

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ODUN KORUMADA BİTKİSEL YAĞLARIN YANMAYA KARŞI ETKİNLİĞİNİN  
ARTTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Serdar DEMİR**

**HAZİRAN 2018**

**TRABZON**



**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünce**

**Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : / /**

**Tezin Savunma Tarihi : / /**

**Tez Danışmanı :**

**Trabzon**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun / / gün ve sayılı  
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
olarak kabul edilmiştir.

**Jüri Üyeleri**

**Başkan :** .....

**Üye :** .....

**Üye :** .....

**Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ**

**Enstitü Müdürü**

## ÖNSÖZ

“Odun Korumada Bitkisel Yağların Yanmaya Karşı Etkinliğinin Arttırılması” 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 yardım ve desteğini esirgemeyen, tecrübelerinden faydalandığım, araştırma ve çalışmalarımı bilimsel alanda şekillendiren sayın danışman hocam Prof. Dr. Ali TEMİZ’ e teşekkürlerimi sunarım.

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

Tez çalışmalarımın yürütülmesinde yardım ve desteklerinden yararlandığım Dr. Gaye Köse DEMİREL, Dr. Öğr. Üyesi Samet DEMİREL, Arş. Gör. Süleyman KUŞTAŞ, Arş. Gör. Aydın DEMİR, Dr. Hasan ÖZTÜRK ve Öğr. Gör. Uğur ARAS’ a teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Laboratuar imkânlarını hizmetime açan Bursa Teknik Üniversitesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümüne teşekkürlerimi sunarım.

İyi günümde kötü günümde her zaman yanımda bulunan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen anne ve babama sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Serdar DEMİR

Trabzon 2018

## **TEZ ETİK BEYANNAMESİ**

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Odun Korumada Bitkisel Yağların Yanmaya Karşı Etkinliğinin Arttırılması” başlıklı bu araştırma ve çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Ali TEMİZ’ in gözetim ve sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda 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. 20/06/2018

Serdar DEMİR  
Trabzon 2018

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ .....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ .....	IV
İÇİNDEKİLER .....	V
ÖZET .....	IX
SUMMARY .....	X
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	XI
TABLolar DİZİNİ.....	XII
SEMBOLLER DİZİNİ .....	XIII
1. GENEL BİLGİLER .....	1
1.1. Giriş .....	1
1.2. Ahşap Koruma Tarihi .....	2
1.3. Odun Koruma Maddeleri ve Yöntemleri.....	4
1.3.1. Basıncısız Emprenye Yöntemleri .....	5
1.3.2. Basıncılı Emprenye Yöntemleri .....	5
1.4. Odun Koruma .....	7
1.4.1. Yağlı Emprenye Maddeleri .....	7
1.4.1.1. Kreozot .....	7
1.4.2. Suda Çözünen Emprenye Maddeleri .....	8
1.4.2.1. Suda Çözünen Bakır Kompleksleri .....	9
1.4.2.1.1. Bakır Krom Arsenik (CCA) .....	9
1.4.2.1.2. Amonyaklı Bakır Çinko Arsenik (ACZA) .....	9
1.4.2.1.3. Asit Bakır Kromat (ACC).....	10
1.4.2.1.4. Alkalen Bakır Quat (ACQ).....	10
1.4.2.1.5. Bakır Azol (CA) .....	10
1.4.2.1.6. Bakır HDO.....	10
1.4.2.1.7. Boratlar .....	11
1.4.2.2. Yağda Çözünen Bakır Kompleksleri.....	11

1.4.2.2.1. Bakır Naftenat (CuNap).....	11
1.4.2.2.2. Bakır Oksin.....	12
1.4.2.3. Suda Çözünen Mikronize Parçacıklı Bakır Kompleksleri.....	12
1.4.3. Organik Çözücüde Çözünen Emprenye Maddeleri .....	13
1.5. Odun Korumada Çevre Dostu Doğal Emprenye Maddeleri.....	13
1.5.1. Tanenler, Reçineler ve Vakslar .....	14
1.5.2. Silikonlar .....	15
1.5.3. Bitki ve Öz Odun Eksraktifleri.....	15
1.6. Odun Korumada Bitkisel Yağların Kullanılması .....	16
1.7. Bitkisel Yağların Epoksitlendirilmesi .....	20
1.8. Nano Bileşikler .....	23
1.8.1. Nanokiller .....	25
1.8.1.1. Kil Çalışmalarındaki Gelişim .....	25
1.8.1.2. Killerin Yapısı .....	27
1.8.1.3. Killerin Termal Bariyer Özellikleri .....	28
1.8.1.4. Montmorillonit Kili .....	29
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	34
2.1. Ağaç Türü .....	34
2.2. Bitkisel Yağlar .....	35
2.2.1. Bezir Yağı.....	35
2.2.2. Soya Yağı .....	35
2.3. Kimyasal Maddeler.....	36
2.3.1. Asetik Asit .....	36
2.3.2. Montmorillonit Kili .....	36
2.4. Bitkisel Yağların Epoksitlendirilmesi .....	37
2.5. Odunun Bitkisel Yağlar ve MMT ile Emprenye Edilmesi .....	37
2.6. Retensiyon (Tutunma) Miktarları.....	40
2.7. Yağların Polimerizasyonu .....	41
2.8. Yapılan Testler .....	41
2.8.1. Fiziksel Testler .....	42
2.8.1.1. Su Alma Oranı, Su İtici Etkinlik, Genişlemeyi Önleyici Etkinlik ve Teğetsel Değişim).....	42
2.8.2. Biyolojik Testler .....	44

2.8.2.1.	Mantar Çürüklük Testi .....	44
2.8.3.	Termal Analizler.....	45
2.8.3.1.	Termal Kütle Analizi (TGA).....	46
2.8.3.2.	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	46
2.8.4.	Yanma Testi.....	46
2.8.4.1.	Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOİ).....	46
2.8.5.	İstatistiksel Yöntemler.....	47
3.	BULGULAR .....	48
3.1.	Fiziksel Testlere Ait Bulgular.....	48
3.1.1.	Su Alma Oranına Ait Bulgular .....	48
3.1.2.	Su İtici Etkinlik Değerlerine Ait Bulgular.....	52
3.1.3.	Genişlemeyi Önleyici Etkinlik Değerlerine Ait Bulgular .....	55
3.1.4.	Teğetsel Değişimlere Ait Bulgular .....	58
3.2.	Biyolojik Testlere Ait Bulgular .....	61
3.2.1.	Mantar Çürüklük Testine Ait Bulgular.....	61
3.3.	Termal Analiz Testlerine Ait Bulgular.....	64
3.3.1.	Termal Kütle Analizine (TGA) Ait Bulgular .....	64
3.3.2.	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizine (DSC) Ait Bulgular.....	66
3.4.	Yanma Testine Ait Bulgular .....	69
3.4.1.	Sınırlayıcı Oksijen İndeksine (LOİ) Ait Bulgular .....	69
4.	İRDELEME .....	71
4.1.	Fiziksel Testlerin İrdelenmesi .....	71
4.1.1.	Su Alma Oranı, Su İtici Etkinlik, Genişlemeyi Önleyici Etkinlik ve Teğetsel Değişim Değerlerinin İrdelenmesi.....	71
4.2.	Biyolojik Testlerin İrdelenmesi.....	78
4.2.1.	Mantar Çürüklük Testinin İrdelenmesi.....	78
4.3.	Termal Testlerin İrdelenmesi.....	79
4.3.1.	Termal Kütle Analizinin (TGA) İrdelenmesi .....	79
4.3.2.	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizinin (DSC) İrdelenmesi .....	81
4.4.	Yanma Testine Ait Verilerin İrdelenmesi .....	82
4.4.1.	Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOİ) Testine Ait Verilerin İrdelenmesi.....	82
5.	SONUÇLAR .....	83
5.1.	Fiziksel Testlere Ait Sonuçlar .....	83



5.2.	Biyolojik Testlere Ait Sonuçlar.....	84
5.3.	Termal Testlere Ait Sonuçlar .....	84
5.4.	Yanma Testlerine Ait Sonuçlar .....	85
6.	ÖNERİLER .....	87
7.	KAYNAKLAR.....	88
ÖZGEÇMİŞ		



Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

ODUN KORUMADA BİTKİSEL YAĞLARIN YANMAYA KARŞI ETKİNLİĞİNİN  
ARTTIRILMASI

Serdar DEMİR

Karadeniz Teknik Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı  
Danışman: Prof. Dr. Ali TEMİZ  
2018, 99 Sayfa

Bu çalışmada, epoksitlendirilmiş ve epoksitlendirilmemiş bitkisel yağlarla emprenye edilen ağaç malzemenin yanmaya karşı etkinliğinin artırılması araştırılmıştır. Çalışmada diğer bitkisel yağlardan doymamış yağ asidi oranı yüksek olan bezir ve soya yağı kullanılmıştır. Bu amaçla hidrojen peroksitle bezir ve soya yağında bulunan doymamış çifte bağlar aktif hale getirilmiştir. Epoksitlendirilmiş ve epoksitlendirilmemiş bitkisel yağlarla tek retensiyon (140-170 kg/m<sup>3</sup>) aralığında sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) diri odunu emprenye edilmiştir. Bitkisel yağlarla emprenye edilmiş ağaç malzemeye yanmayı geciktirici özellik kazandırmak amacıyla %18' lik montmorillonit kili (MMT) ile tek retensiyon (50-150 kg/m<sup>3</sup>) aralığında ikinci bir emprenye işlemi uygulanmıştır. Emprenye edilmiş test ve kontrol örneklerinin fiziksel (su alma oranı, su itici etkinlik, genişlemeyi önleyici etkinlik ve teğetsel değişim), biyolojik (*Coniophora puteana* ve *Trametes versicolor* çürüklük mantarları), termal (TGA ve DSC) ve yanma (LOİ) özellikleri incelenmiştir. İki hafta sonunda kontrol örneklerine kıyasla bitkisel yağlar ve MMT ile emprenye edilen varyasyonların su alma oranları yarı yarıya düşmüş, %67 oranında su itici etkinlik sağlanmış, genişlemeyi önleyici etkinlik değerleri epoksitlendirilmiş bitkisel yağlar ve bitkisel yağlar+MMT ile emprenye edilmiş varyasyonlarda artmıştır. Epoksitlendirilmiş bitkisel yağlar ve MMT ile emprenye edilmiş gruplarda teğetsel değişim oranı azalmıştır. MMT ile emprenye edilmiş ağaç malzemedeki çürüklük mantarları ağırlık kayıplarını arttırmıştır. TGA ve LOİ test sonuçlarına göre MMT ile emprenye edilmiş ağaç malzemenin yanmaya karşı direncinin arttığı tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Epoksitlendirme, Bitkisel yağlar, Bezir ve soya yağı, Montmorillonit kili, Yanma direnci

Master Thesis

SUMMARY

INCREASING FIRE RESISTANCE OF PLANT OILS IN WOOD PROTECTION

Serdar DEMİR

Karadeniz Technical University  
The Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Forest Industrial Engineering Graduate Program  
Supervisor: Prof. Dr. Ali TEMİZ  
2018, 99 Pages

In this study, the increase in efficacy of wood samples impregnated with epoxidized and non-epoxidized plant oils against burning was investigated. Soya bean and linseed oils having higher unsaturated fatty acid were used. Unsaturated double bonds in soya bean and linseed oils were activated by hydrogen peroxide. The sapwood of Scotch pine (*Pinus sylvestris*L.) were impregnated with epoxidized and non-epoxidized plant oil with range of single retention (140-170 kg/m<sup>3</sup>). Second impregnation was made with 18% of montmorillonite clay in the range of single retention (50-150 kg/m<sup>3</sup>) in order to give the plant oil-impregnated wood samples as fire retardant property. There after the physical properties (water up take, water repellency, anti-swelling efficiency and tangential change), biological properties (*Coniophora puteana* and *Trametes versicolor* rot fungi), thermal properties (TGA and DSC) and burning properties (LOI) of the plant oil-impregnated wood samples and control samples were investigated. After two weeks of experimentation, the rate of water up take by plant oil and montmorillonite clay (MMT) impregnated wood samples decreased by half as compared to the control, 67% of water repellent activities was observed and the anti-swelling efficiency and the values of other epoxidized plant oil and plant oil with montmorillonite clay (MMT) impregnated wood samples variations were increased. The group of wood samples impregnated with epoxidized plant oil and montmorillonite (MMT) decreased with respect to the tangential change. Decay fungi found on montmorillonite clay (MMT) impregnated wood samples increased in weight loss. The results of TGA and LOI tests also showed that resistance against burning of wood samples impregnated with montmorillonite clay (MMT) increased.

**Key Words:** Epoxidation, Plant oils, Linseed and Soya bean oil, Montmorillonite clay, Combustion resistance

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

Şekil 1.	(A) Epoksidasyon, (B) yan reaksiyonlar, (C) Benzyl pyrazinium hexafluoroantimonate (BPH) ile epoksi gruplarının reaksiyonu.....	21
Şekil 2.	MMT' nin formül ve yapısı.....	29
Şekil 3.	Örneklerin vakum-basınç yöntemiyle emprenye edilmesi.....	40
Şekil 4.	Polimerizasyonun gerçekleşmesi için örneklerin asetik asit içerisinde bekletilmesi.....	41
Şekil 5.	Örneklerin boyutlarının ve ağırlıklarının ölçülmesi.....	42
Şekil 6.	Beyaz ve esmer çürüklük mantarları aşılama aşamaları.....	44
Şekil 7.	Petri kaplarındaki test ve kontrol örnekleri.....	45
Şekil 8.	Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOİ) testi.....	47
Şekil 9.	EBY, EBY+MMT, MMT ve kontrol örneklerine ait DSC grafiği.....	67
Şekil 10.	ESY, ESY+MMT, MMT ve kontrol örneklerine ait DSC grafiği.....	68
Şekil 11.	BY, BY+MMT, MMT ve kontrol örneklerine ait DSC grafiği.....	68
Şekil 12.	SY, SY+MMT, MMT ve kontrol örneklerine ait DSC grafiği.....	69
Şekil 13.	Suda bekletme sürelerinin su alma miktarına etkisi.....	71
Şekil 14.	Su itici etkinlik değerleri (SİE, %).....	74
Şekil 15.	Emprenye edilmiş örneklerin daralmayı önleyici etkinlik (GÖE, %) değerleri	75
Şekil 16.	Örneklerin suda bekletme sürelerine bağlı olarak teğet yönde meydana gelen değişim.....	77
Şekil 17.	Varyasyonlara ait TGA analizi.....	80

## TABLULAR DİZİNİ

### Sayfa No

Tablo 1. Bezir ve soya yağlarının bileşimi .....	22
Tablo 2. Bezir ve soya yağlarındaki çifte bağlar ve iyodin değerleri .....	22
Tablo 3. Killerin Sınıflandırılması.....	27
Tablo 4. Montmorillonitin yapısındaki oksit fraksiyonlar .....	30
Tablo 5. Emprenye işleminde kullanılan varyasyonlar.....	38
Tablo 6. Emprenye işleminde uygulanan metotlar .....	39
Tablo 7. Yapılan çalışmalara ait deneme tablosu .....	41
Tablo 8. Fiziksel testler için emprenye edilen örneklerin retensiyon, ortalama ve standart sapma değerleri .....	48
Tablo 9. SAO'ya ait basit varyans analiz (BVA) sonuçları.....	49
Tablo 10. Varyasyonların su alma oranları (SAO) ve Duncan homojenlik grupları .....	51
Tablo 11. SİE değerlerine ait basit varyans analiz (BVA) sonuçları.....	52
Tablo 12. Örneklerinin su itici etkinlikleri (SİE, %) ve Duncan homojenlik grupları .....	54
Tablo 13. GÖE değerlerine ait basit varyans analiz (BVA) sonuçları.....	55
Tablo 14. Örneklerin daralmayı önleyici etkinlik (GÖE, %) ve Duncan homojenlik grupları değerlerine ait bulgular .....	57
Tablo 15. Teğetsel yönde değişim değerlerine ait basit varyans analiz (BVA) sonuçları..	58
Tablo 16. Varyasyonların teğetsel yönde meydana gelen değişim oranları .....	60
Tablo 17. Mantar çürüklük testine tabi tutulan varyasyonların retensiyon değerleri (kg/m <sup>3</sup> ).....	62
Tablo 18. Trametes versicolor mantarına maruz bırakılan örnek gruplarının ağırlık kayıpları.....	62
Tablo 19. Coniophora puteana mantarına maruz bırakılan örnek gruplarının ağırlık kayıpları.....	63
Tablo 20. Örneklerin farklı sıcaklıklardaki ağırlık kaybı yüzdesi ve 795 °C' de kalan örnek miktarı oranı (%) .....	65
Tablo 21. DSC analizine ait örneklerin erime sıcaklıkları (Tm) .....	66
Tablo 22. GÖE değerlerine ait basit varyans analiz (BVA) sonuçları.....	70

## SEMBOLLER DİZİNİ

ACA	: Amonyaklı Bakır Arsenik
ACB	: Amonyaklı Bakır Borat
ACC	: Asit Bakır Kromat
ACQ	: Alkali Bakır Quat
ACZA	: Amonyaklı Bakır Çinko Arsenat
AK	: Ağırlık Kaybı
AWPA	: Amerika Odun Korumacılar Birliği
BVA	: Basit Varyans Analizi
BY	: Bezir Yağı
CCA	: Bakır Krom Arsenik
Cu <sup>+2</sup>	: Bakır
CuNap	: Bakır Naftenat
Cu-HDO	: Bis-(N-Ksiloheksil-Diazenyumdioksi)-Copper
CX-A	: Bakır Ksilejen
Çö	: Çürüklük Öncesi
Çs	: Çürüklük Sonrası
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EBY	: Epoksitlendirilmiş Bezir Yağı
EN	: Avrupa Standartları
ERMA	: Avrupa Çevresel Risk Yönetim Kurumu
ESY	: Epoksitlendirilmiş Soya Yağı
GÖE	: Genişlemeye Önleyici Etkinlik
HCl	: Hidroklorik Asit
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	: Hidrojen Peroksit
LDN	: Lif Doygunluk Noktası
µm	: Mikrometre
MMT	: Montmorillonit kili
NaOH	: Sodyum Hidroksit
PAH	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbon
PEG	: Polietilen Glikol

Ret A	: Retensiyon A
Ret B	: Retensiyon B
SAO	: Su Alma Oranı
SDS	: Sodyum Dodesil Sülfat Tuzu
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SİE	: Su İtici Etkinlik
St.D	: Standart Sapma Değeri
SY	: Soya Yağı
TGA	: Termal Kütle Analizi
T <sub>m</sub>	: Erime Sıcaklığı
TS	: Türk Standartları

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Giriş

Ahşap malzeme insanlığın ilk yıllarından beri kullanılmakta ve geliştirmekte olan medeniyet ile birlikte kullanıldığı alanlar oldukça artmıştır. Odun hammaddesinin 10.000 civarında kullanım alanı olduğu söylenmektedir. Ahşap malzemenin kullanım alanlarının bu kadar çok olmasının sebebi; odun yapısı ve kimyasal bileşimleridir (Bozkurt ve Erdin, 1997).

Ahşap malzeme masif olarak kullanılabilirdiği gibi odun esaslı kompozit olarak da kullanılmaktadır.

Kullanım yerlerinde ahşap malzeme birçok nedenden dolayı tercih edilmektedir. Bunlar; özgül ağırlığının düşük olmasına rağmen mekanik özelliklerinin yüksek olması, çelik ve betondan hafif olması, ısı yalıtkanlığının yüksek olması, , korozyona kolay kolay uğramaması, sesi absorbe etmesi sebebiyle çarpma esnasında az gürültü çıkarması, şok tarzındaki etkileri absorbe etmesi, ekstrem sıcak ve soğuk ortamlarda kohezyon gücünün bulunması, bükülebilmesi, elektrik direncinin yüksek olması, yenilenebilir bir kaynaktan temin edilmesi, kolay işlenebilmesi, çivi ve vida tutma kabiliyetinin iyi olması, renk ve desen bakımından yüksek çeşitliliğe sahip olması, yüzey işlem maddeleriyle estetik özellik kazandırılması, kusurlarının kolayca giderilmesi vb. olarak sıralanabilmektedir (Kurtoğlu ve Sofuoğlu, 2013).

Ahşap, yüzyıllar boyu insanlığın kullandığı, yeri doldurulamayan bir malzeme olup günümüzde de çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Ahşap malzemenin amaçlanan kullanım alanına bağlı olarak avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır.

Doğal bir ürün olan ağaç malzeme, biyolojik bozulmaya, hava koşullarına, kimyasal bozulmaya, yangına ve mekanik yıpranmaya karşı hassastır. Bu bitkisel, hayvansal, dış hava koşulları, sıcaklık, kimyasal maddeler, mekanik aşınma vb.) nedenlerden dolayı ağaç malzemenin ağırlık, boyut, renk vb. gibi özellikleri değişir. Ağaç malzeme biyolojik bir malzeme olduğu için iki önemli hususu beraberinde getirir. Bunlar:



1. Ağaç malzeme, çevresel etmenler veya mikroorganizmalar (mantar, böcek ve deniz canlıların) arız olması ile bozunan organik bir malzemedir.

2. Ağaç malzemenin özellikleri türler arasında hatta aynı türlerin farklı yerlerinde değişiklikler göstermektedir (Cano, 2013).

Ağaç malzemeyi biyotik ve abiyotik etkilere karşı korumak için birçok yöntem vardır. Ancak emprenye işlemi ahşap malzemeyi korumak için en eski ve en sık kullanılan tekniklerden biridir. Bu işlem, kullanılan emprenye maddelerine bağlı olarak geniş bir koruma alanı sunar. Emprenye, ahşap malzemeyi çürümeye, yanmaya, boyutsal değişimlere ve UV ışınlarına karşı daha dayanıklı hale getirebilir.

Herhangi bir odun koruma yöntem veya metoduna gerek olmadan kullanılabilen çok yüksek dayanıklılığa (örneğin tropik sert ağaçlar) sahip bazı türler vardır. Ancak bu türlerin arz-talep, maliyetli ve kısıtlı olmasından dolayı kullanımları sınırlıdır. Ülkemiz orman varlığı (%27,2) ve doğal dayanıklı ağaç türlerimizin az olması sebebiyle ağaç malzemeyi korumak önem kazanmıştır. Çeşitli yöntem ve metotlarla emprenye maddesi tatbik edilmemiş ağaç malzemeye zarar veren etmenler neticesinde doğal halde bulunan ağaç malzeme tahrip olmakta ve büyük maddi kayıplar meydana gelmektedir. Bu netice doğrultusunda kimyasal önlemlerle zararlı organizmalara karşı zehirlilik etkisine sahip kimyasallarla hem ağaç malzemenin kullanım ömrü uzamakta hem de orman varlığı korunmaktadır.

## **1.2. Ahşap Koruma Tarihi**

Binlerce yıldır çeşitli materyallerle ağaç malzeme emprenye edilerek, zararlı organizmalara ve dış hava koşullarına karşı özelliklerinin iyileştirilmeye çalışıldığı bilinmektedir. Odun korumanın en eski örneklerinden biri de, Plinius tarafından bildirilen Efes Diana adlı ahşap heykelin (M.Ö. 356-628) emprenye edilmiş olmasıdır. Nard yağının (Hindistan' daki Nardostychos bitkisinin özü) ahşap malzemeye daha iyi nüfuz etmesi için heykel üzerinde küçük delikler açılmış. Ayrıca asfalt, zeytin ve diğer yağlarda kullanılmıştır. Leonarda da Vinci (1452-1519), ahşap malzemeyi cıva klorür ve arsenik trioksit ile kaplamıştır. 1705 yılında hekim ve kimyager olan Homberg' de, ahşap malzemeyi zararlı böceklere karşı korumak için cıva klorürü tavsiye etmiştir. Günümüzde de en önemli odun koruyucu emprenye maddelerinden olan borik asitte Homberg' e

atfedilmektedir. 1832 yılında, Kyan adlı İngiliz, endüstriyel emprenye tesisi kurmuştur. Odun koruma endüstrisinde bakır sülfatta kullanılmıştır (Paril, 2016).

Moll (1836) tarafından kömür katranı yağı (kreozot) patentlendirilmiş ve 1838' de Bethell tarafından odun koruma endüstrisinde emprenye maddesi olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bethell olarakta bilinen basınçlı emprenye yöntemi, ilk olarak vakumla başlar ve daha sonrasında kazanın emprenye maddesiyle doldurulmasıyla birlikte basınç periyodu uygulanır. İngiltere' de kreozot Avrupa kıtasına kıyasla daha ucuzdu. Bu nedenle, İngiliz Burnett tarafından piyasaya sunulan çinko klorür kullanılmaya başlanmıştır. Çinko klorür ile emprenye edilen ahşap malzemeden; çinko klorür kolayca yıkanabilmekte ve düşük etkinlik göstermektedir. Bundan dolayı ahşap malzeme çinko klorür ve kreozot ile emprenye edilmiştir. Bakır naftenat (CuNap), 1889'dan beri ahşap koruyucu olarak kullanılmaktadır. İngiliz Max Ruping ticari olarak boş hücre yöntemini geliştirmiştir. Patenti 1902 yılında C. Wassermann tarafından alınmıştır. İşlem ilk olarak, kazan emprenye maddesiyle doldurulmadan önce ahşap malzemeye yüksek basınç uygulanır. Emprenye işleminde basınç periyodu sona erdirildikten sonra hücre lümenlerindeki fazla emprenye maddesi dışa salınır. Bethell (dolu hücre) yöntemine kıyasla daha az emprenye maddesi ahşap malzemeye tutunur. Basınç, emprenye metot ve tekniklerinde en önemli faktördür.

Ruping (boş hücre) yöntemi, kreozot ve diğer emprenye maddelerin ağaç malzemeye tutunmalarını azalttığı için ekonomik bir yöntemdir ve günümüzde halen daha kullanılmaktadır. C. B. Lowry, ilk hava basıncı olarak atmosferik basıncı kullanan ikinci boş hücre yöntemini geliştirmiştir. Basilius Malenkovic, 1901' de etkili bir fungusit olan florür' ü keşfetmiştir. K. Wollmann, emprenye maddesi olarak sodyum florür kullanmış ve florürlerin odun koruma endüstrisinde kullanımının artmasına yardımcı olmuştur. Falck, arseniğin fungusit ve insektisit etkilerini keşfetmiştir. Amerika Odun Korumacılar Birliği (AWPA) 1904 yılında kurulmuştur (Paril, 2016).

K. Bubla, 1934 yılında Çekoslovakya' da ilk emprenye üretimine başlamıştır. Bubla patentli ve "Sublimate" olarak adlandırılan emprenye maddesi ile basınçlı emprenye yöntemi geliştirdi. Bu emprenye maddesi, etkili koruma ve uygulanan ahşap malzemeden yıkanması az olduğu için avantajlı olmasının yanında metallerde ciddi korozyonlara neden olmaktadır (Paril, 2016).

Osmose şirketi, sodyum florid, potasyum dikromat, sodyum arsenik ve dinitrofenol kullanarak emperenye maddesi patenti almıştır. Penetrasyon, diri odun veya nem içeriği yüksek olan ahşap malzemede difüzyon yöntemi ile sağlanmıştır (Paril, 2016).

CCA'nın (bakır krom arsenik) patenti 1938 yılında S. Kamesam tarafından alınmıştır. Başka bir arsenikli koruyucu olan ACA (amonyaklı bakır arsenik), 1950 yılında standardize edilmiştir. 1969' da kurulan Uluslararası Ahşap Koruma Araştırma Grubu (IRG-WP) şu anda, ahşap malzemeyi tahrip edici faktörler hakkında bilginin yayılması ve ahşap malzemenin korunması üzerine yaptıkları çalışmalarla önemli bir uluslararası rol oynamaktadır (Ille, 1959; Richardson, 1978; Zabel ve Morrell, 1992; Unger vd., 2001; Freeman vd., 2003).

### **1.3. Odun Koruma Maddeleri ve Yöntemleri**

İşlenmiş ahşap malzemeye gerekli miktar ve dağılımda emperenye maddesini nüfuz ettirecek birçok yöntem vardır. Emperenye teknik ve yöntemlerinin seçimi odun özelliklerine (türler, permabilite, nem, sıcaklık vb.), koruyucu madde özelliklerine (kristalleşme noktası, vb.), son kullanım yeri (kullanım sınıfı, sağlık riski vb.) ve müşteri isteğine bağlı olarak değişmektedir.

Ağacın kesildikten en fazla bir hafta sonra işlem görmesi idealdir. Daha uzun süreler bekletilecekse, ağaç malzemenin her iki enine kesitine de fırçalama ya da püskürtme yoluyla bakır-8 kinolinolat gibi biyositler tatbik edilmelidir. Kurutma işleminden önce odunlar soyulmaktadır. Ahşap malzeme emperenye işleminden önce lif doygunluk noktası (LDN, %25-30) veya altına kadar kurutulmalıdır. Fırında kurutma işlemi genellikle belli ölçülere getirilmiş ve işlenmiş keresteler için uygulanır. İşlem görmemiş tomruklar, demiryolu traversleri ve tel direkleri gibi büyük boyutlu ahşap malzemeler doğal olarak kurutulmaktadır. Doğal kurutmada kuruma süresi daha uzundur. Kurutma işlemi, emperenye maddesinin ahşap malzemeye penetrasyonu ve tutunmasını (retensiyon) artırır. Kurutma işlemiyle emperenye işlemi öncesi ve sonrası çatlamlar en aza indirilebilir. Çatlak oluşumu ahşap malzemede işlenmemiş (emperenye maddesi nüfuz etmemiş) yerleri açığa çıkarabilir ve ahşabı tahrip eden böceklerin veya mantarların yolunu açabilir (Walker, 2006; Paril, 2016).

### 1.3.1. Basıncısız Emprenye Yöntemleri

Fırça ile sürme ve püskürtme yöntemi, renk değişimine ve çürümeye neden olan mantarlara karşı basit ve düşük maliyetli bir emprenye yöntemidir. Ancak emprenye maddesinin ahşap malzemeye penetrasyonu ve tutunma derinliği (1-5mm) çok sınırlıdır.

Daldırma yöntemi, fırçalama ve püskürmeye kıyasla penetrasyonu biraz arttırmaktadır. Çam diri odununda penetrasyon derinliği 25 ile 75 mm' e ulaşabilmektedir.

Batırma yöntemi, saatler, günler veya haftalar alabilen zaman farkları hariç daldırma ile aynı işlemdir. Bu işlem genellikle küçük direkler ve keresteler için uygulanmaktadır. Emprenye çözeltisinde 24 ve 48 saat bekletilen çam diri odununun tutunma (retensiyon) değerleri 32-96 kg/m<sup>3</sup> arasında bulunmuştur.

Difüzyon yöntemi, rutubet miktarı %50' yi aşan tel direkleri, inşaat kerestesi ve yeni kesilmiş ağaç malzemeye uygulanır. Difüzyon sırasında madde akışı, daha yüksek konsantrasyon ortamından daha düşük konsantrasyon ortamına doğru sağlanmaktadır. Yöntem daha çok permabilitesi düşük olan türler için kullanılmaktadır.

Boucherie yöntemi (öz suyu yerini alma) taze kesilmiş kabuklu ağaç malzemeye uygulanan yöntemdir. İçerisinde emprenye maddesi bulunan kazan, 10-15 m yükseklikte zeminde bulunan ağaç malzemenin üzerine yerleştirilir ve emprenye işlemi her iki enine kesitte uygulanır.

Sıcak ve soğuk daldırma yöntemi, ahşap malzeme önce sıcak haldeki emprenye maddesine daha sonra soğuk haldeki emprenye maddesine daldırılarak yapılan fiziksel emdirme yöntemidir. Sıcak haldeki emprenye maddesine daldırılan ahşap malzemenin hücre boşluklarındaki hava sıcaklığın etkisiyle genişler. Daha sonra soğuk emprenye maddesine daldırıldıktan sonra ise hava büzülmesiyle oluşan kısmi vakum nedeniyle ahşap malzemeye emprenye maddesi nüfuz eder (Richardson, 1978; Tsoumis, 1991; Walker, 2006; Paril, 2016).

### 1.3.2. Basıncılı Emprenye Yöntemleri

Odun korumada kullanılan en yaygın ve etkili yöntemler, vakum ile basıncın olduğu yöntemlerdir. Bu yöntemlerde, basınçlı kazanlar, hava kompresörleri, vakum pompaları, ölçüm ve depolama tankları gibi teçhizatlarla donatılmış tesisler gerektirmektedir. Basıncılı

emprenye yöntemleri dolu ve boş hücreli olmak üzere 2 gruba ayrılabilir. Emprenye yöntemleri aşağıda açıklanmaktadır (Paril, 2016).

Bethell (dolu hücre) yöntemi, ahşap malzemenin permabilitesine ve enine kesit boyutlarına bağlı olarak 15 dk. veya daha fazla sürelerde vakum işlemi yapılır. Daha sonra vakum devam ederken emprenye çözeltisi kazana sevk edilir ve yüksek basınç uygulanır. Basınç süreleri de vakumda olduğu gibi permabilite ve enine kesite göre değişmektedir. Süre bitiminde emprenye çözeltisi kazandan alınırken basınçta tahliye edilir. Son aşamada ise fazlalık çözeltiyi geri almak için (özellikle suda çözünen emprenye maddelerinde) vakum uygulanır. Suda çözünen emprenye maddeleri genellikle oda sıcaklığında kullanılır, penetrasyonu arttırmak için kreozot gibi diğer yağlı emprenye maddeleri viskoziteyi azaltmak için 60-120 °C arasında ısıtılır. Permabilitesi yüksek olan türlerde (kayın, çam vb.) retensiyon (tutunma) miktarı 600-700 kg/m<sup>3</sup> e kadar ulaşabilir. Bethell yöntemiyle yapılan kreozot emprenyesinde retensiyon 80-250 kg/m<sup>3</sup> arasında değişir (Paril, 2016).

Vakum (dolu hücre) yöntemi, permabilitesi yüksek ağaç türleri ile küçük boyutlu ahşap malzemelerin emprenyesinde tatbik edilen yöntemdir. İşlem vakum ile başlar, ardından atmosferik basınç altında emprenye işlemi gerçekleşir. Daha sonra son bir vakum işlemiyle emprenye gerçekleşir (Paril, 2016).

Ruping (boş hücre) yönteminde, emprenye maddesi kazana sevk edilmeden önce ve sevk sırasında vakum işlemi uygulanmamaktadır. Ahşap malzemenin permabilitesi ve boyutlarına bağlı olarak, genellikle 10 ile 60 dakikalık süre boyunca basınç işlemi uygulanır. Daha sonra emprenye maddesi, basıncı serbest bırakmadan kazana pompalanır. Son olarak yaklaşık 10 dakikalık süre ile vakum işlemi gerçekleştirilir (Paril, 2016).

Çift vakum (boş hücre) yöntemi, dolu hücre yöntemine benzemekte; ancak kullanılan basıncın değeri dolu hücredekinin onda biri kadar olduğundan emprenye çözeltisinin ahşap malzemeye geçme derinliği (penetrasyonu) ve absorpsiyonu daha düşük olmaktadır (Paril, 2016).

Lowry (boş hücre) yöntemi, düşük retensiyon değerlerinde iyi penetrasyon sağlar. Bu işlem vakum veya basınçla değil, sadece atmosferik basınç ile başlatılır. Sonraki adımlar Ruping yöntemiyle aynıdır. Boş hücre yöntemlerinde basınç aşaması nihayet bulduktan sonra ahşap malzeme içerisindeki sıkışmış hava yardımıyla hücre boşluklarındaki fazla miktardaki emprenye maddesi dışarı atılmaktadır. Böylece hücre çeperleri tamamen emprenye edilmiş olmaktadır (Yıldız, 2005).

Boş hücre yönteminin gayesi; koruyucu emprenye maddesi sarfiyatını azaltmak ve ekonomik hale getirmektir. Boş hücre yöntemleri PCP ve kreozot gibi emprenye maddeleriyle kullanıma uygun olsa da nadiren suda çözünen emprenye maddeleriyle de kullanılabilir (Yıldız, 2005).

## **1.4. Odun Koruma**

Odun koruyucu materyallerin ahşap malzemeyi biyolojik faktörlere, hava koşullarına, yanmaya, kimyasal ve mekanik etkilere karşı korumaları amaçlanmıştır (Walker, 2006). Odun korumada kullanılan koruyucu emprenye maddeleri biyolojik saldırılara karşı yağlı, su ve organik çözücülü emprenye maddeleri olarak 3 ana gruba ayrılır (Richardson, 1993; Yıldız, 2005).

### **1.4.1. Yağlı Emprenye Maddeleri**

#### **1.4.1.1. Kreozot**

Kreozot, yüksek sıcaklıktaki karbonizasyonun bir yan ürünü olarak üretilen 200' den fazla polisiklik aromatik hidrokarbonun (PAH) kompleks bir karışımıdır (Zabel ve Morrell 1992). Kreozot mantarlara, böceklere ve deniz organizmalarına karşı etkili bir emprenye maddesi olmakla beraber, genellikle demiryolu traversleri ve tel direklerinin korunmasında kullanılmaktadır. Kreozot, metal bağlantıları okside etmez ve ahşabı dış hava koşullarına karşı korur. Dezavantajları ise; sıcaklık etkisi ile kanama sorunu, ahşap malzemenin ağırlığının ve yanıcılığın artmasıdır. Ayrıca, kreozotun nahoş bir kokusu ve sağlık açısından da zararları bulunmaktadır (Tsoumis, 1991; Paril, 2016).

Bu nedenlerden dolayı kreozota alternatif olabilecek çevreye zararsız yeni koruyucu emprenye maddeleri üzerinde araştırma ve çalışmalar devam etmektedir. Bu tez kapsamında çevre dostu olarak bilinen bitkisel yağların epoksitlendirilmesi ile kreozota iyi bir alternatif olabileceği düşünülmektedir.

### 1.4.2. Suda Çözünen Emprenye Maddeleri

Su bazlı koruyucular, suda çözünen çeşitli inorganik kimyasallardan (bakır, krom, arsenik, flor, cıva vd.) oluşur. Bunlar toz halinde veya konsantre halde bulunur (Tsoumis, 1991). Zabel ve Morrell (1992), su bazlı koruyucuların ahşap yüzeyleri temiz ve boyanabilir bıraktığını belirtmişlerdir. Diğer bir avantaj ise, işlem sırasında uçucu hidrokarbonların salınımlarındaki azalmalardır. Bununla birlikte, bu koruyucu maddeler, mekanik aşınmaya veya ahşabın boyutsal stabilitesine karşı koruma sağlayamamaktadır. Bazı su bazlı koruyucular, ahşap malzeme suya maruz kaldığında metal bağlantılarda korozyonu arttırabilir (Tsoumis, 1991; Walker, 2006; Paril, 2016).

Bakır, çoğu yaşayan hücre için temel bir besin maddesidir. Bununla birlikte, yüksek dozajlarda bakır iyonu fungusit ve insektisit etkiye sahiptir. Bakırın fungusit özelliği 1700' lü yıllardan beri bilinmektedir. Boratlar ve organik biyositler önem kazanmasına rağmen günümüzde bakır bileşeni en çok kullanılan biyositlerdir (Lebow vd., 2004). Çok az sayıda organik molekül yumuşak çürüklük mantarına karşı etkiye sahiptir. Bundan dolayı koruyucu maddelerin formülasyonlarında bakır gereklidir (Hughes, 2004). Odun koruma sektöründe bakır içeren koruyucu maddeler yaygın bir şekilde tercih edilmektedir. Formülasyonlarda kullanılan bakır ( $Cu^{+2}$ ), serbest radikal oluşumuna yol açmakta ve bu radikallerde mantarların protein ve DNA' larını tahrip etmektedirler. Hemiselüloz yapısındaki karboksilik asitler, lignin yapısındaki fenolik gruplar ve selüloz yapısında ki alkolik hidroksil grupları bakırın potansiyel bağlanma merkezleridir. Bu nedenle günümüzde yaygın olarak kullanılan suda çözünen emprenye maddelerinde (ACQ, CA, ACZA, CCB, MCQ) etken madde olarak çoğunlukla bakır tercih edilmektedir.

CCA'ya alternatif olarak geliştirilen ve yapısında arsenik bulundurmayan yeni nesil bakır içerikli koruyucu maddelerinin formülasyonunda daha fazla bakır ihtiva etmektedir. Bunun esas nedeni ise bakırın oduna fikse olmasını sağlayan kromun artık formülasyonlarda yer almamasıdır. Ayrıca, yeni nesil bakır esaslı emprenye maddeleri ile emprenyeli ağaç malzemeler toprakla temas halindeki yerlerde kullanıldığında nadiren de olsa bakırın yanında başka bir fungusit formülasyonda yer almadığı için bakıra karşı toleranslı mantarlar tarafından kısa sürede tahrip edilerek, ahşap malzemenin çürümesine neden olmaktadır. Bunun yanında bakır ile emprenyeli odunların metal bağlantı elemanlarında korozyona neden olması ve bakırın yıkanmasından dolayı suda yaşayan

canlılar için zehirlilik etki göstermesi gibi olumsuz özellikleri vardır (Freeman ve McIntyre, 2008).

Bakır içerikli formülasyonlar aşağıdaki şekilde sıralanabilir (Freeman ve McIntyre, 2008; Köse Demirel, 2018);

- Suda çözünen bakır kompleksleri
- Yağda çözünen bakır kompleksleri
- Suda çözünen mikronize bakır kompleksleri

#### **1.4.2.1. Suda Çözünen Bakır Kompleksleri**

##### **1.4.2.1.1. Bakır Krom Arsenik (CCA)**

CCA, 1930'larda geliştirilen ve en yaygın kullanılan suda çözünen odun koruma maddesidir. Farklı oranlarda bakır, krom ve arsenik içeren birçok formülasyon vardır. En yaygın C tipi, %47,5 krom trioksit, %18,5 bakır oksit ve %34 arsenik pentaoksit suda çözünmektedir (Walker, 2006). CCA koruyucu maddesi,  $Cu^{+6}$  dan  $Cu^{+3}$  e indirgenerek lignin bileşenlerine sağlam bir şekilde tutunmaktadır. Fiksasyon (sabitleşme), pH ve sıcaklıktan etkilenmektedir (Zabel ve Morrell, 1992). Günümüzde, CCA' nın kullanımı birçok ülkede kısıtlıdır, çünkü arsenik ve altı değerlikli krom ( $Cu^{+6}$ ) potansiyel insan kanserojenleri olarak kabul edilmektedir.

Günümüzde CCA ile emprenye edilmiş ahşap malzeme, yeni koruyucuların biyolojik performansını değerlendirmede standart olarak sıklıkla kullanılmaktadır. CCA gibi ahşap malzemeyi zararlı organizmalara karşı koruyabilecek, zehirliliği düşük ve ekonomik koruyucu maddeler geliştirmek zor olmuştur.

##### **1.4.2.1.2. Amonyaklı Bakır Çinko Arsenik (ACZA)**

Amonyaklı bakır çinko arsenik (ACZA), daha önceki formülasyon olan amonyaklı bakır arsenatın (ACA) geliştirilmesi ile bulunmuştur. ACZA yapısında bakır oksit (%50), çinko oksit (%25) ve arsenik pentaoksit (%25) içerir (Paril, 2016). Bu koruyucu madde ile emprenye edilen ağaç malzemedede mavi ve yeşil arasında renk oluşmaktadır. Ağaç malzeme emprenye işleminden sonra kuruyana kadar hafif bir amonyak kokusu verir.



ACZA, toprak ve su ile temas eden yerlerde kullanımında çok iyi neticeler vermesine rağmen birçok ülkede formülasyonunda bulunan arsenikten dolayı yasaklanmıştır (Freeman ve McIntyre, 2008; Köse Demirel, 2018).

#### **1.4.2.1.3. Asit Bakır Kromat (ACC)**

ACC formülasyonunda, bakır oksit (%31,8) ve krom trioksit (%68,2) içerir. Asit bakır kromat genellikle soğutma kulelerindeki ağaç malzemenin korunması amacıyla emprenye maddesi olarak kullanılmıştır. ACC ile emprenye edilen ağaç malzemede, toprakla temas eden kullanım yerlerinde mantar tasallutu görülebilirken toprak üstü kullanımlarda iyi koruma sağlanmıştır. (Lebow vd.,2004; Paril, 2016).

#### **1.4.2.1.4. Alkalen Bakır Quat (ACQ)**

Alkalen Bakır Quat (ACQ), krom ve arsenik kullanımındaki kısıtlamalar nedeniyle CCA' nın yerini almış bir emprenye maddesidir. Bakır, ACQ formülasyonunda fungusit ve insektisit aktivitesi sağlarken, amonyum bileşikleri bakır toleranslı mantar ve böceklerle karşı ek koruma sağlar. ACQ' nun muhtevasında bakır oksit (%66) ve amonyum bileşikleri (%34) bulunur. Çeşitli ACQ formülasyonları geliştirilip pazarlanmaktadır. Ancak en yaygın kullanılan B ve D tipi formülasyonlarıdır. Bakır maddesini çözmede, amonyak (Tip B) veya etanolamin (Tip D) kullanılmaktadır (Paril, 2016).

#### **1.4.2.1.5. Bakır Azol (CA)**

Bakır Azol (CA) yapısında, bakır (%96) ve azol (%4) bulunan başka bir su bazlı koruyucu maddesidir (Paril, 2016).

#### **1.4.2.1.6. Bakır HDO**

Bakır HDO yapısında, bakır oksit ve Bis-N-sikloheksil diazeniumdiolat bakır olmak üzere üç aktif maddeden oluşmaktadır (Walker, 2006; Coudert vd.,. 2012; Paril, 2016).

#### 1.4.2.1.7. Boratlar

Boratlar, sodyum tetraborat, sodyum pentaborat, borik asit, çinko borat (ZB) ve disodyum oktaborat tetrahidrattan (DOT) hazırlanan formülasyonları içerir. Boratların avantajları insanlara ve çevreye karşı düşük zehirlilik etkide olması, mantar ve böceklere karşı ise zehirli etkisi olmakla birlikte ekonomiktir. En büyük dezavantajları ise ahşap malzemedan kolayca yıkanıp uzaklaşmalarıdır (Walker, 2016). Bu konu üzerinde birçok araştırmalar yapılmıştır. Jebrane ve Heinmaa (2015), borun ahşap malzemedan yıkanmaya karşı etkinliğini geliştirmek için karboksi fenil boronik asit vinil esteriyile yıkanmaya karşı iyi sonuçlar almışlardır. Bor, ahşap hidroksil grupları ve vinil ester arasındaki etkileşim sonucu kovelant bağ ile ahşap malzemeye tutunur.

Çinko naftenat, triazoller, IPBC (3-Iodo-2-propinil butil karbamat) vb. gibi birçok su bazlı koruyucu madde vardır.

#### 1.4.2.2. Yağda Çözünen Bakır Kompleksleri

Metal iyonları ile organik ligandların tepkimeye girmesiyle organometalik bileşikler meydana gelir. Odun koruma endüstrisinde kullanılan bakır içerikli organometalikler bakır naftenat (CuNap) ve bakır oksindir. Bu organometaliklerin faydaları aşağıda sıralanmıştır; Metal içerikleri az olduğu için, korozyona sebebiyet vermeleri bakır içerikli diğer klasik emprenye maddelerine kıyasla düşük olması, Formülasyonu sızdırmaz hale getirmek için, ligand ile kompleksleşmemiş olan metal bölgelerin odunun karboksilik veya fenolik gruplarıyla bağlanabilir olmasıdır (Schultz vd., 2003; Köse Demirel, 2018).

##### 1.4.2.2.1. Bakır Naftenat (CuNap)

CuNap, bakır tuzu ile naftenik asidin reaksiyonu sonucu oluşan üründür (Barnes vd., 2001). Petrol menşeli CuNap, odun korumada ekseriyetle direklerde, çitlerde ve kerestelerde 50 yılı aşkın bir süredir kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra kreozot veya pentaklorfenole yakın bir etkiye sahiptir. Bakır naftenatın odun tahripçilerine karşı etkili olduğu bilinmektedir. Bunun nedeni memelilere ve çevreye karşı daha az zararlı yapıya sahip olmalarıdır (Freeman ve McIntyre, 2008).

CuNap' ın suda çözünen formülasyonları da bulunmaktadır. Suyun taşıyıcı olarak kullanılmasıyla bakır naftenatın düşük uçucu organik bileşik emisyonları ve ekonomik olması gibi bazı avantajları vardır. Aktif bileşen suda alkanolamin veya amonyak çözeltisi içerisinde çözünür.

#### **1.4.2.2.2. Bakır Oksin**

Bakır oksin, Cu-8-kinolinolun tepkimesi sonucu oluşmaktadır. Formülasyon, %10 Cu-8, %10 nikel 2 etilheksanot ve %80 inert maddelerden oluşmaktadır.

Bakır oksin renksiz ya da yeşilimsi kahverengi bir hal alır. Bakır oksin son yıllarda toprakla temas etmeyen yerlerde Cu naftenata alternatif olarak kullanılmaktadır. Nedeni ise CuNap' a kıyasla kokusuz ve hidrolize dirençli olmasıdır (Freeman ve McIntyre, 2008).

Bakır oksin çok düşük konsantrasyonlarda da mantar ve böceklerle karşı mükemmel bir etkinlik gösterir (Myers vd., 1989, Groenier ve Lebow., 2006). Bakır oksinin en büyük artısı memeli canlılara ve çevreye karşı düşük zehirlilik oluşturmasıdır.

Bakır oksin, ABD' de gıda ile temasına izin verilen odun koruyucu empenye maddesidir. Su içerisinde düşük çözünürlüğe sahip olması ahşap malzemenin boyutsal stabilitesini arttırması ancak olumsuz yanı ise ekonomik olmamasıdır (Morrell, 2005).

#### **1.4.2.3. Suda Çözünen Mikronize Parçacıklı Bakır Kompleksleri**

Bu komplekslerde çözülmüş bakır yerine bakırın mikronize parçacıkları kullanılır. Mikronize bakır, farklı çözücülerde çözünmeyen bakır bileşiklerinin ıslatma ve dağılma maddelerinin yardımıyla mekanik bir öğütücüde öğütülmesiyle elde edilir. Bu madde %90' dan daha fazlasının 1000 nm' den daha küçük boyuta ulaşınca kadar kimyasal yollarla elde edilir. Genel olarak kullanılan yöntem ise suda çözündürerek ya da dağıtıcı bir materyalin ilave edilmesiyle mikronize parçacıkların elde edildiği yöntemdir (Freeman ve McIntyre, 2008).

Mikronize bakır bileşikleri ile empenye edilen ahşap malzemenin rengimalzemenin orijinal rengine kıyasla daha açık renktedir. Bundan dolayı üst yüzey işleminde rahatlıkla açık renkli boyalar kullanılmaktadır (Freeman ve McIntyre, 2008).

### 1.4.3. Organik Çözücüde Çözünen Emprenye Maddeleri

Bu emprenye maddeleri petrol türevi ürünlerdir. Formülasyonlarında su olmadığından dolayı kapı ve pencere doğramaları gibi boyutsal kararlılığın elzem olduğu kullanım alanlarında organik çözücülü emprenye maddeleri tercih edilmektedir. Diğer avantajları ise ahşap malzeme yüzeyine tatbik edilen boyayı kabul etmesi, emprenye edilen malzemeden yıkanabilirliğinin düşük olması, ahşap malzeme boyutlarında şişme veya daralma meydana gelmemesi ve metal bağlantılarda korozyon görülmemesidir. Bahsedilen avantajlarının yanında bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Bunlar; emprenye edilen ahşap malzemeden çözücülerin tam olarak buharlaşmaması ve bina içi kullanımlarda emisyonuna sebebiyet vermesi, petrol türevi ürünler olduğu için ekonomik olmaması, formülasyonlarındaki uçucu kimyasal maddelerden dolayı kolayca yanabilmesidir. Genel olarak organik çözücülü emprenye maddeleri kalay bileşikleri, metal naftenatlar ve pentaklorfenol' dür (Bozkurt ve Erdin, 1997; Yıldız, 2005).

Ahşap malzemeyi zararlı böcek ve mantarlara karşı korumak amacıyla genellikle bakır esaslı koruyucu emprenye maddeleri kullanılmaktadır. Ancak bakır çeşitli dezavantajlara sahiptir. Bunlar; hedeflenmeyen canlılar için toksik etkiye sahip olması, ahşap malzemede boyutsal stabiliteyi sağlayamaması, boyutsal stabilite sağlayan koruyucu maddelerinde ekonomik olmaması ve çevreye etkilerinin sorgulanabilir olmasıdır. Ayrıca kreozotun yapısında bulunan PAH' ın deri ile temas halinde cilt hastalıklarına sebep olmasından dolayı yasaklanması gündemdedir. Çevresel bilincin artması nedeniyle son yıllarda çevreye ve hedeflenmeyen canlılara zararlı olan emprenye maddelerinin kullanımında, ülkeler tarafından gittikçe artan kısıtlamalar ve yaptırımlar ortaya çıkmaktadır. Bu durum ahşap malzemeyi çeşitli zararlı etmenlere karşı koruyan ve boyut stabilitesini arttıran çevre dostu yeni koruyucu emprenye maddelerin araştırılmasına neden olmuştur.

### 1.5. Odun Korumada Çevre Dostu Doğal Emprenye Maddeleri

Biyolojik etmenlere karşı modifikasyon ile odunu korumak, hedeflenen en önemli unsurdur. Bakır krom arsenik (CCA) ve kreozot gibi koruyucu emprenye maddelerinin ahşap malzemeyi biyolojik etmenlere karşı koruduğu kanıtlanmıştır. Ancak, bu kimyasallar çevreye ve insanlara zararlıdır. Hizmet ömrü boyunca toksik madde salınımı ve emprenyeli

ahşap malzemenin kullanım ömrünü tamamladıktan sonra bertaraf edilmesinde çevresel sorunlara neden olmaktadır. Mevzuat değişiklikleri sürekli olarak daha ‘çevre dostu’ ürünlerin üretimine yönelik üreticilere baskı yapmakta ve böylece, odun koruma endüstrisinde de çevreye ve insanlara zararlı olmayan koruyucu emprenye maddelerin araştırılması ve geliştirilmesi sürekli artmaktadır (Cano, 2013).

Çevreye zararsız ve kullanım ömürlerini tamamladıklarında biyolojik olarak bozunabilir koruyucu emprenye maddelerinin kullanılması son yıllarda artan çevresel baskılar nedeniyle ciddi derecede önem kazanmaktadır. Bu kimyasal maddelerin kullanılmasıyla ağaç malzemenin zararlı mantar ve böceklere karşı dayanımının arttığı görülmüştür. Ayrıca birçok araştırma ve çalışmada bu kimyasal maddelerin odunun su almasını azalttığı tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalarda genellikle, vakslar, tanenler, reçineler, silikonlar, ekstraktifler, yağ esansları ve doğal yağlar kullanılmıştır. (Temiz vd. 2006, Koski 2008, Tomak 2011a).

### **1.5.1. Tanenler, Reçineler ve Vakslar**

Birçok ağaç türünden elde edilen tanenler, reçineler, vakslar vb. ekstraktlar zengin antioksidan ve antimikrobiyal madde kaynağıdır. Yapıştırıcı olarak tanenler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır ve bir süredir odun koruma endüstrisinde de koruyucu madde olarak kullanılmaktadır (Mitchell ve Sleeter, 1980; Laks vd., 1988; Lotz ve Hollaway 1988; Lotz, 1993; Singht ve Singht, 2012). Ekstraktların zararlı mantarlara karşı etkinliği incelenen çalışmalarda, farklı ağaç türlerinden elde edildikleri için biyoaktivitelerinin değişeceği unutulmamalıdır (Yang vd., 2005; Yang vd., 2007). *Pinus ponderosa* ve *Pinus radiata* vb. gibi çeşitli çam türlerinin kabuklarından elde edilen reçineler ve vakslar, ahşap materyallerin üretiminde yapıştırıcı olarak kullanılmaktadır (Anderson vd., 1961; Hall vd., 1960).

Tanenler ve tanen türevli bileşikler ile ilgili en önemli sorun, emprenye edilen ahşap malzemede tutunamamasıdır. Tanenlerin ahşap malzemeye tutunması için ferik klorid ve metalik tuzlar denenmesine rağmen olumlu bir sonuç elde edilememiştir (Mitchell ve Sleeter 1980; Laks vd., 1988; Lotz ve Hollaway 1988; Lotz, 1993).

### 1.5.2. Silikonlar

Silikon kelimesi türevleri ve öncelikli içerikleri polidimetilsiloksan olan bileşikler için kullanılır. Silikon, silika ve silikat formunda bulunmaktadır. Polisiloksanlar genelde oksidatif ve termal bozunmaya karşı oldukça dirençli bileşiklerdir. Bu bileşikler -50 °C ile +70 °C sıcaklık aralığında elastik ve mekaniksel özelliklerini muhafaza ederler (Çevik, 2015).

Ahşap malzemenin çürüklük mantarlarına karşı direncini arttırmak amacıyla çeşitli silikon bileşikleri kullanılmıştır (Weigenand vd., 2008; Panov ve Terziev, 2009). Bu bileşiklerin ahşabın bünyesine su alımını azaltması nedeniyle çürüklük mantarlarının da gelişimi yavaşlamaktadır. Çünkü mantarların gelişebilmesi için belli miktarda rutubete ihtiyaçları vardır. Organosilikon bileşikler, hidrofobik yapıları nedeniyle bünyelerine daha az su almaktadır. Bu nedenle mantar gelişimini engellemekte ve ahşap malzemenin direncini arttırmaktadır (Vetter vd., 2009).

Ayrıca, silikon bazlı formülasyonlar ahşap malzemedeki çeşitli koruyucu maddelerin yıkanmasını önlemek için değerlendirilmiştir (Kartal vd., 2009). Yapılan bir çalışmada silikon bor kombinasyonunun 10 günlük yıkanma testi sonrasında odunda %54 oranında bor bileşiğinin kaldığı, sadece bor kullanılması durumunda ise borun odundan tamamen yıkandığı gözlemlenmiştir (Kartal, vd., 2004; Çetin vd., 2005; Kartal vd., 2007).

Silikon bileşikleri odun hücre duvarındaki hidroksil gruplarıyla tepkimeye girerek kovalent bağ oluştururlar. Ancak oluşan bu bağın çok kararlı yapıda olmadığı gözlemlenmiştir. Silikonun odun hücreleri ile kuvvetli bağ oluşturabilmesi için araştırma ve çalışmalar devam etmektedir (Lin ve Chen, 2006).

### 1.5.3. Bitki ve Öz Odun Eksraktileri

Odun korumada, ağacın öz odunu ekstraktifleri toprakla temas edilen yerlerde bile yüksek dayanıma sahip olduğu uzun zamandır bilinmektedir. Öz odununun doğal dayanıklılığı büyük ölçüde yapısındaki ekstraktif bileşenlerine bağlıdır. Yapılan çalışmalarda, öz odundan ekstraktif bileşenlerin çıkarılmasından sonra çürüklük mantarlarına karşı etkinliğin ve dayanımın azaldığı gözlemlenmiştir (Scheffer ve Cowling, 1966; Bamber ve Fukazawa, 1985; Hillis, 1987; Syafii vd., 1987; Onuorah, 2000; Taylor vd., 2002; Singht ve Singht, 2012).

Bitkilerin çeşitli yerlerinden ekstraktif ve yağ elde edilebilir. Bitki ekstraktları ve yağların temini kolay, yenilenebilir, düşük sıcaklıkta uçucu özelliğe ve canlılar için düşük zehirliliğe sahiptir (Sharma ve Kundu, 2006).

Çeşitli ağaç ve bitki türlerinden elde edilen ekstraktifler, mantar ve böceklerle karşı zehirli etkinlik göstermektedir ve tek başlarına ya da kombine edilerek odun koruma endüstrisinde yapılan araştırma ve çalışmalarda koruyucu emprenye maddesi olarak kullanılmaktadır (Nilsson vd., 1992; Chang vd., 2001; Chang vd., 2003; Kawamura vd., 2004; Kawamura ve Ohara, 2005; Wang vd., 2005; Cheng vd., 2006; Lin vd., 2007; Singh ve Chittenden, 2008; Scown vd., 2009; Şen vd., 2009; Singht ve Singht, 2012).

Odun koruma endüstrisinde kullanılan doğal bileşenlerin avantajlarının yanında; emprenye edilen ahşap malzemede tutunamamaları, biyolojik bozunmalara karşı dayanıksız olmaları, iyi bir etkinlik için yüksek oranda kullanılmaları (ekonomik olmaması) ve bazı bileşiklerin etki alanının dar olması yanında memeliler ve çevre için de risk oluşturabilmektedir. Birçok su itici madde klasik odun koruma maddeleri gibi, çevreye ve canlılara karşı zararlı etki göstermektedir. Son yıllarda çevre bilincinin artmasıyla, yenilenebilir kaynaklar ile çevre dostu ve atıl hale geldiklerinde biyolojik olarak bozunabilir kimyasalların kullanılması zorunlu kılınmıştır. Bu kimyasalların odun korumada kullanılmasıyla mantar ve termit tasallutuna karşı biyolojik dayanımın sağlandığı ve odunun su almasının önemli ölçüde azaltıldığı yönünde çalışmalar yapılmıştır. Biyolojik olarak bozulabilen maddeler genellikle çevre dostu olarak kabul edilen ve doğal süreçte (mantar, bakteri veya diğer organizmalarla) ayrıştırılabilen maddelerdir. Lakin biyolojik olarak bozunabilen her materyalde çevre dostu olarak kabul edilmemelidir. Bitkisel yağların ve reçinelerin ahşap malzemede su almaya karşı etkinlik gösterdiği ve rutubeti %20'lerin altında tuttuğu için biyolojik etkenlere karşı dayanımı arttırmıştır. Doymamış yağların (kuruyan yağlar) ahşap malzeme yüzeyinde etkili bir tabaka oluşturduğu görülmüştür. Bu açıdan umut verici maddeler olarak bitkisel doğal yağlar ve reçineler odun koruma alanında değerlendirilmektedir (Koski, 2008; Tomak, 2011a).

## **1.6. Odun Korumada Bitkisel Yağların Kullanılması**

Bitkisel yağlar, ahşap malzemeyi korumak için kullanılacak doğal maddelerdir. Yağlar, yüzyıllar boyunca ahşap malzemenin hizmet ömrünü arttırmak amacıyla yaygın

olarak kullanılmaktadır. Yağlar, bitkilerin çeşitli kısımlarından ekonomik bir şekilde elde edilebilmektedir. Tall yağı odun hamuru üretiminde, piroliz yağı ise iğne yapraklı ağaçların 400-500 °C' de ısıtılması sırasında oluşan bitkisel yağ örnekleridir. Odun koruma endüstrisinde bitkisel yağlarının kullanımı üzerine çeşitli araştırma ve uygulamalar yapılmıştır.

Temiz vd. (2006), bezir yağı ve borik asit ile muamele ettikleri örneklerin odunun özellikleri üzerine etkisi incelenmiş ve 264 saat su içerisinde bekletilen ağaç örneklerinin test örneklerinde %20' nin altında su alma, kontrol örneklerinde ise %87 oranında su alma belirlemişlerdir.

Lyon vd. (2007), çalışmalarında farklı konsantrasyonlarda ağaç örneklerini borik asit ile emprenye ettikten sonra bezir, soya ve kanola yağı ile örnekleri ikinci bir emprenye işlemine tabi tutmuşlardır. Uygulanan ikinci emprenye işlemi ile borun ağaç malzemedden yıkanması geciktirilmiş, yaklaşık olarak %25-40 oranında ağaç malzemedde borik asit kalmış ve en iyi sonucu ise bezir yağı ile emprenye ettikleri örneklerde bulmuşlardır. Bunun nedeninin ise bezir yağının kuruma özelliğine bağlı olduğunu bildirmişlerdir.

Temiz vd. (2008b) piroliz yağı ile emprenye ettikleri odun örneklerinde kontrol örneklerine kıyasla daha az su alma oranı bulmuşlardır.

Temiz vd. (2008c) çalışmalarında odun örneklerini bazı bitkisel yağlarla ve silikon ile muamele etmişlerdir. Çeşitli biyositler ile bezir yağı ve tall yağının odunun su alma oranını düşürdüğünü, bunun nedeninin ise lümenlerin yağ ile dolmasından dolayı meydana geldiğini belirtmişlerdir.

Temiz vd. (2010a) çalışmalarında sarıçam diri odununu bitkisel yağlarla (fame, bezir ve soya yağı) emprenye etmişlerdir. 30 dk. sonunda en az teğetsel yönde değişim oranını bezir yağı ile emprenye edilen varyasyonlarda %1 civarı bulmuşlardır.

Bazyar vd. (2010) yaptıkları çalışmada bezir yağı ile sıcak yağ işlemi uyguladıkları karakavak odunu örneklerinin bazı fiziksel özellikleri üzerine etkilerini araştırmışlar ve artan ağırlık (%80-106) artışı nedeniyle karakavak örneklerinde oldukça düşük su alma oranları tespit etmişlerdir.

Tomak (2011a) sarıçam ve kayın odunu örneklerini %1, %2 ve %5 konsantrasyonlarında önce boraks, borik asit, tarım bor gibi borlu bileşikler ardından bitkisel yağlarla (soya, fındık, mısır, ayçiçeği, kanola ve atık yağ) emprenye etmiş ve örneklerin su alma oranlarını incelemiştir. Yapılan bu çalışmada bitkisel yağlar herhangi bir reaktiflik kazandırılmadan odun örneklerine uygulanmış olup, emprenye sonrası



bitkisel yağların retensiyon miktarları (379-563 kg/m<sup>3</sup>) arasında olduğu bulunmuştur. 336 saatin sonunda sarıçam odunu örneklerin su alma oranı değerleri, sadece borlu bileşikler ile emprenye edilmiş örnekler için %125-156; Borik asit+yağ ile emprenyeli örnekler için %11-28; tarım bor + yağ ile emprenyeli örnekler için %12,5-26; borik asit+yağ ile emprenyeli örnekler için %17-40 ve sadece yağ ile emprenye edilen odun örnekleri için su alma oranı değerleri %16-33 arasında bulunmuştur. 2 haftalık süre sonunda sarıçam kontrol örnekleri için su alma oranı %146 olarak bulunmuştur. Sonuçlar incelendiğinde bitkisel yağlar ile yapılan diğer çalışmalarda belirtildiği gibi yağların odun boşluklarını doldurarak fiziksel bariyer oluşturarak suyun odun içerisine girmesi engellenmiştir.

Köse (2012), yaptığı çalışmada sarıçam diri odununu EBY ve odun katranı ile farklı varyasyonlarda emprenye etmiştir. Odun katranı+EBY ile muamele edilen örneklerde 48 saatin sonunda su alma oranı %2-21 arasında bulunurken, sadece odun katranı ile emprenye edilen örneklerde %14-59 arasında bulunmuştur. Yapılan çalışmadaki varyasyonların retensiyon miktarları 44-100 kg/m<sup>3</sup> arasında; epoksitlendirilmemiş bitkisel yağlarla emprenye işlemine tabi tutulan varyasyonlarda ise retensiyon miktarları 400-600 kg/m<sup>3</sup> arasında değişmektedir ve bu retensiyon miktarının epoksitlendirilmiş bitkisel yağlara göre oldukça yüksek olduğu bildirilmiştir.

Köse Demirel (2018) yaptığı çalışmada bitkisel yağlar (bezir yağı ve soya yağı) ve borik asidi (%3) farklı varyasyonlarda sarıçam diri odununa emprenye etmiş ve su alma oranlarını incelemiştir. 336 saat sonunda varyasyonların su alma oranları %30,30-85,55 arasında bulunmuştur. %3 BA ile emprenyeli varyasyonların su alma oranı %38,11- 74,47 arasında; BY ile emprenyeli varyasyonların su alma oranları Ret A'da %45,68, Ret B'de %32,55; SY ile emprenyeli varyasyonların Ret A'da %43,16, Ret B'de %33,98 arasında; EBY ile emprenyeli varyasyonların su alma oranı Ret A'da %36,54; Ret B'de %30,31, ESY ile emprenyeli varyasyonların su alma oranı ise Ret A'da %39,56; Ret B'de %32,27 olarak bulunmuştur. Yüksek retensiyonlu örneklerin (Ret B;170-270 kg/m<sup>3</sup>) su alma oranlarının düşük retensiyonlu örneklere (Ret A;80 - 140 kg/m<sup>3</sup>) göre daha düşük çıktığını bildirmiştir.

Sailer vd. (1998) yaptıkları çalışmada bezir yağı ile muamele ettikleri odun örneklerin %25' ten az rutubet içerdiğini ve bundan dolayı mantar tasallutuna karşı dayanım kazandığını belirtmişlerdir. Ancak yapılan diğer çalışmalarda ise *Trametes versicolor* ve *Coniophera putena* gibi çürüklük mantarlarına maruz bırakılan odun örneklerindeki rutubet içeriği %25-30 arasında bulunmuştur (Temiz vd., 2013).

Spear vd. (2006) yaptıkları çalışmada kanola ve bezir yağı ile muamele ettikleri Korsika çamı odunu örneklerini, *Coniophora puteana* çürüklük mantarı tasallutuna maruz bıraktıktan sonra meydana gelen ağırlık kaybının test örneklerinde %8, kontrol örneklerinde ise %20 olduğunu bildirmişlerdir.

Temiz vd. (2008c), çalışmalarında bitkisel yağlarla muamele ettikleri sarıçam diri odunu örneklerinin çürüklük mantarlarına karşı dayanımlarının emprenye sonrası örneklerin retensiyon miktarına bağlı olduğunu ve retensiyon miktarı arttıkça odunun çürüklük mantarlarına karşı dayanımının arttığını belirtmişlerdir. Odun yapısındaki rutubet azaldıkça odunun çürüklük mantarlarına karşı dayanımının artmış olduğu bildirilmiştir.

Tomak vd. (2011c) sadece bitkisel yağlarla (soya yağı, atık yağ, kanola yağı, mısır yağı, ayçiçeği yağı, fındık yağı) muamele ettiği yıkanmamış sarıçam odunu örneklerinde *Coniophora puteana* çürüklük mantarına karşı ağırlık kayıplarının %7-13 arasında, örneklerin yıkanma sonrasındaki ağırlık kayıplarının ise %10-16 arasında olduğunu bulmuşlardır.

Bitkisel yağların odun koruma endüstrisinde kullanımlarında avantajlarının olmasının yanında kullanılabilirliğini sınırlandıran dezavantajları da bulunmaktadır. Yağların zamanla sıcaklığında etkisiyle odundan dışarıya çıkma (kanama) eğilimi, yağların çürüklük mantarlarına karşı fungusit özelliği olmaması yanında biyolojik ve çevresel zararlara karşı iyi bir etkinlik için yüksek retensiyon ( $400-600 \text{ kg/m}^3$ ) miktarları (maliyetli olması) bu dezavantajların en önemli olanlarıdır. Olsson vd. (2001), yüksek yağ retensiyonlarında odun yapısındaki traheidlerde yıkımlanmalar meydana geldiğini ve bunun neticesinde odunun mekanik direnç özelliklerinin olumsuz yönde etkilendiğini bildirmişlerdir. Bunların yanında yüksek retensiyon üst yüzey işlemlerini güçleştirmekte, retensiyonun artmasıyla doğru orantılı olarak kanama problemi artmakta ve bunun neticesinde odun yapısı içerisine oksijen girişi olmadığından oksidasyon ve polimerleşme (yağın polimerleşmemesi durumunda odun yüzeyinde ıslak bir görünüm ve etkinlik kaybı) engellenmektedir (Koski, 2008, Tomak, 2011a).

Bitkisel yağlarla ilgili yapılan çalışmalarda bahsi geçen problemlerden dolayı odun korumada kullanılacak olan yağların odun yapısı içerisine sadece fiziksel olarak değil kimyasal olarak bağlanması gerekmektedir. Odun korumada yağların kimyasal olarak modifikasyona uğratarak kullanılması yeni bir gelişmedir. Yapılan literatür taraması ve daha önceki yaptığımız araştırmalar ve ön denemeler neticesinde epoksitlendirme

yönteminin bitkisel yağların odun koruma endüstrisinde emprenye maddesi olarak kullanılabilmesi için daha uygun olduğu düşünülmüştür.

### 1.7. Bitkisel Yağların Epoksitlendirilmesi

Daha önce yapılan çalışmalarda, odun yapısı içine bitkisel yağların bağlanması için esterleme ve polimerizasyon yöntemleri denenmiştir. Odun yapısında yağların polimerizasyonunu sağlamak amacıyla uygulanan esterleme reaksiyonlarının etkili olmadığı tespit edilmiştir. Epoksitlendirme işleminin bitkisel yağlara reaktiflik kazandırmada etkili olabileceği devam eden araştırma ve çalışmalarda bildirilmiştir (Temiz vd., 2008a; Temiz vd., 2008b).

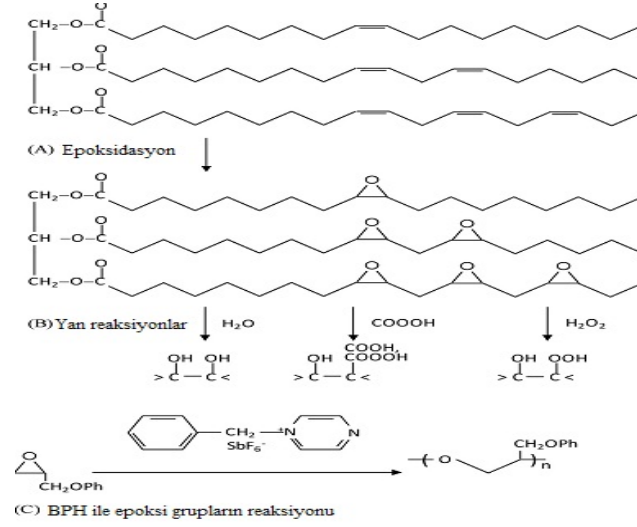
Epoksitlendirme işlemi ile bitkisel yağlardan (bezir ve soya yağı vb.) doymamış yağ asiti oranı yüksek olan yağlar değerli bir ürün haline getirilir. Epoksidasyon doymamış yağ asidi içeren bitkisel yağlardaki karbon-karbon çifte bağları ile aktif oksijenin bir tepkimesidir.

Bitkisel yağların epoksitlendirilmesinde 4 metot bulunmaktadır. Bunlar;

1. Asit ve enzimler yardımıyla perkarboksilik asitlerle yapılan epoksidasyon.
2. Alkalın ve hidrojen peroksit içeren organik ve inorganik peroksitlerle yapılan epoksidasyon.
3. Halohidrinlerle yapılan epoksidasyon.
4. Moleküler oksijenle yapılan epoksidasyon (Guenter vd., 2003).

Bitkisel yağların epoksidasyonu ise 3 aşamada gerçekleşir. Bunlar;

1. Peroksiasetik asitin oluşması.
2. Çifte bağların ve peroksiasetik asitin tepkimesi.
3. Şekil 1' deki yan reaksiyonlar (hidroliz sonucu epoksi gruplarının degradasyona uğratılması) (Saremi vd., 2012).



Şekil 1: (A) Epoksidasyon, (B) yan reaksiyonlar, (C) Benzyl pyrazinium hexafluoroantimonate (BPH) ile epoksi gruplarının reaksiyonu

Epoksit kelimesi, epoksi halkasındaki üç elemandan oluşan etherler için kullanılmaktadır. Epoksitlendirme işlemi ile bitkisel yağlardaki çifte bağ yapılarına işlevsellik kazandırılır. Epoksitlendirmiş bitkisel yağlar yapılarında oksiran halkalarını içerirler (Saurabh vd., 2011).

Son yıllarda epoksitlendirilmiş bitkisel yağlar bol miktarda, ekonomik, çevreye ve memelilere zararsız olmaları nedeniyle bilhassa polimer endüstrisinde yoğun ilgi gören materyallerdir. Genellikle pamuk yağı, kanola yağı, mısır yağı, zeytinyağı, bezir yağı, soya yağı ve ayçiçeği yağı gibi bitkisel yağlar dünya genelinde en önemlileridir. Bu yağlar piyasanın %80' inden daha fazlasını oluşturmaktadır (Tan ve Chow, 2010).

Epoksitlendirme işlemine tabi tutulacak bitkisel yağlarda aranan özellikler aşağıda verilmiştir.

- Bitkisel yağın yapısında oleik, linoleik, linolenik gibi doymamış yağ asitleri bulunmalı ve oranları oldukça yüksek olmalıdır. Çünkü epoksitlendirme işlemi katalizör (hidrojen peroksit, asetik asit, gliserid esterler gibi) ile doymamış yağ asitlerindeki çifte bağlar arasındaki bir tepkimedir (Tablo 1).
- Bitkisel yağlar yüksek oksiran içeriğine ve iyodin değerine sahip olmalıdır. Oksiran, oksijen içeriği epoksi gruplarında görülürken iyodin değeri doymamış yağ asitlerine özgü bir değerdir (Tablo 2).

Tablo 1. Bezir ve soya yağlarının bileşimi

	K:D (c)	Yağ asidi (%)	
		Bezir yağı	Soya yağı
Oleik	18:1(1)	19,3	21,42
Linoleik	18:2(9,12)	15,13	53,54
Linolenik	18:3(9,12,15)	52,67	7,94

K: karbon sayısı, D: doymamış yağ asidi sayısı, c: doymamış yağ asidindeki karbonun pozisyonu

Tablo 2. Bezir ve soya yağlarındaki çifte bağlar ve iyodin değerleri

Bitkisel Yağlar	Çifte Bağlar	İyodin değeri (m/100 gr)
Soya yağı	4.6	117-143
Bezir yağı	4.6	168-204

Bu tez kapsamında iyodin değerleri ve doymamış yağ asidi oranları oldukça yüksek olan bezir ve soya yağı ile çalışılmıştır.

Bezir yağı, keten ve zeyrek yağı olarak da bilinmektedir. *Linum usitatissimum* bitkisinin olgun tohumlarının ısıtılmasıyla üretilmektedir. Ketengiller familyasından olan keten cinsinin en yaygın türüdür. Haziran - ağustos ayları arasında ipek gibi, sarı renkli veya mavimsi renklere çiçek açan bir bitki türüdür. Tohumu ve lifi için yetiştirilen bitkinin doğal ve kültür formları bulunmaktadır. Keten bitkisinin yaprakları grimsi veya yeşil renkli, sapsız, dik ya da yatık gövde üzerinde sıralanmış halde bulunmaktadır (URL-1, 2017). Bezir yağı (BY) kuru yağ olarak sınıflandırılır, bezir yağı oksidasyonla katı bir madde haline gelerek polimerleşme meydana gelir.

*Leguminosae* familyasından *Glycine max* türlerinin tohumlarından soya yağı elde edilmektedir. Soya fasulyesinin anavatanı Çin ve Kore gibi Uzakdoğu ülkeleridir. 4 bin yıl öncesine kadar uzanan tarihi mazisiyle o bölgede yaşayan insanların en önemli besin ve geçim kaynağı olmuştur. Çin halkı soya yağı için; harika bitki, kutsal bitki, üreyen altın, sarı mücevher ve doğunun kemiksiz eti kabilinden isimlerle adlandırmışlardır. 120-130 yıl kadar önce soya ile tanışan gelişmiş batılı ülkeler ise soya sanayilerini kurarak, soya üretimine ve kullanım alanlarının geliştirilmesine önemli katkılar yapmışlardır. Günümüzde 170-180 milyon ton seviyelerine ulaşan Dünya soya üretimindeki en büyük

payı %50 oranında ki üretimiyle ABD almakta, onu Brezilya, Arjantin ve Çin takip etmektedir (URL-2, 2017). Soya yağı yapısında %4-11 linolenik ve %44-62 linoleik asit içeriği ile linolenik grubu yağlar arasında bulunmaktadır. Soya yağının toplam doymuş yağ asidi oranı ise %9-20 arasında değişmektedir (Öner, 2006).

### 1.8. Nano Bileşikler

Günümüzde ileri teknolojik ürünlerden biride nano boyutta üretilen malzemelerle geliştirilmiş nano teknolojik ürünlerdir. Nano bileşikler, istenen çeşitli etkilere yönelik olarak polimerlerde dolgu maddesi veya katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Nano karbon, karbon nano tüpler, nano killer ve metal oksitler dahil olmak üzere çeşitli nano partiküller polimerlerin performansını değiştirmek amacıyla kullanılmaktadır. Nano teknolojik ürünler savunma, tıp, sağlık, gıda, giyim, enerji ve inşaat gibi birçok endüstriyel alanlarda, bilimsel çalışmalar ve uygulama düzeyinde kullanımı artmaktadır (Akgül ve Apay, 2016).

Nano teknolojik ürünler, genellikle inşaatta kullanılan malzeme özelliklerinin iyileştirilmesi, geliştirilmesi, korunması veya yeni kompozit malzemelerin üretilmesinde kullanılmıştır (Winandy ve Boone, 1998; Cestari vd., 2008; Perker, 2010).

Günümüzde çeşitli araştırma ve uygulamalara konu olan mikron altı boyuta indirgenmiş metaller ve parçacıklı nano bileşenler odun koruma endüstrisinde ( $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $Cr_2O_3$  ve  $MgO$  vb.) odun ve odun kompozit malzemelere de uygulanmaktadır. Bu konuda çeşitli araştırma ve çalışmalar mevcuttur.

Nano kompozit malzemelerde yaygın bir şekilde kullanılan bileşenler; metal iyonları (gümüş, bakır, altın, paladyum), metal oksitler ( $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $MgO$ ), organik modifiye nano killer (Ag-zeolit, montmorillonit) ve doğal biyopolimerler (kitosan) dir. Gümüş nano partiküller, polimerlere fonksiyonellik kazandırmak amacıyla yaygın olarak kullanılan nano partiküller arasındadır. Bunun nedeni, elektrik, katalitik özellikler, termal stabilite ve antimikrobiyel gibi özellikler sağlamasıdır (Dallas vd., 2011).

Dış mekanlarda ahşap malzemenin kullanılmasının dezavantajı, biyolojik bozunmaya uygun bir yapıda olmasıdır. Ahşap malzemenin dayanıklılığını arttırmak için kullanılan en umut verici koruma uygulamalarından biri, nano metal oksitler ile ahşap malzemenin emprenye edilmesidir (Clausen vd., 2011; Akhtari ve Nicholas, 2013). Nanometre boyutundaki metal oksitler bir katmanda homojen olarak dağıldıklarında yüzey alanını

arttırabilir (Kartal, 2009). Diğer metal oksitler arasında çinko oksit ve çinko borat gibi çinko bazlı nano bileşikler son yıllarda ahşap malzemenin, hava koşullarına, UV ışınlarına, mantarlara, termitlere ve yangına karşı dayanıklılığını arttırmak amacıyla kullanılmıştır (Manning ve Laks, 1998; Garba, 1999; Clausen, 2010). Çinko oksit kaplamalarda kullanıldığında ahşap malzemeyi UV ışınlarına karşı koruduğu iyi bilinen ekonomik bir maddedir (Weichelt, 2011). Clausen (2011). Nano boyutlu çinko oksit ile emprenye edilmiş ahşap malzemenin termitlere karşı önemli bir dayanım sağladığını bildirmiştir. Németh (2013), nano çinko oksidin, çinko toleranslı bir organizma olarak bilinen esmer çürüklük mantarı olan *Poria plasenta*' ya karşı etkisini araştırmıştır. Elde edilen sonuçlarda çinko oksidin, ladin, kayın ve kavak ağacında esmer çürüklüğe karşı etkinlik gösterdiği bulunmuştur. Çinko borat, yanmayı geciktirici özelliğinden dolayı odun korumada kullanılmıştır (Garba, 1999). Ayrıca çinko boratın zararlı mantar ve böceklere karşı etkili olduğu bilinmektedir (Manning ve Laks, 1998).

Clausen vd. (2011), ZnO ile emprenye edilmiş ahşap malzemeye arız olamadan meydana gelen termit ölümlerinde nano çinko oksit (ZnO) partikül büyüklüğü ve yıkanma direncinin rolü araştırılmıştır. Çalışmada ZnO' in iki partikül büyüklüğü (30 ve 70 nm) ve 3 farklı konsantrasyonu ile emprenye edilen sarıçam örnekleri, yıkanma ve termit direnci için çözünür çinko sülfat ( $ZnSO_4$ ) koruyucu ile emprenye edilmiş örnek gruplarıyla karşılaştırmıştır. Araştırma sonucunda ZnO ile muamele edilmiş örnek gruplarında parçacıklar %4' ten daha az miktarda yıkanırken, çinko sülfatın %12 - %25 arasında yıkandığı bulunmuştur.

Deka ve Maji (2011), nanokil ve titanyum dioksitin ahşap polimer kompozit (WPC) malzemede etkisini incelemişlerdir. Kompozitlere nano kil ve titanyum dioksit eklendikten sonra mekanik, yanmayı geciktirici özellikleri ve UV ışınlarına karşı direncin arttığı gözlemlenmiştir.

Mahr vd. (2012), yaptıkları çalışmada titanyum dioksit, silikon dioksit ( $SiO_2$ ) ve odun kompozitlerin yanmayı geciktirici etkisi, sınırlayıcı oksijen indeksi testi (LOI) ve kani kalorimetrisi ile belirlenmiştir. Yapılan testlerde kullanılan nano oksitlerin kompozitlerin yanmaya karşı dayanımını %40 oranında arttırdığını gözlemlemişlerdir.

Lykidis vd. (2013), karaçam (*Pinus nigra* L.) odununu nano boyutlu çinko borat ve çinko oksit ile otoklavda basınç ortamında muamele ederek esmer çürüklük mantarlarına karşı direncini araştırmışlardır. Deney sonucunda *Coniophora puteana* çürüklük mantarına karşı nano bileşenlerin öldürücü etkileri gözlemlenmiştir. Çürüklük mantarının tasallutu

sonucunda ağırlık kayıpları çinko borat ile emprenyeli odun örneklerinde %0,34, çinko oksit ile emprenyeli odun örneklerinde %0,54 olarak bulunmuştur. Nano çinko oksitin çinko borat' a kıyasla düşük koruma sağladığını gözlemlemişlerdir..

Can ve Sivrikaya (2014), yapmış oldukları çalışmada İskoç çamı örneklerine ahşap boya ile ZnO' i karıştırarak işlem uygulamışlar ve 18 ile 22 gün süreyle hızlandırılmış hava koşullarında performanslarını araştırmışlardır. Boya ve ZnO' in uygulandığı örneklerde renk değişimleri meydana gelmiştir. Sadece ZnO nano bileşenini uyguladıkları örneklerde kontrol örneklerine göre daha az renk değişimi olduğunu gözlemlemişlerdir.

Akgül ve Apay (2016), sarıçam odunu örneklerine basınç-vakum yöntemi uygulayarak nano krom oksit ( $Cr_2O_3$ ) ile emprenye etmişlerdir. Krom nano parçacıklarının ahşabın basınç ve çekme dayanımı üzerindeki etkisini incelemişler ve deney sonuçlarında krom parçacıklarının ahşabın basınç ve çekme dayanımı üzerinde %40-50 oranında iyileştirme sağladığını bulmuşlardır.

Sözen vd. (2017), yaptıkları çalışmada nano bor ve nano titanyum dioksitin ( $TiO_2$ ) odun polimer kompozitlerin mekanik özellikleri üzerine etkisini belirlemişler. Polimer olarak polipropilen, dolgu maddesi olarak kullanılan odun lifleri %10-20 oranında, nano bor ve nano titanyum dioksit %0,5-1 oranında kullanmışlardır. Deney sonucunda nano bor içeren örneklerin eğilme direncindeki artış oranı, titanyum dioksit içeren örneklerden %6,8 oranında daha fazla olduğunu bulmuşlardır. Genel olarak mekanik test sonuçlarına bakıldığında nano bor tüm özellikleri arttırırken, titanyum dioksit ile üretilen kompozitlerin eğilme dirençlerinde artış olduğunu gözlemlemişlerdir.

### **1.8.1. Nanokiller**

#### **1.8.1.1. Kil Çalışmalarındaki Gelişim**

Nanokil teknolojisi yeni bir gelişmedir; bununla birlikte, kil bilimi tarih öncesi zamanlardan beri var olmuştur. Seramikçiler antik çağlardan beri nanopartiküller kullanmışlardır; günümüzde ise nanoteknoloji, nanopartiküllerin bilimsel kullanımınıdır. Çin' de 3. yy' da kaolin kullanıldığı bildirilmiştir ve kaolinin geleneksel adı olan kil, genellikle kaolinit, kuvars, mika, ilit ve montmorillonit içeren minerallerin bir karışımıdır (Uddin, 2008). Pakistan' ın Swat kentinden toplanan ham kaolinin, düzensiz kaolinit,



düzensiz kalsiyen albiti, kuvars, kalsit ve montmorillonit içerdiği tespit edilmiştir (Siddiqui ve Ahmed, 2005; Uddin, 2008).

Tarih öncesi çağlardan beri, mimarlık, endüstri ve tarımda killerin kullanıldığı bilinmektedir. İnşaat alanında güneşte kurutulmuş veya yakılmış tuğlaların üretimi birkaç yüz yıla kadar izlenebilecek prosedürleri takip etmektedir. Kil bazlı ürünler, duvar, zemin, seramik, toprak ve drenaj boruları da dahil olmak üzere çağlar boyunca kullanılmıştır. Kilin belirli bir özelliği, suda şişmesi, kalıplanması ve kurduğunda kabın şeklini korumasıdır. Bu karakteristik davranış, birkaç geleneksel kil ürününün oluşumunda kullanılmıştır. Nanopartiküler dolgular kavramı, Amerikan Fizik Derneği' nin yıllık toplantısında, 29 Aralık 1959' da Richard Feynman tarafından nanoteknoloji konusu içerisinde kullanılmıştır. Nanoteknoloji daha sonra bir nanometre ölçeğinde malzeme parçacıklarının şeklini ve boyutlarını kontrol ederek yapıların, cihazların ve sistemlerin tasarımı, karakterizasyonu, üretimi ve uygulaması olarak algılanmıştır (Uddin, 2008).

Kil, daha geniş bir mineral grubuna aittir; Bununla birlikte, kimyada tüm kil mineralleri basitçe sulu silikatlar olarak tarif edilebilir. Doğal yerlerine göre kil mineralleri, artık (tortu) ve taşınan kil olmak üzere iki sınıfa ayrılabilir. Killer genellikle belirli şartlar altında, feldspatların ayrışması veya volkanik kayaların çözünmesinden, değişmesinden meydana gelmiştir. Saf bir şekilde bulunmayan kilin muhtevasında demir, magnezyum, kalsiyum ve kuvars gibi mineraller ile alüminyum silikatlardan oluşmaktadır. Ayrıca birçok kil mineralleri organik madde ve suda çözünebilen tuzları da içerebilmektedir. Kil oluşumunda ana kayaç, etkili olduğu kadar yıkama, taşıma ve kimyasal reaksiyonlarda etkili olmaktadır (Siddiqui ve Ahmed, 2005; Uddin, 2008).

Kil minerallerinin ortak bir özelliği, ince taneli doğal bir yapıya sahip olmalarıdır. Killer tane boyutu 0,02 mm den küçük ince taneli sedimanlar olup; toprağımsı, belirli miktarlarda su katıldığında silis içeriği yüksek bir mineraldir (Malayoğlu ve Akar, 1995). Kuvars, mika, feldispat, demir ve alüminyum oksitler için boyutlar 0,002 ile 0,001 mm arasında değişmektedir (Uddin, 2008).

Genellikle bu sınıflandırmalar; killerin ekonomik değeri, içerdiği kil ve kil dışı minerallerin çeşidi, oranı, kimyasal bileşimi ve rengine bağlı olarak değişim göstermektedir (Malayoğlu ve Akar, 1995). İçerdikleri minerallerin oran ve bileşimlerine bağlı olarak killerin renkleri gri, pembe, yeşil, beyaz ve kahverengi tonlarındadır (Grim, 1962; Kingery, 1976; Sarıkaya, 1987; Akgül, 2017). Killer, gözenekli ve su çekici yüzeye sahip minerallerdir. Tabakaları arasına çeşitli organik ve inorganik moleküllerin girmesi

yanında iyon değişimi ile değişik katyonların sokulması sonucunda farklı özelliklere sahip teknolojik ürünler elde edilmektedir (Hancıoğlu, 2015).

Tablo 3. Killerin Sınıflandırılması (Akgül, 2017).

Minerolojik Özelliklerine Göre Killer	Yapılarına Göre Killer	Kimyasal İçeriklerine Göre Killer	Fiziksel Özelliklerine Göre Killer
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Kaolin Grubu</li> <li>- Montmorillonit Grubu</li> <li>- Mika Grubu</li> <li>- Klorit Grubu</li> <li>- İllit Grubu</li> <li>- Attapulgit Grubu</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Amorf Grup</li> <li>- Kristal Grup</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Alüminyum</li> <li>- Boksit</li> <li>- Silikat</li> <li>- Demir</li> <li>- Kalsit</li> <li>- Karbonat</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Plastik özelliğine</li> <li>- Tane boyutuna</li> <li>- Renk özelliğine</li> </ul>

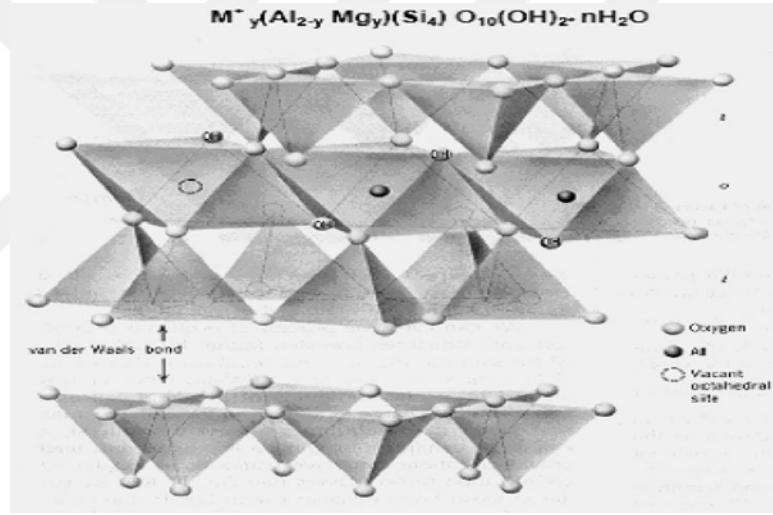
Dünya kil rezervi 70,252 milyar tondur. Bu kadar büyük miktar yüksek bir ekonomik potansiyel oluşturmaktadır. Birçok endüstriyel alanda ana girdi maddesi olduğundan büyük bir ekonomik potansiyele sahiptir. Genellikle dünyadaki kil üretiminin %75' inin seramik, cam, porselen, elektrik, inşaat sektörü gibi alanlarda değerlendirilmektedir. Ülkemizde ise killer yoğun olarak İstanbul ve Söğüt bölgesinde bulunmaktadır. Türkiye de 39,235 milyon işlenebilir kil rezervi bulunmaktadır. Ancak ülkemiz için kil işletmeciliğinde bir takım sorunlar vardır. Bu sorunlar kil madenciliği yapısından ve rezervlerin durumundan kaynaklanmaktadır. Üretimde genellikle selektif madencilik uygulanmakta ve her endüstriyel kullanım kendi ihtiyacı olan kil üretimi bu yolla sağlanmaktadır. Ülkemizde 40 milyon tona yakın işletilebilir kil rezervi ve 900.000 ton/yıl üretim kapasitesine sahip olan ülkemizin kil potansiyeli bazı endüstriyel üretimlere kil üretimini karşılayamamaktadır (Malayoğlu ve Akar, 1995).

### 1.8.1.2. Killerin Yapısı

Materyal performansının kimyasal davranışlarının değerlendirilmesi, killerin fiziksel özelliklerinden ve tanımlanmasından daha önemlidir. Kil partikülleri basit nem içeriğine

cevap olarak suyu emebilir veya su itici bir etkinlik gösterebilir. Su emildiğinde, silikat tabakaları arasındaki boşluklar doldurulur. Bu nedenle, herhangi bir kil türünün özgül ağırlığı suyu absorplama ya da absorplamamaya bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Bilinen kil tiplerinin çoğu doğada ayrı olarak bulunur ve genellikle karbonatlar, mikalar ve kuvars dahil diğer mikroskobik kristaller ile karıştırılırlar (Uddin, 2008).

Killer, oktahedral ve tetrahedral olmak üzere iki tabakadan oluşur. Montmorillonit (MMT) iki silisyum tetrahalinin arasında bir alüminyum oktahedraliyle oluşan, Tetrahedral-oktahedral-tetrahedral (TOT) yapısında bir kil mineralidir. Yapılar Vander Waals bağlarıyla birbirine bağlanırlar. Bundan dolayı yumuşak bir yapıya sahiptirler. Tabakalar arasında sodyum ya da kalsiyum iyonları bulunmaktadır. MMT parçacık boyutları yaklaşık olarak 1 mikrometredir (Koroğlu, 2004).



Şekil 2. MMT' nin formül ve yapısı (Uddin, 2008)

### 1.8.1.3. Killerin Termal Bariyer Özellikleri

Isıya dayanıklı ve yanmayı geciktirici uygulamalarda kil minerallerinin termal bariyer özellikleri kullanılmıştır. Nanokiller, termal stabilite ve yanmayı geciktirici özellikleri nedeniyle nanokil-polimer kompozitlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Metallerin, polimerlerin ve seramiklerin genişlemesindeki değişim, ısı etkisi altında kaydedilmiştir. Genel olarak, bu malzemelerdeki termal genişleme büyüklüğü sırasıyla;

polimer (20-100 ppm /°C), metal (3-20 ppm /°C) ve seramik (3-5 ppm /°C) şeklindedir (Rao ve Blanton, 2008; Uddin, 2008).

Kil minerallerinin yüksek termal kararlılığa sahip olmasından dolayı düşük termal genişlemeye sahip polimerlerin üretiminde dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, polimer termal stabilitesindeki artışın en-boy oranından etkilendiği belirtilmiştir. Nanokiller ile nanokompozit malzemelerin en boy oranını artırılarak termal özellikleri iyileştirilmiş ve maliyet düşürülmüştür. Çeşitli çalışmalar kapsamında polimer kompozit malzemelerin termal özelliklerini geliştirmek amacıyla nanokiller kullanılmaktadır.

#### **1.8.1.4. Montmorillonit Kili**

Montmorillonit, Fransa' nın Montmorillon bölgesinde bulunan kil türlerine verilen bir isimdir. Tabiatta, %100 doğallıkta montmorillonit olan kil bulmak çok zordur. Ekseriyetle %50 - 60 oranlarında bulunabilirken, muhtelif bazı bölgelerde %70 - 80 saflıkta bulunmaktadır (URL-3, 2018). Gözenekli yapıya sahip olan killer; döküm sanayi, ilaç sanayi, yağ sanayi, gıda sanayi, sondaj sanayi, deterjan sanayi, lastik sanayi, inşaat, kağıt ve petrokimya endüstrisi gibi geniş kullanım alanına sahiptir (Uddin, 2008).

Bentonit, doğada önemli bir montmorillonit kaynağıdır. Başta montmorillonit olmak üzere yüksek koloidal (jelatimsi veya zampk) ve plastik killerden oluşan bir kayadır. Bentonit parçacıkları taramalı elektron mikroskobu (SEM) altında görüntülenen kaolin grubu kil minerallerinden ayırt edilemez. Ancak, belirtilen ana farklılık kalınlıktır. Montmorillonit, ek olarak kuvars, kristobalit ve feldispat içerebilir (Uddin, 2008).

Bentonitten türetilen montmorillonit, sodyum ve kalsiyum içerebilir. Montmorillonit, feldispat, kalsit ve silika da dahil olmak üzere çeşitli minerallerin (%10-20) bentonit içindeki ana fraksiyonudur. Montmorillonit, alçı, sondaj, çimento fayansı, yağlama gresi, boyalar, dinamit, kağıt, ayakkabı cilası, beton, temizlik ve ağartma malzemelerinde kullanılmaktadır (Uddin, 2008).

Ticari olarak temin edilebilen %98 montmorillonit içeren nanokiller değişken yapıdadır. Bunlar ara iyonların kafes yapısı içinde demir, titanyum ve magnezyum ile yer değiştirmesinin bir sonucudur. İyonların yer değiştirmesine ve birleşme değerine bağlıdır.

Tablo 4. Montmorillonitin yapısındaki oksit fraksiyonlar (Uddin, 2008).

<b>Çözelti</b>	<b>Oksit yapısı</b>	<b>(%)</b>
<b>1</b>	SiO <sub>2</sub>	51,14
<b>2</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,76
<b>3</b>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,83
<b>4</b>	MgO	3,22
<b>5</b>	CaO	1,62
<b>6</b>	Na <sub>2</sub> O	0,11
<b>7</b>	K <sub>2</sub> O	0,04
<b>8</b>	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	7,99
<b>9</b>	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	14,18
<b>-</b>	Toplam	99,52

Çeşitli çalışma ve uygulamalarda geçmiş birkaç yüzyıl boyunca montmorillonit kilin piyasaya sürülmesiyle; termoplastik ve termoset polimerlerde işlevsel dolgu maddesi olarak, organik sentezlerde katalizör olarak, sağlık alanında dayanıklılık, diş ve diş eti çürümesine karşı antibakteriyel aktivite için, sürtünme ve kayma davranışının değerlendirilmesinde, minerolojik özelliklerin araştırılmasında ve anyonik, katyonik boyalarda sorbent olarak ve yanmayı geciktirici madde olarak kullanılmıştır (Morrow, vd., 1990; Yiqi, 2005; Uddin, 2008).

Montmorillonit diğer kil mineralleri gibi hidrofilliktir. Suyu absorplaması ile hacmi büyük ölçüde artmaktadır. Su moleküller arası boşluklara nüfuz ederek çeşitli seviyelerde şişme meydana gelir. Montmorillonit artan sıcaklık ve basınç altında kademeli bir dehidrasyon ve faz değişimi sergiler. Değişimin başlayacağı sıcaklık ve basınç, montmorillonitin orijinal bileşimine, mevcut akışkanların kimyasına, gözenekliliğe ve jeolojik ortama bağlıdır. Su absorplamanın bir sonucu olarak kilin yapısındaki bileşenlerin yapısı ve türü genişleme miktarını büyük ölçüde değiştirebilir. Montmorillonit yapısında sodyum bulunduğu hacminde birkaç kat artış meydana gelmektedir (Morrow, vd., 1990; Uddin, 2008).

Genel olarak, bentonitte bulunan kil mineralleri, yüksek su absorplama ve yüksek katyon değişimi gibi özellikler sergilemektedir. Bu özellikler kil minerallerinde dokular arasında bulunan su, katyonlara bağlı olarak boşluklar arasında değişebilir (Uddin, 2008).

Montmorillonit kilinin su ile etkileşimi incelenmiştir. Yapılan çalışmada geliştirilen bir hücre ile şişme ve şişme basıncının eş zamanlı ölçümü gerçekleştirilmiştir. Gerçekleşmiş olan bir şişmede (%0-75) bozulmuş kil numuneleri hücreden çıkarılarak, SEM, FTIR, ATR ve spektroskopik çalışmalar kullanılarak analiz edilmiş ve artan şişme ile ters orantılı olarak kil partiküllerinin büyüklüğü azalmıştır. Kil partiküllerinin artan hidrasyon ile parçalanmasının bir sonucu olarak görülmüştür (Uddin, 2008).

Montmorillonit kili, polistiren, poliamid-6, polipropilen, polietilen, etilen vinil asetat, poliamid-12 ve polimetilmetakrilat dahil olmak üzere birkaç termoplastik polimer için yanmayı geciktirici madde olarak kullanılmıştır. Akrlonitril-butadien-stiren (ABS), stiren-butadien kauçuk ve ASTM D635 kullanan ahşap elyaf/plastik kompozitleri kullanılmıştır (Zhang, vd., 2005; Lewin, vd., 2006; Gilman, 2007; Patino-Sota, vd., 2007; Uddin, 2008; Guo, vd., 2010;).

Nanokiller, kabarcıklanma sürecini geciktirerek polimerlerin yanabilirliğini ve termal ayrışmayı azaltır. Nanokil partikülleri, yanıcılığı azaltan polimer yüzeyinde sürekli koruyucu bir katı tabaka oluşturur. Montmorillonit yanmayı geciktiriciliğinin yanı sıra, polimerlerin mekanik özelliklerini geliştirmek içinde kullanılmıştır. Son zamanlarda polimerlerde yanmayı geciktirmeye karşı nanokillerin kullanımı artmıştır (Kashiwagi, vd., 2005; Zhang, vd., 2005; Hatzikiriakos, vd., 2007; Nazare, vd., 2008; Uddin, 2008).

Montmorillonit kristal düzlemdeki tabakalar, alüminyum ve magnezyum ile bağlantılı bir negatif yük ve hidroksil gruplarına sahiptir. Elektrostatik kuvvet esas olarak tabakalar arasındaki çekim gücüdür ve kırılındırlar. Bu nedenle, kil partikülleri interkalasyona (araya tutunma) tabi tutulabilir ya da soyulabilir (pul pul dökülebilir). Kil partiküllerinin kullanıldığı yerlerde interkalasyonlu kil olarak adlandırılabilir. Nanokil partikülleri ve polimer matrisi arasındaki sinerji önemli ölçüde hidroksil gruplarına ve nanokil partiküllerinde bulunan yüklere bağlıdır. Katkı maddesi olarak kullanılan nanokillerin, polimerlerin termal genleşme katsayısını düşürdüğü görülmüştür. Nanokil-polimer kompozitlerin termal genleşme katsayıları 30 - 40 ppm/°C aralığına kadar düşmüştür (Uddin, 2008).

Nanokiller tek başlarına veya sinerjik etkilere ulaşmak için geleneksel yanmayı geciktirici emprenye maddeleriyle de kombinasyon halinde kullanılabilir (Zammarano, 2007; Uddin, 2008). Organik tabakalı silikatlar, polimer/montmorillonit nanokompozitin yanmaya karşı etkinliği üzerinde önemli bir gelişme gösterir. Organik tabakalı silikatlar 200 °C' nin üzerinde ayrışmaya başlarlar. Bu nedenle, nanokompozit yapı, piroliz ve

ayrışmadan önce bile yapısı değişmektedir. Polimer/silikat kompozitin ayrışması 200 °C ile 400 °C arasında değişmektedir. Nanokillerin yanmaya karşı olan etkinliği yapılan çalışmalarda da deneysel olarak gözlemlenmiştir (Lewin, 2006; Uddin, 2008).

Madakbaş vd. (2013), çalışmalarında polipirol ve poliakrilonitrilin termal özelliklerini geliştirmek amacıyla polipirol ve poliakrilonitril/kil kompozitleri (%5 kil, %10 kil ve %15 kil) farklı metot ve yöntemlerle hazırlamışlardır. Kompozit termal özelliklerini belirlemek amacıyla yapmış oldukları TGA ve DSC analizlerinin sonuçlarında, kompozit formülasyonlarındaki kil içeriğinin artması ile kompozitlerin termal özelliklerinde önemli artış olduğunu gözlemlemişlerdir.

Rahman vd. (2017), yapmış oldukları çalışmada 5 grubun termal özelliklerini (TGA ve DSC) incelemişlerdir. Bunlar; sitiren odun kompozit (ST-WPC), Stiren-ko-Glisidil Metakrilat emdirilmiş odun polimer kompozit (ST-ko-GMA-WPC), stiren-montmorillonit kil- odun nano kompozit (ST-kil-WPNC), (ST-ko-GMA-kil-WPNC) ve ham odun gruplarıdır. TGA sonuçlarında, 250 °C - 300 °C sıcaklıklar arasında ST-ko-GMA-kil-WPNC gruplarında daha yüksek termal kararlılık ve kömürleşme görülmüştür. 350 °C' nin üstündeki sıcaklıklarda, ST-ko-GMA-kil-WPNC, ST-kil-WPNC ve ST-WPC' nin kömür (char) oluşumu ve nihai ağırlıkları ham odun gruplarından daha azdır. DSC analizi sonuçlarında en yüksek erime sıcaklıklarını 430 °C civarlarında ST-kil-WPNC ve ST-ko-GMA-WPC örneklerinde gözlemlemişlerdir.

Sonuç olarak yukarıda bahsedilen çalışma ve uygulamalara bakıldığında kil mineralleri uzun zamandır endüstriyel malzemelerden sağlıkla ilgili ürünlere kadar çeşitli alanlarda kullanılmıştır. Günümüzde çeşitli etkiler için yapılan araştırmalarda ve çalışmalarda, polimerlerde dolgu ve katkı maddesi olarak killerin kullanımı artmıştır. Yapılan çalışmalarda da yanmaya karşı etkinliği arttırdığı ve termal özellikleri iyileştirdiği görülmüştür. Yanmayı geciktiriciler, yanmaya karşı direnci arttırmak ve alevin yayılmasına karşı engel oluşturacak yanıcı olmayan gazlar üreten sistemlerdir. Birinci tip kimyasallar kömürleşmiş odun tabakasının oluşumunu hızlandırır veya köpük tabakası oluşturur. İkinci tip kimyasallar ise buharlaştırma veya termal ayrışma ile yanmaya karşı dayanım sağlamaktadır. Yanmayı geciktirici madde olarak genellikle silisler, amonyum fosfat, amonyum sülfat, çinko klorür, borik asit veya diğer boratlar kullanılmaktadır (Tsoumis, 1991; Richardson, 1993).

Bu çalışmada, epoksitlendirilmiş ve epoksitlendirilmemiş bitkisel yağlarla emprenye edilen ağaç malzemenin yanmaya karşı etkinliğinin artırılması araştırılmıştır. Bu

kapsamda bitkisel yağların yanma özelliklerinin iyileştirilmesi için yanmayı geciktirici madde olarak montmorillonit kili kullanılmıştır. Önceki yapılan çalışmalardan farklı olarak sarıçam diri odunu montmorillonit kili ile emprenye edilmiştir. Bu tez kapsamında bitkisel yağlarla emprenye edilmiş olan odun örneklerinin yanmaya karşı etkinliğini arttırmak amacıyla, %18' lik montmorillonit kil ile odun örnekleri vakum-basınç yöntemiyle ikinci bir emprenye işlemine tabi tutulmuştur. Çalışmada;

- Fiziksel testler (Su alma oranı, su itici etkinlik, genişlemeyi önleyici etkinlik ve teğetsel değişim)
- Biyolojik testler (Mantar çürüklük testi)
- Termal analizler (TGA ve DSC)
- Yanma testi (LOİ) uygulanmıştır.



## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Ağaç Türü

Bu tez çalışmasında sarıçam diri odun (*P. Sylvestris* L.) örnekleri kullanılmıştır. Piyasadan tedarik edilen ağaç malzemeler hava kurusu hale gelinceye kadar kurutulmuştur. Ağaç malzeme seçiminde mümkün olduğunca kusur bulundurmeyen, düzgün lifli ve sağlam diri odun kısmına sahip türlerin seçilmesine dikkat edilmiştir.

*P. sylvestris* L., Gymnospermaelerin *Coniferae* sınıfı, *Pinodiae* alt sınıfı, *Pinaceae* familyası, *Pinus* cinsinin bir türüdür (Yaltırık, 1988). Sarıçam meşçereleri, Avrupa ormanlarının büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Örneğin Finlandiya ormanlarının %65' ini, İngiltere' de koru ormanlarının %20' sini ve Fransa' daki koru ormanlarının %9' unu, bu tür oluşturmaktadır. Türkiye' de ise 1.479.648 ha' ı bozuk olmak üzere toplam 2.208.236 ha sarıçam ormanı bulunmaktadır. Yani Türkiye ormanlarının yaklaşık %7' sini sarıçam oluşturmaktadır (OGM, 2016). Sarıçam, çam türleri içerisinde en geniş coğrafi yayılımı olan bir ağaç türüdür. Ülkemizde Eskişehir, Yeşildağ' dan başlayıp doğuya doğru Kuzey Anadolu yüksek kesimlerini kaplayarak Sarıkamış üzerinden Kafkaslara geçen Karadeniz Bölgesine inmektedir (Anşin ve Özkan, 1993).

Sarıçam odunu kolay kurutulur ve çatlamaya eğilimi azdır. İyi işlenebilme ve yapılaşma özelliğine sahiptir. Reçine sızıntısı nedeniyle yüzey işlemlerinde güçlükler meydana gelmektedir. 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 empenye edilmektedir (Bozkurt ve Erdin, 2000). Binalarda, ağaç malzemenin kullanılabilceği her yerde kullanılabilir. Dar yıllık halkalı malzemenin doğramacılıkta yararlanılmaktadır. Ayrıca mobilya yapımında kontrplak yapımında, dekoratif amaçlar için kesme kaplama levha üretiminde, tornacılıkta, kimyasal odun hamuru eldesinde kullanılır (Bozkurt ve Erdin, 1989). Sarıçam odunu genel olarak çeşitli kullanım alanları için uygun olup budaksız ve iyi kalitede özelliklere sahiptir. Odunu çok kolay işlenebildiğinden dolayı kereste yapımında ve ambalaj sanayinde kullanılır (Bozkurt ve Erdin, 2000).

## 2.2. Bitkisel Yağlar

Bu çalışmada bitkisel yağlardan bezir yağı ve soya yağı kullanılmıştır.

### 2.2.1. Bezir Yağı

Keten tohumu yağı olarak da bilinen bezir yağının (BY) doymamış yağ asit oranı oldukça yüksektir. Koyu sarı renkteki sabit yağ, değerli doymamış yağ asitlerinden %42-59 Linolenik asit %16-26 Linoleik asit ve %14-20 Oleik asit içermektedir (URL-4, 2018). Çok iyi kuruma özelliğine sahiptir. Oluşturdukları filmler dış atmosfer şartlarına karşı mükemmel dayanıklılığa sahiptir. Zayıf asit ve bazlara karşı dayanıklılığı iyi olup, su geçirgenliği oldukça yüksektir. Bezir yağı, çok iyi pigment ıslatma özelliğine sahiptir (URL-5, 2018).

Bezir yağı (kaynatılmış ve filtrelenmiş olarak) Borma Wachs' ın Türkiye distribütörü olan Alpay Mobilya Dekorasyon (Ataşehir-İSTANBUL) firmasından tedarik edilmiştir.

### 2.2.2. Soya Yağı

Soya fasulyesinin %18-26 oranında sabit yağ taşıyan tohumlardan soğuk presleme metodu ile elde edilmektedir. Soya yağının (SY) bileşimde, doymamış yağ asitlerinden; %49-55 oranında Linoleik asit, %4-12 oranında Linolenik asit ve %20-34 oranında Oleik asit bulunmaktadır (URL-6, 2017). Soya yağı, kokusuz, hafif tatlı ve bitkisel kaynaklı bir yağ çeşididir (URL-7, 2017).

Soya yağı; ilaç, kozmetik, boya ve gıda sektörlerinin yanı sıra mürekkep, biyodizel ve mum yapımında da kullanılmaktadır (URL-6, 2017).

Çalışmada kullanılan soya yağı Hel-Dem KÖRYUSUFLAR (MERSİN) firmasından temin edilmiştir.

## 2.3. Kimyasal Maddeler

### 2.3.1. Asetik Asit

Asetik asit, karboksilli asitlerin en önemlisi olan ve sirke asidi de denilen organik bileşiktir. Açık formülü  $\text{CH}_3\text{COOH}$  şeklindedir. Saf asetik asit, renksiz ve keskin bir kokuya sahip olup;  $118\text{ }^\circ\text{C}$  de kaynar,  $16,7\text{ }^\circ\text{C}$  de donmaktadır. Asetik asitin molekül ağırlığı  $60,05\text{ g/mol}$ , yoğunluğu  $1,266\text{ g/cm}^3$  tür (URL-8, 2018).

Asetik asit günümüzde; vinil asetat üretimi, sirke üretimi, kauçuk üretimi, tekstil endüstrisi ve gıda sanayinde tampon özelliğinden dolayı E260 adıyla katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (URL-9, 2018).

Çalışmada kullanılan asetik asit Merck firmasından elde edilmiş olup hem emprenye çözeltilerinin hazırlanmasında hem de emprenye sonrası polimerleşmenin sağlanması için kullanılmıştır.

### 2.3.2. Montmorillonit Kili

Montmorillonit kili (MMT) mikroskobik kristal formüllü killerdir. Killer tane boyutu  $0,02\text{ mm}$  den küçük ince taneli sedimanlar olup; belirli miktarlarda su katıldığında silis içeriği yüksek bir mineraldir. Killer genellikle belirli şartlar altında, volkanik kayaçların çözünmesinden ve değişmesinden meydana gelmiştir. Saf bir şekilde bulunmayan kilin muhtevasında demir, magnezyum, kalsiyum ve kuvars gibi mineraller ile alüminyum silikatlardan oluşmaktadır. Ayrıca birçok kil mineralleri organik madde ve suda çözünebilen tuzları da içerebilmektedir. Kil oluşumunda ana kayaç, etkili olduğu kadar yıkama, taşıma ve kimyasal reaksiyonlarda etkili olmaktadır.

Montmorillonit, Fransa' da Montmorillon bölgesinde bulunan belirli özelliklere sahip kil türlerine verilen bir isim olarak karşımıza çıkmaktadır. Tabiatta, %100 saflıkta montmorillonit olan kil oluşumu bulmak neredeyse imkansızdır. Ekseriyetle %50-60 oranlarında bulunabilirken, muhtelif bazı bölgelerde %70-80 saflıkta bulunmaktadır (URL-10, 2018). Killer; döküm sanayi, ilaç sanayi, yağ sanayi, gıda sanayi, sondaj sanayi, deterjan sanayi ve lastik sanayi gibi geniş kullanım alanına sahiptir.

Bu çalışma kapsamında MMT, GRAFEN (Altındağ-ANKARA) firmasından tedarik edilmiştir. Kullanılan MMT' nin yapısında %1,12 N, %32,56 C oranında bileşenler bulunmakta olup, %52,8 saflıkta, 0,14 g/cm<sup>3</sup> yoğunlukta ve 5 µm boyutlarındadır.

#### **2.4. Bitkisel Yağların Epoksitlendirilmesi**

Bitkisel yağlardan doymamış yağ asidi içeriği yüksek olan bezir yağı ve soya yağı için epoksitlendirme işlemi uygulanmıştır. Epoksitlendirme işlemi ile bitkisel yağlardaki doymamış yağ asitleri değerli bir ürüne dönüştürülebilir.

Epoksitlendirme işlemi Chen vd. (2002)' in uyguladığı yönteme göre yapılmıştır. Bitkisel yağlar (80 gr) öncelikle içerisinde soğutucu, mekanik karıştırıcı ve termometre bulunan üç boyutlu yuvarlak bir cam balon (1 lt) içerisine yerleştirilmiştir. Sabit sıcaklıktaki su banyosu içerisine yerleştirilen cam balon istenilen sıcaklığa kadar (40-50-60 °C) ısıtılmıştır. Daha sonra epoksi halkalarını açmak amacıyla cam balon içerisine 210 gr, %16' lık hidrojen peroksit ilave edilmiştir. Ortaya çıkan çözelti 60, 120, 180, 240 ya da 360 dk. karıştırılmıştır. Tepkime tamamlandıktan sonra su ve organik tabakalar ayrıştırılmıştır.

#### **2.5. Odunun Bitkisel Yağlar ve MMT ile Emprenye Edilmesi**

Bu tez kapsamında bitkisel yağlarla emprenye edilen örneklerin retensiyon miktarları 140-170 kg/m<sup>3</sup> arasında tutulmuştur. Ayrıca bitkisel yağlar ile emprenye edilmiş ağaç malzemenin yanmaya karşı direncini arttırmak amacıyla MMT ile ikinci bir emprenye işlemine tabi tutulmuştur. MMT ile emprenye işleminde retensiyon 50-150 kg/m<sup>3</sup> arasında tutulmuştur.

Emprenye işlemi için 9 farklı varyasyon oluşturulmuştur. Bu varyasyonlar şu şekildedir:

1. Örnekler %100' lük konsantrasyonda hazırlanan bezir yağı ile emprenye edilmiştir.
2. Örnekler %100' lük konsantrasyonda hazırlanan soya yağı ile emprenye edilmiştir.
3. Örnekler %70' lik konsantrasyonda hazırlanan epoksitlendirilmiş bezir yağı (EBY) ile emprenye edilmiştir.

4. Örnekler %70' lik konsantrasyonda hazırlanan epoksitlendirilmiş soya yağı (ESY) ile empenye edilmiştir.
5. Örnekler önce %100' lük hazırlanan bezir yağı ile ardından %18' lik konsantrasyonda hazırlanan MMT ile empenye edilmiştir.
6. Örnekler önce %100' lük soya yağı ile ardından %18' lik konsantrasyonda hazırlanan MMT ile empenye edilmiştir.
7. Örnekler %70' lik konsantrasyonda hazırlanan epositlendirilmiş bezir yağı (EBY) ile ardından %18' lik konsantrasyonda hazırlanan MMT ile empenye edilmiştir.
8. Örnekler %70' lik konsantrasyonda hazırlanan epoksitlendirilmiş soya yağı (ESY) ile ardından %18' lik konsantrasyonda hazırlanan MMT ile empenye edilmiştir.
9. Örnekler sadece %18' lik konsantrasyonda hazırlanan MMT ile empenye edilmiştir.

Empenye işleminde kullanılan varyasyonlar Tablo 5' te verilmiştir.

Tablo 5. Empenye işleminde kullanılan varyasyonlar

Varyasyonlar	Açıklama	Polimerizasyon 70°C, 14 gün
<b>EBY</b>	EBY ile empenye	+
<b>ESY</b>	ESY ile empenye	+
<b>BY</b>	BY ile empenye	-
<b>SY</b>	SY ile empenye	-
<b>EBY+MMT</b>	1. empenye EBY ile ardından MMT ile 2. empenye	+
<b>ESY+MMT</b>	1. empenye ESY ile ardından MMT ile 2. empenye	+
<b>BY+MMT</b>	1. empenye BY ile ardından MMT ile 2. empenye	-
<b>SY+MMT</b>	1. empenye SY ile ardından MMT ile 2. empenye	-
<b>MMT</b>	Sadece MMT ile empenye	-

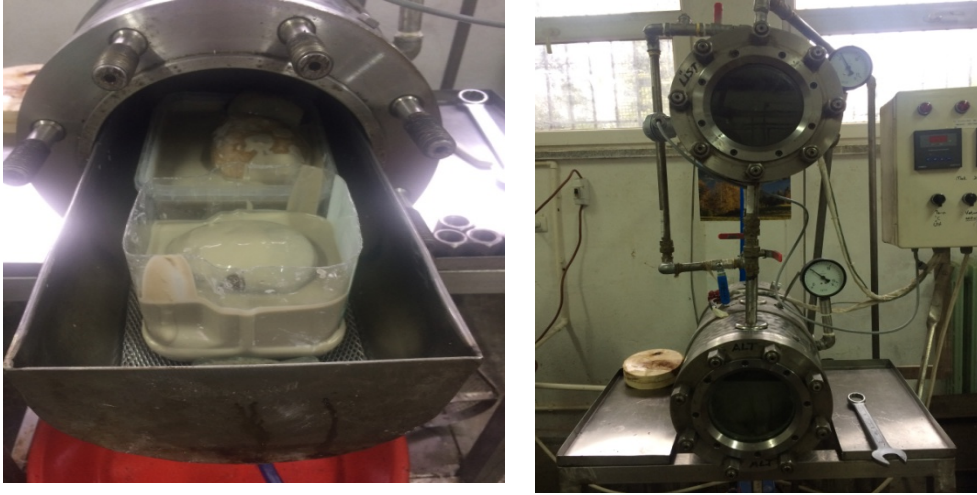
Epoksitlendirilmiş bezir yağı (EBY) ve epoksitlendirilmiş soya yağı (ESY) %70 oranındaki konsantrasyonları %30' luk asetik asit içerisinde; %18' lik MMT ise %82' lik asetik asit içerisinde çözüldürülerek hazırlanmıştır. Epoksitlendirilmiş ve epoksitlendirilmemiş yağlar empenye işleminden önce 80 °C ye kadar ısıtılmıştır.

Örneklerin bitkisel yağlar ile emprenyesinde Tablo 6’ da verilen vakum-basınç uygulanmıştır. Emprenye sonrası örnekler etüve yerleştirilerek 70 °C’ de kurutulmuştur.

Tablo 6. Emprenye işleminde uygulanan metotlar

Varyasyonlar	Su Alma ve Boyutsal Kararlılık Testi	Çürüklülük Testi	TGA, DSC ve LOİ Testleri
EBY	*5 dk. 550 mm/hg vakum *8 dk. bekletme	*5 dk. 550 mm/hg vakum *1 dk. bekletme	*7 dk 550 mm/hg vakum *1,30 dk. bekletme
ESY	*5 dk. 500 mm/hg vakum *12 dk. bekletme	*5 dk. 450 mm/hg vakum *1 dk. bekletme	*1 dk. 450 mm/hg vakum *1,30 dk. bekletme
BY	*4 dk. 450 mm/hg vakum *1 dk. bekletme	*30 sn. 400 mm/hg vakum *1 dk. bekletme	*30 sn. 400 mm/hg vakum *1,30 dk. bekletme
SY	*1 dk. 325 mm/hg vakum *1dk. bekletme	*30 sn. 400 mm/hg vakum *50 sn. bekletme	*30 sn. 400 mm/hg vakum *1,30 dk bekletme
MMT	*30 dk. 720 mm/hg vakum *40 dk. 5 bar basınç	*30 dk. 720 mm/hg vakum *40 dk. 5 bar basınç	*30 dk. 720 mm/hg vakum *40 dk. 5 bar basınç

Bitkisel yağlar ile emprenye edilen örneklere MMT ile 2. emprenye işlemi uygulanmıştır. MMT ile 2. emprenye işleminde vakum-basınç uygulanmıştır (Şekil 3). Örnekler %18’ lik MMT (çözücü olarak asetik asit kullanılmış) ile örneklere önce 30 dk. süreyle %72 (720 mm/Hg)’ lik vakum, ardından 40 dk. süreyle 5 bar’ lık basınç uygulanmıştır. Emprenye sonrası örnekler 70 °C’ deki etüvde kurutulmuştur.



Şekil 3. Örneklerin vakum-basınç yöntemiyle emprenye edilmesi

## 2.6. Retensiyon (Tutunma) Miktarları

Bu tez çalışması kapsamında bitkisel yağlar ve MMT için iki farklı retensiyon aralığı hedeflenmiştir. Bitkisel yağlar ile emprenye de hedeflenen retensiyon miktarı 140-170 kg/m<sup>3</sup> arasında; MMT ile emprenyede 50-150 kg/m<sup>3</sup> arasındadır. Deney ve analizlerde kullanılacak olan test örneklerinin retensiyon miktarları (R, kg/m<sup>3</sup>) aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır.

$$R = \frac{G \times C}{V} \times 10 \quad (\text{kg/m}^3) \quad (1)$$

Bu formülde;

$$G = T_2 - T_1$$

G: Absorbe edilen emprenye madde miktarı (gr)

T<sub>1</sub>: Emrenye öncesi deney örneğinin ağırlığı (gr)

T<sub>2</sub>: Emprenye sonrası deney örneğinin ağırlığı (gr)

C: Çözelti konsantrasyonu (%)

V: Örnek hacmi (m<sup>3</sup>)

## 2.7. Yağların Polimerleştirilmesi

EBY ve ESY ile muamele edilen örnekler içerisinde asetik asit bulunan desikatör içerisine yerleştirilerek 70°C deki etüvde 14 gün bekletilmiştir. Süre sonunda etüvden alınan odun örnekleri iklimlendirme odasında (20 °C, %65 bağıl nem) denge rutubetine ulaşıncaya kadar bekletilmiştir.



Şekil 4. Örneklerin asetik asit içerisinde bekletilmesi

## 2.8. Yapılan Testler

Çalışma kapsamında bitkisel yağlar ve MMT ile emprenye edilen odun örneklerine fiziksel, biyolojik, termal testler ve yanma testleri uygulanmıştır. Yapılan çalışmalara ait deneme deseni Tablo 7' de verilmiştir.



Tablo 7. Yapılan çalışmalara ait deneme tablosu

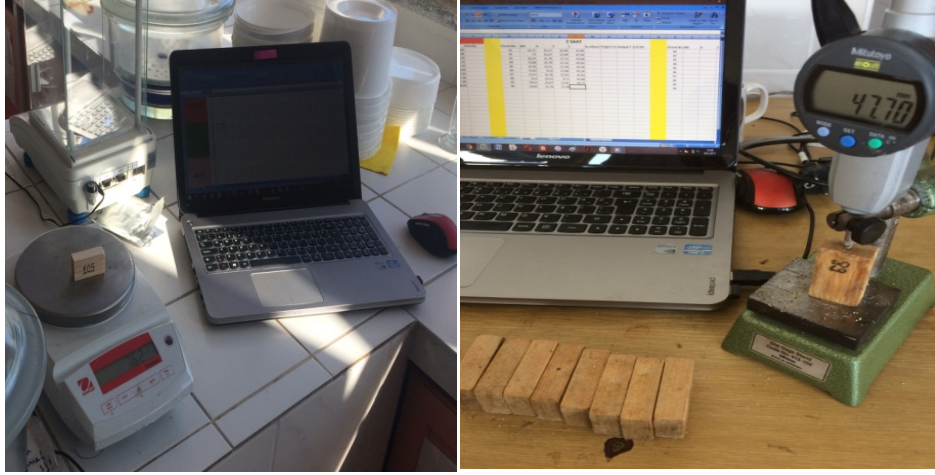
Testler	Yapılan Test	Örnek boyutu (mm)	Tekrar sayısı*	Standart
Fiziksel Testler	Su Alma, Su İtici, Genişlemeyi Önleyici Etkinlik ve Teğet Yönde Değişim	15 × 25 × 50	10	AWPA E4
Biyolojik Testler	Mantar Çürüklük Testi <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Yıkanmış</li> <li>➤ Yıkanmamış örnekler</li> </ul>	5 × 10 × 30	32	EN 113 (1980)
Termal Testler	TGA	-	-	
	DSC	-	-	
Yanma Testi	LOİ	5 × 15 × 100	4	ASTM D 2863-06a

### 2.8.1. Fiziksel Testler

#### 2.8.1.1. Su Alma Oranı, Su İtici Etkinlik, Genişlemeyi Önleyici Etkinlik ve Teğetsel Değişim

Bu test AWPA E4 (2003) standardına göre gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 15 × 25 × 50mm (R×T×L) boyutlarında hazırlanan örnekler 20 °C sıcaklıktaki ve %65 bağıl nemdeki iklimlendirme odasında %9-10 rutubete getirilmiştir. İklimlendirme odasından alındıktan %9-10 rutubetindeki örneklerin test öncesi ağırlıkları 0,01 gr duyarlılıktaki terazide ölçülmüştür. Örneklerin radyal, teğet ve lif yöndeki boyutları ise 0,01 mm hassasiyetteki dijital kumpasla ölçülmüştür.

Her bir örnek grubu ayrı kaplar içerisine yerleştirilmiş ve üzerine saf su eklenmiştir. Örneklerin su üstüne çıkmasını önlemek amacıyla üzerlerine engel konulmuştur. 2, 6, 24, 48, 96, 144, 192, 240, 288 ve 336 saat sonunda örneklerin ağırlıkları ve boyutları ölçülmüştür (Şekil 5).



Şekil 5. Örneklerin boyutlarının ve ağırlıklarının ölçülmesi

Deney sonunda sudan çıkartılan örnekler tam kuru ağırlığa kadar kurutulmuştur.

Örneklerin her bekleme süresi sonundaki su alma oranları aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$SAO = ((A_2 - A_1) / A_1) \times 100 \quad (2)$$

SAO: Su alma oranı (%)

$A_2$ : Örneğin deney sonrası ağırlığı (gr)

$A_1$ : Örneğin deney öncesi ağırlığı (gr)

Örneklerin su itici etkinlik (SİE, %) ve genişlemeyi önleyici etkinlik (GÖE, %) değerleri aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplanmıştır.

$$SİE (\%) = ((SAO_K - SAO_T) / SAO_K) \times 100 \quad (3)$$

$$GÖE (\%) = ((V_K - V_T) / V_K) \times 100 \quad (4)$$

$$V_K = ((V_T - V_0) / V_0) \times 100 \quad (5)$$

$$V_T = ((V_T - V_0) / V_0) \times 100 \quad (6)$$

Eşitliklerde;

$SAO_K$ : Kontrol örneklerinin su alma oranı

$SAO_T$ : Test örneklerinin su alma oranı

$V_K$ : Kontrol örneklerinin hacimsel genişleme katsayısı

$V_T$ : Test örneklerinin hacimsel genişleme katsayısı

$V_t$ : Suda bekletilme sonrası t süredeki örneklerin hacmi

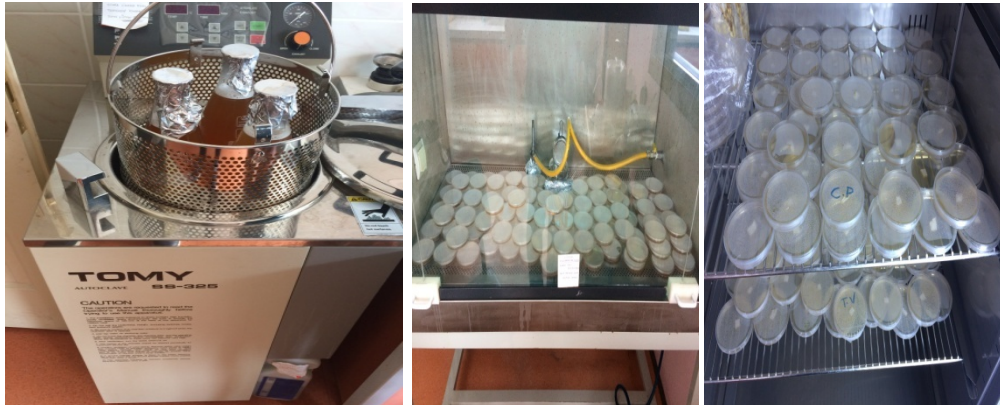
$V_0$ : Başlangıçtaki (deney öncesi) örneklerin hacmini göstermektedir.

## 2.8.2. Biyolojik Testler

### 2.8.2.1. Mantar Çürüklük Testi

Bu tez çalışmasında çürüklük direnç testleri EN 113 (1980) standardından modifiye edilmiştir.  $5 \times 10 \times 30$  mm (R×T×L) boyutlarında her varyasyonda 32 test (16 yıkanmış, 16 yıkanmamış) ve 32 adet kontrol örneği alınmıştır. Deney öncesi örnekler  $103 \pm 2$  °C’ de değişmez ağırlığa gelinceye kadar etüvde bekletilmiş ve tam kuru ağırlıkları ( $\text{Ç}_0$ ) belirlenmiştir.

Mantarların besin ortamı için malt-agar karışımı hazırlanmıştır. Karışımın hazırlanmasında 50 gr malt ekstraktı 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 petri kapına yeterli miktarda dökülmüştür. 1 gün süreyle UV odasında bekletilmişlerdir. Besi ortamlarına beyaz ve esmer çürüklük mantarları aşılandıktan sonra mantarların büyüebilmesi için petri kaplarına  $22 \pm 1$  °C ve  $\%65 \pm 5$  bağıl nemdeki iklimlendirme odasında mantar gelişimi tamamlanincaya kadar bekletilmiştir.



Şekil 6. Beyaz ve esmer çürüklük mantarları aşılama aşamaları

Süre sonunda petri kaplarına 2 test örneği ve 1 kontrol örneği yerleştirilip 20 °C ve %65 bağıl nemi olan iklimlendirme dolabında 4 ay beklemek üzere bırakılmıştır. Şekil 7’ de mantar çürüklüğüne maruz bırakılan örneklerin resimleri gösterilmektedir.



Şekil 7. Petri kaplarındaki test ve kontrol örnekleri

Süre sonunda petri kaplarından alınan örnekler 103±2 °C’ de değişmez ağırlığa gelinceye kadar bekletilmiş (Çs) ve mantar saldırıları ile örneklerde oluşan ağırlık kaybı (%) aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\%AK = (\frac{\text{Çö} - \text{Çs}}{\text{Çö}}) \times 100 \quad (7)$$

### 2.8.3. Termal Analizler

Termal analiz yöntemleri, sıcaklık ile bir sistemin kütle, reaksiyon hızı veya hacim gibi bazı özellikleri arasındaki dinamik ilişkinin incelenmesine dayanmaktadır. Bu çalışmada termal analiz yöntemlerinde en çok kullanılan TGA ve DSC analizleri yapılmıştır.

### **2.8.3.1. Termal Kütle Analizi (TGA)**

Bu analiz “Bursa Teknik Üniversitesi, Orman Endüstri Mühendisliği” laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. SDT Q600 termogravimetrik analiz cihazında (TA InstrumentInc.) TGA analizi yapılmıştır. Odun tozu numunesinden 4-12 mg alınarak cihaza yerleştirilmiştir. Analiz nitrojen gazı geçirilerek 10 °C/min tarama oranı, 2,5 K/dakika ısıtma hızı, 25 °C’ den 800°C’ ye kadar ısıtılarak gerçekleştirilmiştir. 800 °C’ ye geldiğinde kütle kaybı olmayıncaya kadar örnekler bu sıcaklıkta tutulmuştur.

### **2.8.3.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)**

Bu analiz “Bursa Teknik Üniversitesi, Orman Endüstri Mühendisliği” laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) analizi için Perkin Elmer (Model DSC 8000) marka cihaz kullanılmıştır. Örneklerden 4-12 mg alınarak seramik pan ile kaplandıktan sonra cihaz içerisine yerleştirilmiştir. Gaz (azot) akış hızı 200 ml/dk olarak belirlenmiştir. Test sırasında sıcaklık 30 °C den 800 °C’ye kadar 10 °C/dk arttırılarak DSC grafikleri elde edilmiştir.

## **2.8.4. Yanma Testi**

### **2.8.4.1. Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOİ)**

Bu test “Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Endüstri Mühendisliği” bölümü laboratuvarında yapılmıştır.

Sınırlayıcı oksijen indeks (LOİ) testi, ASTM D 2863-06a standardına göre gerçekleştirilmiştir. Bu test ile bir materyalin sadece alevli yanmasını destekleyecek olan bir oksijen-azot karışımı içindeki minimum oksijen konsantrasyonu ölçülmektedir. Bu standart test yöntemi, deney koşulları altında alevli yanmanın devam ettirilmesi için gereken minimum oksijen miktarını belirlemeyi sağlamaktadır. Buna göre; yanma özelliği yüksek materyaller düşük oksijen indeksine, yanma özelliği düşük materyaller yüksek oksijen indeksine sahip olmaktadır.



Şekil 8. Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI) testi

Örnekler test öncesi standartta belirtildiği şekilde kondüsyonlanmıştır. Her varyasyon için 4 tekrar yapılmıştır.

### 2.8.5. İstatistiksel Yöntemler

Tez çalışması kapsamında yapılan bütün testler sonucu elde edilen verilerin analizleri için bilgisayar ortamında, ofis programları yardımıyla gerekli analiz ve değerlendirmeleri yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen verilerin analiz edilmesi için istatistik programlarından IBM SPSS22.0 istatistik paket programı kullanmıştır. %95 güven düzeyinde yapılan analizde gruplar arasında farklılığın olup olmadığını belirlemek için varyans analizi uygulanmış olup gruplar arası farklılığın önemli çıkması halinde her bir faktöre kendi içinde Duncan testi (homojenlik grubu testi) uygulanmıştır.

### 3. BULGULAR

#### 3.1. Fiziksel Testlere Ait Bulgular

##### 3.1.1. Su Alma Oranına Ait Bulgular

Su alma oranı (SAO) için 15×25×50 mm (R×T×L) boyutlarında 10 adet örnek kullanılmış olup, bu örneklerin emprenye sonrasındaki retensiyon (R, kg/m<sup>3</sup>), ortalama ve standart sapma değerleri Tablo 8’ de verilmiştir.

Tablo 8. Fiziksel testler için emprenye edilen örneklerin retensiyon, ortalama ve standart sapma değerleri

Varyasyonlar	R (kg/m <sup>3</sup> )	
	1.emprenye (Yağlar ile)	2.emprenye (MMT ile)
<b>EBY</b>	152,39 (22,42)*	
<b>ESY</b>	146,05 (7,39)	
<b>BY</b>	147,84 (10,33)	
<b>SY</b>	147,95 (9,94)	
<b>EBY+MMT</b>	152,06 (20,53)	73,11 (7,41)
<b>ESY+MMT</b>	145,60 (7,70)	76,03 (4,75)
<b>BY+MMT</b>	152,69 (12,37)	65,39 (6,67)
<b>SY+MMT</b>	148,64 (8,24)	72,49 (9,15)
<b>MMT</b>	83,95 (17,76)	
<b>Kontrol</b>	-	
*Standart sapma		

Basit varyans analizi yapılarak (BVA) varyasyonlar arasında su alma oranları (SAO) bakımından istatistiksel anlamda fark olup olmadığı belirlenmiştir (Tablo 9).

Tablo 9. SAO'ya ait basit varyans analiz (BVA) sonuçları

SAO için BVA		Kareler Top.	Ser. Der.	Kareler Ort.	F-hesap	Önem Düz.
2 sa	G.arası	26659,796	9	2962,200	1347,103	,000
	G.ıçı	197,905	90	2,199		
	Toplam	26857,700	99			
6 sa	G.arası	25328,019	9	2814,224	1144,823	,000
	G.ıçı	221,240	90	2,458		
	Toplam	25549,258	99			
24sa	G.arası	23211,340	9	2579,038	702,159	,000
	G.ıçı	330,571	90	3,673		
	Toplam	23541,911	99			
48 sa	G.arası	24445,309	9	2716,145	695,562	,000
	G.ıçı	351,447	90	3,905		
	Toplam	24796,756	99			
96 sa	G.arası	27075,228	9	3008,359	778,453	,000
	G.ıçı	347,808	90	3,865		
	Toplam	27423,036	99			
144 sa	G.arası	31133,421	9	3459,269	912,058	,000
	G.ıçı	341,353	90	3,793		
	Toplam	31474,774	99			
192 sa	G.arası	36216,530	9	4024,059	942,045	,000
	G.ıçı	384,446	90	4,272		
	Toplam	36600,976	99			
240 sa	G.arası	47213,285	9	5245,921	1190,157	,000
	G.ıçı	396,698	90	4,408		
	Toplam	47609,983	99			
288 sa	G.arası	53604,865	9	5956,096	1292,778	,000
	G.ıçı	414,649	90	4,607		
	Toplam	54019,514	99			
336 sa	G.arası	60629,196	9	6736,577	1282,362	,000
	G.ıçı	472,793	90	5,253		
	Toplam	61101,989	99			

İstatistik sonuçlarına göre örneklerin suda bekletme süreleri bakımından istatistiksel anlamda varyasyonlar arasında farklılıklar bulunmuştur. Bu farklılıkların belirlenmesi için Duncan testine tabi tutulmuştur. Bu değerlere ait aritmetik ortalama ( $\bar{X}$ ), standart sapma



(St.D) değerleri ve Duncan homojenlik grupları Tablo 10' da verilmiştir. Duncan homojenlik grupları her saat kendi içerisinde değerlendirilip verilmiştir.



Tablo 10. Varyasyonların su alma oranları (SAO) ve Duncan homojenlik grupları

Varyasyonlar		SAO (%)									
		2 saat	6 saat	24 saat	48 saat	96 saat	144 saat	192 saat	240 saat	288 saat	336 saat
<b>EBY</b>	X	7,40 <sup>b*</sup>	9,67 <sup>b</sup>	15,06 <sup>b</sup>	18,46 <sup>b</sup>	23,20 <sup>bc</sup>	26,58 <sup>b</sup>	29,80 <sup>a</sup>	32,65 <sup>b</sup>	34,73 <sup>b</sup>	37,04 <sup>b</sup>
	St.D	0,91	1,02	1,61	1,67	1,69	1,75	1,97	2,19	2,27	2,49
<b>ESY</b>	X	9,36 <sup>c</sup>	12,05 <sup>c</sup>	17,00 <sup>c</sup>	20,40 <sup>c</sup>	24,70 <sup>c</sup>	28,52 <sup>c</sup>	32,08 <sup>b</sup>	35,98 <sup>c</sup>	38,32 <sup>c</sup>	40,74 <sup>c</sup>
	St.D	1,38	1,42	1,59	1,63	1,43	1,59	1,76	1,91	1,99	2,11
<b>BY</b>	X	5,36 <sup>a</sup>	7,25 <sup>a</sup>	14,14 <sup>ab</sup>	18,49 <sup>bc</sup>	23,66 <sup>bc</sup>	26,08 <sup>ab</sup>	27,99 <sup>a</sup>	29,56 <sup>a</sup>	31,40 <sup>a</sup>	33,88 <sup>a</sup>
	St.D	1,06	1,17	1,93	1,80	1,87	1,87	1,97	1,90	1,986	2,08
<b>SY</b>	X	24,08 <sup>f</sup>	29,28 <sup>f</sup>	37,97 <sup>f</sup>	44,28 <sup>f</sup>	52,58 <sup>f</sup>	56,56 <sup>f</sup>	57,68 <sup>e</sup>	61,34 <sup>f</sup>	63,49 <sup>f</sup>	67,45 <sup>e</sup>
	St.D	1,68	1,74	1,71	1,81	1,81	1,84	2,16	2,52	2,89	3,37
<b>EBY+MMT</b>	X	6,60 <sup>ab</sup>	7,88 <sup>a</sup>	12,57 <sup>a</sup>	15,63 <sup>a</sup>	19,84 <sup>a</sup>	24,59 <sup>a</sup>	28,36 <sup>a</sup>	31,20 <sup>ab</sup>	33,65 <sup>b</sup>	35,73 <sup>ab</sup>
	St.D	1,10	1,13	1,61	1,75	1,81	2,26	2,28	2,26	2,28	2,39
<b>ESY+MMT</b>	X	6,86 <sup>b</sup>	8,62 <sup>ab</sup>	13,89 <sup>ab</sup>	17,76 <sup>b</sup>	22,16 <sup>b</sup>	25,98 <sup>ab</sup>	29,34 <sup>a</sup>	32,37 <sup>b</sup>	34,64 <sup>b</sup>	37,39 <sup>b</sup>
	St.D	1,18	1,57	2,10	2,09	2,20	2,24	2,20	2,34	2,30	2,33
<b>BY+MMT</b>	X	12,06 <sup>d</sup>	17,91 <sup>d</sup>	25,58 <sup>d</sup>	28,49 <sup>d</sup>	31,93 <sup>d</sup>	33,90 <sup>d</sup>	36,55 <sup>c</sup>	38,91 <sup>d</sup>	40,56 <sup>d</sup>	42,78 <sup>c</sup>
	St.D	1,56	1,61	1,87	1,98	2,00	2,10	2,33	2,44	2,52	2,66
<b>SY+MMT</b>	X	18,77 <sup>e</sup>	22,17 <sup>e</sup>	29,91 <sup>e</sup>	35,58 <sup>e</sup>	42,44 <sup>e</sup>	46,07 <sup>e</sup>	48,26 <sup>d</sup>	50,61 <sup>e</sup>	51,91 <sup>e</sup>	54,25 <sup>d</sup>
	St.D	1,99	2,13	2,20	2,16	2,44	2,06	1,88	1,99	2,09	2,27
<b>MMT</b>	X	45,98 <sup>g</sup>	47,02 <sup>g</sup>	49,08 <sup>g</sup>	51,42 <sup>g</sup>	54,38 <sup>f</sup>	59,93 <sup>g</sup>	66,20 <sup>f</sup>	75,28 <sup>g</sup>	82,50 <sup>g</sup>	89,51 <sup>f</sup>
	St.D	1,47	1,58	1,63	1,77	1,85	1,70	2,12	2,49	2,72	3,09
<b>Kontrol</b>	X	53,40 <sup>h</sup>	53,97 <sup>h</sup>	57,43 <sup>h</sup>	62,57 <sup>h</sup>	70,00 <sup>g</sup>	77,76 <sup>h</sup>	86,62 <sup>g</sup>	97,69 <sup>h</sup>	103,24 <sup>h</sup>	108,99 <sup>g</sup>
	St.D	2,75	2,65	3,40	3,61	3,34	2,94	3,21	2,28	1,78	1,51

\*Duncan homojenlik grupları

Başlangıçtan saatinden 336 saat sonuna kadar elde edilen SAO değerleri şu şekilde bulunmuştur: EBY ile empenye edilen örneklerde SAO değerleri %7,40-37,04 arasında; ESY ile empenye edilen örneklerde %9,36-40,74 arasında; BY ile empenye edilen örneklerde %5,36-33,88 arasında; SY ile empenye edilen örneklerde %24,08-67,45 arasında; EBY+MMT ile empenye edilen örneklerde %6,60-35,73 arasında; ESY+MMT ile empenye edilen örneklerde SAO %6,86-37,39 arasında; BY+MMT ile empenye edilen örneklerde %12,06-42,78 arasında; SY+MMT ile empenye edilen örneklerde %18,77-54,25 arasında; MMT ile empenye edilen örneklerde %45,98-89,51 arasında; Kontrol örneklerinde ise SAO değerleri %53,40-108,99 arasında bulunmuştur.

İlk 2 saat içerisinde en düşük SAO, BY ile empenye edilen örneklerde; 336 saat sonunda ise en düşük su alma oranı BY ve EBY+MMT ile empenye edilen örneklerde bulunmuştur.

Tabloda 10' daki değerlere bakıldığında genel olarak bitkisel yağlarla empenye edilmiş örnek gruplarının su alma oranları kontrol örneklerinin yarısı kadar bir değere sahiptir.

Sadece MMT ile empenye edilen örnek gruplarının bitkisel yağlar ve diğer gruplara kıyasla su alma oranı yüksektir. MMT' nin bitkisel yağlar ile kombinasyonu MMT' nin su alma oranı azalmıştır.

### **3.1.2. Su İtici Etkinlik Değerlerine Ait Bulgular**

Basit varyans analizi yapılarak (BVA) varyasyonlar arasında su itici etkinlik (SİE) değerleri bakımından istatistiksel anlamda fark olup olmadığı belirlenmiştir (Tablo 11).

Tablo 11. SİE değerlerine ait basit varyans analiz (BVA) sonuçları

SAO için BVA		Kareler Top.	Ser. Der.	Kareler Ort.	F-hesap	Önem Düz.
2 sa	G.arası	50022,057	8	6252,757	877,059	,000
	G.içi	577,468	81	7,129		
	Toplam	50599,525	89			
6 sa	G.arası	48402,411	8	6050,301	730,893	,000
	G.içi	670,515	81	8,278		
	Toplam	49072,926	89			
24 sa	G.arası	42834,918	8	5354,365	545,221	,000
	G.içi	795,464	81	9,821		
	Toplam	43630,383	89			
48 sa	G.arası	36694,064	8	4586,758	484,946	,000
	G.içi	766,122	81	9,458		
	Toplam	37460,186	89			
96 sa	G.arası	32105,213	8	4013,152	510,481	,000
	G.içi	636,783	81	7,862		
	Toplam	32741,996	89			
144 sa	G.arası	26590,643	8	3323,830	479,363	,000
	G.içi	561,642	81	6,934		
	Toplam	27152,285	89			
192 sa	G.arası	23677,300	8	2959,663	458,064	,000
	G.içi	523,361	81	6,461		
	Toplam	24200,661	89			
240 sa	G.arası	21088,243	8	2636,030	411,866	,000
	G.içi	518,417	81	6,400		
	Toplam	21606,660	89			
288 sa	G.arası	22975,290	8	2871,911	483,490	,000
	G.içi	481,137	81	5,940		
	Toplam	23456,427	89			
336 sa	G.arası	24432,267	8	3054,033	566,010	,000
	G.içi	437,054	81	5,396		
	Toplam	24869,320	89			

BVA sonuçlarına göre örneklerin suda bekletme süreleri bakımından önem düzeyi %95' in altında çıktığından istatistiksel anlamda varyasyonlar arasında farklılıklar bulunmuştur. Bu farklılıkların ortaya konulması için varyasyonların Duncan homojenlik grupları belirlenmiştir. Emprenye edilmiş odun örneklerinin kontrol örneklerine kıyasla hesaplanan su itici etkinlik değerlerinin ortalama değerleri ( $\bar{X}$ ), standart sapmaları (St.D) ve Duncan homojenlik grupları Tablo 12' de verilmiştir.

Tablo 12. Örneklerinin su itici etkinlikleri (SİE, %) ve Duncan homojenlik grupları

Varyasyonlar		Su İtici Etkinlik (SİE, %)									
		2 saat	6 saat	24 saat	48 saat	96 saat	144 saat	192 saat	240 saat	288 saat	336 saat
<b>EBY</b>	X	86,05 <sup>f*</sup>	81,90 <sup>f</sup>	72,97 <sup>f</sup>	69,58 <sup>f</sup>	65,84 <sup>de</sup>	65,38 <sup>f</sup>	64,60 <sup>f</sup>	66,20 <sup>f</sup>	65,43 <sup>f</sup>	65,19 <sup>e</sup>
	St.D	1,71	1,90	2,90	2,75	2,48	2,28	2,34	2,27	2,26	2,34
<b>ESY</b>	X	82,36 <sup>e</sup>	77,44 <sup>e</sup>	69,47 <sup>e</sup>	66,37 <sup>e</sup>	63,64 <sup>d</sup>	62,85 <sup>e</sup>	61,90 <sup>e</sup>	62,75 <sup>e</sup>	61,86 <sup>e</sup>	61,71 <sup>d</sup>
	St.D	2,60	2,65	2,86	2,69	2,10	2,07	2,09	1,98	1,98	1,98
<b>BY</b>	X	89,48 <sup>g</sup>	84,97 <sup>g</sup>	74,62 <sup>fg</sup>	67,84 <sup>ef</sup>	64,26 <sup>d</sup>	65,20 <sup>e</sup>	65,97 <sup>f</sup>	67,54 <sup>f</sup>	67,65 <sup>f</sup>	67,46 <sup>f</sup>
	St.D	2,25	3,47	3,47	4,14	3,60	3,26	3,07	3,44	2,76	2,67
<b>SY</b>	X	53,82 <sup>b</sup>	45,18 <sup>b</sup>	31,33 <sup>b</sup>	27,02 <sup>b</sup>	21,98 <sup>a</sup>	26,96 <sup>b</sup>	31,03 <sup>b</sup>	37,38 <sup>b</sup>	37,70 <sup>b</sup>	36,94 <sup>b</sup>
	St.D	3,68	3,26	3,16	2,98	3,02	2,86	2,69	3,62	3,77	3,08
<b>EBY+MMT</b>	X	87,55 <sup>fg</sup>	85,25 <sup>g</sup>	77,42 <sup>g</sup>	74,23 <sup>g</sup>	70,79 <sup>f</sup>	67,97 <sup>g</sup>	66,31 <sup>f</sup>	67,69 <sup>f</sup>	66,51 <sup>f</sup>	66,42 <sup>ef</sup>
	St.D	2,08	2,12	2,90	2,89	2,67	2,94	2,71	2,34	2,26	2,24
<b>ESY+ MMT</b>	X	87,07 <sup>fg</sup>	83,86 <sup>fg</sup>	75,06 <sup>fg</sup>	70,73 <sup>f</sup>	67,37 <sup>e</sup>	66,16 <sup>fg</sup>	65,15 <sup>f</sup>	66,49 <sup>f</sup>	65,52 <sup>f</sup>	64,86 <sup>e</sup>
	St.D	2,23	2,94	3,76	3,45	3,24	2,92	2,61	2,43	2,29	2,19
<b>BY+ MMT</b>	X	77,26 <sup>d</sup>	66,47 <sup>d</sup>	54,06 <sup>d</sup>	53,04 <sup>d</sup>	52,99 <sup>c</sup>	55,84 <sup>d</sup>	56,58 <sup>d</sup>	59,71 <sup>d</sup>	59,63 <sup>d</sup>	59,80 <sup>d</sup>
	St.D	2,95	3,01	3,35	3,26	2,95	2,73	2,77	2,53	2,51	2,50
<b>SY+ MMT</b>	X	64,60 <sup>c</sup>	58,50 <sup>c</sup>	46,30 <sup>c</sup>	41,36 <sup>c</sup>	37,51 <sup>b</sup>	39,98 <sup>c</sup>	42,68 <sup>c</sup>	47,60 <sup>c</sup>	48,34 <sup>c</sup>	49,01 <sup>c</sup>
	St.D	3,76	3,99	3,95	3,56	3,30	2,68	2,23	2,06	2,08	2,13
<b>MMT</b>	X	12,69 <sup>a</sup>	11,98 <sup>a</sup>	11,87 <sup>a</sup>	15,25 <sup>a</sup>	19,94 <sup>a</sup>	21,21 <sup>a</sup>	20,54 <sup>a</sup>	22,05 <sup>a</sup>	17,89 <sup>a</sup>	15,88 <sup>a*</sup>
	St.D	3,07	2,96	2,93	2,91	2,72	2,87	3,30	2,58	2,71	2,90

\*Duncan homojenlik grupları

Örneklerin iki haftalık suda bekletme süresi sonunda elde edilen SİE değerleri şu şekildedir: EBY ile emprenyeli örneklerin SİE değerleri %86,05-65,19 arasında; ESY ile emprenyeli örnekler %82,36-61,71 arasında; BY ile emprenyeli örnekler %89,48-67,46 arasında; SY ile emprenyeli örnekler %53,82-36,94 arasında; EBY+MMT ile emprenyeli örnekler %87,55-66,42 arasında; ESY+MMT ile emprenyeli örnekler %87,07-64,86 arasında; BY+MMT ile emprenyeli örnekler %77,26-59,80 arasında; SY+MMT ile emprenyeli örnekler %64,60-49,01 arasında ve MMT ile emprenyeli örneklerin %12,69-15,88 arasında su itici etkinlik (SİE) değerleri bulunmuştur.

İki haftalık suda bekletme süresi sonunda en yüksek su itici etkinlik değeri BY ve EBY+MMT ile muamele edilen örneklerde bulunmuştur. En düşük su itici etkinlik değeri MMT ile emprenye edilen gruplarda bulunmuştur. Bitkisel yağlar ile MMT nin bir arada kullanıldığı varyasyonlarda su itici etkinlik değeri sadece MMT ile emprenye edilen örnek gruplarına kıyasla daha yüksek bulunmuştur.

### **3.1.3. Genişlemeyi Önleyici Etkinlik Değerlerine Ait Bulgular**

Basit varyans analizi yapılarak (BVA) varyasyonlar arasında genişlemeyi önleyici etkinlik (GÖE) değerleri bakımından istatistiksel anlamda fark olup olmadığı belirlenmiştir (Tablo 13).

Tablo 13. GÖE değerlerine ait basit varyans analiz (BVA) sonuçları

SAO için BVA		Kareler Top.	Ser. Der.	Kareler Ort.	F-hesap	Önem Düz.
2 sa	G.arası	34599,116	8	4324,889	74,836	,000
	G.içi	4681,114	81	57,792		
	Toplam	39280,230	89			
6 sa	G.arası	36605,698	8	4575,712	62,301	,000
	G.içi	5949,102	81	73,446		
	Toplam	42554,800	89			
24 sa	G.arası	59507,221	8	7438,403	85,257	,000
	G.içi	7066,980	81	87,247		
	Toplam	66574,201	89			
48 sa	G.arası	71030,753	8	8878,844	109,117	,000
	G.içi	6590,977	81	81,370		
	Toplam	77621,730	89			
96 sa	G.arası	71933,338	8	8991,667	148,471	,000
	G.içi	4905,513	81	60,562		
	Toplam	76838,851	89			
144 sa	G.arası	92654,001	8	11581,750	139,352	,000
	G.içi	6732,025	81	83,111		
	Toplam	99386,026	89			
192 sa	G.arası	89281,448	8	11160,181	129,328	,000
	G.içi	6989,758	81	86,293		
	Toplam	96271,205	89			
240 sa	G.arası	107454,514	8	13431,814	142,462	,000
	G.içi	7636,941	81	94,283		
	Toplam	115091,455	89			
288 sa	G.arası	117180,860	8	14647,608	141,155	,000
	G.içi	8405,363	81	103,770		
	Toplam	125586,223	89			
336 sa	G.arası	112233,037	8	14029,130	147,285	,000
	G.içi	7715,361	81	95,251		
	Toplam	119948,398	89			

Test sonuçlarına göre suda bekletme süreleri bakımından istatistiksel anlamda farklılıklar bulunmuştur. Bu farklılıkların ortaya konulması için Duncan testi yapılmıştır. Emprenyeli örneklerin kontrol örneklerine kıyasla genişlemeyi önleyici etkinlik (GÖE) değerlerinin ortalamaları (X), standart sapmaları (St.D) ve Duncan homojenlik grupları Tablo 14' de verilmiştir.

Tablo 14. Örneklerin Genişlemeyi Önleyici Etkinlik (GÖE, %) değerleri ve Duncan homojenlik grupları

Varyasyonlar		GÖE (%)									
		2 saat	6 saat	24 saat	48 saat	96 saat	144 saat	192 saat	240 saat	288 saat	336 saat
<b>EBY</b>	X	90,44 <sup>e*</sup>	76,30 <sup>c</sup>	64,51 <sup>c</sup>	61,43 <sup>c</sup>	58,25 <sup>b</sup>	59,22 <sup>b</sup>	59,34 <sup>b</sup>	60,01 <sup>b</sup>	61,80 <sup>b</sup>	60,90 <sup>b</sup>
	St.D	5,76	6,88	8,30	7,60	6,69	6,35	8,54	8,06	9,28	8,98
<b>ESY</b>	X	92,22 <sup>e</sup>	85,53 <sup>d</sup>	77,94 <sup>d</sup>	73,09 <sup>d</sup>	74,48 <sup>c</sup>	76,76 <sup>d</sup>	75,28 <sup>d</sup>	77,16 <sup>c</sup>	80,93 <sup>d</sup>	77,81 <sup>c</sup>
	St.D	5,24	4,85	5,28	5,45	4,93	6,64	5,18	6,12	6,76	5,61
<b>BY</b>	X	74,59 <sup>d</sup>	63,45 <sup>b</sup>	37,42 <sup>b</sup>	17,72 <sup>b</sup>	11,40 <sup>a</sup>	9,26 <sup>a</sup>	8,49 <sup>a</sup>	7,96 <sup>a</sup>	7,68 <sup>a</sup>	8,83 <sup>a</sup>
	St.D	6,04	8,49	7,53	10,68	10,41	9,80	10,66	10,41	10,03	10,69
<b>SY</b>	X	41,81 <sup>a</sup>	29,82 <sup>a</sup>	10,27 <sup>a</sup>	8,43 <sup>a</sup>	6,62 <sup>a</sup>	6,31 <sup>a</sup>	6,30 <sup>a</sup>	4,77 <sup>a</sup>	4,51 <sup>a</sup>	6,38 <sup>a</sup>
	St.D	11,39	13,73	12,71	12,57	14,11	13,16	12,76	12,88	13,30	11,94
<b>EBY+MMT</b>	X	97,55 <sup>e</sup>	91,18 <sup>d</sup>	90,00 <sup>e</sup>	87,64 <sup>e</sup>	86,73 <sup>d</sup>	91,09 <sup>e</sup>	87,48 <sup>e</sup>	95,06 <sup>d</sup>	99,07 <sup>e</sup>	101,54 <sup>d</sup>
	St.D	7,97	8,24	9,11	9,17	7,55	8,50	11,04	10,90	10,35	10,28
<b>ESY+ MMT</b>	X	105,26 <sup>f</sup>	104,43 <sup>e</sup>	98,02 <sup>e</sup>	100,56 <sup>f</sup>	101,86 <sup>e</sup>	108,97 <sup>f</sup>	105,95 <sup>f</sup>	116,55 <sup>e</sup>	121,57 <sup>f</sup>	119,00 <sup>e</sup>
	St.D	8,67	8,19	9,65	10,57	7,10	10,58	9,18	8,29	12,36	11,94
<b>BY+ MMT</b>	X	73,31 <sup>d</sup>	65,59 <sup>b</sup>	60,22 <sup>c</sup>	64,73 <sup>cd</sup>	58,69 <sup>b</sup>	68,92 <sup>cd</sup>	71,96 <sup>cd</sup>	70,24 <sup>c</sup>	71,51 <sup>cd</sup>	73,77 <sup>c</sup>
	St.D	9,47	8,91	9,59	9,17	10,67	8,97	9,63	12,32	11,35	9,74
<b>SY+ MMT</b>	X	64,19 <sup>c</sup>	63,19 <sup>b</sup>	44,39 <sup>b</sup>	59,85 <sup>c</sup>	56,64 <sup>b</sup>	63,47 <sup>bc</sup>	65,15 <sup>bc</sup>	69,54 <sup>c</sup>	70,83 <sup>bc</sup>	71,83 <sup>c</sup>
	St.D	6,51	10,31	12,59	7,45	5,80	8,00	6,28	8,60	7,25	9,02
<b>MMT</b>	X	56,84 <sup>b</sup>	64,02 <sup>b</sup>	66,62 <sup>c</sup>	67,16 <sup>cd</sup>	71,84 <sup>c</sup>	69,75 <sup>cd</sup>	71,66 <sup>cd</sup>	74,59 <sup>c</sup>	73,77 <sup>cd</sup>	74,26 <sup>c</sup>
	St.D	7,14	7,12	7,49	6,13	8,03	8,10	7,87	7,63	9,13	7,98

\*Duncan homojenlik grupları



Örneklerin 336 saat sonunda elde edilen GÖE değerleri şu şekildedir; EBY ile empenye edilen örneklerin GÖE değerleri %90,44-60,90 arasında; ESY ile empenye edilmiş örneklerin GÖE değerleri %92,22-77,81 arasında; BY ile empenye edilmiş örneklerin GÖE değerleri %74,59-8,83 arasında; SY ile empenye edilmiş örneklerin GÖE değerleri %41,81-6,38 arasında; EBY+MMT ile empenye edilmiş örneklerin GÖE değerleri %97,55-101,54 arasında; ESY+MMT ile empenye edilmiş örneklerin GÖE değerleri %105,26-119,00 arasında; BY+MMT ile empenye edilmiş örneklerin GÖE değerleri %73,31-73,77 arasında; SY+MMT ile empenye edilmiş örneklerin GÖE değerleri %64,19-71,83 arasında; MMT ile empenye edilmiş örneklerin GÖE değerleri %56,84-74,26 arasında bulunmuştur.

336 saat sonunda en yüksek GÖE değeri ESY+MMT ile empenye edilmiş örnek gruplarında görülmüştür. En düşük GÖE değeri ise SY ve BY ile empenye edilen gruplarda bulunmuştur.

Epoksitlendirilmiş bitkisel yağlarla empenye işlemine tabi tutulmuş gruplarda GÖE değerlerinde ki artışların nedeni odun malzeme ile yaptıkları kimyasal etkileşimden dolayı meydana gelmektedir. BY ve SY ile empenye edilmiş gruplar 6 saatten sonra GÖE değerlerinde önemli düşüşler görülmüştür. Epoksitlendirilmemiş yağlarda görülen bu düşüşlerin nedeni; odun malzemeye fiziksel olarak tutundukları için GÖE değerlerinde düşüşler meydana gelmiştir.

Bitkisel yağların empenyesinin akabinde MMT ile empenye edilen grupların hepsinde GÖE değerlerinde yükselme görülmüştür. Tablo 14' de ki verilerde görüldüğü üzere MMT' nin GÖE değerini yükselttiği sonucu çıkarılmaktadır.

#### **3.1.4. Teğetsel Değişimlere Ait Bulgular**

Basit varyans analizi yapılarak (BVA) varyasyonlar arasında teğetsel yönde değişim değerleri bakımından istatistiksel anlamda fark olup olmadığı belirlenmiştir (Tablo 15).

Tablo 15. Teğetsel yönde değişim değerlerine ait basit varyans analiz (BVA) sonuçları

SAO için BVA		Kareler Top.	Ser. Der.	Kareler Ort.	F-hesap	Önem Düz.
2 sa	G.arası	394,698	9	43,855	95,900	,000
	G.içi	41,157	90	,457		
	Toplam	435,855	99			
6 sa	G.arası	337,904	9	37,545	88,890	,000
	G.içi	38,014	90	,422		
	Toplam	375,918	99			
24 sa	G.arası	323,250	9	35,917	85,014	,000
	G.içi	38,023	90	,422		
	Toplam	361,273	99			
48 sa	G.arası	318,122	9	35,347	85,128	,000
	G.içi	37,370	90	,415		
	Toplam	355,491	99			
96 sa	G.arası	329,520	9	36,613	99,745	,000
	G.içi	33,036	90	,367		
	Toplam	362,557	99			
144 sa	G.arası	362,599	9	40,289	111,079	,000
	G.içi	32,643	90	,363		
	Toplam	395,242	99			
192 sa	G.arası	346,078	9	38,453	110,091	,000
	G.içi	31,436	90	,349		
	Toplam	377,513	99			
240 sa	G.arası	383,646	9	42,627	104,083	,000
	G.içi	36,860	90	,410		
	Toplam	420,505	99			
288 sa	G.arası	393,639	9	43,738	107,671	,000
	G.içi	36,559	90	,406		
	Toplam	430,199	99			
336 sa	G.arası	409,890	9	45,543	115,851	,000
	G.içi	35,381	90	,393		
	Toplam	445,271	99			

BVA sonuçlarına göre suda bekletme süreleri bakımından önem düzeyi %95' in altında çıktığından varyasyonlar arasında istatistiksel anlamda farklılıklar bulunmuştur. Bu farklılıkların ortaya konulması için Duncan homojenlik grupları belirlenmiştir. Emprenyeli örneklerin kontrol örneklerine kıyasla teğetsel yönde değişim değerlerinin ortalamaları (X), standart sapmaları (St.D) ve Duncan homojenlik grupları Tablo 16' da verilmiştir.

Tablo 16. Varyasyonların teğetsel yönde meydana gelen değişim oranları

Varyasyonlar		Teğetsel Yöndeki Değişim (%)									
		2 saat	6 saat	24 saat	48 saat	96 saat	144 saat	192 saat	240 saat	288 saat	336 saat
<b>EBY</b>	X	0,72 <sup>bc</sup>	1,65 <sup>b</sup>	2,69 <sup>b</sup>	3,20 <sup>cd</sup>	3,43 <sup>cd</sup>	3,38 <sup>cd</sup>	3,45 <sup>de</sup>	3,34 <sup>cd</sup>	3,31 <sup>cd</sup>	3,33 <sup>de</sup>
	St.D	0,43	0,54	0,56	0,62	0,61	0,55	0,60	0,64	0,61	0,61
<b>ESY</b>	X	1,13 <sup>c</sup>	1,62 <sup>b</sup>	2,15 <sup>b</sup>	2,60 <sup>bc</sup>	2,49 <sup>b</sup>	2,46 <sup>b</sup>	2,49 <sup>bc</sup>	2,40 <sup>b</sup>	2,31 <sup>b</sup>	2,33 <sup>c</sup>
	St.D	0,43	0,41	0,44	0,48	0,43	0,47	0,46	0,52	0,46	0,46
<b>BY</b>	X	1,73 <sup>d</sup>	2,41 <sup>c</sup>	4,64 <sup>e</sup>	5,85 <sup>f</sup>	6,38 <sup>e</sup>	6,53 <sup>e</sup>	6,59 <sup>f</sup>	6,50 <sup>e</sup>	6,50 <sup>e</sup>	6,58 <sup>f</sup>
	St.D	0,43	0,59	0,96	0,73	0,64	0,59	0,61	0,58	0,65	0,62
<b>SY</b>	X	4,60 <sup>f</sup>	5,49 <sup>f</sup>	6,47 <sup>f</sup>	6,66 <sup>g</sup>	6,72 <sup>e</sup>	6,71 <sup>e</sup>	6,70 <sup>f</sup>	6,72 <sup>e</sup>	6,70 <sup>e</sup>	6,75 <sup>f</sup>
	St.D	1,13	1,11	0,81	0,81	0,78	0,73	0,79	0,78	0,79	0,77
<b>EBY+MMT</b>	X	0,41 <sup>ab</sup>	1,01 <sup>a</sup>	1,42 <sup>a</sup>	2,10 <sup>b</sup>	2,12 <sup>b</sup>	2,04 <sup>b</sup>	2,15 <sup>b</sup>	1,92 <sup>b</sup>	1,84 <sup>b</sup>	1,74 <sup>b</sup>
	St.D	0,32	0,37	0,34	0,37	0,40	0,35	0,44	0,38	0,34	0,37
<b>ESY+MMT</b>	X	0,01 <sup>a</sup>	0,47 <sup>a</sup>	1,08 <sup>a</sup>	1,26 <sup>a</sup>	1,36 <sup>a</sup>	1,03 <sup>a</sup>	1,45 <sup>a</sup>	0,84 <sup>a</sup>	0,78 <sup>a</sup>	0,77 <sup>a</sup>
	St.D	0,27	0,42	0,48	0,59	0,55	0,60	0,48	0,60	0,62	0,67
<b>BY+MMT</b>	X	2,22 <sup>de</sup>	3,09 <sup>d</sup>	3,35 <sup>c</sup>	3,14 <sup>cd</sup>	3,18 <sup>c</sup>	3,07 <sup>c</sup>	2,94 <sup>cd</sup>	2,98 <sup>c</sup>	2,95 <sup>c</sup>	2,84 <sup>cd</sup>
	St.D	0,80	0,67	0,63	0,59	0,59	0,57	0,53	0,65	0,66	0,59
<b>SY+MMT</b>	X	2,63 <sup>e</sup>	3,14 <sup>d</sup>	4,00 <sup>d</sup>	3,68 <sup>de</sup>	3,59 <sup>cd</sup>	3,52 <sup>cd</sup>	3,42 <sup>de</sup>	3,27 <sup>cd</sup>	3,23 <sup>cd</sup>	3,20 <sup>de</sup>
	St.D	0,62	0,69	0,69	0,69	0,66	0,74	0,69	0,77	0,78	0,77
<b>MMT</b>	X	4,39 <sup>f</sup>	4,11 <sup>e</sup>	3,94 <sup>d</sup>	3,96 <sup>e</sup>	3,82 <sup>d</sup>	3,81 <sup>d</sup>	3,76 <sup>e</sup>	3,70 <sup>d</sup>	3,69 <sup>d</sup>	3,70 <sup>e</sup>
	St.D	0,73	0,74	0,64	0,68	0,66	0,62	0,60	0,68	0,68	0,64
<b>Kontrol</b>	X	6,41 <sup>g</sup>	6,45 <sup>g</sup>	6,54 <sup>f</sup>	6,62 <sup>g</sup>	6,43 <sup>e</sup>	6,47 <sup>e</sup>	6,57 <sup>f</sup>	6,46 <sup>e</sup>	6,48 <sup>e</sup>	6,53 <sup>f</sup>
	St.D	1,02	0,65	0,73	0,77	0,64	0,70	0,63	0,70	0,67	0,66

\*Duncan homojenlik grupları

Örneklerin teğetsel yöndeki değişim oranları şu şekildedir: EBY ile emprenye edilen örneklerin teğetsel yöndeki değişimi %0,72-3,33 arasında; ESY ile emprenye edilen örneklerin teğetsel yöndeki değişimleri %1,13-2,33 arasında; BY ile emprenye edilen örneklerin teğetsel yöndeki değişimleri %1,73-6,58 arasında; SY ile emprenye edilen örneklerin teğetsel yöndeki değişimleri %4,60-6,75 arasında; EBY+MMT ile emprenye edilen örneklerin teğetsel yöndeki değişimleri %0,41-1,74 arasında; ESY+MMT ile emprenye edilen örneklerin teğetsel yöndeki değişimleri %0,01-0,77 arasında; BY+MMT ile emprenye edilen örneklerin teğetsel yöndeki değişimleri %2,22-2,84 arasında; SY+MMT ile emprenye edilen örneklerin teğetsel yöndeki değişimleri %2,63-3,20 arasında; MMT ile emprenye edilen örneklerin teğetsel yönde meydana gelen değişimleri %4,39-3,70 arasında; Kontrol örneklerinde ise teğetsel yönde meydana gelen değişim %6,41-6,53 arasında bulunmuştur.

336 saat sonunda teğetsel yöndeki değişim oranı en yüksek olan gruplar; SY, BY ve kontrol grubu örnekleridir. Teğetsel yöndeki değişim oranı en az olan gruplar; ESY+MMT ve EBY+MMT ile emprenye edilmiş gruplardır. Tablo 16' da görülmektedir ki bitkisel yağlarda epoksitlendirme işleminin teğetsel yöndeki değişim oranını epoksitlendirme işlemi yapılmadan emprenye yapılan bitkisel yağ gruplarına kıyasla yarı yarıya düşürdüğü gözlemlenmiştir.

Sadece bitkisel yağlarla emprenye işlemine kıyasla bitkisel yağlardan sonra MMT ile ikinci emprenye işlemi yapılan gruplarda teğetsel yönde meydana gelen değişim daha düşüktür. MMT teğetsel yönde meydana gelen değişimi azaltıcı bir etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir..

### **3.2.Biyolojik Testlere Ait Bulgular**

#### **3.2.1. Mantar Çürüklük Testine Ait Bulgular**

Emprenye edilmiş örnekler modifiye edilmiş EN 113 standart testi öncesi 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 18' de, *Coniophora puteana* mantarı için Tablo 19' da verilmiştir.

Tablo 17. Mantar çürüklük testine tabi tutulan varyasyonların retensiyon değerleri (kg/m<sup>3</sup>)

Varyasyonlar	R (kg/m <sup>3</sup> )	
	1.emprenye (Yağlar ile)	2.emprenye (MMT ile)
<b>EBY</b>	146,81 (15,45)*	
<b>ESY</b>	148,85 (11,09)	
<b>BY</b>	166,39 (14,89)	
<b>SY</b>	167,08 (21,02)	
<b>EBY+MMT</b>	146,81 (12,35)	86,43 (10,04)
<b>ESY+MMT</b>	152,44 (13,73)	96,45 (9,61)
<b>BY+MMT</b>	167,36 (15,50)	59,60 (4,73)
<b>SY+MMT</b>	167,78 (20,60)	80,40 (9,60)
<b>MMT</b>	111,80 (14,67)	
<b>Kontrol</b>	-	
*Standart sapma		

Tablo 18. *Trametes versicolor* mantarına maruz bırakılan örnek gruplarının ağırlık kayıpları

<i>Trametes versicolor</i>	Ağırlık kaybı (%)			
	Yıkanmış		Yıkanmamış	
Varyasyonlar	X	S	X	S
EBY	10,67	0,75	9,11	0,75
ESY	13,17	0,72	12,51	1,32
BY	11,91	1,79	9,38	2,28
SY	14,02	2,07	10,99	1,94
EBY+MMT	15,24	2,78	14,33	2,66
ESY+MMT	17,68	4,46	15,72	1,64
BY+MMT	12,97	2,83	9,69	1,27
SY+MMT	14,61	2,29	13,34	0,93
MMT	13,31	4,32	6,35	2,11
Kontrol	20,49	2,70		

EN 113 standardına göre beyaz çürüklük mantarlarına maruz bırakılan kontrol örneklerinde oluşan ağırlık kaybı %15' in üzerinde olduğu zaman testin geçerli olduğu kabul edilir. Test sonucunda kontrol örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı %20,49 olarak hesaplanmıştır (Tablo 18).

Çürüklük testi sonucuna göre yıkanmış test örneklerinde en fazla ağırlık kayıpları ESY+MMT ile empenye edilen örneklerde (%17,68), EBY+MMT ile empenye edilen örneklerde (%15,24), SY+MMT ile empenye edilen örneklerde (%14,61) ve SY ile empenye edilen örneklerde (%14,02) bulunmuştur.

Çürüklük testi sonucuna göre yıkanmamış örneklerde en fazla ağırlık kayıpları ESY+MMT ile empenye edilen örneklerde (%15,72) ve EBY+MMT ile empenye edilen örneklerde (%14,33) bulunmuştur.

Tablo 19. *Coniophora puteana* mantarına maruz bırakılan örnek gruplarının ağırlık kayıpları

<i>Coniophora puteana</i>	Ağırlık kaybı (%)			
	Yıkanmış		Yıkanmamış	
Varyasyonlar	X	S	X	S
EBY	20,36	4,94	9,45	1,70
ESY	18,26	1,00	11,98	1,23
BY	13,90	1,08	6,74	1,00
SY	24,01	4,28	14,90	3,29
EBY+MMT	32,61	7,83	13,77	2,34
ESY+MMT	28,19	4,62	13,44	1,58
BY+MMT	12,71	0,56	8,04	1,02
SY+MMT	18,65	3,07	9,79	1,46
MMT	58,28	2,63	8,24	1,39
Kontrol	32,58	11,05		

EN 113 standardına göre esmer çürüklük mantarlarına maruz bırakılan kontrol örneklerinde oluşan ağırlık kaybı %20' nin üzerinde olduğu zaman testin geçerli olduğu kabul edilir. Test sonucunda kontrol örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı %32,58 olarak hesaplanmıştır (Tablo 19).

Çürüklük testi sonucuna göre yıkanmış test örneklerinde en fazla ağırlık kayıpları MMT ile empenye edilen örneklerde (%58,28), EBY+MMT ile empenye edilen örneklerde (%32,61) ve ESY+MMT ile empenye edilen örneklerde (%28,19)

bulunmuştur. BY ve SY ile emprenye edilen varyasyonlar hariç diğer varyasyonlardaki ağırlık kayıpları %15' in üstündedir.

Çürüklük testi sonucuna göre yıkanmamış test örneklerinde en yüksek ağırlık kayıpları SY ile emprenye edilen örneklerde (%14,90), EBY+MMT ile emprenye edilen örneklerde (%13,77) ve ESY+MMT ile emprenye edilen örneklerde (%13,44) bulunmuştur.

### **3.3. Termal Analiz Testlerine Ait Bulgular**

#### **3.3.1. Termal Kütle Analizine (TGA) Ait Bulgular**

TGA, sarıçam örneklerinin EBY, ESY, BY, SY ve MMT ile emprenye edilmiş örneklerle gerçekleştirilmiştir. Termal kütle analizinde her bir kombinasyon 2,5 K/dk hızla 800 °C' ye kadar ısıtılmıştır. 28-795 °C arasındaki başlangıç sıcaklık değeri (°C), bozulduğu sıcaklık değeri (°C) ile numune ağırlık kayıpları, 795 °C' de kalan madde miktarı (%) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değişimi Tablo 20' de gösterilmektedir.

Tablo 20. Örneklerin farklı sıcaklıklardaki ağırlık kaybı yüzdesi ve 795 °C' de kalan örnek miktarı oranı (%)

Varyasyonlar	Başlangıç sıcaklığı (°C)	Bozulma sıcaklığı (°C)	Ağırlık Kaybı (%)						Kalıntı (%) 795 °C	
			%5	%10	%20	%40	%60	%80		%85
<b>EBY</b>	28,44	272,11	112,18	274,77	318,16	354,97	374,00	416,39	475,38	10,93
<b>ESY</b>	37,19	271,21	205,66	279,19	318,96	355,73	372,89	407,57	460,73	10,53
<b>BY</b>	28,07	345,51	123,38	249,17	310,38	353,35	375,87	452,37	593,90	13,45
<b>SY</b>	32,74	159,30	108,25	257,01	314,60	354,06	374,83	446,39	626,38	13,98
<b>EBY+MMT</b>	28,73	307,21	154,99	277,97	321,30	356,42	377,46	462,55	793,28	15,54
<b>ESY+MMT</b>	37,74	311,16	200,51	276,66	318,18	354,10	373,16	422,26	489,62	11,83
<b>BY+MMT</b>	38,29	160,30	119,04	249,05	307,47	351,37	374,01	458,26	640,52	14,06
<b>SY+MMT</b>	31,52	309,42	82,38	255,36	309,42	349,75	370,53	437,08	563,24	15,00
<b>MMT</b>	27,06	317,15	69,29	226,58	302,13	343,53	366,99	535,97	794,82	16,97
<b>Kontrol</b>	36,10	313,63	88,034	266,67	310,99	349,61	371,18	544,17	794,69	17,12



Tablo 20' i incelediğimizde bozulma sıcaklık değeri en yüksek BY ile empenye edilmiş grupta (345,51 °C), en düşük ise SY ile empenye edilmiş grupta (159,30 °C) gözlemlenmiştir. Sadece bitkisel yağlarla empenye edilen varyasyonlara kıyasla bitkisel yağlar+MMT ile empenye edilen varyasyonlarda BY grubu hariç artış gözlemlenmiştir. BY ile empenyeli örneklerin bozulma sıcaklığı 345,51 °C' den MMT' nin ilave edilmesiyle 160,30 °C' ye düşmüştür. Yalnız MMT ile empenye edilen varyasyonlarda ise bozulma sıcaklığı kontrol grubu örneklerinden fazla olup 317,15 °C' dir. Kontrol örneklerine kıyasla empenyeli gruplardan; sadece BY ve MMT ile empenye edilen grupların bozulma sıcaklıkları yüksektir. Diğer grupların bozulma sıcaklıkları kontrol grubundan (313,63 °C) düşüktür.

Varyasyonlar arasında 795 °C de en fazla kalıntı oranı kontrol örneklerinde (%17,12) görülmüştür. En az kalıntı oranı ise ESY ile empenye edilen örneklerde (%10,53) tespit edilmiştir. Empenyeli gruplardan kalıntı oranı en yüksek MMT ile empenye edilmiş örnek varyasyonlarında (%16,97) çıkmıştır. MMT ile empenye işlemine tabi tutulan bütün gruplarda kalıntı oranı artmıştır.

### 3.3.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizine (DSC) Ait Bulgular

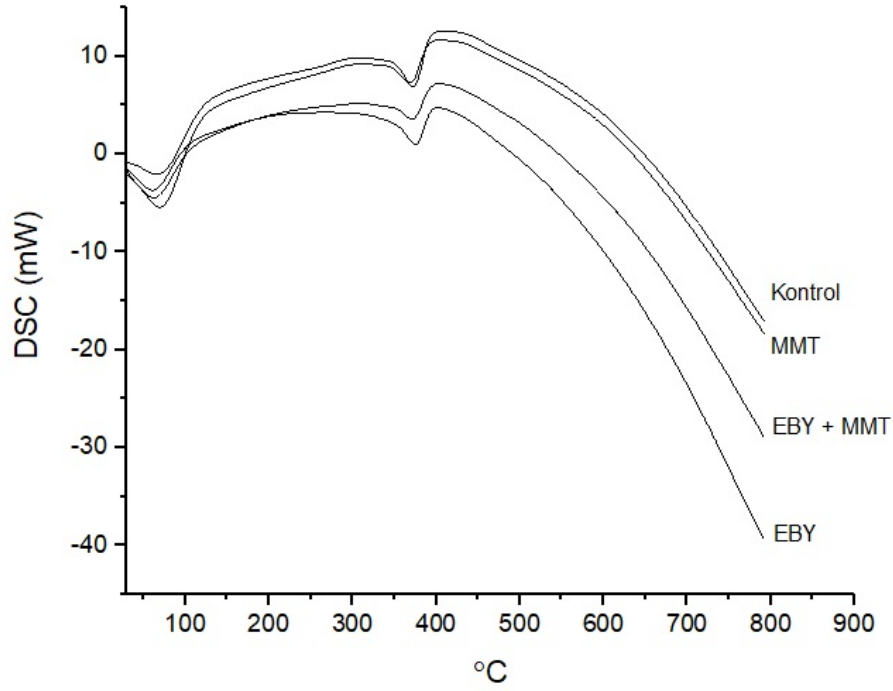
Tablo 21' de deney ve kontrol örneklerinin DSC analizine ait yaklaşık erime sıcaklıkları ( $T_m$ ) verilmiştir.

Tablo 21. DSC analizine ait örneklerin erime sıcaklıkları ( $T_m$ )

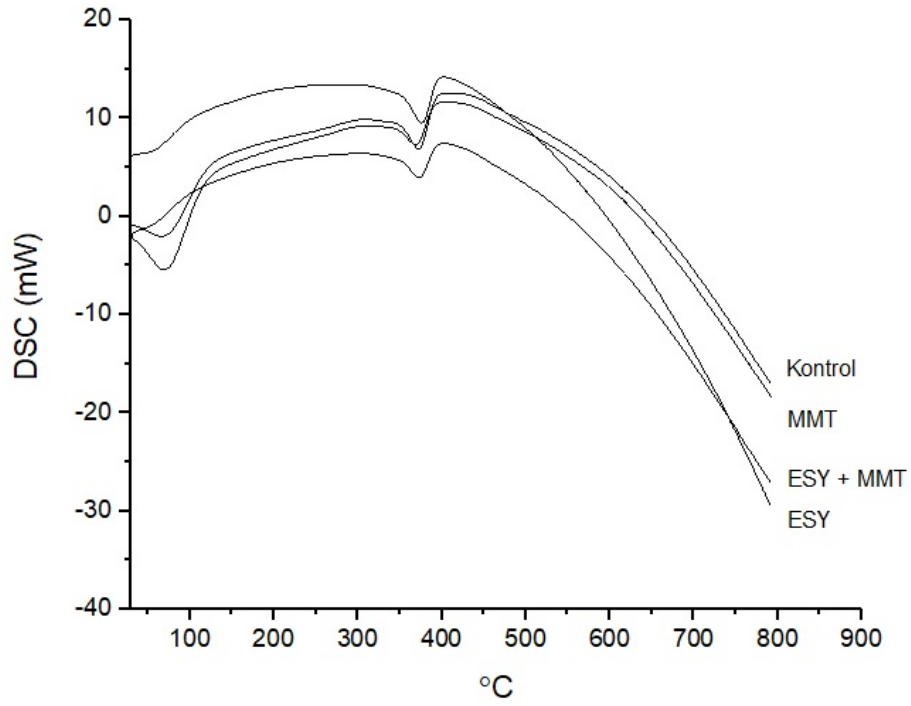
Varyasyonlar	$T_m$ (°C) Erime sıcaklığı
EBY	375,73
ESY	374,96
BY	374,09
SY	373,01
EBY+MMT	371,37
ESY+MMT	373,88
BY+MMT	371,28
SY+MMT	370,20
MMT	372,15
Kontrol	371,37

DSC analizine ait bulgulara göre, EBY ile emprenye edilen grup en yüksek erime sıcaklığına ( $375,73^{\circ}\text{C}$ ) sahipken, en düşük erime sıcaklığı SY+MMT ile emprenye edilen gruplarda ( $370,20^{\circ}\text{C}$ ) bulunmuştur. Genel olarak bakıldığında varyasyonlar arasında ciddi erime sıcaklıkları farkı bulunmayıp, sıcaklıklar  $370,20^{\circ}\text{C}$  ile  $375,73^{\circ}\text{C}$  arasında değişmektedir.

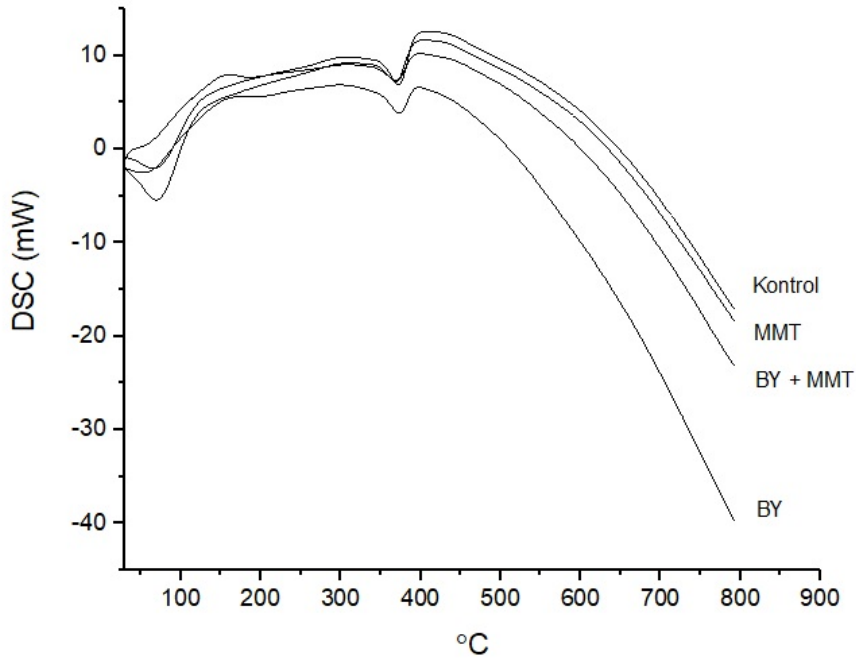
EBY, EBY+MMT, MMT ve kontrol örneklerine ait DSC grafiği Şekil 9' da; ESY, ESY+MMT, MMT ve kontrol örneklerine ait DSC grafiği Şekil 10' da; BY, BY+MMT, MMT ve kontrol örneklerine ait DSC grafiği Şekil 11' de; SY, SY+MMT, MMT ve kontrol örneklerine ait DSC grafiği Şekil 12' de verilmiştir.



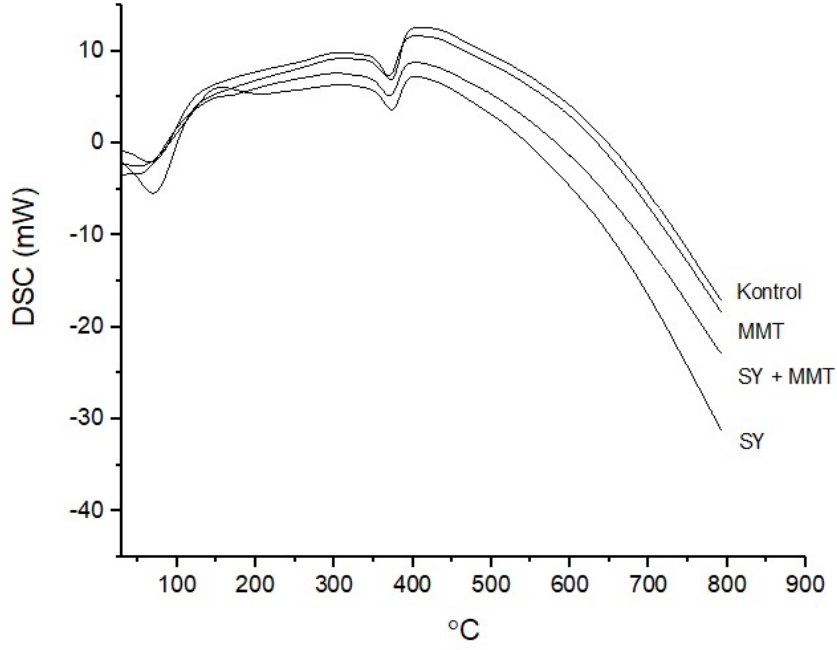
Şekil 9. EBY, EBY+MMT, MMT ve kontrol örneklerine ait DSC grafiği



Şekil 10. ESY, ESY+MMT, MMT ve kontrol örneklerine ait DSC grafiği



Şekil 11. BY, BY+MMT, MMT ve kontrol örneklerine ait DSC grafiği



Şekil 12. SY, SY+MMT, MMT ve kontrol örneklerine ait DSC grafiği

### 3.4. Yanma Testine Ait Bulgular

#### 3.4.1. Sınırlayıcı Oksijen İndeksine (LOI) Ait Bulgular

Sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) testinde; yanma özelliği yüksek olan maddeler düşük oksijen indeksine, yanma özelliği düşük olan maddeler yüksek oksijen indeksine sahip olmaktadır. Deney sonuçlarına bakıldığında sadece MMT ile emprenye edilmiş örneklerde oksijen indeks değeri 25,5 iken kontrol örneklerinden sonra SY+MMT ile emprenye edilmiş örneklerin 24,75 oksijen indeks değerine sahip olduğu görülmektedir. Elde edilen verilere göre MMT materyalinin yağların yanma özelliğini engellediği görülmektedir.

Tablo 22. Yağlar ve MMT ile emprenye edilmiş varyasyonların oksijen indeks değerleri

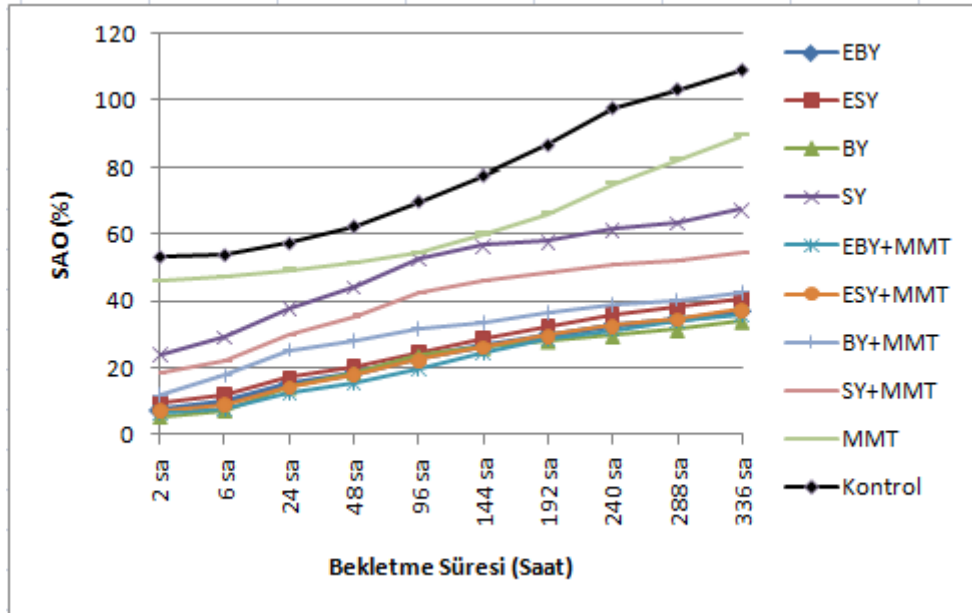
Varyasyonlar	LOI (%O <sub>2</sub> )	R (kg/m <sup>3</sup> )	
		1.emprenye (Yağlar ile)	2.emprenye (MMT ile)
<b>EBY</b>	23,25	150,50 (15,06)	
<b>ESY</b>	23,25	151,55 (11,10)	
<b>BY</b>	23,75	153,50 (9,85)	
<b>SY</b>	22,75	153,00 (14,38)	
<b>EBY+MMT</b>	23,5	143,85 (6,99)	96,66 (5,11)
<b>ESY+MMT</b>	23,5	151,20 (10,35)	114,39 (4,85)
<b>BY+MMT</b>	24,75	151,00 (12,06)	86,13 (3,52)
<b>SY+MMT</b>	23,5	153,50 (11,82)	106,38 (4,28)
<b>MMT</b>	25,5	145,80 (6,66)	
<b>Kontrol</b>	25	-	
*Parantez içindeki değerler standart sapmayı ifade etmektedir.			

## 4. İRDELEME

### 4.1. Fiziksel Testlerin İrdelenmesi

#### 4.1.1. Su Alma Oranı, Su İtici Etkinlik, Genişlemeyi Önleyici Etkinlik ve Teğetsel Değişim Değerlerinin İrdelenmesi

Örneklerin farklı bekletme sürelerinde su alma miktarına ilişkin grafik Şekil 13' te gösterilmiştir.



Şekil 13. Suda bekletme sürelerinin su alma miktarına etkisi

Şekil 13' e göre 2 saatten 336 saat sonuna kadar en fazla su alma oranına sahip örnek grubu kontrol örneklerinden (%53,40-108,99) sonra MMT ile empenye edilen örneklerde (%45,98-89,51) bulunmuştur. En az su alma oranları sırasıyla; BY (%5,36-33,88); ESY+MMT (%6,86-37,39); EBY (%7,40-37,04); ESY (%9,36-40,74) ve EBY+MMT ile empenye edilen örneklerde (%6,60-35,73) bulunmuştur. Ancak; SY ile empenye edilmiş gruplarda su alma oranları diğer gruplara kıyasla yüksek bulunmuştur.

Bitkisel yağlardan sonra MMT ile emprenye edilen örnek gruplarının su alma oranları sadece bitkisel yağlarla emprenye edilen gruplardan genellikle düşük çıkmıştır.

Bitkisel yağların modifiye (Epoksitlendirme) edilmeden oduna tatbik edilmesi durumunda yüksek yağ retensiyonların da (tutunma) ancak %40' ın altında su alma oranı elde edilebilmektedir. Aksi takdirde yağlarla emprenye edilen örneklerde daha yüksek retensiyon kullanmak gerekir. Halbuki epoksitlendirme işlemi ile düşük retensiyonlarda dahi düşük su alma oranları elde edilebilmektedir (Köse Demirel, 2018).

Şekil 13 incelendiğinde epoksitlendirilmiş bezir ve soya yağı ile emprenye edilmiş varyasyonlarda su alma oranı kontrol örneklerine kıyasla oldukça düşük olduğu görülmektedir. Bunun sebebi, bezir ve soya yağının yapısında bulunan temel yağ asitlerinden olan linoleik asitlerin, karbon-karbon çifte bağlarının epoksitlendirilmesi sonucu bağlar oldukça reaktif olmakta ve odunun OH<sup>-</sup> gruplarıyla bağ yapmaktadır (Temiz vd., 2008b).

Epoksitlendirilmiş bitkisel yağlar ve MMT ile kombinasyon halinde emprenye edilen gruplarda odunun boyutsal kararlılığının iyileştirildiği görülmüştür.

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 duvarına nüfuz edebilmek için oldukça büyük yağ moleküllerine sahiptir bu yüzden bezir yağı şişmeyen kimyasal olarak düşünülür (Olsson vd., 2001; Hill, 2006; 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. (2006), bezir yağı ve borik asit ile emprenye ettikleri örneklerin ağaç malzemenin boyutsal kararlılığı üzerine etkisini incelemişler ve 264 saat su içerisinde bekletilen ağaç örneklerinin test örneklerinde (%13-20), kontrol örneklerine göre (%87) daha düşük su alma oranı bulmuşlardır.

Temiz vd. (2008b) piroliz yağının hidrofobik özelliklerini incelenmişler ve piroliz yağı ile emprenye ettikleri odun örneklerinde kontrol örneklerine kıyasladaha düşük su alma miktarı bulmuşlardır ve bu durumun yağın odun malzemede fiziksel bir bariyer oluşturması sebebiyle meydana geldiğini belirtmişlerdir.

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

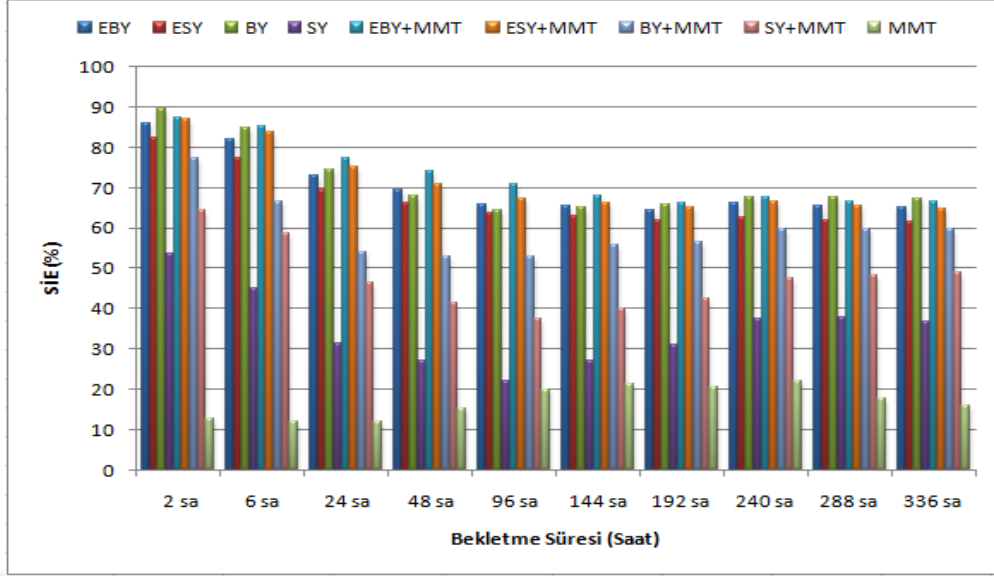
Bazyar vd. (2010) bezir yağı ile sıcak yağ işleme tabi tuttıkları karakavak örneklerinin bazı fiziksel özelliklerini incelemişler ve %80-106 oranında artan ağırlık artışı ile örneklerde oldukça düşük su alma oranları bulmuşlar.

Köse (2012), yaptığı çalışmada sarıçam diri odununu EBY ve odun katranı ile farklı varyasyonlarda empenye etmiştir. Odun katranı+EBY ile muamele edilen örneklerde 48 saatin sonunda su alma oranı %2-21 arasında bulunurken, sadece odun katranı ile empenye edilen örneklerde %14-59 arasında bulunmuştur. Yapılan çalışmadaki varyasyonların retensiyon miktarları 44-100 kg/m<sup>3</sup> arasında; epoksitlendirilmemiş bitkisel yağlarla empenye işlemine tabi tutulan varyasyonlarda ise retensiyon miktarları 400-600 kg/m<sup>3</sup> arasında değişmektedir ve bu retensiyon miktarının epoksitlendirilmiş bitkisel yağlara göre oldukça yüksek olduğu bildirilmiştir.

Köse Demirel (2018) yaptığı çalışmada bitkisel yağlar (bezir yağı ve soya yağı) ve borik asidi (%3) farklı varyasyonlarda sarıçam diri odununa empenye etmiş ve su alma oranlarını incelemiştir. 336 saat sonunda varyasyonların su alma oranları %30,30-85,55 arasında bulunmuştur. %3 BA ile empenyeli varyasyonların su alma oranı %38,11- 74,47 arasında; BY ile empenyeli varyasyonların su alma oranları Ret A'da %45,68, Ret B' de %32,55; SY ile empenyeli varyasyonların Ret A' da %43,16, Ret B' de %33,98 arasında; EBY ile empenyeli varyasyonların su alma oranı Ret A' da %36,54; Ret B' de %30,31, ESY ile empenyeli varyasyonların su alma oranı ise Ret A' da %39,56; Ret B' de %32,27 olarak bulunmuştur. Yüksek retensiyonlu örneklerin (Ret B;170-270 kg/m<sup>3</sup>) su alma oranlarının düşük retensiyonlu örneklere (Ret A;80 - 140 kg/m<sup>3</sup>) göre daha düşük çıktığını bildirmiştir.

Örneklerin su itici etkinlik (SİE) değerlerinin süreye bağlı değişim grafiği Şekil 14' de verilmiştir.





Şekil 14. Su itici etkinlik değerleri (SİE, %)

Gruplarda SİE değerleri en yüksek grup BY ile emprenye edilen örneklerde (%89,48-67,46) bulunmuştur, en düşük SİE değeri ise MMT ile emprenye edilen örneklerde (%12,69-15,88) görülmüştür. Sadece SY ile emprenye edilen gruba kıyasla SY' den sonra MMT ile emprenye edilen grupta SİE değeri artmıştır. MMT' nin bitkisel yağlarla beraber kullanıldığında SİE değerini artırdığı gözlemlenmiştir.

Wang ve Cooper (2005) yaptıkları çalışmada, farklı sıcaklık ve sürelerde oduna uygulanan soya yağı, mum yağı ve palmye yağı arasındaki su alma oranlarını karşılaştırmışlardır. Yapıkları çalışmanın sonuçlarına göre kullanılan her üç yağda farklı su alma oranları bulmuşlardır. Farklı süre ve sıcaklıklarda (4 saat-220 C°) oduna mum yağı uygulanması neticesinde %60' dan fazla su iticilik oranı tespit etmişlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda odunun su alma oranının kullanılan yağın özelliklerine, retensiyon miktarına, uygulanan emprenye metot ve yöntemine bağlı olarak değiştiğini bildirmişlerdir.

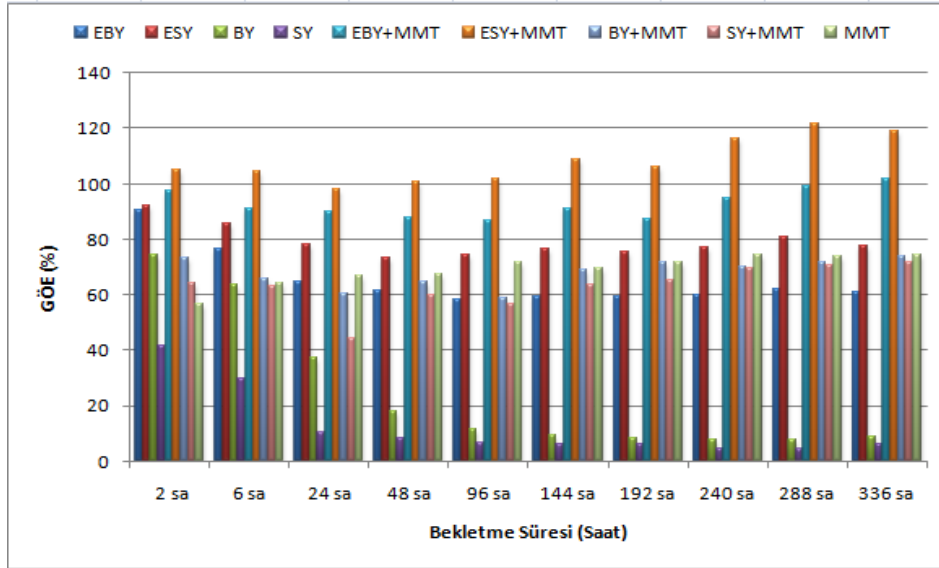
Van Eckeveld vd. (2011) sarıçam odun örneklerini bezir yağı, odun yağı, hindistan cevizi yağı ve tall yağı ile emprenye etmişler. 96 saat sonunda su alma oranının %20 olduğunu ve %66-89 oranında su itici etkinlik kazandığını bildirmişlerdir. Bezir yağının kuruma özelliğinden dolayı odun malzemeye suyun girişini engelleyen bir tabaka oluşturduğu ve bunun neticesinde su alma oranının azaldığını bildirmişlerdir.

Epoksitlendirilmemiş bitkisel yağlarda suyun oduna bağlanması kimyasal yerine fiziksel olarak gerçekleşerek odundaki su alımı azalır ve odundaki traheid lümenlerine ve

özışınlarına bu yağ molekülleri yerleşerek su itici etkinlik sağlar. Su odun gözeneklerinden sadece kapiler hareketler ile girdiği için su alımı azalmaktadır (Panov vd., 2010; Ulvcrona, 2006; Koski, 2008). Bitkisel yağların epoksitlendirilmesi ile yağ moleküllerinin oduna sadece fiziksel değil kimyasal olarak da bağlanması sağlandığından odundaki su itici etkinlik daha uzun süreler sağlanmaktadır (Köse Demirel, 2018).

Köse Demirel (2018)' de yaptığı çalışmada odunu bitkisel yağlar ve borik asit (%3) ile empenye etmiştir. Çalışmasında sarıçam diri odununa farklı kombinasyonlar ve metotlarla empenye edilen odun örnekleri retensiyon aralıklarına göre düşük retensiyon (Ret A: 80-140 kg/m<sup>3</sup>) ve yüksek retensiyon (Ret B: 170-270 kg/m<sup>3</sup>) olarak ayırmıştır. Yüksek retensiyonlu (Ret B) örneklerin SİE değerleri düşük retensiyonlu (Ret A) örneklere göre daha yüksek çıkmıştır. En yüksek SİE değeri %3 BA + ESY (Ret B) ile empenye edilen örneklerde bulunmuştur.

Örneklerin genişlemeyi önleyici etkinlik (GÖE) değerlerinin süreye bağlı değişim grafiği Şekil 15' de verilmiştir.



Şekil 15. Emprenye edilmiş örneklerin genişlemeyi önleyici etkinlik (GÖE, %) değerleri

Şekil 15' e göre varyasyonların GÖE değerleri en yüksek ESY+MMT ile empenye edilen örneklerde (%105,26-119,00) bulunurken en düşük GÖE değeri SY ile empenye edilen örneklerde (%41,81-6,38) örneklerde bulunmuştur. BY ile empenye edilen örnekler 2 saatten sonra GÖE değerlerinde düşüşler meydana gelmiştir.

Temiz vd. (2008a) borlu bileşik ve yağlarla emprenye ettikleri sarıçam odununun 336 saat sonundaki GÖE değerini bor bileşik+yağ ile emprenye ettikleri örneklerde (%19-51) sadece yağ ile emprenye ettikleri örneklere (%6) daha yüksek bulmuşlardır.

Temiz vd. (2008b) piroliz yağı ile emprenye ettikleri sarıçam odununun GÖE değerini %60-90 arasında bulmuşlardır. Bunun sebebi olarak da yağın odunda mekanik bir engel oluşturarak su alımını engellediğini belirtmişlerdir.

Terziev ve Panov (2011) bitkisel yağlarla 80-120 kg/m<sup>3</sup> retensiyon aralığında emprenye ettikleri odun örneklerinde GÖE değerini %50-60 arasında bulmuşlardır.

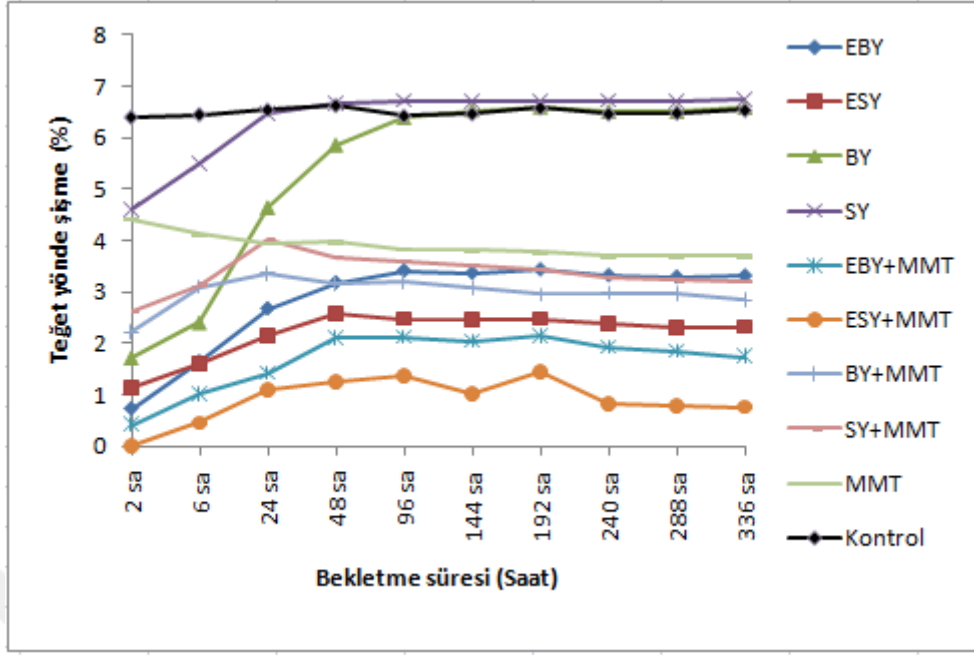
Tomak (2011a) SDS yüzey aktif maddesi kullanarak hazırladığı yağ (atık yağ ve ayçiçek yağı)/su emülsiyonları ile emprenye edilmiş örneklerde 336 saat sonunda SAO değerleri %68-82, SİE değerleri ise %25-37 arasında bulmuştur. Bu çalışmada ise yağ (bezir ve soya yağı) /borik asit emülsiyonu ile emprenye edilen örneklerin SAO %7-67 arasında; SİE ise %20-78 arasında bulunmuştur. Ayrıca retensiyon miktarları oldukça düşüktür.

Jebrane vd. (2015b) retensiyonu 160 kg/m<sup>3</sup> olan EBY (70:30) ile tek aşamada emprenye edilen örneklerin GÖE değerleri %42-59 arasında; retensiyonu 240 kg/m<sup>3</sup> olan önce EBY ardından %70 asetik asit ile emprenye edilen örneklerin GÖE değerleri %51-62 arasında bulmuşlardır.

Jebrane vd. (2014), EBY, BY ve EBY-vinil ester emülsiyonu ile emprenye ettikleri sarıçam odununun GÖE değerlerini %40-60 arasında, referans ürün olarak kullandıkları ısıtılmış işlem görmüş odunda ise bu değerlerin ancak %40' a kadar ulaşabildiğini bildirmişlerdir..

Köse Demirel (2018) yaptığı çalışmada bitkisel yağlar ve borik asit (%3) ile sarıçam diri odununu çeşitli metotlarla ve iki retensiyon aralığına (Ret A: 80-140 kg/m<sup>3</sup>, Ret B: 170-270 kg/m<sup>3</sup>) göre emprenye etmiştir. İlk yarım saatte en yüksek GÖE değerini %3 BA+ESY ile emprenye edilen örneklerin Ret B grubunda (%93,91) bulurken 4 saatten sonra en yüksek değeri ESY ile muamele ettiği örneklerin Ret A grubunda (%70) bulmuştur. 336 saat sonunda en düşük GÖE değerini de %3 BA ile emprenye edilen örneklerde (%26,01) bulmuştur. Sebep olarak hidrofilik olan borik asidin 6 saatten sonra odundan yıkanmış olmasına bağlamaktadır.

Örneklerin farklı sürelerde teğetsel yönde boyutlarında oluşan değişim grafiği Şekil 16' da gösterilmiştir.



Şekil 16. Örneklerin suda bekletme sürelerine bağlı olarak teğet yönde meydana gelen değişim

Şekil 16' a göre varyasyonlar arasında teğet yönde meydana gelen en düşük değişim oranı ESY+MMT ile emprenye edilen örneklerde (%0,01-0,77) bulunmuştur. Teğet yönde meydana gelen en yüksek değişim oranı kontrol örnekleri ve SY ile emprenye edilen örneklerde (%4,60-6,75) bulunmuştur. MMT ile muamele edilen grupların kontrol örneklerine kıyasla teğet yönde değişim oranları düşük çıkmıştır. Elde edilen sonuçlara göre MMT' nin bitkisel yağlar ile yapılan kombinasyonlarında teğetsel yönde meydana gelebilecek değişimi düşürücü bir etkiye sahip olduğu görülmektedir.

Yıldız (2002), kayın ve doğu ladini odunlarını atmosferik şartlarda 2, 6 ve 10 saat süreyle 130, 150, 180, 200 °C sıcaklıklarda ısıtılma tabii tutmuştur. Kayın örneklerinde %50' lere varan, ladin örneklerinde ise %40' lara varan boyutsal kararlılık sağlandığını bulmuştur.

Temiz vd. (2010a) çalışmalarında sarıçam diri odununu bitkisel yağlarla (fame, bezir ve soya yağı) emprenye etmişlerdir. 30 dk. sonunda en az teğetsel yönde değişim oranını bezir yağı ile emprenye edilen varyasyonlarda %1 civarı bulmuşlardır.

Yapılan birçok araştırmada özellikle 100–230 °C arasındaki sıcaklıklarda ve 2–48 saat süreli ısıtılma uygulamasıyla, kayın, kızılçam, meşe, okaliptus, kavak, sarıçam, fin çamı, akçaağaç, huş, ladin, göknar gibi ağaç türlerinde meydana gelen boyutsal stabilite değişikliklerini incelenmiş ve genellikle sıcaklığın ve sürenin artmasıyla birlikte kullanılan

teknige de bağlı olarak %55–90' a varan bir boyut stabilizasyonu sağlanmıştır (Feist ve Sell, 1987; Giebeler, 1983; Burmester, 1973; Viitaniemi, 1997).

## 4.2. Biyolojik Testlerin İrdelenmesi

### 4.2.1. Mantar Çürüklük Testinin İrdelenmesi

Çürüklük testlerinin sonuçları irdelendiğinde, MMT' nin ağaç malzemede yalnız ve bitkisel yağlar ile birlikte kullanılmasında ağırlık kayıplarını arttırdığı görülmüştür.

Beyaz ve esmer çürüklük mantarlarına maruz bırakılan tüm örnek varyasyonlarında, epoksitlendirilmiş bitkisel yağlar (EBY ve ESY) ile emprenye edilen grupların ağırlık kaybı kontrol örneklerine kıyasla daha az çıkmıştır. Bu bağlamda bitkisel yağlarda epoksitlendirme işleminin kontrol örneklerine kıyasla çürüklük mantarlarına karşı etkili olduğu görülmektedir.

Beyaz çürüklük mantarlarına maruz bırakılan varyasyonlarda, BY ile emprenye edilen örneklerin yıkanmamış grubunda meydana gelen ağırlık kaybı %9,38; EBY ile emprenye edilen varyasyonlardaki ağırlık kaybı %9,11; BY+MMT ile emprenye edilen örneklerde meydana gelen ağırlık kaybı %9,69 ve EBY+MMT ile emprenye edilen örneklerde ağırlık kaybı %14,33 olarak bulunmuştur. Yine SY ile emprenye edilen örneklerin yıkanmamış grubunda ağırlık kaybı %10,99; ESY ile emprenye edilen örneklerde %12,51; SY+MMT ile emprenye edilen örneklerde %10,99 ve ESY+MMT ile emprenye edilen örneklerde ağırlık kaybı %15,72 olarak bulunmuştur. Yıkanmış örnek varyasyonlarında, BY ile emprenye edilen örneklerde meydana gelen ağırlık kaybı %11,91; EBY ile emprenye edilen varyasyonlardaki ağırlık kaybı %10,67; BY+MMT ile emprenye edilen örneklerde %12,97; EBY+MMT ile emprenye edilen örneklerde meydana gelen ağırlık kaybı %15,24 olarak bulunmuştur. Yine SY ile emprenye edilen örneklerin yıkanmış grubunda ağırlık kaybı %14,02; ESY ile emprenye edilen örneklerde %13,17; SY+MMT ile emprenye edilen örneklerde %14,61 ve ESY+MMT ile emprenye edilen örneklerde meydana gelen ağırlık kaybı %17,68 olarak bulunmuştur. Sadece MMT ile emprenye edilen örneklerin hem yıkanmış hem yıkanmamış varyasyonlarında meydana gelen ağırlık kayıpları %6,35-13,31 arasında bulunmuştur.

Esmer çürüklük mantarlarına maruz bırakılan varyasyonlarda, BY ile emprenye edilen örneklerin yıkanmamış grubunda meydana gelen ağırlık kaybı %6,74; EBY ile

emprenye edilen varyasyonlardaki ağırlık kaybı %9,45; BY+MMT ile emprenye edilen örneklerde meydana gelen ağırlık kaybı %8,04 ve EBY+MMT ile emprenye edilen örneklerde ağırlık kaybı %13,77 olarak bulunmuştur. Yine SY ile emprenye edilen örneklerin yıkanmamış grubunda ağırlık kaybı %14,90; ESY ile emprenye edilen örneklerde %11,98; SY+MMT ile emprenye edilen örneklerde %9,79 ve ESY+MMT ile emprenye edilen örneklerde ağırlık kaybı %13,44 olarak bulunmuştur. Yıkanmış örnek varyasyonlarında, BY ile emprenye edilen örneklerde meydana gelen ağırlık kaybı %13,90; EBY ile emprenye edilen varyasyonlardaki ağırlık kaybı %20,36; BY+MMT ile emprenye edilen örneklerde %12,71; EBY+MMT ile emprenye edilen örneklerde meydana gelen ağırlık kaybı %32,61 olarak bulunmuştur. Yine SY ile emprenye edilen örneklerin yıkanmış grubunda ağırlık kaybı %24,01; ESY ile emprenye edilen örneklerde %18,26; SY+MMT ile emprenye edilen örneklerde %18,65 ve ESY+MMT ile emprenye edilen örneklerde meydana gelen ağırlık kaybı %28,19 olarak bulunmuştur. Sadece MMT ile emprenye edilen örneklerin hem yıkanmış hem yıkanmamış varyasyonlarında meydana gelen ağırlık kayıpları %8,24-58,28 arasında bulunmuştur.

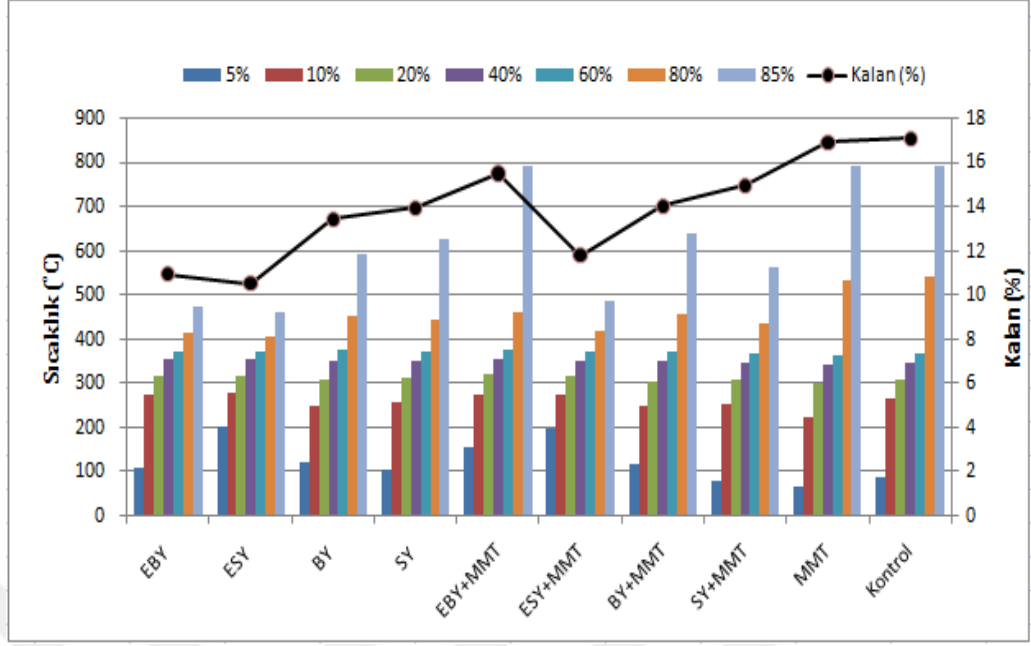
Genel olarak bakıldığında epoksitlendirilmiş bitkisel yağlar ile emprenye edilmiş varyasyonların ağırlık kayıpları epoksitlendirilmemiş bitkisel yağlarla emprenye edilmiş varyasyonlara kıyasla daha yüksek çıkmıştır. Bu duruma neden olarak, epoksitlendirilmiş yağların polimerizasyonu esnasında kullanılan asetik asit hücre çeperi bileşenlerinde yıkımlanmalar meydana getirerek çürüklük mantarlarının tahribatını arttırdığı sonucu çıkarılabilir (Köse, 2012; Temiz vd., 2013; Köse Demirel, 2018).

### **4.3. Termal Testlerin İrdelenmesi**

#### **4.3.1. Termal Kütle Analizinin (TGA) İrdelenmesi**

Termal kütle analiz (TGA) yöntemi, malzemede meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimler olarak da tanımlanabilir. Termal özellikleri belirlenecek malzeme ısıtılırken oluşan kütle kayıpları tespit edilerek, sıcaklık-kütle kaybı grafiğinden kırılmanın meydana geldiği sıcaklık değeri bozunma sıcaklığı olarak bulunmaktadır. Bozunma sıcaklıklarının belirlenmesi için ağırlık kaybının 1. dereceden türevinden (DTGA) yararlanılmaktadır.

TGA analizine tabi tutulan varyasyonların TG eğrileri ve kalıntı (%) oranları Şekil 17' de gösterilmiştir.



Şekil 17. Varyasyonlara ait TGA analizi

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

TGA analizinde bozulma sıcaklık değeri en yüksek BY ile empenye edilmiş örneklerde (345,51 °C), en düşük ise SY ile empenye edilmiş örneklerde (159,30 °C) gözlemlenmiştir. Ancak, BY+MMT ile empenyeli gruplarda bozulma sıcaklığı (160,30 °C) düşerken, SY+MMT ile empenye edilen gruplarda bozulma sıcaklığı (309,42 °C) artmıştır. %18' lik MMT ile ikinci bir empenye işlemine tabi tutulan varyasyonlarda BY ile empenye edilmiş grupların haricinde bozulma sıcaklığını arttırdığı görülmüştür.

795 °C' de kalıntı oranı kontrol grubundan sonra en fazla, MMT ve EBY+MMT ile empenye edilen örnek gruplarındadır. EBY ve ESY kalıntı oranı epoksitlendirilmemiş SY ve BY' ye göre daha düşük çıkmıştır. MMT' nin bitkisel yağlarla empenye edilmiş varyasyonlara kıyasla kalıntı oranını arttırdığı gözlemlenmiştir. Bu durum MMT' nin kömürleşmesiyle odundaki ağırlık miktarını arttırmasından kaynaklanmaktadır.

Yapılan literatür araştırmalarında, nano killerin çeşitli kullanımlarının yanında malzemelerin yanmaya karşı etkinliğini arttırmak amacıyla kullanıldığı bilinmektedir.

Madakbaşı vd. (2013), çalışmalarında polipirol ve poliakrilonitrilin termal özelliklerini geliştirmek amacıyla polipirol ve poliakrilonitril/kil kompozitleri (%5 kil, %10 kil ve %15 kil) farklı metot ve yöntemlerle hazırlamışlardır. Kompozit termal özelliklerini belirlemek amacıyla yapmış oldukları TGA ve DSC analizlerinin sonuçlarında, kompozit formülasyonlarındaki kil içeriğinin artması ile kompozitlerin termal özelliklerinde önemli artış olduğunu gözlemlemişlerdir.

Rahman vd. (2017), yapmış oldukları çalışmada 5 grubun termal özelliklerini (TGA ve DSC) incelemişlerdir. Bunlar; stiren odun kompozit (ST-WPC), Stiren-ko-Glisidil Metakrilat emdirilmiş odun polimer kompozit (ST-ko-GMA-WPC), stiren-montmorillonit kil- odun nano kompozit (ST-kil-WPNC), (ST-ko-GMA-kil-WPNC) ve kontrol gruplarıdır. TGA sonuçlarında, 250 °C-300 °C sıcaklıklar arasında ST-ko-GMA-kil-WPNC gruplarında daha yüksek termal kararlılık ve kömürleşme görülmüştür. 350 °C' nin üstündeki sıcaklıklarda, ST-ko-GMA-kil-WPNC, ST-kil-WPNC ve ST-WPC' nin kömür (char) oluşumu ve nihai ağırlıklarının kontrol gruplarından daha az olduğunu gözlemlemişlerdir.

#### 4.3.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizinin (DSC) İrdelenmesi

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) de örnek ve referans bir bileşik (alüminyum, silisyum karbür vb. olabilir) sıcaklıkları düzenli bir hızla arttırılır, ancak ikisinin sıcaklığının aynı olması için referans veya örneğe dışarıdan gereken miktarda ısı takviyesi yapılır. İlave edilen ısı kaydedilir. Örnekte meydana gelen endotermik veya ekzotermik reaksiyonlar sonucu kaybedilen veya kazanılan ısıyı karşılar.

DSC analizine tabi tutulan varyasyonlarda, en yüksek erime sıcaklığı (375,73 °C) EBY ile empenye edilen örneklerde ve en düşük erime sıcaklığı (370,20 °C) SY+MMT ile empenye edilen örneklerde bulunmuştur. Varyasyonlar arasında erime sıcaklıkları arasında önemli bir fark gözlemlenmemiştir.

Rahman vd. (2017), yapmış oldukları çalışmada 5 grubun termal özelliklerini (TGA ve DSC) incelemişlerdir. Bunlar; stiren odun kompozit (ST-WPC), Stiren-ko-Glisidil Metakrilat emdirilmiş odun polimer kompozit (ST-ko-GMA-WPC), stiren-montmorillonit kil- odun nano kompozit (ST-kil-WPNC), (ST-ko-GMA-kil-WPNC) ve ham odun gruplarıdır. DSC analizi sonuçlarında en yüksek erime sıcaklıklarını 430 °C civarlarında ST-kil-WPNC ve ST-ko-GMA-WPC örneklerinde gözlemlemişlerdir.



#### 4.4. Yanma Testine Ait Verilerin İrdelenmesi

##### 4.4.1. Sınırlayıcı Oksijen İndeksine (LOİ) Ait Verilerin İrdelenmesi

Sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) test metodu malzemelerin yanma karakteristiklerini görme yönüyle en iyi test yöntemlerinden biridir. LOİ değeri, bir malzemenin havada yanmaya devam etmesi için ihtiyaç duyduğu % (yüzde) oksijen miktarı anlamına gelmektedir. Yüksek LOİ değeri standart atmosfer ortamlarında o malzemenin daha zor yanma karakteristiğine sahip olduğunu göstermektedir.

LOİ testine tabi tutulan örnek gruplarından oksijen indeks değeri en fazla olan MMT ile emprenye edilen örneklerde (%25,5) ve kontrol örneklerinde (%25,0), en düşük SY ile emprenye edilen örneklerde (%22,75) bulunmuştur. Sadece bitkisel yağlarla emprenye edilen örneklerde oksijen indeks değeri diğer varyasyonlara kıyasla düşük çıkmıştır.

Deney esnasında bitkisel yağlarla emprenye edilmiş örneklerde, sıcaklığın etkisiyle yağlar yüzeye çıkmış ve alev yayılımını arttırmıştır. Ancak, MMT ile ikinci bir emprenye işlemine tabi tutulan örneklerde ise bu durum gözlemlenmiştir.

## 5. SONUÇLAR

Bu tez kapsamında "Bitkisel Yağların Yanmaya Karşı Etkinliğinin Arttırılması" üzerine çalışılmıştır. Bu çalışmada bitkisel yağlar epoksitlendirme işlemine tabi tutulmuş olup bazı varyasyonlarda ise bitkisel yağlar saf halde kullanılmıştır. Bu kapsamda nano-kil (montmorillonit kili) ile birlikte bitkisel yağların yanmaya karşı etkinliğini arttırmaktır. Bitkisel yağlar ve MMT' nin sarıçam diri odununa çeşitli yöntem ve metotlar ile emprenyesinden sonra odunun fiziksel, biyolojik ve termal özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Bu tez çalışması kapsamında yapılan deney ve testlere ait önemli sonuçlar aşağıda verilmiştir.

### 5.1. Fiziksel Testlere Ait Sonuçlar

Su Alma Oranı, Su İtici Etkinlik, Genişlemeyi Önleyici Etkinlik ve Teğetsel Değişim Değerlerine Ait Sonuçlar

- 336 saatin sonunda su alma oranı (SAO) en yüksek kontrol örnekleri (%108,99) ve MMT ile emprenye edilen örneklerde (%89,51) çıkmıştır. Bitkisel yağların ardından MMT ile emprenye edilen örneklerin diğer varyasyonlara kıyasla su alma oranlarında düşüşler meydana gelmiştir. Sadece MMT ile emprenye edilen varyasyonlarda görüldüğü üzere su alma oranı kontrol örneklerinden düşük çıkmıştır.

- Bitkisel yağların epoksitlendirmesinin SAO üzerine etkisi 336 saatin sonunda, SY (%67,45) ve ESY (%40,74) ile emprenye edilen varyasyonlarda epoksitlendirme işleminin su alma oranını düşürücü etkisi görülmüştür.

- Su itici etkinlik değerleri başlangıçtan 336 saat sonuna kadar en düşük olan MMT ile emprenye edilmiş örneklerde (%12,69-15,88) çıkmıştır. Bitkisel yağlarda ise SİE değeri en düşük varyasyon SY ile emprenye edilen örneklerde (%36,94) bulunmuştur. Bitkisel yağlar ile MMT' nin emprenye edildiği örneklerde SİE değerlerinde 336 saatin sonunda (SY:%36,94 - SY+MMT:%49,01) artışlar olmuştur.

- 2 saatten 336 saat sonuna kadar teğetsel yöndeki değişim verilerine bakıldığında ESY+MMT ile emprenye edilmiş örnek gruplarında (%0,01-0,78) değişim en azdır. 336 saat sonunda teğet yönde değişim oranları en yüksek varyasyonlar SY (%6,70) ve BY (%6,59) emprenye edilmiş örnekler ile kontrol grubu örneklerinde (%6,57) bulunmuştur.

- MMT ile emprenye edilen örnek gruplarının (%3,76) kontrol örnekleriyle (%6,57) karşılaştırıldıklarında teğetsel yöndeki değişim oranları neredeyse yarı yarıyadır. 2 saatten 336 saatin sonuna gelindiğinde MMT ile emprenye edilmiş örnek grupları hariç teğetsel yöndeki değişim oranları artmıştır.

- Burada da görüldüğü üzere sadece bitkisel yağlar ile emprenye edilmiş varyasyonlara (EBY, ESY, BY ve SY) kıyasla bitkisel yağlardan sonra MMT ile emprenye edilmiş varyasyonlarda (EBY+MMT, ESY+MMT, BY+MMT ve SY+MMT) teğetsel değişim oranı değerlerinde azalmalar olmuştur. Sonuç olarak bakıldığında MMT' nin teğetsel yönde meydana gelen değişimi azalttığı görülmüştür.

- 336 saat sonunda en düşük genişlemeyi önleyici etkinlik değerleri (GÖE) SY (%6,38) ve BY (%8,83) ile emprenye edilen varyasyonlarda, en yüksek GÖE değerleri ise ESY+MMT (%119,00) ve EBY+MMT (%101,54) ile emprenye edilen varyasyonlarda bulunmuştur.

- Sadece SY (%6,38) ve BY (%8,83) ile emprenye edilmiş varyasyonlarla karşılaştırıldığında 336 saatin sonunda SY+MMT (%71,83) ve BY+MMT (%73,77) ile emprenye edilen her iki varyasyonun GÖE değerlerinde %60' in üzerinde artış olmuştur.

## 5.2. Biyolojik Testlere Ait Sonuçlar

Mantar çürüklük testine ait sonuçlar,

- Çürüklük testlerinin sonuçları irdelendiğinde, MMT' nin ağaç malzemedeki yalnız ve bitkisel yağlar ile birlikte kullanılmasında ağırlık kayıplarını arttırdığı görülmüştür.

- Beyaz ve esmer çürüklük mantarlarına maruz bırakılan tüm örnek varyasyonlarında, epoksitlendirilmiş bitkisel yağlar (EBY ve ESY) ile emprenye edilen grupların kontrol örneklerine kıyasla ağırlık kaybı daha düşük çıkmıştır. Bu bağlamda bitkisel yağlarda epoksitlendirme işleminin kontrol örneklerine kıyasla çürüklük mantarlarına karşı etkili olduğu görülmüştür.

## 5.3. Termal Testlere Ait Sonuçlar

Termal tütle analizine (TGA) ait sonuçlar,

▪ BY ile emprenye edilen örnek gruplarının bozulma sıcaklığı (345,51 °C) en yüksek çıkmıştır. En düşük bozulma sıcaklığı (159,30 °C) SY ile emprenye edilen örneklerde çıkmıştır. Bitkisel yağlarla emprenye edilen gruplardan BY ile emprenyeli örnek grubu haricinde bitkisel yağlar+MMT ile emprenye edilen gruplarda bozulma sıcaklıkları ile beraber 795 °C de kalıntı oranları da artmıştır. Bunun muhtemel sebebi MMT' nin yanmaya karşı dirençli bir materyal olmasıdır ve bitkisel yağlarında yanmaya karşı direncini arttırmaktadır.

▪ Kalıntı oranlarına bakıldığında kontrol örneklerinden (%17,12) sonra MMT ile emprenyeli örnek grupları (%16,97) en yüksek orana sahiptir. Kalıntı oranı fazla olan grupların kömürleşmiş yapısı fazla olmaktadır. Bitkisel yağlar+MMT ile emprenyeli grupların sadece bitkisel yağlarla emprenye edilmiş gruplara kıyasla kalıntı oranları artmıştır. Sonuç olarak, MMT odunda ağırlık miktarını arttırdığı için kömürleşmede artmıştır.

▪ BY ve SY yağlarıyla emprenyeli örneklerin kalıntı oranı; EBY, ESY ve bitkisel yağlar+MMT ile emprenye edilmiş gruplara göre düşük çıkmıştır. Bunun muhtemel nedeni epoksitlendirme sırasında kullanılan asetik asitten kaynaklandığı söylenebilir.

▪ %10' luk ağırlık kayıpları tüm örnek gruplarında genellikle 250 °C den sonra meydana gelmiştir.

#### Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizine (DSC) Ait Sonuçlar

▪ DSC analizine ait bulgulara göre, EBY ile emprenye edilen grup en yüksek erime sıcaklığına (375,73 °C) sahipken, en düşük erime sıcaklığı SY+MMT ile emprenye edilen gruplarda (370,20 °C) bulunmuştur. Genel olarak bakıldığında varyasyonlar arasında ciddi erime sıcaklıkları farkı bulunmayıp, sıcaklıklar 370,20 °C ile 375,73 °C arasında değişmektedir.

▪ Bu verilere istinaden MMT ile emprenye edilen örnek gruplarının erime sıcaklıklarında ciddi değişimler gözlemlenmemiştir.

#### 5.4. Yanma Testine Ait Sonuçlar

Sınırlayıcı oksijen indeksine (LOİ) ait sonuçlar,

▪ Sınırlayıcı oksijen indeksi testi sonuçlarına göre MMT ile emprenyeli örnek gruplarının değeri (25,5), kontrol örneklerinin değeri (25)' tir. Sadece bitkisel yağlarla

(BY, SY, EBY ve ESY) emprenyeli grupların LOİ değeri diğer bitkisel yağlar+MMT ile emprenyeli gruplara ve kontrol örneklerine kıyasla düşüktür.

▪ Sonuç olarak bitkisel yağlardan sonra %18' lik MMT ile ikinci defa emprenye edilen varyasyonlarda, yağların sıcaklıkla beraber yüzeye çıkması ve alev yayılımı engellenmiştir.



## 6. ÖNERİLER

Ağaç malzeme yenilenebilir ve çevre dostu doğal kaynaklardan olmasından dolayı hayatın her alanında kullanılabilen bir malzemedir. Ağaç malzeme doğal halde iken zararlı biyotik ve abiyotik etmenlere karşı dayanıklı değildir. Bu etmenlere karşı onu koruyabilmek ve ona mümkün olan en uzun hizmet ömrünü kazandırabilmek için çeşitli kimyasal madde ve metotlarla ağaç malzemeyi kullanım yerine uygun olarak emprenye etmek gerekir. Son yıllarda çevresel bilincin artması nedeniyle odun koruma endüstrisinde kullanılacak emprenye maddelerinin çevre dostu ve istenmeyen canlılara karşı zararsız olması önem kazanmıştır. Bunlara istinaden bu tez çalışmasında çevre dostu, yenilenebilir ve ekonomik olan bitkisel yağlar ile çok geniş kullanım alanına sahip olan MMT kili kullanılmıştır. İlk olarak bitkisel yağlarla emprenye edilmiş ağaç malzemeye MMT ile ikinci bir emprenye işlemi uygulanarak ağaç malzemenin yanmaya karşı etkinliğini arttırmak amaçlanmıştır.

Bu tez kapsamında 9 farklı varyasyon denenmiş ve retensiyon aralıkları bitkisel yağlarda 140-170 kg/m<sup>3</sup>; %18' lik MMT ile emprenye edilmiş varyasyonlarda ise 50-150 kg/m<sup>3</sup> arasındadır. Öncelikle epoksitlendirme işlemine tabi tutulan bezir ve soya yağlarının daha sonra ağaç malzeme içerisinde polimerizasyonu sağlanmıştır. Doymamış yağ asit oranları yüksek olduğu için bezir ve soya yağı epoksitlendirme işleminde kullanılmıştır. Başka yağlar içinde epoksitlendirme işlemi uygulanabilir ve bunların MMT ile olan etkileşimine bakılabilir.

Odun koruma endüstrisinde, ahşap malzeme ilk defa bitkisel yağların yanmaya karşı etkinliğini arttırmak amacıyla MMT nano kili ile emprenye edilmiştir. Çalışmada çeşitli testler yapılmıştır; fiziksel testler (su alma oranı, su itici etkinlik, genişlemeyi önleyici etkinlik ve teğetsel yöndeki değişim), biyolojik testler (mantar çürüklük testi), termal testler (TGA ve DSC) ve yanma testi (LOİ) yapılmıştır. Yapılan testlerin çoğunda başarılı olunmuştur. Bitkisel yağlar+MMT ile emprenye edilmiş ağaç malzemeye uygulanan termal testlerde yanmaya karşı direnç artışları görülmüştür.

Bu çalışmanın yanında killeri farklı konsantrasyonlarda ahşap malzemeye uygulayarak tez kapsamında yapılan testlerin yanında açık alan testleri, toprak testleri, mekanik testler, biyolojik testlerden yumuşak çürüklük ve böcek testleri de uygulanabilir. SEM mikroskopuyla MMT' nin ağaç malzeme ve bitkisel yağlarla etkileşimi incelenebilir.

## 7. KAYNAKLAR

- Akgül, B. ve Özgen, İ., 2017. Kil Minerallerinin Tarımda Uygulama Olanakları, Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Biyomühendislik Bölümü, ISSN 2587-1943.
- Akgül, T. ve Apay, A. C., 2016. Krom Oksit (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Nano Partikül Emprenye Edilmiş Çam Ahşabın Basınç ve Çekme Dayanımının İncelenmesi, 4th International Symposium on Innovative Technologies in Engineering and Science 3-5 November 2016, ISITES2016, Antalya, Turkey.
- Akhtari, M. ve Nicholas, D. (2013) Evaluation of particulate zinc and copper as wood preservatives for termite control. European Journal of Wood and Wood Products, 71, 3, 395 - 396.
- Anderson A., B., Brewer R.J., Nicholls G.A., 1961. Bonding Particleboards with Bark Extracts. Forest Products Journal, 11, 226–227.
- 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.
- ASTM-D234-82, 1998. Standard Specification for Raw Linseed Oil. ASTM International West Conshohocken, USA.
- ASTM D 2863-06a, 2006. Standart Test Method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-Like Combustion of Plastics (Oxygen Index), ASTM International, West Conshohocken, PA.
- Bamber, R., K. ve Fukazawa, K., 1985. Sapwood and Heartwood: a review. For Abstr 46, 567–580
- Bazıyar, B., Parsapajouh, D. ve Khademiesalam, H., 2010. An Investigation on Some Physical Properties of Oil Heat Treated Poplar Wood, 41. IRG Annual Meeting, IRG-WP 10-40509, Biarritz, France.
- Bozkurt, A., Y. ve Erdin, N., 2000. Odun Anatomisi, İ.Ü. Orman Fakültesi, Yayın No: 466, İstanbul.
- Bozkurt, A., Y. ve Erdin, N., 1989. Ticarete Önemli Yabancı Ağaçlar, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yayınları, No:4, İstanbul.
- Bozkurt A., Y. ve Erdin N., 1997. Ağaç Teknolojisi Ders Kitabı, İstanbul Üniversitesi.
- 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.

- Can, A. ve Sivrikaya, H., 2014. Effect of Nano-zinc Oxide Based Paint on Weathering Performance of Coated Wood, Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Conference on Processing Technologies for the Forest and Bio-based Products Industries (PTF BPI 2014) Kuchl/Salzburg, Austria, September 24-26.
- Cano, V., F., 2013. Epoxidised linseed oil as hydrophobic substance for wood protection, technology of treatment and properties of modified wood, Swedish University of Agricultural Sciences, Faculty of Forest Sciences, Department of Forest Products, Uppsala, Master Thesis, ISBN: 1654-1367.
- Cestari, C. B., Invernizzi, S., Marzi T. ve Tulliana, J., M., 2008. Nano-technologies applied to the restoration and maintenance of wooden built heritage, in Structural analysis of historical construction, Taylor & Francis, London, 941-947.
- Chang, S., T., Cheng, S., S. ve Wang S., Y., 2001. Antitermitic Activity of Essential Oils and Components from Taiwan (*Taiwania Cryptomerioides*). *J Chem Ecol* 27, 717-724.
- Chang, S., T., Wang, S., Y. ve Kuo, Y., H., 2003, Resource and bioactive substances from Taiwan (*Taiwania cryptomerioides*), *J. Wood Sci.*, 49, 1-4.
- Chemwatch, 2007. Chemwatch Material Safety Data Sheet: Linseed Oil, Chemwatch 10701.
- Cheng, S., S., Liu, J., Y., Hsui, Y., R. ve Chang, S., T., 2006. Chemical Polymerization and Antifungal Activity of Essential Oils From Leaves of Different Provenances of Indigenous Cinnamon (*Cinnamomum osmophoeum*), *Bioresour Technol*, 97, 306–312.
- Cheng, S., S., Liu, J., Y., Hsui, Y., R. ve Chang, S., T., 2006. Chemical Polymerization and Antifungal Activity of Essential Oils From Leaves of Different Provenances of Indigenous Cinnamon (*Cinnamomum osmophoeum*), *Bioresour. Technol*, 97, 306–312.
- Clausen, C., A., Green III, F. ve Kartal, S., N., 2010. Weatherability and leach resistance of wood impregnated with nano-zinc oxide. *Nanoscale Research Letters*, 5, 9, 1464 - 1467.
- Clausen, C., A., Kartal, S., N., Arango, R., A. ve Green III, F., 2011. The role of particle size of particulate nano-zinc oxide wood preservatives on termite mortality and leach resistance. *Nanoscale Research Letters*, 6, 427, 1 - 5.
- Coudert, L., Blais, J., F., Mercier, G., Cooper, P., Morris, P., Gastonguay, L. ve Zaviska, F., 2012. Optimization of copper removal from ACQ-, CA-, and MCQ-treated wood using an experimental design methodology. *Journal of Environmental Engineering*, 139, 4, 576-587.
- Çevik, P. ve Eraslan, O., 2015. Çene Yüz Protezlerinde Kullanılan Materyaller ve Bu Konudaki Gelişmeler, Atatürk Üniv. Diş. Hek. Fak. Derg., 10, 141-147.



- Dallas, P., Sharma, V., K. ve Zboril, R., 2011. Silver polymeric nanocomposites as advanced antimicrobial agents: classification, synthetic paths, applications, and perspectives. *Adv Colloid Interfac*, 166, 119-135.
- Deka, K., B. ve Maji, K., T., 2011. Effect of TiO<sub>2</sub> and nanoclay on the properties of wood polymer nanocomposite. Department of Chemical Sciences, Tezpur University, Assam 784 028, India. *Composites: Part A*, 42, 2011, 2117 - 2125.
- 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.
- Evans P., 2003. Emerging Technologies in Wood Protection. *Forest Products Journal*, 53, 14-22.
- Freeman, H., M., Shupe, F., T., Vlosky, P., R. ve Barnes, H., M., 2003. Past, Present and Future of the Wood Preservation Industry. *For. Prod. J.*, 53, 10, 8-12.
- Freeman, M., H. ve McIntyre, C., R., 2008. A Comprehensive Review of Copper-Based Wood Preservatives. *Forest Products Journal*, 58, 11, 6.
- Garba, B., 1999. Effect of zinc borate as flame retardant formulation on some tropical woods. *Polymer Degradation and Stability*, 64, 3, 517 - 522.
- Gezer, E., D., 2003. Kullanım Süresi Tamamlanmış Emprenyeli Ağaç Malzemelerin Yeniden Değerlendirilmesi Olanaklarının Araştırılması, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Gezer, E., D., Yıldız, Ü., C., Temiz, A., Yıldız, S. ve Dizman, E., 2005. Cu, Cr ve As Distribution in Soils Adjacent to CCA-Treated Utility Poles in Eastern Blacksea Region of Turkey, *Building and Environment*, 40, 1684-1688.
- Giebeler, E., 1983. Dimensional Stabilization of wood by Moisture-heat-pressure Treatment, *Holz Roh-u Werkstoff*, 41, 87-94.
- Gilman, W., J., 2007. in *Flame Retardant Polymer Nanocomposite*, John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, UK, ISBN: 978-0-471-73426-0, May 2007.
- Grim, R., E. 1962. *Applied Clay Mineralogy*, McGraw-Hill, New York.
- Groenier, J., S. ve Lebow, S., 2006. Preservative-Treated Wood and Alternative Products in the Forest Service. USDA Forest Service. TE42G01-Technical Services ECAP.
- Gunter, S., Rieth, R. ve Rowbotton, K., T., 2003. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth Edition, Wiley, New York, 269-284.
- Guo, G., Park, C., B., Lee, Y. H., Kim, Y., S. ve Sain, M., 2010. *Polym. Eng. Sci.*, vol. 47 3, p. 330.

- Hall, R., B., Leonard, J., A. ve Nicholls, G., N., 1960. Bonding Particle Board with Bark Extracts. Forest Products Journal, 10, 263–272.
- Hancıoğlu, Ç., 2015. Kaolin Ve Bentonit Türü Killerde Bulunan Silikaların Belirlenmesi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.
- Hatzikiriakos, S., G., Rathod, N. ve Muliawan, E., B., 2007. Polym. Eng. Sci., 2005, Home Page: [www.accesslibrary.com](http://www.accesslibrary.com), accessed June, 21.
- Hill, C., A., S., 2006. Wood Modification Chemical Thermal and Other Processes, John Wiley Series in Renewable Resources, ISBN: 978-0470-02172-9, 260 p.
- Hill, C., A., S., 2006. Wood Modification Chemical Thermal and Other Processes. John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 0-470-02172-1, England.
- Hillis W., E., 1987. Heartwood and Tree Exudates. Springer, Berlin.
- Hughes, A., S., 2004. The tools at our disposal. Final Workshop COST Action E22 ‘Environmental optimisation of Wood Protection’ Lisboa-Portugal, 22nd-23rd March 2004.
- Ille, R., 1959. Konservace dreva. Praha: statni nakladatelstvi technicke literatury. Rada drevarske literatury.
- Jebrane, M., Fernández-Cano, V., Panov, D., Terziev, N. ve Daniel, G., 2015b. Novel Hydrophobization of Wood by Epoxidized Linseed Oil. Part 2. Characterization by FTIR Spectroscopy and SEM, and Determination of Mechanical Properties and Field Test Performance, Holzforschung, 69, 2, 179-186.
- Jebrane, M., Heinmaa, I., 2016. Covalent fixation of boron in wood through transesterification with vinyl ester of carboxyphenylboronic acid. Holzforschung: 70, 6, 577-583; DOI: 10.1515/hf-2015-0118.
- Jebrane, M., Schengzhen, C., Terziev, N. ve Dmitri, P., 2014. Study on Properties of Wood Impregnated with Modified Vegetable Oil and Vinyl Ester-Oil Emulsion, European Conference on Wood Modification.
- Kartal, S., N., Green, III, F. ve Clausen, C., A., 2009. Do the unique properties of nanometals affect leachability or efficacy against fungi and termites. International Biodeterioration & Biodegradation, 63, 490 - 495.
- Kartal, S., N., Yoshimura, T. ve Imamura, Y., 2009. Modification of Wood with Si Compounds to Limit Boron Leaching from Treated Wood and to Increase Termite and Decay Resistance, Int Biodeterior Biodegrad, 63, 187-190.
- Kashiwagi, T., Du, F., Douglas, J., F., Winey, K., I., Harris, R., H., Jr. ve Shields, J., R., 2005. Nat. Mater., Dec., vol. 4, pp. 928 and 932.

- Kawamura, F. ve Ohara, S., 2005. Antifungal Activity Of İridoid Glycosides From The Heartwood of Gmelina Arborea. Holzforschung, 59, 153-155.
- Kawamura, F., Ohara, S. ve Nishida, A., 2004. Antifungal Activity of Constituents from Heartwood of Gmelina Arborea. Part 1. Sensitive Antifungal Assay Against Basidiomycetes. Holzforschung, 58, 189-192.
- Kingery, W., D., Bowen, H., K. ve Uhlmann, D., R. 1976. Introduction to Ceramics, Second Edition, John Wiley and Sons, p.1032, New York.
- Koski, A., 2008. Applicability of Crude Tall Oil for Wood Protection, Ph.D. Thesis, Faculty of Technology, Department of Process and Environmental Engineering, University of Oulu. February, Finland, p 100.
- Koski, A., 2008. Applicability of Crude Tall Oil for Wood Protection, PhD Thesis, Faculty of Technology, Department of Process and Environmental Engineering, University of Oulu, Finland, C 293.
- Köroğlu, F., N., 2004. Nitrofenollerin İyonik ve İyonik Olmayan Organobentonitlerle Adsorpsiyon ve Desorpsiyonu. Yüksek lisans tezi (Yayımlanmamış). Ankara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Uzmanlık Alanı, Ankara, 188s.
- Köse Demirel, G., 2018. Odun Korumada Polimerize Edilmiş Bitkisel Yağların Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Köse, G., 2012. Isıl İşlem Sırasında Açığa Çıkan Katranın Odun Koruma Maddesi Olarak Kullanılabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- 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. ve Sofuoğlu, S., D., 2013. Mobilya ve Ağaç İşlerinde Kullanılan Ahşap Malzemeler 1, Mobilya ve Dekorasyon Dergisi, Sayı:118, s.62-78.
- Laks P., E., McKaig P., A. ve Hemingway R., W., 1988. Flavanoid Biocides: Wood Preservatives Based on Condensed Tannins. Holzforschung 42, 299–306.
- Lewin, M., Pearce, E., M., Levon, K., Mey-Marom, A., Zammarano, M., Wilkie, C., A. ve Jang, B., N., (2006) Polym. Adv. Technol., vol. 17 (4), p. 226.
- Lin., L., H. ve Chen, K., M., 2006. Surface Activity and Water Repellency Properties of Cleavable Modified Silicone Surfactants. Colloid Surface A, 275, 99-106.

- Lin, C.,Y., Wu, C., L. ve Chang, S.,T., 2007. Evaluating the Potency of Cinnamaldehyde as a Natural Wood Preservative, The International Research Group on Wood Protection, Wyoming, Document No. IRG/WP 07-30444.
- Lotz, R.,W. ve Hollaway, D., F., 1988. Wood Preservation. US patent no. 4732817.
- Lotz R., W., 1993. Wood preservation system including halogenated tannin extracts. US patent no. 5270083.
- Lykidis, C., Mantanis, G., Adamopoulos, S., Kalafata, K. ve Arabatzis, I., 2013. Effects of nano-sized zinc oxide and zinc borate impregnation on brown rot resistance of black pine (*Pinus nigra* L.) wood, Wood Material Science & Engineering, 8, 4, 242-244, DOI: 10.1080/17480272.2013.834969.
- 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.
- Madakbaş, S., Kahraman, M., V., şen, F. ve Esmer, K., 2013. Polipirol ve Poliakrilonitril/Kil Kompozitlerinin Hazırlanması ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi. Marmara Üniversitesi. Fen Bilimleri Dergisi, 25, 3, 134-139.
- Mahr, S., M., Hübert, T., Schartel, B., Bahr, H., Sabel, M. ve Militz, H., 2012. Fire retardancy effects in single and double layered sol-gel derived TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>-wood composites. J. Sol-Gel. Sci. Technol., 64, 452-464.
- Malayoğlu, U. ve Akar, A., 1995. Killerin Sınıflandırmasında ve Kullanım Alanlarının Saptanmasında Aranılan Kriterlerin İrdelenmesi. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu. Köse ve Kızıl (eds), 125-142.
- Manning, M., J., ve Laks, P., E., 1998. Zinc borate as a preservative system for wood composites. In Proc. of the International Particleboard/Composite Materials Symposium (Washington: Washington State University), pp. 168 - 178.
- Mitchell, R. ve Sleeter, T., D., 1980. Protecting Wood From Wood Degrading Organisms. US Patent No. 4220688.
- Morrow, C., Radney, B. ve Byerlee, J., 1990. Fault Mechanics and Transport Properties of Rocks, Academic Press, Cambridge, June 10-11, 1990, p. 69.
- Myers, D., F., Fyler, J., M., Palmer, C., H ve Rosebery, G., D., 1989. Oxine Copper (NYTEK R GD) for the Control of Mold and Sapstain on Lumber in North America. International Research Group on Wood Preservation. IRG/WP/3517.
- Nazare, S., Kandola, B., K. ve Horrocks, A., R., 2008. Polym. Adv. Technol., vol. 17, 4, p. 294.

- Németh, R., Bak, M., Mbouyem Yimmou B., Csupor, K., Molnár, S. ve Csóka, L., 2013. Nano-zinc as an agent against wood destroying fungi. In J. Kúdela and M. Babiak (eds.) Proc. of the annual LAWS meeting 'Wood the Best Material for Mankind' , 5th International Symposium on the Interaction of Wood with Various Forms of Energy (Zvolen, Slovakia: International Academy of Wood Science, Technical University), Sept. 26 - 28, 2012, pp. 59 - 63.
- Nemli, G., Gezer, E., D., Yildiz, S., Temiz, A. ve Aydin, A., 2006. Evaluation of the Mechanical, Physical Properties and Decay Resistance of Particleboard Made From Particles Impregnated with Pinus brutia Bark Extractives. Bioresource Technology, 97, 2059-2064.
- Nilsson, T., Singh, A., P. ve Daniel, G., 1992. Ultrastructure of the Attack Of Eusideroxylon Zwageri Wood by Tunnelling Bacteria, Holzforschung, 46, 361-367.
- OGM, 2016. Orman Varlığımız, Orman Genel Müdürlüğü Yayınları, Ankara.
- Olsson, T., Megnis, M., Varna, J. ve Limdberg, 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.
- Onuorah E., O., 2000. The Wood Preservative Potentials of Heartwood Extracts of Milicia Excelsa and Erythrophleum Suaveolens. Bioresource Technology, 75, 171-173.
- Öner, T., 2006. Soya Sektör Raporu. İstanbul Ticaret Odası İstatistik Şubesi.
- Paajanen, 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, United Kingdom, IRG-WP 02-30299.
- Panov, D. ve Terziev, N., 2009. Study on Some Alkoxysilanes Used for Hydrophobation and Protection of Wood Against Decay, International Biodeterioration & Biodegradation, 63, 4, 456-461.
- Paril, P., 2016. Wood impregnation, Doctoral Thesis, Mendel University in Brno, Faculty of Forestry and Wood Technology, Department of Wood Science.
- Patino-Soto, P. A., Sanchez-Valdez, S. ve Ramos-deValle, F. L., 2007. Macromal, Mater. Eng., vol. 292, 3, p. 302.
- Perker, S., 2010. Nano teknoloji ve Yapı Malzemesi Alanına Etkileri, e-Journal of New World Sciences Academy Engineering Sciences, 1A0114, 5, 4, 639-648.
- Petrovic, Z., S., 2010. Polymers from Biological Oils. Contemporary Materials, I-1, p: 39-50.

- Polcaro, C., M., Brancaloni, E., Donati, E., Frattoni, M., Galli, E., Migliore, L. ve Rapanà, P., 2008. Fungal bioremediation of creosote-treated wood: a laboratory scale study on creosote components degradation by *Pleurotus ostreatus* mycelium. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 81, 2, 180-184.
- Rahman, M., R., Hamdan, S. ve Lai, J., C., H., 2017. Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetric Analysis (TGA) of Wood polymer nanocomposites, MATEC Web of Conferences 87, 03013, DOI: 10.1051/mateconf/20178703013.
- Rao, Y. ve Blanton, N., T., 2008. *Macromolecules*, vol. 41, 3, pp. 935-41, DOI: 10.1021/ma7020216.
- Richardson, B., A., 1978. Wood preservation. E&FN SPON, London.
- Richardson, B., A., 1993. Wood preservation. Routledge. ISBN 0-203-78227-5.
- 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.
- 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, June, Maastricht, Netherland, IRG-WP 98-40107.
- Saremi, K., Tabarsa, T., Shakeri, A. ve Babanalbandi, A., 2012. Epoxidation of Soybean Oil. Scholars Research Library. Annals of Biological Research, 3, 9, 4254-4258.
- Sarıkaya, Y., 1987. Killerin önemi ve özellikleri. III. Ulusal Kil Sempozyumu Bildirileri: 13-32 (eds. A.G. Türkmenoğlu ve O. Akıman) ODTÜ Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Ankara.
- Sen, S., Tascioglu, C. ve Tirak, K., 2009. Fixation, Leachibility And Decay Resistance of Wood Treated with Some Commercial Extracts and Wood Preservative Salts, Int Biodeterior Biodegrad, 63, 135-141.
- Sharma, V. ve Kundu, P., 2006. Addition Polymers From Natural Oils-A Review. Progress in Polymer Science, 31, 11, 983-1008.
- Saurabh, T., Patnaik, M., Bhagt S., L. ve Renge, V., C., 2011. Epoxidation of Vegetable Oils: A Review, *International Journal of Advanced Engineering Technology*, ISSN 0976-3945.
- Scheffer T., C. ve Cowling E., 1966. Natural Resistance of Wood to Microbial Deterioration. Annu Rev Phytopathol, 4, 147-170.
- Schroeder, V., P. ve Parameswaran, N., 1985. Production and Characterization of Wood Polymer Composites Based on Low-viscosity Epoxy Resins. Pt. 2: Strength Properties. Holzforschung, 40, 1, 51-54.

- Scown, D., K., Creffield, J., M. ve Hart, R., S., 2009. Laboratory Study on The Termiticidal Efficacy of Eremophilone Oil. The International Research Group on Wood Protection, China, Document No. IRG/WP 00-30497.
- Si, C., L., Xu, J., Kim, J., K., Bae, Y., A., Liu, P., T. ve Liu, Z., 2011. Antioxidant Properties and Structural Analysis of Phenolic Glucosides From Bark of Populus Ussuriensis. Wood Science Technology, 45, 5-13.
- Siddiqui, A., M. ve Ahmed, Z., 2005. Arab. J. Sci. Eng., vol. 30, 2A, p. 196.
- Singh, T. ve Chittenden, C., 2008. Antifungal Activity of Essential Oils Against Common Wood Degrading/Decaying Fungi, The International Research Group On Wood Protection, Turkey, Document No. IRG/WP 08-30465.
- Singh, T. ve Singh, A., P., 2012. A Review on Natural Products as Wood Protectant. Wood Science and Technology, 46, 5, 851-870.
- Sivrikaya, H., 2004. Odunu Tahrip Eden Başlıca Deniz Zararlıları, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi, 6, 6, 146-141.
- Sözen, E., Aydemir D. ve Gündüz, G., 2017. Nano TiO<sub>2</sub> ve Nano Borun Odun Plastik Kompozitlerinin Mekanik Özellikleri Üzerine Etkileri, İleri Teknoloji Bilimleri Dergisi, ISSN: 2147-345.
- 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, Tromsø, Norway, IRG-WP 06-40344.
- Stirling, R. ve Temiz, A., 2014. Fungicides and Insecticides Used in Wood Preservation. Deterioration and Protection of Sustainable Biomaterials. ACS Symposium Series, Volume 1158, Chapter 10, 185-201.
- Syafii W., Samejima M. ve Yoshimoto T., 1987. The Role of Extractives in Decay Resistance Of Eusideroxylon Zwageri. Bull Tokyo Univ Forestry, 77, 1-8.
- Tan, S., G. ve Chow, W., S., 2010. Biobased Epoxidized Vegetable Oils and Its Greener Epoxy Blends: A Review. Polymer- Plastics Technology and Engineering. 49, 1581-1590.
- Taylor A., M., Gartner B., L. ve Morrell J., J., 2002. Heartwood formation and natural durability-a review. Wood Fiber Science 34, 587-611.
- Temiz, A., Hafren, J. ve Terziev, N., 2006. 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., Alfredsen G., Eikenes, M. ve Teziev, N., 2008a. Decay Resistance of Wood Treated with Boric Acid and Tall Oil Derivates, *Bioresource Technology*, 99, 2102-2106.
- 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. ve Terziev, N., 2008c. Hydrophobic characteristics of pyrolysis oil. 39. IRG Annual Meeting, IRG-WP 08- 30458, İstanbul, Türkiye.
- 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&Japan Environment and Forestry Symposium, Trabzon, Turkey.
- Temiz, A., Kose, G., Panov, D., Terziev N., Alma, M., H., Palanti, S. ve Akbas, S., 2013. Effect of Bio-Oil and Epoxidized Linseed Oil on Physical, Mechanical, and Biological Properties of Treated Wood, *Journal of Applied Polymer Science*, 130, 3, 1562–1569.
- Terziev, N. ve Panov, D., 2011. Plant Oils as "Green" Substances for Wood Protection., *Minimizing the Environmental Impact of the Forest Products Industries*, 139-146. Porto, Portugal: University FernandoPessoa.
- Tomak, E., D., 2011a, Masif Odundan Bor Bileşiklerinin Yıkanmasını Önlemede Yağlı Isıl İşlemin ve Emülsiyon Teknikleri ile Emprenye İşleminin Etkisi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 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, Ü., 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.
- Tomak, E., D. ve Yıldız, Ü., C., 2012. Bitkisel Yağların Ahşap Koruyucu Bir Madde Olarak Kullanılabilirliği, *ACÜ Orman Fakültesi Dergisi*, 13, 1, 142-157.
- Tsoumis, G. 1991. Science and technology of wood: structure, properties, utilization. New York: Chapman & Hall. ISBN 0-412-07851-1.



- Uddin, F., 2008. Clays, Nanoclays and Montmorillonite Minerals, The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International, DOI: 10.1007/s11661-008-9603-5.
- URL-1, <http://yumurtaliekmek.com/bezir-yagi-nedir-faydalari-nelerdir/>, 5 Temmuz 2017.
- URL-2, <http://www.dbtarimsalenerji.com.tr>, 25 Temmuz, 2017.
- URL-3, <http://www.bentonittedavisi.com/bentonit/bentonit-ve-montmorillonit-nedir/>, 29 Mart 2018.
- URL-4, <http://www.bukas.com.tr/tr/uzman-gorusu/keten-tohumu-yagi/>, 27 Mart 2018.
- URL-5, <http://hbogm.meb.gov.tr/modulerprogramlar/kursprogramlari/kimya>, 29 Mart 2018.
- URL-6, <http://www.bukas.com.tr/tr/uzman-gorusu/soya-yagi/>, 17 Mayıs 2017.
- URL-7, <http://yemek.com/sozluk/soya-yagi/#.WRMH9VXyjIU>, 17 Mayıs 2017.
- URL-8, <http://www.asetikasit.net/>, 28 Mart 2018.
- URL-9, <http://kimyaca.com/asetik-asit-kullanim-alanlari/>, 28 Mart 2018.
- URL-10, <http://www.bentonittedavisi.com/bentonit/bentonit-ve-montmorillonit-nedir/>, 18 Nisan 2018.
- Unger, A., Schniewind A. ve Unger, W., (2001). Conservation of wood artifacts: a handbook. Berlin: Springer-Verlag. ISBN 3-540-41580-7.
- US-EPA, 2006. EPA-Pesticides: Reregistration-Chromated Copper Arsenate (CCA). <http://www.epa.gov/oppad001/reregistration/cca>
- Walker, J., C., F., 2006. Primary wood processing: Principles and practice. 2nd ed. Dordrecht, The Netherlands: Springer, ISBN 1402043929.
- 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.
- Weichelt, F., Beyer, M., Emmeler, R., Flyunt, R., Beyer, E. ve Buchmeiser, M., 2011. Zinc oxide based coatings for the UV-protection of wood for outdoor applications. Macromolecular Symposia, 301, 1, 23 - 30.
- Weigenand, O., Humar, M., Daniel, G., Militz, H. ve Mai, C., 2008. Decay Resistance of Wood Treated with Aminosilicone Compounds, Holzforschung, 62, 112-118.
- Winandy, J., E. ve Boone, R., S., 1988. The Effects of CCA Preservative Treatment and Redrying on The Bending Properties of 2\*6 Southern Pine Lumber, Wood and Fiber Science, 20, 3, pp. 350-364.

- 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.
- Vetter, De., L., Stevens, M. ve Van Acker, J., 2009. Fungal decay resistance and durability of organosilicon-treated wood. International Biodeterioration & Biodegradation, 63, 130-134.
- Viitaniemi, P., 1997. Decay-resistant Wood Created in a Heating Process, Industrial Horizons, 23, 77-85.
- Yaltrık, F., 1988 Dendroloji Ders Kitabı, Gymnospermae (Açık Tohumlular). İ.Ü. Orman Fakültesi Yayınları, İ.Ü. Yayın No: 3443, O.F. Yayın No: 386, İstanbul.
- Yang, D., Q., Wan, H. ve Wang X., M., 2005. Biotechnology to Improve Mold, Stain and Decay Resistance of OSB, Canadian Forest Service Final Report, No. 31, FPInnovations- Forintek, Quebec-Canada75.
- Yang, V., W. ve Clausen, C., A., 2007. Antifungal effect of essential oils on Southern yellow pine, Int Biodeterior Biodegrad, 59, 302–306.
- Yiqi, Y., 2005. Textile Res. J., Aug., Home Page: [www.allbnsint.com](http://www.allbnsint.com)
- 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., 2005. Odun Koruma Ders Notları, KTÜ, Orman Fakültesi (Basılmamış Ders Notları).
- Zabel, R., A., Morrell, J., J., 1992. Wood microbiology: decay and its prevention. San Diego: Academic Press. ISBN 0127752102.
- Zammarano, M., 2007. in Flame Retardant Polymer Nanocomposites, Morgan A. B. and Wilkie, C. A., eds., Published Online (Apr. 9, 2007), John Wiley & Sons, Inc., New York, NY.
- Zhang, H., Wang, Y., Wu, Y., Zhang, L. ve Yang, J., 2005. J. Appl. Polym. Sci., vol. 97, 3, p. 844.

## ÖZGEÇMİŞ

14.04.1992 yılında Bursa' da doğdu. Lise öğrenimini 2010 yılında Bursa Cumhuriyet Lisesi' nde tamamladı. 2010 yılında KTÜ, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği bölümünü kazandı ve 2014 yılında 2. öğretim bölüm birincisi olarak 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. Orta derecede ingilizce bilmektedir.

