal maddedir. Dünyanın birçok yerinde bulunabilir ve tekrar yetiştirilebilme özelliğine sahiptir. Ağaç malzeme diğer yapı malzemelerine nispeten işlenmesinde çok az bir enerji gereksinimi duymaktadır. Hammadde olarak odunu kullanan fabrikalar hammadde olarak diğer malzemeleri kullanan fabrikalara göre çevreyi daha az kirletmektedirler.

Ahşap dünyadaki tek dönüşümlü ve hammaddesi kullanıldıkça çoğalan yapı malzemesidir. Dünyada, ahşabı yapı sektöründe kullanan tüm ileri ülkelerin ormanları küçülmemekte aksine bilinçli dikim, doğru bakım ve ekonomik değer kazanması sonucu her yıl % 1-3 oranlarında büyümektedir. Böyle bir kaynak çoğaltma şansı olmayan çelik yapıların dönüşümünde ise ahşaba göre 354 katı daha çok enerji kullanılmaktadır (Lawson, 1996).

Ağaç malzeme, çağımızın getirdiği teknik yeniliklere ve çok sayıdaki yeni malzeme ile rekabetine rağmen, sahip olduğu üstün özellikleri nedeniyle günümüzde birçok kullanım alanında önemini korumaktadır (Bozkurt ve Göker, 1981).

Biyolojik yapısı, fiziksel ve mekanik özellikleri ile kimyasal bileşimi odunun çok farklı ürünler halinde kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Gerek masif odun halinde, gerekse kompozit malzeme halinde değerlendirilmektedir (Berkel, 1972).

Ağaç malzemenin öneminin bu kadar çok olması ve her geçen gün öneminin artması sahip olduğu üstün özelliklerden kaynaklanmaktadır. İster masif halde isterse kompoze ürünlere dönüştürülerek kullanılabilen odun, yapısına dıştan fiziksel, mekanik, kimyasal ve biyokimyasal müdahale olanağı bulunan ender maddelerdendir. Özgül ağırlığının diğer yapısal materyallere oranla düşük olmasına karşılık, özgül ağırlığına oranla direnci oldukça yüksektir. Alet ve makinelerle kolay işlenir. Isı ve elektriğe karşı yalıtım maddesi olarak kullanılabilirdiği gibi arzu edilen derecede akustik özelliklere de sahiptir. Ağaç malzeme vida ve çivi gibi malzemelerle kuvvetlice birbirine bağlanabilir. Poröz yani geçirgen bir yapıya sahip olduğu için üst yüzey ve emprenye işlemleri uygulanabilir. Böylece arzu edilen görüntü de sağlanmış olunur. Asit ve bazlarla tepkime vermez. Bu yüzden demir gibi paslanmaz ve oksitlenmez. Kusurları kolayca giderilir (Bozkurt, 1986).

Ağaç malzemenin kolay işlenmesi, ısı ve sese karşı iyi bir yalıtıcı olması, doğal yapısından kaynaklanan tekstür, renk, desenli yapısı, yorulma direncinin çelik ve betona karşı çok yüksek oluşu ve diğer malzemelere göre estetik olmasından dolayı bu malzemeye karşı olan talep her geçen gün artmaktadır. Bu talebin karşılanabilmesi ancak, ağaç malzemenin bilinçli bir şekilde kullanılmasıyla mümkündür (Özalp, 2003).

Ağaç malzemenin göz ardı edilemeyecek kadar fazla olan faydalı özellikleri yanında aynı zamanda bazı sakıncalı özellikleri de bulunmaktadır. Ağaç malzeme doğal halde iken fiziksel, kimyasal ve mekanik tahrip faktörlerine ve biyotik faktörlere (mantar, böcek, termit vb.) karşı dayanıklı değildir (Berkel, 1972).

Odun, içeriğinde karbon ve hidrojen bulduran organik esaslı bir materyal olduğundan yanıcıdır. Sıcaklığın 275°C çıkarılmasıyla kendi kendine yanabilmektedir. Hatta herhangi bir alev kaynağı varlığında daha düşük sıcaklıkta tutuşabilmektedir (White, 1985). Ancak odunun yanabilir olmasına karşın, diğer yapısal materyallere oranla yangına katkısının minimum düzeyde olduğu ve yangının ilk aşamalarında da olsa mükemmel bir direnç özelliği gösterdiği bilinmektedir. Yangının yayılmasına karşı ağaç malzeme yüksek direnç gösterirken, önemli bir tahribat veya direncinde hızlı bir azalma gözlenmemektedir (Richardson, 1978).

Ağaç malzeme higroskopik bir maddedir. Yani bağıl nemin yüksek olduğu yerde kuru halde iken bünyesine su alıp şişmekte, bağıl nemin az olduğu yerde yaş halde iken

bünyesinden su kaybederek daralmaktadır. Bu daralıp genişleme ağaç malzemenin boyutlarında değişime neden olmaktadır. Bu değişimler lifler yönünde çok az iken, teğet yönde radyal yönün neredeyse 1,5- 3 katı olabilmektedir. Ağaç malzemenin üç değişik yönde farklı genişlemesi ve daralması iç gerilmelere sebep olmakta ve bunun sonucunda çarpılma, eğilme, başlangıçta düzgün olan yüzey, kenar ve profillerin kamburlaşması, çatlama ve ağaç malzemedeki çeşitli aralıkların oluşması gibi çeşitli kusurlara yol açmaktadır (Berkel, 1970). Anizotropik yapıda olan ağaç malzemenin boyutsal değişime uğraması kullanım alanlarını oldukça kısıtlamaktadır (Kollmann ve Cote, 1968).

Ağaç malzemenin işlendikten ve son ürünler haline dönüştürüldükten sonra kullanım yerlerinde kendisi için en sakıncalı sayılabilecek etkenler, dış hava koşulları olarak da nitelendirilen; sıcaklık, nem, güneş ışığının değişik dalga boyları, UV radyasyonu ve bunların mevsimlere göre değişmesidir (Feist, 1990).

Ağaç malzeme organik bir madde olduğundan biyotik faktörlerce bozundurulur. Bu biyotik faktörler; yaşayan canlı organizmalar olup bunların başında mantarlar, böcekler, bakteriler, termitler, oyucu deniz organizmaları ve odun arıları gelmektedir. Bu canlılar ağaç malzemeyi ya doğrudan besin maddesi olarak kullanırlar ya da onu bozularak kendilerine barınak kurarlar (İlhan, 1999). Mantarların odunda meydana getirdiği zarar; renklenme, küflenme ve çürüme şeklinde olur.

Ağaç malzeme birçok ürün için, estetik ve yapısal özellikleri bakımından, yapı malzemesi olarak tercih edilmektedir. Ağaç malzemenin estetik açıdan güzel görünümü ve diğer yapısal özellikleri itibari ile iç ve dış etkilere karşı korunması gerekmektedir (Yalınkılıç, 1997).

Dünya’da ve Türkiye’de her geçen gün orman alanı çok hızlı bir şekilde azalmaktadır. Orman alanlarının korunması ve bununla birlikte ağaç malzemenin daha verimli ve uzun ömürlü kullanımı için “odun koruma” kavramı öne çıkmaktadır.

Odun koruma kavramı ağacın kesiminden başlayarak son kullanım yerini de içine alan bir süreçtir (Yıldız, 2005). Bu süreç karşı karşıya kalınan zararlı etmenlere karşı önlem alınmasıyla gerçekleşir. Bu önlemler, odun kurutma, kuruluşunu muhafaza etme, akılcı tasarım, uygun depolama ve istifleme gibi kimyasal madde uygulaması gerektirmeyen bir takım uygulamaları içerse de kesin sonuca ancak uygun kullanım yeri ve amacına uygun kimyasal koruyucu maddelerin yine uygun yöntemlerle ağaç malzemeye verilmesiyle giderilebilmektedir.

Ağaç malzemeye zarar veren biyotik (hayvansal ve bitkisel zararlılar) ve abiyotik (dış hava koşulları, ısısız ve kimyasal çözülme, mekanik aşınma vb.) faktörlere karşı ağaç malzemeyi koruyabilmek ve ona mümkün olan en uzun kullanım süresini kazandırmak için kullanım yerine göre değişen kimyasal maddelerle ve yöntemlere muamele (emprenye) etmek gerekir (Kurtoğlu, 1988; Richardson, 1978; Baysal vd., 2004). Herhangi bir koruyucu işlem görmemiş doğal haldeki ağaç malzemeye zarar veren faktörler sonucu ağaç malzeme tahrip olmakta ve her yıl büyük maddi kayıp söz konusu olmaktadır. Halbuki kimyasal önlemlerle yani zararlı organizmalar için zehirlilik etkisi yapan emprenye maddeleri kullanılarak hem ahşap malzemenin hizmet ömrü uzamakta hem de orman varlığı korunmaktadır. Ağaç malzeme doğal halde iken çok uzun dayanıklılık göstermemekle birlikte emprenye uygulandıktan sonra ömrünün yaklaşık 5 ile 10 kat daha uzun ömürlü olduğu bilinmektedir.

Emprenye; ağaç malzemeyi, bitkisel (mantarlar, bakteriler) ve hayvansal (böcekler, termitler, deniz canlıları) zararlılar yanında dış hava koşullarına, çalışma ve yanmaya karşı korumak için odun yapısındaki boşluklara kimyasal madde yerleştirme işlemi olarak tanımlanabilir (Örs ve Keskin, 2001; Yıldız 2005).

Ağaç malzemenin kullanım yerinde dış etkilere korunmasının zorunlu olduğunun asırlar öncesinden kabul edildiği, bu amaçla da çeşitli önlemlerin alınarak uygulandığı arkeolojik kazılardan ve batık gemilerde yapılan incelemelerden anlaşılmaktadır. Eski çağlarda ağaç malzemenin kısmen kömürleştirilerek kullanıldığı, Çin, Mısır, Yunan ve Roma medeniyetlerinde koruma amacıyla ağaç malzemenin bitkisel, hayvansal ve mineral yağlarla emprenye edildiği, özellikle Mısır'da ağaç malzemenin kurutularak çürümesinin engellendiği, Roma medeniyetlerinde zeytinyağı ve sedir yağının koruma amacıyla kullanıldığı, Burma medeniyetinde gemi ve binalarda petrol yağının koruyucu olarak kullanıldığı anlaşılmıştır. Uygarlık ilerledikçe ağaç malzemenin korunması konusunda da gelişmelerin olduğu saptanmıştır. Yunanlıların binalarda kullandıkları ağaç malzemeye delikler açarak içine önce yağ akıttıkları sonrasında ise ağaç malzemenin taş materyal üzerine yerleştirilip kuru olarak korunmasının sağlandığı, Romalıların ağaç malzemenin yapılmış kulelerin yanmaya karşı korunmasında alüminyum levhalar kullandığı anlaşılmıştır (Bozkurt vd., 1993).

Ağaç malzemeye uygulanacak emprenye yönteminin seçiminden önce koruma biçime bağlı olarak en uygun emprenye maddesinin belirlenmesi gerekmektedir. Günümüzde endüstrileşmeye bağlı olarak çok çeşitte ve miktarda emprenye maddesi

pazara girmiştir. Ancak emprenye maddelerinin yapımında bitkisel ve hayvansal zararlılara karşı zehirlilik (toksik) etkisinin yanında ağaç malzemedeki yüzey gerilimini azaltıcı ve böylece derinlere geçmesini kolaylaştırıcı ve liflere tutunmasını sağlayıcı özelliklerinin de bulunması gerekmektedir (Yıldız, 2005).

Bir emprenye maddesi şu dört özelliği bir arada bulundurması gerekmektedir (Yıldız, 2005).

1. Güvenilir olması: Hedeflenmeyen canlılara karşı zehirli olmaması ve yanıcılığı arttırmaması.

2. Etkili olması: Odunu tahrip eden etmenlere karşı zehirli olması ve derinlere kadar nüfuz edip odun içerisinde eşit bir şekilde dağılması.

3. Kalıcı olması: Odun içerisinde iyi bir şekilde tutunması ve odundan yıkanmaması yoluyla uzun yıllar odunda kalması.

4. Ekonomik olması: En uygun fiyatta üretiminin gerçekleştirilmesi.

Emprenye maddeleri ile muamele edilmiş ağaç malzemenin ekonomikliği, dayanıklılığı ve estetik açıdan güzelliği nedeniyle, milli ormanlarda, parklarda ve diğer halka açık alanlarda kullanılan doğal yapı malzemeleri olmuştur. O nedenle kullanılan koruyucu maddelerin insanlara ve çevreye karşı bir tehdit unsuru oluşturmadığından emin olunması gerekmektedir (Lebow, 1996).

Birçok Avrupa ülkesi ve ABD’de emprenye maddelerinin suda yıkanmaları ve atıl hale gelen emprenyeli ağaç malzemelerin yeniden değerlendirilememesi ve dolayısı ile oluşan atık problemi nedeniyle geleneksel emprenye maddeleri kullanımına ilişkin çevresel baskılar vardır. Bu açıdan bakıldığında, odun koruma endüstrinde çevreyi kirletmeyecek ve tüm memeli canlılara zararı olmayacak yeni emprenye maddeleri ve yöntemlerinin geliştirilmesi kaçınılmaz olmuştur. Bu çalışmalar yapılırken elde edilebilirlik, ekonomiklik, etkinlik ile çevreye ve insan sağlığına etkileri göz önünde bulundurulmalıdır (Suttie ve Thompson, 2001; Dizman, 2005; Temiz vd., 2006b).

Emprenye maddelerinin çevreyi ve insan sağlığını etkileyen dezavantajlarını şöyle sıralayabiliriz (Rowell, 1998).

- Emprenye maddeleri çevreye, canlılara zarar verecek bir zehirlilik özelliğine sahip olabilir.
- Kullanımında temas halinde bulunulduğunda özellikle insanlarda ciddi rahatsızlıklara yol açabilir.
- Dış ortamda kullanıldığında yıkanmaya maruz kalabilir.

- Bazı emprenye maddeleri oldukça pahalıdır. Kullanımı maliyetli olmaktadır.

Ahşap malzemeyi mantar ve böcek gibi zarar veren faktörlere karşı korumak için zehirli kimyasal maddelerle emprenye edilmesi yaygın olarak kullanılan koruma yöntemlerinden birisidir. Ancak bu koruma yöntemleri; hedeflenmeyen canlılar için zehirli olması, boyutsal stabiliteyi sağlayamaması veya boyutsal stabilite sağlayan emprenye yöntemlerinin pahalı olması ve bu maddelerin çevreye etkilerinin sorgulanabilir olması nedeniyle dezavantajlara sahiptir. Son 20 yılda çevresel bilinçlilikteki artış nedeniyle çevreye zararlı emprenye maddelerinin kullanımında gittikçe artan şekilde kısıtlamalar ortaya çıkmaktadır. Bu durum ahşap malzemeyi biyolojik bozunmaya karşı koruyan ve boyutsal stabilitesini arttıran çevreye dost yeni yöntemlerin gelişmesine yol açmıştır (Korkut ve Kocaefe., 2009; Gezer, 2003).

Emprenye maddelerinin tüm bu dezavantajlarından dolayı odun koruma endüstrisi değişikliğe uğramaktadır. Gelecek yıllarda da çevresel olarak kabul edilebilir yeni biyositler içeren klasik emprenye maddelerinin kullanımına devam edileceği düşünülmektedir. Odunun performansını ve dayanıklılığını arttıran diğer yöntemler de buna paralel olacaktır. Bu alternatif yöntemler; odun yapısını genişletici kimyasal ve su itici maddeler ile odunun muamelesi ya da odun tahripçisi mantarlara karşı odunu mükemmel ölçüde koruyan, UV ışınlarına karşı dayanıklılık ve boyut stabilizasyonu sağlayan ayrıca zehirlilik etkisi göstermeyen odun modifikasyonu ile olacaktır. Bu nedenle, odun modifikasyonu bir gelecek vaat etmekte ve son zamanlarda bazı yöntemler de ticarileşmektedir (Kumar ve Morrell, 1993). Ayrıca, modifiye edilmiş örnekler atıl hale geldiklerinde çevreye ve insan sağlığına bir problem yaratmamaktadırlar. Kullanım ömrünü tamamlamış odun, modifiye edilmemiş odun gibi değerlendirilebilmektedir (Suttie ve Thompson, 2001; Hill, 2006).

Bu tez çalışması kapsamında klasik odun koruma yöntemlerine alternatif olarak geliştirilen odun modifikasyon yöntemlerinden biri olan ısıl işlem (ThermoWood) uygulaması sonucu açığa çıkan katranın emprenye maddesi olarak kullanım etkinliği araştırılmıştır. Katranın odun bileşenlerinin depolimerizasyonu sonucu oluşan bir ürün olduğu ve açığa çıkan bu yan ürünün tekrar odun korumada kullanılabilir bir ürüne dönüştürülmesi hedeflenmektedir. Bu ürünün odundan yıkanmasının engellenmesi için bazı örnek grupları epoksitlendirilmiş bezir yağı ile ikinci kez emprenyelenmiştir. Emprenye edilen örnek grupları çeşitli testlere tabi tutularak;

- Çürüklük mantarlarına ve böceklere karşı dayanımı,
- Boyutsal kararlılığı,
- Mekanik özellikleri,
- Termal özellikleri (TGA),
- Yıkanma sularının zehirlilik miktarı yapılan laboratuvar çalışmalarında belirlenmiştir.

1.2. Odun Modifikasyonu

Odun modifikasyonu yani odunun modifiye edilmesi onun olumsuz özelliklerini değiştirmek ya da iyileştirmek anlamına gelmektedir. Bu amaçla odunun çürüklük dayanımı ve boyutsal kararlılığı artırılır, su alımı azaltılır, dış hava koşullarına karşı dayanımı artırılır (Hill, 2006).

Odun hücre çeperinin polimerik yapısı başlıca lignin, hemiselüloz ve selülozdan oluşur. Bu bileşenler hidroksil grupları içerirler. Bu hidroksil grupları odun ve suyun etkileşiminde rol alır. Aynı zamanda bu gruplar odunun kimyasal yapısının en reaktif kısımlarıdır. Eğer odun dışarıdan bünyesine su alırsa (rutubetli ortamda iken), bu su molekülleri, serbest hidroksil grupları ve bağ kurmamış su molekülleri arasında hidrojen bağları oluşturarak odun polimerleri arasına yerleşir. Bu su molekülleri hücre çeperi bileşenleri arasında bağ kurabilmek için boşluğa ihtiyaç duyar, bu durum odunun genişlemesiyle sonuçlanır. Odun modifikasyonu sayesinde odunun genişlemesi bir ya da birkaç yolla engellenebilir. Örneğin lümenin bir madde ile doldurulması ya da hücre çeperi boşluklarının doldurularak hücre çeperinin genişletilmesi ve su moleküllerinin odun içerisine geçiş yollarının engellenmesiyle sağlanabilir. Hücre çeperinin genişletilmesine örnek olarak odunun reçine ile doldurulması verilebilir, ancak bu oldukça zor bir uygulamadır. Bu yüzden hücre çeperinin genişletilmesi odun modifikasyon yöntemi olarak kabul edilmez (Homan ve Jorissen, 2004).

Odun üç boyutta biyopolimer kompozit içeren, katı ve boşluklu yapı olarak tanımlanabilir. Katı faz ya da hücre çeperleri polimer ağlarından oluşur. Bu polimerler, öncelikle selüloz, hemiselüloz ve lignindir. Bu polimerler odunun fiziksel ve kimyasal özelliklerinden sorumludur. Bu bileşiklerin degradasyonu, odun özelliklerini azaltır. Hücre çeperi polimerleri; mikroorganizmalar, ısı, rutubet ve ultraviyole ışınına (UV) maruz

kaldığı zaman odun özellikleri büyük bir değişim geçirmektedir. Hücre çeperi polimerlerinin basit kimyasını değiştirerek bozunma oranı azaltılabilmektedir (Rowell, 1991; Yıldız, 2002).

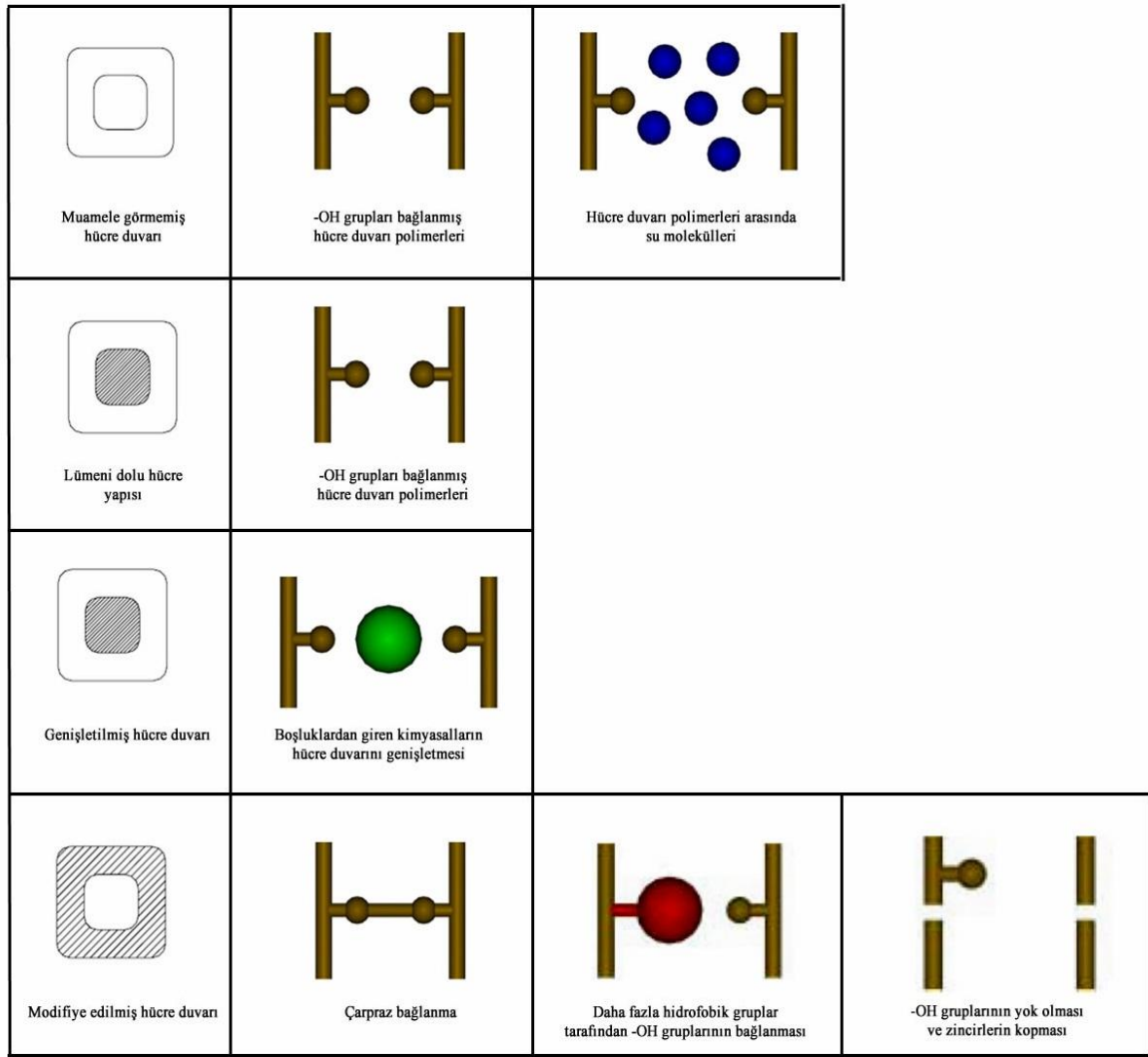
Odun modifikasyonun amacı; hücre çeperi bileşenlerinin moleküler yapısını değiştirmektir. Bu yöntemle hidrofilik -OH gruplarının, daha büyük hidrofobik gruplara dönüştürülmesiyle odunun özellikleri iyileştirilebilmektedir. Boyutsal olarak stabil bir malzeme oluşur çünkü hücre çeperi sürekli şişkin bir durumda olacaktır böylece ya hiç su çekmeyecek ya da çok az su çekecektir. Modifikasyona uğratılan odun yapısı artık mantarlar tarafından oluşturulan enzimler için besin ortamı olmayacak ya da azaltılan denge rutubet içeriği sayesinde odunda mantar çürüklüğü başlamayacaktır (Homan ve Jorissen, 2004).

Kimyasalların aldığı role bağlı olarak odun modifikasyon yöntemleri 3 kategoriye ayrılabilir (Homan ve Jorissen, 2004).

1. Lümenleri bir madde ile doldurma (örneğin reçine ile): bu uygulama odunun direnç özelliklerini arttırabilir ve su (buhar) alım sürecini yavaşlatabilir. Ancak bu durum odunun sorpsiyon davranışını uzun bir süre boyunca değiştirmez.

2. Hücre çeperini doldurarak hacmi arttırmak: bu uygulama odunun genişleme ve daralma özelliklerini azaltma amaçlıdır. Hatta uzun vadeli sorpsiyon davranışları üzerinde faydalı bir etkiye sahiptir.

3. Odunu modifiye etmek: bu yöntem en etkili olanıdır. Hücre çeperi bileşenlerinin kimyasal yapısı değişikliğe uğratılır ve kovalent bağlar oluşturulur. Şekil 1'de odunda meydana gelebilen odun modifikasyon türleri gösterilmiştir (Homan vd., 2000).



Şekil 1. Odun modifikasyon türleri (Homan vd., 2000).

Odun modifikasyonu özellikle odunun boyutsal stabilitesini sağlamak ve biyolojik zararlı etmenlere karşı dayanıklılık sağlamak için, yani odunun sakıncalı yönlerini ortadan kaldırmak için kullanılan ve şu ana kadar üzerinde birçok çalışma yapılan ve halen yapılmakta olan bir teknolojidir.

1.3. Odun Modifikasyon Yöntemleri

Odun modifikasyonu odunun doğal yapısını belirli ölçüde değiştiren ya da farklılaştıran bütün yöntemleri içerir. Odun modifikasyonu ile ilgili sınıflandırmayı aşağıdaki gibi yapabiliriz (Yıldız, 1994).

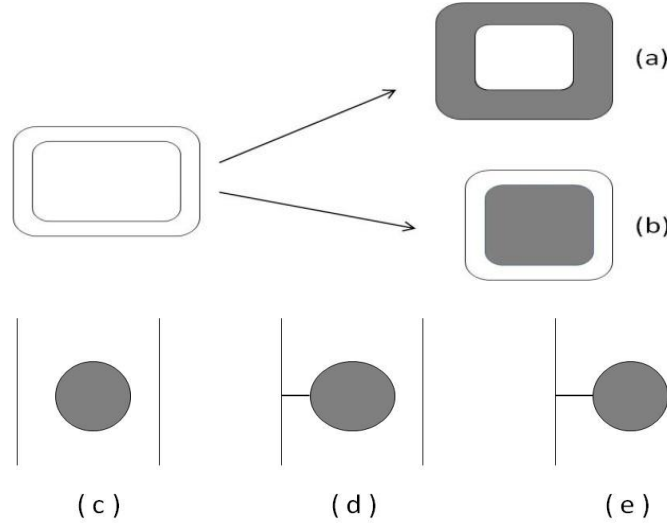
- 1) Odunda kimyasal reaksiyon meydana getirmeyen yöntemler
 - a) Kimyasal madde kullanılmayan yöntemler
 - Su buharıyla muamele ve kurutma işlemi
 - Yüksek sıcaklık uygulamaları (ısıtım işlemi)
 - b) Kimyasal madde kullanılan yöntemler
 - Rutubete karşı koruyucu dış ve iç yüzey tabakaları oluşturma (su itici maddeler; parafin, beziryağı, vb.)
 - Suda çözünen tuz ve şekerlerle muamele
 - Suda çözünen polimerlerle muamele (polietilen glikol, vb.)
 - 2) Odunda kimyasal reaksiyon meydana getiren yöntemler
 - a) Odun bileşenleriyle bağ yapmayan kimyasal maddelerin kullanıldığı yöntemler
 - Odun-polimer kompozitleri (stiren, metil metakrilat, vb.)
 - Bazı sentetik reçinelerle muamele (kompreg, impreg, vb.)
 - b) Odun bileşenleriyle bağ yapan kimyasal maddelerin kullanıldığı yöntemler
 - Ester formu oluşturan yöntemler (asetillendirme, vb.)
 - Asetal formu oluşturan yöntemler (formaldehit muamelesi, vb.)
 - Eter formu oluşturan yöntemler (epoksit muamelesi, vb.)
 - 3) Odunun plastikleştirilmesi
 - 4) Odun liflerinin üstün performanslı kompozit malzeme yapımında kullanılması
 - 5) Yeniden kullanılabilen odun ve plastik kökenli malzemelerden kompozit üretimi
- Genel olarak odun modifikasyon yöntemlerini şu şekilde sınıflandırabiliriz.
1. Kimyasal Modifikasyon
 2. Fiziksel modifikasyon
 3. Enzimatik modifikasyon
 4. Termal modifikasyon

1.3.1. Kimyasal Modifikasyon

Odun modifikasyon kavramı aslında odun bileşenlerinin değişik kimyasal maddelerle reaksiyona girmesi ve odunun kimyasal yapısının değiştirilmesi yani odunun kimyasal modifikasyonu anlamına gelmektedir (Kumar, 1994).

Kimyasal modifikasyon, odun hücre zarı polimerlerinde bulunan herhangi bir reaktif grup ile kimyasal madde arasında kovalent bağ oluşumuyla sonuçlanan reaksiyondur. Bu

kimyasal madde ile ya bir -OH grup arasında tek bir bağı oluşumuyla ya da iki veya daha fazla -OH grubuyla çapraz bağlanma şeklinde gerçekleşebilir (Hill, 2006). Şekil 2’de hücrel olarak farklı odun modifikasyon türleri gösterilmiştir (Norimoto ve Gril, 1993).



Şekil 2. Hücrel olarak farklı odun modifikasyon türlerinin şematik gösterimi (Norimoto ve Gril, 1993).

Şekilde, (a) ve (c) enzimatik modifikasyon yöntemiyle hücre çeperini doldurma yöntemini; (d) ve (e) kimyasal modifikasyonla hücre çeperini doldurma; (b) ise, lümenleri emprenye maddesi ile doldurarak yapılan modifikasyonu göstermektedir.

Kimyasal modifikasyonun iki amacı vardır. Bunlar odunun çürüme dayanıklılığını arttırmak ve boyutsal kararlılığı geliştirmektir (Rowell, 1983). Böylece herhangi bir zehirli kimyasal madde kullanılmaksızın çürüklük mantarlarına karşı dayanım arttırılmaktadır. Bunun yanı sıra polimer kraftlama vb. gibi işlemlerle ağaç malzemenin yüzeyi bir sonraki işlem ya da reaksiyonlar için aktif hale getirilebilmektedir. Birçok faktör, kimyasal modifikasyon işlemi daha da cazip hale getirmektedir. Emprenyede kullanılan zehirli kimyasallar çevreye zarar vermektedir. Ayrıca ticari değeri yüksek olmayan, boyutsal kararlılık problemleri yüzünden kullanılmayan kavak, okalıptüs, baltalık ağaç gibi türlerin kimyasal modifikasyon ile ticari değeri arttırılmaktadır (Rowell, 1991).

Odun hücre çeperi polimerlerinin kimyasal modifikasyonunda uygulanacak çeşitli yöntemler vardır. Hücre çeperi polimerlerinde bulunan en reaktif kısım -OH grubudur ve bununla birlikte ligninde bulunan doymamış gruplarda bir reaktif kısımdır. Bu kısımlar

kraftlama ve serbest radikal oluşumu için de kullanılabilir. Bunların içinde en çok –OH grubuna bağlanan reaksiyonlar üzerinde çalışılmıştır (Rowell, 1998).

Literatürde odun modifikasyonunda birçok yöntem denenmiştir. Temel modifikasyon türleri şunlardır (Dizman, 2005)

1. Eter yapısı oluşturan reaksiyonlar (metillendirme, alkil klorürler, β -propiyolakton, akrilonitril ve epoksitler)
2. Asetal yapısı oluşturan reaksiyonlar (formaldehit ile muamele, diğer aldehitler - asetaldehit, benzaldehit, dialdehit, triklorasetaldehit, glutraldehit ve fitaldehitik asit - glikosal)
3. Ester yapısı ya da üretan bağları oluşturan reaksiyonlar (asetillendirme, ftalilasyon, diğer anhidritler, asit klorürler, karboksilik asitler, izosiyanatlar)
4. Oligoesterleşme (iki ya da daha fazla reaksiyonun birleşmesi)
5. Kimyasal oksidasyon ve sililasyon (sodyum peroksit ve periodik asitle muamele, propiltrimetoksilan, g-metakriloksi – propiltrimetoksilan)

1.3.1.1. Eter Yapısı Oluşturan Reaksiyonlar

Eter yapısı oluşturan kimyasal modifikasyon maddeleri dimetil sülfat, alkil kloridler, β -propiyolakton, akrilonitril, epoksitler olarak sıralanabilir.

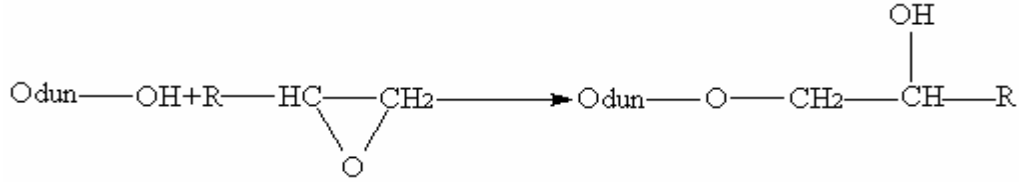
Odunun dimetil sülfatla reaksiyonu sonucu, en basit eter yapısı olarak metil eter oluşmaktadır. Metillendirme olarak adlandırılan böyle bir işlem sonucunda, şiddetli reaksiyon koşulları nedeniyle odunun mekanik özellikleri aşırı derecede düşebilmektedir. Odunda iyi bir boyutsal kararlılık sağlar ancak bu durum kalıcı değildir (Rowell, 1984).

Odunun alkil klorid ile muamelesi sonucunda odunun mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkileyen hidroklorik asit (HCl) oluşmaktadır (Dizman, 2005).

Odunun β -propiyolakton ile reaksiyonu sonucu farklı ürünler ortaya çıkmaktadır. Bu durum ortamın pH' ına bağlıdır. Eğer ortam asidik ise serbest asit uç grubuyla birlikte hidroksil grubuna bir eter bağı oluşmaktadır. Eğer ortam bazik ise primer bir alkol uç grubuyla birlikte ester bağı oluşmaktadır. Yöntem mantar çürüklüğüne karşı son derece etkilidir. Ancak β -propiyolakton çok aktif bir kanserojen maddedir. Bu yüzden bu madde ile ilgili çok az çalışma yapılmıştır (Yıldız, 2002).

Odunun akrilonitril ile reaksiyonu sonucu siyanoetilasyon meydana gelmektedir. Odunun boyutsal stabilizasyonu ve çürümeye karşı direnci artmakta ancak direnç özellikleri azalmaktadır (Dizman, 2005).

Epoksit ile lignoselüloziklerin hidroksil grupları arasındaki reaksiyon hem asit hem de baz katalizler kullanılarak gerçekleşir (Şekil 3). Odun hidroksil grubu ile reaksiyona giren epoksit molekülünün yeni bir hidroksil grubu oluşturması ve bu oluşan grup ile başka bir epoksit molekülünün reaksiyona girmesi sonucunda polimerleşme oluşmaktadır. Lignoselülozik içerisinde bulunan su polimer başlatıcısı olarak rol oynamakta ve oduna bağlanmamış glikollerin oluşmasına neden olmaktadır (Çetin ve Özmen, 2001).



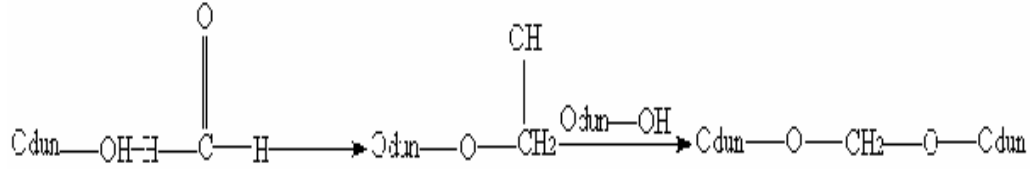
Şekil 3. Epoksitler ile odun arasındaki reaksiyon mekanizması (Çetin ve Özmen, 2001).

Etilen oksit, propilen oksit, bütilen oksit, epiklorhidrin ve diklorhidrin gibi birçok epoksit ile çalışmalar yapılmıştır. Odunun mekanik özelliklerinde yaklaşık %10 civarında azalma meydana geldiği, sadece sertlik değerinde bir değişiklik olmadığı görülmüştür. Açık alan ve laboratuvar testleri, epoksitler ile muamele edilmiş odunun mantar, termit ve deniz zararlılarına karşı oldukça dayanıklı olduğunu; ancak, dış hava koşullarına karşı yeterince dayanım sağlayamadığını göstermiştir. Epoksitle modifiyeli odunun direnç özellikleri asetillendirilmiş odun kadar iyi değildir (Kumar, 1994).

1.3.1.2. Asetal Yapısı Oluşturan Reaksiyonlar

Odunda asetal yapısı oluşturan kimyasal maddeler formaldehit, asetaldehit, benzaldehit gibi aldehitlerdir (Rowell, 1984). Odun hidroksil grubu ile iki aşamada reaksiyona girmektedir. Formaldehit bir molekül lignin, selüloz veya hemiselüloz üzerinde bulunan bir hidroksil grubu ile reaksiyona girerek hemiasetal yapısı oluşturur (Şekil 4). Bu hemiasetaller oldukça reaktif olup diğer bir hidroksil grubu ile çapraz bağ oluşturarak

asetal ürününü oluştururlar. Bu reaksiyonda genellikle güçlü bir asit, kataliz olarak kullanılmaktadır (Çetin ve Özmen, 2001; Militz vd.,1997).

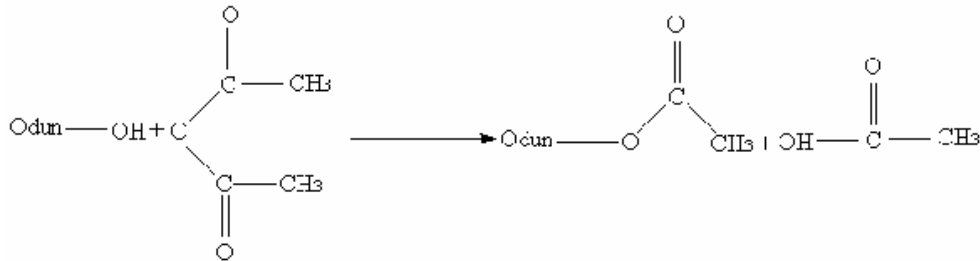


Şekil 4. Formaldehit ile odun arasındaki reaksiyon mekanizması (Çetin ve Özmen, 2001).

1.3.1.3. Ester Yapısı Oluşturan Reaksiyonlar

Ester yapısı oluşturan maddeler asetik anhidrit, fatalik anhidrit gibi anhidritler ile karboksilik asitler ve izosiyanatlardır. En çok asetillendirme üzerine çalışılmıştır.

Asetik anhidrit ile muamelede reaksiyon sonucunda, odun asetatı ve yan ürün olarak asetik asit oluşmaktadır (Şekil 5).



Şekil 5. Asetik anhidrit ile odun arasındaki reaksiyon mekanizması (Çetin ve Özmen, 2001).

Asetillendirmede, reaksiyona giren her hidroksil grubu için bir asetil grubu bulunmaktadır. Sonuç olarak, odunda asetil gruplarındaki artış direk olarak bloke edilen hidroksil gruplarının sayısı olarak dönüştürülebilir. Asetillendirilmiş odun normal oduna göre daha yoğundur, ancak birim hacme düşen lignoselülozik madde miktarı daha azdır. Yani, asetat anyonunun odunu genişletme yeteneği daha fazladır, bu durum suya göre yoğunluğunun daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır (Rowell, 1984).

1.3.1.4. Oligoesterleşme

Odununda kararlı ester bağı oluşturamayan iki veya daha fazla maddenin odununda -in-situ- (yerinde) reaksiyon göstermesi sonucu oligoesterleşmiş odun oluşur. Maleik (MA) ve ftalik (FA) anhidritler kararlı ester bağı oluşturmamaktadır. Ancak MA/FA esterilizasyonu ile boyutsal stabilitesi yüksek kararlı ürünler oluşur. FA-ECH (Ftalik anhidrit-Epiklorhidrin) sistemi ile modifiye edilmiş odun dış hava koşullarına ve yumuşak çürüklük, bakteri, termit, deniz zararlılarını kapsayan biyodegradasyona karşı mükemmel bir dayanım sağlamaktadır. Oligoesterleşmiş odunun bükme ve basınç dirençleri yüksektir, fakat makaslama ve şok direnci düşüktür (Dizman, 2005).

1.3.1.5. Kimyasal Oksidasyon ya da Sililasyon

Sodyum peroksit ve periodik asit odunun oksidasyonu için kullanılır. Sililasyon ise, organo-silan propilmetoksilan ve g-metakriyoloksil-propiltrimetoksilan ile muamele sonucu gerçekleşmektedir. Değişik renk, direnç, yoğunluk ve görünümde ağaç malzeme elde etmek mümkündür (Suttie ve Thompson, 2001).

1.3.2. Fiziksel Modifikasyon

Bu yöntemde, odun hücre çeperi bileşenleri ile oduna verilen kimyasal maddelerin kendi arasında herhangi bir kimyasal reaksiyon meydana gelmemektedir. Kimyasal maddeler herhangi bir reaksiyon olmadan odununda bulunan hücresel ve kapılar boşluklara yerleşir. Bu yöntemin amacı odun-su ilişkisini azaltmaktır. Fiziksel modifikasyon yöntemi genel olarak 3 gruba ayrılır.

1. Su itici yöntemler
2. Hücre çeperinin genişletilmesini (bulking) sağlayan yöntemler
3. Odun polimer kompozitleri (OPK)

Su itici yöntemlerde hücre çeper polimerleri değiştirilmeden lümen doldurulur. Hücre boşlukları bazı hidrofobik maddeler (parafin, vaks, mum vb.) ile doldurulur. Son zamanlarda bu su itici karışımlardan başka bazı koruyucu maddeler de kullanılmaktadır. Bunlara dış yüzey tabakası oluşturanlara örnek olarak yağlı vernikler, saf beziryağı,

selülozik lak, reçine ve ispirto lakları ile asfalt lakları verilebilir. Odunun iç yüzeyini kaplayan maddeler arasında ise alüminyum tozu veya pigment ihtiva eden fenolformaldehit, alkid reçineleri, beziryağı, gomlak macunu verilebilir Hücre çeperinin genişletilmesini sağlayan yöntemlerde amaç odun hücre çeperinde miseller arası boşluğa suyun yerleşmesi ile tamamen genişlemiş durumda bulunan ağaç malzemedeki miseller arasındaki suyun yerine uygun kimyasal maddelerin yerleştirilmesi suretiyle bu boşlukları doldurmak, genişlemiş halin korunmasıyla odunun daralmasını önlemektir. Bu yöntemlere örnek olarak; şeker ve tuzların sulu çözeltileri (manganez, sodyum, baryum, lityum klorür tuzları gibi), odun ile oldukça zor reaksiyona giren reçineler (fenol formaldehit, resorsin, melamin formaldehit reçineleri) verilebilir. Odun polimer kompozitleri (OPK) odun bünyesine verilen sıvı monomerlerin odunun hücre boşluklarında polimerleştirilmesiyle elde edilir. OPK için en uygun monomer grubunun vinil monomerler olduğu belirtilmektedir. Stiren, vinil klorür, akrilonitril, metil metakrilat, t-bütül stiren gibi vinil monomerler odun yapısı içindeki boşlukları doldurmakta ve hücre çeperindeki hidroksil gruplarıyla etkileşime girmeyerek odunun kimyasal yapısını değiştirmemektedir (Yıldız, 1994; Dizman, 2005).

1.3.3. Enzimatik Modifikasyon

Enzimatik modifikasyonda; fenol oksidaz, peroksidaz ve lakkaz gibi enzimler ile fenolik OH gruplarının oksidasyonu sonucu lignoselülozik liflerin oduna bağ yapması sağlanır. Bu enzimler aynı zamanda fenoksi radikalleri ve su açığa çıkarabilmek için H_2O_2 ya da O_2 ' yi indirgerler. Oksijen radikalleri (süperoksit, hidroksi radikalleri gibi) ligninin mantar degradasyonu esnasında da belirlenmektedir (Faison ve Kirk, 1983; Hill,2006).

Enzimatik modifikasyon yöntemi kullanılarak levha ve panellerin sentetik yapıştırılması hem ekonomik hem de çevresel avantajlara sahiptir. Liflerin lakkaz ile muamele edilmesi sonucu elde edilen liflevhaların iyi bir mekanik özellik gösterdikleri bilinmektedir (Dizman, 2005; Yıldız, 2010).

1.3.4. Isıl İşlem (Termal Modifikasyon)

Odun modifikasyon yöntemlerinden biri olan termal modifikasyon ya da ısıl işlem ilk olarak 1930'lu yıllarda Almanya'da Stamm ve Hansen tarafında yapılmıştır. Bu konudaki

araştırmalar 1940'lı yıllarda Amerika'da White, 1950'li yıllarda Almanya'da Bavendam, Rundel ve Buro tarafından yürütölmüştür. Bilimsel olarak yapılan ilk yayın ise 1960'lı yıllarda Kollmann ve Schneider tarafından yapılmış ve daha sonra bu konu birçok kişi tarafından bilimsel olarak tartışılmaya başlanmıştır. 1990'lardan sonra Fransa, Finlandiya, Hollanda'da bilim adamları bu konu üzerindeki çalışmaları daha ayrıntılı olarak gerçekeştirmiş ve son 10-15 yılda bu konuya daha çok ağırlık verilmiştir (Mayes ve Oksanen, 2002).

Isıl işlemde amaç kimyasal reaksiyonların hızlandığı sıcaklık aralığında ağaç malzemenin yüksek sıcaklıklarla muamele edilmesidir. Böylece hücre çeperindeki polimer bileşiklerin kimyasal yapısının kalıcı olarak değişmesi sağlanır (Boonstra, 2008).

Isıl işlem 180°C ile 260°C arasındaki sıcaklıklarda gerçekeşir. Eğer sıcaklık 140°C'nin altında tutulursa odunun sadece özellikleri değişir, eğer bu sıcaklığın üstüne çıkılırsa odunda arzu edilmeyen yıkımlar gerçekeşir. 300°C sıcaklığın üzerinde yapılan ısıl işlem sonucu odundaki birçok önemli maddenin yıkımlandığı belirlenmiştir (Hill, 2006).

Isıl işlem uygulaması, odunun moleküler yapısını değiştirdiğinden dolayı odunun performansını arttırmaktadır. Bunun anlamı; mantar ve böceklerle karşı biyolojik dayanıklılık, düşük denge rutubet içeriği, daralma ve genişlemedeki azalmaya bağlı olarak artan boyutsal kararlılık, artan termal yalıtım kabiliyeti, boya adhezyonu, dış hava koşullarına dayanıklılıkta artma, dekoratif renk çeşitliliği ve kullanım süresinin uzamasıdır. Isıl işlem uygulaması aynı zamanda daha düşük kalitedeki ağaç türlerinin kullanımını sağlayarak bunların daha kaliteli ağaç türlerine karşı rekabetini arttırmakta ve sürdürülebilir orman kaynaklarını desteklemektedir. Ayrıca, kompozit malzemelerde liflere ve kaplamalara; dayanıklılıkta artma, daha büyük bir stabilite, kullanım süresinde artma", ürün emniyetinde iyileşme, daha yüksek fiyat değerine sahip olma ve güvenilirlik gibi özellikler kazandırmaktadır. Isıl işlem, odunda meydana gelen tüm bu değişmelere ilaveten insan ve çevreye zararlı kimyasallar ilave edilmeden elde edildiğinden emprenyeye iyi bir alternatif olarak düşünölmektedir (Wikberg, 2004; Enjily ve Jones, 2006).

Isıl işlem uygulamasının bu olumlu özelliklerinin yanında odunun mekanik özelliklerini düşürmesi gibi olumsuz özellikleri de bulunmaktadır. Isıl işlem süresince gerek odun içerisinde gerekse yüzeylerde meydana gelen çatlaklar ve yarılmalar ahşap materyalin direncinde ciddi sorunlara yol açmakta ve bu durumda mekanik özellikleri olumsuz etkilemektedir. Özellikle yüksek sıcaklıklarda oluştuğu bilinen formik ve asetik asit formasyonu öncelikle hemiselülozdan başlayarak birçok odun bileşenini tahrip eder ve

bunun sonucunda kütle kayıpları meydana gelir. Kütle kayıpları sonucunda özgül kütlenin düşüşü diğer özgül kütleyle bağlı olan mekanik özellikleri de olumsuz yönde etkilemektedir (Aydemir, 2007). Bekhta ve Niemz (2003), 200°C’ de ısıtılma uğratılmış ladin odun örneklerinin eğilme direnci %44-50 oranında, elastikiyet modülünün ise %4-9 oranında düştüğünü bulmuşlardır. Shi vd. (2007) de ThermoWood yöntemine göre ısıtılma uğratılmış Kanada ağaç türü olan Quebec odun örneklerinin kopma modülü %0-49 oranında, elastikiyet modülü ise %4-28 oranında azaldığını bulmuşlardır.

Isıtılma uğratılmış odunun fiziksel ve mekanik özellikleri kalıcı olarak değişir. Bu değişim hemiselülozun ısısal bozunmasından kaynaklanmaktadır. Bu değişim yaklaşık olarak 150°C’ de elde edilmeye başlanır ve sıcaklığın artmasıyla devam eder. Isıtılma işlemde sıcaklık en önemli etkidir. Bunun yanında ağaç türü, ısıtılma süresi, işlem atmosferi, basınç, rutubet miktarı ve sıcaklığın eşit dağılımı sonucu doğrudan etkilemektedir (Viitanen vd., 1994).

Günümüzde ısıtılma işlemi Avrupa’nın birçok ülkesinde değişik isim ve yöntemle gerçekleştirilmektedir. Örneğin Finlandiya’da ağaç malzemenin ısıtılması için buhar kullanılmış ve buna “ThermoWood” yöntemi adı verilmiştir. Hollanda’da sıcak hava ve buharın birlikte kullanılmasıyla “Plato” yöntemi; Fransa’da inert gaz kullanılarak “Retifikasyon” yöntemi ve Almanya’da sıcak yağ kullanarak “OHT” yöntemi geliştirilmiştir (Mayes ve Oksanen, 2002).

Son zamanlarda ısıtılma yöntemleri; eski ve yeni yöntemler diye ikiye ayrılır. Eski yöntemler; Staybwood (odunun sıkıştırılmayarak yalnız ısı ile boyutsal stabilitesinin sağlanması) ve Staypak (şiddetli bir ısıtılma ile sıkıştırılarak stabilize edilen odun)’tır. Yeni yöntemler; ThermoWood yöntemi (Finlandiya), PlatoWood-Lignius-Lambowood yöntemi (Hollanda), Retification process (Retiwood)-New Option wood-Le Bois Perdure yöntemi (Fransa), Hot Oil treatment (OHT)-Menz Holz yöntemi (Almanya), Calignum yöntemi (İsveç), Thermabolite yöntemi (Rusya), Huber Holz yöntemi (Avusturya), Wood treatment technology (WTT) yöntemi (Danimarka), Westwood yöntemi (Amerika, Kanada, Rusya) (Sundqvist, 2004; Tjeerdsma, 2006).

Bu tez çalışmasında ThermoWood yöntemi ile açığa çıkan odun katranı kullanıldığı için, bu ısıtılma yöntemlerinden sadece ThermoWood yöntemi daha ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

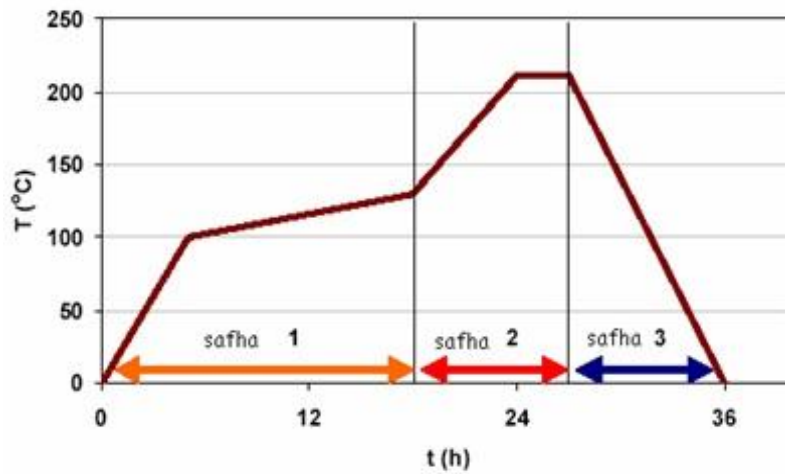
1.3.4.1. ThermoWood

ThermoWood; Finlandiya Teknik Araştırma Merkezi (VTT) tarafından geliştirilen bir ısıtım işlemi yöntemidir. ThermoWood metodu Finlandiya ThermoWood Kurumu tarafından lisanslıdır (Hill, 2006).

Bu yöntem ahşabın 320°C fırın sıcaklığında, odun iç sıcaklığının 165°C - 212°C arasında, ahşabın kalınlığına ve başlangıç rutubetine göre 48- 144 saat aralıklarında sıcaklık, su buharı ve hava dolaşımı ile yapılan modifikasyondur. Yüksek sıcaklık neticesinde odunun selüloz zincirleri parçalanır, ahşabın doğal yapısında bulunan ekstra maddeler (reçine, glukoz, sitrik asit vb.) ahşaptan atılır ve kalan kısım kristalize edilir, asitler çözünür, mikroorganizmalar ve böcekler yok edilir. Ahşaba arız olup onu çürüten mantarların beslendiği besi ortamı ortadan kaldırılır. ThermoWood işlemi ile rutubet oranı önce sıfıra indirilir, kondüsyonlama safhasında ahşaba % 4 – 6 oranında nem verilir. İç ve dış nem oranlarındaki denge ileride oluşabilecek eğilme, bükülme, çekme ve çalısma gibi olumsuzlukları ortadan kaldırır. Ahşabın rutubet oranının düşmesi ve bağıl suyun ahşaptan uzaklaşması sonucu ahşap daha kararlı hale gelir (URL-1, 2003).

ThermoWood işlemi uygulanacak ahşap kalitesi çok önemlidir. ThermoWood üretiminde kullanılacak olan ahşabın ormandan çıkmasından itibaren kontrol edilerek, ahşabın budak yapısı, lif yapısı, ağacın yaşı, rutubeti ve termal modifikasyona uygunluğu kontrol edilmektedir (Hill, 2006).

ThermoWood yöntemi 3 ana safhadan oluşur. Üretim safhaları Şekil 6’da verilmiştir



Şekil 6. ThermoWood üretim metodu grafiği (URL-1, 2003)

Bu safhalar şu şekildedir (URL-1, 2003);

1. Yüksek Sıcaklıkta Kurutma Safhası (Safha 1): Isıl işlem uygulamasında en fazla zaman gerektiren safhadır. Isı ve su buharı kullanılarak fırın sıcaklığı hızlı bir şekilde 100°C' ye çıkarılır. Sonra, ısı durmadan 130°C' ye yükseltilir, bu süre içerisinde ağaç kurutulur ve rutubet sıfıra indirilir. Kurutma aşamasının süresi odun türü, kereste kalınlığı ve odunun rutubet içeriğine bağlıdır. Hammadde taze veya kurutulmuş odun olabilir.

2. Asıl Isıl İşlem Safhası (Safha 2): Isıl işlem uygulaması işlem düzeyine bağlı olarak kapalı bir odada odun iç sıcaklığının 165-212°C' ye artırılması ile uygulanır. Hedeflenen sıcaklığa ulaşıldığında sıcaklık, ısıl işlem uygulama amacına bağlı olarak 2-3 saatlik bir süre sabit tutulur. Asıl ısıl işlem aşaması yüksek sıcaklıkta kurutma aşamasından sonra derhal başlatılır. Isıl işlem boyunca odunun yanmasını önlemek amacıyla koruyucu buhar kullanılır.

3. Soğutma ve Kondüsyonlama Safhası (Safha 3): Su püskürtme sistemi kullanılarak ahşabın sıcaklığı 50°C - 60°C' ye düşürülür ve ahşabın rutubeti % 4-6' ya ulaşıncaya kadar devam edilir. Isı arttırıldığında veya azaltıldığında, dış ve iç yüzey çatlamalarını önlemek ve kontrol etmek için özel bir uyum yolu kullanılır. Uyum değerleri ağaç türleri ve ebatlarına (genişlik, kalınlık) göre düzenlenir. Hammadde taze kesilmiş (yaş) veya kurutulmuş ağaç malzeme olabilir. Eğer uygulama taze kesilmiş odunla başlarsa odun çok yüksek sıcaklıkta kurutma yöntemiyle kurutulabilir. Bu işlem her ağaç türüne en iyi şekilde uygulanmalıdır.

1.3.4.1.1. ThermoWood'un Sınıflandırılması

Yapraklı ve iğne yapraklı odun türlerinin ThermoWood programları farklıdır. Çünkü odunların anatomik yapıları farklıdır.

ThermoWood uygulamasında sıcaklığın artmasına paralel olarak odun özellikleri yavaş yavaş değişikliğe uğramaktadır. Bu uygulamada genelde iğne yapraklı odunlarda 185 °C- 212 °C, yapraklı odunlarda 165 °C - 200 °C'de ısıl işlem uygulanmaktadır. Sıcaklık derecesi odunun biyolojik dayanımı, çekme, şişme ve renk değişimini etkileyen anahtar özelliktir (URL-1, 2003).

Standart ThermoWood yönteminde iki sınıf uygulama vardır. Bunlar Thermo-S ve Thermo-D' dir.

Thermo-S deki S stabilite ve sağlamlık anlamına gelir. Dış görünüşle birlikte, stabilite bu uygulama sınıfının anahtar özelliğidir. Thermo-S sınıfı uygulanan odunun rutubete bağlı yüzeysel çekme ve şişme ortalaması % 6 - 8'dir. Thermo-S kullanım alanları Tablo 1'de verilmiştir (Mayes ve Oksanen, 2002).

Tablo 1. Thermo-S ısıı işlemleri görmüş ağaç malzemenen yapılabilecek ürünler (URL-1, 2003)

Thermo-S İğne yapraklı Ağaç	Thermo-S Yapraklı Ağaç
<ul style="list-style-type: none"> • Yapı malzemeleri • İç Mekan Mobilyaları • İç Cephe Kaplamaları • Mutfak ve Elbise Dolapları • Bahçe Mobilyası • Sauna ve Sauna Elemanları • Kapı ve Pencere Malzemeleri • Dış Cephe Kaplamaları 	<ul style="list-style-type: none"> • İç Cephe Kaplamaları • İç Mekan Mobilyaları • Bahçe Mobilyası • Yer Kaplamaları (Parke) • Sauna ve Sauna Elemanları • Bahçe Mobilyaları

Thermo-D deki D dayanıklılık anlamına gelir. Dış görünüşle birlikte, stabilite bu uygulama sınıfının anahtar özelliğidir. Thermo-D sınıfı uygulanan ahşabın rutubete bağlı yüzeysel çekme ve şişme ortalaması % 5-6'dır. Thermo-D kullanım alanları Tablo 2'de verilmiştir (Mayes ve Oksanen, 2002).

Tablo 2. Thermo-D ısıı işlemleri görmüş ağaç malzemenen yapılabilecek ürünler (URL-1, 2003)

Thermo-D İğne Yapraklı Ağaç	Thermo-D Yapraklı Ağaç
<ul style="list-style-type: none"> • Dış Cephe Kaplaması • İç ve Dış Kapı • Pencere ve Pencere Panjurları • Park ve Bahçe Mobilyaları • Sauna ve Sauna Elemanları • Yer Kaplamaları (Parke) • Bahçe Elemanları • Açık Alan Döşemeleri 	<ul style="list-style-type: none"> • İç Cephe Kaplamaları • İç Mekân Mobilyaları • Bahçe Mobilyası • Yer Kaplamaları (Parke) • Sauna ve Sauna Elemanları • Bahçe Mobilyaları

ThermoWood (ısıtıl işlem) metodu kullanılan ağaç türüne ve kullanılan yöntemi göre farklı etkiler gösterir. İğne yapraklı ağaç türleri üzerindeki etkisi Tablo 3' de, yapraklı ağaç türleri üzerindeki etkisi ise Tablo 4'te özetlenmiştir (URL-1, 2003).

Tablo 3. ThermoWood'un yumuşak ağaç üzerindeki etkileri (URL-1, 2003)

	Themo-S	Thermo-D
Uygulama Sıcaklığı	190°C	212°C
Hava Mukavemeti	+	++
Boyutsal Kararlılık	+	++
Bükülme Mukavemeti	değişme yok	-
Renk Kararması	+	++

Tablo 4. ThermoWood'un sert ağaç üzerindeki etkileri (URL-1, 2003)

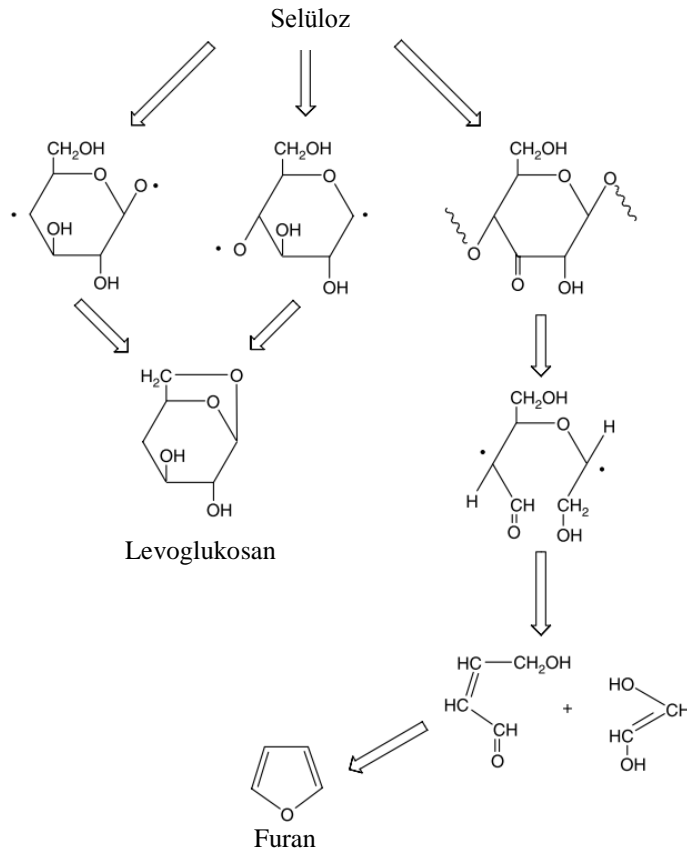
	Themo-S	Thermo-D
Uygulama Sıcaklığı	185°C	200°C
Hava Mukavemeti	değişme yok	+
Boyutsal Kararlılık	+	+
Bükülme Mukavemeti	değişme yok	-
Renk Kararması	+	++

1.3.4.2. Isıl İşlemden Dolayı Odunda Meydana Gelen Kimyasal Değişimler

Selüloz ($C_6H_{10}O_5$): Odun ısıtıl işleme uğratıldığı zaman moleküler bileşenlerinde değişiklikler meydana gelmektedir. Odun bileşenlerinden hemiselüloz diğer bileşenlere oranla (selüloz ve lignin) daha fazla degrade olur. Fakat selüloz ve lignin direncini belirlemek zordur (Kocaefe vd., 2006).

Isıl işlem uygulama koşullarına bağlı olmakla birlikte odun polisakaritleri genelde 180°C üzerindeki sıcaklıklarda bozunur. 165-185°C gibi düşük sıcaklıklarda selülozun bozunması sınırlıdır. Selüloz zinciri yüksek oranda düzenli kristalimsi yapıya sahiptir ve bu da selüloz zincirlerine yüksek bir stabilite katmakta ve onları hidroliz (molekülün bir su molekülü ilavesiyle iki parçaya ayrılması) süresince asit saldırısına karşı korumaktadır (Hill, 2006). Selülozun amorf kısımları termal degradasyondan en fazla etkilenen kısımdır.

Bu bölgeler hemiselülozun heksozan kısımlarına benzemektedir. Selülozun kristalin bölgeleri ise ancak çok yüksek sıcaklıklarda (300- 340°C) degrade olabilmektedir (Kim vd., 2001). Levoglukosan, termal degradasyon boyunca selülozda oluşan ilk parçalanma ürünü olarak tanımlanabilir. Levoglukosan oluşumu 300°C üzerindeki sıcaklıklarda daha önemlidir (Sanderman ve Augustin, 1964). Diğer oluşan ürünler anhidroglukozlar, furan ve furan bileşikleri Şekil 7’de verilmiştir (Fengel ve Wegener, 1989).



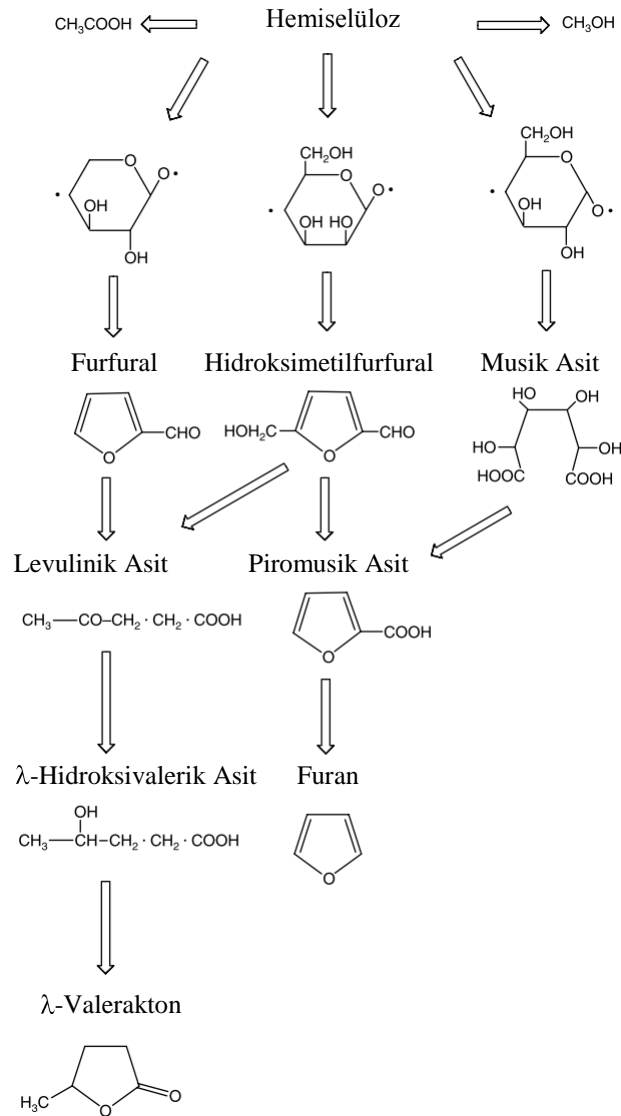
Şekil 7. Selülozun olası degradasyon oluşumu (Fengel ve Wegener, 1989)

Hemiselüloz: Hemiselülozun en fazla yıkımlandığı termal bozunma sıcaklığı 200-260°C arasındadır. Hemiselülozun selüloza göre daha kolay bozunmasının sebebi genelde kristal yapısının olmayışındandır. Hemiselüloz ünitelerinden biri olan ksilan (pentozan) degradasyon ve dehidrasyon reaksiyonlarına karşı oldukça hassastır. Hemiselülozların degradasyonu, sıcaklık ve ısıtma zamanıyla artar (Yıldız, 2002).

Amorf yapıda olan hemiselülozların degradasyonu, odun örneklerinin kristallliği üzerinde artışa sebep olur. Odun ısıya maruz bırakıldığında hidroliz ile asitlenen

hemiselülozdan asetik asit oluşur. Serbest kalan bu organik asit hemiselülozun çözümlenebilir şekerlere hidrolizinde katalizör görevi görür. Aynı zamanda amorf bölgedeki selüloz mikrofibrilleri asetik asit tarafından depolimerize olur ve selülozu kırarak daha kısa zincirlerin oluşmasına neden olur. Bunlara ek olarak açığa çıkan organik asitler odunun lignin- polisakkarit kompleksinin yarılmasına sebebiyet verir (Kocaefe vd., 2006).

Serbest radikal ortamında hemiselülozların degradasyonları için olası reaksiyon mekanizması Şekil 8’de gösterilmiştir.



Şekil 8. Hemiselülozün olası degradasyon oluşumu (Fengel ve Wegener, 1989)

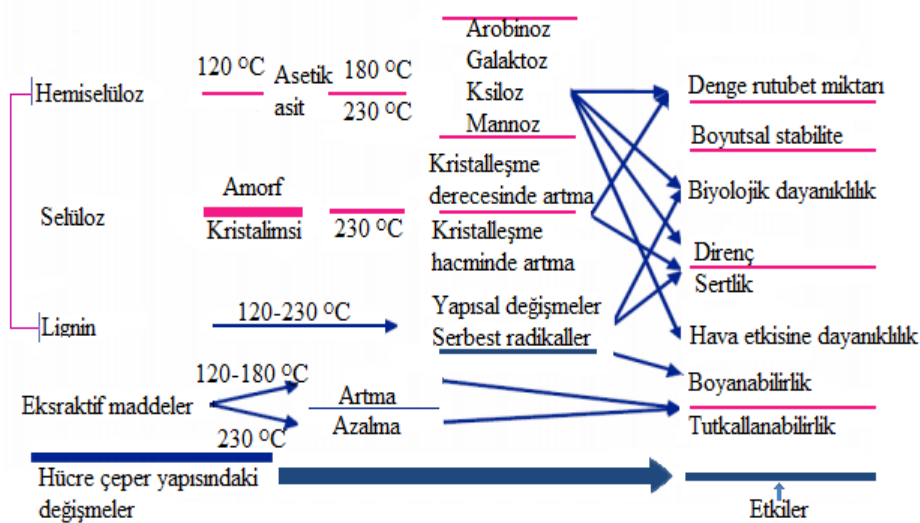
Hemiselülozlar selülozdan daha stabil olmalarına rağmen degradasyon süresince oluşan mekanizmada farklılıklar bulunmaktadır. Odunun farklı termal analizi (DTA) sonuçları, hücre çeperindeki bağlı suyun buharlaşmasından dolayı 90°C' den 150°C' ye kadar uzayan geniş bir endoterm reaksiyonların olduğunu göstermiştir. Daha sonra hücre çeperi polimerik bileşenlerinin 200°C degradasyonu ile ekzotermik pikler gözlenmiştir. Hemiselüloz polimerlerinin, oligosakkaritlere ve monosakkaritlere depolimerizasyonu sonucunda furfural (pentozlar) ve hidroksi metil furfural (heksozlar) meydana gelmektedir. İYA'lar YA'dan termal olarak daha stabildir ve bu durum hemiselüloz içeriklerini ve bileşimlerindeki farklılıkların katkıları olmaktadır (Fengel ve Wegener, 1989). Ayrıca YA hemiselülozları İYA göre daha fazla asetil grubuna sahiptir.

Lignin ($C_{10}H_{11}O_2$): Termal işlem sırasında ısıtılma süresince meydana gelen polisakkaritlerin kaybı odunun lignin içeriğinde artışa neden olur. Lignin termal olarak en fazla stabil olan hücre çeperi bileşeni olarak bilinir. Ancak ligninin termal bozunması düşük sıcaklıkta gerçekleşir ve çeşitli fenolik parçalanma ürünleri oluşur (Sanderman ve Augustin, 1964; Hill, 2006).

DTA (farklı termal analiz) kullanılarak helyum gazı altında izole edilen lignin incelenmiş ve ekzotermik reaksiyonları ve etkinliklerini kullanılan ısıtma oranlarının etkilediği belirlenmiştir (Nassar ve McKay, 1984; Hill, 2006). Bu durumun herhangi bir kalıntı polisakkarit varlığında değişim gösterdiği görülmüştür. DTA termogramlarında 50°C' den 200°C' ye artan sıcaklıklarda endotermik reaksiyonlar, 220°C' ye doğru küçük ekzotermik reaksiyon oluştuğu gözlemlenmiştir. Diğer ekzotermik reaksiyon oluşumları bu sıcaklıklar üzerindeki değerlerde meydana gelmektedir. Endotermik reaksiyon oluşumunun rutubet kaybından kaynaklandığı belirlenmiştir. Fakat bu durum, ligninin yumuşamasıyla oluşan moleküllerin tekrar birleşmesiyle gerçekleştiği düşünülmektedir. Lignindeki önemli reaksiyonlar 280°C ve daha yukarıdaki sıcaklıklarda meydana gelmektedir (Haw ve Schultz, 1985; Hill, 2006).

Lignin, termal işlem sırasında meydana gelen ekzotermik reaksiyonlardan birinci derecede sorumlu tutulmaktadır. Ligninin 450°C sıcaklıktaki muamelesi ile 80' den fazla ürün tanımlanmıştır. Bunlar benzen, toluen, stiren, vanilin, anisol, siringil, alkol gibi birçoğu düşük molekül ağırlığına sahip aromatik bileşiklerden türemiştir. Lignin, termal olarak odun bileşenlerinin en kararlısı olarak görülmesine rağmen 200°C' nin altındaki sıcaklıklarda bile yapısında birtakım değişiklikler söz konusu olmaktadır (Yıldız, 2002).

Odun bileşenleri içerisinde lignin sıcaklığa en iyi karşı koyabildir. Sıcaklık ancak 200°C' yi aştığı zaman lignin kütlesinde azalma ve β -aril-eter bağları kırılmaya başlar. Yüksek sıcaklıklarda ligninin metoksi içeriği azalır ve yoğunlaşmamış ünitelerinden bazıları difenilmetan tipi ünitelere dönüşür. Defenilmetan tipi yoğunlaşma 120-220°C aralığında tipik bir reaksiyon olup renk, reaktiflik ve çözünme gibi lignin özellikleri üzerine önemli bir etkiye sahiptir. Isıl işlem süresince lignin bozunmaya aynı zamanda kondenzasyon veya polimerizasyon reaksiyonlarına uğramaktadır. Lignin ve hemiselüloz arasındaki kovalent bağlar (atomlar arasında veya atomlar ile diğer kovalent bağlar arasında elektron çiftlerinin paylaşılması) kırılır ve yüksek reaktiflikle düşük molekül ağırlığında lignin parçaları üretilir. Isıl işlem süresince ligninin aromatik çekirdeği C3 pozisyonunda metoksi (-O-CH₃) gruplarının çok daha muhtemel demetoksilasyon veya demetilasyonu (bir molekülde metil gruplarının (CH₃) kaldırılması) gibi görünür. Bu, reaksiyon için uygun aromatik lignin bölge sayısının artmasına neden olur ve ligninin aromatik çekirdeğinin reaktifliğini artırır. İki fenolik çekirdeği bağlayan metilen (-CH₂) köprülerinde artma olmaktadır. Formaldehit ve furfuraldehit bu metilen köprülerinin oluşumuna katkıda bulunur. Lignin O4'te ayrılır ve bazı lignin ünitelerinin C α ' da diğer lignin ünitelerinin fenolik çekirdeğin üzerinde serbest reaktif bölgeler ile şekillenmiş reaktif metilen gruplarının otokondenzasyonunu takiben meydana geldiği görülür (Boonstra, 2008). Isıl işlem uygulanmış odunun reaksiyon mekanizması aşağıda Şekil 9'de gösterilmiştir.



Şekil 9. Isıl işlem uygulanmış odunun reaksiyon mekanizması (Korkut ve Kocaefe, 2009).

Isıl işlem uygulaması süresince odunun karbon ve lignin içeriği özellikle daha yüksek hemiselüloz içermesi nedeniyle yapraklı ağaçlarda artmaktadır. Ligninin eter zinciri piroliz süresince daha kolay kopar. 200°C' den 250°C' ye kadar CO₂ ve diğer bileşikler ligninden ayrılır, 250°C' den 400°C 'ye kadar polimerleşme eğilimli fenolik ve nötral yağlar üretilir ve ligninin ısı bozunması yaklaşık 270°C' de ekzotermik (ısıveren) olur. Lignin fraksiyonundaki değişimler metoksil içeriğindeki azalmalar olarak saptanmıştır (Kocaeve vd., 2008).

Ekstraktif Maddeler: 180 °C sıcaklıkların üzerindeki muameleyle, yağ ve ekstraktifler odun yüzeyinde kaybolur. Reçine asitleri 100–180°C alanda ısıl işlem görmüş odun örneklerinin merkezinde bulunabilir. Fakat 200°C' nin üzerinde reçine asitleri artık belirlenemez düzeye gelir. Isıl işlem görmüş odunda ölçülen uçucu organik bileşiklerin (Volatile Organic Compound-VOC) emülsiyon formları görülebilmektedir. 230°C sıcaklıklarda 24 saat süreyle muamele edilen kerestenin VOC profillerinin belirlenmesinde uçucu terpenlerin çok düşük emülsiyonu olduğu belirlenmiştir. Bunun yanında furan karboksil aldehit, asetik asit ve 2 propan odun bileşenlerinden termal parçalanmayla oluştuğu belirlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda termal olarak muamele görmüş odunun asetik asit ve terpen emülsiyonu seviyeleri modifiye olmamış odunla karşılaştırıldığında emülsiyon seviyelerinin daha düşük olduğu belirlenmiştir (Mayes and Oksanen, 2002; Hill, 2006). Isıl işlem süresince odun yüzeyinde ekstraktiflerin taşınması planyayla giderilebilecek; hoş olmayan reçine lekelerinin oluşumuna sebebiyet verebilir (Hill, 2006).

1.3.4.3. Isıl İşlemden Dolayı Odunda Meydana Gelen Fiziksel Değişimler

Ağırlık Kaybı: Odunun ısıl işleme tabi tutulması; uygulanan metoda, sıcaklığa ve uygulama süresine bağlı olarak odunun hacminde ve ağırlığında kayıp meydana getirir (Rusche, 1973; Fung vd., 1974; Hill, 2006). Farklı termal işlem uygulama parametrelerine bağlı olarak meydana gelen ağırlık kayıpları Tablo 5' de özetlenmiştir (Hill, 2006).

Tablo 5. Farklı termal işlem parametrelerine bağlı olarak odunda meydana gelen ağırlık kayıpları

Düşük Ağırlık Kaybı	Yüksek Ağırlık Kaybı
<ul style="list-style-type: none"> • İnert atmosferde, oksijensiz ortamda ya da vakum altında • Açık sistem • Kuru ortam • İğne yapraklı ağaç 	<ul style="list-style-type: none"> • Hava ortamı • Kapalı sistem • Nemli ortam • Yapraklı ağaç

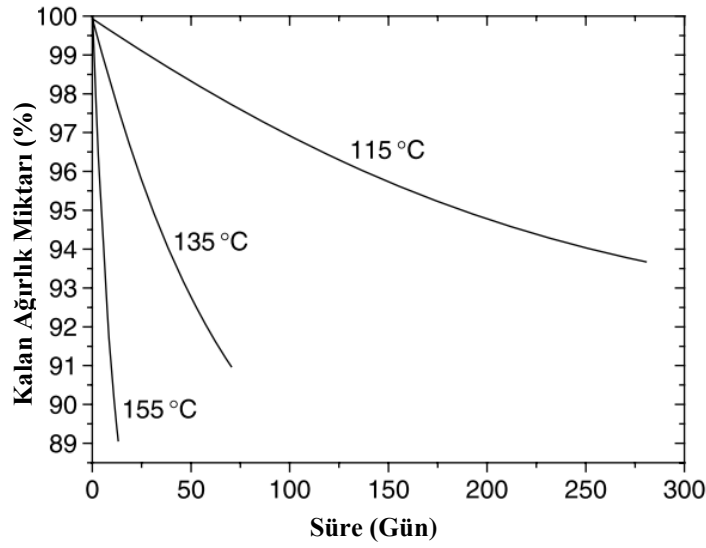
Isıl işlemde dolayı oluşan kütle kaybı, hava ortamında ısıtma yapılırken daha yüksektir (Mitchell, 1988). Ayrıca, hava ortamında ısıl işlemde dolayı oluşan kütle kaybı (100–200°C sıcaklıklarda) vakum ya da azot altında ısıtılan odun örneklerinde meydana gelen kütle kaybından daha yüksektir (Rusche, 1973).

Kapalı ortamda sıcaklığa ve atmosfer şartlarına bağlı olmakla birlikte büyük oranda ağırlık kaybı meydana gelmektedir. Rushe' nin yaptığı çalışmalar (1973), 150°C' de ısıl işleme bağlı olarak meydana gelen ağırlık kaybı oranının açık ve kapalı sistemde aynı olduğunu, fakat 175°C' de açık sistemde daha fazla olduğunu göstermiştir. Mitchell ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada da (1953); kapalı sistemde daha fazla kütle kaybı olduğu tespit edilmiştir. Eğer odun 300°C' de ısıtılırsa açık sistemde belirgin bir şekilde kütle kaybı olur (Seborg vd., 1953; Hill, 2006).

Isıl işlemin nemli şartlar altında kuru şartlara göre daha fazla gerçekleştiği belirlenmiştir. Isıl işlemde dolayı oluşan kütle kaybı, hidrotermal yöntem kullanıldığı zaman daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bunun yanında hidrotermal muamele ısıtılmış buhar muamelesiyle karşılaştırıldığında ağırlık kaybı oranının daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Schneider ve Rusche 1973; Rusche, 1973; Hill, 2006).

YA genellikle, belirli şartlar altında ısıtıldığında İYA' dan daha yüksek kütle kaybı gösterirler. Çam ve kayının kütle kaybının 200°C' de daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Fakat direnç kayıpları sadece kütle kaybına ve tür özelliklerine bağlıdır. Ladinin kayına göre termal olarak daha stabil olduğu, ısıtma süresince oluşan kütle kaybı değerlerinden belirlenmiştir (Schneider ve Rusche 1973; Rusche, 1973; Hill, 2006).

Düşük sıcaklıkta uygulanan ısıl işlem az miktarda ağırlık kaybına özellikle uçucu bileşiklerin ve bağlı suyun kaybına neden olur. Odunun makromoleküler bileşiklerinin kaybı 100°C' nin üstünde gerçekleşir ve sıcaklık ve süre arttıkça kayıp daha fazla olmaktadır. Şekil 10'da ağırlık kaybının sıcaklık ve süreye göre değişimi verilmiştir (Millett ve Gerhards,1972; Hill, 2006).



Şekil 10. Isıl işlemden sıcaklık ve süreye bağlı olarak oduna meydana gelen ağırlık kaybı (Millet ve Gerhards, 1972).

Boyutsal Stabilizasyon: Ağaç malzemeyi normal kurutma sıcaklıklarının üzerindeki sıcaklık derecelerine kadar ısıtmak en basit, en ucuz ve en eski boyut stabilizasyonu yöntemidir (Seborg vd., 1953). Bilindiği gibi odunu modifiye etmenin amaçlarından biri de odunun boyutsal stabilizasyonunu arttırmaktır. Fakat bu durum ısıtma işlemine bağlı olarak değişmektedir. (Stamm ve Hansen, 1937; Yıldız, 2007), odunun boyutsal stabilizasyonunun yalnızca kimyasal maddelerin kullanılmasıyla değil, sadece ısıl işlem uygulaması ile de sağlanabileceği sonucuna varmışlardır.

Isıl işlemle boyut stabilizasyonu sıcaklık ve zaman parametrelerine bağlıdır. Verilen bir daralma önleyici etkinlik değeri için gereken zaman, logaritmik olarak sıcaklıktaki azalmayla artmaktadır. Sıcaklık etkisiyle boyut stabilizasyonu odunun yapısında bulunan suyun kaybedilmesiyle sağlanmaktadır. Burada bir çapraz bağlanma reaksiyonu söz konusu olup, kuru ısının rutubetli ısıdan daha etkili olduğu ifade edilmektedir. Sözü edilen çapraz bağlanma, komşu odun bileşenleri üzerindeki iki hidroksil grubu arasındaki suyun parçalanmasıyla meydana getirilen eter bağı yani oksijen bağı ile sağlanmaktadır (Seborg vd., 1953). Isıl işlem sırasında bir çok hidrofilik OH grupları azalır ve hidrofobik O-asetil grupları ile yer değiştirir (Hinterstoisser vd., 2003).

Teorik olarak, hücre çeperi içerisindeki en higroskopik polimerlerin yer aldığı hemiselülozların ısıl işlemle bozundurulması ve bunun sonucunda suyla reaksiyona girebilecek serbest polar adsorpsiyon grupları miktarının, bir başka deyişle

higroskopisitesinin azaltılmasıyla oduna boyut stabilizasyonu kazandırılmaktadır (Inoue vd., 1993; Feist ve Sell, 1987).

Boyutsal stabilizasyondaki değişimin kullanılan muamele atmosferine bağlı olarak ciddi oranda değiştiği gözlenmiştir. Odun örnekleri 300°C’ de hava ya da azot ortamında ısıtılmış ve ağırlık kaybının %20 olduğu noktada, boyutsal stabilizasyonun maksimuma ulaştığı belirlenmiştir. Bu ağırlık kaybının yanında boyutsal stabilizasyondaki artışın kapalı sistemlerde daha fazla gerçekleştiği bulunmuştur. Boyutsal stabilizasyon açık sistemlerde azot ortamında yapıldığında kütle kaybı %20’yi geçtiği zaman değişim görülmemiştir fakat örnekler yine açık sistemlerde hava ortamında ısıtıldığında boyutsal stabilizasyonda düşüşler gözlenmiştir. Ligninde çapraz bağ oluşumu, termal olarak modifiye olmuş odunun boyutsal stabilizasyonunda, gelişme sağlayan faktörler arasında olmayacağını düşündürmektedir (Burmester, 1975).

Renk Değişimi ve Çatlamlar: Odunun koyulaşması ile meydana gelen renk değişimi ısıtılma işlemde uygulanan sıcaklığa ve süreye göre değişir. Chow ve Mukai (1972)’ nin yaptığı çalışma göstermiştir ki termal işleme bağlı olarak gerçekleşen renk değişikliği, odunun kristallik derecesi, polimerizasyon derecesi ve OH içeriğiyle ilişkilidir.

Daha yüksek sıcaklıkta daha koyu bir renk elde edilebilmektedir (Şekil 11). İYA’ da renk sürekliliğinin, kullanılan odunun yoğunluğuna ve ilkbahar ya da yaz odunu olup olmamasına bağlı olarak değiştiği görülmüştür (Bourgois vd., 1991; Bekhta ve Niemz, 2003; Hill, 2006).



Şekil 11. Isıl işlem uygulanmış çamda sıcaklığın artmasıyla meydana gelen renk değişimi (URL-1, 2003)

Isıl işlem uygulanarak modifiye olmuş odunun renk stabilizesinin hızlandırılmış dış ortam testi süresince kontrol örneklerinden daha iyi olduğu belirlenmiştir. Fakat rengin ısı işlem görmüş odun bir dış koruyucuyla muamele edilmezse kaybolduğu gözlenmiştir (Syrjanen ve Kangas, 2000; Ayadi vd., 2003).

Isıl işlemle meydana gelen renk koyulaşması, odun yüzeyi koruyucu bir tabakayla kaplanmadıktan sonra UV ışığına karşı dayanıklı olmamaktadır. Normal boyama işlemlerinde problem olmakla beraber elektrostatik boyama kullanıldığında, sıcaklıkla muamele edilmiş odunda ekstra olarak rutubetlendirilmeye ihtiyaç duyulmaktadır. UV degradasyonundan dolayı astar boya üzerine opak sistemler (su esaslı akrilik veya solvent esaslı alkidler) tavsiye edilmektedir. Bu şekilde uzun yıllar açık havaya maruz bırakılmış ısı işlem muameleli odunların performanslarının muamelesiz oduna göre daha iyi olduğu gözlenmiştir (Militz, 2002).

Odunun kurutma sırasındaki daralması, yapısındaki hücre çeperlerinin daralmasından kaynaklanmaktadır. Hücre çeperlerinin boyutları dikkate değer oranda azalmaktadır. Ladinin hücre çeperi hacimsel daralma miktarı ilkbahar odununda %26,5; yaz odununda ise %29,5 olarak bulunmuştur. Bu daralma, ilkbahar odunu gözenek hacminde bir azalma ve yaz odunu gözenek hacminde bir artma meydana getirmektedir. Sıcaklığın yükselmesiyle meydana gelen ilave daralma tesirleri hacmin daralmasında olduğu gibi, ısı işlem sonucu ortaya çıkan madde kayıpları yüzünden artmaktadır. Bu kayıplar hücre tabakalarının tiplerine göre farklılık göstermektedir. Farklı daralma etkileri hücre çeperi içerisinde çatlamalara neden olmaktadır. Çatlaklar daha ziyade hücre köşesinde yer alan S1 ve S2 geçitleri arasında olduğu gibi en zayıf bölgelerde de gözlenmektedir (Fengel ve Wegener, 1989).

Isıl işlem süresince odunda hem yüzeyde hem de uçlarda çatlak problemleri meydana gelebilmektedir, fakat modifiye olmuş odun muamele görmemiş odunla karşılaştırıldığında hücre boyutlarında hiçbir net değişim gözlenmemiştir (Schneider vd., 1973; Viitanen vd., 1994; Hietala vd., 2002; Hill, 2006).

Koku Oluşumu: Degradasyon ürünlerinin çoğu, ısı işlem muamelesi süresince oluşur ve bunların bazıları hoş kokulu olmayabilir. Furfural gibi çoğu organik asitler ve aldehitlerin güçlü kokuya sahip olduğu bilinmektedir ve degradasyon ürünleriyle oluşabilir. Isıl işlem görmüş odunun hoş olmayan kokusu muameleden 2–3 hafta sonra kaybolur (McDonald vd., 2002).

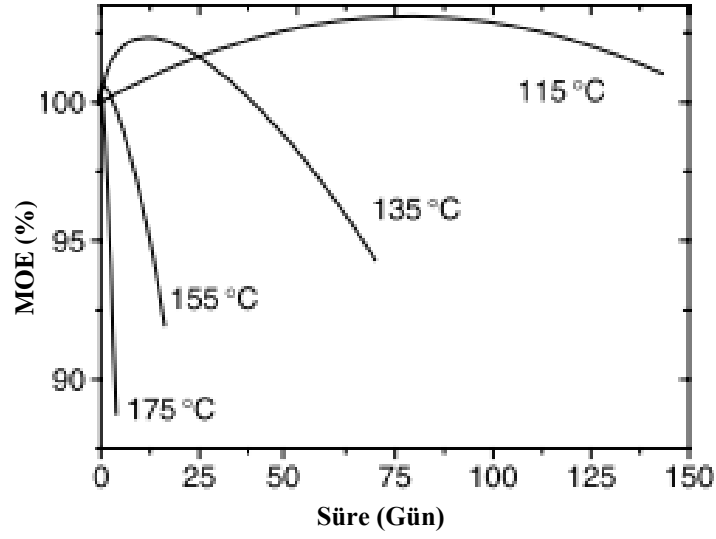
1.3.4.4. Isıl İşlemin Odunda Yaptığı Mekanik Değişimler

Odunun Direnci: Odun ısıtıldığında direnci ve sertliği azalmakta, soğutulduğunda artmaktadır. Odun kısa süreli ısıtıldığında sıcaklık etkisi derhal meydana gelmekte ve odun eski özelliklerine yeniden geri dönebilmektedir. Direnç ve sertlik özelliklerinde meydana gelen dönüşümsüz azalmalar, eğer odun uzun süreler için artan sıcaklıklarda ısıtılma maruz bırakılırsa ortaya çıkmaktadır. Odunun mekanik ve teknolojik özelliklerinde meydana gelen bu tip dönüşümsüz değişimlerin; odunun ısıtılma sonucu bozunmasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir (Mitchell, 1988; Hill, 2006).

Odunun direnci sıcaklıkla birinci dereceden ilgilidir. Dirençteki lineer düşüşler -200°C ' den 160°C ' ye doğru değişen sıcaklıklardaki artışlarda daha net göze çarpar. Isının odun üzerinde etkileri 2 tipe toplanabilir. Artan sıcaklıkla oluşan ani etkiler ve odun polimerlerinin termal parçalanmasına neden olan kalıcı etkiler. Isıyla oluşan ani etkiler düzeltilebilir. Fakat kalıcı etkiler düzeltilemez. Ani ve kalıcı etkilerin birleşimi daha fazla zarar meydana getirir (Feist vd., 1973).

Eğilmede Elastikiyet Modülü (Modulus of Elasticity-MOE): Oduna kısa süreli uygulanan ısıtılma sonucunda meydana gelen elastikiyet modülündeki değişikliklerle ilgili yapılan çalışmalar elastikiyet modülünde küçük bir artışın olduğunu göstermiştir. Elastikiyet modülündeki azalma ancak uygulanan sıcaklığa ve diğer koşullara bağlı olarak değişmektedir. Yapılan bir çalışmada farklı sıcaklık ve sürelerde kayın ve çam örneklerine ısıtılma uygulanmıştır ve dirençteki ve maksimum yük gücündeki azalma direkt olarak kütle kaybı ile ilgili olmasına rağmen, uygulanan ısıtılma ve odun türlerini hesaba katmadan elastikiyet modülündeki asıl düşüşün odunda kütle kaybı %8' i aştığı zaman gerçekleştiği sonucuna varılmıştır (Rusche, 1973; Hill, 2006).

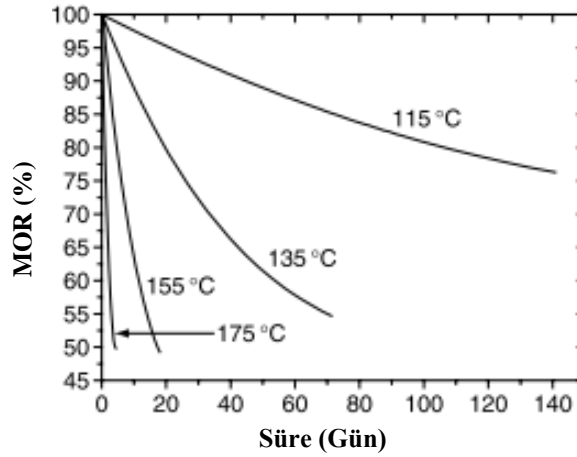
Millett ve Gerhads (1972) birçok odun türünü 115°C ile 175°C aralığındaki sıcaklıklarda hava ortamında kurutarak ısıtmışlar ve başlangıçta elastikiyet modülünde bir artış olduğunu, ancak daha sonra hızlı bir düşüş olduğunu bulmuşlar. Bu düşüşün uygulanan sıcaklığa bağlı olduğu ve sıcaklık arttıkça elastikiyet modülünün azaldığı gözlemlenmiştir. Şekil 12' de bunun ile ilgili grafik verilmiştir.



Şekil 12. Farklı sıcaklık ve sürede elastikiyet modülünde meydana gelen değişiklik (Millett ve Gerhards, 1972)

MOE değişimi muamele atmosferiyle de ilgilidir. Yapılan bir çalışmada odun örneklerine 160°C sıcaklıkta nitrojen ve hava ortamında çeşitli periyotlarda ısıtma işlemi uygulanmış ve kısa ısıtma periyotları altında eğilmede elastikiyet modülü artmış, azot altında yapıldığında ise sabit kalmıştır. Ancak hava ortamında düşmüştür. Eğilme direnci ayrıca ilk başta artar ve daha sonra artan ısıtma ile düşer, bu durum hava ortamında daha fazla olmaktadır (Kubojma vd., 2000; Hill, 2006).

Eğilme Direnci (Modulus of Rupture-MOR): Odununda kısa süreli ısıtma işlem uygulamalarında elastikiyet modülünün aksine eğilme direncinde herhangi bir artış olmaz. Sıcaklığa bağlı olarak eğilme direncinde meydana gelen değişim Şekil 13’de gösterilmiştir (Millett ve Gerhards, 1972; Hill, 2006). Eğilme direncindeki düşüş liflerdeki eş değer baskıdan olduğu düşünülmektedir. Bu durumun odunun son eğilme direncine etkisinin olduğu bulunmuştur (Dinwoodie, 2000).



Şekil 13. Sıcaklığa bağlı olarak eğilme direncinde meydana gelen değişim (Millet ve Gerhards, 1972).

Isıl işlem uygulanmış odunun fiziksel özellikleri gibi eğilme direncinde oluşan düşüş muamele şartlarından dolayı gerçekleşmektedir. Isıl işlem sırasındaki çoğu değişimlerin saf oksijen ortamında bulunmasına rağmen kapalı sistemlerde 150°C sıcaklıkta hava ortamında kuru muamele ya da azot ortamında eğilme direncinde meydana gelen düşüşlerin önemsenmeyecek kadar düşük olduğu belirlenmiştir. Fakat nemli şartlar altında eğilme direnci, muamele şartlarına bağlı olarak düştüğü belirlenmiştir (Hill, 2006).

Kim vd. (2001), rutubetli odun örneklerinin hava ortamında ısıtılması fırın kurusu odunun ısıtılmasıyla karşılaştırıldığında eğilme direncinde ciddi bir düşüş olduğu belirlenmiştir. Ayrıca örnekler artan periyotlar süresince 120°C gibi düşük sıcaklıklarda ısıtıldığında eğilme direncinde ciddi bir kayıp olduğu görülmüştür (Hill, 2006).

Şok Direnci: Test sonuçları ısıl işlem görmüş odunun şok direnci değerlerinin normal kurutulmuş kerestelerden daha az olduğunu göstermiştir. Yüksek sıcaklık (220°C ve 3 saat) uygulanan test sonuçları ısıl işlem görmüş odunun şok direncini yaklaşık olarak %25 kadar düşürmüştür (Mayes ve Oksanen, 2002).

Termal bozunmadan; en çok mekanik direnç özellikleri, özellikle şok ve eğilme dirençleri, en az ise elastikiyet modülü ve ağırlık kaybı özellikleri etkilenmektedir (Maclean, 1954; Maclean, 1955).

1.3.4.5. Isıl İşlemden Dolayı Odunda Meydana Gelen Biyolojik Değişimler

Isıl işlem görmüş odunun biyolojik dayanımını ölçmek için çeşitli testler yapılmıştır. Fengel ve Wegener (1989), yapılan çalışmalarda ısı ileme tahrip edici mikroorganizmalara karşı odunun biyolojik olarak dayanımının arttığını gözlemlemişlerdir. Bunun üç nedeni olduğu düşünülmektedir. Birincisi; odunun yapısında doğal olarak bulunan suyun buharlaşması, ikincisi; mevcut hidroksil gruplarının azalması ve üçüncüsü; bu grupların çürüklüğe daha dirençli olan gruplarla yer değiştirmesindedir. Böylece enzimatik karakterli bir saldırı normal odundaki kadar hızlı meydana gelmemektedir (Stamm, 1956; Yıldız, 2002).

Yapılan testler ısı ileme görmüş odunun böceklerle karşı direncinin iyi olduğunu göstermiştir. Fakat özellikle bal arılarının yumurtalarını bırakmaları için en uygun yer ısı ileme görmüş çam odununa olduğunu göstermiştir. Bunun nedeni de ısı ileme görmüş odunun terpen emülsiyonunun normal odundan daha düşük olmasındandır. Aynı zamanda bu durum termitler için de geçerli olduğundan tehlikeli bir durum arz etmektedir. Çeşitli türlerin odun örnekleri 150°C buhar ortamında ve 150° C' de hava ortamında çeşitli periyotlar süresince *C. formosonus* ya da *R. speratus* termit türleriyle saldırı ortamında ısıtma yapılmıştır (Doi vd., 1997; 1999). Buharla yapılmış olan ısı ileminin böcek saldırılarına karşı etkili olduğu görülmüş ve buna karşın ısı ileminin çok az etkisi olduğu belirlenmiştir.

Nuopponen (2005), sarıçam örneklerinde FTIR ve UV-Raman Spektroskopisiyle termal olarak değişimleri incelemiştir. Spektroskopik bilgiler, termal olarak muamele görmüş odunun yapısının 200°C' nin altındaki sıcaklıklarda modifiye olduğunu göstermiştir. Bu modifikasyonlar odun reçine bileşenlerinin parçalanması ya da uzaklaşması kadar hemiselülozun parçalanması, ligninin kondenzasyonu ve depolimerizasyon reaksiyonlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. UV-RS ve FTIR verilerine göre, ısı ileme olarak muamele edilen odunun mantar saldırıları ve zararlılarına karşı direnci artmıştır.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Hammadde

2.1.1. Ağaç Türü

Denemelerde sarıçam (*P. sylvestris L.*) örnekleri kullanılmıştır. Deneme için kullanılan ağaç malzeme İsveç, Uppsala’da bulunan “Swedish University of Agricultural Science (SLU)” üniversitesinin laboratuvarlarında temin edilmiştir. Temin edilen ağaç malzemeler hava kurusu hale gelinceye kadar kurutulmuştur. Ağaç malzemenin seçiminde budaksız, reçinesiz, çatlaksız, tül teşekkülü, büyüme kusurları ve reaksiyon odunu bulunmayan, sağlam, düzgün lifli ve diri odun kısmı olmasına dikkat edilmiştir.

P. sylvestris L., Gymnospermaelerin *Coniferae* sınıfı, *Pinodiae* alt sınıfı, *Pinaceae* familyası, *Pinus* cinsinin bir türüdür (Yaltırık, 1988). Yetiştirme yerine göre 20-40 m’ ye kadar boylanabilen, narin gövdeli, ince dallı, sivri tepeli ya da dolgun, düzgün gövdeli, yayvan tepeli ve kalın dallı her dem yeşil bir ağaçtır (Anşin ve Özkan, 1993).

Sarıçam, çam türleri içerisinde en geniş coğrafi yayılımı olan bir ağaç türüdür. İskoçya’dan başlayarak tüm Avrupa, Alp’ler, Pirene, Voj, Karpat’lar ile Balkanlar, İskandinavya, Türkiye ve Asya’da çok geniş alanlarda yayılır (Anşin ve Özkan, 1993).

Sarıçam odunu kolay kurutulur, çatlamaya ve dönüklüğe eğilimi azdır. İyi işlenebilme ve yapışma özelliğine sahiptir. Yüzey işlemlerinde, reçine sızıntısı nedeniyle güçlük meydana gelir. Öz odunu oldukça dayanıklı, diri odunu mantar ve böceklere karşı hassas, odunun rutubeti % 25’ten fazla olduğu hallerde, 20–25 °C sıcaklıklarda mavi renk oluşumu görülür (Kurt 2006). Öz odun orta derecede güç, diri odun kolay emprenye edilmektedir (Bozkurt ve Erdin 2000).

Binalarda, ağaç malzemenin kullanılabileceği her yerde kullanılabilir. Dar yıllık halkalı malzemedan doğramacılıkta yararlanır. Bundan başka mobilya yapımında kontrplak yapımında, dekoratif amaçlar için kesme kaplama levha üretiminde, tornacılıkta, kimyasal odun hamuru eldesinde kullanılır (Bozkurt ve Erdin 1989). Binalarda iç ve dış maksatlarda, emprenye edildiğinde toprak ve su tahkimatında, maden direği, tel direği ve travers olarak, kaplama levha ile kâğıt endüstrisinde ve mobilya yapımında kullanılmaktadır (Bozkurt ve Erdin, 2000).

Yapılan çalışmalara ait deneme deseni Tablo 6’da verilmiştir.

Tablo 6. Yapılan çalışmalara ait deneme deseni

Yapılan Test	Örnek boyutu (mm)	Tekrar sayısı*	Standart
Su Alma ve Boyutsal Kararlılık Testi	6,4 × 25 × 50	5	AWPA E4-03
Yıkanma ve Mantar Çürüklük Testi	50 × 25 × 15	19	EN 11-97 EN 113-96
Böcek Testi	15 × 25 × 25	5	EN 46-06
Eğilme Direnci	20 × 20 × 340	5	DIN 186-78
Liflere Paralel Basınç Direnci	20 × 20 × 60	5	DIN 185-78

*Denemelerde kullanılan her bir varyasyona ait örnek sayısını ifade etmektedir.

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada emprenye için kullanılan kimyasal maddelerden bir tanesi ısıl işlem yöntemlerinden olan ThermoWood sonucu açığa çıkan odun katranıdır. Bu katran Bolu’da bulunan ThermoWood yöntemiyle çalışan Novawood fabrikasından elde edilmiştir. Bu odun katranının oduna iyi bir şekilde bağlanması ve böylece odundan yıkanmaması için bazı örnek grupları 2. emprenye işlemi olarak epoksitlendirilmiş bezir yağı ile emprenye edilmiştir.

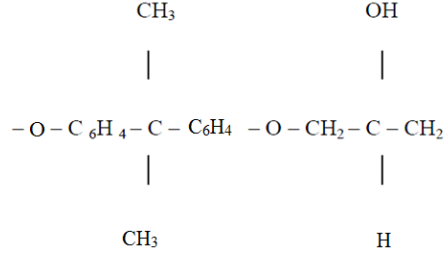
2.2.1. Odun Katranı

Thermowood yönteminde ağaç malzemeye uygulanan yüksek ısı odun bileşenlerinin depolimerizasyona uğramasına neden olur ve odundan bazı maddeler açığa çıkar. Bu atılan maddelerden biri de odun katranıdır. Bu çalışmada Novawood fabrikasının İYA’lara 212 °C’de uyguladığı ısıl işlem sonucu açığa çıkan odun katranının tekrar emprenye maddesi olarak kullanımının etkinliği araştırılmıştır.

2.2.2. Epoksitlendirilmiş Bezir Yağı (EBY)

Epoksi, termoset bir polimerdir yani ısı işlemi ile bir defa istenilen şekli alabilen plastiklerdir. Tekrar ısıtılmakla şekillendirilemezler. Termosetler polikondenzasyon

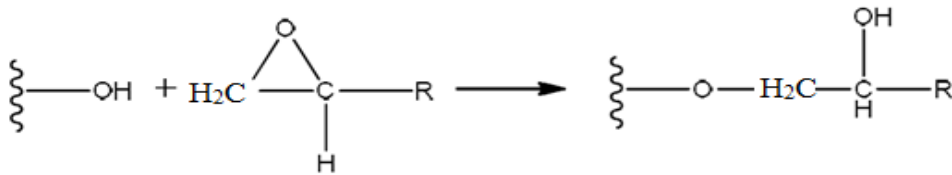
reaksiyonu ile elde edilirler ve genellikle çapraz bağlı bir yapıya sahiptirler. Şekil 14'te epoksi atomlarının dizilişi gösterilmiştir (Onaran, 2000).



Şekil 14. Epoksi atomlarının dizilişi (Onaran, 2000).

Epoksi reçineleri yapılarında iki veya daha fazla yüksek reaktivliğe sahip epoksi grupları (oksiran halkaları) içeren oligomerlere denir. Epoksi reçineleri hakkında ilk bilgi 1943 yılında patent literatüründe yayınlanmıştır ve daha sonraki yıllarda özellikle de son 20-30 yılda epoksi reçinelerinin çeşit ve üretim kapasitesi artmıştır (Bulmuş ve Pişkin, 2000).

Odun ile epoksi reçinesinin arasındaki reaksiyonda; epoksi gruplarının son derece gergin olan 3 elemanlı halkası ile hücre çeperinin tepkimesi sonucu eter bağları oluşmaktadır. Böyle bir reaksiyon, yeni bir OH grubunun eklenmesi ile bir ürün oluşumuna neden olur. Bu ürünün daha sonra diğer bir epoksi ile reaksiyona girmesi gerekebilir. Sonuç olarak orijinal OH olan kısımlara oligomerlerin eklenmesi gerçekleşir. Şekil 15'de bir epoksinin oduna bağlı reaksiyonu gösterilmektedir (Kirk, 1973; Rowell 1983; Kumar 1994; Hill, 2006).



Şekil 15. Bir epoksi ile odun arasındaki reaksiyon (Hill, 2006).

Epoksi reçineler ısı direnci, yapıştırıcı ve korozyon direnci bakımından diğer termoset reçinelere göre üstün özelliklere sahiptir. Epoksi reçineler plastik, metal, cam, tahta gibi birçok yüzeye kuvvetlice yapışabilir. Bu özelliğinin yanı sıra mükemmel

mekanik dayanımları, kimyasallara ve suya karşı gösterdikleri direnç, düşük dielektrik sabiti ve ısıtmaya karşı kararlılıkları epoksi reçinelerin birçok uygulama alanı bulmasını sağlamıştır (Bulmuş ve Pişkin, 2000).

Odun, epoksi reçinesi ile emprenye edildiği zaman, kısmen polimerize olmakta ve lümen içerisinde sertleşmektedir. Yapılan bazı çalışmalar sonucu epoksi reçinesi ile muamele edilmiş ağaç malzemenin rutubet alma hızı büyük oranda azaldığı, boyutsal stabilitesinin ise artmadığı kanısına varılmıştır. Reçine ile muamele edilen odunda mekanik özellikler, özellikle de sertlik büyük oranda artar (Schroeder ve Parameswaran, 1985)

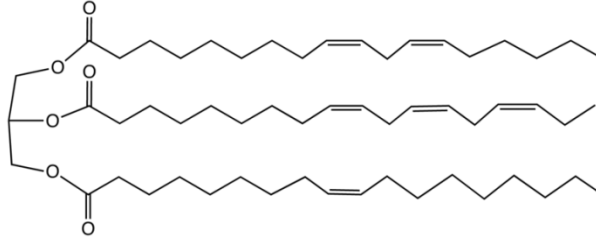
Bezir yağı, keten tohumlarını ısıtmakla elde edilen yağdır. Tohumunda %35-45 oranında bulunan ve üstün özelliklere sahip yağı; kuruyan yağlardan olduğundan özellikle yağlı boya sanayinde “bezir yağı” olarak ticari değeri çok yüksek bir hammaddeyi sağlamaktadır (Tunçtürk, 2007). Şekil 16’da keten bitkisi ve keten tohumları gösterilmektedir.



Şekil 16. Keten bitkisi ve keten tohumu

Bezir yağı diğer yağlar gibi trigliserid bir yağdır ve büyük oranda α -linolenik asit (%51,9 -55,2), palmitik asit (%7), stearik asit (%3,4 -4,6), oleik asit (%18,5 -22,6) ve linoleik asit (%14,2 -17) içerir. Bezir yağı özellikle havadaki oksijenle gerçekleşen polimerizasyon reaksiyonlarına duyarlıdır. Bu polimerizasyon “kurutma” olarak adlandırılır. Kurutma işlemi belirli koşullar altında bir yangın tehlikesi teşkil edecek şekilde ekzotermik olabilir. Erken kurumayı önlemek için keten tohumu yağı, bazlı ürünler (yağlı boya, macun) gibi hava geçirmez kaplarda saklanmalıdır (URL-2, 2011).

Şekil 17’ de içerisinde bezir yağı bulunan trigliserid yapısı verilmiştir. En üst sıradaki linoleik asit olmak üzere sırasıyla alfa-linoleik asit ve oleik asit gösterilmiştir.



Şekil 17. Bezir yağı bileşimindeki trigliserid yapısı

Bezir yağı doğal, organik ve hidrofobik bir madde olarak yıllardan beri odun koruma maddesi olarak değerlendirilmektedir (Megnis vd., 2001). Bezir yağı tek başına ahşabın derinliklerine kadar nüfuz ederek çok uzun süre güzelliğinden bir şey kaybetmeden korunmasını sağlar. Suya maruz ahşabın suya ve rutubete karşı direncini arttırarak çürümesini önler. Tabii görünüş için sadece beziryağlı bırakılabileceği gibi üzerine vernik de uygulanabilir. Her türlü ahşabın rengini koyulaştırarak dekoratif güzelliğinin daha da belirginleştirilmesinde kullanılır. Ahşap satırlarda boyadan önce plastik ve yağlı boya için birinci astar olarak kullanılabilir. Pergula, çardak gibi dış etkenlere maruz malzemenin korunmasında ve dekoratif görünüm elde edilmesinde kullanılabilir (URL-2, 2011).

Ülkemizde keten üretimi oldukça azdır ve her geçen yıl azalmaktadır. Yıllar önce lif amaçlı üretimi yapılan keten bitkisi artık ekilmiyor. Yok denecek kadar az bir alanda son 5-10 yıldır sadece tohumu için ekim yapılmaktadır. FAO' nun 2009 yılı rakamlarına göre, ülkemizdeki keten üretim alanı 20 ha olup üretimimiz ise 10 tondur. Ülkemizde tek keten tohumu üreten Trakya Tarımsal Araştırma Enstitüsü'nde son birkaç yıldır 8-10 hektarlık alanda tohumluk üretimi yapılmaktadır. Bununla beraber toplam ekim alanları 30-40 hektar civarındadır. Bu yüzden ülkemiz keten ihtiyacını karşılamak için Kanada'dan ithal etmektedir (Babaoğlu, 2011). Ketenin kullanım alanlarının çeşitliliği, besin değerinin yüksek olması ve farklı ekolojik koşullarda yetiştirilebilmesi son yıllarda bu bitki üzerinde yapılan çalışmaları yoğunlaştırmıştır (Anonim, 2002). Ülkemizde keten üretiminin artırılması keten ekim alanlarının genişletilmesi ve üstün keten çeşitlerinin geliştirilip üretime alınmasına bağlıdır.

Yapılan çalışmalar epoksi reçinesi ile emprenye edilen örneklerin odunun özelliklerini iyileştirdiğini göstermiştir. Ancak epoksi reçinesi oldukça pahalıdır. Odunu sadece epoksi ile emprenye etmek oldukça maliyetli olacaktır. Halbuki en uygun emprenye maddesinin seçiminde ekonomiklik de aranılacak özellikler arasındadır. Bu yüzden bu çalışmada bezir yağının yıllardan beri odun koruma maddesi olarak kullanıldığı ve iyi

sonuçlar elde edildiği bilindiği için bezir yağını epoksitlendirme gereği duyulmuştur. Odunun olumsuz özelliklerini iyileştiren epoksinin kullanım miktarını azaltıp ekonomiklik sağlamanın yanında bezir yağının epoksitlendirilerek oduna daha iyi tutunması ve odundan yıkanması nlenmiş olacaktır. Deneyleerde kullanılan bezir yağı hazır olarak piyasadan elde edilmiştir.

Epoksitlendirme işlemi İsveç, Upsala’da bulunan ‘‘Swedish University of Agricultural Sciences (SLU)’’ niversitesinin laboratuvarında yapılmıştır. Bu amaçla norbornyl katyonu ($C_7H_{11}^+$) ile bezir yağı reaksiyona sokulduktan sonra hidrojen peroksitle sentezlenmiştir. Sentezleme işlemi oksidasyon yönteminde olduğu gibi iyot-146 ile soğuk preslenmiş bezir yağı hazırlanmıştır. Epoksi, bezir yağının 4-6 ünitesinden oluşmaktadır. Yağın 100 gr’ daki ifte bağlar ile reaksiyona giren miktarı iyot sayısını verir. Bu çalışmada 146 numarası, yağın 100 gr’ daki ifte bağların 0,57 mol olduğu anlamına gelmektedir. Çifte bağların %97’si olan kalıntı iyot numarası epoksi olan (epoksidized) anlamına gelir.

Yapılan çalışmada 100 gr epoksitlendirilmiş bezir yağı 0,46 mol epoksi grubu taşıdığı belirlenmiştir. Bezir yağı, içerisinde termometre, soğutucu ve mekanik karıştırıcı bulunan üç boyunlu yuvarlak bir cam balon içerisine yerleştirilmiştir (şekil 18). Daha sonra epoksitlendirilmiş bezir yağı ısıtılmıştır ve sabit sıcaklıktaki su banyosu yardımıyla sıcaklık istenilen dereceye kadar arttırılmıştır. Balona, epoksi halkalarının açılması için asetik asit katalizörü katıldıktan sonra hidrojen peroksit ilave edilmiştir. Ortaya çıkan reaksiyon önceden belirlenen süre boyunca kuvvetlice karıştırılmıştır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra su ve organik tabakalar ayrıştırılmıştır.



şekil 18. Bezir yağının epoksitlendirme düzeneği.

2.3. Emprenye Yöntemi

Emprenye işlemi için 5 farklı kombinasyon oluşturulmuştur. Bu kombinasyonlar şu şekildedir:

1. Örnekler ısıtıl işlem sonrası açığa çıkan odun katranının etil alkoldeki %20'lik çözeltisi (w/w) ile emprenye edilmiştir (%20 odun katranı).
2. Örnekler önce odun katranının etil alkoldeki %20'lik çözeltisi (w/w) ile ardından epoksitlendirilmiş bezir yağı (EBY) ile emprenye edilmiştir (%20 odun katranı + EBY).
3. Örnekler odun katranının etil alkoldeki %10'luk çözeltisi (w/w) ile emprenye edilmiştir (%10 odun katranı).
4. Örnekler önce odun katranının etil alkoldeki %10'luk çözeltisi (w/w) ile ardından epoksitlendirilmiş bezir yağı (EBY) ile emprenye edilmiştir (%10 odun katranı + EBY).
5. Örnekler sadece epoksitlendirilmiş bezir yağı ile emprenye edilmiştir (Sadece EBY).

Örneklerin odun katranı ile emprenyesinde Bethell (dolu hücre) yöntemi kullanılmıştır (Şekil 19). Bu amaçla çözelti içerisinde emprenye kazanına koyulan örneklere önce 10 dk süreyle yaklaşık 498 mm/Hg vakum, ardından 20 dk süreyle 10 bar'lık basınç uygulanmıştır. Emprenye sonrası örnekler etüve yerleştirilerek 65°C' de kurutulmuştur.



Şekil 19. Örneklerin dolu hücre yöntemiyle emprenyesi

Emprenye işlemi İsveç'te "Swedish University of Agricultural Sciences (SLU)" üniversitesinde yapılmıştır. Deneysel örneklerin retensiyon miktarları (R , kg/m^3) aşağıdaki eşitlik yardımıyla belirlenmiştir.

$$R = \frac{G \times C}{V} \times 10 \text{ kg/m}^3$$

Bu formülde;

R = Retensiyon miktarı (kg/m^3)

$G = T_2 - T_1$

G : Absorbe edilen emprenye madde miktarı (gr)

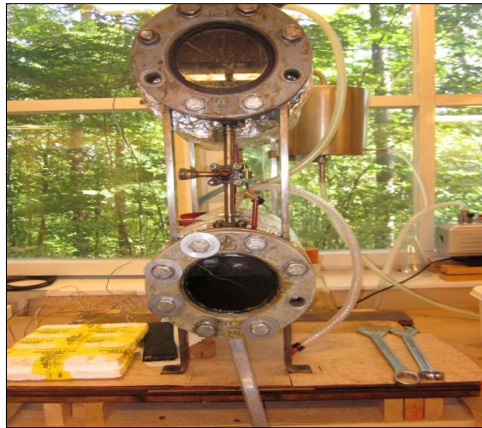
T_1 : Emprenye öncesi deneysel örneğin ağırlığı (gr)

T_2 : Emprenye sonrası deneysel örneğin ağırlığı (gr)

C : Çözelti konsantrasyonu (%)

V : Örnek hacmi (m^3)

Odun katranı ile emprenye sonrası epoksitlendirilmiş bezir yağı (EBY) ile emprenye edilecek olan örnekler 2. emprenye işlemi uygulanmıştır. Bunun için Rüping (boş hücre) yöntemi tercih edilmiştir (Şekil 20). Örnekler küçük bir otoklavın içerisine yerleştirilip 20 dk. süreyle 1,25 bar ön basınç uygulanmıştır. Ön basıncın ardından epoksitlendirilmiş bezir yağı silindirin içerisine gönderilip basınç 2,5 bara yükseltilmiş ve 50 dk. boyunca işleme devam edilmiştir. Son olarak 5 dk'lık süre boyunca yaklaşık 498 mm/Hg son vakum uygulanmıştır.



Şekil 20. Örneklerin boş hücre yöntemiyle emprenyesi

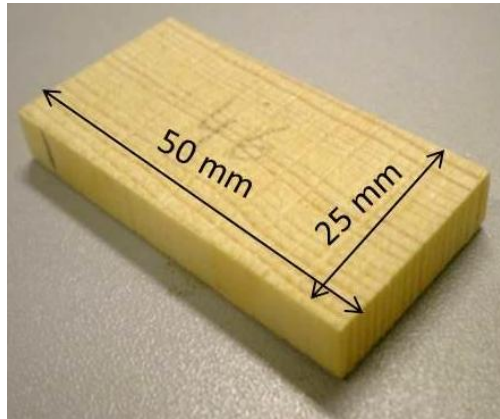
2. emprenye sonrası örnekler içerisinde asetik asit bulunan desikatöre yerleştirilmiştir ve 100°C sıcaklıktaki fırında 3 saatlik süre boyunca polimerizasyonun tamamlanması için bekletilmiştir (Şekil 21).



Şekil 21. Emprenyeli örneklerin desikatör içerisinde etüvde bekletilmesi

2.4. Su Alma ve Boyutsal Kararlılık Testi

Bu test Avusturya, Viyana’da bulunan “Universitat für Bodenkultur (BOKU)” üniversitesinin “Institute of Wood Science and Technology” bölümü laboratuvarında yapılmıştır. Test, AWP A E4-03 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 6,4 × 25 × 50 mm (lifler yönü×radyal×teğet) boyutlarında hazırlanan örnekler 20°C sıcaklıktaki ve %65 bağıl nemdeki iklimlendirme odasında %9-10 rutubete getirilmiştir (Şekil 22).



Şekil 22. Boyutsal kararlılık testi örnek boyutu

İklımlendirme odasından alınan %9-10 rutubetindeki örneklerin test öncesi ağırlıkları 0,01 gr duyarlılıktaki analitik terazide ölçülmüştür. Örneklerin lif yönü, teğet ve radyal yöndeki boyutları ise 0,01 mm hassasiyetteki dijital kumpasla ölçülmüştür.

Her bir örnek grubu ayrı ayrı beherler içerisine yerleştirilmiş ve üzerine saf su eklenmiştir. Örneklerin su üstüne çıkmasını önlemek için üzerlerine engel konulmuştur. 10.dk, 20.dk, 30.dk, 40.dk, 50.dk, 60.dk, 2.saat, 3.saat, 4.saat, 1.gün ve 2.gün sonunda sular yenisiyle değiştirilmiştir. Her değişim sonunda örneklerin ağırlıkları ve boyutları ölçülerek kaydedilmiştir (Şekil 23).



Şekil 23. Boyutsal kararlılık testi örneklerinin boyutlarının ve ağırlıklarının ölçülmesi

Deney sonunda sudan çıkartılan örnekler 103°C sıcaklıktaki etüve konulmuş ve tam kuru ağırlığa gelinceye kadar bekletilmiştir. Etüvden alınan örnekler içerisinde CaCl_2 bulunan desikatöre yerleştirilip tam kuru ağırlığı 0,01 gr hassasiyetteki terazide, boyutları ise 0,01mm duyarlılıkta kumpasla ölçülmüş ve kaydedilmiştir.

Örneklerin her periyot sonundaki su alma oranları aşağıdaki eşitlik yardımıyla bulunmuştur.

$$SAO = \frac{A_2 - A_1}{A_1} \times 100$$

SAO: Su alma oranı (%)

A_2 : Örneğin deney sonrası ağırlığı (gr)

A_1 : Örneğin deney öncesi ağırlığı (gr)

Boyutsal kararlılık oranı ise şu eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$BKO = \frac{B_2 - B_1}{B_1} \times 100$$

BKO: Boyut kararlılık oranı (%)

B₂: Örneklerin deney sonrası radyal ve teğet yöndeki boyutları

B₁: Örneklerin deney öncesi radyal ve teğet yöndeki boyutları

2.5. Yıkanma Sularında Zehirlilik Testi

Bu test Avusturya, Viyana’da bulunan “Universität für Bodenkultur (BOKU)” Üniversitesinin “Institute of Forest Entomology, Forest Pathology and Forest Protection” bölümü laboratuvarlarında yapılmıştır. Odun örneklerinden yıkanan kimyasal maddelerin zehirlilik değerini tespit etmek amacıyla yapılmıştır. 50×25×15 mm boyutlarındaki örnekler AWPA E11-97 standardına göre yıkanma testi uygulanmıştır. Yıkanma testi süresince belirli sürelerde sular toplanmıştır ve buzdolabında saklanmıştır. Bu amaçla 6 saat, 1 gün ve 1 hafta sonunda toplanan sular kullanılmıştır.

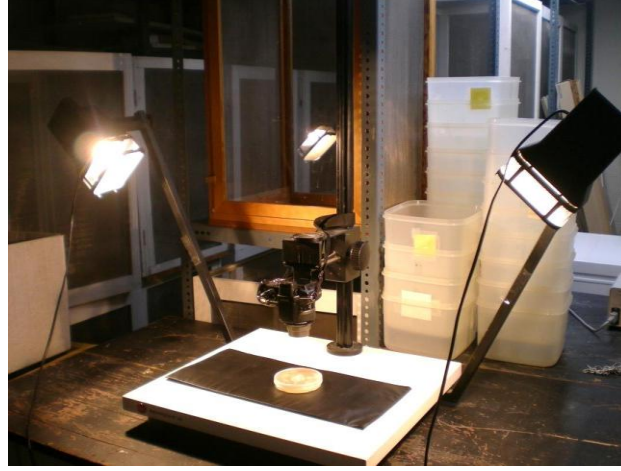
%2’lik malt + agar besin ortamı hem test örneklerinin yıkanma sularıyla hem de kontrol amaçlı saf su ile hazırlanmıştır. Bu amaçla 250 ml çözelti elde etmek için 4 gr agar, 5 gr malt kullanılmıştır. Hazırlanan malt agarları 120 °C sıcaklıktaki otoklavda 20 dk. süreyle steriliz edilmiştir. Soğuduktan sonra malt-agar besin ortamı petri kaplarının içerisine dökülmüştür.

Hem yıkanma sularıyla hem de saf su ile hazırlanan malt-agar besin ortamı içerisine beyaz çürüklük mantarlarından *Trametes versicolor*, esmer çürüklük mantarlarından *Coniophora puteana* aşılmalıdır. Daha sonra petri kapları 20°C sıcaklık ve %65 bağıl nemdeki iklimlendirme dolabına yerleştirilmiştir (Şekil 24).



Şekil 24. Aşılmiş petri kaplarının iklimlendirme dolabında bekletilmesi

Mantarların büyüme karakteristiği 3 hafta boyunca gözlemlenmiştir ve her hafta fotoğrafları şekil 25'teki gibi çekilmiştir.



Şekil 25. Zehirlilik testi için petri kaplarının fotoğraflarının çekilmesi

2.6. Biyolojik Testler

2.6.1. Mantar Çürüklük Testi

Bu tez çalışmasında mantar çürüklük testi için kısa mikolojik deney (kolle kültür şişesi) yöntemi uygulanmıştır. 1930 yılından beri birçok Avrupa ülkesinde uygulanan ve günümüzde Avrupa Birliği standardı olarak bilinen EN 113 standardı kullanılmıştır. Bu

test İsveç'te bulunan "Swedish University of Agricultural Sciences (SLU)" üniversitesi laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmasında kullanılan emprenye maddelerinin EN 113-96 standardına göre esmer (*Coniophora puteana*) ve beyaz çürüklük (*Trametes versicolor*) mantarlarına karşı dayanımı test edilmiştir. Bu amaçla daha önceden odun katranı ve epoksitlendirilmiş bezir yağının değişik kombinasyonları ile emprenye edilmiş 15×25×50 mm boyutlarındaki sarıçam örnekleri kullanılmıştır. Çürüklük testi öncesi tüm örnekler E 11-97 standardına göre yıkanma testine tabi tutulmuştur. Örnekler mantar testi öncesinde etüvde 103±2 °C' de değişmez ağırlığa gelinceye kadar bekletilmiş ve tam kuru ağırlıkları ölçülerek çürüklük öncesi tam kuru ağırlıkları (Çö) olarak kaydedilmiştir.

EN 113-96 standardına göre 3 farklı deney grubu hazırlanmış olup birinci grup, emprenye işlemine uğratılmış örnek gruplarından oluşmaktadır. Bu grup standarda göre e_1 olarak adlandırılmakta ve her bir emprenye konsantrasyonu ve her bir mantar türü için 4 adet örnek hazırlanmaktadır. İkinci grup e_2 olarak adlandırılmakta ve bu grup emprenye edilmemiş örnek gruplarından oluşmakta ve kendi içerisinde 2 kısma ayrılmaktadır. $e_{2.1}$, kontrol örnekleridir ve emprenye edilmiş örneklerin e_1 sayısı kadar hazırlanır. Kolle kültür şişesine her ikisinden (e_1 ve $e_{2.1}$) birer adet koyulur. $e_{2.2}$ ise zehirlilik kontrol örnekleridir. Mantarın canlılık gücünü kontrol etmek için kullanılır. Üçüncü örnek grubu ise e_3 olarak adlandırılır ve düzeltme katsayısı örnekleridir. Emprenye edilmiş örneklerle aynı özellikte olup her konsantrasyon için 4 adet tekrar hazırlanmış olup mantar aşılammamış her kolle kültür şişesine 2 adet konulmuştur.

Mantarların besi ortamı için malt-agar karışımı hazırlanmıştır. Karışımın hazırlanmasında 50 gr malt ekstratı alınarak buna 30 gr agar katılmış ve karışım damıtık suyla 1000 ml'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan çözeltiyi strelize etmek için erlenlerin ağzı alüminyum folyo ile kapatıldıktan sonra 121 °C' deki otoklavda 20 dk. bekletilmiş ve sonrasında alınıp UV odasında soğutmaya bırakılmıştır. İyice soğuktan ve dökülme kıvamına geldikten sonra her bir kolle kültür şişesine yeterli miktarda dökülmüştür. 1 gün süreyle UV odasında bekletilmişlerdir. Besi ortamlarına beyaz ve esmer çürüklük mantarları aşıldıktan sonra mantarların büyüebilmesi için kolle kültür şişeleri 22±1 °C ve %65±5 bağıl nemdeki iklimlendirme odasında mantar gelişimi tamamlanincaya kadar bekletilmiştir. Süre sonunda kolle kültür şişelerine test ve kontrol örnekleri yerleştirilip iklimlendirme odasında 12 hafta süreyle bekletilmişlerdir (Şekil 26).



Şekil 26. Kolle kültür şişesindeki deney ve kontrol örnekleri.

Süre sonunda şişelerden alınan örnekler 103 ± 2 ' deki etüvde değişmez ağırlığa gelinceye kadar bekletildikten sonra ağırlıkları alınıp çürüklük sonrası tam kuru ağırlıkları (Ç_s) kaydedilmiştir. Hem test (e_1) hem de düzeltme katsayısı (e_3) için ağırlık kayıpları (AK) aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\%AK = \frac{\text{Çö} - \text{Ç}_s}{\text{Çö}} \times 100$$

Mantarin neden olduğu ağırlık kaybı ise;

$$\%AK = AKe_1 - AKe_3$$

formülünden hesaplanmıştır.

2.6.2. Böcek Testi

Kullanılan emprenye maddelerinin oduna zarar veren *Hylotrupes bajulus* böceğine karşı etkili zehirlilikte olup olmadığını anlayabilmek için böcek testi yapılmaktadır.

Hylotrupes bajulus, bina içerisinde en fazla zarar yapan ve ev teke böceği olarak da bilinen bir böcek türüdür. Genelde iğne yapraklı ağaç malzemeye arız olurlar. Özellikle çatı malzemesi, merdivenler, mobilya ve diğer ağaç konstrüksiyonlarda tahribat yapar. Uygun koşullar altında bina dışında, açıkta bulunan tel direkleri, çit direkleri gibi ağaç malzemeleri de tahrip etmektedirler. Dişi böcek yumurtalarını odundaki çatlak içerisine koyar. Yumurtadan çıkan ve fildişi beyazlığında olan kurtlar odunu oymaya başlarlar ve diri odunda yaparlar. Nadir olarak öz odunda ve olgun odunda tahribat görülür. Odunun dış

kısımları sağlam olarak kalmakta, iç kısımdaki tahribat dışarıdan fark edilmemektedir. Ev teke böceği sıcaklığı yüksek olan ortamlarda yaşamayı sever. Bu sıcaklık aralığı 28-30 C'dir. Böcek diri odunu tahrip ettiğinden, ağaç malzemede tahribat miktarı ve direncin azalması ihtiva ettiği diri odun oranına bağlıdır (Yıldız, 2000).

Bu test İtalya'nın Floransa kentinde bulunan "Trees and Timber Institute (IVALSA)" laboratuvarlarında yapılmıştır. Bu çalışmada böcek testi EN 46 (2006) standardına göre yapılmıştır. Kullanılan emprenye maddelerinin *Hylotrupes bajulus* larvasına karşı zehirlilik değeri test edilmiştir. Mantar çürüklük testi için hazırlanan emprenyeli sarıçam örnekleri ortadan ikiye kesilerek 15×25×25 mm (R×T×L) boyutlarında böcek testi için hazırlanmıştır. Deney öncesi örnekler 20±2°C'deki ve %65±5 bağıl nemdeki iklimlendirme odasında kondisyonlanmıştır.

5 adet yeni doğmuş *Hylotrupes bajulus* larvaları dikkatli bir şekilde her bir örneğin boyuna yüzü ile bir cam arasına parafin ile sabitleştirilmiştir. 8 adet emprenye edilmemiş kontrol örneği kullanılmıştır ve 5 adet larva aynı şekilde yerleştirilmiştir.

Larvaların odunla cam arasına yerleştirilmesi sonrasında test örnekleri kavanoz içine yerleştirilen filtre kağıtlarının üzerine konulmuştur ve ardından 20±2 °C'deki ve %65±5 bağıl nemdeki iklimlendirme odasında 4 hafta bekletilmiştir. Bu süre sonunda iklimlendirme odasından çıkartılıp larvaların üzerindeki cam alınıp ölü larva sayısı ve hangilerinin odunda tünel açtığı belirlenmiştir. Eğer örneklerin boyuna yüzeyindeki tüm larvalar öldüyse ve kontrol örneklerine yeteri kadar (larvaların en az %70'i tünel açmışsa) saldırı varsa testin doğru olarak tamamlandığı kabul edilmiştir. Test sonuçları emprenye maddesinin etkinliğini vermektedir. Eğer test ve kontrol örneklerinde yeteri kadar tünel açılmamışsa deneye 8 haftalık bir süre daha devam edilir.

Test sonunda odunda canlı kalan larvaların sayısını belirlemek için oduna X ışınları verilmiştir. X ışınları ile örnekler arasındaki mesafe 160 cm, işlem süresi 2 dk, uygulanan voltaj 38 kV ve anodik akım 3 mA olarak uygulanmıştır. Nihai sonuçlar, larvaların ne kadarının canlı kaldığının yüzde olarak belirlenmesiyle elde edilmiştir.

2.7. Mekanik Testler

Bu testler Avusturya, Viyana'da bulunan "Universität für Bodenkultur (BOKU)" üniversitesinin "Institute of Wood Science and Technology" bölümünün laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

2.7.1. Eğilme Direnci

Eğilme direnci deneyleri için örnekler DIN 186 standardına uygun olarak 20×20×340 mm boyutlarında hazırlanmıştır.

Örnekler 20±2°C sıcaklıktaki ve %65±5 bağıl nemdeki iklimlendirme odasında değişmez ağırlığa gelinceye kadar bekletilmiştir. Deney öncesi örneklerin genişlikleri dijital kumpas ile yükleme hattında bir, kalınlıklar ise yüklemenin yapıldığı hat üzerinde iki noktanın ortalaması alınarak 0,01 mm duyarlılıklı mikrometre ile ölçülmüştür. Deneme makinesinde yükleme mekanizmasının hızı, kırılmanın yükleme anından itibaren 1-2 dk içerisinde meydana gelmesini sağlayacak şekilde 7 mm/dk hızla çalıştırılmıştır. Universal test makinesine, dayanak noktaları açıklığı 30 cm olacak şekilde yerleştirilen örneklere, yıllık halkalara teğet yönde ve dayanak açıklığının orta kısmından kırılma işlemi gerçekleştirinceye kadar yük uygulanmıştır (Şekil 27).

Eğilme direncinin hesaplanmasında;

$$\sigma_e = \frac{3 \times F \times L}{2 \times b \times h^2} \text{ N/mm}^2$$

eşitliğinden yararlanılmıştır. Burada;

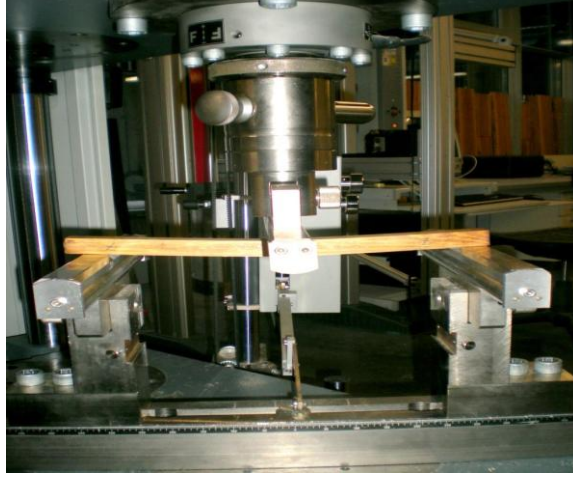
σ_e : Eğilme direnci (N/mm²)

F : Kırılma anındaki maksimum kuvvet (N)

L : Dayanak noktaları arası açıklık (mm)

b : Örnek genişliği (mm)

h : Örnek yüksekliği (mm)



Şekil 27. Universal test cihazında eğilme direnci ve elastikiyet modülü deneyi

2.7.2. Eğilmede Elastikiyet Modülü

Eğilmede elastikiyet modülü DIN 186 standardına uyularak belirlenmiştir. Eğilmede elastikiyet modülünün belirlenmesi için eğilme direnci örnekleri kullanılmıştır. Sıcaklığı $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ ve bağıl nemi $\% 65\pm 5$ olan iklimlendirme dolabında değişmez ağırlığa ulaşıncaya kadar bekletilen örneklerin elastik deformasyon bölgesindeki eğilme miktarları belirlenmiştir.

Eğilmede elastikiyet modülü (E);

$$E = \frac{F \times L^3}{4 \times \Delta e \times b \times d^3} \text{ N/mm}^2$$

F : Deformasyonu sağlayan kuvvet (N)

L : Dayanak noktaları arası açıklık (mm)

Δe : Eğilme miktarı (sehim) (mm)

d : Örnek kalınlığı (mm)

b : Örnek genişliği (mm)

2.7.3. Liflere Paralel Basınç Direnci

Liflere paralel yönde basınç direnci DIN 185 standardına göre uygulanmıştır ve örnekler 20×20×60 mm boyutlarında hazırlanmıştır. Örnekler 20±2°C sıcaklıktaki ve %65±5 bağıl nemdeki iklimlendirme odasında değişmez ağırlığa gelinceye kadar bekletilmiştir.

Örneklerin basınç direnci deneylerinde üniversal test mekanizması, ezilmenin yükleme anından itibaren 1-2 dakika içinde meydana gelmesini sağlayacak şekilde 7 mm/dk hızla ayarlanmıştır (Şekil 28). Deneylerden önce, kuvvetin uygulandığı enine kesit alanı digital kumpasla ölçülüp, ezilme anındaki maksimum kuvvet (F_{max}) belirlenerek basınç dirençleri (σ_b);

$$\sigma_b = \frac{F_{max}}{A} \text{ N/mm}^2$$

eşitliğinden hesaplanmıştır. Burada; A: Örneğin enine kesim alanı (mm)² dir.



Şekil 28. Üniversal test makinesinde liflere paralel basınç direnci

2.7.4. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Bu test Avusturya'nın Tulln şehrinde bulunan ve "Universität für Bodenkultur" üniversitesine bağlı "Department for Agrobiotechnology (IFA)" departmanının "Natural

Materials Technology” bölümü laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Netzsch firmasının TG 209 F1 ırs termogravimetrik analiz (TGA) cihazı kullanılmıştır (Şekil 29).



Şekil 29. Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı

TGA ağırlığın yani numunenin kütlesinin, numunenin sıcaklığına ya da zamana göre ölçümüdür. Numune genel olarak sabit sıcaklık değerinde ısıtılır. TGA kontrollü örneklerle doğrusal olmayan sıcaklık programları da kullanılabilir. Sıcaklık programı seçimi numune hakkında istenen bilgiye dayalıdır. Ayrıca TGA deneylerinde atmosfer, reaktif, inert ya da oksit olabilmesinden dolayı çok önemli bir işleve sahiptir.

Termogravimetrik analizde ilk olarak hemiselülozların termal bozunması daha sonra ise selülozların bozunması meydana gelmektedir. Dehidrasyon, depolimerizasyon, oksidasyon, CO₂ oluşumu, karbonil ve karboksil gruplarının oluşumu nedeniyle termal degradasyon düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Yüksek sıcaklıkta ise hızlı bir şekilde buharlaşma meydana gelir. Hemiselüloz ve selülozun aksine ligninin bozunması uzun bir zaman alır (Guo vd., 2000; Nassar vd., 1999).

Termogravimetrik Analiz (TGA) alternatif olarak, TGA eğrilerinin birinci türevi zaman ya da sıcaklığa bağlı olarak kullanılabilir. Bu değerler de kütle değişimini gösterir. Bu eğrileri DTG eğrileri adı verilir. TGA ölçümünün sonunda kütlenin ya da % kütlenin zamana ya da sıcaklığa karşı grafiği TGA eğrileri olarak görüntülenebilir. Kütle değişikliği numunenin birkaç farklı yoldan malzeme kaybıyla ya da onu saran ortamla reaksiyona girmesiyle oluşur. Bu oluşumda TGA eğrilerinde bir adım seklinde ya da DTG eğrilerinde bir doruk noktası şeklinde oluşur.

Yapılan testte en az 10 mg olacak şekilde tartımı alınan örnekler cihazın krozesine yerleştirilmiş ve 2,5 K/dakika ısıtma hızıyla 20°C' den 600°C' ye kadar ortamdan azot gazı geçirilerek ısıtılmıştır. 600°C' ye gelindiğinde kütle kaybı olmayıncaya kadar örnekler bu sıcaklıkta tutulmuştur. Oluşan grafik eğrilerine gerekli düzenlemeler yapıp yorumlanmıştır.

2.8. İstatistiksel Yöntemler

Tez çalışması kapsamında yapılan bütün testler sonucu elde edilen veriler bilgisayar ortamına aktarılarak, ofis programları yardımıyla gerekli analiz ve değerlendirmeler yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen verilerin analiz edilmesi için istatistik programlarından SPSS paket programı kullanılmıştır. %95 güven düzeyinde yapılan analizde gruplar arasında farklılığın olup olmadığını belirlemek için varyans analizi kullanılmış olup gruplar arası farklılığın önemli çıkması halinde her bir faktöre kendi içinde Duncan testi (homojenlik grubu testi) uygulanmıştır.

3. BULGULAR

3.1. Retensiyon Miktarları

Deney örneklerinin retensiyon miktarlarının aritmetik ortalama değeri (X), minimum değeri (Min), maksimum değeri (Mak) ve standart sapma değeri (S) Tablo 7’de verilmiştir. Her kombinasyon için 5 adet örnek (n) kullanılırken mantar çürüklük testi için 19 adet örnek kullanılmıştır.

Tablo 7. Deney örneklerine ait retensiyon miktarları

Emprenye Kombinasyonları	n	X (kg/m ³)	Min	Mak	S
Su Alma ve Boyutsal Kararlılık					
%10 odun katranı	5	46,37	44,13	48,03	2,01
%10 odun katranı + EBY	5	44,33*	42,90	45,75	2,02
%20 odun katranı	5	99,05	96,88	102,13	2,74
%20 odun katranı + EBY	5	100,79*	100,20	101,38	0,83
Sadece EBY	5	202,50	175,00	237,50	24,04
Mantar Çürüklük Testi					
%10 odun katranı	19	50,77	48,53	53,33	1,22
%10 odun katranı + EBY	19	51,00*	48,53	59,20	2,44
%20 odun katranı	19	103,07	99,20	108,80	2,71
%20 odun katranı + EBY	19	102,06*	94,93	107,73	3,81
Eğilme Direnci ve Eğilmede Elastikiyet Modülü					
%10 odun katranı	5	47,99	47,65	48,24	0,31
%20 odun katranı	5	96,88	76,18	107,35	14,56
Liflere Paralel Basınç Direnci					
%10 odun katranı	5	55,33	52,92	57,92	1,87
%20 odun katranı	5	34,82	25,33	39,75	5,90

* Bu değer ikinci emprenye işleminin retensiyon miktarını vermektedir.

Odun katranına ait retensiyon miktarları endüstriyel olarak uygulanabilecek şekilde 40-100 kg/m³ aralığında tutulmaya çalışılmıştır.

3.2. Su Alma ve Boyutsal Kararlılık Testi

3.2.1. Su Alma Testi

Farklı kombinasyonlarla (%20 odun katranı, %20 odun katranı + EBY, %10 odun katranı, %10 odun katranı + EBY, sadece EBY) emprenye edilen örneklerin ve emprenyesiz kontrol örneklerinin farklı sürelerde (10 dk, 20 dk, 30 dk, 40 dk, 50 dk, 60 dk, 2 saat, 3 saat, 4 saat, 24 saat ve 48 saat) suda bekletilmesi sonucu su alma oranına ait değerler su alma oranı (SAO) formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Bu değerlere ait minimum (Min), maksimum (Max), aritmetik ortalama (X) ve standart sapma (S) değerleri karşılaştırmalı olarak Tablo 8’de verilmiştir. Farklı kombinasyonların suda bekletme süreleri arasında istatistiksel farklılıkların ortaya konulması için Duncan testi yapılarak sonuçları Tablo 8’de verilmiştir.

Tablo 8. Örneklerde suda bekletme sürelerine bağlı olarak meydana gelen su alma oranları (%)

Kombinasyonlar	Suda Bekletme Süresi	Su Alma Oranı (%)				
		Min	Max	X	S	Homojenlik grubu
%10 odun katranı	10 dk	26,92	28,84	27,75	0,98	A*
	20 dk	31,38	31,95	31,60	0,31	B
	30 dk	33,20	34,85	33,93	0,84	C
	40 dk	33,60	34,44	33,93	0,45	C
	50 dk	34,21	35,06	34,55	0,45	C
	60 dk	35,22	35,68	35,44	0,23	D
	2 saat	36,04	36,31	36,19	0,14	D
	3 saat	37,92	39,00	38,33	0,59	E
	4 saat	38,75	39,27	38,94	0,29	E
	24 saat	49,38	49,60	49,52	0,12	F
48 saat	59,54	59,72	59,61	0,09	G	
% 10 odun katranı + EBY	10 dk	1,91	1,92	1,91	0,01	A
	20 dk	2,96	3,14	3,05	0,12	B
	30 dk	4,00	4,00	4,00	0,00	BC
	40 dk	3,83	4,36	4,00	0,37	BC
	50 dk	4,52	4,71	4,61	0,13	CD
	60 dk	5,22	5,24	5,23	0,01	D
	2 saat	6,43	6,96	6,69	0,37	E
	3 saat	7,83	8,73	8,28	0,64	F
	4 saat	8,70	9,60	9,15	0,64	F
	24 saat	17,39	18,67	18,03	0,90	G
48 saat	20,52	21,47	20,99	0,67	H	

Tablo 8'in devamı

%20 odun katranı	10 dk	12,82	17,01	14,53	2,20	A
	20 dk	17,86	21,68	19,15	2,19	B
	30 dk	20,57	25,05	22,46	2,32	C
	40 dk	21,13	24,67	22,77	1,78	C
	50 dk	22,64	25,98	24,23	1,67	CD
	60 dk	23,02	26,36	24,74	1,67	CD
	2 saat	24,15	27,29	25,76	1,57	CD
	3 saat	25,85	28,97	27,21	1,60	D
	4 saat	25,47	29,16	27,34	1,84	D
	24 saat	34,53	37,38	35,81	1,44	E
48 saat	41,70	44,67	43,03	1,51	F	
%20 odun katranı + EBY	10 dk	1,79	2,08	1,93	0,20	A
	20 dk	2,76	3,04	2,90	0,20	B
	30 dk	3,74	4,32	4,03	0,41	C
	40 dk	4,23	4,80	4,51	0,40	CD
	50 dk	4,72	5,12	4,92	0,28	DE
	60 dk	5,37	5,44	5,40	0,50	E
	2 saat	7,36	7,48	7,42	0,08	F
	3 saat	8,46	8,80	8,63	0,24	G
	4 saat	9,43	9,44	9,43	0,01	H
	24 saat	18,05	18,24	18,14	0,13	I
48 saat	21,12	21,46	21,29	0,24	J	
Sadece EBY	10 dk	0,94	1,96	1,59	0,47	A
	20 dk	1,87	3,14	2,45	0,57	AB
	30 dk	2,89	4,79	3,55	0,87	BC
	40 dk	3,28	5,17	4,22	0,81	CD
	50 dk	4,24	5,88	5,04	0,89	DE
	60 dk	4,87	6,47	5,76	0,76	E
	2 saat	7,68	8,81	8,35	0,48	F
	3 saat	9,18	10,39	9,93	0,53	G
	4 saat	10,30	11,37	10,99	0,49	G
	24 saat	19,29	20,88	20,39	0,74	H
48 saat	24,53	27,78	26,53	1,40	I	
Kontrol	10 dk	52,40	60,37	56,77	2,38	A
	20 dk	53,32	61,47	57,89	2,54	AB
	30 dk	55,61	63,17	59,79	2,29	BC
	40 dk	56,06	61,93	59,97	2,00	C
	50 dk	56,52	63,40	60,95	2,19	CD
	60 dk	56,52	63,17	60,59	2,13	CD
	2 saat	56,75	62,39	60,56	1,90	CD
	3 saat	57,89	63,53	61,39	2,00	CD
	4 saat	59,10	64,76	62,33	2,00	D
	24 saat	65,39	70,94	68,71	1,89	E
48 saat	72,36	78,55	75,05	2,26	F	

*Duncan testine göre aynı harfi taşıyan gruplar arasında istatistiksel açıdan fark yoktur.

Test örneklerinin 48 saat boyunca su içerisinde bekletilmesi sonucu su alma değerleri %10 odun katranı ile empenye edilen örneklerde %27,5- 59,61 arasında; %10 odun katranı + EBY ile empenye edilen örneklerde %1,91- 20,99 arasında; %20 odun katranı ile empenye edilen örneklerde %14,53- 43,03 arasında; %20 odun katranı + EBY ile empenye edilen örneklerde %1,93- 21,29 arasında; sadece EBY ile empenye edilen örneklerde %1,59- 26,53 arasında bulunmuştur. Kontrol örneklerinin su alma oranı ise %56,77- 75,05 arasında elde edilmiştir.

Tablo 8'e göre en düşük su alma oranına %10 odun katranı + EBY ile empenye edilen örnek gruplarında rastlanmıştır. Ancak benzer sonuçlar elde edildiği için %10 odun katranı + EBY, %20 odun katranı + EBY, sadece EBY ile empenye edilen örneklerde istatistiksel olarak bir fark görülmemiştir. En yüksek su alma oranına ise %10 odun katranı ile empenye edilen örneklerde rastlanmıştır.

Elde edilen bulgular incelendiğinde EBY ile empenyenin odunun su alma oranını ciddi oranda azalttığı belirlenmiştir.

3.2.2. Boyutsal Kararlılık Testi

3.2.2.1. Teğet Yönde Meydana Gelen Değişim

Farklı kombinasyonlardaki (%20 odun katranı, % 20 odun katranı + EBY, %10 odun katranı, %10 odun katranı + EBY, sadece EBY) örneklerin ve kontrol örneklerinin farklı sürelerde (10 dk, 20 dk, 30 dk, 40 dk, 50 dk, 60 dk, 2 saat, 3 saat, 4 saat, 24 saat ve 48 saat) suda bekletilmesi sonucu teğet yönde meydana gelen değişime ait minimum (Min), maksimum (Max), aritmetik ortalama (X) ve standart sapma (S) değerleri karşılaştırmalı olarak Tablo 9'da verilmektedir. Aynı tabloda her bir kombinasyonun suda bekletilme süresine göre homojenlik grupları Duncan testi yapılarak belirlenmiştir.

Tablo 9. Örneklerin suda bekletme sürelerine bağlı olarak teğet yönde meydana gelen değişim oranları

Kombinasyonlar	Suda Bekletme Süresi	Teğet Yönde Meydana Gelen Değişim Oranı (%)				
		Min	Max	X	S	Homojenlik grubu
%10 odun katranı	10 dk	5,31	5,41	5,37	0,05	A*
	20 dk	5,54	5,63	5,57	0,05	B
	30 dk	5,62	5,71	5,65	0,05	BC
	40 dk	5,62	5,77	5,68	0,08	BC
	50 dk	5,62	5,88	5,76	0,13	BCD
	60 dk	5,64	5,87	5,75	0,11	BCD
	2 saat	5,74	5,95	5,83	0,11	CDE
	3 saat	5,74	6,08	5,92	0,17	DEF
	4 saat	5,85	6,20	5,99	0,19	EF
	24 saat	5,99	6,18	6,10	0,10	F
%10 odun katranı + EBY	10 dk	0,32	0,52	0,42	0,14	A
	20 dk	0,72	0,99	0,85	0,19	B
	30 dk	1,01	1,07	1,04	0,04	BC
	40 dk	1,29	1,47	1,38	0,13	CD
	50 dk	1,45	1,55	1,50	0,07	D
	60 dk	2,01	2,14	2,07	0,09	E
	2 saat	2,47	2,74	2,60	0,19	F
	3 saat	2,98	3,23	3,10	0,18	G
	4 saat	3,32	3,73	3,52	0,29	H
	24 saat	5,21	5,43	5,32	0,15	I
%20 odun katranı	10 dk	3,34	3,99	3,77	0,37	A
	20 dk	4,57	4,96	4,75	0,20	B
	30 dk	5,17	5,45	5,27	0,16	C
	40 dk	5,51	5,57	5,53	0,03	CD
	50 dk	5,69	5,73	5,70	0,02	DE
	60 dk	5,69	5,89	5,76	0,11	DE
	2 saat	5,73	5,95	5,82	0,11	EF
	3 saat	5,79	6,05	5,88	0,14	EFG
	4 saat	5,85	6,05	5,94	0,10	EFG
	24 saat	6,00	6,11	6,06	0,06	FG
%20 odun katranı + EBY	10 dk	0,18	0,32	0,25	0,10	A
	20 dk	0,28	0,89	0,58	0,43	A
	30 dk	0,76	1,25	1,00	0,35	AB
	40 dk	1,08	1,69	1,38	0,43	BC
	50 dk	1,30	2,02	1,66	0,51	BC
	60 dk	1,65	2,04	1,84	0,27	C
	2 saat	2,37	2,94	2,65	0,40	D
	3 saat	2,97	3,57	3,27	0,42	DE
	4 saat	3,39	3,81	3,60	0,30	E
	24 saat	5,30	5,36	5,33	0,04	F
48 saat	5,38	5,40	5,39	0,01	F	

Tablo 9'un devamı

Sadece EBY	10 dk	0,26	0,46	0,37	0,08	A
	20 dk	0,52	1,11	0,75	0,28	AB
	30 dk	0,75	1,23	1,00	0,27	BC
	40 dk	1,10	1,58	1,31	0,22	CD
	50 dk	1,46	1,90	1,67	0,19	DE
	60 dk	1,87	2,24	2,02	0,15	E
	2 saat	2,79	3,03	2,92	0,10	F
	3 saat	3,58	3,64	3,61	0,03	G
	4 saat	3,86	4,08	3,99	0,10	G
	24 saat	3,27	5,35	4,77	1,00	H
	48 saat	5,28	5,46	5,37	0,08	I
Kontrol	10 dk	5,74	6,28	5,92	0,19	A
	20 dk	5,74	6,34	5,99	0,21	A
	30 dk	5,74	6,44	6,04	0,22	A
	40 dk	5,74	6,46	6,08	0,24	A
	50 dk	5,88	6,48	6,10	0,22	A
	60 dk	5,86	6,54	6,13	0,23	A
	2 saat	5,90	6,54	6,17	0,23	A
	3 saat	5,92	6,56	6,18	0,21	A
	4 saat	5,90	6,60	6,15	0,21	A
	24 saat	5,92	6,60	6,20	0,19	A
	48 saat	4,23	6,70	6,04	0,67	A

*Duncan testine göre aynı harfi taşıyan gruplar arasında istatistiksel açıdan fark yoktur.

Örneklerin 48 saat boyunca su içerisinde bekletilmesi sonucu teğetsel yönde meydana gelen değişim %10 odun katranı ile emprenye edilen örneklerde %5,37- 6,10; %10 odun katranı + EBY ile emprenye edilen örneklerde %0,42- 5,48; %20 odun katranı ile emprenye edilen örneklerde %3,77- 6,12; %20 odun katranı + EBY ile emprenye edilen örneklerde %0,25- 5,38; sadece EBY ile emprenye edilen örneklerde %0,37- 5,37 arasında bulunmuştur. Kontrol örneklerinin teğetsel genişlemesi ise %5,92- 6,04 arasında meydana gelmiştir.

Tablo 9 incelendiğinde teğet yönde en fazla genişleme kontrol örneklerinde bulunurken; odun katranının %10 ve %20 konsantrasyonları ile emprenye edilen örneklerde daha az bulunmuştur. Teğetsel yönde en az genişleme oranı ise %10 odun katranı + EBY, %20 odun katranı + EBY ve sadece EBY ile emprenye edilen örneklerde bulunmuştur. Epoksitlendirilmiş bezir yağı ile ikinci emprenyede oldukça düşük oranda teğetsel genişleme elde edilmiştir.

3.2.2.2. Radyal Yönde Meydana Gelen Değişim

Farklı sürelerde (10 dk, 20 dk, 30 dk, 40 dk, 50 dk, 60 dk, 2 saat, 3 saat, 4 saat, 24 saat ve 48 saat) suda bekletilen farklı kombinasyonlardaki (%20 odun katranı, % 20 odun katranı + EBY, %10 odun katranı, %10 odun katranı + EBY, sadece EBY) örneklerin ve kontrol örneklerinin radyal yönde meydana gelen değişime ait minimum (Min), maksimum (Max), aritmetik ortalama (X) ve standart sapma (S) değerleri karşılaştırmalı olarak Tablo 10'da verilmektedir. Aynı tabloda her bir kombinasyonun suda bekletilme süresine göre homojenlik grupları Duncan testi yapılarak belirlenmiştir.

Tablo 10. Örneklerin suda bekletme sürelerine bağlı olarak radyal yönde meydana gelen değişim oranları

Kombinasyonlar	Suda Bekletme Süresi	Radyal Yönde Meydanda Gelen Değişim Oranı (%)				
		Min	Max	X	S	Homojenlik grubu
%10 odun katranı	10 dk	2,36	3,78	3,19	0,74	A*
	20 dk	2,48	3,23	2,86	0,37	A
	30 dk	2,64	3,43	2,99	0,40	A
	40 dk	2,88	3,47	3,11	0,31	A
	50 dk	2,40	3,71	3,18	0,69	A
	60 dk	2,44	3,63	3,13	0,61	A
	2 saat	2,60	3,35	2,91	0,39	A
	3 saat	2,52	3,51	3,18	0,57	A
	4 saat	2,52	3,27	2,94	0,36	A
	24 saat	2,56	3,27	2,94	0,36	A
% 10 odun katranı + EBY	10 dk	0,04	0,20	0,12	0,11	A
	20 dk	0,48	0,63	0,55	0,11	AB
	30 dk	0,40	0,59	0,49	0,13	AB
	40 dk	0,48	0,79	0,63	0,22	B
	50 dk	0,83	0,99	0,91	0,11	BC
	60 dk	0,75	1,55	1,15	0,56	CD
	2 saat	1,55	1,59	1,57	0,03	DE
	3 saat	1,70	2,02	1,86	0,23	E
	4 saat	1,98	2,06	2,02	0,06	E
	24 saat	2,50	2,58	2,54	0,06	F
%20 odun katranı	10 dk	2,19	2,51	2,37	0,16	A
	20 dk	3,23	3,27	3,25	0,02	B
	30 dk	3,31	3,59	3,45	0,14	B
	40 dk	3,45	3,63	3,53	0,09	B
	50 dk	3,19	3,83	3,49	0,32	B
	60 dk	3,07	3,51	3,36	0,25	B

Tablo 10'un devamı

%20 odun katranı	2 saat	3,23	3,65	3,44	0,21	B
	3 saat	3,23	3,69	3,53	0,26	B
	4 saat	3,35	3,61	3,50	0,14	B
	24 saat	3,11	3,33	3,37	0,21	B
	48 saat	3,15	3,57	3,37	0,21	B
%20 odun katranı + EBY	10 dk	0,08	0,24	0,16	0,11	A
	20 dk	0,20	0,40	0,30	0,14	AB
	30 dk	0,60	0,91	0,75	0,22	AB
	40 dk	0,91	1,11	1,01	0,14	B
	50 dk	1,07	1,31	1,19	0,17	BC
	60 dk	0,99	1,39	1,19	0,28	CD
	2 saat	1,75	1,79	1,77	0,28	DE
	3 saat	1,94	2,23	2,08	0,20	E
	4 saat	2,38	2,58	2,48	0,14	E
	24 saat	2,58	2,98	2,78	0,28	F
	48 saat	2,66	3,02	2,84	0,25	F
Sadece EBY	10 dk	0,16	0,76	0,36	0,27	A
	20 dk	0,24	0,64	0,48	0,17	A
	30 dk	0,67	0,88	0,80	0,10	B
	40 dk	0,68	1,41	0,97	0,31	BC
	50 dk	1,00	1,61	1,25	0,26	CD
	60 dk	1,16	1,89	1,55	0,30	D
	2 saat	1,68	2,30	1,94	0,26	E
	3 saat	2,13	2,43	2,26	0,12	F
	4 saat	2,49	2,67	2,54	0,08	F
	24 saat	2,71	3,31	3,00	0,25	G
	48 saat	2,93	3,19	3,02	0,12	G
Kontrol	10 dk	3,23	4,48	3,68	0,34	A
	20 dk	3,27	4,18	3,68	0,24	A
	30 dk	3,35	4,04	3,66	0,19	A
	40 dk	3,35	4,38	3,69	0,28	A
	50 dk	3,35	4,34	3,76	0,27	A
	60 dk	3,42	4,50	3,69	0,32	A
	2 saat	3,26	4,70	3,72	0,40	A
	3 saat	3,31	3,90	3,68	0,20	A
	4 saat	3,23	3,98	3,68	0,24	A
	24 saat	3,44	4,08	3,71	0,19	A
	48 saat	3,48	4,22	3,74	0,25	A

*Duncan testine göre aynı harfi taşıyan gruplar arasında istatistiksel açıdan fark yoktur.

Örneklerin 48 saat boyunca su içerisinde bekletilmesi sonucu radyal yönde meydana gelen değişim oranı %10 odun katranı ile empenye edilen örneklerde %3,19- 2,91; %10 odun katranı + EBY ile empenye edilen örneklerde %0,12- 2,73; %20 odun katranı ile empenye edilen örneklerde %2,37- 3,53; %20 odun katranı + EBY ile empenye edilen

örneklerde %0,16- 2,84; sadece EBY ile emprenye edilen örneklerde ise %0,36- 3,02 arasında bulunmuştur. Kontrol örneklerinde ise %3,68- 3,74 arasındadır.

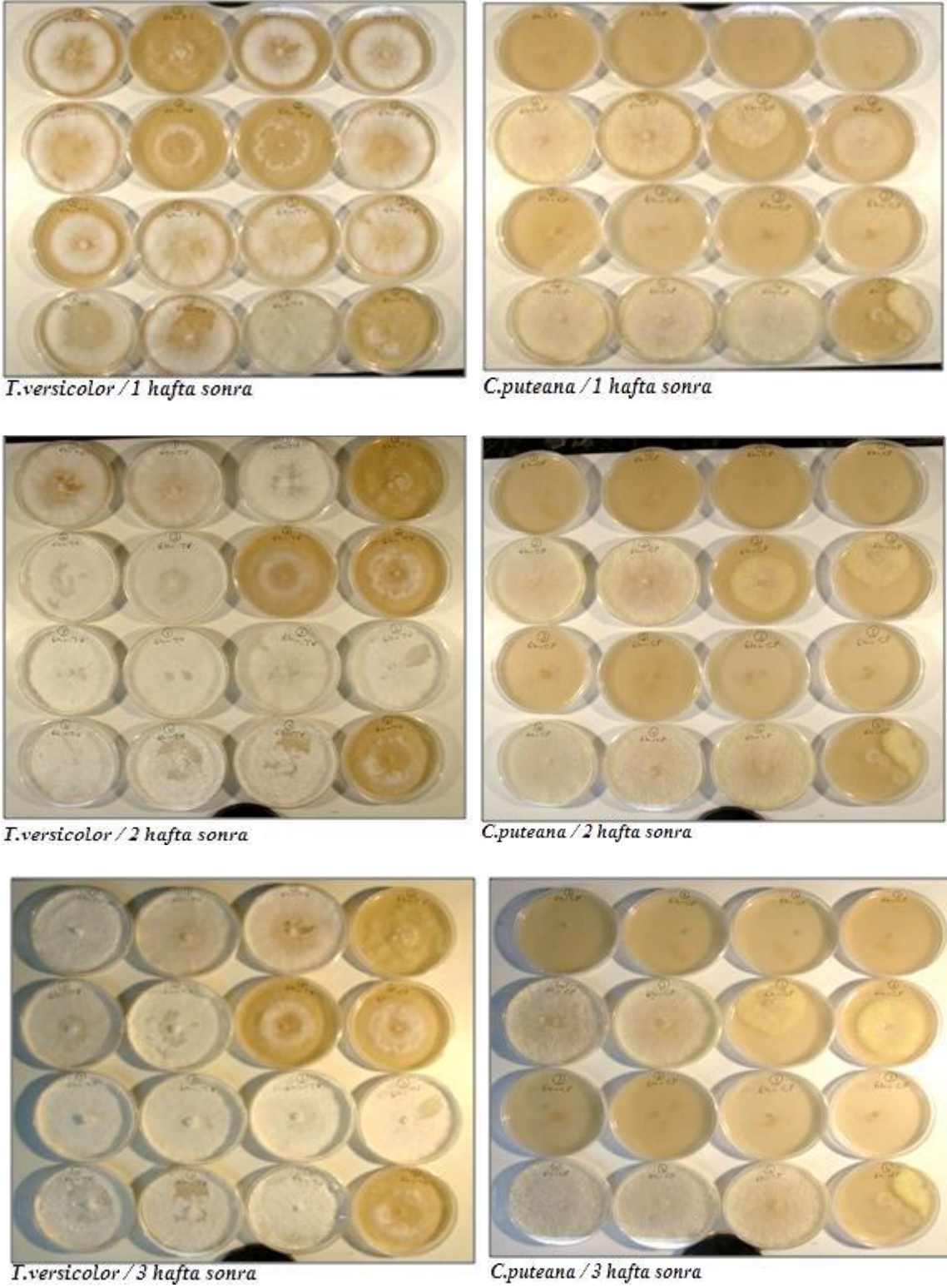
Tablo 10'a göre radyal yönde meydana gelen en az genişleme tıpkı teğet yönde meydana gelen değişim gibi % 10 odun katranı + EBY, %20 odun katranı + EBY ve sadece EBY ile emprenye edilen örneklerde bulunurken en fazla genişleme %20 odun katranı ve %10 odun katranı ile emprenye edilen örneklerde tespit edilmiştir. Epoksitlendirilmiş bezir yağı radyal yönde meydana gelen değişimi azaltmıştır. Radyal yönde meydana gelen değişim, teğet yöndeki değişimin oran olarak yarısı kadar olduğu bulunmuştur.

3.3. Yıkanma Sularında Zehirlilik Testi

Mantar çürüklük testi öncesi yıkanma işlemine tabi tutulan örneklerden 6 saat, 1 gün, 1 hafta sonunda toplanan sulardan %2' lik malt-agar çözeltisi hazırlanmış olup, *Trametes versicolor* ve *Coniophora puteana* mantarlarının besi ortamında gelişimi 3 hafta boyunca izlenmiştir ve gelişim oranı milimetrik cetvel ile ölçülüp kaydedilmiştir.

Trametes versicolor ve *Coniophora puteana* mantarlarının Şekil 30'da 6 saat sonunda toplanan sular ile hazırlanan malt-agar çözeltisindeki gelişimi, Şekil 31'de 1 gün sonunda toplanan sular ile hazırlanan malt-agar çözeltisindeki gelişimi, Şekil 32'de ise 1 hafta sonunda toplanan sular ile hazırlanan malt-agar çözeltisinde 3 hafta sonundaki gelişimi verilmiştir.

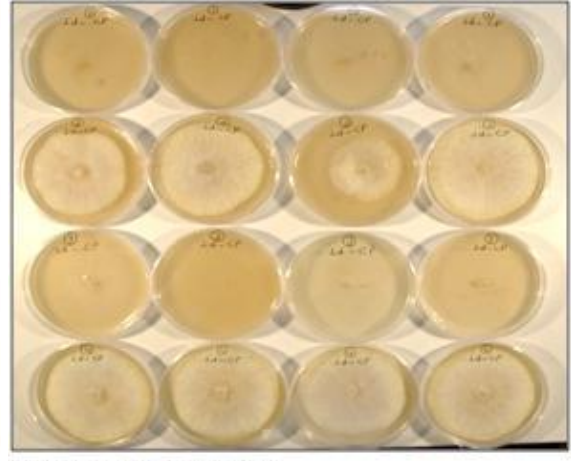
Petri kapları yukarıdan aşağıya doğru sırasıyla 1, 2, 3 ve 4 olarak numaralandırılmıştır. 1 numaralı grup %20 odun katranı + EBY ile 2 numaralı grup %20 odun katranı ile 3 numaralı grup %10 odun katranı + EBY ile 4 numaralı grup %10 odun katranı ile emprenye edilen örneklerin yıkanması sonucu elde edilen sularla hazırlanan besi ortamını göstermektedir.



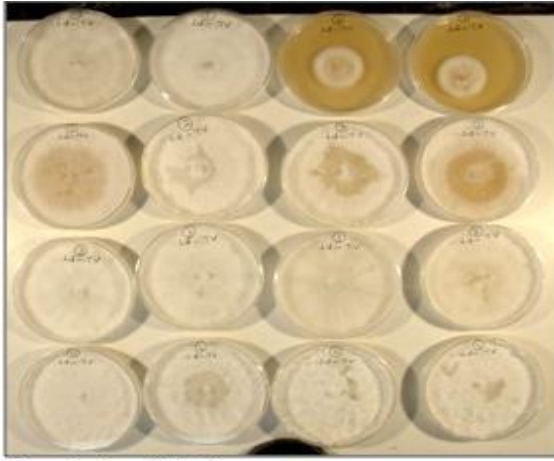
Şekil 30. Her bir örnek grubu için 6 saatlik yıkama suları bulunan petri kaplarında *Trametes versicolor* ve *Coniophora puteana* mantarlarının 1, 2 ve 3 hafta sonundaki gelişimi



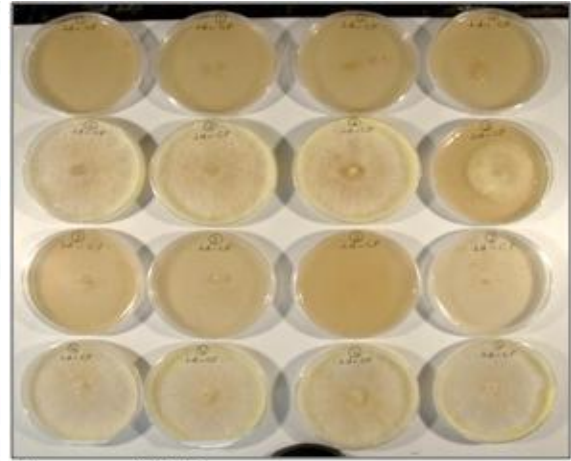
T.versicolor / 1 hafta sonra



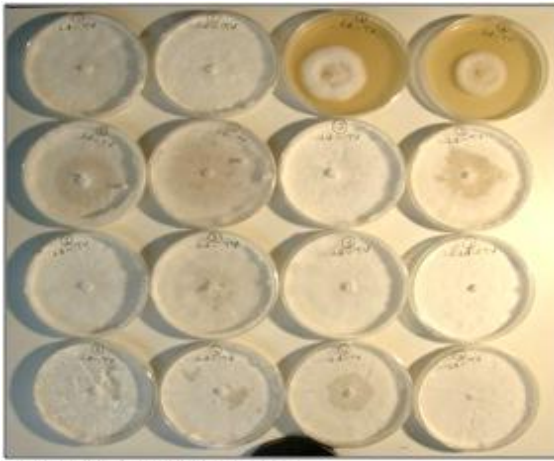
C.puteana / 1 hafta sonra



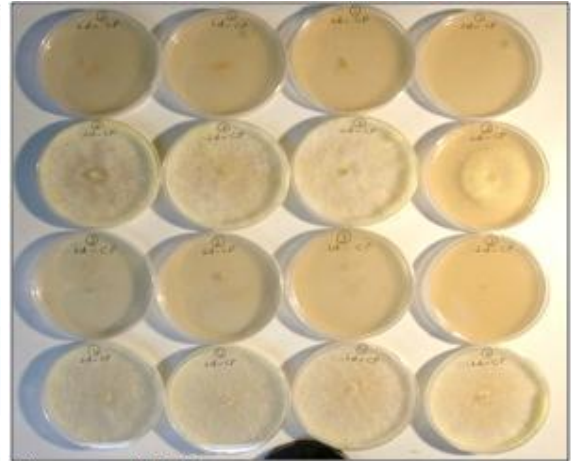
T.versicolor / 2 hafta sonra



C.puteana / 2 hafta sonra

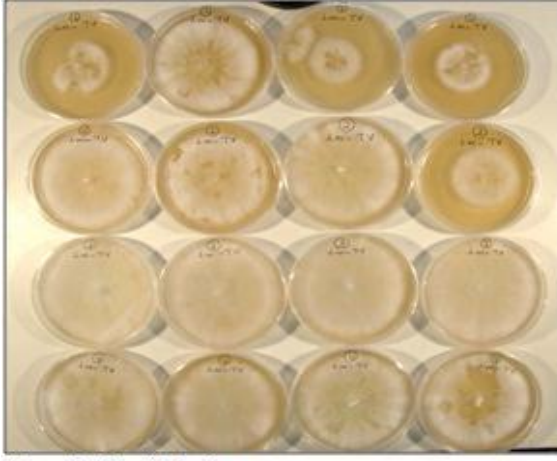


T.versicolor / 3 hafta sonra

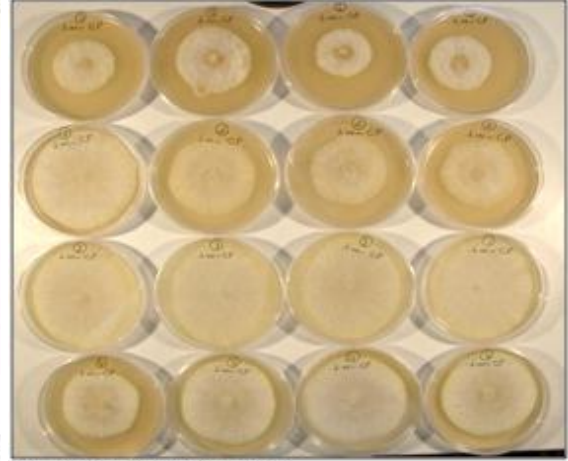


C.puteana / 3 hafta sonra

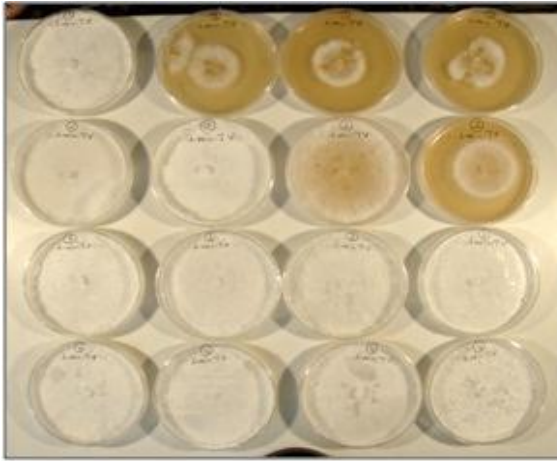
Şekil 31. Her bir örnek grubu için 1 günlük yıkanma suları bulunan petri kaplarında *Trametes versicolor* ve *Coniophora puteana* mantarlarının 1, 2 ve 3 hafta sonundaki gelişimi



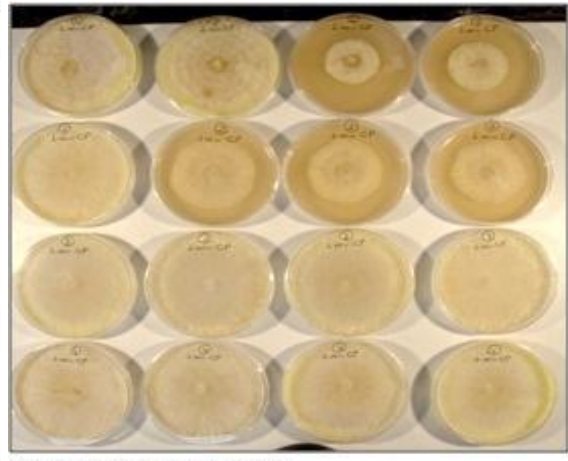
T.versicolor / 1 hafta sonra



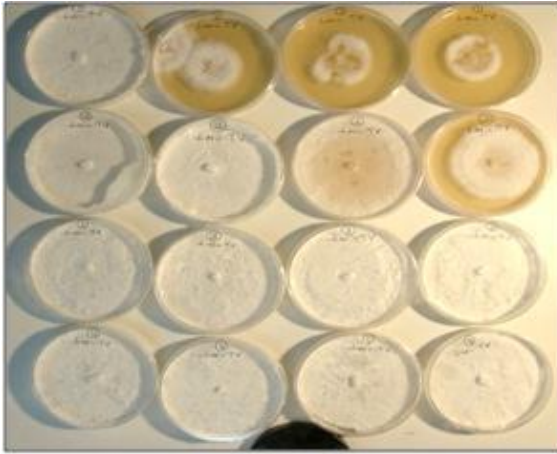
C.puteana / 1 hafta sonra



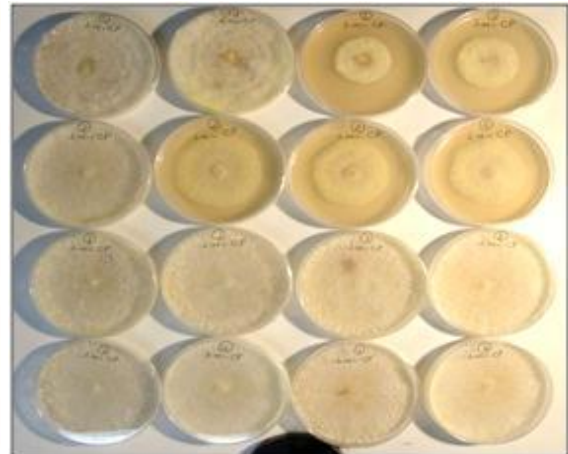
T.versicolor / 2 hafta sonra



C.puteana / 2 hafta sonra



T.versicolor / 3 hafta sonra



C.puteana / 3 hafta sonra

Şekil 32. Her bir örnek grubu için 1 haftalık yıkanma suları bulunan petri kaplarında *Trametes versicolor* ve *Coniophora puteana* mantarlarının 1, 2 ve 3 hafta sonundaki gelişimi

Farklı emprenye kombinasyonlarının su içerisinde bekletilip 6 saat, 1 gün ve 1 hafta sonunda toplanan sularında *Coniophora puteana* (C.P.) ve *Trametes versicolor* (T.V.) mantarlarının Tablo 11’de 1 hafta sonunda, Tablo 12’de 2 hafta sonunda, Tablo 13’de ise 3 hafta sonunda meydana gelen değişim milimetrik olarak verilmiştir.

Tablo 11. Farklı sürelerde toplanan sularla hazırlanan besi ortamında 1 hafta sonunda meydana gelen mantar gelişimi

1 HAFTA SONRA	6 saat		1 gün		1 hafta	
	T.V.	C.P.	T.V.	C.P.	T.V.	C.P.
% 20 odun katranı + EBY	5,50 mm	0,00 mm	4,50 mm	0,00 mm	5,00 mm	4,50 mm
%20 odun katranı	6,00 mm	7,10 mm	7,50 mm	6,90 mm	7,00 mm	6,10 mm
%10 odun katranı + EBY	7,00 mm	0,00 mm	5,80 mm	0,00 mm	8,75 mm	9,00 mm
%10 odun katranı	6,50 mm	7,20 mm	7,70 mm	7,70 mm	7,80 mm	6,90 mm
Kontrol	7,50 mm					

Tablo 12. Farklı sürelerde toplanan sularla hazırlanan besi ortamında 2 hafta sonunda meydana gelen mantar gelişimi

2 HAFTA SONRA	6 saat		1 gün		1 hafta	
	T.V.	C.P.	T.V.	C.P.	T.V.	C.P.
% 20 odun katranı + EBY	7,00 mm	0,00 mm	6,40 mm	0,00 mm	5,30 mm	6,60 mm
%20 odun katranı	7,10 mm	7,20 mm	9,00 mm	8,00 mm	8,20 mm	6,40 mm
%10 odun katranı + EBY	9,00 mm	0,00 mm	9,00 mm	0,00 mm	9,00 mm	9,00 mm
%10 odun katranı	9,00 mm	7,70 mm	9,00 mm	9,00 mm	9,00 mm	9,00 mm
Kontrol	9,00 mm					

Tablo 13. Farklı sürelerde toplanan sularla hazırlanan besi ortamında 3 hafta sonunda meydana gelen mantar gelişimi

3 HAFTA SONRA	6 saat		1 gün		1 hafta	
	T.V.	C.P.	T.V.	C.P.	T.V.	C.P.
% 20 odun katranı + EBY	7,00 mm	0,00 mm	6,60 mm	0,00 mm	6,00 mm	6,60 mm
%20 odun katranı	6,90 mm	7,00 mm	9,00 mm	8,00 mm	8,30 mm	6,20 mm
%10 odun katranı + EBY	9,00 mm	0,00 mm	9,00 mm	0,00 mm	9,00 mm	9,00 mm
%10 odun katranı	8,00 mm	8,50 mm	9,00 mm	9,00 mm	9,00 mm	9,00 mm
Kontrol	9,00 mm					

3.4. Biyolojik Testler

3.4.1. Mantar Çürüklük Testi

EN 113 standart testi öncesi örnekler yıkanma testine tabi tutulmuştur. Çürüklük testinde beyaz (*Trametes versicolor*) ve esmer çürüklük mantarları (*Coniophora puteana*) kullanılmıştır. Test sonrası elde edilen ağırlık kayıpları ve örneklerin rutubet içeriklerinin ortalaması (X) ve standart sapması (S) *Trametes versicolor* mantarı için Tablo 14’de, *Coniophora puteana* mantarı için Tablo 15’de verilmiştir.

Tablo 14. *Trametes versicolor* mantarına maruz bırakılan örnek gruplarının ağırlık kayıpları ve rutubet içerikleri

<i>Trametes versicolor</i>	Ağırlık kaybı (%)				Rutubet içeriği (%)			
	Test		Kontrol		Test		Kontrol	
Kombinasyonlar	X	S	X	S	X	S	X	S
%10 odun katranı	2,23	0,40	16,03	2,73	26,91	1,43	50,40	4,49
%10 odun katranı + EBY	6,10	1,00	14,59	1,76	27,40	0,70	51,10	3,21
%20 odun katranı	1,35	0,38	18,13	4,71	26,14	0,35	57,14	9,44
%20 odun katranı + EBY	3,41	0,31	15,58	1,39	25,49	0,32	50,87	2,87

Trametes versicolor mantarına maruz bırakılan test örneklerinde %10 odun katranı + EBY ile empenye edilen örnekler hariç meydana gelen ağırlık kaybı %5 hatta %3’ün altındadır. Ancak %10 odun katranı + EBY ile empenye edilen örneklerde meydana gelen kayıp % 6,10’dur. Test örneklerinin rutubet içeriği hemen hemen aynı oranlarda olmakla birlikte kontrol örneklerinin yarısı kadardır.

Tablo 15. *Coniophora puteana* mantarına maruz bırakılan örnek gruplarının ağırlık kayıpları ve rutubet içerikleri

<i>Coniophora puteana</i>	Ağırlık kaybı (%)				Rutubet içeriği (%)			
	Test		Kontrol		Test		Kontrol	
Kombinasyonlar	X	S	X	S	X	S	X	S
%10 odun katranı	1,53	0,79	27,19	5,52	30,58	4,67	78,64	13,74
%10 odun katranı + EBY	2,43	1,82	30,17	5,70	27,96	3,07	91,60	19,99
%20 odun katranı	1,44	0,74	29,61	5,84	25,80	1,16	84,00	12,77
%20 odun katranı + EBY	4,90	3,10	22,46	1,23	25,80	0,80	70,83	7,28

Tüm gruplarda *Coniophora puteana* mantarlarına maruz bırakılan örneklerdeki ağırlık kayıpları %5'in altında bulunmuştur.

3.4.2. Böcek Testi

EN 46-06 standardına göre *Hylotrupes bajulus* böceğine 4 hafta süreyle maruz bırakılan örneklerde canlı kalan larva sayıları ortalaması (X) ve standart sapması (S) yüzde olarak (%) Tablo 16'da verilmiştir.

Tablo 16. *Hylotrupes bajulus* böceğine maruz bırakılan örneklerde canlı kalan larva miktarı (%)

Kombinasyonlar	Hayatta kalan larva sayısı (%)			
	Min	Mak	X	S
%10 odun katranı	40	100	72	22,80
%10 odun katranı + EBY	40	80	60	16,33
%20 odun katranı	20	40	36	8,94
%20 odun katranı + EBY	20	60	48	17,89
Sadece EBY	60	100	80	16,33
Kontrol	0	80	70	28,28

Hayatta kalan en fazla larva sayısına sadece epoksitlendirilmiş bezir yağı ile emprenye edilen örneklerde rastlanmıştır. En az larva sayısına ise %20 odun katranı ile emprenye edilen örneklerde rastlanmıştır.

3.5. Mekanik Testler

Kullanılan emprenye maddelerinin odunun mekanik özelliklerini nasıl etkilediği yapılan testlerle belirlenmeye çalışılmıştır.

3.5.1. Eğilme Direnci

Çeşitli kombinasyonlarla emprenye edilen ve edilmeyen (kontrol) örneklerin eğilme dirençlerine ait aritmetik ortalama (X), minimum (Min), maksimum (Mak) ve standart

sapma (S) değerleri Tablo 17’ de verilmektedir. Aynı tabloda eğilme direnci üzerine emprenye kombinasyonlarının etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları verilmektedir.

Tablo 17. Örneklerin ortalama eğilme direnci değerleri

Kombinasyonlar	Eğilme Direnci (N/mm ²)				
	Min	Mak	X	S	Homojenlik grubu
%10 odun katranı	74,23	89,86	79,61	5,32	A*
%20 odun katranı	62,49	92,90	74,80	12,91	A
Kontrol	67,55	116,44	91,72	14,78	B

*Duncan testine göre aynı harfi taşıyan gruplar arasında istatistiksel olarak fark yoktur.

Tablo 17’ ye göre emprenyeli örneklerden en yüksek eğilme direnci %10 odun katranı ile emprenye edilen örneklerde bulunmuştur (79,61 N/mm²). Kontrol örneklerinin eğilme direnci değeri ise 91,72 N/mm² olarak bulunmuştur.

Sonuçlar incelendiğinde; odun katranı ile emprenye odunun eğilme direncinde bir miktar azalışa neden olduğu görülmüştür.

3.5.2. Eğilmede Elastikiyet Modülü

Çeşitli kombinasyonlarla emprenye edilen ve edilmeyen (kontrol) örneklerin eğilmede elastikiyet modülüne ait aritmetik ortalama (X), minimum (Min), maksimum (Mak) ve standart sapma (S) değerleri Tablo 18’de verilmektedir. Aynı tabloda eğilme direnci üzerine emprenye kombinasyonlarının etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları verilmektedir.

Tablo 18. Örneklerin ortalama eğilmede elastikiyet modülü değerleri (N/mm²)

Kombinasyonlar	Eğilmede Elastikiyet Modülü				
	Min	Mak	X	S	Homojenlik grubu
%10 odun katranı	11444,48	14666,25	13087,56	1611,85	A*
%20 odun katranı	10725,83	14824,69	12928,52	1684,36	A
Kontrol	9877,23	15191,81	12963,87	1691,49	A

*Duncan testine göre aynı harfi taşıyan gruplar arasında istatistiksel olarak fark yoktur.

Tablo 18 incelendiğinde odun katranı ile emprenye odunun eğilmede elastikiyet modülünde fazla bir değişmeye neden olmadığı belirlenmiştir.

3.5.3. Liflere Paralel Basınç Direnci

Çeşitli kombinasyonlarla emprenye edilen ve edilmeyen (kontrol) örneklerin liflere paralel basınç direncine ait aritmetik ortalama (X), minimum (Min), maksimum (Mak) ve standart sapma (S) değerleri Tablo 19’da verilmektedir. Aynı tabloda eğilme direnci üzerine emprenye kombinasyonlarının etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları verilmektedir.

Tablo 19. Örneklerin ortalama liflere paralel basınç direnci değerleri (N/mm²)

Kombinasyonlar	Liflere Paralel Basınç Direnci				
	Min	Mak	X	S	Homojenlik grubu
%10 odun katranı	42,95	49,69	47,46	2,76	A
%20 odun katranı	51,94	58,27	54,64	2,57	B
Kontrol	51,22	66,77	56,67	6,00	BC

*Duncan testine göre aynı harfi taşıyan gruplar arasında fark yoktur.

Tablo 19’ a göre en yüksek liflere paralel basınç direnci değeri kontrol örneklerinden elde edilmiştir. %20 odun katranı ile emprenye edilen örneklerde liflere paralel basınç direnci 54,64 N/mm² olarak bulunmuştur. En düşük liflere paralel basınç direnci değeri ise % 10 odun katranı ile emprenye edilen örneklerde bulunmuştur.

Yapılan Duncan testi sonucu %20 odun katranı ve kontrol örneklerinin liflere paralel basınç direnci değerlerinde istatistiksel olarak bir fark yoktur.

3.6. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Deney örneklerine yapılan TG analizi sonucu her bir deney örnek grubu 2,5 K/dk. hızla 600 °C’ ye kadar ısıtılmıştır. Örneklerin bozulmaya başladığı sıcaklık değeri ve bozulduğu sıcaklık değeri ile sıcaklığa bağlı olarak kalan kütle miktarı % olarak Tablo 20’ de verilmiştir

Tablo 20. TG analizi sonucu elde edilen veriler

Emprenye Madde Kombinasyonu	Başlangıç sıcaklığı (°C)	Bozulma sıcaklığı (°C)	TG/ %							
			%20	%30	%40	%50	%60	%70	%80	%90
%20 odun katranı	304,1	369,6	506,9	386,3	369,7	357,3	339,9	316,7	285,6	248,6
%20 odun katranı+ EBY	320,2	368,1	465,8	415,8	388,2	373,4	362,7	349,1	327,6	289,3
%10 odun katranı	327,9	370,7	454,6	415,3	391,7	376,7	365,9	352,9	331,3	292,3
Sadece EBY	322,8	363,2	541,1	433,8	381,5	366,8	357,5	345,0	326,5	296,1
Kontrol	303,4	345,4	498,6	426,3	362,5	349,8	340,1	327,1	309,0	278,3

Örneklerin karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürün verimi artan karbonizasyon sıcaklığı ile azalmıştır. Düşük karbonizasyon sıcaklığında katı ürün veriminin yüksek olması, numunelerin kısmen bozunduğunun göstergesidir

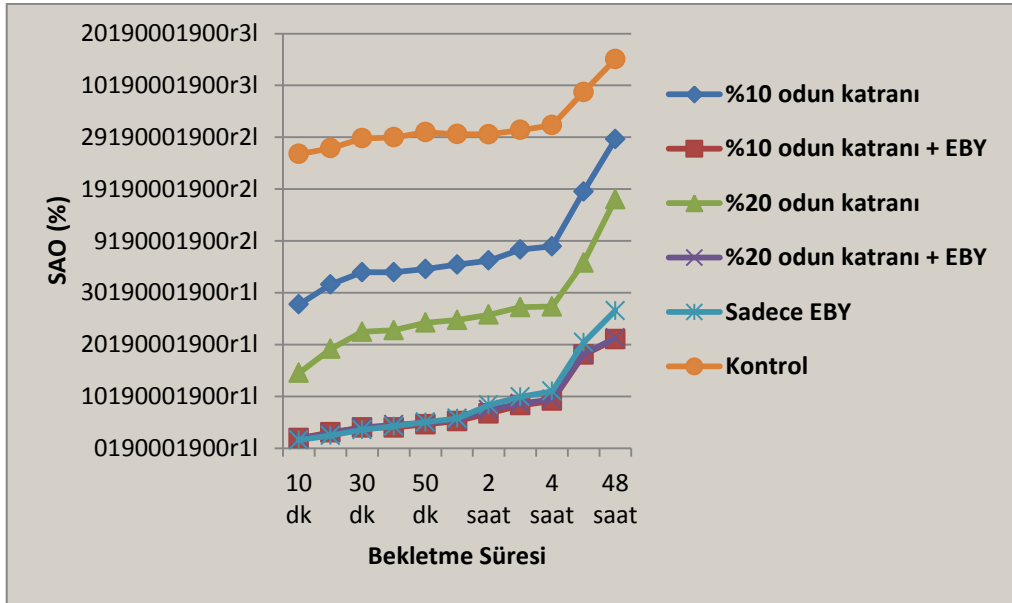
Emprenyesiz kontrol örneklerinin başlangıç bozunma sıcaklığı emprenyeli örneklerden düşüktür. Emprenyeli örneklerden başlangıç bozunma sıcaklığı en düşük olan grup %20 odun katranı ile emprenye edilen örneklerdir. Ancak asıl bozulma sıcaklığı en düşük olan grup sadece EBY ile emprenye edilen örneklerdedir. Başlangıç bozunma sıcaklığı en yüksek olan örnek grubu ise %10 odun katranı ile emprenye edilen örneklerdir. Aynı şekilde asıl bozunma sıcaklığı en yüksek olan örnek yine %10 odun katranı ile emprenye olan örneklerdir.

4. TARTIŞMA

4.1. Su Alma ve Boyutsal Kararlılık

4.1.1. Su Alma

Örneklerin farklı bekletme sürelerinde su alma miktarına ilişkin grafik Şekil 33’de gösterilmiştir.



Şekil 33. Suda bekletme sürelerinin su alma miktarına etkisi

Şekil 33’deki grafiğe göre en fazla su alan örnek grubu kontrol örneklerinden sonra %10 odun katranı ile empenye edilen örneklerde bulunmuştur. En az su alma oranı ise %10 odun katranı + EBY ile empenye edilen örneklerden elde edilmiştir. Ancak; en az su alma oranına ilişkin benzer sonuçlar %20 odun katranı + EBY ve sadece EBY ile empenye edilen örneklerden de elde edilmiştir.

Buradan epoksitlendirilmiş bezir yağı ve odun katranı kombinasyonunun, odunun su alma oranını oldukça düşürdüğü görülmektedir. Bunun temel nedeni; bezir yağının yapısında bulunan yağ asitlerinden kaynaklanmaktadır. Bezir yağının ana yağ asitlerinden olan linoleik asit, karbon-karbon çifte bağ barındırmaktadır. Bu bağlar epoksitlendirildiği

zaman oldukça reaktif olmakta ve odunun OH gruplarıyla bağ yapmaktadır (Temiz vd., 2008b).

Bitkisel yağlarla muamelede herhangi bir modifikasyon işlemi uygulanmadığı takdirde yüksek su itici etkinlik değeri için oduna yüksek miktarda yağ emprenye edilmesi gerekmektedir ($500-600 \text{ kg/m}^3$). Yüksek miktarda yağ ile emprenye odunu pahalı hale getirmekte ve zamanla yağ yüzeye çıkarak “kanama” diye tabir edilen problem ortaya çıkmaktadır. Bu tip çalışmalarda odun boşluklarının bitkisel yağlar ile doldurulması amaçlanmakta ve suyun girişi fiziksel olarak engellenmektedir. Bu tez çalışmasında daha az yağ kullanarak ve yağ reaktif edilerek odun bileşenleri ile bağ yapması amaçlanmıştır. Bu sayede suyun bağlanabileceği yerlere yağ asitlerinin bağlanması sağlanmıştır.

Kullanılan emprenye maddelerinin su iticilik etkinliği retensiyon miktarları ile eş değer oranda bulunmuştur. Yani retensiyon miktarı yüksek olan örnek gruplarının su iticiliği daha yüksek çıkmıştır.

Daha önce epoksi ile yapılan çalışmalarda epoksinin odunun boyutsal kararlılığını iyileştirdiği kanıtlanmıştır (Schroeder ve Parameswaran, 1985). Benzer sonuçlar bu çalışmada da elde edilmiş hatta epoksinin, odun katranının da boyutsal stabilizasyonunu iyileştirdiği görülmüştür.

Epoksinin yanında bezir yağının da odunun su alma oranını düşürdüğü bilinmektedir. Çünkü bezir yağı doğada hidrofobiktir (ASTM-D234-82, 1998; Chemwatch, 2007; Dubey, 2010). Bezir yağı hücre çeperine nüfuz edebilmek için oldukça büyük yağ moleküllerine sahiptir bu yüzden bezir yağı şişmeyen kimyasal olarak düşünülür (Hill, 2006; Olsson vd., 2001; Dubey, 2010).

Rosenqvist (2000), bezir yağının odun içerisindeki yayılımını MAR (Microautoradiography) ve ESEM (Environmental Scanning Electron Microscopy) cihazlarıyla incelemiş ve bezir yağının yaz odunu hücrelerinin lümenlerine tamamen ya da kısmen yerleştiğini bulmuştur.

Temiz vd. (2006a), bezir yağı + borik asit ile emprenye ettikleri ağaç malzemenin odunun boyutsal kararlılığına etkisini incelemişler ve örneklerin 264 saat su içerisinde bekletilmesinin ardından test örneklerinde (%13-20), kontrol örneklerine göre (%87) daha düşük su alma miktarı bulmuşlardır.

Temiz vd. (2008b) oduna hidrofobik özellik kazandırmak için odunu bazı yağlarla ve silikon ile emprenye etmişlerdir. Çeşitli biyositler (PBA, Formik asit, BA, mandalik asit)

ile bezir yağı ve tall yağı birleşiminin odunun su alma oranını azalttığını bunun ise lümenlerin yağ ile kaplanmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir.

Temiz vd. (2010a)'nin yaptığı başka bir çalışmada biyo-yağ ile emprenye edilen örneklerin odun çürütücü organizmalara karşı etkisinin araştırılmasında yaptıkları su alma testinde biyo-yağ ile emprenye edilen örneklerin emprenyesiz örneklere göre daha düşük su absorpsiyonu olduğunu bulmuşlardır.

Bazyar vd. (2010) bezir yağı ile sıcak yağ işlemine tabi tuttıkları karakavak örneklerinin bazı fiziksel özelliklerini incelemişler ve %80-106 oranında artan ağırlık artışı ile örneklerde oldukça düşük su alma oranları bulmuşlar.

Temiz, A. ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise piroliz yağının hidrofobik karakteristik özelliklerini incelemişler ve piroliz yağı ile emprenye ettikleri örneklerde kontrol örneklerine göre daha düşük su alma miktarı bulmuşlardır ve bu durumun yağın odunda mekanik bir engel oluşturması sebebiyle meydana geldiğini belirtmişlerdir (Temiz vd., 2008a).

Lyon vd. (2007), odun örneklerini farklı konsantrasyonlarda hazırlanan bor ile emprenye ettikten sonra bezir, soya ve kanola yağı ile ikinci emprenye işlemi uygulamışlardır. Bu ikinci emprenye işlemi sayesinde borun odundan yıkanması geciktirilmiş, odunda yaklaşık olarak % 25-40 oranında borik asit kalmış ve en iyi sonucu ise bezir yağı ile emprenye ettikleri örneklerde bulmuşlardır. Bunun nedeninin ise bezir yağının yapısına ve kuruma özelliklerine bağlı olduğunu belirtmişlerdir.

Wang ve Cooper (2005)'un yaptığı çalışmada farklı sıcaklık ve sürelerde oduna uygulanan palmye yağı, soya yağı ve yağlı mum arasındaki su alma oranlarını karşılaştırmışlardır. Elde edilen verilere göre kullanılan her üç yağda farklı oranlar tespit edilmiştir ve 220°C' de 4 saat boyunca oduna mum yağı uygulanması sonucunda %60'dan daha fazla oranda su iticilik tespit edilmiştir. Bu durumda odunun su alma oranı kullanılan yağın özelliklerine, yağın retensiyon miktarına, yağın odundan yıkanmasına ve uygulanan emprenye işlemine bağlı olduğu kanısına varmışlardır.

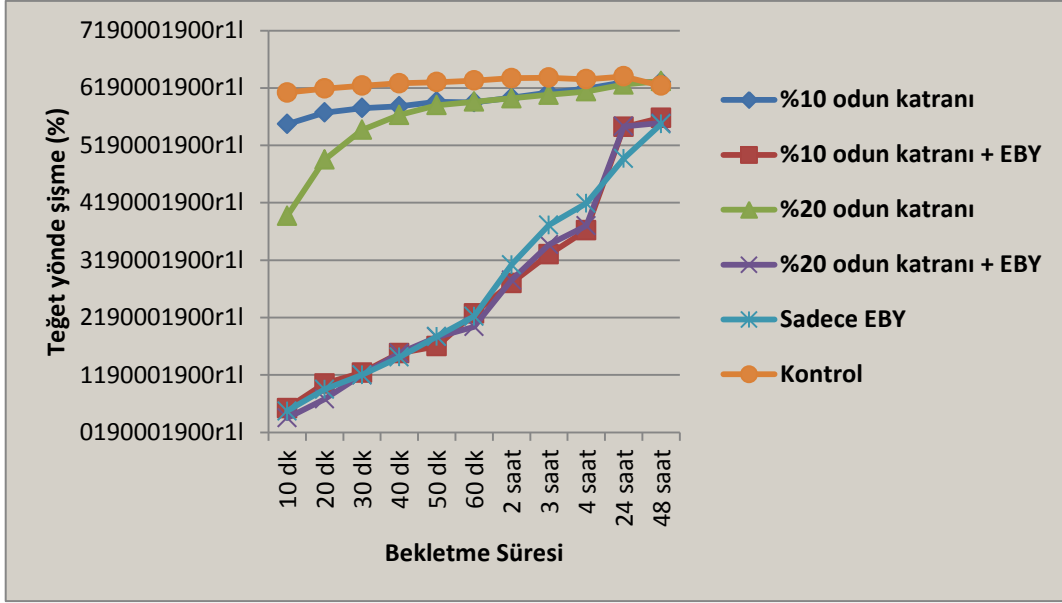
Van Ekeveld vd. (2011) sarıçam odun örneklerini bezir yağı, odun yağı, hindistan cevizi yağı ve tall yağı ile muamele etmişler; su alma deneyinde 96 saat sonunda %66-89 oranında su iticilik kazandığı, su alma değerinin ise yaklaşık %20 civarında olduğu bulmuşlardır. Kuruyan yağlar (bezir yağı gibi) kuruma özelliklerinden dolayı oduna suyun girişini engelleyen bir tabaka oluşturduğundan su alma oranının düşük çıktığı sonucuna varmışlardır.

Tomak (2011b) yaptığı çalışmada sarıçam ve kayın odun örneklerini farklı konsantrasyonlarda (%1, %2, %5) önce borlu bileşiklerle (borik asit, boraks, tarım bor) ardından bitkisel yağlarla (findık, soya, mısır, ayçiçeği, kanola ve atık yağ) emprenye etmiş ve örneklerin su alma oranlarını araştırmıştır. Sarıçam örneklerinin 336 saat su içinde bekletilmesi sonrasındaki SAO (su alma oranı) değerleri, sadece borlu bileşikler ile emprenye edilmiş örnekler için %125-156 arasındadır. Borik asit + yağ ile muamele edilen örnekler için SAO değerleri %11-28; tarım bor + yağ ile muamele edilen örnekler için SAO değerleri %12,5-26; borik asit + yağ ile muamele edilen örnekler için SAO değerleri %17-40 ve sadece yağ ile emprenye edilen örnekler için SAO değerleri %16-33, arasında bulunmuştur. 336 saat sonrasındaki SAO değeri kontrol sarıçam örnekleri için %146 olmuştur. Bu çalışmada konsantrasyon arttıkça retensiyonun bir miktar azaldığı görülmüş ve retensiyon miktarlarının 379- 563 kg/m³ arasında olduğu bulunmuştur. Bu tez çalışmasında ise 48 saat sonunda sadece odun katranı ile emprenye edilen örneklerde su alma oranı % 14-59 arasında bulunurken odun katranı + EBY ile emprenye edilen örneklerde % 2-21 oranında bulunmuştur. Bu örneklerin retensiyon miktarları ise 44-100 kg/m³ arasında olduğu görülmüştür.

4.1.2. Boyutsal Kararlılık Testi

4.1.2.1. Teğet Yönde Meydana Gelen Değişim

Örneklerin farklı sürelerde teğet yönde boyutlarında meydana gelen değişime ilişkin grafik Şekil 34'de gösterilmiştir.



Şekil 34. Örneklerin suda bekletme süresine bağlı olarak teğet yönde meydana gelen değişim

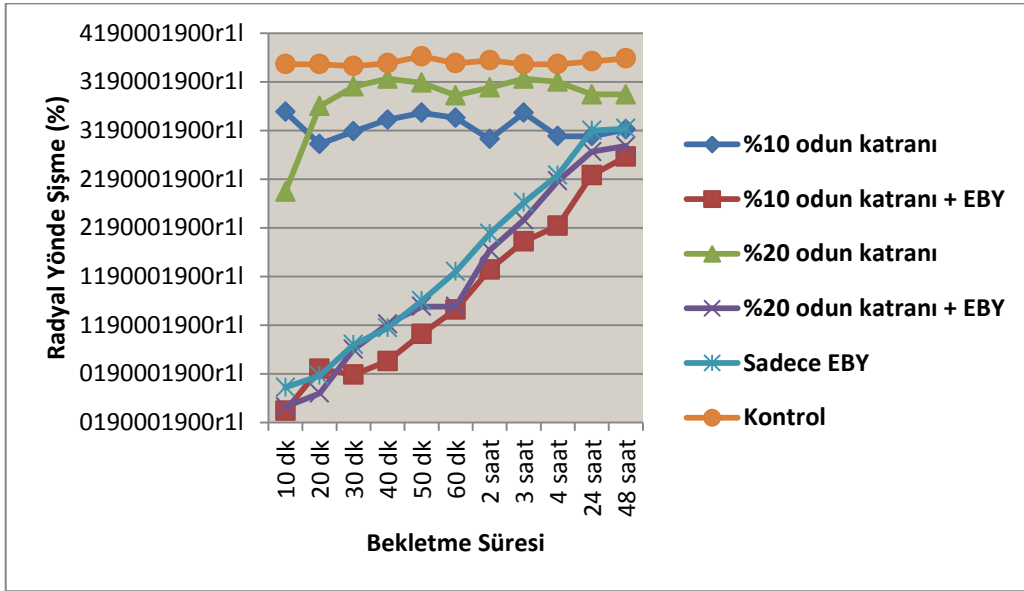
Şekil 34'deki grafiğe göre teğet yönde en düşük şişme oranı %10 odun katranı + EBY, %20 odun katranı + EBY ve sadece EBY ile emprenye edilen örneklerde bulunmuştur. Bu değer 48.saatin sonunda yaklaşık %6'ya çıkmıştır. Bunun aksine teğet yöndeki en yüksek şişme oranı %20 ve %10 odun katranı ile emprenye edilen örneklerde bulunmuştur. Elde edilen bulgular incelendiğinde; epoksitlendirilmiş bezir yağı ile ikinci emprenye odunun teğetsel genişleme miktarını azalttığı belirlenmiştir. Bunun muhtemel nedeni ise daha önce açıklandığı üzere bezir yağı bileşenlerinin epoksitlendirilmesi sonrası odunun hidroksil grupları ile bağ yapımından kaynaklanabilir.

Temiz vd. (2010b) yaptığı çalışmada bitkisel yağlarla (soya, fame ve bezir yağı) emprenye ettikleri sarıçam odunlarını 2 hafta süreyle boyutsal kararlılık testine tabi tutmuşlardır. Yarım saat sonunda en az teğetsel genişleme oranını bezir yağı ile emprenye edilen örneklerde (yaklaşık %1 civarı) tespit etmişlerdir.

Yapılan birçok araştırmada özellikle 100–230°C arasındaki sıcaklıklarda ve 2–48 saat süreli ısı işlem uygulamasıyla, kayın, kızılcağaç, meşe, okaliptus, kavak, sarıçam, fin çamı akçağaç, huş, ladin, göknar gibi ağaç türlerinde meydana gelen boyutsal stabilite değişiklikleri incelenmiş ve sonuçta genellikle sıcaklığın ve sürenin artmasıyla birlikte kullanılan tekniğe de bağlı olarak %55–90'a varan bir boyut stabilizasyonu sağlanmıştır (Feist and Sell, 1987; Giebeler, 1983; Burmester, 1973; Viitaniemi, 1997).

4.1.3. Radyal Yönde Meydana Gelen Değişim

Örneklerin farklı sürelerde radyal yönde meydana gelen değişime ilişkin grafik Şekil 35’de gösterilmiştir.



Şekil 35. Örneklerin suda bekletme süresine bağlı olarak radyal yönde meydana gelen değişim

Şekil 35’deki grafiğe göre radyal yönde en fazla şişme oranına kontrol örneklerinden sonra %10 ve %20 odun katranı ile emprenye edilen örneklerde bulunmuştur. Radyal yönde en az şişme oranına ise %10 odun katranı + EBY, %20 odun katranı + EBY ve sadece epoksi ile emprenye edilen örneklerde bulunmuştur.

Her bir örnek grubu için radyal yönde meydana gelen değişim, örneklerin teğet yönünde meydana gelen değişime benzer sonuçlar elde edilmiştir. Radyal yönde meydana gelen değişim teğet yönde meydana gelen değişimin yarısı kadar bulunmuştur.

4.3. Zehirlilik Testi

Yapılan teste göre farklı emprenye kombinasyonlarından elde edilen yıkanma suları ile hazırlanan malt-agar çözeltilisinde esmer çürüklük mantarının beyaz çürüklük mantarına göre daha yavaş gelişme gösterdiği bulunmuştur

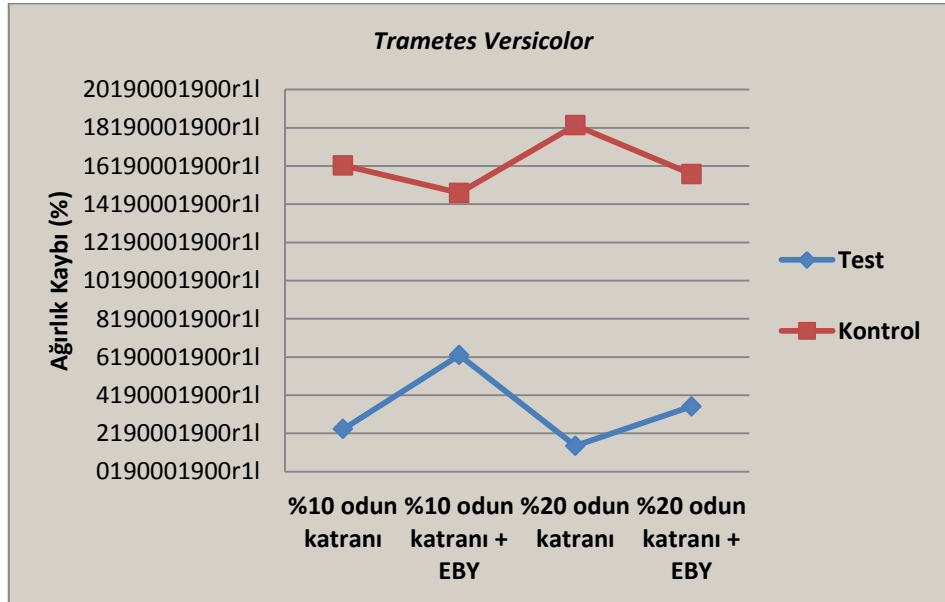
%20 odun katranı + EBY ve %10 odun katranı + EBY ile emprenye edilen örneklerin 6 saat ve 1 gün sonunda toplanan yıkanma suları ile hazırlanan malt agar çözeltilisinde 1 hafta, 2 hafta ve 3 hafta sonrasında *Coniophora puteana* mantarı hiçbir gelişme göstermemiştir. *Trametes versicolor* mantarı ise her durumda gelişme göstermiştir.

Yapılan çalışma sonucuna göre emprenye kombinasyonlarının yıkanması sonucu elde edilen sular *Trametes versicolor* mantarı için zehirli özellik göstermezken, %20 odun katranı + EBY ve %10 odun katranı + EBY örneklerinden 6 saat ve 1 gün sonunda toplanan sular *Coniophora puteana* mantarına karşı zehirli özellik göstermiştir.

4.4. Biyolojik Testler

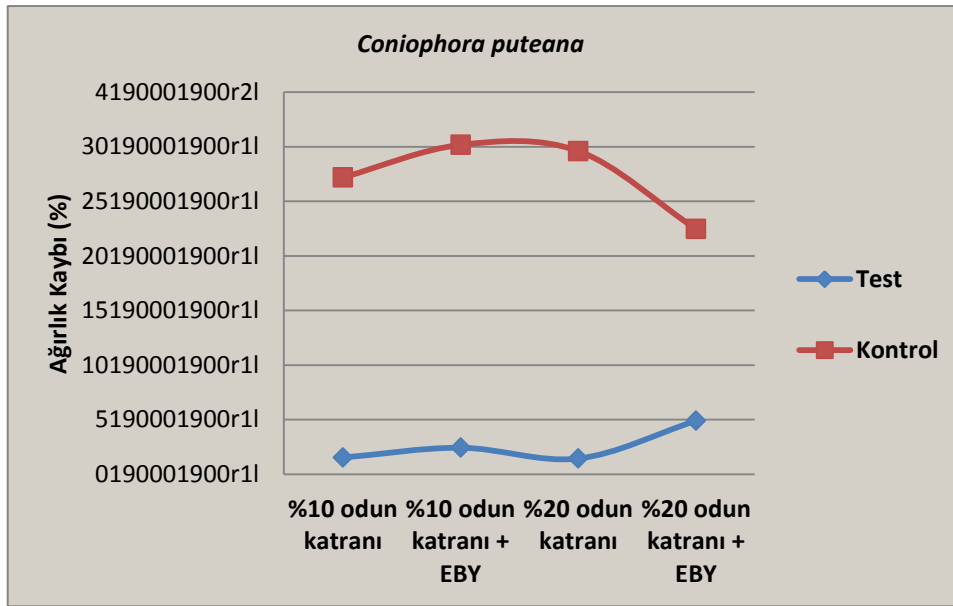
4.4.1. Mantar Çürüklük Testi

Yapılan mantar çürüklük testi sonrası her bir emprenye kombinasyonu ve her bir mantar türü için test ve kontrol örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı değerleri (%) grafiksel olarak aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 36. *Trametes versicolor* mantarına maruz kalan örneklerde meydana gelen ağırlık kaybı değerleri (%)

Çürüklük testi öncesi tüm test örnekleri yıkanma testine tabi tutulmuştur. *Trametes versicolor* mantarına maruz kalan test örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı sınır değer olan %5'in altındadır. Ancak %10 odun katranı + EBY ile emprenye edilen örneklerde %5'in üstünde ağırlık kaybı meydana gelmiştir ki bu değer çok yüksek olmamakla birlikte % 6,10'dur. Ancak %20 konsantrasyonda elde edilen değer oldukça iyi olduğundan %10 odun katranı + EBY ile emprenye edilen örneklerin konsantrasyonu veya retensiyon miktarı arttırılabilir.



Şekil 37. *Coniophora puteana* mantarına maruz bırakılan örneklerde meydana gelen ağırlık kaybı değerleri (%)

Coniophora puteana mantarına maruz kalan test örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı %5'e eşit veya bu değerinin altındadır. Kontrol örneklerindeki ağırlık kayıpları ise %20'nin üstündedir. Elde edilen bulgulara göre; her bir kombinasyon *Coniophora puteana* mantarına karşı etkili olduğu bulunmuştur. Bu emprenye kombinasyonlarında bu mantarın gelişimi olmamaktadır.

Isıl işlem sonucu açığa çıkan odun katranının mantarlara karşı zehirlilik durumu incelendiğinde, *Trametes versicolor* ve *Coniophora puteana* mantarlarına karşı etkili olduğu ve odunda genellikle %5'in altında ağırlık kaybı meydana getirdiği bulunmuştur. Bunun temel nedeni ısıtma işlemi sonucu açığa çıkan reçinenin yapısında bulunan ekstraktif maddeler ve ısıtma işlemi sonucu odunun asli bileşenlerinin depolimerizasyonudur. Ekstraktif

maddeler (reçine, tanen vb.), odunun doğal dayanımının belirlenmesinde en önemli faktör olarak bilinmektedir. Ekstraktif maddelerden arındırılmış odun çürümeye karşı hassas olmaktadır. Benzer şekilde çürüklüğe karşı eğilimi olan oduna, öz odun ekstraktiflerinin ilavesi sonucu çürüklüğe karşı direnci artabilir. Bazı durumlarda, çürüklük direnci öz odun bileşenlerindeki değişiklikler ile zayıf şekilde uygunluk gösterir. Diğer taraftan, ekstraktif maddeler canlı ağaca saldıran organizmalara karşı spesifik aktiviteler göstermektedir. Ayrıca, bazı dayanıklı öz odunlar, birbirleriyle sinerjistik olarak etkileşimde bulunan düşük toksik özellikteki ekstraktif bileşenleri içerebilir. Örneğin, *Larix* gibi bazı türler oduna çok az veya hiç koruma sağlamayan büyük miktarda ekstraktif maddeleri üretebilmektedir. Oysa bir türdeki toplam ekstraktif madde içeriği çürüklük direnci ile ilişkilidir. Mikroorganizmaların uzaklaştırılmasında, hücre çeperindeki ekstraktif maddeler hücre lümeninde bulunan ekstraktif maddelerden daha etkilidir (Taylor vd., 2002).

Odunun asli bileşenlerinin depolimerizasyonu sonucu ortaya çıkan biyo-yağın mantara karşı etkili olduğu yapılan bazı çalışmalarda bildirilmektedir (Temiz vd., 2010a). Ayrıca epoksitlendirilmiş bezir yağının odun bileşenleri ile bağ kurması sonucu reçinenin odundan yıkanarak uzaklaşmasını engelleyebileceği düşünülmektedir. Böylelikle hem yağların su itici etkisi hem de ekstraktif maddelerin doğal dayanıma etkisi bir sinerji oluşturabilir. Çünkü mikroorganizmaların odundaki tahribatı odunun rutubet içeriği ile yakından ilişkilidir. Beyaz çürüklük mantarları tahribat için daha düşük rutubet miktarına ihtiyaç duyarken, esmer çürüklük mantarları biraz daha fazla, yumuşak çürüklük mantarları ise en fazla rutubet miktarına ihtiyaç duyarlar (Rowell, 2005). Odundaki rutubet içeriğinin %20 ve altında tutulması odunu mantar tahribatına karşı korumanın en etkili yolundan biridir (Yalınkılıç vd., 1999b)

Viitanen ve Kortelainen (2011) ısıtılmış sarıçam örneklerine esmer çürüklük mantarlarının (*Coniophora puteana* ve *Poria placenta*) etkili olmadığını ve termal modifikasyonun sarıçam örneklerinin çürüklük dayanımını önemli ölçüde artırdığı sonucuna varmışlardır.

Temiz vd. (2010a) sarıçam pirolizinden elde edilen biyo-yağ ile emprenye yaptıkları örneklerin çürüklük testi sonrası esmer çürüklük mantarı olan *Poria placenta*'ya karşı oldukça etkili olduğu belirtilmiştir.

Tomak vd. (2011c) yaptıkları çalışmada bitkisel materyallerden (findık, ayçiçeği, kanola, soya vb.) elde edilen yağlara borlu bileşenler katarak yaptıkları emprenye işlemi sonrası mantar çürüklük testinde ağırlık kayıpları %7-13 oranında olmuştur. Bu ağırlık

kayıpları bitkisel materyallerden elde edilen yağların mantarlara karşı etkili olmadığı sadece suyun hücreye girişini engelleyerek mantarların ihtiyaç duyduğu rutubetin alınmasını engelleyerek etki ettikleri bildirilmektedir.

Tomak (2011a) sadece yağlarla (fındık yağı, atık yağ, soya yağı, kanola yağı, mısır yağı, ayçiçeği yağı) emprenye ettiği yıkanmamış sarıçam örneklerinde ağırlık kayıpları %7-13 arasında, yıkanma sonrasındaki ağırlık kayıpları ise %10-16 arasında çıkmıştır.

Spear vd. (2006) bezir yağı ve kanola yağı ile emprenye ettikleri Korsika çamı odununda *Coniophora puteana* mantarı sonrasında meydana gelen ağırlık kaybı %8, kontrol örneklerinde ise %20 olarak bulunmuştur.

Sailer vd (1998) kenevir ve bezir yağı ile emprenye ettikleri odun örneklerin %25'ten daha az rutubet içerdiğini böylece mantar aktivitesine karşı dayanım kazandığını belirtmişlerdir. Bizim yaptığımız çalışmada da *Trametes versicolor* ve *Coniophora puteana* mantarlarına maruz bırakılan örneklerdeki rutubet içeriği %25-30 arasında bulunmuşlardır.

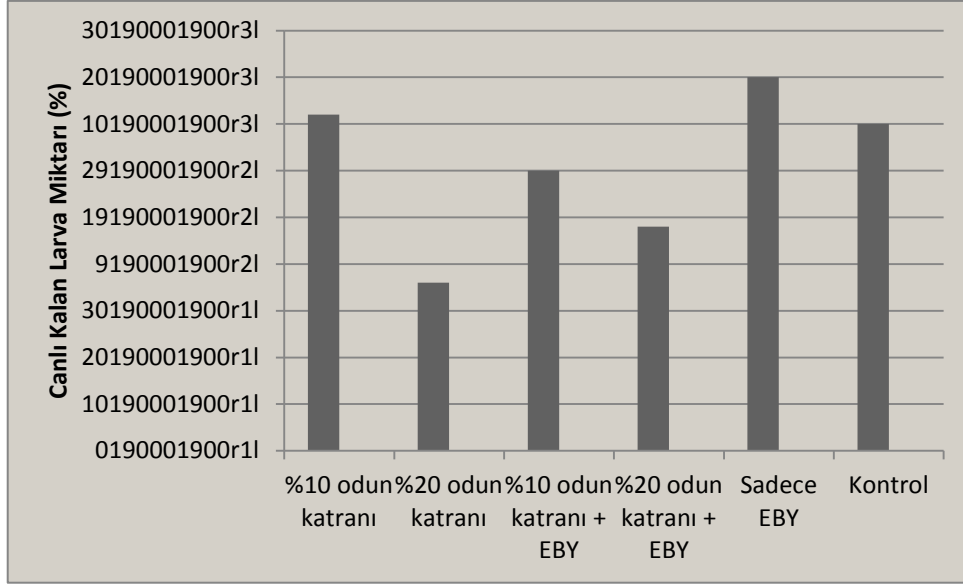
Pajaanen ve Ritschkoff (2002) *Coniophora puteana*, *Poria placenta* ve *Coriolus versicolor* mantarlarına maruz bırakılan tall, bezir ve kanola yağı ile emprenye edilen örneklerde mantar gelişiminin tam olarak engellenemediği ancak bu yağların oduna su alımının engellediği için herhangi bir ağırlık kaybı söz konusu olmadığını belirtmişlerdir.

Temiz vd. (2008a), bitkisel yağlarla (bezir, tall, palmiye, soya, kolza, ayçiçeği ve Hindistan cevizi yağı) emprenye ettikleri sarıçam odun örneklerinin esmer ve beyaz çürüklük mantarlarına karşı dayanımlarının örneklerin retensiyon miktarına bağlı olduğu ve retensiyon miktarı arttıkça odunun çürüklük mantarlarına karşı dayanımı arttığını belirtmişlerdir. Odunun rutubet içeriği azaldıkça ise odunun mantarlara karşı biyolojik dayanımı artmış olduğu bildirilmiştir.

Vuitanen vd. (1994), ısı işlem görmüş odunun saf kültür testlerinde *C. puteana* mantarına karşı istenilen seviyelerde direnç gösterdiğini belirlemişlerdir. Kahverengi çürüklük direnci, beyaz çürüklükle karşılaştırıldığında daha yüksek olduğunu bulmuşlardır.

4.4.2. Böcek Testi

EN 46 (2006) standardına göre yapılan böcek testinde emprenyeli deney örneklerinde canlı kalan larva miktarı Şekil 38'de gösterilmiştir.



Şekil 38. *Hylotrupes bajulus* böceğine maruz bırakılan örneklerde kalan canlı larva miktarı (%)

Şekil 38'e göre canlı kalan en fazla larva miktarı sadece EB ile emprenye edilen örneklerde bulunmuştur. Bunu sırasıyla %10 odun katranı ve %10 odun katranı + EB ile emprenye edilen örnekler takip etmektedir. En az larva miktarına ise %20 odun katranı ile emprenye edilen örneklerde rastlanmıştır. Bu durumda epoksitlendirilmiş bezir yağının *Hylotrupes bajulus* böceğine karşı zehirli olmadığı anlaşılmıştır. Çünkü bu örneklerde kalan larva sayısı kontrol örneklerinde kalan larva sayısından bile fazla çıkmıştır. Bunun aksine sadece %20 odun katranı ile emprenye edilen örnekler ise bu böcek türüne karşı oldukça zehirli özellik göstermiştir. Yani teste tabi tutulan 5 larvadan sadece 2 tanesi yaşamaktadır.

Farklı tipteki ekstraktifler ağaçta biyolojik fonksiyonların çeşitliliğini korumak için gereklidir. Örneğin; yağlar odun hücrelerinin enerji kaynağını oluştururken, düşük terpenoitler, reçine asitleri ve fenolikler odunu böcek ve mikrobiyolojik zararlılara karşı korumaktadır (Bozkurt ve Erdin, 2000). Bu çalışmada da odun katranı içerisinde bulunan ekstraktif maddeler sayesinde odunun böcek zararlısına karşı korunmuş olduğu görülmektedir.

Odun katranının konsantrasyon oranı arttıkça ve epoksitlendirilmiş bezir yağı ile emprenye edilmeden kullanıldığında *Hylotrupes bajulus* böceğine karşı olan zehirlilik değeri artmıştır.

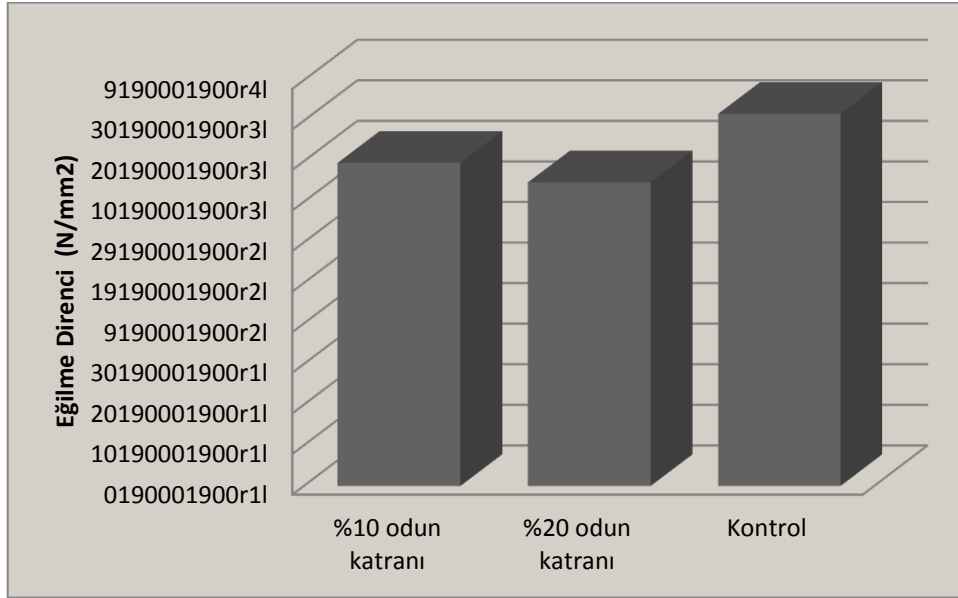
Temiz vd. (2010a), farklı piroliz sıcaklıkları ve farklı emprenye yöntemleriyle elde edilen biyoyağın odun bozundurucu organizmalardan biri olan *Hylotrupes bajulus* böceğine karşı etkinliğini araştırmışlardır. Biyoyağ ile emprenye edilen Sarıçam (*Pinus sylvestris L.*) örnekleri EN 47 standardına göre *Hylotrupes bajulus* böceğine karşı etkin olduğu belirlenmiştir.

4.5. Mekanik Testler

Yapılan mekanik testler sonucu elde edilen veriler grafikleştirilerek daha ayrıntılı olarak aşağıda verilmiştir.

4.5.1. Eğilme Direnci

Yapılan eğilme direnci sonrası bulunun ortalama eğilme direnci değerleri grafikleştirilerek Şekil 39’da verilmiştir.



Şekil 39. Örneklerin eğilme direnci grafiği

Şekil 39’daki grafiğe göre test örnekleri içinde en yüksek eğilme direnci değeri %10 odun katranı ile emprenye edilen örneklerde bulunmuştur (79,61 N/mm²). Kontrol

örneklerinin eğilme direnci ise $91,72 \text{ N/mm}^2$ olarak bulunmuştur. Literatür incelendiğinde bu değer daha önce sarıçam odun örnekleri üzerine yapılan çalışmada eğilme direnci değerlerine yaklaşık bir değerdir. Odun katranı ile emprenye odunun eğilme direncinde bir miktar azalmaya neden olduğu tespit edilmiştir.

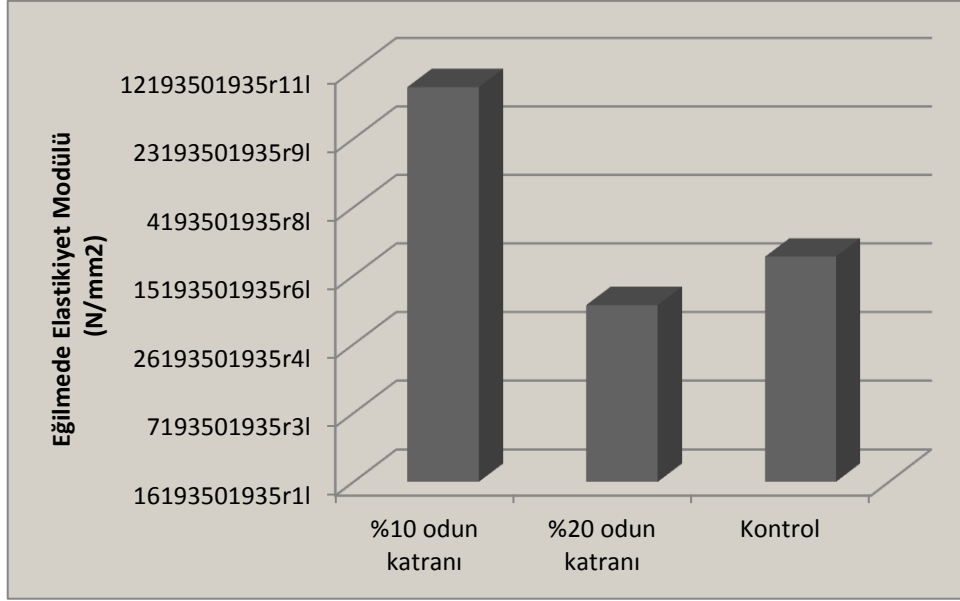
Yıldız vd. (2004) yaptığı çalışmada sarıçam kontrol örneklerinin eğilme direnci değerini $97,76 \text{ N/mm}^2$ olarak tespit etmişlerdir.

Keskin vd. (2003) tarafından yapılan çalışmada sarıçam odunlarının eğilme direnci değeri $104,21 \text{ N/mm}^2$ olarak tespit etmişlerdir. Yine Keskin (2004) yaptığı çalışmada sarıçam örneklerine ait eğilme direnci değerini $105,74 \text{ N/mm}^2$ olarak belirlemiştir. Özçiftçi vd. (2009) yaptığı bir çalışmada sarıçam odununun eğilme direncini $115,88 \text{ N/mm}^2$ olarak belirlemiştir. Odun katranı ile emprenye edilen örneklerin eğilme direnci daha önce sarıçam örnekleri üzerine yapılan eğilme direnci değerlerinden daha düşük çıkmıştır.

Batan (2009)' ın sanayi atığı bor yağı ile emprenye edilmiş sarıçam örnekleri üzerinde yaptığı eğilme direnci testinde, test örneklerinin eğilme direnci değerini basınç yöntemi ile emprenye ettiğinde $61,33 \text{ N/mm}^2$; daldırma yöntemiyle emprenye ettiğinde $61,33 \text{ N/mm}^2$ olarak bulmuştur. Kontrol örneklerinde ise bu değer $67,23 \text{ N/mm}^2$ olarak bulunmuştur. Bor yağına göre odun katranı ile emprenye edilmiş örneklerin eğilme direncinin daha yüksek olduğu görülmektedir ki bor yağı odundan çok kolay bir şekilde yıkanmaktadır.

4.5.2. Eğilmede Elastikiyet Modülü

Örneklerin eğilmede elastikiyet modülü değerleri Şekil 40'da grafik olarak gösterilmiştir.



Şekil 40. Örneklerin eğilmede elastikiyet modülü grafiği

Kontrol örneklerinin eğilmede elastikiyet modülü değeri $12963,87 \text{ N/mm}^2$ olarak bulunurken en yüksek değer %10 odun katranı ile emprenye edilen örneklerde bulunmuştur ($13087,56 \text{ N/mm}^2$).

Yıldız vd. (2004) yaptığı çalışmada sarıçam kontrol örneklerinin eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü değerlerini $10735,53 \text{ N/mm}^2$ olarak tespit etmişlerdir.

Keskin vd. (2003) tarafından yapılan çalışmada sarıçam odunlarının eğilmede elastikiyet modülü değerini $10070,14 \text{ N/mm}^2$ olarak tespit etmiştir. Yine Keskin (2004) yaptığı çalışmada sarıçam örneklerine ait eğilmede elastikiyet modülü değerleri $10087,096$ olarak belirlemiştir. Özçiftçi vd. (2009) yaptığı bir çalışmada sarıçam odununun eğilmede elastikiyet modülü değerini 11457 N/mm^2 olarak belirlemiştir.

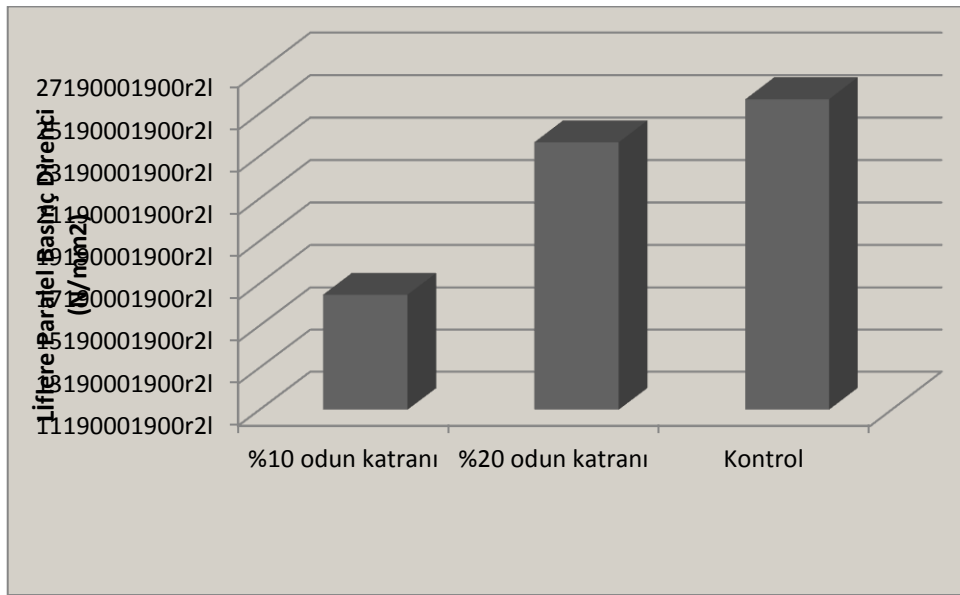
Yapılan test sonrası elde edilen sonuçlar daha önce sarıçam örnekleri ile yapılan çalışmalarla kıyaslandığında daha yüksek oranda elastikiyet modülü değeri sağlandığı görülmektedir. Bu durumda odun katranının sarıçam odununun eğilmede elastikiyet modülünü arttırdığı kanısına varılabilir.

Batan (2009)' ın sanayi atığı bor yağı ile emprenye edilmiş sarıçam örnekleri üzerinde yaptığı eğilme direnci testinde, test örneklerinin eğilmede elastikiyet modülü değerini basınç yöntemi ile emprenye ettiğinde $7691,16 \text{ N/mm}^2$; daldırma yöntemiyle emprenye ettiğinde $7968,58 \text{ N/mm}^2$ olarak bulmuştur. Kontrol örneklerinde ise bu değer

8355,72 N/mm² olarak bulunmuştur. Bor yağına göre odun katranı ile emprenye edilmiş örneklerin eğilmede elastikiyet modülü değerinin daha yüksek olduğu görülmektedir.

4.5.3. Liflere Paralel Basınç Direnci

Örneklerin liflere paralel basınç direnci değerleri Şekil 41' de grafik olarak gösterilmiştir.



Şekil 41. Örneklerin liflere paralel basınç direnci grafiği

Şekil 41'de görüldüğü gibi en yüksek liflere paralel basınç direnci değeri %20 odun katranı ile emprenye edilen örneklerde bulunmuştur (54,64 N/mm²). Kontrol örneklerinin liflere paralel basınç direnci değeri ise 56,57 N/mm²'dir.

Tomak vd. (2011c), boron bileşenlerini farklı atık yağlarla kombine edip emprenye maddesi olarak kullanmışlar. Sarıçam örnekleri kullanarak yaptıkları deneyde örneklerin liflere paralel basınç direnci değerlerini 40 N/mm² ile 60 N/mm² arasında bulmuşlardır.

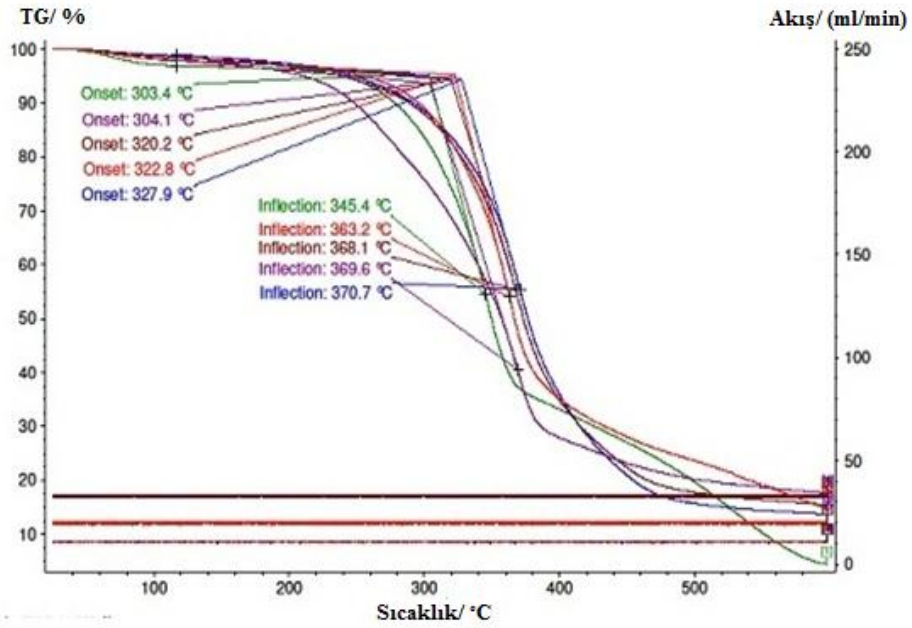
Dubey (2010) farklı sıcaklık ve sürelerde *Radiata çamı (Radiata pine)*'nin bezir yağı içerisinde ısıtılma tabii tutmuştur. Sıcaklığa bağlı olarak odunun dayanımı %19-40 oranında azalmıştır.

Tomak (2011a), bor bileşikleri + yağ ile emprenye ettiği sarıçam örneklerinde liflere paralel basınç direncini 39-63 N/mm² bulmuştur.

Isıl işlem süresince odun türünde meydana gelen direnç özelliklerindeki düşüş ısı işlem görmüş olan ahşap materyalin; ahşap yapılarda, yük kaldırma özelliği olan yapılarda ve direnç özelliği istenen uygulama yerlerinde kullanılmasını sınırlamaktadır. Fakat uygun ısı işlem metotları kullanılarak odunun direncindeki kayıplar en iyi şekilde engellenebilirse bazı kullanım yerlerinde bu tür malzeme kullanılabilir.

4.6. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Örneklerin termogravimetrik analiz cihazında 2,5 K/ dak. ısıtma hızıyla 600 K'e kadar ısıtılarak gerçekleştirilen karbonizasyon sonucu elde edilen TG eğrileri Şekil 42'de gösterilmiştir.



Şekil 42. Örneklerin TG eğrileri

Şekil 42'de yeşil renkteki eğri kontrol örneklerini; mor renkteki eğri %20 odun katranı ile emprenye edilen örnekleri; bordo renkteki eğri %20 odun katranı + EBY ile emprenye edilen örnekleri; kırmızı renkteki eğri sadece EBY ile emprenye edilen örnekleri; mavi renkteki eğri ise %10 odun katranı ile emprenye edilen örneklerin TG diyagramını göstermektedir.

%10 odun katranı ile emprenye edilen örnek gruplarının başlangıç ve bozunma sıcaklığı diğer örneklerle göre oldukça yüksektir. Bu nedenle termal bozunmaya en dayanıklı grup %10 odun katranı ile emprenye edilen örneklerdir (370,7 °C). En dayanaksız grup ise sadece EBY ile emprenye edilen örneklerdir (354,4 °C).

Genel olarak literatürde yer alan çalışmalarda, lignoselülozik biyokütlenin termal bozunmasının yaklaşık 100 °C' de nem çıkışı ile başladığı; ancak bozunma hızı ve miktarının 200 °C' e kadar ihmal edilebilecek kadar az olduğu saptanmıştır. Biyokütlerdeki ekstraktif maddelerin (terpenler, taninler, yağ asitleri, reçineler vs.) bozunmasının 100-250 °C aralığında gerçekleştiği; hemiselüloz ve selülozun amorf kısmının 210-350 °C aralığında bozularak büyük oranda metanol, asetik asit ve furfural gibi yoğunlaşabilen uçuculara dönüştüğü belirlenmiştir. Biyokütlenin selüloz ve lignin bileşiklerinin termal bozunmasının ise 350-500 °C aralığında gerçekleştiği ve bu bileşenlerin yanıcı gazlara ve yoğunlaşabilen sıvı katrana dönüştüğü belirlenmiştir (Bilba ve Ouensanga, 1996).

100°C' deki ısı işlem aşamasında odun örneğinin kimyasal yapısında bir değişme gözlenmez (Qinqwen vd., 2006). 150°C' ye kadar odundaki suya bağlı olarak %13-17 arasında ağırlık kayıpları gözlenir (Yunchu vd., 2000). 200°C' ye kadar yine odunda meydana gelen bozunmalar azdır (Qinqwen vd., 2006).

100°C ile 200°C arasında meydana gelen ağırlık kaybı, odun örneklerindeki suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. En belirgin kütle kaybı 300°C- 400°C arasında gerçekleşmektedir. Bu durum bu aralıkta karbonhidratların ve hemiselülozun bozunmasından kaynaklanmaktadır (Tomak, 2011b).

Odun katranının konsantrasyon oranı arttıkça bozunma sıcaklığı düşmüştür. %10 odun katranı ile emprenye edilen örneklerin termal bozunma sıcaklığı 370,7°C iken; %20 odun katranı ile emprenye edilen örneklerin bozunma sıcaklığı 369,6°C' dir. Epoksinin ise termal bozunmaya karşı odun katranı kadar dayanıklı olmadığı görülmüştür. Bu durum epoksi reçinesinin termal dayanımının az olmasından kaynaklandığı düşünülebilir.

TG analizleri sonunda, emprenyeli örnekler daha yüksek sıcaklıklarda termal bozunmaya uğramıştır. Bunun nedeni, içeriğindeki kimyasallara bağlı olduğu düşünülmüştür. Dolayısıyla, emprenyeli örneklerde, emprenyesiz, kontrol örneklerle göre daha az yanabilir ürünler, ana oksidasyon bölgesinde daha az ağırlık kayıpları ve daha fazla katı madde (char) oluşumu meydana gelmiştir. Sıcaklık arttıkça TG eğrilerinde ağırlık kaybı da artmaktadır. Bu aşama odunun yanmasında ve ısı bozunmasında önemli bir rol oynamaktadır (Qu vd., 2011).

5. SONUÇLAR

Bu tez kapsamında ısıtıl işlem sonrası açığa çıkan katranın odun koruma maddesi olarak kullanılabilirliğinin araştırılması amaçlanmıştır. Deney sonrası elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

5.1. Retensiyon Miktarlarına Ait Sonuçlar

1. Bu tez çalışmasında dolu ve boş hücre yöntemleri denenmiştir. Dolu hücre (Bethell) yönteminde 10 dk. süreyle %65'lik vakumun ardından 20 dk. süreyle 10 barlık basınç uygulanmıştır. Boş hücre yönteminde ise Rüping uygulanmış olup 20 dk süreyle 1,25 bar ön basınç uygulanmıştır ardından basınç 2,5 bara yükseltip 50 dk. boyunca devam edilmiştir.

2. Isıtıl işlem sırasında açığa çıkan odun katranının endüstriyel olarak uygulanabilmesi ve ekonomik açıdan uygun olabilmesi için katranın odundaki retensiyon miktarları tez kapsamında 40-100 kg/m³ aralığında tutulmuştur.

5.2. Su Alma ve Boyutsal Kararlılık Testine Ait Sonuçlar

5.2.1. Su Alma Testine İlişkin Sonuçlar

1. Emprenye kombinasyonlarının AWWA E4-03 standardına göre belirli sürelerde (10dk'dan 48 saate kadar) su içerisinde bekletilmesinin ardından sarıçam örneklerinde meydana gelen su alma oranları kontrol örnekleri için %56,77-75,05 arasındadır.

2. %10 odun katranı + EBY ile emprenye edilen örneklerde %1,91-20,99; %20 odun katranı + EBY ile emprenye edilen örneklerde %1,93-21,29 arasında bulunurken sadece EBY ile emprenye edilen örneklerde bu oran %1,59-26,53 arasında bulunmuştur.

3. Test örneklerinde en fazla su alma oranı %10 odun katranı ile emprenye edilen örneklerde (%27,5-59,61) bulunmuştur.

4. Bu sonuçlara göre epoksitlendirilmiş bezir yağının (EBY) odunun su alma miktarını düşürdüğü hatta odun katranı ile kombinasyonunda daha olumlu sonuçlar elde

edildiği kanısına varılmıştır. Bunun muhtemel nedeni bezir yağı linoleik asit, karbon-karbon çifte bağı barındırmakta ve bu bağlar epoksitlendirildiği zaman odunun OH grupları ile bağ yaptığı ve su itici etkinlik kazandığı düşünülmektedir.

5.2.2. Boyutsal Kararlılık Testine İlişkin Sonuçlar

5.2.2.1. Teğet Yönde Meydana Gelen Değişim

1. Teğet yönde en fazla genişleme odun katranı ile emprenye edilen örnek gruplarında bulunurken en az genişleme oranı ise odun katranı ve epoksitlendirilmiş bezir yağı kombinasyonlarından elde edilmiştir.

2. Epoksitlendirilmiş bezir yağı ile ikinci emprenye odunun teğetsel genişleme miktarını azaltmıştır. Bunun nedeni bezir yağı bileşenlerinin epoksitlendirilmesi sonrası odunun hidroksil grupları ile bağ yapımından kaynaklandığı düşünülmektedir.

5.2.2.2. Radyal Yönünde Meydana Gelen Değişim

1. Radyal yönde en fazla genişleme %10 odun katranı ve %20 odun katranı ile emprenye edilen örneklerde bulunurken; en az genişleme %10 odun katranı + EBY, %20 odun katranı + EBY ve sadece EBY ile emprenye edilen örneklerde bulunmuştur.

2. Epoksitlendirilmiş bezir yağının (EBY) oduna ikinci emprenyesi ile radyal yöndeki değişim azaltılmıştır.

3. Radyal yöndeki genişleme, teğet yöndeki genişlemenin yarısı kadardır.

5.3. Zehirlilik Testine Ait Sonuçlar

1. Belirli sürelerde toplanan (6 saat, 1 gün, 1 hafta) yıkanma suları ile hazırlanan malt agar çözeltilisinde esmer çürüklük mantarı (*Coniophora puteana*), beyaz çürüklük mantarından (*Trametes versicolor*) daha yavaş gelişme göstermiştir.

2. *Coniophora puteana* mantarı %20 odun katranı + EBY ve %10 odun katranı + EBY ile emprenye edilen örneklerin yıkanması sonucu toplanan 6 saat ve 1 günlük sularla hazırlanan besi ortamında hiçbir gelişme göstermemiştir. 1 hafta sonundan toplanan

sularda ise gelişme gözlenmiştir. Bunun nedeni 1 hafta sonunda toplanan sularda kalan kimyasal maddenin azalmış olmasıdır. Bu yüzden odun katranı ve epoksitlendirilmiş bezir yağı kombinasyonunun yıkanma suyu *Coniophora puteana* mantarı için zehirli özellik göstermiştir.

3. *Trametes versicolor* mantarı ise her durumda gelişme göstermiştir. Bu empenye maddelerinin yıkanma suları bu mantar türü için zehirli özellik gösterememiştir.

5.4. Biyolojik Testlere Ait Sonuçlar

5.4.1. Mantar Çürüklük Testine İlişkin Sonuçlar

1. Çürüklük testi öncesi tüm deney örnekleri yıkanma testine tabi tutulmuş olup örneklerde *Trametes versicolor* ve *Coniophora puteana* mantarlarının yaptıkları ağırlık kayıpları %5'in altında bulunmuştur.

2. Sadece odun katranı ile empenye edilen örnek gruplarının biyolojik dayanımı odun katranı ve epoksitlendirilmiş bezir yağı kombinasyonu ile empenye edilen örnek gruplarından daha yüksek çıkmıştır. Bunun temel nedeni odun katranının yapısında bulunan ekstraktif maddelerden olduğu düşünülmektedir. Çünkü ekstraktif maddeler odunun doğal dayanımında önemli bir rol oynar.

5.4.2. Böcek Testi Değerlerine İlişkin Sonuçlar

1. EN 46 standardına göre yapılan böcek testi sonucu canlı kalan en fazla larva miktarı sadece EBY ile empenye edilen örneklerde bulunmuştur. Bu yüzden epoksitlendirilmiş bezir yağının *Hylotrupes bajulus* böceğine karşı zehirli olmadığı anlaşılmaktadır. Bunun nedeni, yağ asitlerinin böcekler tarafından gıda olarak kullanılmasıdır.

2. Canlı kalan en az larva miktarına ise %20 odun katranı ile empenye edilen örneklerde rastlanmıştır. Odun katranı konsantrasyon oranı arttıkça *Hylotrupes bajulus* böceğine karşı olan zehirlilik değeri artmıştır. Bu durum odun katranının yapısında bulunan ekstraktif maddelerden kaynaklanmaktadır.

3. Kontrol örneklerinde ise canlı kalan larva miktarı %70 olarak bulunmuştur.

5.5. Mekanik Testlere Ait Sonuçlar

5.5.1. Eēilme Direnci

Eēilme direnci ile ilgili elde edilen sonuçlar aēaēıdaki gibi özetlenebilir.

1. Test rnekleri içinde en yüksek eēilme direnci deēeri %10 odun katranı ile emprenye edilen örneklerde bulunmuētur (79,61 N/mm²). Kontrol rneklerinin eēilme direnci deēeri ise 91,72 N/mm² olarak bulunmuētur

2. Yapılan istatistiksel analiz sonucu bu iki örnek grubu ve kontrol örnekleri arasında fark olmadığı belirlenmiētir.

3. Odun katranı ile emprenye odunun eēilme direncini bir miktar azalttıēı sonucuna varılmıētır.

5.5.2. Eēilmede Elastikiyet Modülü

1. Kontrol rneklerinin eēilmede elastikiyet modülü deēeri 12963,87 N/mm² olarak bulunurken test örnekleri için en yüksek deēer %10 odun katranı ile emprenye edilen örneklerde bulunmuētur (13087,56 N/mm²).

2. Odun katranı ile emprenye odunun eēilmede elastikiyet modülünde fazla bir deēiēikliğe neden olmamıētır.

5.5.3. Liflere Paralel Basınç Direnci

1. Deney örneklerinde en yüksek liflere paralel basınç direnci %20 odun katranı ile emprenye edilen örneklerde bulunmuētur (54,64 N/mm²). Kontrol rneklerinin liflere paralel basınç direnci ise 56,67 N/mm² olup %20 odun katranı ile emprenye edilen örneklerle arasında istatistiksel olarak bir fark grlmemiētir.

2. %10 odun katranı ile emprenye edilen örnek gruplarında ise odunun liflere paralel basınç direnci bir miktar azalmıētır.

5.6. Termogravimetrik Analiz (TGA)

1. Odun katranının termal bozunması incelendiğinde, konsantrasyonlar arasında fazla bir fark görülememiştir (%10 odun katranı için 370,7 °C, %20 odun katranı için 369,6 C'dir.)
2. Epoksitlendirilmiş bezir yağı ile emprenye edilen örneklerin termal dayanımı 363,2 °C olarak bulunmuştur.

6. ÖNERİLER

Odun koruma maddesi olarak kullanılan klasik emprenye maddelerinin yerine son yıllarda artan çevresel baskılar yüzünden yeni emprenye maddeleri araştırılmaktadır. Bulunan yeni emprenye maddelerinin çevreye ve insanlara karşı zararlı olmamasının yanında ekonomik olması, odundan yıkanmaması ve endüstriyel olarak uygulanabilirliği de göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Bu amaçla bu tez kapsamında odun modifikasyon yöntemlerinden biri olan ThermoWood sonucu açığa çıkan odun katranının odun koruma maddesi olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Böylece ThermoWood yöntemine göre çalışan fabrikalardan açığa çıkan ve atık olan odun katranının değerlendirileceği aynı zamanda çevreye ve insanlara karşı zehirli olmayan bir emprenye maddesi bulunmuş olunacağı düşünülmektedir. Odun katranının odun ile iyi bir şekilde bağ kurabilmesi ve odundan yıkanmaması için bazı gruplar epoksitlendirilmiş bezir yağı kombinasyonu ile emprenye edilmiştir.

Bu çalışmada ekonomiklik ve endüstriyel olarak uygulanabilirlik göz önüne alınıp retensiyon miktarları 40-100 kg/m³ arasında tutulmuştur. Bu amaçla örnekler dolu (Bethell) ve boş (Rüping) hücre yöntemine göre emprenye edilmişlerdir. Özellikle son yıllarda üzerinde yoğun araştırmalar yapılan bitkisel yağlarla odun korumada dolu hücre yöntemi yerine boş hücre yöntemlerinin kullanılması gerekmektedir. Çünkü bitkisel yağlar fiziksel olarak odun yapısı içinde bulunmakta ve bariyer görevi görerek suyun girmesini engellemektedir. Bunun için yüksek yağ retensiyonlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Yüksek yağ retensiyonları ise ekonomik açıdan uygun olmamaktadır. Yapılan çalışmalar sonucu epoksitlendirilmiş bezir yağı, odun katranı ile kombinasyon halinde veya tek başına (sadece EBY) kullanıldığında su alma ve boyutsal kararlılık için (başlangıç sürelerinde) oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bu yüzden odunun çalışmasının istenmediği yerlerde bu kombinasyonlarla emprenye edilen ağaç malzeme tercih edilebilir. Ayrıca bitkisel yağlar ile yapılan araştırmalarda yağların odunla bağ yapmadığı ve zamanla yıkanma problemleri olduğu bildirilmektedir. Yağların odunla kimyasal bağ yapabilmesi için bazı modifikasyon yöntemlerine (epoksitlendirme gibi) uğratılması gerekir.

Yıkanma suları ile hazırlanan mantar besi ortamında *Coniophora puteana* mantarı hiçbir gelişme gösterememiştir. Bu kombinasyonların bu mantar türü için zehirli özellik

gösterdiği anlaşılmıştır. Öyleyse odun katranı ve epoksitlendirilmiş bezir yağı ile emprenye edilen örnekler bu mantar tarafından tahrip edilemeyecektir.

Odun katranı ve epoksitlendirilmiş bezir yağının mantar ve böceğe karşı antioksidan olduğu bulunmuştur. Bir odun koruma maddesinde aranılan en önemli özelliklerden biri de budur. Ancak çalışmada *Coniophora puteana* ve *Trametes versicolor* mantarı ile *Hylotrupes bajulus* böceği denenmiştir diğer odun zararlıları da bu kapsamda denenebilir.

Odun katranı ile emprenye odunun mekanik özelliklerinde bir miktar azalışlara neden olmuştur. Bu nedenle mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi konusunda araştırmaların yapılması gerekmektedir.

Çalışmada odun katranı için sadece iki adet konsantrasyon denenmiştir (%10 ve %20) ancak daha farklı konsantrasyonlar denemeye alınabilir.

Odun katranının endüstriyel olarak uygulanabilirliği göz önüne alınmadan önce koku oluşumunu önlemek için çeşitli yöntemler denenebilir.

Odun katranının düşük konsantrasyonu odunun termal bozunmasına karşı daha dayanıklı çıkmıştır. Öyleyse sıcaklığa maruz kalınan kullanım alanlarında odun katranı ile emprenye edilen ağaç malzeme tercih edilebilecektir.

7. KAYNAKLAR

- Anonim, 2002. FAOSTAT, Database Results.
- Anşin, R. ve Özkan, Z.C., 1993. Tohumlu Bitkiler (Spermatophyta): Odunsu Taksonlar. K.T.Ü. Orman Fakültesi Yayınları No:122, Fakülte Yayın No: 15, K.T.Ü. Basımevi, Trabzon.
- Aydemir, D., Gökmar (*Abies bornmülleriana* Mattf.) ve Gürge (*Carpinus betulus* L.) Odunlarının Bazı Fiziksel, Mekanik ve Teknolojik Özellikler Üzerine Isıl İşlemin Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Bartın.
- ASTM-D234-82, 1998. Standard Specification for Raw Linseed Oil. ASTM International West Conshohocken, USA.
- AWPA E-4, 2003. Standard Method of Testing Water Repellency of Pressure Treated Wood.
- AWPA E-11, 1997. Standard Method of Determining the Leachability of Wood Preservatives.
- Ayadi, N., Lejeune, F., Charrier, F., Charrier, B. ve Merlin, A., 2003. Color Stability of Heat Treated Wood During Artificial Weathering, Holz als Roh-und Werkstoff, 61,3, 221–226.
- Babaoğlu M., 2011. Kişisel Görüşme. Trakya Tarımsal Araştırma Enstitüsü, Aspir-Soya-Keten ve Nohut Islahı, Edirne.
- Batan, F., 2009, Bor Yağının Ağaç Malzemelerin Bazı Fiziksel ve Mekanik Özelliklerine Etkisinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Baysal, E., Peker, H ve Çolak, M., 2004. Borlu Bileşikler ve Su İtici Maddelerin Cennet Ağacı Odununun Fiziksel Özellikleri Üzerine Etkileri, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 20, 1-2, 55-65.
- Bazyar, B., Parsapajouh, D. ve Khademiasalam, H., 2010. An Investigation on Some Physical Properties of Oil Heat Treated Poplar Wood, 41. IRG Annual Meeting, IRG-WP 10-40509, Biarritz, France.
- Bekhta, P. ve Niemz, P., 2003. Effect of High Temperature on the Change in Color, Dimensional Stability and Mechanical Properties of Spruce Wood. Holzforschung, 57, 5, 539–546.
- Berkel, A., 1970. Ağaç Malzeme Teknolojisi, I. Cilt, İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi, İ.Ü. Yayın No: 1448, İstanbul.

- Berkel, A., 1972. Ağaç Malzeme Teknolojisi Cilt II: Ağaç Malzemenin Korunması ve Emprenye Tekniği, İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi, İ.Ü. Yayın No: 1745, O.F.Yayın No: 183, s. 386, İstanbul.
- Bilba, K. ve Ouensanga, A., 1996. Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Thermal Degradation of Sugarcane Bagasse, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 38, 61-73.
- Boonstra M.J., 2008. A Two-Stage Thermal Modification of Wood. Ph.D. Dissertation in Cosupervision Ghent University and Universite Henry Poincare - Nancy 1, 297 p. ISBN 978-90-5989-210-1.
- Bourgois, J., Janin, G. ve Guyonnet, R., 1991. Measuring Colour: a Method of Studying and Optimising the Chemical Transformations of Thermally-treated Wood. Holzforschung, 45, 5, 377–382.
- Bozkurt, Y. ve Göker, Y., 1981, Orman Ürünlerinden Faydalanma, İstanbul Üniversitesi, Orman Fak. Yayınları, No: 2840/297, İstanbul
- Bozkurt, Y., 1986. Ağaç Teknolojisi, İ.Ü Yayın No: 3403, O.F. Yayın No: 380, Taş Matbaası, s. 220, İstanbul.
- Bozkurt, A.Y. ve Erdin, N., 1989. Ticarete Önemli Yabancı Ağaçlar, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yayınları, No:4, İstanbul.
- Bozkurt, Y., Göker, Y ve Erdin, N., 1993 Emprenye Tekniği, İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Yayınları, İ.Ü. Yayın No: 3779, O.F. Yayın No: 425, 1 – 3, 13 – 18, 47 – 67, 106 – 128, 148 – 149, 172 – 178, 203 – 204, 345 – 346, İstanbul.
- Bozkurt, A.Y. ve Erdin, N., 2000. Odun Anatomisi, İ.Ü Orman Fakültesi Yayınları, O.F. Yayın No. 466, ISBN 975-404-592-5, İstanbul
- Bulmuş, V. ve Pişkin, E., 2000. Epoksi Reçineleri, Mühendislik Polimerleri, 22-44, Pagec yayınları, İstanbul.
- Burmester, A., 1973. Effects of Heat-pressure Treatments of Semi-dry Wood on its Dimensional Stability, Holz als Roh-und Werkstoff, 31, 6, 237–243.
- Burmester, A., 1975. The Dimensional Stabilization of Wood, Holz als Roh-und Werkstoff, 2, 2, 112–119.
- Chemwatch, 2007. Chemwatch Material Safety Data Sheet: Linseed Oil, Chemwatch 10701.
- Chow, S.Z. ve Mukai, H.N., 1972. Effect of Thermal Degradation of Cellulose on Wood - Polymer Bonding. Wood Science, 4, 4, 202–208.

- Çetin, N.S. ve Özmen, N., 2001. Dimensional Changes in Corsican and Scots Pine Sapwood Due to Reaction with Crotonic Anhydride, Wood Science and Technology, 35, 257-267.
- DIN 52-(185-186), 1978. Prüfung von Holz Biegeversuch, Zusammenhang mit der International Organization for Standardization (ISO) herausgegebenen Norm ISO 3133-1975, siehe Erläuterungen.
- Dinwoodie, J.M., 2000. Timber: Its Nature and Behaviour, Taylor & Francis, ISBN 0-419-25550-8.
- Dizman, E., 2005. Kimyasal Modifikasyonun Kızılağaç ve Ladin Yongalevhalarında Fiziksel, Mekanik ve Biyolojik Özelliklere Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Doi, S., Kurimoto, Y., Takahashi, M. ve Yoshimura, T., 1997. Effects of Steaming Heat Treatment on the Stimulation of Termite Feeding. International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 97-10212.
- Doi, S., Kurimoto, Y., Ohmura, W., Ohara, S., Aoyama, M. ve Yoshimura, T., 1999. Effects of Heat Treatments on the Feeding Behaviour of Two Subterranean Termites, Holzforschung, 53, 3, 225–229
- Dubey, M.K., 2010. Improvements in Stability, Durability and Mechanical Properties of Radiata Pine Wood after Heat-treatment in a Vegetable Oil. Doktora tezi. University of Canterbury, New Zealand
- EN 11, 1997. Standard Method of Determining the Leachability of Wood Preservatives.
- EN 46, 2006. Wood Preservatives. Determination of the Preventive Action Against Recently Hatched Larvae of *Hylotrupes bajulus* (Linnaeus) (Laboratory Method).
- EN 113, 1996. Wood Preservatives-Test Method for Determining the Protective Effectiveness Against Wood Destroying Basidiomycetes - Determination of the Toxic Values.
- Enjily V. ve Jones D., 2006. The Potential for Modified Materials in the Panel Products Industry, Wood Resources and Panel Properties Conference, Cost Action E44/E49, Valencia, Spain.
- Faison, B.D. ve Kirk, T.K., 1983. Relationship Between Lignin Degradation and Production of Reduced Oxygen Species by Phanerochaete Chrysosporium. Applied and Environmental Microbiology, 46, 5, 1140–1145.
- Feist, W. C., Hajny, G. J. ve Springer, E. L. (1973) Effect of Storing Green Wood Chips at Elevated Temperatures, Tappi, 56, 8, 91–95.
- Feist, W. C. ve Sell, J., 1987. Weathering Behaviour of Dimensionally Stabilized Wood by Heating under Pressure of Nitrogen Gas, Wood ve Fiber Science, 19, 2, 183–195.

- Feist, W.C., 1990. Weathering Performance of Finishing Wood Pretreated Water Repellent Preservatives, Forest Products Journal, 40, 3, 21-22
- Fengel, D. ve Wegener, G. 1989. Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter De Gruyter. 33, 9, 333–335.
- Gezer, E., D., 2003. Kullanım Süresinin Tamamlamış Emprenyeli Ağaç Malzemelerin Yeniden Değerlendirilmesi Olanaklarının Araştırılması, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Giebeler, E., 1983. Dimensional Stabilization of wood by Moisture-heat-pressure Treatment, Holz Roh-u Werkstoff, 41, 87-94.
- Guo J. ve Lua A.C., 2000. Effect of Heating Temperature on the Properties of Chars and Activated Carbons Prepared from Oil Palm Stones, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 60, 417 425.
- Haw, J.F. ve Schultz, T.P., 1985. Carbon-13 CP/MAS NMR and FT–IR Study of Low-Temperature Lignin Pyrolysis. Holzforschung, 39(5), 289–296.
- Hietala, S., Maunu, S.L., Sundholm, F., Jämsä, S. ve Viitaniemi, P., 2002. Structure of Thermally Modified Wood Studied by Liquid State NMR Measurements. Holzforschung, 56, 5, 522–528.
- Hill, C.A.S., 2006. Wood Modification Chemical Thermal and Other Processes. John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 0-470-02172-1, England
- Hinterstoisser B., Schwanninger M., Stefke B., Stingl R. ve Patzelt M., 2003. Surface Analyses of Chemically and Thermally Modified Wood by FT-NIR. In: van Acker J, Hill C (eds) The 1st European Conference on Wood Modification, proceeding of the first International Conference of the European Society for Wood Mechanics, ISBN9080656526, 65–70, Ghent, Belgium.
- Homan W., Tjeerdsma B., Beckers E. ve Joessen A., 2000. Structural and other properties of modified wood. Congress WCTE, Whistler, Canada.
- Homan W.J., Jorissen A.J.M., 2004. Wood Modification Developments., Heron, 49, 4, 360-363
- Inoue, M., Norimoto, M., Tanahashi, M. ve Rowell, R. M., 1993. Steam or Heat Fixation of Compressed Wood, Wood and Fiber Science, 25(3):224-235.
- İlhan, R., 1999. Ağaç Malzeme Teknolojisi I, Muğla Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, 165 s., Muğla.
- Keskin, H., 2004. Technological Properties of Laminated Wood Materials Made up with The Combination of Oak (*Quercus Petraea Liebl.*) Wood and Scots Pine (*Pinus Sylvestris L.*) Wood and Possibilities of Using Them, Gazi University Journal of Science, 17, 4.

- Keskin, H., Atar, M. ve Kurt, R., 2003. Lamine Edilmiş Sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) Odununun Bazı Fiziksel ve Mekanik Özellikleri, KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi, 6, 1, 75-84.
- Kim, D. Y., Nishiyama, Y., Wada, M., Kuga, S. ve Okano, T., 2001. Thermal Decomposition of Cellulose Crystallites in Wood, Holzforschung, 55, 5, 521–524.
- Kirk, D.N., 1973. Selectivity in reactions of epoxides. Chemistry and Industry, 3, 109-110.
- Kocaefe, D., Younsi, R., Poncsak, S. ve Kocaefe, Y., 2006. Comparison of Different Models for the High-Temperature Heat-Treatment of Wood, International Journal of Thermal Sciences, 10, 1006, 1–10.
- Kocaefe, D., Poncsak, S. ve Boluk, Y., 2008. Effect of Thermal Treatment on The Chemical Composition and Mechanical Properties of Birch and Apsen, BioResources 3, 2, 517- 537.
- Kollmann, F. ve Cote, W. 1968. Principles of Wood Science and Technology, Springer-Verlag, 185-186, Newyork Inc.
- Korkut, S. ve Kocaefe D., 2009. Isıl İşlemin Odunun Özellikleri Üzerine Etkisi. Düzce Üniversitesi Ormancılık Dergisi. 5, 2, 11-34.
- Kubojima, Y. Okano, T. ve Ohta, M., 2000. Bending Strength and Toughness of Heat Treated Wood. Journal of Wood Science, 46, 1, 8–15.
- Kumar S. ve Morrell J.J., 1993. Wood Preservation - The Next Generation. Journal of the Timber Development Association of India, 39-3, 5-22.
- Kumar, S. 1994. Chemical Modification of Wood, Wood and Fiber Science, 26, 2, 270-280
- Kurt, Ş., 2006. Emprenye Edilmiş Lamine Ağaç Malzemelerin (LVL) Deniz Ortamında Bazı Teknolojik Özelliklerinin Değişimi. Doktora Tezi, Z.K.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Zonguldak
- Kurtoğlu, A., 1988. Kimyasal Odun Koruma Maddelerinin Çevre Sağlığına Etkileri, Ahşap Malzemenin Korunması, MPM Yayınları, 338, 196-214. Ankara.
- Lawson, W.R., 1996. Timber in Building Construction: Ecological Implications. Timber Development Association (N.S.W.), Forest & Wood Products Research & Development Corporation
- Lebow, S., 1996, Leaching of Wood Preservative Components and Their Mobility in the Environment Summary of Pertinent Literature. Gen. Tech. Rep. FPL–GTR–93. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. U.S.

- Lyon, F., Thevenon, M., F., Imamura, Y., Gril, J. ve Pizzi, A., 2007. Development of Boron/Linseed Oil Combined Treatment as a Low-Toxic Wood Protection. Evaluation of Boron Fixation and Resistance to Termites According to Japanese and European Standards, IRG Regional Research Symposium International Union of Forest Research Organizations All Division 5 Conference, IRG/WP 07-30448, Taipei, Taiwan
- Maclean, J.D., 1954. Effect of Heating in Water on the Strength Properties of Wood, Am. Wood Preservers' Assoc. Proc. 50, 253-280.
- Maclean, J.D., 1955. Effect of Oven-Heating ve Hot-Pressing on Strength Properties of Wood, Am. Wood Preservers' Assoc. Proc. 51, 227-250.
- Mayes, D. ve Oksanen, O., 2002. ThermoWood Handbook, Finnforest, Finland
- McDonald, A. G., Dare, P. H., Gifford, J. S., Steward, D. and Riley, S., 2002. Assessments of Air Emissions from Industrial Kiln Drying of Pinus Radiata Wood, Holz als Roh-und Werkstoff, 60, 181-190.
- Megnis, M., Olsson, T., Varna, J. ve Lindberg, H., 2001 Mechanical Performance of Linseed Oil Impregnated Pine as Correlated to the Take up Level, International Scientific Colloquium Modeling for Saving Resources Riga.
- Miltz, H., Beckers, E.P.J. ve Homan, W.J., 1997. Modification of Solid Wood: Research and Practical Potential. The International Research Group on Wood Protection. No: IRG/WP 97-40098
- Miltz, H., 2002. Heat treatment Technologies in Europe: Scientific Background and Technological State-of-Art, in: Proceedings of Conference on Enhancing the Durability of Lumber ve Engineered Wood Products, Forest Products Society, Madison, US.
- Millett, M.A. ve Gerhards, G.C., 1972. Accelerated Aging: Residual Weight and Flexural Properties of Wood Heated in Air at 115 °C to 175 °C. Wood Science, 4, 4, 193–201.
- Mitchell, P. H., 1988. Irreversible Property Changes of Small Loblolly Pine Specimens Heated in Air, Nitrogen, or Oxygen, Wood and Fiber Science, 20, 3, 320–355.
- Mitchell, R. L., Seborg, R. M. ve Millett, M. A., 1953. Effect of Heat on the Properties and Chemical Composition of Douglas-fir Wood and its Major Components, Journal of the Forest Products Research Society, 3, 4, 38–42, 72–73.
- Nassar, M.M, 1999. Thermal Analysis Kinetics of Baggasse and Rice Straw, Energy Sources, 21, 131-137.
- Nassar, M.M. ve MacKay, G.D.M., 1984. Mechanism of Thermal Decomposition of Lignin. Wood and Fiber Science, 16, 3, 441–453.

- Norimoto, M. ve Gril, J., 1993. Structure and Properties of Chemically Treated Woods. In: Recent Research on Wood and Wood-based Materials, Shiraishi, N., Kajita, H. and Norimoto, M. (Eds.). Elsevier, Barking, UK.
- Olsson T., Megnis M., Varna J. ve Lindberg H., 2001. Measurement of the uptake of Linseed Oil in Pine by the Use of an X-ray Microdensitometry Technique. Journal of Wood Science, 47, 275-281.
- Onaran, K., 2000. Malzeme Bilimi, İstanbul Teknik Yayınevi, ISBN 975 540-017-6.
- Örs, Y. ve Keskin, H., 2001. Ağaç Malzeme Bilgisi, KOSGEB yayınları, 141 – 150, Ankara.
- Özalp, M., 2003, Su İtici Ve Koruyucu Emprenye Maddeleri ile Muamele Edilmiş Çam Örneklerinin Su Soğutma Kulelerinde Kullanımı ile Fiziksel, Mekanik ve Kimyasal Özelliklerinde Meydana Gelen Değişimin İncelenmesi, Doktora Tezi, ZKÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bartın.
- Özçiftçi, A., Altun, S. ve Yapıcı, F., 2009. Isıl İşlem Uygulamasının Ağaç Malzemenin Teknolojik Özelliklerine Etkisi, 5. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu (IATS'09), Karabük, Türkiye
- Özen R., Friedrich Naumann Vakfı, Konferans Notları.
- Paaajanen, L. ve Ritschkoff, A., C., 2002. Effect of Crude Tall Oil, Linseed Oil and Rapeseed Oil on the Growth of the Decay Fungi, 33. IRG Annual Meeting, IRG-WP 02-30299, Cardiff, United Kingdom.
- Qingwen, W., Jian, L. ve Shujun, L., 2006. Fire-Retardant Mechanism of Fire-Retardant FRW by FTIR, Frontiers of Forestry in China, 4, 438-444.
- Qu, H., Wu, W., Wu, H., Xie, J. ve Xu, J., 2011. Study on the Effects of Flame Retardants on the Thermal Decomposition of Wood by TG–MS, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 103, 935–942.
- Richardson, B., 1978. Wood Preservation, The Construction Pres. Ltd., Pp: 238. Lancaster, England.
- Rosenqvist, M., 2000. The Distribution of Introduced Acetyl Groups and a Linseed Oil Model Substance in Wood Examined by Microautoradiography and ESEM, 31. IRG Annual Meeting, May, Hawaii, USA, IRG-WP 00-40169.
- Rowell, R. M., 1983. Chemical Modification of Wood, Forest Products Abstracts, 6, 363-382, Wisconsin, USA.
- Rowell, R. M., 1984. Penetration and Reactivity of Cell Wall Components, in R.M.Rowell, ed. The Chemistry of Solid Wood, ACS Series 207, American Chemical Society, 175-255, Washington, DC.

- Rowell, R. M., 1991. Chemical Modification of Wood, Forest Product Laboratory and University of Wisconsin, Madison, 703-756.
- Rowell, R.M., 1998. Property Enhanced Natural Fiber Composite Materials Based on Chemical Modification, Science and Technology of Polymers and Advanced Materials Edited by P.N. Prasad et al., Plenum Pres, Newyork.
- Rowell, R. M., 2005. Moisture Properties, Wood Chemistry and Wood Composites, Taylor and Francis, CRC Pres, Boca Raton, Florida.
- Rusche, H., 1973. Thermal Degradation of Wood at Temperatures up to 200°C. I. Strength Properties of Wood After Heat Treatment. Holz als Roh- und Werkstoff, 31, 7, 273–281.
- Sailer, M., Rapp, A., O. ve Peek, R., D., 1998. Biological Resistance of Wood Treated with Waterbased Resins Resins and Drying Oil in a Mini-Block Test, 29. IRG Annual Meeting, IRG-WP 98-40107, Maastricht, Netherland.
- Sanderman, W. ve Augustin, H., 1964. Chemical Investigations on the Thermal Decomposition of Wood-Part III: Chemical Investigation on the Course of Decomposition, Holz als Roh- und Werkstoff, 22, 10, 377–386.
- Schneider, A. ve Rusche, H., 1973. Sorption Behaviour of Beech and Spruce Wood After Heat Treatment in air and in vacuum, Holz als Roh- und Werkstoff, 31, 8, 313–319.
- Schroeder. V.P. ve Parameswaran, N, 1985, Production and Characterization of Wood Polymer Composites Based on Low-viscosity Epoxy Resins. Pt. 2: Strength Properties. Holzforchung v. 40, 1, 51-54.
- Seborg, R.M., Tarkow, H. ve Stamm, A.J., 1953. Effect of Heat upon the Dimensional Stabilization of Wood. Journal of the Forest Products Research Society, 3, 3, 59–67.
- Shi L.J., Kocafe D. ve Zhang J., 2007. Mechanical Behaviour of Quebec Wood Species Heat Treated Using ThermoWood Process. Holz als Roh-und Werkstoff, 65, 255-259.
- Spear, M., J., Hill, C., A., S., Curling, S., F., Jones, D. ve Hale, M., D., 2006. Assessment of the Envelope Effect of Three Hot Oil Treatments: Resistance to Decay by *Coniophora puteana* and *Postia placenta*, 37. IRG Annual Meeting, IRG-WP 06-40344. Tromsoe, Norway.
- Stamm, A.,J., 1956. Thermal Degradation of Wood and Cellulose, Ind. Eng. Chem, 48,3, 413-417.
- Stamm, A.J. ve Hansen, L.A., 1937. Minimizing Wood Shrinkage and Swelling: Effect of Heating in Various Gases, Ind. Eng. Chem. 29,7, 831-833.

- Sundqvist, B., 2004. Colour Changes and Acid Formation in Wood During Heating. Doctoral Thesis, Lulea University of Technology, Skelleftea Campus, Division of Wood Material Science, ISSN 1402-1544, Skelleftea-Sweden
- Suttie E. ve Thompson J.H.R., 2001. Opportunites for UK Grown Timber: Wood Modification State of The Art Review. DTI Contruction Industry Directorate and Forestry Commission, Project Report Number 203-343.
- Syrjänen, T. ve Kangas, E., 2000. Heat Treated Timber in Finland, International Research Group on Wood Preservation, Doc. No. IRG/WP 00-40158.
- Taylor, A.M., Gartner, B.L. ve Morrell, J.J. 2002. Heartwood Formation and Natural Durability–A review. Wood and Fiber Science, 34,4, 587-611.
- Temiz, A., Hafren, J. ve Terziev, N., 2006a. Bezir Yağı ve Borik Asit ile Emprenye Edilen Ağaç Malzemenin Boyutsal Kararlılığı ve Çürüklüğe Karşı Dayanımının Arttırılması, 3. Uluslararası Bor Sempozyumu, Kasım, Ankara, Bildiriler Kitabı: 25-27
- Temiz, A., Terziev, N., Jacobsen, B. ve Eikenes,M., 2006b. Weathering, Water Absorption, and Durability of Silicon, Acetylated, and Heat-Treated Wood. Journal of Applied Polymer Science, 102, 4506-4513.
- Temiz, A., Alma H. ve Terziev, N., 2008a. Hydrophobic characteristics of pyrolysis oil. 39. IRG Annual Meeting, IRG-WP 08- 30458, İstanbul, Türkiye.
- Temiz, A., Panov, D., Terziev, N. ve Hafren, J., 2008b. Research on Silicones and Oils as Hydrophobic Agents, in: Proceedings of V Congreso Nacional de Proteccion de la Madera, 75-80, San Sebastian, Spain.
- Temiz, A., Alma, H., Terziev, N., Palanti, S. ve Feci, E., 2010a. Efficiency of Bio-Oil Against Wood Destroying Organisms. Journal of Biobased Materials and Bioenergy, American Scientific Publishers, 4, 3,
- Temiz, A., Kandem, P. ve Shukla, S.R., 2010b, Boron Leachability and Dimensional Stability of Pine Wood Treated with DOT and Vegetable oils, 1st International Turkey&Japon Environment and Forestry Symposium, Trabzon, Turkey.
- Tjeerdsma, FB 2006. Heat Treatment of Wood: Thermal Modification, University of Limerick, Coford Seminar on Wood Modification: Opportunites and Challenges, Dublin- Ireland.
- Tomak, E.D., 2011a, Masif Odundan Bor Bileşiklerinin Yıkanmasını Önlemede Yağlı Isıl İşlemin ve Emülsiyon Teknikleri ile Emprenye İşleminin Etkisi, Doktora Tezi, K.T.Ü., F.B.E., Trabzon.

- Tomak, E. D., Hughes, M., Yıldız, U. C. ve Viitanen, H., 2011b. The Combined Effects of Boron and Oil Heat Treatment on Beech and Scots Pine Wood Properties-Part 1: Boron Leaching, Thermogravimetric Analysis and Chemical Composition, Journal of Materials Science, 46, 3, 598-607.
- Tomak, E. D., Viitanen, H., Yıldız, U. C. ve Hughes, M., 2011c. The Combined Effects of Boron and Oil Heat Treatment on the Properties of Beech and Scots Pine Wood-Part 2: Water Absorption, Compression Strength, Color Changes and Decay Resistance, Journal of Materials Science, 46, 3, 608-615
- Tunçtürk, M., 2007. Van Kosullarında Bazı Keten (*Linum usitatissimum* L.) Çesitlerinin Verim ve Bazı Verim Ögelerinin Belirlenmesi. Tarım Bilimleri Dergisi. Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, 13 (4) 365-371
- URL- 1, www.thermowood.fi/Brochures/Texts/thermowoodhandbook.pdf. 08 Nisan 2003
- URL- 2, en.wikipedia.org/wiki/linseed_oil. 20 Aralık 2011.
- Van, E.A., Homan, W. ve Militz, H., 2001. Water Repellency of Some Natural Oil. Workshop and Meetings of European COST (Cooperation in the Field of Scientific and Technical Research). Action E22—Environmental Optimisation of Wood Protection. Reinbek, Germany.
- Viitanen, H., Jämsä, S., Paajanen, L., Nurmi, A. ve Viitaniemi, P., 1994. The Effect of Heat Treatment on the Properties of Spruce, A preliminary report, International Research Group on Wood Preservation, Doc. No. IRG/WP 94-40032.
- Viitanen, H. ve Kortelainen, M.S., 2011. Testing of decay resistance of sapwood and heartwood of thermally modified Scots pine and Norway spruce. 41. IRG Annual Meeting, Biarritz, France, IRG/WP 10-40523.
- Viitaniemi, P., 1997. Decay-resistant Wood Created in a Heating Process, Industrial Horizons, 23, 77-85.
- Wang, J. ve Cooper, P., 2005. Effect of Oil Type, Temperature and Time on Moisture Properties of Hot Oil-Treated Wood, European Journal of Wood and Wood Products, 63, 6, 417-422.
- White, R.H., 1985. Reporting of Fire Incidents in Heavy Timber Structures, USDA, Forest Products Research Paper, 464, 9.
- Wikberg, H., 2004. Advanced Solid State NMR Spectroscopic Techniques in the Study of Thermally Modified Wood, Academic Dissertation, University of Helsinki, Department of Chemistry, Laboratory of Polymer Chemistry, Helsinki, Finland.
- Yalınkılıç M., 1997. Outdoor Performance of Some Coating Systems of Wood in the eastern black sea region of Turkey. XI. World Forest Congress, Antalya, Turkey.

- Yalınkılıç, M., K., Imamura, Y., Takahashi, M., Demirci, Z. ve Yalınkılıç, A., C., 1999b. Biological, Mechanical, and Thermal Properties of Compressed Wood Polymer Composite (CWPC) Pretreated with Boric Acid, Wood and Fiber Science, 31, 2, 151-163.
- Yaltırık, F., 1988 Dendroloji Ders Kitabı, Gymnospermae (Açık Tohumlular). İ.Ü. Orman Fakültesi Yayınları, İ.Ü. Yayın No: 3443, O.F. Yayın No: 386, İstanbul.
- Yıldız, S., 2002. Isıl İşlem Uygulanan Doğu Kayını ve Doğu Ladini Odunlarının Fiziksel, Mekanik, Teknolojik ve Kimyasal Özellikleri, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Yıldız, Ü. C., 2000. Odun Zararlıları Ders Notları, KTÜ, Orman Fakültesi (Basılmamış Ders Notları).
- Yıldız, Ü. C., 2002. Odun Modifikasyonu Yöntemleri Ders Notları, KTÜ, Orman Fakültesi (Basılmamış Ders Notları).
- Yıldız, Ü. C., 2005. Odun Koruma Ders Notları, KTÜ, Orman Fakültesi (Basılmamış Ders Notları).
- Yıldız, Ü.C. 1994. Hızlı Büyüyen Ağaç Türlerinden Hazırlanan Odun-Polimer Kompozitlerinin Fiziksel ve Mekanik Özellikleri, Doktora Tezi, K.T.Ü., F.B.E., Trabzon, 296
- Yıldız, Ü.C., Temiz, A., Gezer, E.D. ve Yıldız, S., 2004. Effect of the Wood Preservatives on Mechanical properties of Yellow Pine (*Pinus sylvestris* L.) Wood, Building and Environment, 39, 1071-1075.
- Yıldız, S. ve Gümüşkaya E., 2007. The Effects of Thermal Modification on Crystalline Structure of Cellulose in Soft and Hardwood, Building and Environment, 42, 1, 62-67.
- Yunchu, H., Peijang, Z. ve Songsheng, Q., 2000. TG-DTA Studies on Wood Treated with Flame-Retardants, Holz als Roh-und Werkstoff, 58, 35-38.

ÖZGEÇMİŞ

24.08.1986 tarihinde Trabzon'da doğdu. Lise öğrenimini 2004 yılında Akçaabat Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2005 yılında KTÜ, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği bölümünü kazandı ve 2009 yılında mezun oldu. Aynı yıl içinde KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Orman Biyolojisi ve Odun Koruma Teknolojisi Bilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. 2010-2011 döneminde Erasmus bursunu kazanarak Avusturya, Viyana Bodenkultur Üniversitesi'nde 5 ay süreliğine eğitim aldı. 2011 yılında KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği bölümüne ÖYP kapsamında Araştırma Görevlisi olarak atandı. Halen aynı bölümde görevini sürdürmektedir. İyi derecede İngilizce bilmektedir