

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ODUN KORUMADA POLİMERİZE EDİLMİŞ BİTKİSEL YAĞLARIN  
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

**DOKTORA TEZİ**

**Orm. End. Müh. Gaye KÖSE DEMİREL**

**OCAK 2018  
TRABZON**



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

**ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ODUN KORUMADA POLİMERİZE EDİLMİŞ BİTKİSEL YAĞLARIN  
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

**Gaye KÖSE DEMİREL**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde**  
**"DOKTOR (ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ)"**  
**Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 02 / 01 / 2018**

**Tezin Savunma Tarihi : 18 / 01 / 2018**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ali TEMİZ**

**Trabzon 2018**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
Gaye KÖSE DEMİREL Tarafından Hazırlanan**

**ODUN KORUMADA POLİMERİZE EDİLMİŞ BİTKİSEL YAĞLARIN  
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 02 /01 /2018 gün ve 1734 sayılı  
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda  
DOKTORA TEZİ  
olarak kabul edilmiştir.**

**Jüri Üyeleri**

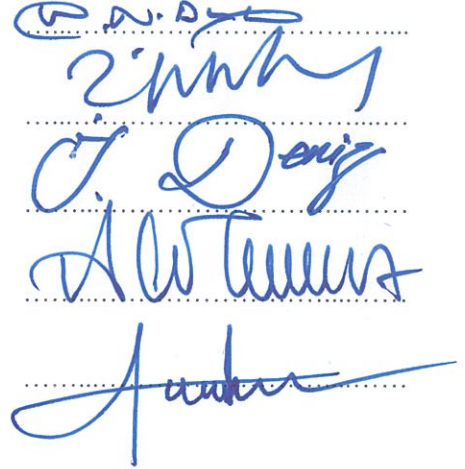
**Başkan : Prof. Dr. Mehmet Hakkı ALMA**

**Üye : Prof. Dr. Ümit C. YILDIZ**

**Üye : Prof. Dr. İlhan DENİZ**

**Üye : Prof. Dr. Ali TEMİZ**

**Üye : Prof. Dr. İbrahim TÜMEN**



**Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ  
Enstitü Müdürü**

## ÖNSÖZ

“Odun Korumada Polimerize Edilmiş Bitkisel Yağların Kullanılabilirliğinin Araştırılması” adlı bu çalışma Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Doktora Tezi olarak hazırlanmıştır.

Lisansüstü eğitimim boyunca değerli bilgilerini benimle paylaşan, kendisine ne zaman danışsam kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve ilgiyle bana faydalı olabilmek için elinden geleni sunan, her sorun yaşadığımda yanına çekinmeden gidebildiğim, danışman hoca statüsünü hakkıyla yerine getiren ve gelecekteki mesleki hayatımda da bana verdiği değerli bilgilerden faydalanacağımı düşündüğüm, insanlığını her zaman örnek aldığım kıymetli danışman hocam Prof. Dr. Ali TEMİZ’e teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmalarımın yürütülmesinde yardım ve desteklerinden yararlandığım Prof. Dr. İlhan DENİZ’e ve Prof. Dr. Ümit C. YILDIZ’a, laboratuvar imkanlarını hizmetime açan ve değerli görüş ve önerilerinden faydalandığım Prof. Dr. Nasko TERZIEV, Dr. Mohamed JEBRANE ve Dr. Sabrina PALANTI’ye, laboratuvar çalışmalarımda bana yardımcı olan çok kıymetli lisansüstü öğrencileri Serdar DEMİR ile Mohammed DALU’ya ve analizlerim için yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. İbrahim YILDIRIM, Prof. Dr. Bedri SERDAR, Arş. Gör. Murat ÖZTÜRK’e ve KTÜ Orman Endüstri Mühendisliği Atölyesi çalışanlarına teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Tezin yürütülmesinde vermiş oldukları maddi destekten dolayı TÜBİTAK 1001 (114O265 no.lu proje), TÜBİTAK 2214/A, TÜBİTAK COST FP1407 (STSM)’ye, laboratuvar imkanlarını hizmetime açan İsveç Tarım Bilimleri Üniversitesi (SLU) ve İtalya Ağaç ve Kereste Araştırma Enstitüsü (IVALSA)’ne sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Beni bu günlere sevgi, saygı ve merhamet kelimelerinin anlamlarını bilecek şekilde yetiştirerek getiren ve benden hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen bu hayattaki en büyük şansım olan çok kıymetli aileme ve kendi akademik hayatından feragat edip doktora tez çalışmalarım için en az benim kadar çalışıp her zaman destekçim olan, umutsuzluğa kapıldığım anlarda beni hep yüreklendiren değerli eşim Yrd. Doç. Dr. Samet DEMİREL’e sonsuz minnet duygularımı ifade ederim.

Gaye KÖSE DEMİREL  
Trabzon 2018



## TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum “Odun Korumada Polimerize Edilmiş Bitkisel Yağların Kullanılabilirliğinin Araştırılması” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Ali TEMİZ’in 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.

18/01/2018

Gaye KÖSE DEMİREL

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ .....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ .....	IV
İÇİNDEKİLER .....	V
ÖZET .....	XI
SUMMARY .....	XII
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	XIII
TABLolar DİZİNİ.....	XVI
SEMBOLLER DİZİNİ .....	XVIII
1. GENEL BİLGİLER .....	1
1.1. Giriş .....	1
1.2. Odun Korumada Klasik Emprenye Maddeleri .....	4
1.2.1. Yağlı Emprenye Maddeleri .....	4
1.2.1.1. Kreozot .....	4
1.2.2. Suda Çözünen Bakır Esaslı Emprenye Maddeleri .....	6
1.2.2.1. Suda Çözünen Bakır Formülasyonlar .....	7
1.2.2.1.1. Bakır Krom Arsenik .....	7
1.2.2.1.2. Alkalen Bakır Quat .....	9
1.2.2.1.3. Bakır Azol .....	9
1.2.2.1.4. Amonyaklı Bakır Çinko Arsenat .....	10
1.2.2.1.5. Bakır Ksilejen .....	10
1.2.2.1.6. Bakır Borat .....	11
1.2.2.1.7. Asit Bakır Kromat .....	11
1.2.2.2. Yağda Çözünen Bakır Formülasyonlar .....	11
1.2.2.2.1. Yağda Çözünen Bakır Naftenat .....	12
1.2.2.2.2. Bakır Oksin.....	12
1.2.2.3. Suda Çözünen Mikronize Bakır Formülasyonlar .....	13
1.2.3. Organik Çözücülü Emprenye Maddeleri .....	14
1.3. Odun Korumada Çevre Dostu Yeni Yaklaşımlar .....	15

1.3.1.	Vakslar, Reçineler, Tanenler .....	15
1.3.2.	Öz Odunu Ekstraktifleri.....	16
1.3.3.	Kitosan ve Silikon .....	18
1.3.4.	Bitki Ekstraktları .....	19
1.4.	Odun Korumada Doğal Bileşiklerin Kullanımının Yararlı ve Sakıncalı Yönleri .....	22
1.5.	Bitkisel Yağların Odun Korumada Kullanılması .....	24
1.6.	Bitkisel Yağların Odun Korumada Kullanılmasını Sınırlandıran Etmeler.....	28
1.7.	Epoksidasyon Yöntemleri .....	29
1.7.1.	Geleneksel Kimyasal Uygulama Yöntemi ile Epoksidasyon .....	30
1.7.2.	Asit İyon Değişim Reçinesi Kullanılarak Yapılan Epoksidasyon.....	31
1.7.3.	Enzimatik Yöntemle Epoksidasyon.....	32
1.7.4.	Metal Katalizörü Kullanarak Yapılan Epoksidasyon .....	33
1.8.	Bitkisel Yağların Epoksitlendirilmesi .....	33
1.9.	Epoksitlendirme İşlemi İçin Seçilecek Yağlarda Aranılan Özellikler.....	37
1.10.	Odun Korumada Fungisitlerin Kullanılması .....	41
1.11.	Bor Bileşiklerinin Önemi ve Odun Korumada Değerlendirilmesi .....	43
1.12.	Tezin Odun Koruma Endüstrisine Sağlayabileceği Katkıları.....	48
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	50
2.1.	Ağaç Malzeme .....	50
2.2.	Bitkisel Yağlar .....	51
2.2.1.	Bezir Yağı.....	51
2.2.2.	Soya Yağı .....	51
2.3.	Kimyasal Maddeler.....	52
2.3.1.	Sodyum Dodesil Sülfat Tuzu.....	52
2.3.2.	Span 80 .....	52
2.3.3.	Polioksietilen (100) Stearat Eter .....	52
2.3.4.	Asetik Asit .....	53
2.3.5.	Borik Asit .....	53
2.4.	Yağların Epoksitlendirilmesi.....	53
2.5.	Odunun Bitkisel Yağlarla Emprenye Edilmesi .....	54
2.5.1.	Dolu Hücre Yöntemi .....	57
2.5.2.	Boş Hücre Yöntemi .....	58

2.5.3.	Emülsiyon Tekniği .....	59
2.6.	Emprenye Maddelerinin Tutunma Miktarları (Retensiyon).....	60
2.7.	Yağların Polimerizasyonu .....	61
2.8.	Yapılan Testler .....	61
2.8.1.	Bitkisel Yağların Analizi .....	63
2.8.1.1.	Yağların İyot Sayılarındaki Değişim Oranlarının Belirlenmesi .....	63
2.8.1.2.	Yağların FTIR Analizi.....	64
2.8.2.	Fiziksel Testler .....	65
2.8.2.1.	Denge Rutubet Miktarı ve Denge Rutubet Miktarındaki Yoğunluğu .....	65
2.8.2.2.	Su Alma Oranı, Su İtici Etkinlik ve Genişlemeyi Önleyici Etkinlik.....	65
2.8.3.	Mekanik Testler.....	67
2.8.3.1.	Eğilme Direnci ve Eğilmede Elastikiyet Modülü.....	67
2.8.3.2.	Liflere Paralel Basınç Direnci .....	68
2.8.4.	Biyolojik Testler.....	68
2.8.4.1.	Mantar Çürüklük Testi .....	68
2.8.4.2.	Böcek Testi .....	71
2.8.4.3.	Biyolojik Testler Sonrası Dayanıklılık Sınıflandırması .....	72
2.8.5.	Dış Ortam Testleri .....	73
2.8.5.1.	Dış Ortamdaki Örneklerin Rutubet Miktarları .....	74
2.8.5.2.	Yüzey Pürüzlülüğü .....	74
2.8.5.3.	Renk Ölçümü.....	75
2.8.5.4.	Dış Ortam Testi Sonrası Dayanıklılık Sınıflandırması ve İklim İndeksi.....	75
2.8.5.5.	Çevre Dostu Üst Yüzey Tabaka Oluşumu (Biofinishing).....	77
2.8.6.	Termal Testler.....	77
2.8.6.1.	Termal Kütle Analizi (TGA) .....	78
2.8.6.2.	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) .....	78
2.8.7.	Analitik Testler .....	78
2.8.7.1.	Odun Örneklerinde FTIR Analizi.....	78
2.8.7.2.	Yıkama Testi ve Bor Analizi .....	78
2.8.8.	Morfolojik Testler .....	80
2.8.8.1.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	81
2.8.8.2.	Işık Mikroskobu.....	82
2.9.	İstatistiksel Analiz .....	82

3.	BULGULAR .....	83
3.1.	Bitkisel Yağların Analizine Ait Bulgular .....	83
3.1.1.	Yağların İyot Sayılarındaki Değişim Oranlarına Ait Bulgular.....	83
3.1.2.	Yağların FTIR Analizlerine Ait Bulgular.....	83
3.2.	Fiziksel Testlere Ait Bulgular.....	85
3.2.1.	Denge Rutubet Miktarı ve Denge Rutubet Miktarındaki Yoğunluklarına Ait Bulgular .....	85
3.2.2.	Su Alma Oranı, Su İtici Etkinlik ve Genişlemeyi Önleyici Etkinlik Değerlerine Ait Bulgular .....	86
3.3.	Mekanik Testlere Ait Bulgular .....	101
3.3.1.	Eğilme Direnci ve Eğilmede Elastikiyet Modülüne Ait Bulgular .....	101
3.3.2.	Liflere Paralel Basınç Direncine Ait Bulgular .....	103
3.4.	Biyolojik Testlere Ait Bulgular .....	105
3.4.1.	Mantar Çürüklük Testine Ait Bulgular .....	105
3.4.2.	Böcek Testine Ait Bulgular .....	109
3.4.3.	Biyolojik Testler Sonrası Dayanıklılık Sınıflarına Ait Bulgular .....	110
3.5.	Dış Ortam Testlerine Ait Bulgular .....	113
3.5.1.	Dış Ortamdaki Örneklerin Rutubet Miktarlarına Ait Bulgular .....	115
3.5.2.	Renk Ölçüm Değerlerine Ait Bulgular .....	118
3.5.3.	Yüzey Pürüzlülük Değerlerine Ait Bulgular .....	127
3.5.4.	Dış Ortam Testi Sonrası Dayanıklılık Sınıflandırması ve İklim İndeksine Ait Bulgular .....	132
3.5.5.	Çevre Dostu Üst Yüzey Tabaka Oluşumuna Ait Bulgular .....	132
3.6.	Termal Testlere Ait Bulgular .....	134
3.6.1.	Termal Kütle Analizine (TGA) Ait Bulgular .....	134
3.6.2.	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizine (DSC) Ait Bulgular .....	135
3.7.	Analitik Testlere Ait Bulgular .....	139
3.7.1.	Emprenyeli Odun Örneklerinin FTIR Analizine Ait Bulgular .....	139
3.7.2.	Yıkama Testi ve Bor Analizine Ait Bulgular .....	143
3.8.	Morfolojik Testlere Ait Bulgular .....	145
3.8.1.	SEM Analizine Ait Bulgular .....	145
3.8.2.	Işık Mikroskopuna Ait Bulgular .....	155
4.	İRDELEME .....	166
4.1.	Bitkisel Yağların Analiz Sonuçlarının İrdelenmesi .....	166

4.1.1.	Yağların İyot Sayılarındaki Değişim Oranlarının İrdelenmesi .....	166
4.1.2.	Yağların FTIR Spektrumlarının İrdelenmesi .....	167
4.2.	Fiziksel Testlerin İrdelenmesi .....	168
4.2.1.	Denge Rutubet Miktarı ve Denge Rutubet Miktarındaki Yoğunluklarına İlişkin Değerlerin İrdelenmesi .....	168
4.2.2.	Su Alma Oranı, Su İtici Etkinlik ve Genişlemeyi Önleyici Etkinlik Değerlerinin İrdelenmesi .....	170
4.3.	Mekanik Testlere Ait Sonuçların İrdelenmesi .....	176
4.3.1.	Eğilme Direnci ve Eğilmede Elastikiyet Modülü Değerlerinin İrdelenmesi .....	176
4.3.2.	Liflere Paralel Basınç Direnci Değerlerinin İrdelenmesi .....	179
4.4.	Biyolojik Testlerin İrdelenmesi .....	181
4.4.1.	Mantar Çürüklük Testlerinin İrdelenmesi .....	181
4.4.2.	Böcek Testinin İrdelenmesi .....	188
4.4.3.	Biyolojik Testler Sonrası Dayanıklılık Sınıflarının İrdelenmesi .....	190
4.5.	Dış Ortam Testlerinin İrdelenmesi .....	191
4.5.1.	Dış Ortamdaki Örneklerin Rutubet Miktarının İrdelenmesi .....	191
4.5.2.	Renk Ölçüm Değerlerinin İrdelenmesi .....	193
4.5.3.	Yüzey Pürüzlülüğü Değerlerinin İrdelenmesi .....	195
4.5.4.	Dış Ortam Testi Sonrası Dayanıklılık Sınıflarının İrdelenmesi .....	197
4.5.5.	Çevre Dostu Üst Yüzey Tabaka Oluşumunun İrdelenmesi .....	198
4.6.	Termal Testlerin İrdelenmesi .....	202
4.6.1.	Termal Kütle Analizine (TGA) Ait Verilerin İrdelenmesi .....	202
4.6.2.	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizine (DSC) Ait Verilerin İrdelenmesi .....	204
4.7.	Analitik Testlerin İrdelenmesi .....	205
4.7.1.	Emprenyeli Odun Örneklerinin FTIR Spektrumlarının İrdelenmesi .....	205
4.7.2.	Yıkama Testi ve Bor Analizine Ait Verilerin İrdelenmesi .....	206
4.8.	Morfolojik Görüntülerin İrdelenmesi .....	211
4.8.1.	SEM Analizine Ait Görüntülerin İrdelenmesi .....	211
4.8.2.	Işık Mikroskopuna Ait Görüntülerin İrdelenmesi .....	212
5.	SONUÇLAR .....	213
5.1.	Yağ Analiz Testlerine Ait Sonuçlar .....	213
5.2.	Fiziksel Testlere Ait Sonuçlar .....	214

5.3.	Mekanik Testlere Ait Sonuçlar .....	215
5.4.	Biyolojik Testlere Ait Sonuçlar .....	216
5.5.	Dış Ortam Testlerine Ait Sonuçlar .....	218
5.6.	Termal Testlere Ait Sonuçlar .....	221
5.7.	Analitik Testlere Ait Sonuçlar .....	222
5.8.	Morfolojik Testlere Ait Sonuçlar .....	223
6.	ÖNERİLER .....	224
7.	KAYNAKLAR.....	226

ÖZGEÇMİŞ



Doktora Tezi

ÖZET

ODUN KORUMADA POLİMERİZE EDİLMİŞ BİTKİSEL YAĞLARIN  
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Gaye KÖSE DEMİREL

Karadeniz Teknik Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı  
Danışman: Prof. Dr. Ali TEMİZ  
2018, 249 Sayfa

Bu çalışmada, epoksitlendirme işlemiyle polimerize edilmiş bitkisel yağların odun korumadaki etkinliği araştırılmıştır. Bu amaçla bezir ve soya yağında bulunan doymamış çifte bağlar hidrojen peroksitle epoksitlendirilerek reaktif hale getirilmiştir. Sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) diri odunu epoksitlendirme işlemine tabi tutulan ve tutulmayan bitkisel yağlarla iki ayrı retensiyon aralığında (Ret A, 80-140 kg/m<sup>3</sup> ve Ret B, 170-270 kg/m<sup>3</sup>) emprenye edilmiştir. Yağlara fungusit ve insektisit özellik kazandırmak amacıyla hem borik asitle ikincil emprenye hem de yağ-borik asit emülsiyonları denenmiştir. Borik asidin odundan yıkanmasının önlenmesi için polimerleştirilen yağların etkisi de araştırılmıştır. Emprenyeli ve kontrol örneklerinin fiziksel (su alma, boyutsal kararlılık), mekanik (eğilme direnci, eğilmede elastikiyet modülü, liflere paralel basınç direnci), biyolojik (*Coniophora puteana*, *Trametes versicolor* mantarları ve *Hylotrupes bajulus* böceği), dış ortam (renk, pürüzlülük), termal (TGA ve DSC), analitik (bor analizi, FTIR) ve morfolojik (SEM ve ışık mikroskopu) özellikleri incelenmiştir. Epoksitlendirme işlemi sonrası yağların iyot sayılarının düşmesi ve FTIR ölçümleri epoksitlendirme işleminin başarılı olduğunu göstermektedir. Kontrol örneğine kıyasla epoksitlendirme işlemine tabi tutulan gruplarda 2 hafta sonunda %65 oranında su iticilik sağlandığı, boyutsal kararlılığın %70 oranında arttığı belirlenmiştir. Bitkisel yağlara borik asit ilavesinin çürüklük mantarları ve böcek tahribatı açısından etkili olduğu ve yağların borik asidin yıkanmasını %47 oranında bazı gruplarda azalttığı belirlenmiştir. Yağların polimerleştirilmesinde kullanılan asetik asidin odunun bileşenlerine yaptığı tahribat nedeniyle mekanik özellikleri olumsuz etkilenmiştir. Yağların, çoğunlukla yaz odunu traheidlerine yerleştiği SEM ile bulunmuştur. TGA analiz sonuçlarına göre yağlara borik asit ilave edilmesiyle yağların yanmaya karşı dirençlerinin arttırıldığı tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Epoksitlendirme, Bitkisel yağlar, Biyolojik dayanım, Odun modifikasyonu, Borun yıkanması



PhD. Thesis

SUMMARY

INVESTIGATION OF THE USABILITY OF POLYMERIZED VEGETABLE OILS IN WOOD PROTECTION

Gaye KÖSE DEMİREL

Karadeniz Technical University  
The Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Forest Industrial Engineering Graduate Program  
Supervisor: Prof. Dr. Ali TEMİZ  
2018, 249 Pages

In this study, the efficiency of vegetable oils polymerized by epoxidation on wood protection was investigated. For this purpose, unsaturated double bonds in linseed and soybean oil were reacted by epoxidation with hydrogen peroxide. Sapwood of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) was impregnated with epoxidized and unepoxidized vegetable oils by using two different retention ranges (Ret A, 80-140 kg/m<sup>3</sup> and Ret B, 170-270 kg/m<sup>3</sup>). In order to gain the properties of fungicidal and insecticidal to oils, secondary impregnation with boric acid and oil-boric acid emulsions have been tried. The effect of polymerized oils was also investigated in order to prevent leaching of boric acid. The physical (water uptake, dimensional stability), mechanical (modulus of rupture, modulus of elasticity, compression strength parallel to grain), biological (*Coniophora puteana*, *Trametes versicolor* fungi and *Hylotrupes bajulus* insect) thermal (TGA and DSC), analytical (boron analysis, FTIR) and morphological (SEM and light microscope) properties of the impregnated and control samples were determined. The decrease in iodine numbers of oils after epoxidation and the FTIR measurements indicated that the epoxidation process was successful. Compared to the control samples, it was determined that water repellency was achieved by 65% and dimensional stability was increased by 70% in the epoxidized groups after two weeks. Boric acid additions to vegetable oils were found to be effective against fungi and insect attacks, while vegetable oils reduced boric acid leaching by 47% in some groups. Due to damaging the wood components, the acetic acid used in the polymerization of oils adversely affected the mechanical properties. It was determined by SEM analysis that the oils were mostly located in late wood tracheids. According to TGA analysis results, the addition of boric acid to oils increased the resistance of oils to fire.

**Key Words:** Epoxidation, Vegetable Oils, Biological Resistance, Wood Modification, Leaching of Boron

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

Şekil 1.	Trigliserid yapısı .....	34
Şekil 2.	(A) epoksidasyon, (B) yan reaksiyonlar, (C) Benzyl pyrazinium hexafluoroantimonate (BPH) ile epoksi gruplarının reaksiyonu .....	36
Şekil 3.	(a) bezir yağı yapısı, (b) bezir yağındaki çifte bağların epoksidasyonla açılması .....	40
Şekil 4.	Yağların epoksitlendirme düzeneği .....	55
Şekil 5.	Dolu hücre yöntemi için kullanılan emprenye sistemi .....	58
Şekil 6.	Boş hücre yöntemi için kullanılan emprenye sistemi .....	58
Şekil 7.	Emülsiyon çözeltisinin hazırlanması .....	60
Şekil 8.	Polimerizasyonun sağlanması .....	61
Şekil 9.	Hanus yöntemiyle iyot sayısı belirleme.....	64
Şekil 10.	Universal test makinesi.....	67
Şekil 11.	Biyolojik testler öncesi örneklerin yıkanma işlemine tabi tutulması .....	69
Şekil 12.	Gamma ışınıyla steril edilmesi için örneklerin hazırlanması .....	70
Şekil 13.	İklimlendirme odasındaki kolle kültür şişeleri .....	70
Şekil 14.	Örneklere larvaların yerleştirilmesi ve iklimlendirme odasında bekletilmesi....	71
Şekil 15.	Böcek testi sonrası canlı kalan larvaların X ışınları altında belirlenmesi .....	72
Şekil 16.	Dış ortam testi için deney düzeneği.....	73
Şekil 17.	Otomatik titrasyon cihazı.....	80
Şekil 18.	SEM’de görüntülerin alınması ve kaplama işlemi .....	81
Şekil 19.	Örneklerin ışık mikroskopunda görüntülerinin alınması.....	82
Şekil 20.	Epoksitlendirilmiş ve epoksitlendirilmemiş yağların FTIR spektrumları .....	84
Şekil 21.	Dış ortama bırakılan örneklerin 12 ay sonundaki genel görünümü.....	133
Şekil 22.	EBY ve BY ile emprenye edilen örneklere ait DSC grafiği.....	136
Şekil 23.	ESY ve SY ile emprenye edilen örneklere ait DSC grafiği.....	137
Şekil 24.	%3 BA + EBY ve %3 BA + BY ile emprenye edilen örneklere ait DSC grafiği.....	137
Şekil 25.	%3 BA + ESY ve %3 BA + SY ile emprenye edilen örneklere ait DSC grafiği.....	138
Şekil 26.	EBY/ %3 BA emüls., %3 BA ile emprenye edilen test ve kontrol örneklerine ait DSC grafiği .....	138

Şekil 27. ESY/ %3 BA emüls., %3 BA ile emprenye edilen test ve kontrol örneklerine ait DSC grafiği .....	139
Şekil 28. EBY ve BY ile emprenye edilen odun örneklerine ait FTIR spektrumları .....	140
Şekil 29. ESY ve SY ile emprenye edilen odun örneklerine ait FTIR spektrumları .....	140
Şekil 30. %3 BA + EBY ve %3 BA + BY ile emprenye edilen odun örneklerine ait FTIR spektrumları .....	141
Şekil 31. %3 BA + ESY ve %3 BA + SY ile emprenye edilen odun örneklerine ait FTIR spektrumları .....	141
Şekil 32. EBY/ %3 BA emüls. ve %3 BA ile emprenye edilen odun örneklerine ait FTIR spektrumları .....	142
Şekil 33. ESY/ %3 BA emüls. ve %3 BA ile emprenye edilen odun örneklerine ait FTIR spektrumları .....	142
Şekil 34. %3 BA + EBY ile emprenye edilen örneklerin SEM görüntüleri .....	146
Şekil 35. %3 BA + BY ile emprenye edilen örneklerin SEM görüntüleri.....	147
Şekil 36. EBY/ %3 BA emüls. ile emprenye edilen örneklerin SEM görüntüleri.....	148
Şekil 37. EBY ile emprenye edilen örneklerin SEM görüntüleri .....	149
Şekil 38. BY ile emprenye edilen örneklerin SEM görüntüleri.....	150
Şekil 39. %3 BA + ESY ile emprenye edilen örneklerin SEM görüntüleri.....	151
Şekil 40. %3 BA + SY ile emprenye edilen örneklerin SEM görüntüleri.....	152
Şekil 41. ESY/%3 BA emüls. ile emprenye edilen örneklerin SEM görüntüleri .....	153
Şekil 42. ESY ile emprenye edilen örneklerin SEM görüntüleri.....	154
Şekil 43. SY ile emprenye edilen örneklerin SEM görüntüleri .....	155
Şekil 44. %3 BA + EBY ile emprenye edilen örneklerin ışık mikroskobu altındaki görüntüsü .....	156
Şekil 45. %3 BA + BY ile emprenye edilen örneklerin ışık mikroskobu altındaki görüntüsü .....	157
Şekil 46. EBY/ %3 BA emüls. ile emprenye edilen örneklerin ışık mikroskobu altındaki görüntüsü .....	158
Şekil 47. EBY ile emprenye edilen örneklerin ışık mikroskobu altındaki görüntüsü ....	159
Şekil 48. BY ile emprenye edilen örneklerin ışık mikroskobu altındaki görüntüsü.....	160
Şekil 49. %3 BA + ESY ile emprenye edilen örneklerin ışık mikroskobu altındaki görüntüsü .....	161
Şekil 50. %3 BA + SY ile emprenye edilen örneklerin ışık mikroskobu altındaki görüntüsü .....	162
Şekil 51. ESY/%3 BA emüls. ile emprenye edilen örneklerin ışık mikroskobu altındaki görüntüsü .....	163
Şekil 52. ESY ile emprenye edilen örneklerin ışık mikroskobu altındaki görüntüsü.....	164

Şekil 53. SY ile emprenye edilen örneklerin ışık mikroskobu altındaki görüntüsü .....	165
Şekil 54. Yağların iyot sayılarındaki değişim oranı .....	166
Şekil 55. Örneklerin denge rutubet miktarları ve denge rutubet miktarlarındaki yoğunlukları.....	168
Şekil 56. Örneklerin su alma oranlarının süreye bağlı değişimi.....	170
Şekil 57. Örneklerin su itici etkinlik değerlerinin süreye bağlı değişimi .....	174
Şekil 58. Örneklerin genişlemeyi önleyici etkinlik değerlerinin süreye bağlı değişimi .....	175
Şekil 59. Örneklerin eğilme direnci (ED) değerleri.....	177
Şekil 60. Örneklerin eğilmede elastikiyet modülü (EEM) değerleri .....	177
Şekil 61. Örneklerin liflere paralel basınç direnci (LPBD) değerleri .....	179
Şekil 62. Esmer çürüklük mantarına maruz bırakılan örneklerde ağırlık kaybı (%) .....	182
Şekil 63. Beyaz çürüklük mantarına maruz bırakılan örneklerde ağırlık kaybı (%) .....	186
Şekil 64. Yıkama testine tabi tutulan odun örneklerindeki larvaların ölüm oranı (%).....	188
Şekil 65. Yıkama testine tabi tutulmayan odun örneklerindeki larvaların ölüm oranı (%).....	189
Şekil 66. Dış ortama maruz bırakılan örneklerdeki rutubet değişimi .....	192
Şekil 67. Örneklerin aylara bağlı olarak renk değişimi ( $\Delta E$ ).....	193
Şekil 68. Örneklerin her aya ait Rz yüzey pürüzlülük değerleri.....	195
Şekil 69. Dış ortamdaki test ve kontrol örneklerinin makroskobik görünümü.....	200
Şekil 70. Varyasyonların Ret A grubuna ait TGA analizi .....	202
Şekil 71. Varyasyonların Ret B grubuna ait TGA analizi .....	203
Şekil 72. Yıkamış ve yıkamamış odun örneklerdeki BAE (%) değeri ile odunda kalan BA miktarı (%) .....	207
Şekil 73. Yıkama işlemine tabi tutulmuş ve tutulmamış örneklerdeki borik asit retensiyonu ( $\text{kg/m}^3$ ) .....	208

## TABLULAR DİZİNİ

### Sayfa No

Tablo 1. AWWPA standartlarına göre CCA Tip A, B, C'nin bileşimi .....	8
Tablo 2. ICC-ES'e göre mikronize bileşiklerin kullanım yerine göre retensiyon miktarları (kg/m <sup>3</sup> ) .....	14
Tablo 3. Bazı yağların bileşimi .....	38
Tablo 4. Bazı yağlardaki çifte bağlar ve iyodin değerleri.....	38
Tablo 5. USDA (2017) verilerine göre soya ve bezir yağının son 6 yıla ait ortalama satış fiyatları .....	40
Tablo 6. Odun korumada kullanılan fungusitlerin etkinlik parametreleri .....	42
Tablo 7. Odun korumada kullanılan bazı biyositlerin etki mekanizmaları.....	43
Tablo 8. Önemli bazı bor minarellerinin Dünya'da buldukları yerler .....	44
Tablo 9. Bor ve bor türevlerinin endüstriyel uygulamaları ve genel kullanım alanları....	45
Tablo 10. Çalışma boyunca test edilen varyasyonlar .....	55
Tablo 11. Örneklere uygulanan emprenye parametreleri .....	56
Tablo 12. Uygulanan emprenye yöntemleri.....	57
Tablo 13. Yapılan çalışmalara ait deneme deseni.....	62
Tablo 14. EN 350-1 standardına göre çürüklük testi sonrası örneklerin dayanıklılık sınıflandırması .....	72
Tablo 15. Scheffer'a göre çürüklük riski belirlenmesi .....	76
Tablo 16. AWWPA E7 standardına göre çürüklük dereceleri .....	76
Tablo 17. Kullanılan yağların iyot sayılarının değişim oranı .....	83
Tablo 18. FTIR pikleri ve fonksiyonları .....	84
Tablo 19. Örneklerin R, DRM ve DRM'deki yoğunluklarına ait değerleri.....	86
Tablo 20. Su alma ve boyutsal kararlılık testine ait retensiyon miktarları (R, kg/m <sup>3</sup> ) .....	87
Tablo 21. SAO'ya ait basit varyans analiz (BVA) sonuçları.....	88
Tablo 22. Örneklerin su alma oranları (SAO) ve Duncan homojenlik grupları .....	90
Tablo 23. SİE değerlerine ait basit varyans analiz (BVA) sonuçları .....	93
Tablo 24. Örneklerin su itici etkinlik değerleri (%) ve Duncan homojenlik grupları.....	94
Tablo 25. GKE değerlerine ait basit varyans analiz (BVA) sonuçları.....	97
Tablo 26. Örneklerin genişlemeye karşı etkinlik (GKE) değerleri (%) ve Duncan homojenlik grupları .....	98
Tablo 27. Örneklerin ED ve EEM değerleri için BVA sonuçları .....	101

Tablo 28. Örneklerin eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü değerleri (N/mm <sup>2</sup> ).....	102
Tablo 29. Örneklerin LPBD değerleri için BVA sonuçları .....	103
Tablo 30. Örneklerin LPBD değerleri ve homojenlik grupları.....	104
Tablo 31. Çürüklük testine maruz bırakılan örneklerin retensiyon miktarları (kg/m <sup>3</sup> ) ...	105
Tablo 32. Örneklerin çürüklük testi değerleri için BVA sonuçları.....	106
Tablo 33. Esmer çürüklük mantarına maruz bırakılmış örneklerin RM, AK, HG değerleri.....	107
Tablo 34. Beyaz çürüklük mantarına maruz bırakılmış örneklerin RM, AK, HG değerleri.....	108
Tablo 35. Böcek testine maruz bırakılan örneklerin retensiyon miktarları (kg/m <sup>3</sup> ) ve larvaların ölüm oranı (%) .....	110
Tablo 36. Esmer çürüklük mantarına maruz bırakılan varyasyonların dayanıklılık sınıfları.....	111
Tablo 37. Beyaz çürüklük mantarına maruz bırakılan varyasyonların dayanıklılık sınıfları.....	112
Tablo 38. Böcek testine tabi tutulan örneklerin EN 350-1 standardına göre dayanıklılık sınıfları.....	113
Tablo 39. Dış ortam testine maruz bırakılan örneklerin retensiyon miktarları (kg/m <sup>3</sup> )...	114
Tablo 40. Trabzon KTÜ Kanuni Kampüsüne ait iklim verileri.....	115
Tablo 41. Örneklerin 12 aya ait rutubet miktarı değerleri .....	116
Tablo 42. Örneklerin renk değişimine ait BVA sonuçları .....	118
Tablo 43. Örneklerin 12 aylık renk ölçüm ( $\Delta L$ , $\Delta a$ , $\Delta b$ , $\Delta E$ ) değerleri.....	120
Tablo 44. Örneklerin Ra pürüzlülük değerleri.....	128
Tablo 45. Örneklerin Rz pürüzlülük değerleri.....	130
Tablo 46. AWWA E7 standardına göre örneklerin çürüklük dereceleri .....	132
Tablo 47. Çevre dostu üst yüzey tabaka oluşumu.....	133
Tablo 48. TGA analizine ait veriler .....	134
Tablo 49. DSC analizine ait örneklerin erime sıcaklıkları ( $T_m$ ) .....	136
Tablo 50. Yıkama testi örneklerinin R değerleri (kg/m <sup>3</sup> ) .....	143
Tablo 51. Yıkama sularındaki BAE değerleri (%).....	143
Tablo 52. Yıkamış ve yıkamamış örneklerin BAE (%) değerleri, borik asit retensiyon miktarları (BA-R, kg/m <sup>3</sup> ) ve yıkama sonrası odunda kalan borik asit miktarı.....	144

## SEMBOLLER DİZİNİ

AA	: Asetik Asit
ACB	: Amonyaklı Bakır Borat
ACC	: Asit Bakır Kromat
ACQ	: Alkali Bakır Quat
ACZA	: Amonyaklı Bakır Çinko Arsenat
AIER	: Asit İyon Değişim Reçinesi
AK	: Ağırlık Kaybı
ASE	: Şişmeye Karşı Dayanım Etkinliği
AWPA	: Amerika Odun Korumacılar Birliği
b	: Basınç
BA	: Borik Asit
BAE	: Borik Asit Eşdeğeri
BA-R	: Borik Asit Retensiyon
BKT	: Boyutsal Kararlılık Testi
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
ÇD	: Çok Dayanıklı
Çö	: Çürüklük Öncesi
Çs	: Çürüklük Sonrası
D	: Dayanıklı
DCOIT	: İzotiyazolonlar
DDAC	: Didesil Dimetil Amonyum Klorür
DOE	: Epoksitlendirme Derecesi
DRM	: Denge Rutubet Miktarı

DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
E	: Elverişli
EBY	: Epoksitlendirilmiş Bezir Yağı
EC	: Komisyon Tüzükleri
ED	: Eğilme Direnci
EEM	: Eğilmede Elastikiyet Modülü
EK	: Enine Kesit
EN	: Avrupa Standartları
ERMA	: Avrupa Çevresel Risk Yönetim Kurumu
ESY	: Epoksitlendirilmiş Soya Yağı
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
GKE	: Genişlemeye Karşı Etkinlik
HCl	: Hidroklorik Asit
HG	: Homojenlik Grupları
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	: Hidrojen Peroksit
ICC-ES	: Uluslararası Kod Konseyi Değerlendirme Hizmetleri
IPBC	: Karbamatlar
ISO	: Uluslararası Standart Organizasyonu
KI	: Potasyum İyodür
LPBD	: Liflere Paralel Yönde Basınç Direnci
µm	: Mikrometre
N	: Normalite
NaOH	: Sodyum Hidroksit
O	: Orta Dayanıklı
öb	: Ön-hava Basıncı
PAH	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbon
PEG	: Polietilen Glikol
POE	: Polioksietilen (100) stearat eter
PMRA	: Atık Yönetimi ve Düzenleme Kurumu
R	: Retensiyon
Ret A	: Retensiyon A
Ret B	: Retensiyon B
RM	: Rutubet Miktarı



RK	: Radyal Kesit
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
syb	: Sıcak Yağda Bekletme
TGA	: Termal Kütle Analizi
T <sub>m</sub>	: Erime Sıcaklığı
TS	: Türk Standartları
TK	: Teğet Kesit
UC	: Tehlike Sınıfları
US- EPA	: Birleşik Milletler Çevre Koruma Ajansı
ΔE*	: Toplam Renk Değişimi
ΔL	: Işık Stabilitesi

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Giriş

Ağaç malzemeye zarar veren biyotik (hayvansal ve bitkisel zararlılar) ve abiyotik (dış hava koşulları, sıcaklık, kimyasal maddeler, mekanik aşınma vb.) faktörlere karşı ağaç malzemeyi koruyabilmek ve ona mümkün olan en uzun kullanım süresini kazandırmak için kullanım yerine uygun kimyasal maddelerle ve yöntemlerle ağaç malzemeyi muamele (emprenye) etmek gerekir. Ülkemiz orman varlığı (karasal alana oranla %27,2) ve ağaç türlerimiz (doğal dayanıklı türlerin az oluşu) dikkate alındığında ağaç malzemenin korunmasının önemi ortaya çıkmaktadır. Herhangi bir koruyucu işlem görmemiş doğal haldeki ağaç malzemeye zarar veren faktörler sonucu ağaç malzeme tahrip olmakta ve her yıl büyük maddi kayıp söz konusu olmaktadır. Halbuki kimyasal önlemlerle yani zararlı organizmalar için zehirlilik etkisi yapan emprenye maddeleri kullanılarak hem ahşap malzemenin hizmet ömrü uzamakta hem de orman varlığı korunmaktadır.

Günümüzde odun koruma sektöründe bakır esaslı emprenye maddeleri hala yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Mantar ve böcek formülasyonlarında kullanılan +2 değerlikli bakır ( $Cu^{+2}$ ), yüksek aktiviteye sahip serbest radikal oluşumuna neden olmakta ve bu radikaller de mantarların protein ve DNA'larını tahrip etmektedirler. Hemiselülozun yapısındaki karboksilik asitler, ligninin yapısındaki fenolik gruplar ve selülozun yapısındaki alkolik hidroksil gruplar bakırın potansiyel bağlanma merkezleridir. Bu nedenle günümüzde yaygın olarak kullanılan suda çözünen emprenye maddelerinde etken madde olarak çoğunlukla bakır tercih edilmektedir. Arsenik içermeyen yeni nesil bakır esaslı emprenye maddelerinin (Alkalen bakır quat- ACQ, bakır azol- CA, amonyaklı bakır çinko arsenat- ACZA vb.) formülasyonlarında CCA'ya göre daha fazla oranda bakır kullanılmaktadır. Bunun temel nedeni ise bakırın oduna bağlanmasını sağlayan kromun artık formülasyonlarda kullanılmamasıdır. Yeni formülasyonlarda daha fazla bakır kullanılmasıyla birlikte bakırın sudaki canlılara olan yüksek zehirlilik etkisi ve artan çevresel baskılar nedeniyle çevre dostu ahşap koruyucular ve sistemler araştırılmaktadır. Bu amaçla bu tez kapsamında çevre dostu ve insanlara ve diğer canlılara karşı zararlı kimyasal madde ihtiva etmeyen yağların (bezir yağı ve soya yağı) odun korumadaki etkinliği araştırılmıştır. Ancak bugüne kadar bitkisel yağlar ile yapılan araştırmalarda

yağların odun bileşenleri ile bağ yapmadığı ve odun boşluklarını fiziksel olarak doldurarak suyun ağaç malzemenin iç kısımlarına girmesini bariyer oluşturarak engellediği bulunmuştur. Yağların odun yapısı içinde fiziksel olarak bariyer görevi görmesi ancak yüksek yağ retensiyonlarında ( $400-600 \text{ kg/m}^3$ ) mümkün olabilmektedir. Yüksek yağ retensiyonları ise ürünü ekonomik açıdan pahalı hale getirmekte ve endüstriyel uygulanabilirliğini ve bakır esaslı emprenye maddeleri (retensiyon  $9,6 \text{ kg/m}^3$ ) ile olan rekabeti sınırlandırmaktadır. Yüksek yağ retensiyonları suyun odun yapısı içine girişini fiziksel olarak engellendiğinden mantarların ihtiyaç duyduğu rutubetin odun yapısı içinde bulunmaması nedeniyle çürütücü mantarlara karşı etkili olduğu belirlenmiştir.

Bu tez kapsamında, bitkisel yağlardaki (bezir ve soya yağı) doymamış çifte bağların epoksitlendirilerek reaktivite kazandırılması ile birlikte yağların odun yapısı içinde polimerize edilmesi ve yağın odun bileşenleri ile bağ yapması amaçlanmıştır. Bu sayede daha az yağ retensiyonları ( $80-140 \text{ kg/m}^3$  ve  $170-270 \text{ kg/m}^3$ ) kullanılmıştır. Bitkisel yağların epoksitlendirilmesi ile suyun bağlanabileceği yerlere yağ asitlerinin bağlanması sayesinde bir nevi odun modifikasyon işlemi yapılarak hem fiziksel olarak suyun oduna girişinin önlenmesi hem de suyun  $\text{H}^+$  iyonlarının odun hücre çeperindeki serbest  $\text{OH}^-$  gruplarına bağlanmasının önlenmesi sağlanmıştır. Buna ek olarak fungusit/insektisit özellik göstermeyen yağlara borik asit eklenerek de yağlarla emprenye edilmiş ağaç malzemenin biyolojik etmenlere karşı dayanımı da arttırılmıştır. Ancak borlu bileşikler sudaki çözünürlüklerinin fazla olması ve oduna fikse olamaması gibi dezavantajlara sahiptir. Bu durumda borik asit ve yağlar arasında sinerjik bir etki oluşturularak borik asitin odundan yıkanması azaltılmaya çalışılmıştır.

Bu tezde ulaşılmak istenen hedefler şu şekildedir.

#### 1. Bitkisel Yağların Oduna Kimyasal Yolla Bağlanmasının Sağlanması

Kullanılacak bitkisel yağlar reaktivitelendirilerek odun bileşenleri ile bağ yapması sağlanmıştır. Yağların reaktif edilmesi için ise yağlara epoksitletirme işlemi uygulanmıştır. Epoksitletirme işlemi ile yağ bileşenlerinden olan doymamış yağ asitlerinin yapısındaki çifte bağlar katalizör eşliğinde (hidrojen peroksit) açılarak oluşan yeni epoksi halkaları ile odun arasında bağ yapması sağlanmıştır. Böylece suyun bağlanacağı yerlere yağ asitlerinin bağlanması gerçekleştirilmiştir.

## 2. Daha Az Yağın Oduna Emprenyesinin Sağlanması

Bitkisel yağlara işlevsellik kazandırılmadan yapılan çalışmalarda yağların sadece fiziksel bariyer görevi görerek odun boşluklarını doldurduğu ve bu şekilde etkili olduğu bildirilmektedir. Etkinlik için yüksek miktarda yağ retensiyonları (400-600 kg/m<sup>3</sup>) gerekmektedir. Bu tez kapsamında yağlar epoksitlendirildiği için daha az yağ kullanılarak (80-270 kg/m<sup>3</sup>) yağların odun bileşenleri ile kimyasal bağ yapması ve dolayısıyla yöntemin daha ekonomik olması hedeflenmiştir.

## 3. Bitkisel Yağlara Mantar ve Böceklere Karşı Etkinlik Kazandırılması ve Borun Odun Yapısından Yıkanmasının Azaltılması

Bitkisel yağlar kimyasal formülasyonları gereği yapılarında fungusit ve/veya insektisit bir etki yoktur. Bu nedenle odun yapısı içine bir fungusit ve insektisit konulması yağların etkinliğini mantar ve böceklere karşı arttıracaktır. Bu kapsamda borlu bileşikler değerlendirilmiştir. Borlu bileşikler birçok yararları nedeniyle özellikle son yıllarda odun koruma endüstrisinde büyük önem kazanmışlardır. Bu yararlar; borlu bileşiklerin hem mantar hem de böceklere karşı yüksek zehirli etkileri, yanmayı engelleyici etkileri, suda çözündürülerek kolayca ağaç malzemeye uygulanabilirlikleri, renksiz olmaları sıralanabilir. Bunun yanında, dünya bor rezervlerinin % 70-75 gibi kısmına sahip olan ülkemiz için borun odun koruma sektöründe değerlendirilmesi büyük önem arz etmektedir. Bütün bu olumlu özelliklerine rağmen borlu bileşiklerin odundan kolayca yıkanabilmesi bu bileşiklerin kullanımını sınırlandıran en önemli sakıncasıdır. Bundan dolayı özellikle son yıllarda, borlu bileşiklerin ağaç malzemedeki kısa sürede yıkanarak uzaklaşmasının önüne geçilmesi amacı ile çok önemli çalışmalar yapılmaktadır. Bu tez kapsamında borun odun yapısından yıkanarak uzaklaşmasının bitkisel yağlar ile engellenmesi amaçlanmıştır.

Tez kapsamında aşağıdaki işlemler gerçekleştirilmiştir.

- Bitkisel yağların (bezir ve soya yağı) epoksitlendirilmesi ve böylece aktif hale getirilmesi,
- Epoksitlendirilmiş bitkisel yağların oduna iki farklı retensiyon aralığında empenye edilmesi,
- Epoksitlendirilmiş ve epoksitlendirilmemiş yağların analiz edilmesi,
- Bitkisel yağlara fungusit ve insektisit özellik kazandırılması amacıyla borlu bileşiklerle ikili ve emülsiyon tekniği ile tekli empenyenin yapılması,
- Empenye edilen ve edilmeyen (kontrol) odun örnekleri üzerinde fiziksel, mekanik, biyolojik, analitik, dış ortam ve morfolojik testlerin yapılması.

## 1.2. Odun Korumada Klasik Emprenye Maddeleri

Odun korumada klasik emprenye maddeleri genel olarak üç sınıfa ayrılmıştır. Bunlar;

1. Yağlı emprenye maddeleri,
2. Suda çözünen emprenye maddeleri,
3. Organik çözücülü emprenye maddeleri (Richardson, 1993; Yıldız, 2005).

### 1.2.1. Yağlı Emprenye Maddeleri

Odun korumada kullanılan yağlı emprenye maddeleri başlıca şu şekildedir. Kreozot, antrasen yağı, karbolineum, avenarius, kreozot natron, maden kömürü katranı, linyit kömürü katranı, turba katranı, odun katranı ve odun katranı kreozotu, Stockholm katranı, No-D-K, petrol katranı kreozotu, kil taşı katranı ve petrollü emprenye maddeleridir (Richardson, 1993; Yıldız, 2005).

#### 1.2.1.1. Kreozot

Kreozot maden kömürü katranının 450-1350 °C’de damıtılmasıyla elde edilen bir yan üründür. 1838 yılından beri açık havada ve su ile temas edilen kullanım yerlerinde kullanılmaktadır. Mantar, böcek, deniz zararlıları gibi birçok mikroorganizmaya karşı oldukça yüksek koruma etkinliği sağlamaktadır. Yüksek kaynama derecesinden dolayı odundan buharlaşarak kaybolması zordur, metal birleştirme yerlerinde herhangi bir korozyon yapmaz. Hava gazı ve kok kömürü elde edilmesinde açığa çıkan bir yan ürün olduğu için üretimi devamlı ve ekonomik olabilmektedir. Ancak bu kadar olumlu özelliğinin yanında çok önemli sayılabacak olumsuz özellikleri de mevcuttur. Bunlar; ağır kokusundan dolayı iç mekanlarda kullanılamaz, üst yüzey işlemleri için uygun değildir, sıcaklığın etkisiyle ağaç malzemenin yüzeyine çıkıp “kanama” problemini ortaya çıkartmaktadır (Richardson, 1993; Yıldız, 2005).

Bazı zararlılar kreozota karşı toleranslıdırlar. Bunlar *Lentinus lepideus* mantarı, *Limnoria tiripunctata* odun delici kabukluları ve *Coptotermes* termit türü gibi zararlılardır. Bu yüzden bu mantar türlerine karşı olan toleransı yok etmek için takviyeli kreozotlar

geliştirilmiştir. En önemli takviyeli kreozotlar arasında; kreozotpentaklorofenol, bakır takviyeli kreozot, arsenik takviyeli kreozot, çinko takviyeli kreozot ve kalay oksit, klor, malahit yeşili gibi kreozot türleri sayılabilir (Sivrikaya, 2004).

Yüksek viskoziteye sahip olan kreozotun emprenye öncesi oduna iyi nüfuz edebilmesi için ısıtılması gerekir. Kreozot köprü bağlantı ve kazık elemanlarında, telefon direklerinde, traverslerde, bahçe çitlerinde kullanılmaktadır. Ancak ağır kokusu ve içerdiği bileşenlerden dolayı insanlarla direk temas edilen kullanım yerlerinde gıda ve tarımsal ürünlerin taşınmasında, iç mekânlarda, iyi bir boyama özelliği istenilen kullanım yerleri için kreozotun kullanılması uygun değildir (Milton, 1995).

Kreozotun çok fazla bileşeni olduğu bilinmektedir. Bunlar polisiklik aromatik hidrokarbonlar (%70-90), azot/oksijen içeren çok halkalı veya kükürt içeren heterosiklik bileşikler (%3-15), mono aromatik hidrokarbonlar (%3)' dır. Son yıllarda kreozotun neden olduğu sağlık riskleri ile daha yakından ilgilenilmiştir. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH) kanserojen özellikleri olduğu belirlenmiştir. PAH'ların çevreye salınımı bu bileşikler içeren ürünlerin direk yakılmasıyla olmaktadır. Ayrıca kreozotla direk temasta bulunan insanlarda çeşitli deri hastalıkları görülmüştür. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (US- EPA) 2003 ve 2007 yıllarında yayınladıkları bildirimlerde kreozotun insanlara ve çevreye karşı zararlı etkileri olduğunu ve kullanımında kısıtlamalar getirilmesi gerektiğini vurgulamışlardır (Richardson, 1993, Archer ve Lebow, 2006, US-EPA, 2003; 2007).

Avrupa'da Avrupa Kimyasallar Ajansı (ECHA) Kimyasalların Sınırlandırılması, Değerlendirilmesi, Yetkilendirilmesi ve Kısıtlanması (REACH) ile ilgili direktifler yayınlamaktadırlar. Avrupa'da kullanılan aktif maddeler Mayıs 2012'de kabul edilen Yeni Biyosidal Ürünler Yönetmeliği (BPR 528/2012) ile düzenlenmiştir (Stirling ve Temiz, 2014). Bu direktifler; kreozot, PCP ve CCA gibi emprenye maddelerinin kullanımlarının kısıtlanması, yasaklanması veya zehirli bileşiklerin eşik değerinin belirlenmesi ile ilgilidir. Bu direktiflerde PAH bileşenlerinde en önemli kanserojen madde olan benzo( $\alpha$ )pirenin %0,5'in altında olması ve suda çözünebilir fenol miktarının en fazla %3 oranında olması gerektiği bildirilmiştir (EUC, 2003; 2007).

Bu direktifler doğrultusunda Avrupa'daki telekomünikasyon ve demiryolu şirketleri kreozot içeren ürünlerini değiştirme yoluna gitmiştir. 35 milyondan fazla tel direğinin bu şekilde kullanım ömrü sona erdirilmiştir (Gezer vd., 2005). Bu nedenle kreozota alternatif

olabilecek çevre dostu emprenye maddeler üzerinde araştırmalar devam etmektedir. Bu tez kapsamında çalışılan bitkisel yağlar kreozota iyi bir alternatif olabilecektir.

### 1.2.2. Suda özünen Bakır Esaslı Emprenye Maddeleri

Bakır bileşeni çoğu canlı hücre için mikro besin maddesidir. Ancak yüksek dozlarda bakır iyonu mantarlar, böcekler, bakteriler ve algler için öldürücü etkiye sahiptir. Bakırın mantarlara karşı olan zehirlilik özelliği 1700'lü yıllarda bulunmuştur ve o yıllardan beri bu amaca yönelik olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Boratların ve organik biyositlerin son zamanlarda önem kazanmasına rağmen bakırın özellikle toprakla temasta ve dış ortamda ahşap malzemeyi korumada oldukça etkili olduğu görölmüştür. Bakır esaslı emprenye maddelerinin odun korumada kullanımı 1970-1980'lerde oldukça fazla artış göstermiştir ve bakır bileşikleri günümüzde hala pek çok emprenye maddesinin etken maddesidir (Lebow vd. 2004; Freeman ve McIntyre, 2008).

Bakır esaslı emprenye maddelerinin yararlı yönleri şöyle ifade edilebilir: Bakır ile su bazlı formölasyonlar oluşturmak ve bakırın odun içerisindeki penetrasyonunu analiz etmek kolaydır. Ayrıca bakır, odundaki UV degradasyonunu yavaşlatır (Archer ve Preston 2006; Freeman ve McIntyre, 2008, Temiz 2005a). Arsenik ve krom içeren CCA'nın odun koruma maddesi olarak kullanılmasına çevresel etkiler nedeniyle getirilen kısıtlamalardan dolayı arsenik içermeyen yeni nesil bakır esaslı emprenye maddelerine olan ilgi arttırmıştır. Ancak bakır esaslı emprenye maddelerinin yararları olduğu kadar sakıncaları da bulunmaktadır. Bunlar; bazı mantarların bakıra karşı toleranslı olması yani bakır ile emprenye edilen ağaç malzemede bu tür mantarların yine de çürüklüğe neden olması, metal bağlantı elemanları için korozif etkiye sahip olması ve suda yaşayan canlılar için zehirli etkisinin olmasıdır (Freeman ve McIntyre, 2008).

Bakırın odun içerisinde hücrelerden girişi önce iyon değişimi ardından hücre boyunca geçirgenlikle sağlanır. Bakır, hücre içerisinde mantar sporlarında pasif bir şekilde birikir. Bakırın mantarlara karşı zehirli bir etki göstermesi için yüksek seviyede bakır alımı gerekmektedir. Anaerobik koşullar altında sıcaklık artıkça sporlar tarafından bakır alımı artar. 35°C'deki bakır alımı 4°C'deki bakır alımından neredeyse 3 kat daha fazladır (Somers 1963). Bakır aynı zamanda hücre duvarına bağlanarak lignoselülozik materyalleri tahrip eden hücre içi enzimleri etkisiz hale getirir (Archer ve Preston 2006; Freeman ve McIntyre, 2008).

Bakırın odun ile olan etkileşiminde  $\text{Cu}^{+2}$  iyonu hidrojen peroksitle etkileşime girer. Bunun sonucunda  $\text{Cu}^+$  iyonu indirgenir ve hidrojen peroksit ve oksijenden serbest radikaller meydana gelir (Gezer, 2003).

Bazı mantar türleri çok yüksek konsantrasyonda bile bakıra karşı toleranslı olabilirler. *Serpula* ve *Poria* cinsindeki birkaç esmer çürüklük mantarı bakıra karşı oldukça toleranslıdır (De Groot ve Woodward 1999; Freeman ve McIntyre, 2008).

CCA'nın çoğunlukla hakim olduğu uygulamaların yerine kullanılacak birkaç emprenye maddesi formülasyonu AWPA tarafından standartlaştırılmıştır. CCA'ya alternatif olarak geliştirilen bu formülasyonlarda birinci etken madde olarak bakır kullanılıp krom ve arsenik yerine inorganik ve organik biyositler içeren maddeler kullanılmıştır. İlk ticari bakır içerikli koruyucular sulu bir monoetanolamin veya amonyaklı kompleksler oluşturularak çözündürülmüş bakır bazlı maddelerdir. Bu bakır içerikli sistemler; alkali bakır quat (ACQ), amonyaklı bakır borat (ACB), amonyaklı bakır çinko arsenat (ACZA) ve bakır ksilejen (CX-A) dir (Lebow vd., 2004). Diğer su bazlı sistemler ise asit bakır kromat (ACC) ve suda çözünen bakır naftenatı içerir. Bakır bazlı formülasyonlar şu şekilde sıralanabilir (Freeman ve McIntyre, 2008):

- Suda çözünen bakır formülasyonları,
- Yağda çözünen bakır formülasyonları,
- Suda çözünen mikronize bakır formülasyonları.

### **1.2.2.1. Suda Çözünen Bakır Formülasyonlar**

#### **1.2.2.1.1. Bakır Krom Arsenik**

1933 yılından beri odun koruma endüstrisinde en çok kullanılan bakır krom arsenik (CCA) patenti alınmış ve oksit ve metal tuz esaslı olmak üzere iki tipi geliştirilmiştir. Oksit esaslı CCA içeriğindeki bakır, krom arsenik miktarına göre AWPA (Amerikan Odun Korumacılar Birliği) tarafından üçe ayrılmıştır. Tablo 1'de CCA Tip A, B ve C'ye ait bakır, krom, arsenik bileşimleri verilmiştir (Richardson, 1993; Gezer, 2003; Temiz, 2005a).



Tablo 1. AWPAs standartlarına göre CCA Tip A, B, C'nin bileşimi

BİLEŞEN	Tip A (%)			Tip B (%)			Tip C (%)		
	En Az	Optimum	En Çok	En Az	Optimum	En Çok	En Az	Optimum	En Çok
Krom (CrO <sub>3</sub> )	59,4	65,5	69,3	33,0	35,3	38,0	44,5	47,5	50,5
Bakır (CuO)	16,0	18,1	20,9	18,0	19,6	22,0	17,0	18,5	21,0
Arsenik (As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	14,7	16,4	19,7	42,0	45,1	48,0	30,0	34,0	38,0

CCA'nın odundaki fiksasyonu (sabitleşme) ve odundan yıkanması oldukça önemli iki konudur. CCA'nın fiksasyonu oldukça karmaşık bir yapıya sahiptir ve çok sayıda araştırmacı tarafından bu konu ile ilgili birçok araştırma yapılmıştır. CCA'nın oduna fiksasyonunda bazı reaksiyonlar günler hatta haftalar almasına rağmen bazı reaksiyonlar emprenye işleminden hemen sonra birkaç saat içinde gerçekleşmektedir. (Gezer, 2003; Richardson 1993; Temiz, 2005a). Fiksasyonu etkileyen başlıca etmenler; sıcaklık, rutubet, çözelti konsantrasyonu, pH, odun türü, CCA'nın bileşimidir. Odundaki fiksasyona bağlı olarak CCA'nın odundan yıkanması da zamanla değişebilmektedir (Gezer, 2003).

Yıkanmaya karşı gösterdiği direnç ve biyolojik dayanım bakımında iyi bir performans gösteren CCA Tip C ticari endüstride oldukça fazla tercih edilmektedir. CCA'nın bileşimindeki bakır mantarlara karşı koruma sağlar, krom bakır ve arseniği oduna bağlar ve arsenik ise bakıra toleranslı mantar ve böcekler için ek koruma sağlar (Lebow, vd., 2004). Günümüzde yeni bir emprenye maddesinin biyolojik performansının değerlendirilmesinde CCA ile emprenye edilmiş olan odun referans olarak kabul edilmektedir.

CCA'nın bütün emprenye maddelerine kıyasla son derece etkili bir madde olduğu bütün dünya tarafından kabul edilmiştir. Onun muadili olabilecek bir emprenye maddesi ya bulunamamıştır ya da bulunanlar çok yüksek maliyete sebep olmuştur. Ancak küreselleşen dünyamızda çevre bilinci daha da artmıştır. Bu nedenle 2003 yılında Amerika'daki Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı (US-EPA) ve Kanada'daki Atık Yönetimi ve Düzenleme Kurumu (PMRA) arsenik içeren CCA'nın odun koruma endüstrisindeki kullanımını ve atıl hale gelen CCA'lı malzemenin yeniden değerlendirilmesine kısıtlamalar getirmiştir. Daha sonrasında atıl hale gelen CCA'nın içeriğindeki arsenik ve kromun çevreye olan zararından nasıl bertaraf edileceği konusunda endişeler artmıştır (Evans, 2003; Gezer, 2003; Gezer vd., 2005; US-EPA, 2006; Hill, 2006; Freeman ve McIntyre, 2008; Koski, 2008; Tomak ve Yıldız, 2012; Stirling ve Temiz, 20014).

### 1.2.2.1.2. Alkalen Bakır Quat

Alkalen Bakır Quat (ACQ), CCA'nın içerdiği krom ve arsenikten dolayı oluşan çevresel baskılar nedeniyle 1993 yılında AWWA tarafından standartlaştırılan bir emprenye maddesidir (AWPA A7, 1993; Lebow vd., 2004). ACQ yapısında bakır, karbonat, amonyak, DDAC (didesil dimetil amonyum klorür) içerir ve 4 farklı tipi bulunmaktadır. Bunlar ACQ-B amonyaklı formülasyonu; ACQ-A ve ACQ-D bakır amin formülasyonlarıdır. ACQ-C ya amin ya da amonyoklu veya her iki çözücünün karışımı olan formülasyonudur. ACQ- B ile emprenye edilmiş ağaç malzemenin rengi koyu yeşil-kahverengindedir ve oduna hafif bir amonyak kokusu verir. ACQ-A ve ACQ-D ile emprenye edilmiş olan odun ise açık kahverengindedir ve oduna çok az bir koku verir (Richardson 1993; Freeman ve McIntyre, 2008).

ACQ biyolojik faktörlere karşı oldukça dayanıklı ve dış ortam performansı oldukça iyi olmasına rağmen oldukça korozif bir maddedir. ACQ, hem emprenye tesislerindeki metal akşamlarda hem de emprenyeli odunla temas eden metal akşamlarda korozona sebep olduğundan kullanımına sınırlamalar getirilmiştir. ACQ, CCA'ya göre daha maliyetli olmasına rağmen CCA'lı atık örneklerinin geri kazanılma maliyetinin yüksek olması ve CCA'nın çevreye olan zararlı etkilerinden dolayı ACQ üreticiler tarafından oldukça tercih edilmektedir (Temiz, 2005a).

### 1.2.2.1.3. Bakır Azol

Bakır azol içeriğinde 3 aktif madde bulunmaktadır. Bunlar; bakır amin, bor ve azoldür. Bakır amin etken biyosit olarak, bor fungusit olarak ve azol (tebukonazol ve propikonazol) yardımcı biyosit olarak etki göstermektedir. İlk geliştirilen CBA-A %49 bakır, %49 borik asit; %2 tebukonazol içermektedir. Daha sonra geliştirilen tipinde (CA-B) ise borik asit bulunmamaktadır. Sadece %96 bakır ve %4 tebukonazol içermektedir. Üçüncü bir bakır azol formülasyonu (CA-C) AWWA listesine eklenmek için teklif edilmiştir ve bu formülasyonda %2 propikonazol, %2 tebukonazole yardımcı biyosit olarak eklenmiştir (Freeman ve McIntyre, 2008).

Bakır azol Lonza firması tarafından ticarileştirilip "Tanalith E" adını almıştır. Zaman içerisinde Tanalith E'nin 6 farklı çeşiti üretilmiştir. Bunlar; Tanalith Extra, Tanatone, Tanalith Creol, Shades, Tanasote, Tanalith C ve Ensele'dir. Tanalith Extra, ağaç

malzemenin rutubet alıp vermesini azalttığı için özellikle dış mekanda kullanıma uygundur. Tanatone ise daha koyu renk istenen kullanım yerleri için uygundur ve çit malzemelerinin ve peyzaj kerestelerinin emprenyesinde kullanılmaktadır. Tanalith Creol, emprenye edilen malzemeye koyu renk vermenin yanında iyi bir su itici etkinlik sağlayarak dış mekan kullanımlarında boyutsal kararlılık sağlar. Shades, çok dayanıklı renk opsiyonları sunar. Tanasote, travers ve tel direkleri gibi kullanım yerlerinde kullanılan kreozota alternatif olarak geliştirilmiştir ve Tanalith'in yağ esaslı emprenye maddesidir. Tanalith C, CCA'nın kullanıldığı toprakla temas gerektiren travers ve tek direkleri gibi kullanım yerlerinde CCA'ya alternatif olarak geliştirilmiştir. Emprenye sonrası renk önce yeşil ardından dış havanın da etkisiyle gri renk almaktadır. Ensele ise emprenyeli ağaç malzemenin kurulum esnasında açılan çentikler veya kesikleri kapatmak için fırça ile uygulanan bir çeşit yerde bakım (remedial) emprenye maddesidir. Emprenye edilmemiş ağaç malzemeye uygulanmaz (URL-1, 2017).

#### **1.2.2.1.4. Amonyaklı Bakır Çinko Arsenat**

Amonyaklı Bakır Çinko Arsenat (ACZA) 1980'lerin başında ACA'nın geliştirilmesi ile bulunmuştur. Amaç ACA'nın içeriğindeki arsenik miktarını yarıya indirerek çevreye daha az zararlı bir emprenye maddesi olmasını sağlamaktır İçeriğinde %50 bakır oksit, %25 çinko oksit, %25 arsenik pentaoksit bulunmaktadır. ACZA ile emprenye edilen odunun rengi mavimsi-yeşilimsi arası bir renk almaktadır. Odun kuruyana kadar hafif bir amonyak kokusu verir. ACZA hem karasal hem de sulu ortamlarda test edilmiştir ve mükemmel bir koruma sağlamıştır (Freeman ve McIntyre, 2008). ACZA'nın son dönemlerde kullanımına sınırlamalar getirilmiştir. Sadece pestisit konusunda yapılan testlerde başarılı olmuş kişilerin çalıştırıldığı işletmelerde kullanılabilir (Yıldız, 2005).

#### **1.2.2.1.5. Bakır Ksilejen**

Bakır ksilejen (CX-A) aynı zamanda Cu-HDO (bis-(N-ksiloheksil-diazenyumdioksi)-copper) olarak da bilinen ve bakır karbonat ve borik asit içeren bir maddedir. Bu emprenye maddesi Avrupa'da yoğunlukla kullanılır ve Amerika'da da

kullanılmaya başlanmıştır. AWWA standartlarında bu empenye maddesinin sadece toprak üstü yerlerde kullanımı listelenmiştir (Freeman ve McIntyre, 2008).

#### **1.2.2.1.6. Bakır Borat**

Bakır borat, küf, mantar ve termitlere karşı koruyucu özellik göstermesi gereken yerlerdeki odun kompozitleri için etkili bir empenye maddesidir. %10 bakır borat içeren OSB'lerde (yönlendirilmiş yongalevha) küf oluşumuna karşı dirençlidir ve çürüklük mantarına ve termit saldırısına karşı çinko borat ve borik oksit gibi koruma sağlamıştır. Bazı fenolik reçinelerin kullanımı bakır boratın fiziksel özellikleri üzerinde olumsuz bir etki göstermiştir. Ancak uygun fenolik reçine seçimi ile yeterli fiziksel özellikler elde edilebilir (Yıldız, 2005; Freeman ve McIntyre, 2008).

#### **1.2.2.1.7. Asit Bakır Kromat**

%32 bakır oksit ve %68 krom trioksit içeren Asit Bakır Kromat (ACC), 1920'lerden beri soğutma kulelerindeki ahşap malzemenin empenyesinde kullanılmaktadır. ACC ile empenye edilen odun açık yeşil-kahverengi bir renge sahiptir ve çok az bir kokusu vardır. ACC toprak üstü kullanım yerlerinde iyi bir etkinlik sağlarken; toprakla temas eden kullanım yerlerinde kısım kısım mantar saldırıları görülebilir. (Lebow vd. 2004).

#### **1.2.2.2. Yağda Çözünen Bakır Formülasyonlar**

Organometalik bileşikler, metal iyonlarının bir organik ligandla (merkezi atoma bağlı atom, molekül ya da iyon) reaksiyona girmesiyle oluşur. Odun korumada kullanılan bakır içeren organometalikler bakır naftenat (CuNap) ve bakır oksindir. Bu organometaliklerin yararları şöyle sıralanabilir;

- Nispeten daha düşük metal içeriğine sahip olmaları,
- Diğer bakır içeren klasik empenye maddelerine göre daha az korozyona sebep olmaları,

- Ligand ile kompleksleşmemiş olan metal bölgelerin, formülasyonu sızdırmaz hale getirmek için odunun karboksilik veya fenolik gruplarına bağlanabilir olmasıdır (Schultz vd., 2003).

#### 1.2.2.2.1. Yağda Çözünen Bakır Naftenat

Bakır naftenat (CuNap), bakır tuzunun ve naftenik asitin reaksiyon ürünüdür (Barnes vd., 2001). Petrol kaynaklı CuNap 50 yılı aşkın süredir odun korumada özellikle çitlerde, direklerde ve kerestelerde kullanılmaktadır. Yağda çözünen CuNap, kreozot veya pentaklorfenole eşdeğer bir performans sergiler. CuNap'ın çürüklük mantarı, küf mantarı, bazı deniz zararlıları, termitler, böcekler, bakterilere karşı etkili olduğu bilinmekte ve yoğun ilgi görmektedir. Bunun nedeni diğer yağda çözünen emprenye maddelerine kıyasla memelilere karşı daha az zehirli olmasıdır (Freeman ve McIntyre, 2008).

Bakır naftenatin aynı zamanda suda çözünen formülasyonu da vardır. Suda çözünen CuNap, suyun taşıyıcı olarak kullanılmasıyla düşük uçucu organik bileşik emülsiyonları ve nispeten düşük maliyetli olması gibi bazı avantajları vardır. Aktif bileşen suda alkanolamin ve/veya amonyak çözeltisi içinde çözünür. Kamdem ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada bakır retensiyonu %2 olan suda çözünen CuNap ile emprenye edilmiş kırmızı meşe (*Quercus rubra*) ve kırmızı akçaağacın (*Acer rubrum*) bazı beyaz ve esmer çürüklük mantarlarına karşı yeterli derecede koruma sağladığını belirlemişlerdir (Kamdem vd.,1996).

#### 1.2.2.2.2. Bakır Oksin

Bakır oksin, bakır ile 8-kinolinolun reaksiyona girmesiyle oluşur. Formülasyonda %10 bakır 8 kinolinolat, %10 nikel 2 etilheksanot ve %80 inert maddelerden oluşur. Yağda çözünen bakır oksin emprenyesiz odun örneklerine kıyasla metal birleştirmelerdeki korozyonu hızlandırmaz (Lebow, 2007). Bakır oksinin suda çözünen formu dodesilbenzen sülfonik asit ile yapılabilir ve ancak bu form korozyona neden olabilir (Morrell 2005, Groenier ve Lebow 2006).

Bakır oksin ile emprenye edilmiş olan odun ya renksiz ya da yeşilimsi kahverengindedir. Kokusu ya yok ya da çok azdır. Son yıllarda bakır oksin ahşap

malzemenin toprak üstü kullanım yerlerinde bakır naftenata alternatif olarak kullanılmaktadır. Çünkü naftenate göre kokusuzdur, hidrolize dirençlidir (Freeman ve McIntyre, 2008).

Bakır oksin hidrokarbon çözücülerde çözünebilir ancak ağır yağ içerisinde çözüldüğünde daha uzun süre koruma sağlar (Lebow, 2007).

Çok düşük konsantrasyonlarında bile mükemmel bir fungusit özellik gösterir ve böceklere karşıda zehirlidir (Myers vd., 1989, Groenier ve Lebow., 2006). Bakır oksinin en büyük avantajı memelilere karşı düşük zehirlilik etkisi göstermesidir.

ABD Gıda ve İlaç Dairesi tarafından gıda ile temasına izin verilen ve EPA'ya kayıtlı olan tek ahşap koruyucu maddedir. Suda düşük çözünürlüğü olması ve düşük buhar basıncı odunun boyutsal kararlılığına katkı sağlar ancak en büyük sakıncası ise yüksek maliyetidir (Morrell, 2005). Yüksek maliyetinden dolayı odun koruma maddesi olarak kullanımı çok tercih edilmemektedir.

### **1.2.2.3. Suda Çözünen Mikronize Bakır Formülasyonlar**

Bu formülasyonlarda çözülmüş bakır yerine bakırın “mikronize” parçacıkları kullanılır. Leach ve Zhang (2006), Richardson ve Hodge (2004), Richardson ve Hodge (2006), Zhang ve Leach (2005) gibi birçok araştırmacı mikronize bakır bileşiklerinin odun korumada kullanımı ile ilişkili birçok patent almıştır veya başvuruda bulunmuşlardır.

Mikronize parçacıklar suda ya da yağda çözünmeyen bakır bileşiklerinin dağılma/ıslatma maddelerinin yardımıyla mekanik bir öğütücüde öğütülmesiyle veya bu bakır bileşiklerinin %90'dan daha fazlasının 1000 nm'den daha küçük boyuta ulaşmaya kadar kimyasal yollarla elde edilir. Yaygın olarak kullanılan yöntem ise suda çözündürerek veya dağıtıcı bir maddenin ilave edilmesiyle mikronize parçacıkların elde edilmesidir. Mikronize parçacıkların boyutu 1-25000 nanometre (nm) arasında değişebilir ve parçacık boyutu maddenin hücre duvarına nüfuz etmesini ve odunun moleküler bileşenleri ile reaksiyon girmesini etkileyebilir. Bu durum parça büyüklüğünün artmasıyla ters orantılıdır. 25000 nm'den daha büyük parçacıkların hazırlanması kolaydır, ancak daha uzun olan bu partiküller odundaki traheitleri tıkayabilir ve ikinci bir empenye maddesinin alımını engelleyebilir Mikronize edilmiş bakır ile empenye edilmiş olan ağaç malzeme empenyesiz ağaç malzemeye göre çok az daha fazla korozif olmasına karşın diğer suda çözünen bakır formülasyonlarına göre çok daha az koroziftir (Freeman ve McIntyre, 2008).

Mikronize edilmiş bileşikler ile emprenye edilen ağaç malzemenin rengi ağaç malzemenin orijinal rengine göre daha açıktır. Bu yüzden açık renkli boyalar üst yüzey işleminde rahatlıkla kullanılabilir. Mikronize bileşiklerin çeşitli çözünür formülasyonları AWWA'da listelenmemiştir. Bunun muhtemel sebebi formül gizliliği, test kapsamı ve firma tercihleri olabilir. Buna karşın Uluslararası Kod Konseyi Değerlendirme Hizmetleri (ICC-ES) bazı mikronize bileşikleri tehlike sınıflarına göre (UC) uygun retensiyon miktarlarını listelemiştir. Bunlar Tablo 2'de verilmiştir (Freeman ve McIntyre, 2008).

Tablo 2. ICC-ES'e göre mikronize bileşiklerin kullanım yerine göre retensiyon miktarları ( $\text{kg/m}^3$ )

Şirket	Emprenye Maddesi	Retensiyon ( $\text{kg/m}^3$ )		
		Toprak Üstü	Toprakla Temas	
		UC1-UC3B	UC4A	UC4B
Arch	CA-C	1,0	2,4	4,0
Arch	Mikro CA	0,8	2,2	3,6
Osmose	ACQ	3,2	6,4	9,6
Osmose	Mikro CA	1,0	2,4	3,7
Osmose	Mikro CQ	2,4	5,4	9,6
PhibroWood	Mikro CA	1,1	2,6	3,8
Viance	ACQ	2,4	6,4	9,6
Dr. Wolman	CX-A	3,3	4,8	7,2

### 1.2.3. Organik Çözücülü Emprenye Maddeleri

Organik çözücülü emprenye maddeleri petrol destilasyon ürünleri olarak elde edilir. Ancak çoğunlukla ağır yerine hafif petrol çözücülerinde çözüldürülerek hazırlanır. İçeriğinde su olmadığından dolayı pencere ve kapı doğramaları gibi boyutsal kararlılık gerektiren kullanım yerlerinde tercih edilmektedir. Diğer yararları ise yıkanmaya karşı dirençli olması, yüzeye uygulanan boyayı kabul etmesi, örneklerde şişme veya daralma olmaması, korozyon etkisi görülmemesidir. Bu yararlarının yanında önemli sayılabilecek bazı sakıncaları da bulunmaktadır. Bunlar; çözücülerin odundan tam olarak buharlaşmamasından dolayı bina içi kullanımlarda emisyonu sebep olması, petrol türevi ürünler olduğundan maliyetinin yüksek olması, içeriğindeki uçucu kimyasallardan dolayı kolayca yanabilmesidir. Organik çözücülü emprenye maddesi olarak genelde

pentaklorfenol, metal naftenatlar, organik kalay bileşikler öne çıkmaktadır (Bozkurt ve Erdin, 1997; Yıldız, 2005).

### **1.3. Odun Korumada Çevre Dostu Yeni Yaklaşımlar**

Odun korumada kullanılan geleneksel emprenye maddelerinin içeriğinde insan sağlığını ve çevreyi olumsuz etkileyebilecek olan kimyasal maddeler bulunmaktadır. Örneğin bakır esaslı emprenye maddeleri, ahşap malzemeyi mantar ve böcek gibi zarar veren etmenlere karşı korumak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak bakırın hedeflenmeyen canlılar için de zehirli olabilmesi, ağaç malzemenin boyutsal kararlılığını önlememesi veya boyutsal kararlılık sağlayan emprenye maddelerin

pahalı olması ve bu maddelerin çevreye etkilerinin sorgulanabilir olması gibi sakıncalara sahiptir. Ayrıca kreozot yapısında bulunan kanserojen karakterdeki Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH) varlığı ve deri ile temasta cilt hastalıklarına sebep olması kreozotun da yasaklanmasını gündeme getirmiştir. Son yıllarda çevresel bilincin artması nedeniyle çevreye zararlı emprenye maddelerinin kullanımında giderek artan şekilde kısıtlamalar ortaya çıkmaktadır. Bu durum ahşap malzemeyi biyolojik bozunmaya karşı koruyan ve boyutsal kararlılığı arttıran çevreye dost yeni kimyasal maddelerin araştırılmasına yol açmıştır.

Yenilenebilir kaynaklar ile çevre dostu ve atıl hale geldiklerinde biyolojik olarak bozunabilir kimyasal maddelerin kullanılması günümüzde artan çevresel baskılar nedeniyle daha çok önem kazanmaktadır. Bu kimyasalların kullanılmasıyla biyotik (mantar, böcek, termit vb.) zararlılara ve abiyotik (dış hava koşulları vb.) koşullara karşı dayanımın sağlandığı ve odunun su almasının önemli ölçüde azaltıldığı tespitine yönelik çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda genel olarak doğal yağlar, yağ esansları, vakslar, silikonlar, doğal reçineler, ekstraktifler ve reçine asitleri kullanılmıştır (Temiz vd. 2006, Koski 2008, Tomak 2011a).

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

Birçok ağaç türü içerdiği zengin vakslar, reçineler, tanenler ve diğer ekstraktlar sayesinde zengin bir antioksidant ve antimikrobiyal kaynağıdır. Tanenler yapıştırıcı olarak



oldukça yaygın bir şekilde kullanılmasının yanında bir dönem odun koruma maddesi olarak sıkça kullanılmıştır (Mitchell ve Sleeter, 1980; Laks vd., 1988; Lotz ve Hollaway 1988; Lotz, 1993; Singht ve Singht, 2012).

Birçok araştırmacı balmumu, reçine ve fenolik ekstraktları içeren kabukların yapıştırıcı bileşen olarak kullanılabilirliğini araştırmıştır. Örneğin Brandt (1953), mangrov ağaçlarından elde ettiği tanenlerden hazırladığı formaldehit reçinesinin suya dayanıklı iyi bir yapıştırıcı olduğunu bildirmiştir. Tanen ekstraktları paraformaldehit ve katkı maddeleriyle belirli oranlarda karıştırılarak tutkal üretilir ve bu tutkallar kontrplak ve yonga levha üretiminde kullanılırlar (Deniz, 2013). Birçok çeşit reçineler ve çam kabuğundan (*Pinus radiata*, *Pinus ponderosa* vb.) elde edilen vakslar ahşap ürünlerin imalatında yapıştırıcı madde olarak kullanılmıştır. (Anderson vd., 1961; Hall vd., 1960). Nakayama vd. (2001), guayule reçinesinin antimikrobiyal aktivitesini araştırmışlardır. Ağaç malzemeye muamele edilen bu maddenin mantarlar, termitler ve deniz zararlılarına karşı etkili olduğunu ve bu organizmalara karşı ahşap malzemeyi koruduğunu belirtmişlerdir.

*Pinus brutia* kabuklarındaki ekstraktifler ile emprenye edilen yonga levhalarının çürümeye karşı daha dirençli olduğu gözlemlenmiştir (Nemli vd., 2006).

Si vd. (2011) *Populus ussuriensis* kabuğundan ekstrakte ettikleri fenolik glukozitlerin antioksidan özelliklere sahip olduklarını bildirmişlerdir.

Tanenler ve tanen türü bileşiklerin odun korumada kullanılmasında karşılaşılan en önemli sorun tanenlerin odun içerisine tutunamamasıdır. Tanenlerin oduna tutunması için ferik klorid (Mitchell ve Sleeter 1980) ve metalik tuzlar gibi katkı maddeleri denenmesine rağmen (Laks vd., 1988; Lotz ve Hollaway 1988; Lotz, 1993) yine de başarılı olunamamıştır.

### 1.3.2. Öz Odunu Ekstraktifleri

Ağacın öz odununun toprakla temas edilen kullanım yerlerinde bile yüksek bir doğal dayanımı gösterdiği uzun zamandan beri bilinmektedir. Öz odunu ekstraktiflerinin odun korumada kullanımıyla ilgili çok fazla ilerleme gösterilmiştir. Öz odununun doğal dayanımı, içeriğindeki biyotik zararlılara karşı etkili ekstraktif bileşiklerden kaynaklanmaktadır (Scheffer ve Cowling, 1966; Bamber ve Fukazawa, 1985; Hillis, 1987; Syafii vd., 1987; Singht ve Singht, 2012). Çünkü öz odunundaki ekstraktif bileşiklerin

çıkarılmasından sonra odunun çürüklüğe karşı dayanımının oldukça azaldığı belirlenmiştir (Onuorah, 2000; Taylor vd., 2002).

Öz odunu ekstraktiflerinin mavi renklenme, küflenme ve çürüklük yapan mantarlara karşı etkinliğini gösteren birçok çalışma yapılmıştır (Gripenberg, 1949; Chow, 1982; Onuorah, 2000; Stirling vd., 2007; Wan vd., 2007). Öz odunu ekstraktifleri birçok bileşikten oluşur ve bunların çoğu aktif bileşiklerdir. Öz odunu içerisindeki ekstraktifler ağaç türüne özgü olabilir. Örneğin *Eusideroxylon zwageri* özodunu ekstraktifinde bulunan eusiderin bileşiği bu tip tropik ağaçlarda bulunur ve ağaç malzemeye yüksek bir dayanım sağlar (Yatagai ve Takahashi, 1980; Syafii vd., 1987).

Çok çeşitli bitki ve ağaç türlerinden elde edilen öz odunu ekstraktifleri mantar ve böceklere karşı etkili olup tek başlarına ya da kombine halinde odun koruma maddesi olarak kullanılabilirler (Sen vd., 2009). Örneğin *Eusideroxylon zwageri* türünün öz odunu ekstraktiflerinin mantar ve böceklere karşı oldukça dayanıklı olduğu, tünel açan bakterilere karşı ise etkili olamadığı tespit edilmiştir, ancak Nilsson vd. (1992) bu bozunmanın sadece yüzey tabakaları ile sınırlı olduğunu bulmuşlardır.

Bir Güney ve Güneydoğu Asya ağaç türü olan *Gmelina arborea* (*Verbenaceae*) öz odunu ekstraktiflerinin çeşitli glikozitler ve lignanlar ile kombinasyonlarının basidiomyceteslere karşı etkinliği araştırılmış ve iyi bir antifungal etki gösterdiği tespit edilmiştir (Kawamura vd., 2004; Kawamura ve Ohara, 2005).

Bazı Nijerya ağaç türlerinin öz odunu ekstraktiflerinin kimyasal bileşenleri odunun dayanıklılığına katkısı olduğu belirlenmiştir (King ve Grundon, 1949; Bevan vd., 1965; Onuorah, 2000).

Avustralya yerli ağacından (*Eremophila mitchelli* Benth) elde edilen eremofilyon (eremophilone) yağının termitlere karşı öldürücü etkiye sahip olduğu belirlenmiştir (Scown vd., 2009). "Termilon" bu yağ ekstraktının tescilli ticari ismidir (Singht ve Singht, 2012).

Smith vd. (1989) yalancı akasya (*Robinia pseudoacacia*) öz odunlarını çeşitli ekstraksiyon işlemlerine tabi tutup (hekzan, etil asetat, metanol ve sulu aseton) elde ettikleri ekstraktları titre kavağı (*Populus grandidentata*) odununa empenye etmişlerdir. Esmer çürüklük mantarlarından *Gloeophyllum trabeum* mantarına karşı dayanıksız olan titre kavağın ekstraktiflerle muamelesi sonucu bu mantar türüne karşı iyi bir koruyucu özellik kazandığı bulunmuştur.

Tayvan'ın endemik bir türü olan *Taiwania cryptomerioides* öz odunu ekstraktiflerinin antifungal ve antitermit özellikleri üzerine çalışılmıştır (Chang vd., 2003).

Yapılan biyolojik tahlilde Tayvan öz odunu ekstaktiflerinin diri odununa göre daha fazla antitermik aktivite gösterdiği belirlenmiş ve  $\alpha$ -cadinol bileşiğinin mantar ve termitlere karşı etkili bileşen olduğu tespit edilmiştir (Chang vd., 2001).

Kawumura vd. (2010) 11 çeşit Malezya kereste türünün kabuk, öz odun ve diri odunlarından metanol ekstraksiyonu ile farklı ekstraktlar elde etmişlerdir. Bu ekstraktların esmer çürüklük mantarı *Gloeophyllum trabeum* ve beyaz çürüklük mantarı *Pycnoporus sanguineus*'a karşı etkili olduklarını belirtmişlerdir.

Japon sediri (*Crytomeria japonica*) öz odunundan elde edilen esansiyel yağların çürüklük mantarlarına karşı etkili olduğu bulunmuştur (Cheng et al. 2005).

### 1.3.3. Kitosan ve Silikon

Kitin, yengeç ve karides gibi kabuklu su ürünlerinin ana bileşeni olup, böceklerin iskeletinde ve mantarların hücre duvarlarının yapısında da bulunmaktadır. Kitinin deasetilasyon ürünü olan kitosan, dünyada en bol bulunan ikinci sıradaki biyopolimerdir. Ekonomik olarak üretilebilmesi ve antimikrobiyal özelliklerinden dolayı tek başına veya diğer biyositlerle birlikte odun koruma maddesi olarak kullanılabilirliği birçok araştırmacı tarafından araştırılmıştır (Kobayashi ve Furukawa, 1996; Chittenden vd., 2004; Maoz ve Morrell, 2004; Torr vd., 2005).

Kitosanın antimikrobiyal etkisi deasetilasyon derecesinin yanında moleküler ağırlığıyla da ilişkilendirilmiştir (Rabea vd., 2003). Bazıları yüksek molekül ağırlıklı kitosanın çürüklük mantarlarına karşı daha etkili olduğunu savunurken (Eikenes vd., 2005); bazıları ise belirli bir boyut aralığında düşük molekül ağırlıklı kitosanın daha etkili olduğunu savunmaktadır ve düşük molekül ağırlıklı kitosanın *Trametes versicolor* ve *Poria placenta* mantarlarına karşı daha etkili olduğunu bulmuşlardır (Hirano ve Nagao, 1989; Chittenden vd. 2004; Torr vd., 2005). Mohareb ve Badawy, 2008).

Kitosanın %1-5 konsantrasyonlar arasındaki kullanımı esmer çürüklük mantarlarından *Coniophora puteana* ve *Gloeophyllum trabeum* ile beyaz çürüklük mantarlarından *Trametes versicolor*'a (Maoz ve Morrell, 2004) karşı etkili olduğu kanıtlanmıştır.

Organik biyositlerin, metal birleştiricilerin ve antioksidantların birlikte kullanımının biyositlerin tek başına kullanımına göre çürüklük mantarlarına karşı daha iyi bir

performans gösterdiği bu performansın sinerjik etkiden kaynaklandığı düşünülmektedir (Schultz ve Nicholas, 2002).

Hussain vd. (2013) kitosan ile borik asit kombinasyonunu 3 çeşit esmer çürüklük mantarı (*C.puteana*, *O. placensta* ve *A. xanta*) ve 2 çeşit mavi renklenme mantarı (*I. precerum* ve *S. sapinea*) ile *T.harzianum* küf mantarlarına karşı etkinliklerini araştırmışlardır. %0,2, %0,3 ve %0,4 konsantrasyonlarda hazırladıkları çözeltinin esmer çürüklük mantarlarına karşı etkili olmasına rağmen mavi renklenme ve küf mantarına karşı etkisiz olduğunu bulmuşlardır. Bunun da sebebi olarak mavi renklenme ve küflenme mantarlarının hücre duvarlarında kitin olmasına bağlamışlardır.

Kitosanın beyaz ve esmer çürüklük mantarlarına karşı etkili olmasına rağmen mavi renklenme ve küf mantarlarına karşı yeterince etkili olmadığından odun korumada kullanımı sınırlıdır. Bunun nedeni de bu mantarların hücre duvarlarında kitin bulunmasıdır. Ayrıca kitosanın odundan yıkanması da büyük bir problem oluşturmaktadır. Liibert vd. (2011) kitosanın odundan yıkanma problemini engellemek için emprenye işlemini iki adımda yapmışlardır. Önce 30 dakika boyunca 40 mbar vakum ardından 1 saat boyunca 9 bar basınç ile kitosanı oduna emprenye etmişlerdir. İkinci adımda ise 80 °C’de ısıttıkları bezir yağını 3 saat boyunca 100 mbar vakum ile oduna emprenye etmişlerdir ve ardından yağın oduna iyice nüfuz etmesi için 55 °C’ de 20 mbar vakum altında 7 gün boyunca bekletilmiştir. Sonuç olarak yağ ile kombine ettikleri kitosanın odundan yıkanma oranı düşmüştür. Aynı zamanda bu kombinasyon esmer çürüklük mantarları için iyi bir sonuç vermesine rağmen beyaz çürüklük mantarlarına karşı etkili olamamıştır.

Çeşitli silikon bileşikleri ağaç malzemeye mantar saldırısını önlemek amacıyla denenmiştir (Weigenand vd., 2008; Panov ve Terziev, 2009). Silikon bazlı bileşikler ağaç malzemedeki çeşitli bileşiklerin sızıntısını önlemek amacıyla da araştırılmıştır (Kartal vd., 2009). Silikon bileşikleri odun hücre duvarının hidroksil gruplarıyla reaksiyona girerek kovalent bir bağ oluşturur. Ancak bu bağın çok kararlı olmadığı görülmüştür. Silikonun odunun hücre duvarı ile kuvvetli bağ oluşturabilmesi için çalışmalar devam etmektedir (Lin ve Chen, 2006).

#### **1.3.4. Bitki Ekstraktları**

Bitkiler aromatik ve aromatik olmayan bileşikler üretirler. Bunlardan bazıları ise antimikrobiyal özellik taşımaktadır. Fenoller, terpenoidler, alkaloidler, pektinler ve

polipeptidler, çeşitli uygulamalarda yaygın şekilde kullanılan ürünlerdir (Geissman, 1963). Daha düşük oksidasyon seviyesinde C3 yan zincirine sahip olan ve oksijen içermeyen fenolik bileşikler aynı zamanda uçucu yağlar olarak da sınıflandırılırlar (Cowan, 1999).

Ekstraktlar ve yağlar bitkilerin çeşitli yerlerinden elde edilebilir. Bitki ekstraktları ve yağlar kolay temin edilmesi, yenilenebilir olması, düşük sıcaklıkta uçuculuğa ve memeli canlılar için düşük zehirliliğe sahip olması nedeniyle kaplamalar, mürekkepler, plastikleştiriciler ve zirai kimyasal gibi ürünlerin üretilmesinde yaygınca kullanılmaktadır (Sharma ve Kundu, 2006).

Bitki ekstraktları ve yağlar ahşap malzemeyi korumak için kullanılan doğal alternatif maddelerdendir. Uzun yıllar boyunca ahşabın ömrünü uzatmak ve görünümünü güzelleştirmek için kullanılmıştır. Sentetik ve inorganik maddeler bitki ekstraktlarına göre odun korumada daha etkili olmasına rağmen insanlara ve çevreye olan zehirli etkilerinden dolayı bitki ekstraktlarına olan ilgi son yıllarda artmıştır (Singht ve Singht, 2012).

Bitki ekstraktlarının odun koruma maddesi olarak kullanılabilirliği birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Örneğin tarçın ekstraktı, bezir yağı ve bazı meyvelerdeki ekstraktlar umut verici sonuçlar vermiştir. Tarçın yapraklarından elde edilen ekstraktların ağaç malzemeye arız olan mantar ve böceklerle karşı oldukça zehirli bir özellik gösterdiği ve bu üründen mükemmel bir organik emprenye maddesi olabileceği tespit edilmiştir (Wang vd., 2005; Cheng vd., 2006; Lin vd., 2007; Maoz vd., 2007).

Li vd. (2008) tarçın yağı ile muamele ettikleri *Pinus ponderosa* diri odununun küf ve mavi renklenme mantarlarına karşı etkinliğini araştırmışlardır. Yüzey muamelesinde tarçın yağının etanol ile birlikte kullanıldığında iyi bir etkinlik sergilediği, ancak suyla karıştırıldığında bu etkinliğin azaldığı görülmüştür. Tarçın yağı/su karışımına yüzey aktif maddesi ilave edildiğinde ise uygulamada başarısızlıklar olduğu tespit edilmiştir.

Narenciye gibi bazı meyvelerden elde edilen ekstraktların aktif bileşenler içerdiği ve mantarlara karşı organik bir odun koruma maddesi olabileceği tespit edilmiştir. Bu bağlamda turunçgiller gibi meyveleri işleyen endüstrilerde açığa çıkan atık ürünlerden ekonomik olarak doğal biyositler elde etmek mümkündür (Singht ve Singht, 2012).

Limon otu, biberiye, çay ağacı ve kekikten elde edilen uçucu yağların küf mantarlarına karşı etkili olduğu tespit edilmiştir (Yang ve Clausen, 2007).

Kartal vd. (2006) odun katranı ve Çin tarçını yağları ile emprenye ettikleri Japon çamının (*Cryptomeria japonica*) esmer çürüklük mantarlarından *Tyromyces palustris* ve beyaz çürüklük mantarlarından *Trametes versicolor*'a karşı etkili olabileceğini

bildirmişlerdir. Yang ve Clausen (2007) kekik yağının *Gloeophyllum trabeum*, *Postia plasenta* ve *Trametes versicolor* mantarlarına karşı zehirli özellik gösteren uçucu bir yağ olduğunu belirtmişlerdir.

Cheng vd. (2008) antifungal etkiyi kimyasal yapılarla ilişkilendirmek amacıyla sinamaldehyd (cinnamaldehyde) ve eugenol'un beyaz çürüklük mantarlarından *Lenzites betulina* ve esmer çürüklük mantarlarından *Laetiporus sulphureus*'a karşı antifungal etkisini araştırmışlardır ve  $\alpha$ -metil sinamaldehyd, (E)-sinamaldehyt'in, 2-metilsinamik asit, öjenol ve isoeugenolun mantarlara karşı çok etkili olduğunu tespit etmişlerdir.

Singh ve Chittenden (2008) 12 farklı esansiyel yağın renklenme, küflenme ve çürüklük yapan mantarlara karşı antifungal etkinliğini değerlendirmişler ve bu esansiyel yağlarda bulunan eugenol ve sinamaldehydin mantarların büyümesine engelleyen en etkili bileşik olduğunu tespit etmişlerdir, ancak ağaç malzeme suya maruz kaldığında bu bileşiklerin odundan yıkandığı sonucuna varmışlardır.

Voda vd. (2003), oksitlenmiş aromatik esansiyel yağlardan fenoller, fenol esterleri, aromatik aldehytlerin *Trametes versicolor* ve *Coniophora puteana* mantarlarına karşı antifungal etkilerini araştırmışlardır. Bu yağların kimyasal yapı ve fonksiyonel gruplarına bağlı olarak önemli farklılıklar bulunmuştur.

Meşe palamutu, sumak yaprakları ve palamut tozundan elde edilen ekstraktlar zengin tanen içeriğinden dolayı Türk deri endüstrisinde uzun yıllar hammadde olarak kullanılmıştır. Dığrak vd. (1999, 2001) deri endüstrisinde kullanılan bazı ticari ekstraktların antimikrobiyal ve antifungal özellikleri olduğunu bulmuşlardır. Manisa, Salihli'de meşe palamutu ve kadehlerinden valonea ekstraktı (valex) üretilmekte ve deri sanayinde kullanılmaktadır (Deniz, 2013).

Şen (2001, 2002a) sumak yaprakları, meşe mazısı, meşe palamudu ve kızılçam kabuğundan elde ettiği ekstraktları %1, %3, %5, %7 ve %10 oranlarında hazırlamış ve bu ekstraktların ladin, göknar, kayın ve kızılağaç odun örneklerindeki antifungal etkilerini incelemiştir. Bu bitki ekstraktlarının iyi bir antifungal etki göstermelerine rağmen açık alan ve laboratuvar testlerinde zayıf bir fiksasyon gösterdiğini belirtmişlerdir. Ancak bu bitki ekstraktlarının %4'lük konsantrasyonu esmer çürüklük mantarlarından *Phanerochaete chrysosporium* ve beyaz çürüklük mantarlarından *Pleurotus ostreatus*'a karşı iyi bir antifungal etki gösterdiğini bulmuşlardır. Yaptıkları bir başka çalışmada ise bu %4'lük ekstraktların *Rhagium inquisitor* böceğine karşı da insektisit özellik gösterdiğini bulmuşlardır (Şen, 2002b).

Şen vd. (2009) deri endüstrisinde çokça kullanılan Sicilya meşesi (*Rhus coriaria L.*), meşe palamudu (*Quercus macrolepis Ky- Q.aegilops L.*), Türk Çamından (*Pinus brutia Ten.*) ve sumak yapraklarından elde edilen ekstraktların sarıçam ve kayın odununa iyi bir şekilde fikse olabilmeleri için suda çözünen emprenye maddeleri ile (borik asit, boraks, aleminyum sülfat ve bakır sülfat) kombinasyon oluşturmuşlardır. Sumak ve meşe palamudu ekstraktlarının en yüksek retensiyon miktarına sahip olduğunu, %1'lik suda çözünen emprenye maddeleri ilave edildiğinde retensiyon miktarının arttığını, %3 ve daha yüksek konsantrasyonlarda yıkanmanın arttığını ve hızlandığını bulmuşlardır.

Stirling vd. (2007) batı kırmızı sedirinin (*Thuja plicata Donn*) mantar ve böceklere karşı olan direncinin sebebini öz odunlarında bulunan thujaplicinler ve thulik asitten kaynaklandığını belirtmişlerdir. Bu bileşiklerin %0,1-0,3 oranında odunda bulunması bile mantarın büyümesine engel olması için yeterli olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca Yang vd. (2005) ve Wan vd. (2007) beyaz sedir (*Thuja occidentalis*) ekstraktiflerinin küflenmeye karşı oldukça etkili olduğunu bulmuşlardır.

#### **1.4. Odun Korumada Doğal Bileşiklerin Kullanımının Yararlı ve Sakıncalı Yönleri**

Ahşap malzemenin hizmet ömrünün arttırılması için doğal bileşiklerin biyoaktif olarak kullanılmasının, insan sağlığı ve çevreyi koruma açısından cazip bir yaklaşım olduğu bildirilmektedir (Singh ve Singh, 2012; Laks, 1989; Freitag vd., 1991; Preston, 2000; Schultz ve Nicholas 2002; Evans, 2003). CCA'nın tamamen yerini alacak etkili bir emprenye maddesinin bulunması oldukça vakit alacaktır ve uygun biyolojik, doğal bir birleşimin bulunması, yeni formülasyonun ve işleme süreçlerinin geliştirilmesi için büyük yatırım yapılması gerekmektedir. Son yıllarda gittikçe artan bir şekilde odun korumada kullanılacak yeni organik biyositlerin araştırılması, geliştirilmesi ve saflaştırılması için adımlar atılmaktadır. Ancak odun korumada doğal, biyolojik ürünlerin endüstriye olarak kullanılmasını kısıtlayan bir takım sorunlar mevcuttur (Singh ve Singh, 2012). Bunlar;

- Emprenye edilen ağaç malzemedede bu organik biyositlerin tutulamaması,
- Bu organik biyositlerin biyolojik bozunmaya karşı dayanıksız olması,
- Yeterli etkiyi gösterebilmesi için yüksek oranda biyosit kullanılması gerekliliği bunun da maliyeti arttırması,
- Laboratuvar ve saha çalışmaları arasındaki farklılıklar,

- Bu bileşiklerin bazılarının etkinliklerinin dar bir aralıkta olması bununla birlikte odun tahripçisi mantarların çok geniş bir yelpazede bulunması,
- Yeni bileşiklerin tescili ve mevzuatı arasındaki tutarsızlıklar.

Antimikrobiyal aktiviteye sahip olan herhangi bir bileşik içeriğine bakılmaksızın biyolojik aktivitesi nedeniyle insan sağlığı ve çevre için bir risk oluşturabilir. Çoğu ülkede kullanılmak istenilen bu tarz bileşikler önce denetimden geçirilir ve tescil edilir. Amerika Birleşik Devletlerinde Federal Fungisit, İnsektisit Yasasına (FIFRA) göre Çevre Koruma Ajansı (EPA), Yeni Zelanda'da Çevresel Risk Yönetim Kurumu (ERMA), Kanada'da Pestisit Kontrol Ürünleri Yasası kapsamında Kanada Pestisit Yönetimi ve Düzenleme Kurumu (PMRA); Avrupa'da Avrupa Kimyasallar Ajansı (ECHA) tescil ve denetlemelerden sorumludur (Stirling ve Temiz, 2014).

Çoğu ülkede yeni bulunan bileşim veya formülasyonun üretimden veya satıştan önce kayıt altına alınması gereklidir. Genellikle yeni bir bileşik için insan sağlığına ve çevreye olan toksik özelliklerini belirlemek amacıyla maliyetli ve uzun yıllar gerektiren risk değerlendirilmesi yapılması gerekir. Yeni bileşiklerin geliştirilmesi ve kaydedilmesi için gereken maliyet ve zaman nedeniyle çoğu şirket var olan ve daha önceden kaydı alınmış bileşiklere değerlendirme yoluna gitmektedirler (Jacoby ve Freeman 2008).

Şu an hala toksik özellik gösteren kimyasal maddelerin yerine insan sağlığına ve çevreye karşı güvenli doğal bileşikler araştırılmaktadır. Ancak bu bileşiklerin uygulanmasındaki en büyük sorun bunların suya maruz kaldıklarından yıkanmasıdır. Bu bağlamda bu sorunu çözmek için birçok çalışma yapılmıştır ve yapılmaya da devam edilmektedir. Biyositlerin suda çözünmelerini engellemek için yerinde (in-situ) enzimatik polimerizasyon bunlardan biridir. Örneğin, laktazın enzimatik polimerizasyonu fenolik yapıyı koruyucuların ahşap malzemeye tutunması için kullanılmıştır (Ratto vd., 2004).

Ahşap koruma endüstrisini önemli ölçüde etkileyebilecek diğer yöntemler ise nanoteknoloji ve ilave plazma uygulamalarıdır. Son yıllarda bazı odun koruma maddelerinin mikro ve nano boyutta kullanımı ile ilgili önemli gelişmeler sağlanmıştır. Örneğin mikronize bakır bileşiklerinin oduna korumadaki etkinliği çokça araştırılmıştır (Cao ve Kamdem 2005; Stirling vd., 2008; Matsunaga vd., 2009). Mikronize bakır ve çinko içeren formülasyonların odun korumada kullanımıyla ilgili birçok patent alınmıştır (Leach ve Zhang, 2004; Jun ve Wenjin, 2009). Benzer yaklaşımlar nanoteknolojide doğal bileşiklerin kullanılmasına da olanak vermektedir. Clausen (2007)'e göre nanotaşıyıcı sistemler biyositlere bağlanabilir veya odundan bu bileşiklerin yıkanmasına engel olabilir.



Ancak nanoteknolojinin potansiyel etkisi tam olarak anlaşılammıştır bu yüzden daha fazla araştırmaya ihtiyaç duyulmaktadır (Colvin, 2003; Clausen, 2007).

Odun koruma maddesinde aranılacak özelliklerden biri, insan sağlığına ve çevreye karşı tehlikeli olmamasının yanında kullanım ömrünü tamamlamış ürünün de çevresel etkilerinin en düşük seviyede olmasıdır. Odun korumada doğal ürünlerin kullanılması bu bakımdan yararlıdır. Klasik emprenye maddeleri ile emprenye edilmiş ağaç malzemenin bertaraf edilmesi zehirli kimyasalların biyolojik olarak odundan uzaklaştırılması biyoremediasyon yoluyla yapılabilmektedir. Ancak ekonomik nedenlerden dolayı hizmet ömrünü tamamlamış ağaç malzeme ya açık alanda istiflenmekte ya da yakılmaktadır. Ancak bu durum hedeflenmeyen canlılar için tehlike oluşturabilmektedir. CCA ile muamele edilmiş odunun çevreye salınımında hedeflenmeyen canlılar için toksik özellik gösterdiği belirtilmiştir (Lebow vd., 2003).

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

Yapılan çalışmalarda doğal yağların ve bitki ekstraktlarının odunda su alımını azaltıcı etkinlik gösterdiği ve odunun rutubetini %20'lerin altında tuttuğu ve böylece biyolojik dayanım sağladığı belirlenmiştir. Bu açıdan doğal yağlar odun koruma alanında umut verici maddeler olarak değerlendirilmektedir (Tomak, 2011a). Ayrıca, doymamış yağlar (kuruyan yağlar) havadaki oksijenle okside olabilmekte ve odun yüzeyinde daha etkili bir tabaka oluşturmaktadır. Ancak, bu yağlar odunun doğrudan toprakla ya da su ile temas ettiği kullanım yerlerinde (tehlike sınıfı 4), odun koruma endüstrisinde kullanılan geleneksel emprenye maddeleri kadar iyi bir koruma sağlayamamaktadır (Koski, 2008). Çünkü odunla bağ yapmadığı için odundan kolayca yıkanabilmektedirler.

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

Temiz vd. (2008c) oduna hidrofobik özellik kazandırmak için odunu bazı yağlarla ve silikon ile emprenye etmişlerdir. Çeşitli biyositler (PBA, Formik asit, BA, mandalik asit) ile bezir yağı ve tall yağı birleşiminin odunun su alma oranını azalttığını, bunun ise lümenlerin yağ ile kaplanmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir.

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 bulmuşlardır.

Temiz vd (2008b) yaptığı bir çalışmada ise piroliz yağının hidrofobik karakteristik özelliklerini incelenmiş ve piroliz yağı ile empenye ettikleri örneklerde kontrol örneklerine göre daha düşük su alma miktarı bulunmuşlardır ve bu durumun yağın odunda mekanik bir engel oluşturması sebebiyle meydana geldiğini belirtmişlerdir.

Temiz vd. (2010a) yaptığı çalışmada bitkisel yağlarla (soya, fame ve bezir yağı) empenye ettikleri sarıçam odunlarının yarım saat sonunda en az teğetsel genişleme oranını bezir yağı ile empenye edilen örneklerde (yaklaşık %1 civarı) tespit etmişlerdir.

Tomak (2011a) yaptığı çalışmada sarıçam ve kayın odun örneklerini farklı konsantrasyonlarda (%1, %2 ve %5) önce borlu bileşiklerle (borik asit, boraks, tarım bor) ardından bitkisel yağlarla (findık, soya, mısır, ayçiçeği, kanola ve atık yağ) empenye etmiş ve örneklerin su alma oranlarını araştırmıştır. Çalışmada kullanılan bitkisel yağlarda herhangi bir şekilde reaktiflik özelliği kazandırılmadan yapılmış olup kullanılan bitkisel yağların retensiyon miktarları 379- 563 kg/m<sup>3</sup> arasında olduğu bulunmuştur. Sarıçam örneklerinin 336 saat su içinde bekletilmesi sonrasındaki su alma oranı (SAO) değerleri, sadece borlu bileşikler ile empenye edilmiş örnekler için %125-156 arasındadır. Borik asit + yağ ile muamele edilen örnekler için SAO değerleri %11-28; tarım bor + yağ ile muamele edilen örnekler için SAO değerleri %12,5-26; borik asit + yağ ile muamele edilen örnekler için SAO değerleri %17-40 ve sadece yağ ile empenye edilen örnekler için SAO değerleri %16-33, arasında bulunmuştur. SAO değeri 336 saat sonunda kontrol sarıçam örnekleri için %146 olmuştur. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde daha önce belirtildiği gibi yağlar odun boşluklarını doldurarak fiziksel olarak suyun odun yapısına girmesi engellenmiştir. Bunun için ise oldukça yüksek yağ retensiyon oranları kullanılmıştır.

Tomak vd. (2011c) yaptıkları çalışmada bitkisel materyallerden (findık, ayçiçeği, kanola, soya vb.) elde edilen yağlara borlu bileşenler katarak yaptıkları empenye işlemi sonrası mantar çürüklük testinde ağırlık kayıpları %7-13 oranında olmuştur. Bu ağırlık kayıplarına göre bitkisel materyallerden elde edilen yağların mantarlara karşı etkili olamadığı, sadece suyun hücreye girişini engelleyerek mantarların ihtiyaç duyduğu rutubetin alınmasını engelleyerek etki ettikleri düşünülebilir.

Lyon vd. (2007a), odun örneklerini farklı konsantrasyonlarda borik asit ile empenye ettikten sonra bezir, soya ve kanola yağı ile ikinci empenye işlemi uygulamışlardır. Bu

ikinci emprenye işlemi sayesinde borun odundan yıkanması geciktirilmiş, odunda yaklaşık olarak % 25-40 oranında borik asit kalmış ve en iyi sonucu ise bezir yağı ile emprenye ettikleri örneklerde bulmuşlardır. Bunun nedeninin ise bezir yağının yapısına ve kuruma özelliklerine bağlı olduğunu belirtmişlerdir.

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

Van Eckevelde vd. (2001) sarıçam odun örneklerini bezir yağı, odun yağı, hindistan cevizi yağı ve tall yağı ile muamele etmişler; su alma deneyinde 96 saat sonunda %66-89 oranında su iticilik kazandığı, su alma değerinin ise yaklaşık %20 civarında olduğu bulmuşlardır. Kuruyan yağlar (bezir yağı gibi) kuruma özelliklerinden dolayı oduna suyun girişini engelleyen bir tabaka oluşturduğundan su alma oranını düşürdüğü sonucuna varmışlardır.

Tomak (2011c)'in yaptığı çalışmada sadece bitkisel yağlarla (findık yağı, atık yağ, soya yağı, kanola yağı, mısır yağı, ayçiçeği yağı) emprenye ettiği yıkanmamış sarıçam örneklerinde *Coniophora puteana* mantarına karşı ağırlık kayıplarının %7-13 arasında, yıkanma sonrasındaki ağırlık kayıplarının ise %10-16 arasında çıktığı belirlenmiştir.

Temiz vd. (2008c), bitkisel yağla (biyo-yağ) emprenye ettikleri sarıçam odun örneklerinin esmer ve beyaz çürüklük mantarlarına karşı dayanımlarının örneklerin retensiyon miktarına bağlı olduğu ve retensiyon miktarı arttıkça odunun çürüklük mantarlarına karşı dayanımı arttığını belirtmişlerdir. Odunun rutubet içeriği azaldıkça odunun mantarlara karşı biyolojik dayanımının artmış olduğu bildirilmiştir.

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

Spear vd. (2006) bezir yağı ve kanola yağı ile emprenye ettikleri Korsika çamı odununda *Coniophora puteana* mantarına maruz bırakma sonrasında meydana gelen ağırlık kaybının %8, kontrol örneklerinde ise %20 olarak bulmuşlardır.

Köse (2012), odun katranı ve epoksitlendirilmiş bezir yağını (EBY) farklı kombinasyonlarda sarıçam diri odununa empenye etmiştir. 48 saat sonunda sadece odun katranı ile empenye edilen örneklerde su alma oranı %14-59 arasında bulunurken odun katranı + EBY ile empenye edilen örneklerde %2-21 oranında bulunmuştur. Bu örneklerin retensiyon miktarları (44-100 kg/m<sup>3</sup>) epoksitlendirilmemiş yağlarla empenye işlemi yapılan çalışmalardaki retensiyon miktarlarına (400-600 kg/m<sup>3</sup>) oranla oldukça düşük olduğu bildirilmiştir. Ancak bu çalışmada epoksitlendirilmiş bezir yağına herhangi bir fungusit ve/veya insektisit ilave edilmemiştir.

Sailer vd (1998) kenevir ve bezir yağı ile empenye ettikleri odun örneklerin %25'ten daha az rutubet içerdiğini, böylece mantar etkisine karşı dayanım kazandığını belirtmişlerdir. Ancak diğer çalışmalarda ise *Trametes versicolor* ve *Coniophora puteana* mantarlarına maruz bırakılan örneklerdeki rutubet içeriği %25-30 arasında bulunmuştur (Temiz vd., 2013a, b).

Odun korumada bezir yağı, soya yağı, palmye yağı, hindistan cevizi yağı, ayçiçek yağı gibi birçok bitki yağı kullanılmıştır. Ancak bu yağların hiçbiri fungusit/insektisit bir özellik göstermemektedir. Fungisit ve insektisit özellik gösterenlerde ise etki çok azdır. Tall ve piroliz yağları bu tür yağlara örnektir. Paaanen ve Ritschkoff (2002), tall yağı, kolza tohumu yağı ve keten tohumu yağını oduna empenye etmişler ve *Coniophora puteana*, *Coriolus versicolor* ve *Poria placenta* mantarlarına ve yumuşak çürüklük mantarlarına karşı dayanımını incelemişlerdir. Yağların beyaz ve esmer çürüklük mantarı üzerinde zehirli bir etkiye sahip olmamasına rağmen yumuşak çürüklük mantarına karşı özellikle de tall yağının iyi bir etki gösterdiği sonucuna varmışlardır.

Piroliz yoluyla elde edilen biyoyağlar fenolik bakımından oldukça zengindirler. Sağlık açısından tehlikeli olan polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) içermeyen biyoyağlar mantar ve böceklere karşı iyi bir koruma sağlar ve kreozota karşı iyi bir alternatiftir (Temiz vd., 2010b).

Yapılan çalışmalarda elde edilen bulgular göstermiştir ki bitkisel yağlar daha önceden de bahsedildiği gibi odunda su alımını fiziksel olarak engellemekte bunun sonucunda da mantara karşı bir dayanım gösterdiği bildirilmektedir (Temiz vd., 2008c; 2010a; Terziev ve Panov, 2011; Tomak, 2011a).

## 1.6. Bitkisel Yağların Odun Korumada Kullanılmasını Sınırlandıran Etmenler

Bitkisel yağların odun koruma endüstrisi için yararları olmasına rağmen kullanılabilirliğini sınırlandıran sakıncaları da vardır. İyi bir etkinlik için oldukça fazla miktarlarda yağa ihtiyaç duyulması (ekonomik olmaması), yağın zamanla odundan dışarıya çıkma (kanama) eğilimi ve yağların fungusit özelliğinin bulunmaması bu sakıncaların en önemlilerindendir. Bitkisel yağların odun yapısı içerisinde etkili olabilmesi için gereken yağ miktarı çok yüksek olmalıdır. Odundaki yağ miktarı (retensiyon) artmasıyla odunun mevcut ağırlığı artacak, bu da yöntemi pahalı ve pratik uygulamalardan uzak kılacaktır. Olsson vd. (2001), yüksek yağ absorpsiyonu ile odun traheidlerinde yıkımlanmalar olduğunu ve böylece mekanik direncin olumsuz yönde etkilendiğini rapor etmişlerdir. Ayrıca, yüksek yağ retensiyonu üst yüzey işlemlerini de zorlaştırmaktadır. Retensiyon değeri arttıkça yağın zamanla geri çıkma eğilimi olmakta ve böylece odun içine oksijen girişi engellenmekte; bu da yağın polimerleşmesini ve oksidasyonunu önlemektedir. Polimerleşmemiş yağ odun yüzeyinde ıslak ve kötü bir görünüme ve zamanla etkinlik kaybına neden olmaktadır (Koski, 2008, Tomak, 2011a).

Kuruyan yağlar hava ile temas ettiğinde oksidasyona uğrayarak odun yüzeyinde sert ve sağlam koruyucu bir film tabakası oluşur. Odun yüzeyinde oluşan mikroçatlaklar ise odunun yağ ile empenye edilmesiyle kapanır (Jebrane vd, 2015a; Humar ve Lesar, 2013; Evans vd, 2009) ancak odunun hidroksil grupları ile su itici maddeler (örneğin yağlar) arasında kovalent bir bağ olması gerektiği için odunun su alması tamamen engellenemez. Yağ ile empenye edilmiş ve uzun süre su içerisinde kalan ağaç malzemenin su itici özelliği empenye edilmemiş kontrol örneğinden farksız olacaktır. Yağlar ile empenye edilen ahşap malzemelerin normal koşullarda Tehlike sınıfı 2 ve 3 için iyi bir performans göstereceği bildirilmektedir (Humar ve Lesar, 2013).

Biyoyağlar ile ilgili çalışmalar literatürde mevcuttur (Kartal vd. 2004; Mazela 2007; Temiz vd., 2010b). Mantar ve böceklere karşı iyi bir zehirlilik etki göstermelerine rağmen odundan sızma problemi en büyük sakıncasıdır (Temiz vd., 2010b). Mantarlara karşı az bir etki gösteren bu yağlar odunun rutubet miktarını azalttığı ve aşırı yağ yüklemesi ile odundaki gözeneklerin kapanmasıyla mantarların gelişmesi için gerekli olan oksijen miktarı engellenmektedir (Terziev ve Panov, 2011).

Ulvrona vd. (2012) yaptıkları çalışmada sarıçam odun örneklerini bezir yağı ile 156-208 kg/m<sup>3</sup> retensiyon aralığında empenye etmişlerdir ve *Coniophora puteana*

mantarına karşı etkinlikleri açısından kontrol örnekleriyle kıyaslandığında çok büyük bir fark göstermemiştir. EN 113 standardına göre sadece yağlar ile emprenye edilen örnekler üzerinde yapılan çürüklük testlerinde bu örneklerin mantarlara karşı yeterli etkiyi gösterebilmeleri için retensiyonun  $320 \text{ kg/m}^3$ 'ü aşması gerektiği bildirilmiştir (Terziev ve Panov, 2011; Sailer ve Rapp, 2001). Ancak yüksek retensiyonda oduna yağ emdirmek ekonomik olarak uygun olmamakta ve odundaki oksijen miktarının az olmasından dolayı yağın odundan sızmasına neden olmaktadır. Ancak düşük retensiyonda yağ ile emprene edilen odun örneklerine fungusit/insektisit özellik taşıyan kimyasalların (borik asit vb.) ilave edilmesiyle odun ve yağ arasında sinerjik etki sağlanmış ve mantarlara karşı dayanıklı hale getirilmiştir (Terziev ve Panov, 2011; Temiz vd. 2013b).

Odun korumada yağların kimyasal olarak modifikasyona uğratarak kullanılması yeni bir gelişmedir. Bitkisel yağlara reaktiflik kazandırılmasında literatürde uygulanan yöntemlerin başında epoksitlendirme (sülfirik asit, asetik asit, metanol, triolein, metil-olea, bütan-1-tiol, dietilamin, akrilik asit, etan-1,2-diol, dietanolamin veya laktik asit gibi katalizörler yardımıyla) gelmektedir. Ayrıca, ozonoliz, hidroformülasyon, yağ asitlerinin dimerizasyonu, metatezis ve alkoksikarbonilasyon, esterifikasyon, transesterifikasyon gibi yöntemler mevcuttur (Petrovic, 2010). Literatür taraması ve daha önceki yaptığımız ön denemeler neticesinde epoksitlendirme yönteminin yağların odun korumada etkin olarak kullanılabilmesi için daha uygun olduğu düşünülmektedir.

### **1.7. Epoksidasyon Yöntemleri**

Epoksidasyon yöntemleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir (Saurabh vd., 2011):

- Geleneksel kimyasal uygulama yöntemi ile (in-situ) epoksidasyon,
- Asit iyon değişim reçinesi kullanılarak yapılan epoksidasyon,
- Enzimler kullanılarak yapılan epoksidasyon,
- Metal katalizörü kullanılarak yapılan epoksidasyon.

### 1.7.1. Geleneksel Kimyasal Uygulama Yöntemi ile Epoksidasyon

Epoksidasyonun en çok kullanılan yöntemidir. Bu yöntemde bir karboksilik asidin konsantre hidrojen peroksit ile reaksiyona sokulmasıyla yerinde (in-situ) oluşturulmuş perasitler kullanılarak gerçekleştirilir (Saurabh vd., 2011).

Dinda vd. (2008) sıvı inorganik asitler ile (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) yardımıyla katalize ettikleri hidrojen peroksiti kullanılarak pamuk yağını epoksidasyon işlemine tabi tutmuşlardır. Ayrıca karboksilik asitlerden asetik asit ve formik asidi oksijen taşıyıcı olarak kullanmışlardır. Asetik asidin formik aside göre daha etkili bir oksijen taşıyıcı olduğunu bulmuşlardır. Katalizör olarak kullandıkları sıvı inorganik asitlerden ise H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün en etkili ve verimli olduğunu tespit etmişlerdir.

Meyer vd. (2008) soya fasulyesi ve jatrofa (hint fıstığı) yağının geleneksel yöntemle epoksidasyonu üzerinde çalışmışlardır. Epoksidasyon tepkimesinin 50°C'de atmosfer basıncında yaklaşık 10 saat boyunca gerçekleştirmişlerdir. Maksimum reaksiyon verimini soya yağından (%83,3) elde etmişlerdir.

Benzer şekilde Cai vd. (2008) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> varlığında peroksi asetik asit yardımıyla epoksitlendirme işlemine tabi tuttıkları soya yağı, ayçiçek yağı ve mısır yağının epoksitlendirme kinetiğini incelemişlerdir. Soya yağının en yüksek dönüşüm oranına ve en düşük aktivasyon enerjisine sahip olduğunu bulmuşlardır.

Hidrojen peroksit kullanarak mahua yağının epoksidasyon reaksiyonu Goud vd. (2006) tarafından yapılmıştır. Epoksitlendirme işlemine optimize etmek için katalizör tipi, sıcaklık, karıştırma hızı gibi çeşitli parametreleri ve faktörleri incelemişlerdir. Ayrıca mahua yağının epoksitlendirilmiş mahua yağına dönüştürülmesiyle ekonomik değerinin arttırılabileceğini de belirtmişlerdir. Katalitik inorganik asitler (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>) varlığında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve glasiyal asetik asiti oksijen taşıyıcı olarak kullanmışlardır. Oksiran gruplarında çifte bağların en yüksek dönüşüm oranı için inorganik katalizörlerden, en iyi verim ise sülfirik asitten elde edilmiştir.

Doymamış bitkisel yağların epoksidasyonunda en yaygın olarak kullanılan yöntem in-situ epoksidasyondur.

İn-situ epoksidasyonda hidrojen peroksit oksijen donar olarak, asetik veya formik asit ise peroksijen taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. Bunun yanında perasit oluşumu hızlandırmak için asit katalizörleri (sülfirik asit veya güçlü katyon değişimleri) gerekir. Performik asit oluşumu güçlü bir asit gerektirmez (Saurabh vd., 2011).

Epoksitlendirilmiş bitkisel yağlar birçok ticari uygulamalarda kullanılmaktadır. Klor içeren reçinelerde plastikleştirici ve sabitleyici olarak, ısı ile sertleşen plastik malzemede (termoplastik), gres gibi yağlayıcı maddelerde katkı maddesi olarak, kozmetik ve ilaç sektöründeki formülasyonlarda, üretilen esaslı köpüklerde ve ahşap korumada empenye maddesi olarak kullanılmaktadır (Campanella vd., 2004).

Yağlardaki epoksi grupları anyonik ve katyonik polimerizasyon ile polimerleştirilebilir. Anyonik polimerizasyon metal hidroksitler, oksitler, amidler, alkoksitler, metal alkil vb. ile başlatılabilir. Katyonik polimerizasyonda ise epoksi grubunun oksijen atomu oksanyum iyonu içerisinde protonlanmasıdır (Oğian, 2004).

### **1.7.2. Asit İyon Değişim Reçinesi Kullanılarak Yapılan Epoksidasyon**

Küçük sarımsı organik polimer boncuklarından oluşan Asit İyon Değişim Reçinesi (AİER) çözünmeyen jel tipi bir katalizördür. Peroksi asit  $H_2O_2$  (hidrojen peroksit) karboksilik asit ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilir. Peroksi asit, katalizör gözeneklerine girerek katalizör ile etkileşime geçer. Böylece AİER reaktöre yüklendiğinde gözenekler peroksi asit ile doldurulur. Triglicerid AİER'in jel türü yapısına giremediği için düşük oksiran bozunmasına neden olur (Wool, 2005).

Doymamış yağ asitlerinin peroksi asit kullanarak (peroksiformik veya peroksi asetik asit) AİER varlığında oksiran halkalarına dönüştürülmesinin farklı bitkisel yağlar için farklı dönüşümleri araştırılmıştır. Petrovic vd. (2002) katalizör olarak AİER varlığında peroksi formik ve peroksi asetik asit ile toluende soya yağının kinetik ve yan reaksiyonları üzerinde çalışmışlardır. Peroksi asetik asitin peroksi formik asitten daha az etkili olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca AİER peroksi asitleri sentezlemek için katalizör olarak kullanılabileceğini ve ardından bitkisel yağların yerinde epoksidasyonu yapılabileceğini belirtmişlerdir. İyon değiştirici reçineyle katalize edilmiş soya yağının yerinde epoksidasyonun kinetik çalışması incelenirken AİER kullanmanın çeşitli yararları olduğunu belirtmişlerdir. Bunlar arasında, bitkisel yağın geleneksel yöntemle epoksidasyonunda seçiciliğin geliştirilmesi ve istenmeyen yan reaksiyonların belirli bir seviyeye indirilebilmesi belirtilebilir.

Goud vd. (2006) katalizer olarak Amberlite IR-120 asidik iyon değişim reçinesi varlığında sulu hidrojen peroksit ve asetik asit ile karanja yağının yerinde epoksidasyonu üzerinde çalışmışlardır. İncelenen değişkenler; karıştırma hızı, sıcaklık ve katalizör



yüklemesidir. 55 °C- 65 °C sıcaklık aralığında çifte bağların oksiran gruplarına dönüşümünün maksimum olduğunu ve reaksiyon süresinin de minimum olduğunu tespit etmişlerdir (Goud vd., 2007).

Mungroo vd. (2008) oksijen taşıyıcı olarak asetik asit ve katalizör olarak AIER (%22 yükleme) ile kanola yağının epoksidasyonu üzerinde çalışmışlardır. AIER'in yeniden kullanılabilir olduğu ve aktivitede gözle görülür bir kayıp sergilediği bulunmuştur.

### 1.7.3. Enzimatik Yöntemle Epoksidasyon

AIER yöntemindeki oluşan yan reaksiyonlardan kaçınmak ve işlemi daha çevre dostu yapmak için epoksitlendirme işlemi için enzimatik yöntem denenmiştir. Katalizör olarak Candida Antartica lipazı kullanılmaktadır. Epoksidasyon için enzimatik katalizör, kimyasal uygulamaya iyi bir alternatiftir. Enzimatik reaksiyonu sınırlandıran asıl neden reaksiyon koşulları altında lipazın düşük kararlılığıdır. Biyokatalizör reaksiyonlarda enzimatik aktivitenin, hidrojen peroksit konsantrasyonlarının yükselmesi veya sıcaklık etkileri nedeniyle kaybolabileceği bulunmuştur. Ayrıca yapılan bazı araştırmalar da 50°C'nin üzerinde hidrojen peroksit ayrılması nedeniyle Candida antartica B lipazının sabit kaldığını göstermiştir (Saurabh vd., 2011).

Bjorkling vd. (1990) enzimatik epoksidasyon ile ilgili ilk çalışmayı yapmıştır. Daha sonra bitkisel yağ dönüşümlerinin çevreye daha uygun olması için endüstriyel ölçekli sentezlerin sınırlarını azaltmaya yönelik ilerlemeler kaydetmişlerdir.

Ursala vd. (2008) kimya endüstrisi için yenilenebilir bir hammadde olarak yağlarla yeni sentez çalışırken yağların epoksitlendirilmesi ile mükemmel bir stabilite ve aktivite sergilediği ve bu bu yağların birçok kez tekrar kullanılabilirliğini belirtmişlerdir.

Warwel (1999) lipaz katalizli perhidroliz ile bitkisel yağların (bezir yağı, ayçiçek yağı, soya yağı, kolza tohumu yağı) tam ve kısmi epoksidasyonu üzerinde çalışmışlardır. Lipaz biyokatalizörü kullanarak epoksidasyonun çok seçici olduğunu ve epoksidasyon dönüşüm oranının %90'ını aştığını bulmuşlardır.

#### 1.7.4. Metal Katalizörü Kullanarak Yapılan Epoksidasyon

Birçok araştırmacı oksiran içeriğini ve epoksidasyon reaksiyon verimliliğini arttırmak için katalizör olarak titanyum, tungsten gibi metalleri denemişlerdir (Saurabh vd., 2011).

Perasit oksidan katalizör olarak mineral asitlerin kullanıldığı bir karboksilik asitin hidrojen peroksitle reaksiyona girdiğinde (in-situ reaksiyon) elde edilir. Epoksi yağ bileşikleri perasit işlemi ile endüstriyel ölçekte elde edilebilmektedir. Ancak perasit işleminin bazı sakıncaları bulunmaktadır. Bunlar;

- Asit katalizli oksiran halka açılması nedeniyle epoksitlendirilmiş ürünlere karşı seçicilik nispeten düşüktür,
- Daha ileri uygulamalar için zararlı olabilecek asidik yan ürünlerin ayrılması kolay değildir,
- Yüksek konsantrasyonlu hidrojen peroksit ve güçlü asitlerin kullanımı tehlikelidir ve korozyon problemine neden olur (Saurabh vd., 2011).

Tüm bu sakıncalarından dolayı son yıllarda daha sürdürülebilir bileşikler ve teknolojiler kullanarak farklı süreçler araştırılmıştır.

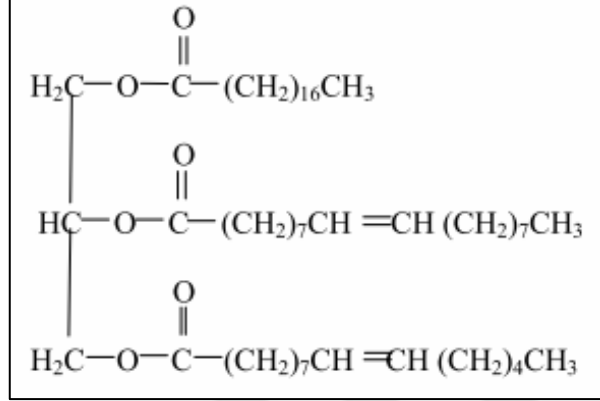
Mohamed vd. (2007) katalizör olarak tungsteni kullanarak ayçiçek yağının epoksidasyon kinetiği üzerinde çalışmışlardır. Ancak peroksi asid sistemi ile karşılaştırıldığında daha az dönüşüm elde etmişlerdir.

#### 1.8. Bitkisel Yağların Epoksitlendirilmesi

Temiz vd. (2008c) yaptıkları çalışmada bitkisel yağların odun yapısı içine bağlanması için esterleme ve polimerizasyon yöntemlerini denemişlerdir. Esterleme reaksiyonlarında organik asitler denenmiş olup odunda yağların polimerizasyonu için etkili olmadığı belirlenmiştir. Devam eden çalışmalarda ise yağların reaktivlik kazandırılmasında epoksitlendirme reaksiyonunun etkili olabileceği belirlenmiştir (Temiz vd. 2008a; Temiz vd., 2013a,b).

Bitkisel yağlar ağırlıklı olarak trigliserid molekülleridir. Bitkisel yağlarda gliserol molekülü, doymuş ve doymamış yağ asitlerinin üç yağ asidi zincirine bağlanır. Doymuş yağ asitlerinde iki karbon-karbon atomu arasında sadece tek bağ bulunurken; doymamış

yağ asitlerinde iki karbon-karbon atomu arasında iki veya üçlü bağ bulunmaktadır. Şekil 1'de bir trigliseridin genişletilmiş yapısı görülmektedir.



Şekil 1. Trigliserid yapısı

Yağlar, doymuş ve doymamış yağ asitlerinin gliserin esterleridir. Vakslar ise yağ asitlerinin diğer alkollerle olan esterleridir (Deniz, 2012). Yağ asitleri ( $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ ) çift karbona sahip uzun düz zincirli monokarboksili asitlerdir. 4-36 C'lu hidrokarbon zincirinin ucunda karboksil grubu ( $-\text{COOH}$ ) bulunur. Gliserin (Gliserol) ise üç hidroksil grubu içeren bir alkol olduğundan üç mol yağ asidiyle birleşerek esterleşir. Yağ asitleri ve gliserol arasında kurulan bağa ester bağları denir (Wool ve Sun, 2011).

Yağ asitlerinin sınıflandırılması aşağıdaki gibidir:

1. Hidroksi yağ asitleri,
2. Eikozanoidler,
3. Doymuş yağ asitleri,
4. Doymamış yağ asitleri.

Hidroksi yağ asitleri ek gruplu yağ asitleri olarak da adlandırılır. Hidrokarbon zincirinde bazı hidrojen atomları yerine hidroksil grubu yer alır. Buna örnek olarak nervonik asid, serebronik asid (beyin glkolipitlerinde) verilebilir. Eikozanoidler (halkalı yapılu yağ asitleri) 20 C'lu polienoik yağ asitlerinin türevleridir. Örnek olarak lipoksinler, tromboksanlar verilebilir. Doymuş yağ asitleri yapılarında çifte bağ içermezler. Doymuş yağ asitlerindeki hidrokarbon zincirleri tek bağa sahip olması nedeniyle kendi etrafında dönebilir. Odundaki doymuş yağ asitleri; palmitik, laurik, stearik vb. olarak adlandırılır. Doymamış yağ asitleri yapısal özelliğinde bir veya birden fazla çifte bağ içerir. Odundaki

doymamış yağ asitleri oleik, linoeik, linolenik, pinoleik gibi isimlerle adlandırılır (Wool ve Sun, 2011).

Yağlardaki çifte bağlar polimerizasyon için yeterince aktif değildir. Bu çifte bağları epoksi, hidroksil, akrilat, karboksil grup gibi reaktif gruplara dönüştürülerek aktif hale getirilirler (Saithai vd., 2013; Guo vd., 2000). Bitkisel yağlar katalizör olarak sülfirik asit varlığında hidrojen peroksit ve asetik asit ile epoksidasyon ile epoksitlendirilerek aktif hale getirilir (Saithai vd., 2013; Saurabh vd., 2011).

Epoksidasyon reaksiyonu genel olarak önce perasetik asitin oluşumu ardından perasetik asitin çifte bağlarla reaksiyonu olarak iki aşamada gerçekleşir. Kuvvetli asitin varlığı ile oksiran halkalarının açılması sağlanır. Epoksidasyonun gerçekleşmesi için lipaz ile katalize edilen kemo-enzimatik sentezi de kullanılabilir. Ancak, peroksi asit ile epoksidasyon endüstride çok daha elverişli ve ekonomik olarak uygulanabilmektedir (Saithai vd.,2013; Xia ve Larock, 2010).

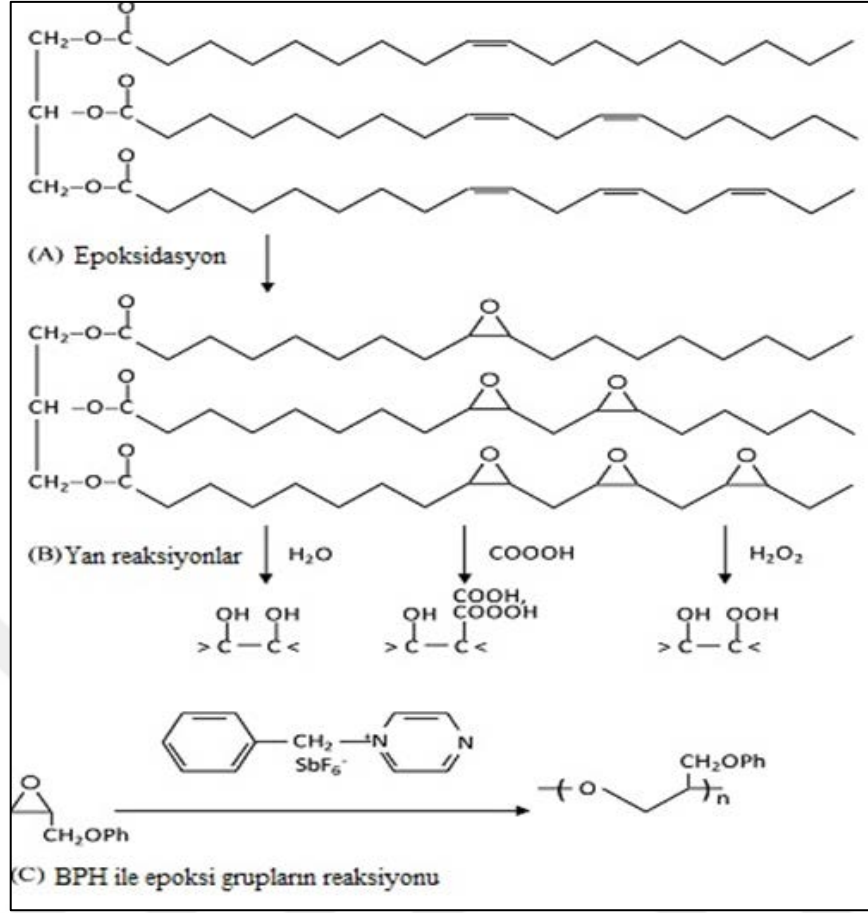
Bitkisel yağlardaki doymamış yağ asitleri epoksitlendirme ile değerli bir ürün haline getirilirler. Bazı doymamış yağ asidi içeren bitkisel yağlardaki karbon-karbon çifte bağları ile perasitlerin reaksiyonu bitkisel yağları epokside edebilir. Bitkisel yağların epoksidasyonu karbon-karbon çifte bağları ile aktif oksijenin bir reaksiyonudur.

Yağların epoksitlendirme işleminde 4 yöntem mevcuttur:

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).

Yağların epoksidasyonu ise 3 aşamada gerçekleşir:

1. Peroksiasetik asidin meydana gelmesi,
2. Peroksiasetik asidin ve çifte bağların reaksiyonu,
3. Yan reaksiyonlar- epoksi gruplarının hidroliz edilmesi sonucu degradasyona uğratılması (Şekil 2), (Saremi vd., 2012).



Şekil 2. (A) epoksidasyon, (B) yan reaksiyonlar, (C) Benzil piaziniyum heksafluoroantimonate (BPH) ile epoksi gruplarının reaksiyonu

Bitkisel yağlardaki çifte bağlar odun koruma işlemi için reaktif kısımlar olarak kullanılırlar ve epoksitlendirme ile işlevsel hale getirilebilirler. Epoksitlendirilmiş yağ oksiran halkalarını içerir. Epoksit kelimesi epoksi halkasındaki üç elemandan oluşan eterler için kullanılır (Saurabh vd., 2011).

Ekonomik, yenilenebilir, bol miktarda, çevre dostu ve zararsız olması nedeniyle epoksitlendirilmiş bitkisel yağlar son yıllarda, özellikle kimya, plastik, polimer endüstrisinde önemli ölçüde kullanılmaktadır.

Genellikle kanola yağı, mısır yağı, zeytinyağı, pamuk tohumu yağı, bezir yağı, soya yağı ve keten tohumu gibi yağlar dünyanın her yerinde bol miktarda bulunmaktadır. Bu bitkisel yağlar arasında palmye yağı, soya yağı, keten tohumu yağı (bezir yağı) ve ayçiçeği yağı dünya genelinde en önemli bitkisel yağlardır. Bu yağlar piyasanın %80'ininden daha fazlasını oluşturmaktadır. Hızla artan popülasyon ve gelişen yaşam şartları nedeniyle her geçen yıl artacağı tahmin edilmektedir (Tan ve Chow, 2010).

Literatürde epoksitlendirilmiş bitkisel yağların odun korumada kullanılması ile ilgili birkaç çalışma yapılmıştır. Örneğin Terziev ve Panov (2011), yağ retensiyonun 80-100 kg/m<sup>3</sup> olduğu aralıkta odunu epoksitlendirilmiş yağ ile emprenye etmişler ve odunun boyutsal kararlılığını %50-60 arasında bulmuşlardır.

Temiz vd. (2013b) epoksitlendirilmiş bezir yağı ile emprenye ettikleri odun örneklerine uyguladıkları böcek testi (*Hylotrupes bajulus*) sonucu hayatta kalan larva oranını kontrol örneklerine göre daha fazla bulmuşlardır. Aynı çalışmada *Coniophora puteana* ve *Trametes versicolor* mantarları kullanılarak yapılan EN 113 çürüklük testi sonucuna göre epoksitlendirilmiş bezir yağı ile emprenye edilen örnekler %3'ün altında ağırlık kaybına uğradığını belirtmişlerdir.

Panov vd. (2010), OsO<sub>4</sub> (osmium tetroksit) yardımıyla bezir yağını epoksitlendirerek odun hücre çeperi bileşenleri ile bağ yapmasını sağlamış ve 90-200 kg/m<sup>3</sup> gibi düşük retensiyon değerlerinde odunun su iticiliği artırılmıştır.

### 1.9. Epoksitlendirme İşlemi için Seçilecek Yağlarda Aranılan Özellikler

Epoksitlendirme işlemi için seçilecek bitkisel yağlarda aşağıdaki özellikler bulunmalıdır:

- Doymamış yağ asit içeriği (oleik, linoleik, linolenik vb.) oldukça yüksek olmalıdır. Çünkü epoksitlendirme işlemi doymamış yağ asitlerindeki çifte bağlar ile katalizör (hidrojen peroksit, asetik asit, formik asit, gliserid esterler gibi) arasındaki reaksiyondur (Tablo 3).
- Yüksek iyodin değerine ve oksiran oksijen içeriğine sahip olmalıdır (Tablo 4). İyodin değeri doymamış yağ asitlerine özgü bir değerdir ve yağlarda doymamışlığın ölçüsüdür. Bir yağdaki (100gr) çifte bağların doyurulması için gereken iyot miktarıdır (ml). Oksiran oksijen içeriği ise epoksi gruplarında görülür ve bir oksijen atomu içeren üç üyeli halkalı bileşiklerdir.

Tablo 3. Bazı yağların bileşimi

	C: D (p)	Yağ Asidi (%)					
		Bezir yağı	Soya yağı	Turp tohumu yağı	Pamuk tohumu yağı	Fıstık Yağı	Kanola Yağı
Palmitik	16:0	4,65	10,36	6,13	19,09	9,49	4,3
Stearik	18:0	3,75	4,49	1,90	2,53	2,51	2,0
Oleik	18:1(1)	19,3	21,42	23,87	18,46	54,13	64,0
Linoleik	18:2(9,12)	15,13	53,54	13,46	55,47	23,80	18,4
Linolenik	18:3(9,12,15)	52,67	7,94	5,34	0,28	2,06	7,2
Araşidonik	20:0	0,5	0,5	0,68	0,21	3,16	0,6
Gadoleik	20:1	0,12	0,37	8,58	0,12	0,17	1,1
Erusik	22:1(9)	0,19	0,4	31,76	0,16	0,72	NA

C: karbon sayısı, D: doymamış yağ asidi sayısı, p: doymamış yağ asitindeki karbonun pozisyonu

Tablo 4. Bazı yağlardaki çifte bağlar ve iyodin değerleri

Bitkisel Yağlar	Çifte Bağlar	İyodin değeri (m/100 gr)
Palmiye yağı	1.7	44-58
Zeytinyağı	2.8	75-94
Yerfıstığı yağı	3.4	80-106
Pamuk tohumu yağı	3.9	90-119
Kolza tohumu yağı	3.8	94-120
Mısır yağı	4.5	102-130
Susam yağı	3.9	103-116
Ayçiçek yağı	4.7	110-143
Soya yağı	4.6	117-143
Bezir yağı	4.6	168-204

Epoksitlendirme işlemi için bezir yağı ve soya yağı günümüzde kullanılan en popüler yağlardandır. Tablo 3 ve Tablo 4’de görüldüğü gibi iyodin değerleri ve doymamış yağ asit oranları bu iki yağ için oldukça yüksektir. Bu nedenle bu tez kapsamında bezir ve soya yağı kullanılmıştır.

Bezir yağı, keten tohumlarını ısıtmakla elde edilen yağdır. Tohumunda %35-45 oranında bulunan ve üstün özelliklere sahip kuruyan yağlardandır. Bezir yağı diğer yağlar gibi trigliserit bir yağdır ve büyük oranda  $\alpha$ -linolenik asit (%51,9 -55,2), palmitik asit

(%7), stearik asit (%3,4 -4,6), oleik asit (%18,5 -22,6) ve linoleik asit (%14,2 -17) içerir. Bezir yağı özellikle havadaki oksijene maruz kalan polimerizasyon reaksiyonlarına duyarlıdır. Bu polimerizasyon “kurutma” olarak adlandırılır. Kurutma işlemi belirli koşullar altında bir yangın tehlikesi teşkil edecek şekilde ekzotermik olabilir. Erken kurumayı önlemek için keten tohumu yağı bazlı ürünler (yağlı boya, macun) hava geçirmez kaplarda saklanmalıdır (Onurlubaş, 2007).

Bezir yağı tek başına ahşabın derinliklerine kadar nüfuz ederek çok uzun süre güzelliğinden bir şey kaybetmeden korunmasını sağlar. Suya maruz ahşabın suya ve rutubete karşı direncini arttırarak çürümesini önler. Tabii görünüş için sadece beziryağlı bırakılabileceği gibi üzerine vernik de uygulanabilir. Her türlü ahşabın rengini koyulaştırarak dekoratif güzelliğinin daha da belirginleştirilmesinde kullanılır Bezir yağı su itici özelliği sayesinde odunu mantarlara karşı korur ve odunda boyutsal stabilite sağlar (URL-2, 2016).

Bezir yağı genelde gıda dışı uygulamalarda ahşap korumada emprenyede, vernik uygulamalarında, yağlı boyalarda pigment birleştirici olarak, macunda plastikleştirici ve sertleştirici olarak kullanılmaktadır. Genel olarak, bitki yağlarının, kaplamalar, mürekkepler, plastikleştiriciler, yağlayıcılar ve boyalar da dahil olmak üzere çok çeşitli endüstriyel ürünler için yenilenebilir hammadde olduğu ifade edilebilir (Adekunle, 2015).

Soya yağı, *leguminosae* familyasından *Glycine max* türlerinin tohumlarından elde edilir. Bugün, dünyada yaklaşık 90.000.000 hektarlık alanda soya tarımı yapılmakta ve yıllık 200.000.000 ton civarında bir üretim gerçekleşmektedir. Dünyada en fazla soya ekimi ve üretimi yapılan ülkeler sırasıyla, ABD, Brezilya, Arjantin, Çin ve Hindistan’ dır (URL-3, 2017). Soya yağı %4-11 linolenik, %44-62 linoleik asit içeriği ile linolenik grubu yağlar arasında yer almaktadır. Soya yağının toplam doymuş yağ asidi içeriği ise %9-20 arasında değişmektedir. Soya yağı triterpenler, steroller ve kokoferoller gibi yağın sabunlaşmayan bileşenlerini değişik oranlarda içermektedir. Nötr soya yağının %0.06 triterpenleri ve %0.42 sterollerini içerdiği, rafine soya yağının toplam tokoferol içeriğinin ise 600-1000mg/kg yağ olduğu belirtilmektedir. Ancak yüksek orandaki tokoferol içeriğine rağmen, %4-11 arasında değişen linolenik asit miktarı soya yağının oksidatif stabilitesini düşürmektedir. Ham soya yağının oksidatif stabilitesi ise daha yüksektir (Öner, 2006).

Soya yağı gıda sektöründe salata sosu, margarin, mayonez gibi ürünlerde önemli oranda kullanılmaktadır. Ayrıca mürekkep, soya mumları, plastikleştirici, boya kalemi gibi gıda dışı kullanım yerlerinde de değerlendirilmektedir (Wool ve Sun, 2005).



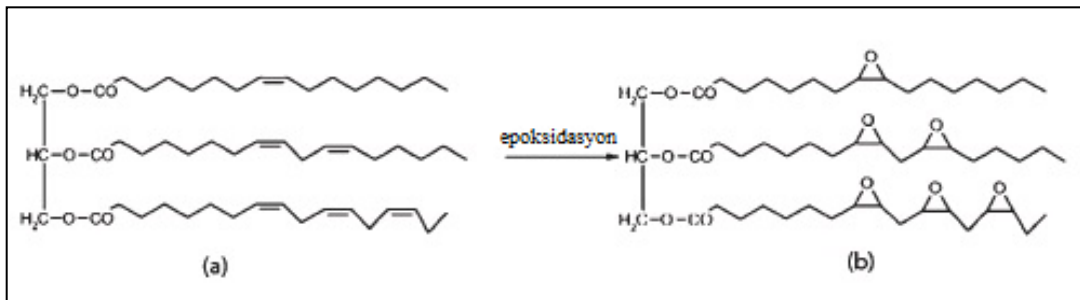
Epoksitlendirilmiş soya yağları kararlılığı ve esnekliği arttırmak için termoplastiklerde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Boquillon ve Fringant, 2000). Bezir yağı kuruyan yağ sınıfına girerken, soya yağı yarı kuruyan yağ sınıfına girer.

Bezir ve soya yağı Dünya’da en kolay ve en düşük maliyetli elde edilen yağlardan biridir (Takahashi vd., 2008). Tablo 5’te soya ve bezir yağının Amerika’daki ortalama satış fiyatları verilmiştir (USDA, 2017).

Tablo 5. USDA (2017) verilerine göre soya ve bezir yağının son 6 yıla ait ortalama satış fiyatları

Yıl	Dolar/ton	
	Soya yağı	Bezir yağı
2012	468,11	329,31
2013	489,94	337,23
2014	368,49	256,58
2015	324,56	260,23
2016	316,88	282,49
2017	295-335	195-235

Bezir yağı ve soya yağı gibi doğal yağlar polimer malzeme sentezlemesinde kullanılmaktadır. Bitkisel yağlardan çapraz bağlı termoset üretmek için, trigliseridler organik perasitler veya  $H_2O_2$  yardımıyla gerçekleşen epoksidasyonla işlevsel hale getirilmelidirler (Kim vd., 2012). Soya yağı (Zaher vd., 1989), bezir (Chen vd., 2002), kanola (Mungroo vd., 2008) ve pamuk tohumu (Dinda vd., 2008) gibi bitkisel yağlar epoksitlendirme işlemi için denenmişlerdir. Şekil 3’te bezir yağının epoksitlendirme işlemi görülmektedir.



Şekil 3. (a) bezir yağı yapısı. (b) bezir yağındaki çifte bağların epoksidasyonla açılması

Bezir yağı kimyasal olarak modifiye edilerek epoksitlendirilmiş bezir yağı olarak plastik endüstrisinde kullanılmaktadır. Chen vd., (2002), bezir yağının epoksitlendirilmesi perasidik asit, dioksiran ya da hidrojen peroksit kullanarak gerçekleştiğini bildirmiştir.

### **1.10. Odun Korumada Fungisitlerin Kullanılması**

Doğal veya sentetik yapıda olabilen fungusitler organik veya inorganik maddelerdir. Fungisitlerin zehirlilik özelliği veya zehirliliği geciktirici mekanizmaları, onların yapılarına veya biyoaktif fonksiyonel gruplarına bağlıdır. Borik asit gibi bazı fungusitler hem böceklere, hem bakterilere hem de diğer biyolojik zararlılara karşı zehirli özellik gösterebilirler (Lloyd vd., 1990; González-Laredo, 2015).

Kerestelerin mantar ve böceklere karşı korunmasında kullanılan kreozotun benzo- $\alpha$ -piren içermeyecek şekilde modifiye edilmesi ya da kolayca buharlaşabilen naftalen türevlerinin minimum miktarda olması ile birlikte inorganik ve organik fungusitlerin hayvanlar için 500 ppm'in üzerinde LD50'ye sahip olması gerekmektedir. Avrupa parlamentosu ve konseyinin 16 Şubat 1988 tarihli 98/8/EC sayılı direktifinde ve 1896/2000, 2032/2003, 1048/2005, 1849/2006 1451/2007 sayılı diğer komisyon tüzüklerinde (EC) belirtildiği gibi Avrupa pazarında 2014 yılından sonra sadece sınırlı sayıda aktif madde kullanıma izin verilmiştir (Krajewski ve Strzelczyk-Urbańska, 2009). Bu kısıtlamalardan ve yönetmeliklerden dolayı temelinde ağır metaller içeren ve uygulamada sınırlı olan fungusit aktif maddelerinin (sadece krom, kalay, arsenik vb. değil aynı zamanda bakır da) araştırılmasına olan ilgi gelecekte azalacaktır. Leithoff ve Blancquaert (2006) aktif maddelerinin mevcut bildirim bedelini 3,3 ile 6 milyon Euro arasında olduğunu bildirmişlerdir. Bu fiyatın %85-90'ı da o maddenin toksik olup olmadığının araştırılması ile ilgilidir. Bu mevcut bildirim bedelinin (0,2-0,5 milyon Euro) veya yeni odun koruma maddesinin tescili (0,2-0,5 milyon Euro) için daha düşük fiyatlar belirlenmesi gerekmektedir. Aksi takdirde yeni bir emprenye maddesinin tescillenmesi 30-40 milyon Euro'yu bulmaktadır (Reinprecht, 2008).

Fungisitlerin etkinliği tek bir parametreye bağlı değildir. Çünkü mantar hücreleri biyolojik ve çevresel birçok faktörden etkilenir. Ayrıca fungusitler mantar hücrelerini yıkımlama, büyümesini önleme ve mantarların odunla olan enzimatik reaksiyonunu yok etme gibi özellikler de gösterir. Laboratuvar ve arazi testleri için emprenye maddesinin minimum konsantrasyonu (%) ve retensiyon miktarını ( $\text{kg/m}^3$ ) bilmek fungusitlerin

etkinliği için önemlidir. Fungisitlerin etkinliğini belirleyecek diğer parametreler Tablo 6’da verilmiştir (Reinprecht, 2010; Gonzalez-Laredo, 2015).

Tablo 6. Odun korumada kullanılan fungusitlerin etkinlik parametreleri

Mantar hücresinin yüzeyinde fungusitlerin adsorpsiyon hızı	Adsorpsiyon hızı pH gibi fizikokimyasal değişkenlere bağlıdır.
Mantar hücresinde fungusit birikim oranı	Fungisitlerin mantar hucresleri tarafından tutunması.
Fungisit turi	Bazı mantarlar kimyasal fungusitlere karşı direnç gösterebilir.
Mantar hücresinin biyokütlesi	Bazı fungusitler mantarlarla etkileşime girdiğinde etkisiz hale gelebilirler. Bu yüzden daha yüksek konsantrasyonlarda uygulanmalıdır.
Fungisitlerin retensiyon ve konsantrasyonu	Minimum miktarda konsantrasyon ve retensiyon uygulamak uzun süreli etkili olmayabilir.
Çevresel faktörler	Abiyotik faktörler mantar hücresinin etkinliğini engelleyebilir. Aşırı sıcaklar mantar hucreslerini öldürebilir. Daha nemli koşullarda suda çözünen fungusitlerin difüzyonuna neden olabilir.

20. yy’da ağaç malzemeyi mantarları karşı korumak için aşağıdaki kimyasal maddeler kullanılmıştır: geleneksel kreozot yağları, çeşitli civa esaslı bileşikler ( $HgCl_2$ ), flor bileşikleri ( $NaF$ ,  $KF$ ,  $CuSiF_6 \cdot 6H_2O$ ,  $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ ,  $Na_2SiF_6 \cdot 6H_2O$  vb.), arsenik esaslı bileşikler ( $As_2O_3$ ,  $As_2O_5$ ,  $FeAsS$ ,  $Na_2HASO_4$  vb), bakır esaslı bileşikler ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ,  $CuO$ ,  $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ ,  $Cu-HDO$ ,  $CuN$  vb.), çinko esaslı bileşikler ( $ZnCl_2$ ,  $ZnO$  vb.), krom bileşikleri ( $Na_2Cr_2O_7$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $CrO_3$  vb.), kватerner alkil amonyum bileşikleri (DDAC, PCP ve organokalay bileşikleri TBTO = bis / tributiltin / oksit, ...) 1970-1990 yılları arasında yeni organik bileşikler keşfedilmiş ve mantarlara karşı oduna koruma maddesi olarak kullanılmıştır. Örneğin sulfamidler (diklofluanid, tolilfluanid vb.), karbamatalar (IPBC: 3-iyodo-2-propinilbutil-karbat), ditiyokarbatlar), triazoller (propikonazol, tebukonazor vb.) ve furanların biyolojik açıdan aktif olan grupları (furmeksiklok vb.) (Eaton ve Hale 1993; Reinprecht, 1996, Reinprecht, 2008; Richardson, 1993; Unger vd. 2001; Reinprecht, 2010). Yine bu yıllarda dış ortamda etkili oldukları bilinen florür, arsenik, bakır ve çinko moleküllerini içeren fungusitler genelde krom ile kombine (Wolmanit U, CC tuzları, CCB tuzları, CBZ tuzları, CCA tuzları, vs.) edilerek kullanılmıştır. (Dahlgren ve Hartford, 1972; Peek ve Willeitner, 1984). Ayrıca civa, florür, pentaklorfenol, organotin, kreozot ve kreozot türevleri ile kansorejen etkisi olduğu bilinen

benzo- $\alpha$ - piren gibi bileşiklerin insan sağlığına ve çevreye olan etkileri nedeniyle odun koruma maddesi olarak kullanımları 20.yy’da durdurulmuştur.

Bugünümüz olan 21.yy’da ise ağaç malzemenin mantarlara karşı korunmasında çevresel, ekonomik etkiler ve kanunlar gereği daha çevre dostu emprenye maddelerinin kullanılmasıyla ilgili baskılar artmıştır (Wallace ve Dickinson 2006). CCA ve diğer emprenye maddelerinin içeriğinde arsenik bileşiğinin kullanımına kısıtlamalar getirilmiştir (Preston, 2000; Evans, 2003).

Bugün odun korumada sıkça kullanılan önemli baz biyositlerin etki mekanizmaları Tablo 7’de verilmiştir (Reinprecht, 2010).

Tablo 7. Odun Korumada kullanılan bazı biyositlerin etki mekanizmaları

Biyosit	Etkinliği	
	Fungisit	İnsektisit
Bor Bileşikleri (Borik asit, boraks...)	+	+
Karbamatlar (IPBC)	+	
Bakır inorganik bileşikler (bakır oksit)	+	
Bakır naftenatlar ve sitratlar	+	
Kreozotlar	+	+
İzotiyazolonlar (DCOIT)	+	
N-organodiazenyumdioksi-metaller (Cu-HDO, ...)	+	(+)
Kuarterner amonyum bileşikleri - QAC (DDAC, ...)	+	(+)
Sülfamidler (diklofluanid, tolilfluanid, ...)	+	
Triazololler (propiconazole, tebuconazole,	+	
Doğal bileşikler (Kitosan, esansiyel yağlar vb.)	+	(+)
+: temel biyosidal aktivitesi var, (+): ek bir biyosidal aktivite sağlar		

### 1.11. Bor Bileşiklerinin Önemi ve Odun Korumada Değerlendirilmesi

Dünya’da 200’den fazla bor minareli mevcuttur ancak bunların çok az bir kısmı (yaklaşık 15 adeti) ticari olarak önemlidir. Günümüzde mevcut olan bor bileşikleri hem tek başına hem de özel formülasyonlar ile son derece etkili ve esnek seçenekler sunmaktadır.

Bor bileşiklerinin odun korumada kullanımı ilk olarak 1933 yılında borik asit ve boraksın Celcure ile karışım halinde kullanılmasıyla patenti alınmıştır (Cockroft ve Levy, 1973).

Boratların ticari potansiyeli ilk olarak 1930’lu yıllarda ortaya çıkmıştır. Bor bileşiklerine olan ilgi ise ilk olarak Avustralya ve Yeni Zelanda’da böceklere karşı

mücadele çalışmalarında ortaya çıkmıştır (Freeman vd., 2009). İlk endüstriyel işlemler 1949 yılında bor karışımlarının kullanılmasıyla başlamıştır.

Ticari öneme sahip bor bileşiklerinin bir kısmı şunlardır; kristal suyu içeren boratlar, bileşik boratlar (hidroksil veya diğer tuzlar), susuz boratlar, borfluoritler, borsilikat mineraller, sodyum perborat tetrahidrat, borik asit, boraks, disodyum oktaborat tetrahidrat (DOT) (Bozkır, 1995; Freeman vd., 2009).

Bor bileşikleri içerdikleri borik asit miktarı olan “Borik Asit Eşdeğeri (BAE)” temel alınarak birbirleri arasında karşılaştırma kolaylığı sağlanır. Biyolojik uygulamalarda oksit formdaki bor bileşikleri ya borik asit ya da borat formdadır. Bu nedenle %1’lik konsantrasyonlarındaki borik asit %0,56; boraks %0,37; DOT (ticari adı TIMBOR) %0,67  $B_2O_3$  içerir.

Dünyanın toplam bor rezervlerinin  $B_2O_3$  bazında 1,2 milyar ton olduğu tahmin edilmekte ve bu rezervlerin %70’i Türkiye’de bulunmaktadır. Türkiye’de bulunan bor madenlerinin %64,4’ünü kolemanit, %31,8’ini tinka ve %3,8’ini üleksit minarelleri oluşturmaktadır (DPT, 2001).

Bor ve bor ürünleri ülkelere oldukça yüksek katma değer sağlamaktadır. Türkiye’de 1865’de bulunan bor yatakları önce yabancılar tarafından işlenmiş ardından 1950’lerden sonra Türk özel sektörü ve Etibank tarafından işletmeye başlanmıştır. Etibank’ın 1998 yılında kapanmasıyla birlikte bor madenleri Etimaden tarafından işletilmektedir (URL-4).

Önemli bor minarelleri ve bulunduğu yerler Tablo 8’de verilmiştir (DPT, 2001).

Tablo 8. Önemli bazı bor minarellerin Dünya’da buldukları yerler

Mineral	% $B_2O_3$	Bulunduğu Yer
Boraks (Tinkal)	36,6	Kırka (Eskişehir), Emet (Kütahya), Bigadiç (Balıkesir), ABD
Kornit (Razorit)	51	Kırka, ABD, Arjantin
Oleksit	43	Bigadiç, Kırka, Emet, Arjantin
Kolemanit	50,8	Emet, Bigadiç, Küçükler (Balıkesir), ABD
Propertit	49,6	Kestelek (Kütahya), Emet, ABD
Pandermit (Priseit)	49,8	Sultançayı, Bigadiç (Balıkesir)
Borasit	62,2	Almanya
Szaybolit	41,4	Rusya
Hidroborasit	50,5	Emet

Bor bileşiklerinin insanlara ve çevreye olan zararları yok denecek kadar çok düşük düzeydedir. İnsanlara zarar vermesinin aksine kemoterapi sonrası radyaktif maddelerinin

etkisini azaltmak amacıyla tercih edilmektedir (Bentli vd., 2002). Bor bileşikleri solunum, temas ve sindirim yolu ile insan vücuduna karışabilmektedir. Solunum yolu ile almak özellikle bor madeninin çıkarıldığı ve işlendiği yerlerde gaz veya toz halinde vücuda alınmasıdır. Sindirim yolu ile almak bor bileşikleri açısından zengin olan topraklarda yetişen bitkilerin canlılar tarafından yenmesi, bor içeren sularda yaşayan balıkların tüketilmesi, bor gübresi kullanılan bitkilerin yenilmesiyle olabilmektedir. Temas yoluyla almak ise temizlik, kozmetik maddeler ile ilaçlardan kaynaklanmaktadır. Ancak bor ile sürekli olarak temas eden canlılarda deriye zarar verdiği tespit edilmiştir. Bor eklem ve kemik sağlığı açısından vücuttaki kalsiyum, magnezyum ve fosfor absorpsiyonu dengelediği için önemlidir (Velioglu ve Şimşek, 2003).

Bor bileşiklerinin dörtüzdenden fazla üründe olmak üzere çok çeşitli kullanım alanları bulunmaktadır. Camlarda, motor yağlarında, çelik jantlarda, araba boyalarında çizilmeyi önleme için, tarım ilaçlarında ve gübrelere, temizlik malzemesinde kullanılmaktadır. Dünyada %40 izolaston ve fiberglasda ve tekstil sanayinde, %13 seramik ve bileşik sanayinde, %12 deterjan ve temizlik sanayinde, %7 tarım sanayinde, %8 metalürji sanayinde, %19'da diğer alanlarda kullanılmaktadır. Bor ve bor türevlerinin genel kullanım alanları ile endüstriyel uygulamaları Tablo 9'da verilmiştir (Bilgiç ve Dayık, 2013).

Tablo 9. Bor ve bor türevlerinin endüstriyel uygulamaları ve genel kullanım alanları

Endüstriyel Uygulamaları	Kullanım Alanları
Cam sanayi	Özel cam ürünlerinde, rafine/sulu/susuz boraks, borik asit veya kolemanit/boraks gibi bileşikler kullanılmaktadır.
Seramik Sanayi	Seramiği çizmelere karşı korumak amacıyla
Temizlik ve Beyazlatma Sanayisi	Mikrop öldürücü, deterjan ve diş macunlarında
Tarım Sanayisi	Bazı bitkilerin temel besin maddesidir. Bitkilerde bor eksikliği için boraks ve boraks pentahidrat karışımı gübre olarak kullanılmaktadır.
Metalürji Sanayi	Metallerde alaşım elemanı olarak
Nükleer sanayi	Atom reaktörlerinin kontrol sistemlerinde, soğutma havuzlarında ve reaktörlerin alarm ile kapatılmasında
Sanayilerde Yanmayı Geciktirici olarak	Bor bileşikleri ateşe karşı dayanıklılık sağlamaktadır. Plastik sanayinde çokça kullanılmaktadır.
Tekstil sanayinde	Nişastalı yapıştırıcıların viskozitelerinin ayarlanmasında
Deri sanayinde	Kireç çöktürücü madde olarak
Diğer Kullanım Alanları	Ahşap malzemede emprenye maddesi olarak, araçların soğutma sistemlerinde katkı maddesi olarak, proteinlerin ayrıştırılmasında yardımcı madde, yüksek itme gücüne sahip olduğundan füze ve savaş uçaklarında kullanılmaktadır.

Bor bileşikleri renksiz, kokusuz olması, yanmaya karşı direnç göstermesi, ucuz ve düşük buhar basıncına sahip olması nedeniyle odun korumada bolca kullanılmaktadır. Sadece dış ortamda kullanıldıklarında odundan yıkanma problemi olmaktadır. Bor bileşikleri bu yüzden güvenli koruyucu olarak kabul edilirler (Jansen vd., 1984; Obreza, 2004). Odun yapısına iyi nüfuz olabilen bor bileşiklerinin tek sakıncası su ile temas ettiklerinde odundan yıkanabilmesidir. Çünkü bor bileşikleri hücre çeperi ile reaksiyona girmez, ancak hidroksil gruplarıyla kompleksler oluşturabilirler. Bir emprenye maddesinde yıkanma sorunu dışında aranan bütün özellikleri taşıyan bor bileşikleri odun koruma endüstrisi için oldukça önemli bir emprenye maddesidir. Bu yüzden bilim adamları yıllarca bor bileşiklerinin odundan yıkanmasını önleyici birçok çalışma denemişlerdir. Borlu bileşiklerin emprenye maddesi olarak kullanıldığında suda kolayca çözünmesi problemini en aza indirmeyi hedefleyen çalışmalarda genellikle 3 farklı strateji izlenmiştir. Bunlardan birincisi borun odun içinde fiksasyonunun sağlanması; ikincisi yıkanmaya tamamen dayanıklı borlu bileşiklerin kullanımı ve geliştirilmesi; üçüncüsü ise, rutubetli koşullar altında borun kontrollü bir şekilde odundan ayrılmasının sağlanmasıdır (Yalınkılıç, 2000; Tomak, 2011a).

Borun odundan yıkanmasını önlemek için birçok çalışma yapılmıştır. Bunlar ya çözülmeyen ya da hidrofobik kompleksin oluşturulmasıyla borun suda çözünürlüğünü azaltmak için organik kimyasalların kullanılmasını içermektedir (Thévenon vd, 1997, 1998; Gezer vd, 1999; Toussaint Dauvergne vd, 2000; Mohareb vd. 2002, 2004; Thévenon ve Pizzi, 2003; Kartal ve Green, 2003; Kartal ve Imamura, 2004; Kartal vd, 2004; Lyon vd., 2007b). Diğer çalışmalar ise su iticileri ya da polimerize olabilen monomerleri içermektedir (Baysal vd., 2004; Kartal vd., 2007, 2009; Temiz vd., 2008a; Mourant et al., 2009; Lesar et al., 2009).

Borun odundan yıkanmasını engellemek veya oduna tutunmasını sağlamak için birçok araştırma yapılmıştır. Bu araştırmaları genel olarak şöyle sıralayabiliriz; yüzey uygulamaları (Homan ve Militz 1995; Hedley ve Page 2006), organo-borat tuzlarını çöktürme (Lin et al. 2001), biyositlerler biyosit olmayan maddelerin kombinasyonu (Kartal ve Green 2003), yerinde (in-situ) polimerizasyon (Yalınkılıç vd., 1998; Ozaki vd 2001; Baysal vd. 2004; Temiz vd., 2008a; Mourant vd., 2009), bor-silikon bileşikleriyle muamele (Kazunobu 1995; Yamaguchi 2003, 2005), boratlarla diğer katkı maddelerinin uygulanması (Pohleven and Humar 2006; Robinson and Laks 2010; McIntyre and Lake

2011), ısıtılma işlemle boraks kombinasyonunun emprenyesi, erimiş borat çubukları ile kademeli borat ilavesi (Freitag vd., 2011).

Sodyum tetraborat dekahidrat (boraks) ve borik asit ile emprenye edilen sahil çamı odununun kinetik ve termodinamik reaksiyonları incelenmiştir. Borun polisakaritler ile etkileşiminin lignin ile olan etkileşiminden daha hızlı olduğu ve bunların 20°C’de çok yavaş olduğu bulunmuştur. Borik asit ile odun arasındaki bağlanmada fiziksel absorpsiyon tercih edilen mekanizma olup, borlu bileşikler Van der Waals ve hidrojen bağları oluşturmakta, bu zayıf bağlar da borun su ile temas edilen dış koşullarda kolayca yıkanmasını açıklamaktadır (Ramos vd., 2006).

Bor ile emprenyeli odunların yüzeylerinin vernik, reçine ve hidrofobik vakslar ile kaplanmasıyla odunun rutubet alımı azaltılabilir ve bor yıkanması geciktirilebilir; ancak, yüzey kaplayıcının kalınlığı ve yüzey tabakasında zamanla meydana gelebilecek bozunmalar nedeniyle sürekli olarak bakım işlerinin tekrarlanması dayanım açısından önemlidir. Dolayısı ile bu tür işlemlerin bor ile emprenyeli ağaç malzemenin çoğu kez kısa süreli dış hava koşullarına maruz kalabileceği yerlerde kullanımı için uygun olabilmektedir (Homan ve Militz, 1995; Peylo ve Willeitner, 1995a, b; Obanda vd., 2008).

Borun odundan yıkanmasının geciktirilmesinde su itici maddelerin etkisi konusunda çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu kapsamda, Polietilen glikol (PEG) ile emprenye edilen örnekler ikinci bir emprenye ile borlu bileşikler ile emprenye edilerek borun yıkanmasının kısmen geciktirebileceği fakat mantar dayanımlarına etkisinin sınırlı olduğu belirtilmektedir Bunun temel nedeni ise PEG’in odun yapısı içinde kimyasal yolla bağlanmaması olduğu bildirilmektedir. (Gezer vd. 1999). Benzer çalışma bitkisel yağ ve bor ile denenmiş olup öncelikle bitkisel yağlarla emprenye edilen örnekler ikinci bir emprenye ile borlu bileşiklerle emprenye edilmiştir. Böylelikle borun yıkanmasının yağlar tarafından durdurulması düşünülmüştür (Temiz vd. 2008a; Tomak 2011a).

Yukarıda ana başlıklar altında toplanan çalışmalarda görüldüğü gibi borun yıkanmasının geciktirilmesinde farklı yaklaşımlar söz konusudur. Bu tez kapsamında bitkisel yağların epoksitlendirilerek hem odun yapısı içine bağlanması sağlanmış hem de bor bileşiklerinin odundan yıkanmasını bir nebze azaltılmıştır. Yağlar oduna hidrofobik özellik kazandırarak suyun bağlanması engellenmiş olacak, borlu bileşikler ise fungusit ve insektisit özellik kazandıracaktır.



### 1.12. Tezin Odun Koruma Endüstrisine Sağlayabileceği Katkıları

Son yıllarda çevre bilincin artması nedeniyle çevreye zararlı emprenye maddelerinin kullanımında gittikçe artan şekilde kısıtlamalar ortaya çıkmaktadır. Bu durum ahşap malzemeyi biyolojik bozunmaya karşı koruyan ve boyut stabilitesini arttıran çevreye dost yeni yöntemlerin gelişmesine yol açmıştır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda herhangi bir zararlı kimyasal madde ihtiva etmeyen yağların, odun hücrelerinde hidrofobik bir tabaka oluşturması ve su alımını azaltması nedeniyle ahşabı koruma amaçlı bir emprenye maddesi olarak değerlendirilebileceği belirtilmiştir. Ancak yağların etkin olabilmesi için yüksek miktarda retensiyon oranlarına (400-600 kg/m<sup>3</sup>) ihtiyaç vardır. Yüksek retensiyon miktarları gerek kullanılan yağın maliyetini gerekse emprenye edilen ağaç malzemelerin taşıma maliyetlerini arttırmışından dolayı ekonomik açıdan uygun olmamaktadır. Bir diğer en önemli sorun ise yağların odunla kimyasal bağ yapamadığı için zamanla çevre şartlarının etkisiyle (sıcaklık, bağıl nem, yağış, UV, vb) yüzeye çıkması ve kötü bir görünüme neden olmasıdır. Halbuki bir emprenye maddesinde aranılan en önemli özellikler; ekonomik olması, kalıcı olması, mantar ve böceklerle karşı etkili olması, çevre dostu ve güvenilir olmasıdır. Bu tez kapsamında çevreye karşı zararlı kimyasal madde içermeyen yağların epoksitlendirilerek daha az retensiyon miktarlarında emprenye edilerek, ağaç malzemeleri biyotik ve abiyotik zararlılara karşı koruyabilen, çevre dostu, ekonomik, kalıcı olması ve yine çevre dostu borlu bileşiklerin epoksitlendirilmiş yağlara ilave edilerek kullanılması ilk defa değerlendirilmiştir.

Odun koruma alanında bulunan aşağıdaki eksiklikler bu çalışma ile giderilmeye katkı sağlayabileceği düşünülmektedir:

1. Literatürde odun koruma maddesi olarak kullanılacak olan yağların kimyasal olarak oduna bağlanabilmesi için epoksitlendirilmesi gerektiği bildirilmektedir. Epoksitlendirilmiş yağlarla odunun emprenyesi konusunda yapılan çalışmalar ise oldukça kısıtlıdır (Temiz vd. 2013a, b; Jebrane vd., 2015a,b,c; Jebrane vd., 2014; Terziev ve Panov, 2010). Bu çalışmaların tamamı bu tez çalışmasına da katkı sağlayan araştırma ekibi tarafından gerçekleştirilmiştir. Daha önce yapılan çalışmalardaki eksiklikler ve araştırılmayan konular ilk kez bu tez kapsamında değerlendirilmiştir.

2. Bu tez kapsamında hem dünyada bolca ve ucuz bulunan yağların değerlendirilecek olması hem de epoksitlendirme işleminin maliyetinin düşük olması nedeniyle ekonomiklik sağlanmış olacaktır.

3. Bunun yanında, ülkemiz dünya bor rezervlerinin %70-75 gibi kısmına sahip olmasından dolayı ülkemiz için borun odun koruma sektöründe değerlendirilmesi büyük önem arz etmektedir. Borlu bileşiklerin kullanımını sınırlayan en önemli faktör yıkanabilme özellikleridir. Bundan dolayı çok uzun süreden beri, borlu bileşiklerin ağaç malzemedan kısa sürede yıkanarak uzaklaşmasının önüne geçilmesi amacı ile çok önemli çalışmalar yapılmaktadır. Yapılan çalışmalarda borun ağaç malzemedan yıkanarak uzaklaşmasının belli derecede önüne geçilmesine rağmen, uygulanan yöntemlerin maliyetlerinin yüksek oluşu ve yöntemlerin pratik/uygulanabilirliğinde sorunlar olmasından dolayı, borun odundan yıkanması sorunu halen çözülebilmüş değildir. Bu amaçla, yıkanmaya dirençli borlu bileşiklerin geliştirilmesi son zamanlarda daha fazla güncellik kazanmış durumdadır. Bu çalışma kapsamında epoksitlendirilmiş yağlar ile bor bileşiklerin hem ikili emprenyesi hem de emülsiyon tekniği ile tek seferde emprenyesi denenerek, polimerleştirilen bitkisel yağlarla borun odundan yıkanmasının önlenmesinin ve/veya azaltılmasının mümkün olabileceği öngörülmektedir.

4. Bitkisel yağların oduna emprenyesinde düşük retensiyonlar denenerek özellikle kreozotun yasaklanması durumunda ona alternatif olabilecek çevre dostu maddelerin denenmesi sağlanmıştır.

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Ağaç Malzeme

Bu tez çalışmasında ağaç türü olarak sarıçam (*Pinus sylvestris L.*) kullanılmıştır. Hava kurusu haldeki ağaç malzemenin seçiminde budaksız, reçinesiz, çatlaksız, tül teşekkülü, büyüme kusurları ve reaksiyon odunu içermeyen, sağlam yapılı, düzgün lifli ve diri odun kısmı olmasına dikkat edilmiştir.

Sarıçam (*P. sylvestris L.*), Gymnospermae (açık tohumlular) alt şubesinin *Coniferae* (iğne yapraklılar) sınıfı, *Pinodiae* alt sınıfı, *Pinaceae* familyası, *Pinus* cinsinin bir türüdür (Yaltırık, 1988). Sarıçam yetiştirme yerine göre 20-40 m' ye kadar boylanabilen, gençlikte narin gövdeli, ince dallı, sivri tepeli; yaşlılıkta dolgun, gövdesi düzgün, geniş tepeli ve dalları kalın her dem yeşil bir ağaçtır (Anşin ve Özkan, 1993).

Sarıçamın Dünya üzerindeki yayılış alanı oldukça geniş bir coğrafya üzerindedir. Büyük bir kısmı Kuzey yarım küreye intikal eden bu ağaç türü İskoçya'dan başlayarak tüm Avrupa, Alp'ler, Pirene, Voj, Karpat'lar ile Balkanlar, İskandinavya, Türkiye ve Asya'da çok geniş alanlarda yayılır (Anşin ve Özkan, 1993; Alemdağ 1967).

Türkiye'deki yayılış alanı ise daha çok Batı ve Orta Karadeniz Dağları'nın iç kesimleri ile Kuzey Doğu Anadolu bölgesindedir. Bu ağaç türü sıcak iklimleri sevmemesine rağmen soğuğa karşı dayanıklıdır. Karadeniz'in çok sıcak olmayan bazı bölgelerinde deniz seviyesine indiği gibi 2000 metrenin üzerinde de yetişebildiği görülür (Anşin ve Özkan, 1993).

Sarıçamda yaz odunu tabakası kesin bir sınırla ilkbahar odunundan ayrılmıştır ve geçiş tedricidir. Bol miktarda bulunan reçine kanalları çoğunlukla yaz odunu tabakası içinde toplanmıştır. Reçine kanalı ihtiva eden özışınları dışında, diğer özışınları genellikle tek sıralıdır (Elçin, 1971). Sarıçam odununun özgül ağırlığı, yapraklı ağaçlara oranla daha düşük olmasına rağmen eğilme ve basınç direnci oldukça yüksektir. Kolay işlenir ve kurutulur. Çatlamaya ve kıvrılmaya eğilimi azdır. İyi işlenebilme ve yapışma özelliğine sahiptir (Kurt 2006). Diri odun kolaylıkla emprenye edilirken öz odun orta derecede güç emprenye edilir (Bozkurt ve Erdin 2000).

Sarıçam odunu doğramacılıkta, mobilya imalatında, kontrplak yapımında, dekoratif amaçlar için kesme kaplama levha üretiminde, tornacılıkta, kimyasal odun hamuru eldesinde, toprak ve su tahkimatında, maden direği, tel direği ve travers olarak ayrıca kağıt endüstrisinde de kullanılmaktadır (Bozkurt ve Erdin, 2000).

## 2.2. Bitkisel Yağlar

Çalışmada bitkisel yağ olarak bezir yağı ve soya yağı kullanılmıştır.

### 2.2.1. Bezir Yağı

Bezir yağı (BY), keten tohumu yağı olarak da bilinir ve *Linum usitatissimum* bitkisinin olgun tohumlarının ısıtılmasıyla elde edilir. Bezir yağı kuruyan yağlardandır yani hava (oksijen) ile temas ettiğinde nispeten sert ancak esnek formda polimerleşir. Bezir yağı diğer yağlar gibi trigliserid bir yağdır ve büyük oranda  $\alpha$ -linolenik asit (%51,9 - 55,2), palmitik asit (%7), stearik asit (%3,4 -4,6), oleik asit (%18,5 -22,6) ve linoleik asit (%14,2 -17) içerir. (URL-2, 2016). Bezir yağı su itici özelliği sayesinde odunu mantarlara karşı korur ve odunda boyutsal kararlılık sağlar.

Çalışmada kullanılan bezir yağı (kaynatılmış ve filtrelenmiş olarak) Traditem GMBH (Almanya) firmasından elde edilmiştir.

### 2.2.2. Soya Yağı

Soya yağı (SY), *leguminosae* familyasından %18-26 oranında sabit yağ içeren *Glycine max* türlerinin tohumlarından soğuk presleme yöntemi ile elde edilir. Soya yağı doymamış yağ asitlerinden %4-11 linolenik, %44-62 linoleik asit içermektedir. Soya yağı %9-20 arasında doymuş yağ asidi içermekte olup yarı kuruyan yağ sınıfında bulunmaktadır. Soya yağının özgül ağırlığı 0,917-0,921 g/cm<sup>3</sup> arasında değişmektedir (Öner, 2006). Çalışmada kullanılan soya yağı Traditem GMBH ve Sancar Kimya (İstanbul) firmalarından elde edilmiştir.

## 2.3. Kimyasal Maddeler

### 2.3.1. Sodyum Dodesil Sülfat Tuzu

Çalışmada yağ ile suyu birbirine bağlayıcı madde olarak Merck firmasından temin edilen Sodyum Dodesil Sülfat tuzu (SDS) kullanılmıştır. Beyaz toz halinde anyonik bir yüzey aktif maddesi olan SDS'in kimyasal formülü  $C_{12}H_{25}NaO_4S$  olup molekül ağırlığı 288,37 g/mol'dür. Yoğunluğu 1,1 g/cm<sup>3</sup>, erime sıcaklığı 204-207 °C'dir. Günümüzde SDS genelde temizlik malzemelerinde, deterjanlarda, diş macunlarında, şampuan ve köpüklerde kullanılmaktadır (URL-6, 2017).

### 2.3.2. Span 80

Çalışmada emülsiyon tekniğinde kullanılan Span80 iyonik olmayan, açık sarı, viskoz, yağlı bir madde olup suda çözünmeyip organik çözücülerde çözünen yüzey aktif maddesidir. Span80, Sigma-Aldrich firmasından elde edilmiş olup kimyasal formülü  $C_{24}H_{44}O_6$ , molekül ağırlığı 428,62 g/mol, yoğunluğu 0,99 g/cm<sup>3</sup>, tür (URL-7, 2017).

Span80 yağ emülsiyonlarında kullanılmasının yanı sıra kozmetikte, farmasötik kremlerde, diş macununda, deri kimyasalında, tekstilde, gıda takviyelerinde, birçok şekerli gıdalarda, içecek karışımlarında, fırın ürünlerinde ıslatıcı, birleştirici veya çözüldürücü madde olarak kullanılır (URL-8, 2017).

### 2.3.3. Polioksietilen (100) Stearat Eter

Polioksietilen (100) stearat eter (POE), beyazımsı renkte, kimyasal formülü  $(C_2H_4O)_n C_{18}H_{38}O$ , yoğunluğu 1,1 g/cm<sup>3</sup> olup su/yağ emülsiyonu olarak işlev gören bir maddedir. POE; lauril, setil, stearyl ve oleil alkollerden türetilmiş yağlı eterlerdir. Bu kimyasal doğal olarak türevlendirilmiş, neredeyse kokusuz, iyonik olmayan bir yüzey aktif maddesidir (URL-9, 2017).

Bu kimyasal ürün, Croda Uluslararası PLC firması tarafından ticari bir marka haline getirilmiştir ve Brij® S100 olarak da adlandırılmaktadır. Çalışmada kullanılan bu ürün Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir (URL-10, 2017).

Bu kimyasalın saç bakımında, tuvalet malzemelerinde ve kozmetik ürünlerinde olmak üzere çeşitli kullanım alanları vardır (URL-9, 2017).

#### 2.3.4. Asetik Asit

Çalışmada hem epoksitlendirilmiş yağ çözeltilerinin hazırlanmasında hem de emprenye sonrası polimerleştirme aşamasında asetik asit (glasiyal) kullanılmıştır.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  kimyasal formülündeki asetik asit organik bir asit olup molekül ağırlığı 60,05 g/mol, yoğunluğu  $1,05 \text{ g/cm}^3$  tür (URL-11, 2017).

Sirkeye ekşi tadını ve keskin kokusunu veren maddedir. Günümüzde asetik asit; vinil asetat üretimi, sirke üretimi, E262 gıda katkı maddesi olarak ve endüstriyel temizlik ürünleri üretiminde, tekstil, ilaç ve deri endüstrisinde kullanılmaktadır (URL-12, 2017).

#### 2.3.5. Borik Asit

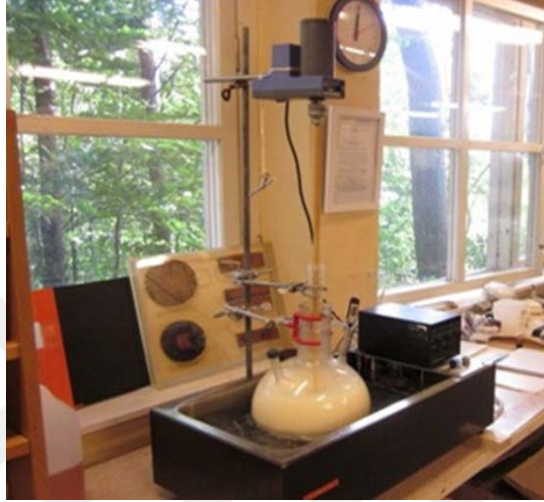
Borik asit (BA) bir bor bileşiği olup, bor bileşikleri içerisinde en yaygın olarak kullanılanıdır. Çalışmada kullanılan borik asit Merck firmasından elde edilmiş olup kimyasal formülü  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 'tür. Molekül ağırlığı 61,83 g/mol olup yoğunluğu  $1,435 \text{ g/cm}^3$ , erime noktası  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  ve kaynama noktası  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir.

Borik asit yapısal olarak yarı saydam, pul pul ve beyaz toz şeklindedir. Memeliler üzerindeki zehirlilik etkisi son derece düşüktür. Fakat mantar, bakteri, böcekler ve termitler için oldukça zehirlidir. Borik asit bu organizmaların hücre bileşenleri ile kompleksler oluşturarak enzimlerin çalışmasını engellerler (Kartal, 2010).

### 2.4. Yağların Epoksitlendirilmesi

Epoksitlendirme işlemi doymamış yağ asit içeriği yüksek olan bezir yağı ve soya yağı için yapılmıştır. Epoksitlendirme işlemi Chen vd. (2002)'in kullandığı yönteme göre yapılmıştır. Yağlar (80 gr) önce içerisinde termometre, soğutucu ve mekanik karıştırıcı bulunan üç boyunlu yuvarlak bir cam balon (1 lt) içerisine yerleştirilmiştir (Şekil 4). Bu cam balon sabit sıcaklıktaki su banyosu içerisine yerleştirilip istenilen sıcaklığa kadar (40, 50, 60  $^\circ\text{C}$ ) ısıtılmıştır. Ardından balona epoksi halkalarının açılması için 210 gr, %16'lık

hidrojen peroksit ilave edilmiştir. Ortaya çıkan reaksiyon önceden belirlenen süreler boyunca (60, 120, 180, 240 ya da 360 dk) kuvvetlice karıştırılmıştır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra su ve organik tabakalar ayrıştırılmıştır. Çalışma boyunca epoksitlendirilmiş bezir yağı “EBY” olarak, epoksitlendirilmiş soya yağı ise “ESY” olarak ifade edilmiştir.



Şekil 4. Yağların epoksitlendirme düzeneği

## 2.5. Odunun Bitkisel Yağlarla Emprenye Edilmesi

Bitkisel yağların odun yapısı içerisinde fiziksel olarak etkili bir koruma sağlayabilmesi için odundaki yağ retensiyon miktarının (tutunma)  $300-600 \text{ kg/m}^3$  gibi çok yüksek aralıkta olması gerekir. Ancak yüksek yağ retensiyonu hem ağaç malzemeyi ekonomik olarak pahalı hale getirmekte hem de ağaç malzemenin ağırlığını artırmaktadır. Aynı zamanda bakır esaslı empenye maddeleri ile olan rekabeti de sınırlandırmaktadır. Bu amaçla bu çalışmada  $300 \text{ kg/m}^3$ 'ten daha az miktarda iki ayrı retensiyon grubu oluşturulmuştur. Bunlar çalışma boyunca Retensiyon A (Ret A) ve Retensiyon B (Ret B) olarak adlandırılmıştır. Ret A düşük retensiyonu ifade etmekte olup değeri  $80-140 \text{ kg/m}^3$  arasında; Ret B ise yüksek retensiyonu ifade etmekte olup, değeri  $170-270 \text{ kg/m}^3$  arasındadır.

Çalışma boyunca test edilen varyasyonlar açıklamaları ile birlikte Tablo 10'da verilmiştir.

Tablo 10. Çalışmada boyunca test edilen varyasyonlar

Varyasyonlar (RET A ve RET B için)	Açıklama	Polimerizasyon 70°C, 14 gün
%3 BA + EBY	Önce BA ile 1. emprenye ardından EBY ile 2. emprenye	✓
%3 BA + ESY	Önce BA ile 1. emprenye ardından ESY ile 2. emprenye	✓
%3 BA + BY	Önce BA ile 1. emprenye ardından BY ile 2. emprenye	-
%3 BA + SY	Önce BA ile 1. emprenye ardından SY ile 2. emprenye	-
%3 BA	Sadece BA ile emprenye	-
EBY/ % 3 BA emüls.	Emülsiyon olarak hazırlanan EBY ve BA'ın emprenyesi	✓
ESY / %3 BA emüls.	Emülsiyon olarak hazırlanan ESY ve BA'ın emprenyesi	✓
EBY	Sadece EBY ile emprenye	✓
ESY	Sadece ESY ile emprenye	✓
BY	Sadece BY ile emprenye	-
SY	Sadece SY ile emprenye	-

Epoksitlendirilmiş ve epoksitlendirilmemiş yağlar emprenye öncesi 80 °C'ye kadar ısıtılmıştır. BY ve SY %100 konsantrasyonda kullanılırken; EBY ve ESY ağırlıkça 70:30 oranında asetik asit içerisinde çözündürülerek kullanılmıştır. Ancak EBY/ %3 BA ve ESY/ %3 BA emülsiyonunda epoksitlendirilmiş yağlar %100 konsantrasyonda kullanılmıştır.

Hedeflenen retensiyon değer aralıklarına (Ret A ve Ret B) ulaşabilmek için her bir varyasyon ve her bir yağ türü için farklı emprenye parametreleri uygulanmıştır. Bu retensiyon değerlerine yapılan ön denemeler sonucunda erişilmiştir. Her bir varyasyon ve her bir retensiyon grubu için uygulanan emprenye parametreleri Tablo 11'de verilmiştir. Emprenye öncesi yağlar 80°C' ye ulaşınca kadar ısıtılmıştır. Ardından emprenye işlemi başlatılmıştır. Tabloda “öb” değeri uygulanan ön hava basıncını, “b” değeri basıncı, “syb” değeri sıcak yağda bekletme işlemini, “vak” değeri uygulanan vakumu ifade etmektedir. Örneğin %3 BA + EBY ile emprenye edilen örneklerde Ret A (80-140 kg/m<sup>3</sup>) değer aralıklarına ulaşabilmek için önce 20 dakika boyunca 2 bar ön basınç, ardından 30 dakika boyunca 4 bar basınç, daha sonra basınç sonlandırılıp örnekler sıcak yağ içerisinde 20 dakika boyunca bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda çözelti dışarı alınıp, örnekler üzerindeki fazla çözelti 5 dakika boyunca vakum uygulanarak uzaklaştırılmıştır.



Tablo 11. Örneklere uygulanan emprenye parametreleri

VARYASYONLAR		Su Alma Testi, Çürüklük/Böcek T (15×25×50 mm)	Yıkama Testi (19×19×19 mm)	Mekanik Test (20×20×330 mm)	Dış Ortam Testi (10×50×120 mm)
%3 BA +EBY	RET A	öb 2 bar/ 20' b 4 bar/ 30' syb /20' vak /5'	öb 0,75 bar/ 20' b 2,25 bar /30' syb/ 30' vak 5'	öb 0,75 bar/20' b 2,25 bar/30' syb 30' vak 5'	öb 0,75 bar/15' b 2,0 bar/10' syb 5' vak 5'
	RET B	b 2 bar /30' syb/ 20' vak/ 5'	b 3,25 bar/ 30' syb 20' vak 5'	b 2,5 bar/ 30' syb 20' vak 5'	b 3,0 bar /30' syb 20' vak 5'
%3 BA + BY	RET A	öb 2,0 bar/ 20' b 4 bar/ 40' syb/ 20' vak 5'	öb 0,75 bar/ 20' b 2,6 bar/ 60' syb/30' Vak 5'	öb 0,75 bar/ 20' b 2,5 bar / 60' syb 30' vak 5'	öb 0,75 bar/20' b 2,15 bar/30' syb 30' vak 5'
	RET B	b 2,6 bar/ 40' syb/20' vak 5'	b 3,25 bar/40' syb/20' vak 15'	b 3,75 bar/ 40' syb 20' vak 15'	b 3,10 bar/40' syb 20' vak 5'
EBY/ %3 BA emüls.	RET A	10 bar basınç 40'			
	RET B	5' ön vakum 684 mmHg + 9 bar basınç 60' + 5' son vakum			
EBY	RET A	öb 0,75 bar/ 20' b 2 bar/ 40' syb/ 30' vak 5'	-	öb 0,75 bar/ 20' b 2,25 bar / 30' syb 30' vak 5'	öb 0,75 bar/20' b 2,0 bar/25' syb 15' vak 5'
	RET B	b 3,0 bar/ 40' syb/20' vak 5'	-	b 2,75 bar/ 30' syb 20' vak 5'	b 3,15 bar/40' syb 20' vak 5'
BY	RET A	öb 2,0 bar/ 20' b 4 bar/ 40' syb/ 20' vak 5'	-	öb 0,75 bar/ 20' b 2,5 bar / 60' syb 30' vak 5'	öb 0,75 bar/20' b 2,25 bar/30' syb 30' vak 5'
	RET B	b 2,6 bar/ 40' syb/20' vak 5'	-	b 3,75 bar/ 40' syb 20' vak 5'	b 3,25 bar/40' syb 20' vak 5'
%3 BA	20' ön vakum 684 mmHg, 10 bar basınç 40' + 5' son vakum				
%3 BA + ESY	RET A	öb 0,75 bar/20' b 2,0 bar/40' syb/ 30' vak 5'	öb 0,75bar/ 20' b 2,0 bar/30' syb/30' vak 5'	öb 0,75 bar/ 20' b 2,5 bar/ 60' syb 30' vak 5'	öb 0,75 bar/ 20' b 2 bar/ 20' syb/ 10' vak 5'
	RET B	b 3,0 bar/ 40' syb/ 20' vak/5'	öb 0,75bar/ 20' b 2,0 bar/30' syb/30' vak 5'	b 3,25 bar/ 40' syb/40' vak 5'	b 3,0 bar/40' syb/ 20' vak 5'
%3 BA + SY	RET A	öb 0,75 bar/ 20' b 2,25 bar/ 60' syb/ 30' vak 5'	öb 0,75 bar/ 20' b 2,40 bar/ 60' syb 30' vak 5'	öb 0,75 bar/ 20' b 2,5 bar / 60' syb 30' vak 5'	öb 0,75 bar/20' b 2,10 bar/60' syb 30' vak 5'
	RET B	b 3,6 bar/ 40' syb/20' vak 15'	b 2,6 bar/ 40' syb 30' vak 8'	b 3,25 bar/ 40' syb 20' vak 15'	b 3,15 bar/40' syb 20' vak 5'
ESY/ %3 BA emüls.	RET A	10 bar basınç 35'		10 bar basınç 120'	10 bar basınç 35'
	RET B	10' ön vakum 684 mmHg + 12 bar basınç 120' + 5' son vakum			
ESY	RET A	öb 0,75 bar/ 20' b 2 bar/ 30' syb/ 30' vak 5'	-	öb 0,75 bar/ 20' b 2,25 bar / 30' syb 30' vak 5'	öb 0,75 bar/20' b 2,0 bar/25' syb 15' vak 5'
	RET B	b 3,0 bar/ 30' syb/20' vak 5'	-	b 3,5 bar /45' syb 30' vak 5'	b 3,15 bar/40' syb 20' vak 5'
SY	RET A	öb 0,75 bar/ 20' b 2,5 bar/ 60' syb/ 30' vak 5'	-	öb 0,75 bar/ 20' b 2,5 bar / 60' syb 30' vak 5'	öb 0,75 bar/20' b 2,25 bar/60' syb 30' vak 5'
	RET B	b 3,75 bar/ 40' syb/20' vak 5'	-	b 3,25 bar/ 40' syb 20' vak 15'	b 3,25 bar/40' syb 20' vak 5'

Örneklerin emprenyesinde 3 farklı yöntem kullanılmıştır. Bunlar dolu hücre, boş hücre yöntemi ve emülsiyon tekniğidir. Her bir varyasyon için uygulanan emprenye yöntemleri Tablo 12’de gösterilmiştir.

Tablo 12. Uygulanan emprenye yöntemleri

Varyasyonlar		1. emprenye (%3 BA ile)	2. emprenye (Yağ ile)
%3 BA + EBY	Ret A	Dolu hücre (Bethell)	Boş hücre (Rueping)
%3 BA + ESY	Ret A		
%3 BA + BY	Ret B		Boş hücre (Lowry)
%3 BA + SY	Ret B		
EBY	Ret A	Boş hücre (Rueping)	
ESY	Ret A		
BY	Ret B	Boş hücre (Lowry)	
SY	Ret B		
EBY/ %3 BA emüls.	Ret A	Boş hücre (Lowry)	
ESY/ %3 BA emüls.	Ret B	Dolu hücre (Bethell)	

Örneklerin borik asit ile emprenyesinde ve ESY/%3 BA ile emprenye edilen örneklerin yüksek retensiyonunu (Ret B) elde etmek için dolu hücre yöntemi kullanılmıştır. Epoksitlendirilmiş ve epoksitlendirilmemiş yağlar ile emprenyede boş hücre yöntemleri (Rueping ve Lowry) kullanılmıştır. Uygulanan emprenye yöntemleri aşağıda ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

### 2.5.1. Dolu Hücre Yöntemi

Örneklerin %3 BA ile 1. emprenyesinde ve ESY/%3 BA ile emprenye edilen örneklerin Ret B grubunda dolu hücre yöntemi uygulanmış olup yöntemle ilgili parametreler Tablo 11’de gösterilmiştir. %3 BA ile emprenye edilecek örneklere önce 20 dakika boyunca 684 mmHg ön vakum uygulanmış ardından emprenye çözeltisi kazana verilip 40 dakika boyunca 10 bar basınç uygulanmıştır. Son olarak emprenye çözeltisi dışarı alınıp 5 dakika boyunca son vakum uygulanmıştır. ESY/%3 BA ile emprenye edilecek odun örneklerine ise önce 10 dakika boyunca 684 mmHg ön vakum uygulanmış ardından emülsiyon çözeltisi kazana verilip 120 dakika boyunca 12 bar basınç uygulanmıştır. Ardından çözelti dışarı alınıp 5 dakika boyunca son vakum uygulanmıştır (Şekil 5).



Şekil 5. Dolu hücre yöntemi için kullanılan emprenye sistemi

### 2.5.2. Boş Hücre Yöntemi

Boş hücre yöntemi yağ ile emprenye edilen varyasyonlarda uygulanmıştır. Bu yöntemde kullanılan emprenye sistemi çift kazanlıdır (Şekil 6). Alt kazana örnekler alındıktan sonra üstteki kazan yağ ile doldurulup kazan 80 °C' ye kadar ısıtılmıştır. Ardından yağ alt kazana sevk edilip Tablo 11' de belirtilen emprenye parametreleri uygulanmıştır. Hedeflenen düşük retensiyonu (Ret A) elde etmek için ön hava basıncı uygulandığından bu varyasyonlarda boş hücre yöntemlerinden Rueping yöntemi kullanılmışken yüksek retensiyon (Ret B) elde etmek için ise ön hava basıncı uygulanmayan yöntem olan Lowry kullanılmıştır. Ancak emülsiyonlu sistemlerde yapılan ön denemeler sonucu hedeflenen düşük retensiyona (Ret A) ulaşabilmek için diğer grupların aksine Lowry kullanılmıştır.



Şekil 6. Boş hücre yöntemi için kullanılan emprenye sistemi

### 2.5.3. Emülsiyon Tekniği

Emülsiyon tekniği birbirine karışmayan iki sıvının homojen bir şekilde dağılmasını sağlayacak bir emülsiyon çözeltisi oluşturup bu çözeltinin tek seferde ve daha az retensiyon miktarında oduna verilmesini sağlar. Sıvıların birbiri içerisinde homojen bir şekilde çözümlenmesini sağlamak için sürfaktanlar (yüzey aktif maddesi) emülgatör olarak kullanılır. Bu emülgatörlerin amacı monomerler ve su arasındaki yüzey gerilimini azaltarak su fazında monomerlerin dağılmasına yardımcı olmaktır (Erbil, 2000; Cai, 2016). Emülsiyon tekniğinin başarısı birçok faktöre bağlıdır. Bunlar kullanılan surfaktant, hazırlanan çözeltilerin birbirine ilave edilme sırası, sıcaklık, karıştırma hızı ve karıştırma süresidir. Emülsiyon tekniği odun koruma açısından gelecekte iyi bir yer edinecektir (Tomak, 2011a).

Bu çalışmada iki aşamada oduna emprenye edilen borik asit ve yağın tek seferde oduna emprenye edilmesi amacıyla emülsiyon tekniği kullanılmıştır. Böylece klasik emprenye yöntemleri ile emülsiyon tekniği arasında karşılaştırma yapılmış olacaktır.

Emülsiyon tekniği epoksitlendirilmiş yağlar ile borik asitin kombinasyonu için kullanılmıştır. Bütün oranlar ağırlık/ağırlık hesabına göre yapılmıştır. Bu amaçla önce hazırlanacak toplam çözeltinin %25 oranında epoksitlendirilmiş yağ bir erlen içerisinde koyulup 40 °C sıcaklığa ayarlanan manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Ardından içerisine POE (EBY için %2,5; ESY için %4 oranında) ve Span80 (EBY için %6,2; ESY için %9,2 oranında) eklenip manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya devam edilmiştir. Aynı bir beher içerisine ağırlıkça %2,025 borik asit, %7,5 asetik asit ve %67,5 destile su eklenip sıcaklık uygulanmadan manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Beher içerisindeki borik asit/su/asetik asit çözeltisi yağ/POE/Span80 bulunan erlen içerisine çok yavaş bir şekilde kurulan düzenek ile eklenmiştir. Erlen içerisine yerleştirilen mekanik karıştırıcı ile karıştırılmaya devam edilmiştir. Ardından SDS (EBY için %1,5; ESY için %3 oranında) eklenmiş ve 15 dakika boyunca mekanik olarak karıştırılmaya devam edilmiştir. Bu süre sonunda çözelti 30 dakika boyunca dinlenmeye bırakılmıştır (Şekil 7).

Hazırlanan çözelti ile emprenye işlemi gerçekleştirilmiştir. Düşük retensiyon (Ret A) elde etmek için boş hücre (Lowry); yüksek retensiyon elde etmek için ise dolu hücre (Bethell) yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemler için uygulanan emprenye parametreleri Tablo 11'de verilmiştir.



Şekil 7. Emülsiyon çözeltisinin hazırlanması

## 2.6. Emprenye Maddelerinin Tutunma Miktarları (Retensiyon)

Çalışma boyunca iki farklı retensiyon grubu kullanılmıştır. Bunlar;

Ret A (düşük retensiyon) : 80 - 140 kg/m<sup>3</sup>

Ret B (yüksek retensiyon) : 170 - 270 kg/m<sup>3</sup>

Emprenye öncesi ve sonrası örneklerin ağırlıkları analitik terazide (Mettler, PM480 Delta Range) belirlenmiş ve kaydedilmiştir. Deney örneklerinin retensiyon miktarları (R, kg/m<sup>3</sup>) aşağıdaki Eşitlik 1 yardımıyla belirlenmiştir:

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

Bu formülde;

$$G = G_2 - G_1$$

G: Absorbe edilen emprenye madde miktarı (gr)

G<sub>1</sub>: Emprenye öncesi odun örneğinin ağırlığı (gr)

G<sub>2</sub>: Emprenye sonrası odun örneğinin ağırlığı (gr)

C : Çözelti konsantrasyonu (%)

V : Örnek hacmi (cm<sup>3</sup>)

## 2.7. Yağların Polimerizasyonu

Epoksitlendirilmiş yağlar ile emprenye edilen gruplarda polimerizasyonun sağlanması için örnekler alt kısmında asetik asit bulunan kapalı bir kap içerisine yerleştirilip 70 °C'deki etüvde 14 gün boyunca bekletilmiştir (Şekil 8). Bu süre sonunda etüvden alınan örnekler 20 °C, %65 bağıl nemdeki iklimlendirme odasında denge rutubetine ulaşıncaya kadar bekletilmiştir.



Şekil 8. Polimerizasyonun sağlanması

## 2.8. Yapılan Testler

Çalışma boyunca yağlara ait yağ analiz testleri yapılmış olup devamında fiziksel, mekanik, biyolojik, dış ortam testleri, termal testler, analitik ve morfolojik testler yapılmıştır. Çalışma kapsamında kullanılan standartlar şu şekildedir: AWPA (Amerika Odun Korumacılar Birliği Standartları), EN (Avrupa Standartları), ISO (Uluslararası Standart Organizasyonu), DIN (Alman Standartları) ve TS (Türk Standartları). Yapılan testlere ait deneme deseni Tablo 13'te verilmiştir.

Tablo 13. Yapılan çalışmalara ait deneme deseni

Testler	Test İçeriği	Standart veya Analiz	Örnek boyutu	Tekrar sayısı
Yağ Analiz Testleri	İyot Sayılarındaki Değişim	Hanus	-	-
	Yağların Fonksiyonel Gruplarının Belirlenmesi	FTIR	-	-
Fiziksel Testler	Denge Rutubet Miktarı ve Yoğunluk	TS 2471 TS 2472	15x25x50 mm	12
	Su alma, Su İtici ve Genişlemeyi Önleyici Etkinlik	AWPA E4	15 ×25×50 mm	10
Mekanik Testler	Eğilme Direnci	ISO 3349	20×20×330 mm	10
	Eğilmede Elastikiyet Modülü	ISO 3133		10
	Liflere Paralel Basınç Direnci	ISO 3787	20×20×60 mm	10
Biyolojik Testler	-Mantar Çürüklük Testi -Yıkanmış -Yıkanmamış örnekler	EN 113	15×25×50 mm	24
	Böcek Testi -Yıkanmış -Yıkanmamış örnekler	EN 47	15×25×50 mm	10
	Biyolojik Testler Sonrası Dayanıklılık Sınıflarının Belirlenmesi	EN 350-1	15×25×50 mm	10
Dış Ortam Testleri	-Rutubet Miktarı -Renk Ölçümü -Yüzey Pürüzlülüğü	ISO 7724 DIN 4768	5×50×120 mm	10
	Dayanıklılık Sınıflandırması	AWPA E7		10
	Çevre Dostu Üst Yüzey Tabaka Oluşumu	Biofinishing		10
Termal Testler	Yağ ile emprenyeli odunun termal davranışlarının incelenmesi	TGA	-	-
		DSC	-	-
Analitik Testler	Yıkanma Testi	AWPA E11	19×19×19 mm	9
	Bor Analizi	AWPA A40	-	-
	Yağ ile emprenyeli odun örneklerinin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi	FTIR	-	-
Morfolojik Testler	Yağların odun yapısı içerisindeki dağılımının belirlenmesi	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile inceleme		-
		Işık Mikroskobu ile inceleme		-

### 2.8.1. Bitkisel Yağların Analizi

Elde edilen yağların analizi için önce yağların iyot sayılarındaki değişim oranları belirlenmiş ardından FTIR analizi yapılmıştır.

#### 2.8.1.1. Yağların İyot Sayılarındaki Değişim Oranlarının Belirlenmesi

Epoksitlendirme işlemi ile bezir ve soya yağında bulunan doymamış çifte bağlar aktif oksijen ile reaksiyona sokularak yapısında bulunan karbon-karbon bağları parçalanmıştır. Bu nedenle epoksitlendirme oranının belirlenmesi için bitkisel yağda epoksitlendirme sonrası bulunan doymamış çifte bağların sayılarının belirlenmesi gerekmektedir.

Bitkisel yağda bulunan çifte bağ sayısı, iyot sayısı belirlenerek tespit edilebilir. İyot sayısı, yağların doymamışlığının ölçüsü olup, 100 g yağın bağladığı iyot değerini vermektedir. Bu nedenle yağlarda bulunan doymamış çifte bağ miktarında azalış olması durumunda bu değer düşük olması beklenmektedir.

İyot sayısı genelde Wijs ve Hanus yöntemleri olmak üzere iki farklı yöntem kullanılarak belirlenebilir. Wijs yönteminde iyot monoklorür veya iyot triklorürün kullanılırken, Hanus yönteminde iyot monobromür kullanılır. Bu çalışmada Hanus Yöntemi tercih edilmiştir.

Hanus yönteminde 0,5 gr yağ bir beher içerisine alınarak içerisine 10 ml kloroform eklenerek karıştırılmıştır. Üzerine 25 ml Hanus çözeltisi (Merck) eklenmiş olup ara sıra karıştırılarak 30 dk beklenmiştir. Deney düzeneğine %15 potasyum iyodür (KI, Merck) çözeltisinden 10 ml ilave edilerek karıştırılmış ve en son kaynatılıp soğutulmuş saf sudan 100 ml eklenmiştir. Çözelti ayarlı 0,1 Normalite (N) sodyum tiyosülfatla ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) titre edilmiştir. Titrantın damladığı yerde bir açılma görüldüğü anda 0,5 ml nişasta indikatörü eklenmiştir. Oluşan mavi renk kaybolana kadar sodyum tiyosülfat titre edilmiş olup harcanan miktar belirlenmiştir (Şekil 9). Epoksitlendirme işlemine tabi tutulmamış yağ örnekleri için yöntemin aynısı kontrol (şahit deney) olarak yapılmıştır. İyot sayısı aşağıdaki Eşitlik 2 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{İyot sayısı} = ((V_2 - V_1) \times 0,01269 \times 100) / m \quad (2)$$



Formülde;

$V_2$  = Kontrol için harcanan tiosülfat çözeltisinin hacmi,

$V_1$  = Test için harcanan tiosülfat çözeltisinin hacmi,

$m$  = Analizlerde kullanılan yağ miktarını (g).



Şekil 9. Hanus yöntemiyle iyot sayısı belirleme

Yağların başlangıçtaki (epoksitlendirilmemiş) yağlara göre iyot sayılarının değişim oranları (DO) aşağıdaki Eşitlik 3 yardımıyla bulunmuştur:

$$DO = \left[ \frac{(\dot{I}S_0 - \dot{I}S_1)}{\dot{I}S_0} \right] \times 100 \quad (3)$$

Formülde;

$\dot{I}S_0$  = Epoksitlendirilmemiş yağın iyot sayısı,

$\dot{I}S_1$  = Epoksitlendirilmiş yağın iyot sayısını ifade etmektedir.

### 2.8.1.2. Yağların FTIR Analizi

Epoksitlendirilme işlemine tabi tutulan yağlar (EBY, ESY) ile tutulmayan yağların (BY, SY) kimyasal yapılarındaki farklılıkları ortaya koymak için FTIR analizine tabi tutulmuşlardır. FTIR analizi “Bursa Teknik Üniversitesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü” laboratuvarında bulunan Bruker Tensor 37 Diamond ATR marka FTIR cihazında yapılmıştır. FTIR spektralleri,  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  dalga aralığında,  $4 \text{ cm}^{-1}$  çözünürlükte ve 16 tarama yapılarak gerçekleştirilmiştir.

## 2.8.2. Fiziksel Testler

### 2.8.2.1. Denge Rutubet Miktarı ve Denge Rutubet Miktarındaki Yoğunluk

Epoksitlendirme işleminin odunun denge rutubet miktarına (DRM) ve denge rutubet miktarındaki yoğunluğuna ( $\delta_{drm}$ ) olan etkisini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Bu test çürüklük testi için hazırlanan yıkanmamış örnekler kullanılarak yapılmıştır. 15×25×50 mm boyutlarındaki test ve kontrol örneklerinin tam kuru ağırlıkları belirlendikten sonra 16 hafta boyunca 20 ± 2 °C’ de %65 bağıl nemde kondüsyonlanmıştır. Denge rutubet miktarı ve denge rutubet miktarındaki yoğunlukları sırasıyla Eşitlikler 4 ve 5 yardımıyla belirlenmiştir. Bu test “KTÜ, Orman Endüstri Mühendisliği bölümü, Fiziksel ve Mekanik Test Laboratuvarında (FİMAT)” gerçekleştirilmiştir.

$$DRM (\%) = [(Mr-Mo)/Mo] \times 100 \quad (4)$$

DRM: Denge rutubet miktarı (%)

Mr: İklimlendirme odası şartlarında ulaşılan ve değişmeyen rutubetli ağırlık (g),

Mo: Tam kuru ağırlık (g) değerlerini ifade etmektedir.

$$\delta_{drm} (g/cm^3) = M / V \quad (5)$$

Bu eşitliklerde;

$\delta_{drm}$ : denge rutubet miktarındaki yoğunluğu ( $g/cm^3$ )

M: Denge rutubet miktarındaki (%12) ağırlık (g),

V: Denge rutubet miktarındaki (%12) hacim ( $cm^3$ )

### 2.8.2.2. Su alma Oranı, Su İtici Etkinlik ve Genişlemeyi Önleyici Etkinlik

Su alma ve boyutsal kararlılık testleri, AWWA E4 (2003) standardına göre gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 15 × 25 × 50 mm (radyal×teget×lifler yönü) boyutlarında hazırlanan örnek numuneleri 20°C sıcaklıktaki ve %65 bağıl nemdeki iklimlendirme odasında %9-10 rutubete getirilmiştir. Emprenye edilen örnekler 70°C’de değişmez ağırlığa gelinceye kadar kurutulmuş ve tam kuru haldeki ağırlıkları 0,01 gr duyarlılıktaki

analitik terazide ölçülmüştür. Örneklerin lif yönü (L), teğet (T) ve radyal (R) yöndeki boyutları 0,01 mm hassasiyetteki dijital kumpasla ölçülmüştür.

Her bir örnek grubu ayrı ayrı beherler içerisine yerleştirilmiş ve üzerine saf su eklenmiştir. Örneklerin su üstüne çıkmasını önlemek için üzerlerine engel konulmuştur. 0.5 sa, 1 sa, 2 sa, 4 sa, 6 sa, 1 gün, 2 gün ve her 2 günde bir olmak üzere toplamda 2 hafta boyunca sular yenisiyle değiştirilmiştir. Her değişim sonunda örneklerin ağırlıkları ve boyutları ölçülerek kaydedilmiştir.

Deney sonunda sudan çıkartılan örnekler 70°C sıcaklıktaki etüve konulmuş ve tam kuru ağırlığa gelinceye kadar bekletilmiştir. Etüvden alınan örnekler içerisinde  $\text{CaCl}_2$  bulunan desikatöre yerleştirilip tam kuru ağırlığı 0,01 gr hassasiyetteki terazide, boyutları ise 0,01mm duyarlılıkta kumpasla ölçülmüş ve kaydedilmiştir.

Örneklerin her periyot sonundaki su alma oranları (SAO, %) aşağıdaki Eşitlik 6 yardımıyla bulunmuştur.

$$\text{SAO (\%)} = ((M_1 - M_0) / M_1) \times 100 \quad (6)$$

SAO: Su alma oranı (%)

$M_1$ : Her suda bekletme sonrası sudan çıkartılan örneğin ağırlığı (gr)

$M_0$ : Örneğin deney öncesi tam kuru ağırlığı (gr)

Örneklerin su itici etkinlik (SİE, %) ve genişlemeyi önleyici etkinlik (GÖE, %) değerleri sırasıyla Eşitlik 7 ve 8 yardımıyla bulunmuştur.

$$\text{SİE (\%)} = ((\text{SAO}_K - \text{SAO}_T) / \text{SAO}_K) \times 100 \quad (7)$$

$$\text{GÖE (\%)} = ((V_K - V_T) / V_K) \times 100 \quad (8)$$

$$V_K = ((V_t - V_0) / V_0) \times 100 \quad (9)$$

$$V_T = ((V_t - V_0) / V_0) \times 100 \quad (10)$$

Eşitliklerde;

$\text{SAO}_K$ : Kontrol örneklerinin su alma oranı

$\text{SAO}_T$ : 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.

### 2.8.3. Mekanik Testler

Epoksitlendirme işleminin odunun mekanik özelliklerine olan etkisi aşağıdaki testler yardımıyla incelenmiştir. Bu testler İsveç Tarım Bilimleri Üniversitesinde (Swedish University of Agricultural Science) yapılmış olup, Shimadzu, AG-X 50 KN universal test makinesi kullanılmıştır (Şekil 10). Mekanik test öncesi örnekler  $20\pm 2^\circ\text{C}$  sıcaklıktaki ve  $\%65\pm 5$  bağıl nemdeki iklimlendirme odasında değişmez ağırlığa gelinceye kadar bekletilmiştir.



Şekil 10. Universal test makinesi

#### 2.8.3.1. Eğilme Direnci ve Eğilmede Elastikiyet Modülü

Eğilme direnci (ED) deneyleri için  $20\times 20\times 330$  mm boyutlarındaki örnekler ISO 3349 (1975) standardına uygun olarak Shimadzu, AG-X 50 KN universal test makinesinde test edilmiştir. Test makinesinde yükleme mekanizmasının hızı  $\% \pm 0,1$ ; hassasiyet  $\pm 0,01$  mm ve  $\% \pm 0,5$  yükleme hattında ölçüm değerleri kullanılmıştır.

Eğilmede elastikiyet modülü (EEM) ISO 3133 (1975) standardına uyularak belirlenmiştir. Bu testin belirlenmesi için eğilme direnci örnekleri kullanılmıştır. Sıcaklığı  $20\pm 2^\circ\text{C}$  ve bağıl nemi  $\% 65\pm 5$  olan iklimlendirme dolabında değişmez ağırlığa ulaşıncaya

kadar bekletilen örneklerin elastik deformasyon bölgesindeki eğilme miktarları belirlenmiştir.

Her bir örneğin boyutları her test sırasında makineye girilmiş ve ED ve EEM değerleri otomatik olarak hesaplanmıştır.

### **2.8.3.2. Liflere Paralel Basınç Direnci**

Liflere paralel yönde basınç direnci (LBBD) ISO 3787 (1976) standardına göre uygulanmıştır ve örnekler 20×20×60 mm boyutlarında hazırlanmıştır. Örnekler 20±2°C sıcaklıktaki ve %65±5 bağıl nemdeki iklimlendirme odasında değişmez ağırlığa gelinceye kadar bekletilmiştir. Örneklerin boyutları makineye girilerek LPBD değeri otomatik olarak hesaplanmıştır.

### **2.8.4. Biyolojik Testler**

Çalışmada test varyasyonlarının biyolojik etmenlere karşı davranışlarını incelemek amacıyla çeşitli biyolojik testler yapılmıştır. Bunlar; çürüklük testi ve böcek testidir. Bütün örnekler test öncesi 20°C'deki %65 bağıl nemdeki iklimlendirme odasında değişmez ağırlığa gelinceye kadar bekletilmiştir. Ayrıca biyolojik testler sonrası örneklerin dayanıklılık sınıfları belirlenmiştir.

#### **2.8.4.1. Mantar Çürüklük Testi**

Mantar çürüklük testi 1930 yılından beri birçok Avrupa ülkesinde uygulanan ve günümüzde Avrupa Birliği standardı olarak bilinen EN 113 (1996) standardına göre gerçekleştirilmiştir. Bu test "İtalya Ağaç ve Kereste Enstitüsünde (Trees and Timber Institute/ CNR-IVALSA)" yapılmıştır. Çürüklük testi 15×25×50 mm boyutlarındaki yıkanmış/yıkanmamış ve kontrol örnekleri üzerinde her bir varyasyon için 24 tekrar olmak üzere gerçekleştirilmiştir. Her bir varyasyonda örneklerin yarısı (12 adet) EN 84 (1980) standardına göre yıkanma testine tabi tutulmuştur. Vakum işlemine tabi tutulmadan her bir örnek için 1:5 oranında su eklenerek yıkanma işlemi yapılmıştır. Bu amaçla 15×25×50 mm boyutlarındaki bir adet örnek için 100 ml olmak üzere toplam 12 adet örnek için 1200 ml





Şekil 12. Gamma ışınıyla steril edilmesi için örneklerin hazırlanması

Sterilizasyonu tamamlanmış örnekler kolle kültür şişelerine 1 test 1 kontrol olacak şekilde yerleştirilip iklimlendirme odasında 16 hafta süreyle bekletilmiştir (Şekil 13). Süre sonunda kolle kültür şişelerinden çıkartılan örnekler  $103 \pm 2$ 'deki etüvde değişmez ağırlığa gelinceye kadar bekletilmiş ve tam kuru ağırlıkları ölçülerek çürüklük sonrası tam kuru ağırlık ( $\text{Çs}$ ) olarak kaydedilmiştir. Ayrıca örneklerin rutubet miktarlarını belirleyebilmek için test sonrası mantar miselleri uzaklaştırıldıktan sonraki ağırlıkları da ( $\text{M}\text{çs}$ ) kaydedilmiştir. Test sonunda tüm örneklerdeki ağırlık kayıpları ( $\text{AK}$ ) ve rutubet miktarları ( $\text{RM}$ ) aşağıdaki Eşitlik 11 ve 12 yardımıyla hesaplanmıştır:

$$\% \text{AK} = ((\text{Ç}\text{ö} - \text{Çs}) / \text{Ç}\text{ö}) \times 100 \quad (11)$$

$$\% \text{RM} = ((\text{M}\text{çs} - \text{Çs}) / \text{Çs}) \times 100 \quad (12)$$



Şekil 13. İklimlendirme odasındaki kolle kültür şişeleri

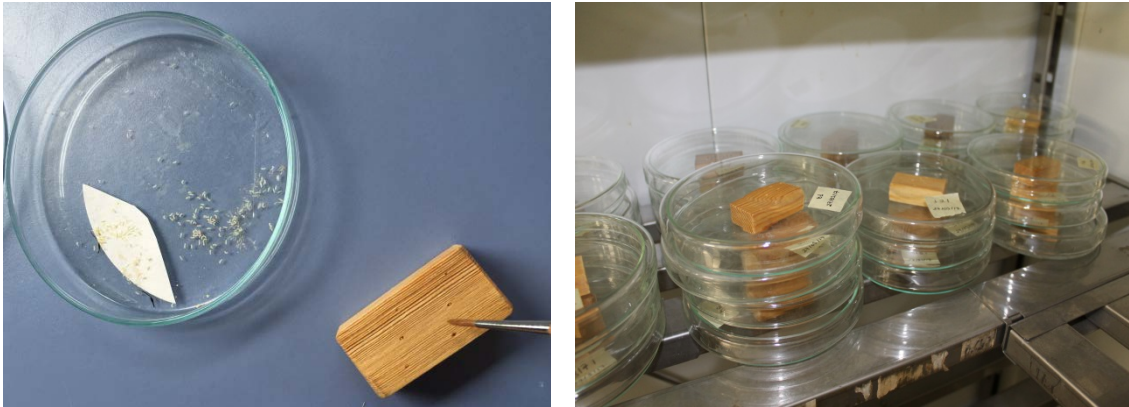


### 2.8.4.2. Böcek Testi

Bu test bitkisel yağların ev teke böceğine (*Hylotrupes bajulus*) karşı zehirlilik değerinin test edilmesi amacıyla yapılmıştır.

Bina içerisinde en fazla zarar yapan ev teke böceği genelde iğne yapraklı ağaç malzemeye arız olur. Özellikle çatı malzemesi, merdivenler, mobilya ve diğer ağaç konstrüksiyonlarda tahribat yapar. Uygun koşullar altında bina dışında, açıkta bulunan tel direkleri, çit direkleri gibi ağaç malzemeleri de tahrip etmektedir. Odunun dış kısımları sağlam olarak kalmakta, iç kısımdaki tahribat dışarıdan fark edilmemektedir. Ev teke böceği 28-30 °C gibi sıcaklığı yüksek olan ortamlarda yaşamayı sevmektedir.

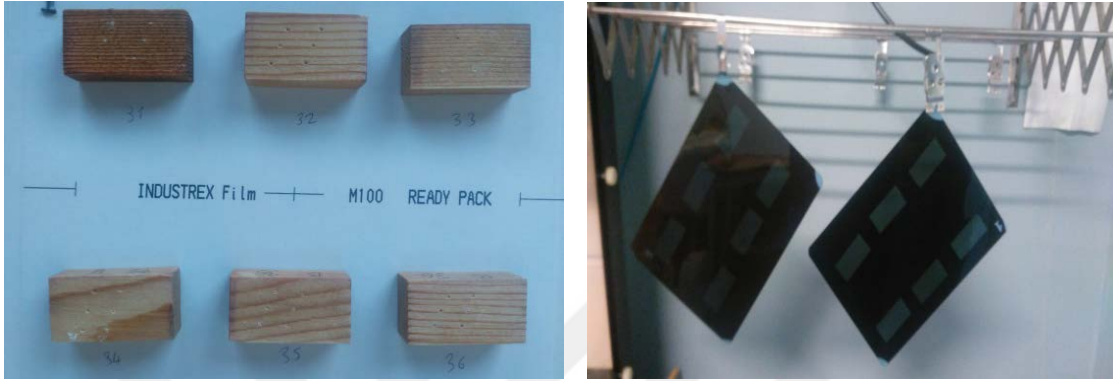
Bu test “İtalya Ağaç ve Kereste Enstitüsü, Trees and Timber Institute (CNR-IVALSA)” de EN 47 (2005) standardına göre yapılmıştır. Her bir varyasyon için 10’ar adet olmak üzere 15×25×50 mm (R×T×L) boyutlarında örnekler kullanılmıştır. Bu testte her bir varyasyonda örneklerin yarısı mantar çürüklük testinde olduğu gibi EN 84 (1980) standardına göre yıkanma işlemine tabi tutulmuştur. Yıkanma işlemi 2.8.4.1’de anlatılmıştır. Her bir örneğin boyuna yüzeyine 3 mm derinlikte 6 adet boşluk simetrik bir şekilde açılmış ve dikkatli bir şekilde larvaların başı odun içinde kalacak şekilde yerleştirilmiştir. Daha sonra örnekler cam petri kaplarının içerisine yerleştirilip %70 ± 5 bağıl nem ve 22 ± 2 °C’ deki iklimlendirme odasında 12 hafta boyunca bekletilmiştir (Şekil 14).



Şekil 14. Örneklere larvaların yerleştirilmesi ve iklimlendirme odasında bekletilmesi



Bu süre sonunda iklimlendirme odasından alınan örneklerde canlı kalan larvaların sayısını belirlemek için örneklere X ışınları verilmiştir (Şekil 15). X ışınları ile örnekler arasındaki mesafe 160 cm, işlem süresi 5 dk, uygulanan voltaj 50 kV ve anodik akım 3 mA olarak uygulanmıştır.



Şekil 15. Böcek testi sonrası canlı kalan larvaların X ışınları altında belirlenmesi

Nihai sonuçlar, larvaların ne kadarının öldüğünün yüzde olarak belirlenmesiyle elde edilmiştir. EN 47 standartında belirtildiği gibi kontrol örneklerinde larvaların en az %70'i tünel açmışsa yani kontrol örneklerindeki larvaların en az %70'i canlı ise testin tamamlandığı kabul edilir.

#### 2.8.4.3. Biyolojik Testler Sonrası Dayanıklılık Sınıflandırması

Mantar çürüklük ve böcek testi sonrası örneklerin dayanıklılık sınıflarının değerlendirilmesi EN 350-1 (1994) standardına göre yapılmıştır. Çürüklük testi sonrası örneklerin dayanıklılık sınıflandırması Tablo 14'e göre belirlenmiştir.

Tablo 14. EN 350-1 standardına göre çürüklük testi sonrası örneklerin dayanıklılık sınıflandırması

Dayanıklılık sınıfı	Tanımı	$x$ değeri
1	Çok dayanıklı	$x \leq 0,15$
2	Dayanıklı	$0,15 < x \leq 0,30$
3	Orta dayanıklı	$0,30 < x \leq 0,60$
4	Az dayanıklı	$0,60 < x \leq 0,90$
5	Dayanısız	$0,90 < x$

Burada;  $x$  değeri: dayanıklılık sınıfı oranını göstermekte olup aşağıdaki Eşitlik 13 yardımıyla bulunur:

$$x \text{ değeri} = \frac{AK_{test}}{AK_{kontrol}} \quad (13)$$

$x$  değeri: test örneklerinin ortalama ağırlık kaybı;  $AK_{Test}$ : Test grubundaki ortalama ağırlık kaybı (%) ve  $AK_{kontrol}$ : Kontrol grubundaki ortalama ağırlık kaybını (%) ifade etmektedir.

Böcek testi sonrası örneklerin dayanıklılık sınıflandırması yine EN 350-1 standardına göre belirlenmiştir. Burada değerlendirme standarda göre şu şekilde yapılmaktadır. Eğer test örneklerinde saldırı olmamış ama kontrol örneklerinde saldırı olmuşsa “dayanıklı”, eğer test örnekleri de saldırıya uğramış ise “elverişli” sınıfına girer.

### 2.8.5. Dış Ortam Testleri

Dış ortam testleri Karadeniz Teknik Üniversitesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümünün bahçesine kurulan düzenekte yapılmıştır (Şekil 16). UV ışınlarından daha iyi etkilenmesi amacıyla düzenek güney bakı yönüne  $45^\circ\text{C}$  lik açıda olacak şekilde bahçeye sabitlenmiştir. Test öncesi örnekler  $20\pm 2^\circ\text{C}$  sıcaklıktaki ve  $\%65\pm 5$  bağıl nemdeki iklimlendirme odasında değişmez ağırlığa gelinceye kadar bekletilmiştir.



Şekil 16. Dış ortam testi için deney düzeneği

Her ay örneklerin rutubet içeriği, yüzey pürüzlülüğü, renk ölçümü ve dayanıklılık sınıflarına ait değerleri belirlenmiştir. Deney Ağustos 2016 tarihinde başlanılmış olup 12 ay boyunca devam ettirilmiştir. Her bir varyasyon için 10 tekrar yapılmış ve toplam 180 adet örnek kullanılmıştır.

### 2.8.5.1. Dış Ortamdaki Örneklerin Rutubet Miktarları

Dış ortam etmenlerine maruz bırakılan test ve kontrol örneklerinin her aya ait rutubet değişimi % olarak belirlenmiştir. Bu amaçla her ay araziden alınan örneklerin ağırlıkları 0,001 g olan hassasiyetteki terazide ölçülüp kaydedilmiştir. Örneklerin rutubet miktarı aşağıdaki Eşitlik 14 yardımıyla bulunmuştur.

$$\%R = ((m_a - m_b) / m_b) \times 100 \quad (14)$$

Burada;  $m_a$ : her ay araziden alınan örneklerin ağırlığı (g),  $m_b$ : başlangıç örnek ağırlığını (g) ifade etmektedir.

### 2.8.5.2. Yüzey Pürüzlülüğü

Her ay araziden alınan örneklerin yüzey pürüzlülük değerleri DIN 4768 (1990) standardına göre TR100 (TIME) ölçüm cihazıyla belirlenmiştir. Çapı 10 µm olan 90° açılı elmas uçlu tarama detektörü kullanılmış olup kesme uzunluğu 2,5 mm, örnekleme uzunluğu 12,5 mm olarak ayarlanmış ve ölçümler 0,5 mm/sn hızla liflere dik doğrultuda gerçekleştirilmiştir. Örnek yüzeyinin birbirine simetrik 6 farklı noktasından ölçüm yapılmış olup  $R_a$  ve  $R_z$  değerleri otomatik olarak cihaz tarafından belirlenmiştir.  $R_a$ , pürüzlülük profili boyunca profil ortalama çizgisindeki sapmaların aritmetik ortalamasıdır.  $R_z$  ise profil uzunluğu boyunca en yüksek 5 tepe ve en alçak 5 çukurun ortalama değerlerinin toplamıdır (Temiz vd. 2005b).

### 2.8.5.3. Renk Ölçümü

Dış ortama maruz bırakılan örneklerin aylık renk değişimi Konica Minolta CM-2600d renk ölçüm cihazında ISO 7724 standardına uygun olarak yapılmıştır. Her bir örneğin 4 farklı noktasından ölçüm alınarak ortalamaları belirlenmiştir.

Renk parametreleri CIELAB (Commission International de l'Eclairage) tarafından belirlenen üç parametreden ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) oluşmaktadır. Burada  $L^*$ : ışık stabilitesi,  $a^*$  ve  $b^*$  kromotografik koordinatları, ( $+a^*$  kırmızı,  $-a^*$  yeşil,  $+b^*$  sarı,  $-b^*$  mavi rengi ifade etmektedir).  $L^*$ ,  $a^*$  ve  $b^*$  değerleri, farklı sürelerde dış ortam testine tutulan örneklerde belirlenerek meydana gelen renk değişiklikleri aşağıdaki Eşitlikler 15, 16, 17, 18'e göre belirlenmiştir.

$$\Delta L^* = L_f^* - L_i^* \quad (15)$$

$$\Delta a^* = a_f^* - a_i^* \quad (16)$$

$$\Delta b^* = b_f^* - b_i^* \quad (17)$$

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (18)$$

$\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  ve  $\Delta b^*$  başlangıç (i) ve değişik zaman aralıklarında (f) meydana gelen renk değişikliklerini ( $\Delta E^*$ ) belirtmektedir. Düşük  $\Delta E^*$  değeri düşük renk değişikliğini ifade etmektedir.  $\Delta E^*$  değeri arttıkça örneklerdeki renk değişimi de artar.

### 2.8.5.4. Dış Ortam Testi Sonrası Dayanıklılık Sınıflandırması ve İklim İndeksi

Dış ortamda kullanılan ağaç malzemenin mantar zararına uğrama derecesi iklim verileri kullanılarak belirlenebilmektedir. Trabzon ilinde genellikle Mart - Eylül aylarında mantarlar en iyi şekilde gelişme gösterdikleri bilinse de özellikle son yıllarda küresel ısınmadan dolayı iklim koşullarında meydana gelen değişimle birlikte diğer aylarda da mantarlar için uygun sıcaklık ve yağış etkin olabilmektedir. Bu amaçla bu çalışmada dış ortama bırakılan örneklerin Trabzon iline ait 12 aylık meteorolojik ölçümlerinden yararlanarak iklim endeksinin hesaplanmasının faydalı olacağı düşünülmüştür.

1971 yılında Scheffer yağış ve sıcaklığı dikkate alarak iklim indeksi formülünü bulmuştur (Scheffer, 1971). Bu çalışmada Trabzon ilinde dış ortamda 1 yıl boyunca bekletilen örneklerin iklim indeksi Scheffer metoduna göre hesaplanmıştır. İklim indeksinin hesaplanmasında kullanılan formül Eşitlik 19'da verilmiştir.

$$indeks = \sum_{\text{Ocak}}^{\text{Aralık}} [(t - 2)(g - 3)] / 16,7 \quad (19)$$

Formülde; t: Aylık ortalama sıcaklığı (°C), g: Ay içinde 0,25 mm ve daha fazla yağışlı gün sayısını (mm) ifade etmektedir.

Scheffer metoduna göre iklim indeksi değerlerine bağlı olarak çürüklük riski Tablo 15'te verilmiştir.

Tablo 15. Scheffer'a göre çürüklük riski belirlenmesi

Çürüklük riski	İndeks değeri
Düşük	35 < indeks
Orta	35 < indeks < 65
Yüksek	65 < indeks

Toprak üstü dış ortama bırakılan örneklerin dayanıklılık sınıfları AWPA E7 (2009) standardına göre yapılmıştır. Bu standarda göre çürüklük derecesi sınıflandırması Tablo 16'da verilmiştir. Örneklerin her ay fotoğrafları çekilip görsel değerlendirilmesi yapılmıştır.

Tablo 16. AWPA E7 standardına göre çürüklük dereceleri

Derece	Çürüklük durumu	Tanımlama
10	Sağlam	Mikroorganizmaların odunda neden olduğu herhangi bir çürüklük, yumuşama veya renklenme yoktur.
9,5	Şüpheli	Mikroorganizmalar odunun bazı bölgelerinde renklenme veya yumuşamaya neden olmuştur.
9	Hafif atak	Enine kesitin %3'ü kadarında çürüklük ve yumuşama vardır.
8	Orta atak	Enine kesitin %3 - %10'u çürütülmüştür.
7	Orta/ fazla atak	Enine kesitin %10 - %30'u çürütülmüştür.
6	Fazla atak	Enine kesitin %30 - %50'si çürütülmüştür.
4	Çok fazla atak	Enine kesitin %50 - %75'i çürütülmüştür.
0	Çürük	Örnek artık kullanılmaz hale gelmiştir. Örnek tamamen çürümüştür ve el ile kolayca kırılır

### 2.8.5.5. Çevre Dostu Üst Yüzey Tabaka Oluşumu (Biofinishing)

Küflenmenin neden olduğu koyu renk dış ortamda kullanılacak keresteler için olumsuz bir özellik olabilir. Ancak bu koyu renklenme geleneksel üst yüzey kaplamalara göre daha dekoratif bir görüntü sağlar ve çevre dostu bir üst yüzey uygulaması sağlar. Bitkisel yağlarla emprenyeye edilen ağaç malzemeler dış ortama bırakıldığında zamanla ahşap yüzey, koyu pigmentli bir tabaka oluşturarak ahşabın doğal formasyonunu korur. Van Nieuwenhuijzen ve arkadaşları tarafından bu spesifik boyanmaya biofinishing (çevre dostu üst yüzey uygulama) adı verilmiştir (van Nieuwenhuijzen vd. 2015). Bu çevre dostu üst yüzey uygulamasının (biofinishing) koruma mekanizması ve dayanıklılığı hala araştırılıyor olmasına rağmen yağ ile emprenyeye edilen odun yüzeyinde biofilm oluşturması odun koruma açısından umut verici bir gelişmedir (Sailer vd. 2010, van Nieuwenhuijzen vd. 2015, 2016).

Bu çalışmanın amacı bitkisel yağlar ile emprenyeye ettiğimiz odunlarda *Aureobasidium melanogenum* küf mantarı tarafından oluşturulan çevre dostu üst yüzey tabakanın belirlenmesidir. Emprenyeli ağaç malzemenin belirli aylarda sabit ışık altında Nikon D3100 18-55mm VR lens fotoğraf makinesi ile görüntüleri alınıp makroskobik olarak tabaka oluşumu değerlendirilmiştir.

Van Nieuwenhuijzen ve arkadaşlarına göre bir örnekte meydana gelen koyu renkleşme örneğin %90'ından fazla ise ve odundaki yıllık halkalar ve lifler görünmeyecek düzeye ulaştığında o örnekte çevre dostu üst yüzey tabaka oluşumu (biofinishing) başlamış olduğu kabul edilir (Van Nieuwenhuijzen, 2015).

### 2.8.6. Termal Testler

Termal yöntemler, kontrollü bir şekilde değiştirilen sıcaklık ile kütle, reaksiyon hızı veya hacim gibi bazı özellikler arasındaki dinamik ilişkinin incelenmesine dayanan yöntemlerdir. Bu çalışmada termal analizlerde en çok kullanılan yöntemlerden olan TGA ve DSC analizleri kullanılmıştır. Bu analizler "Bursa Teknik Üniversitesi, Orman Endüstri Mühendisliği" bölümü laboratuvarlarında yapılmıştır.

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

TGA analizi SDT Q600 termogravimetrik analiz cihazında (TA Instrument Inc.) yapılmıştır. Yapılan analizde odun tozu numunesinden 4-12 mg alınıp cihazın krozesine yerleştirilmiştir. Analiz nitrojen gazı geçirilerek 10°C/min tarama oranı, 2,5 K/dakika ısıtma hızı, 30°C' den 800°C' ye kadar ısıtılarak gerçekleştirilmiştir. 800°C' ye geldiğinde kütle kaybı olmayıncaya kadar örnekler bu sıcaklıkta tutulmuştur. Oluşan grafik eğrilerine gerekli düzenlemeler yapıp yorumlanmıştır.

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

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) analizi için PerkinElmer (Model DSC 8000) marka cihaz kullanılmıştır. Örnekler 4-12 mg olacak şekilde tartılarak 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.

### **2.8.7. Analitik Testler**

#### **2.8.7.1. Odun Örneklerinde FTIR analizi**

Yapılan FTIR analizinin ayrıntıları 2.8.1.2.de verilmiştir. Bu analiz bütün emprenyeli odun örnekleri için yapılmıştır.

#### **2.8.7.2. Yıkanma Testi ve Bor Analizi**

Yıkanma testi, bitkisel yağların borun odun yapısından yıkanarak uzaklaşıp uzaklaşmadığının belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. Yıkanma testi AWPA E11 (2006) standardına göre "KTÜ, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü Odun Koruma Laboratuvarında" gerçekleştirilmiştir. Yıkanma testi için hazırlanan her bir varyasyon ve her bir retensiyon grubu için 9 adet örneğin 6 adeti yıkanma işlemine tabi tutulmuştur. %9-10 rutubete getirilen 19×19×19 mm (RxTxL) boyutlarındaki örnekler kavanoz içerisine

yerleştirilip içerisine 300 ml saf su eklenmiş ve ağızları kapatılmıştır. 6, 24, 48, 96, 144, 192, 240, 288, 336 saatlerde örneklerin suları yenisiyle değiştirilmiş ve su örnekleri yıkanan bor bileşiklerinin tayini için saklanmıştır. Yıkama deneyi sonrası elde edilen su örnekleri ve odun örneklerinde kalan bor miktarı otomatik titrasyon cihazında belirlenmiştir.

Yıkama testine tabi tutulan ve tutulmayan örnekler ile yıkama sularındaki bor miktarı otomatik titrasyon cihazı (Metrohm Titrino Plus 848) ile belirlenmiştir (Şekil 17). Her bir varyasyon için yıkama işlemine tabi tutulmuş 6 adet ve yıkama işlemine tabi tutulmamış 3'er adet odun örneği Wiley öğütme değirmeninde elek aralık çapı 0,5 mm olan elekten geçirilerek öğütülmüştür (IKA MF10, IKA-Werke, Staufen). Bu odun tozları ve yıkama testine tabi tutulup her süre sonunda toplanan sular AWPA A40 (2007) standardına göre analiz edilmiştir. Standarda göre otomatik titrasyon cihazında odunlardaki ve yıkama sularındaki borik asit miktarının belirlenmesi şu şekilde gerçekleştirilmiştir. 1,0-1,1 gram odun tozu/ yıkama suyu 100 ml beher içerisine konup 0,001 g hassasiyetteki analitik terazide tartılıp, değer kaydedilmiştir. Otomatik titrasyon cihazına yerleştirilen beher içerisine yüzey aktif maddesi olarak 4 damla %2'lik Triton X100 (Merck) ve 40 ml saf su eklenmiştir. Çözelti 15 dk boyunca manyetik olarak karıştırılmıştır. Ardından 0,5 N Hidroklorik Asitten (HCl) 2 ml eklenmiş 60 saniye boyunca otomatik olarak karıştırılmaya devam edilmiştir. Titrant olarak 0,1 N Sodyum Hidroksit (NaOH) kullanılmıştır. 60 saniye sonunda beher içerisine 6 gram Mannitol (Merck) eklenip titrasyon işlemi otomatik olarak başlamıştır. Titrasyon bittiğinde cihazın ekranında  $B_2O_3$  (boron tri oksit) miktarı % olarak,  $V_{total}$  ve  $V_{EQ1}$  miktarları görülmektedir. Cihazın otomatik olarak hesapladığı  $B_2O_3$  formülü standartta da verilmiştir. Formülde  $B_2O_3$ 'ün molekül ağırlığı yerine  $H_3BO_3$  (borik asit)'ün molekül ağırlığı yazıldığında borik asit miktarı (%) belirlenmiştir. Örneklerdeki veya sulardaki borik asit miktarı (BAE, %) Eşitlik 20 yardımıyla bulunmuştur.





Şekil 17. Otomatik titrasyon cihazı

$$\%H_3BO_3 = [(N_{NaOH} \times (V_{total} - V_{EQ1}) \times 6,183) / W_t] \quad (20)$$

Formülde;

$N_{NaOH}$  = Sodyum hidroksitin normalitesi

$V_{TOTAL}$  = ikinci eşik değeri sonunda harcanan toplam NaOH hacmi (ml)

$V_{EQ1}$  = ilk eşik değerinde harcanan NaOH hacmi (ml)

$W_t$  = kullanılan odun tozu veya suyun ağırlığı (g) ifade etmektedir.

Yıkama testi sonrası örneklerdeki borik asit retensiyon miktarı (R) aşağıdaki Eşitlik 21 yardımıyla bulunmuştur:

$$R = [(\%H_3BO_3 \times d) / 100] \quad (21)$$

Eşitlikte;

d= odunun yoğunluğu ( $kg/m^3$ )'nu ifade etmektedir.

### 2.8.8. Morfolojik Testler

Ağaç malzemenin yağlar ile emprenyesinde yüksek viskozite önemli bir sorun oluşturabilir. Bu durum çözeltinin odun içerisinde nüfuz etmesini ve dağılımını engelleyebilmektedir. Sıvıların odun içerisindeki penetrasyonu molekül boyutuna, rutubet içeriğine, odun türüne ve çözeltiliye bağlıdır. Yapılan araştırmalar hücre duvarı mikro gözeneklerin maksimum çapının yaklaşık 2-4 nm arasında olduğunu göstermiştir. Bu nedenle 0,68 nm'den daha büyük emprenye maddesi molekülleri hücre duvarına erişmekte güçlük çekebilmektedir. Bu yüzden emprenye maddesinin ağaç malzeme içinde dağılımını belirlemek için birçok teknik kullanılmaktadır (Jensen vd, 1992; Klüppel ve Mai, 2013). Bu amaçla taramalı elektron (SEM) ve ışık mikroskobu ile görsel değerlendirme yapıp emprenye maddesinin ağaç malzeme içindeki penetrasyonu belirlenebilmektedir. Ayrıca FTIR analizi yapılarak da emprenye maddesinin karakteristik pikleri belirlenip penetrasyon profili ölçülebilir (Jensen vd., 1992).

#### 2.8.8.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Bitkisel yağların odun yapısı içindeki mikro dağılımını görmek için SEM analizi yapılmıştır. Odun örnekleri mikrotomda yaklaşık 15 µm kalınlığında kesilip 30°C' deki etüvde tam kuru ağırlığa gelinceye bekletilmiştir. Ardından her bir örneğin teğet, radyal ve enine kesit yüzeyi Emitech SC7620 marka cihaz ile altın kaplanmıştır (Şekil 18). Yüzeyleri kaplanan örneklerin "KTÜ, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği" bölümünde SEM taramalı elektron mikroskobunda ( Zeiss Evo LS10, Almanya) görüntüleri alınmıştır.



Şekil 18. SEM'de görüntülerin alınması ve kaplama işlemi

### 2.8.8.2. Işık Mikroskobu

Örneklerin ışık mikroskobundaki görüntüleri “KTÜ, Orman Mühendisliği Bölümü” laboratuvarında alınmıştır. 15 µm kalınlığında kesilip 30°C’ deki etüvde tam kuru ağırlığı alınan örnekler iki lamel arasına konulduktan sonra Olympus BX50 marka ışık mikroskobu kullanılarak (Şekil 19) örneklerin teğet, radyal ve enine kesit görüntüleri alınmıştır.



Şekil 19. Örneklerin ışık mikroskobunda görüntülerinin alınması

### 2.9. İstatistiksel Analiz

Yapılan testler sonucu elde edilen verilerin analizi için IBM SPSS 22.0 istatistik paket programı kullanılmıştır. %95 güven düzeyinde yapılan analizlerde kontrol ve test örnekleri arasında istatistiksel anlamda bir fark olup olmadığı Basit Varyans Analizi (BVA) yapılarak belirlenmiştir. Gruplar arasında farklılığın önemli çıkması durumunda (güven düzeyinin %95’in altında çıkması) her bir grup kendi içinde Duncan homojenlik gruplarıyla karşılaştırılmıştır. Duncan homojenlik grupları harflendirme ile birlikte ilgili tablolarda belirtilmiştir ve BVA tabloları verilmiştir.

### 3. BULGULAR

#### 3.1. Bitkisel Yağların Analizine Ait Bulgular

##### 3.1.1. Yağların İyot Sayılarındaki Değişim Oranlarına Ait Bulgular

Hanus yöntemiyle iyot sayıları belirlenen epoksitlendirilmiş ve epoksitlendirilmemiş yağların iyot sayılarının değişim oranları Tablo 17’de verilmiştir.

Tablo 17. Kullanılan yağların iyot sayılarının değişim oranı

Yağ Türü	İyot sayıları Değişim Oranı (%)
EBY / BY	92,88
ESY / SY	95,78

Tablo 17 incelendiğinde, epoksitlendirilmiş yağların başlangıca (epoksitlendirilmemiş yağlara) göre iyot sayılarının değişim oranları görülmektedir. Epoksitlendirilmiş bezir yağının epoksitlendirilmemiş bezir yağına göre iyot sayıları %92,88; epoksitlendirilmiş soya yağının epoksitlendirilmemiş soya yağına göre ise % 95,78 oranında azalmıştır. Bu durum epoksitlendirme sonucu yağlardaki doymamış çifte bağ sayılarının düştüğünü göstermektedir.

##### 3.1.2. Yağların FTIR Analizlerine Ait Bulgular

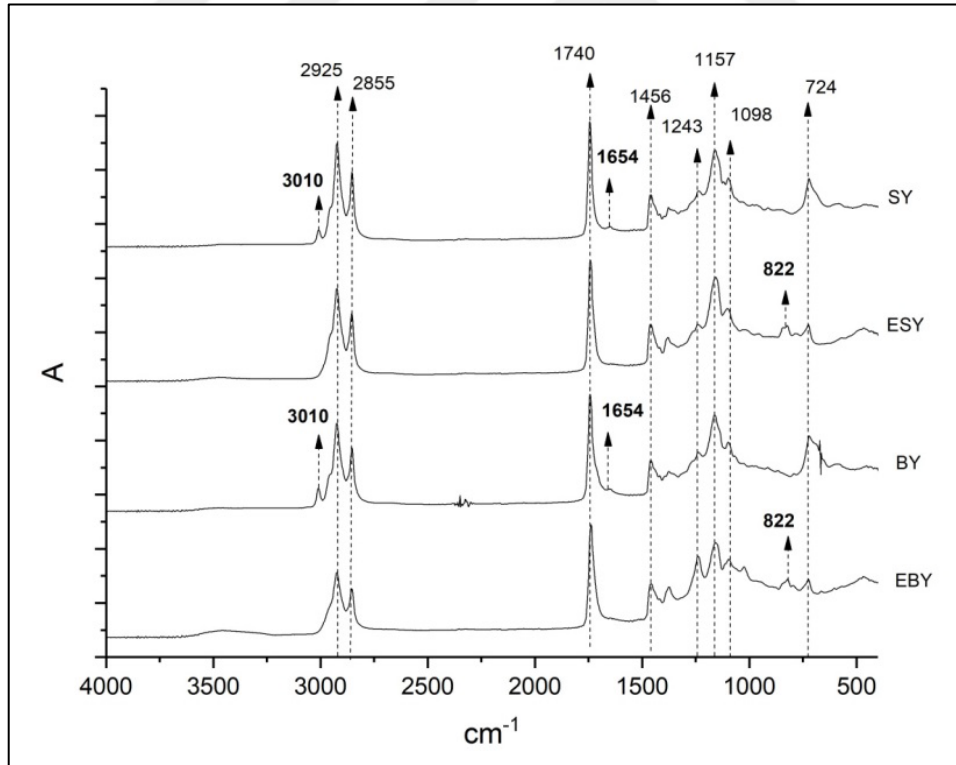
FTIR ölçümlerinde 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  pik aralığında çalışılmış olup gözlemlenecek spektrum pik aralıkları ve fonksiyonu Tablo 18’de verilmiştir. Tablo 18’deki FTIR pikleri ve fonksiyonları hem yağlar hem de odun örneklerine ait olan pik aralıklarıdır.

Tablo 18. FTIR pikleri ve fonksiyonları

Dalga Aralığı (cm <sup>-1</sup> )	Epoksitlendirilmiş ve Epoksitlendirilmemiş Yağlarda	Epoksitlendirilmemiş Yağlarda
3010	-	$\nu(\text{C-H})=\text{CH}$
2925,2855	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})\text{CH}_3, \nu_{\text{as}}(\text{C-H})\text{CH}_2,$ $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})\text{CH}_2$	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})\text{CH}_3, \nu_{\text{as}}(\text{C-H})\text{CH}_2,$ $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})\text{CH}_2$
1740	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=O})$
1654	-	$\text{C}=\text{C}$
1456	$\delta_{\text{a}}(\text{CH}_2)$	$\delta_{\text{a}}(\text{CH}_2)$
1373	$\delta(\text{CH}_2)$	$\delta(\text{CH}_2)$
1243, 1157, 1098, 1029	$\text{C-O}$ bağı	$\text{C-O}$ bağı

$\nu_{\text{as}}$ : asimetrik titreşimi;  $\nu_{\text{s}}$ : simetrik titreşim;  $\nu$ : bağlar arası titreşim;  $\delta_{\text{a}}$ : asimetrik makaslama;  $\delta$ : makaslama

Çalışma boyunca kullanılan yağların FTIR spektrumları Şekil 20’de verilmiştir.



Şekil 20. Epoksitlendirilmiş ve epoksitlendirilmemiş yağların FTIR spektrumları

Epoksi halkalarını gösteren  $822 \text{ cm}^{-1}$  piki epoksitlendirme işlemlerinde en önemli piklerden biridir. Bu pik epoksitlendirilmiş yağlarda görülmektedir. Bununla birlikte  $3010 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1654 \text{ cm}^{-1}$  pikleri çifte bağ absorpsiyonunu karakterize eder ve sadece epoksitlendirilmemiş yağlarda görülür. Epoksitlendirilmiş yağlarda görülmez.

Epoksi gruplarındaki halkaların asetik asit ile açılması sonucunda  $1243 \text{ cm}^{-1}$ 'de C-O titreşimi,  $1740 \text{ cm}^{-1}$ 'de C=O bağında pikler görünür.  $1740 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pik iki karbonil grubuna aittir. Bunlar yağdaki trigliserid ve asetil gruplarıdır. Bu pik hidroksi, asetil ve eter gruplarındaki halkaların açıldığını gösteren karakteristik bir piktir (Liu ve Erhan, 2010; Jebrane, 2015b).

### 3.2. Fiziksel Testlere Ait Bulgular

Fiziksel testler başlığı altında yapılan su alma ve boyutsal kararlılık testi ve örneklerin denge rutubet miktarı sonuçları ayrıntılı bir şekilde aşağıda anlatılmıştır.

#### 3.2.1. Denge Rutubet Miktarı ve Denge Rutubet Miktarındaki Yoğunluklarına Ait Bulgular

$15 \times 25 \times 50 \text{ mm}$  (R×T×L) boyutlarındaki örneklerin (n=12) retensiyon miktarları (R) ile ortalama denge rutubet miktarları (DRM) % olarak ve denge rutubet miktarındaki yoğunlukları ( $\delta_{\text{drm}}$ )  $\text{g/cm}^3$  olarak Tablo 18'de standart sapmaları ile birlikte verilmiştir.

Tablo 19' a göre DRM en yüksek %3 BA ile empenye edilen örneklerde (%11,28) ve kontrol örneklerinde (%10,36) bulunmuştur. En düşük DRM değerleri sadece epoksitlendirilmiş yağlar ile empenye edilen gruplarda bulunmuştur. EBY ile empenye edilen gruplarda DRM, Ret A ve Ret B için sırasıyla %3,98 ve %2,56 iken BY ile empenye edilen gruplarda DRM, Ret A ve Ret B için sırasıyla %6,37 ve %4,59 olarak bulunmuştur. Aynı şekilde ESY ile empenye edilen gruplarda DRM, Ret A ve Ret B için sırasıyla %1,58 ve %1,49 iken SY ile empenye edilen gruplarda DRM, Ret A ve Ret B için sırasıyla %6,51 ve %6,21 olarak bulunmuştur. Düşük retensiyonlu örneklerin (Ret A) DRM'leri yüksek retensiyonlu örneklere göre (Ret B) daha yüksek çıkmıştır.

Örneklerin denge rutubet miktarındaki yoğunlukları ( $\delta_{\text{drm}}$ ); kontrol örnekleri için  $0,60 \text{ g/cm}^3$ , %3 BA ile empenye edilen örnekler için  $0,55 \text{ g/cm}^3$  olarak bulunmuştur. En

yüksek  $\delta_{drm}$  değerleri yüksek retensiyondaki (Ret B) gruplarda bulunmuştur. En düşük  $\delta_{drm}$  yoğunluk değeri ise %3 BA ile empenye edilen örneklerde bulunmuştur.

Tablo 19. Örneklerin R, DRM ve DRM'deki yoğunluklarına ait değerleri

Varyasyonlar		R (kg/m <sup>3</sup> )		DRM (%)	$\delta_{drm}$ (g/cm <sup>3</sup> )
		1.empenye (%3 BA ile)	2.empenye (Yağlar ile)		
%3 BA+ EBY	Ret A	21,54 (1,21)*	86,51 (5,66)	8,86 (0,14)	0,66 (0,05)
	Ret B	21,41 (1,38)	202,35 (31,39)	7,02 (0,45)	0,80 (0,04)
%3 BA + BY	Ret A	21,44 (1,17)	146,12 (15,53)	8,76 (0,23)	0,74 (0,05)
	Ret B	21,71 (1,40)	236,99 (53,99)	6,97 (0,53)	0,85 (0,06)
EBY / %3 BA emüls.	Ret A	119,66 (6,23)		8,30 (0,16)	0,68 (0,04)
	Ret B	171,18 (6,66)		8,16 (0,13)	0,74 (0,03)
EBY	Ret A	102,95 (17,76)		3,98 (0,86)	0,56 (0,04)
	Ret B	194,04 (24,80)		2,56 (0,25)	0,63 (0,03)
BY	Ret A	113,84 (14,46)		6,37 (0,21)	0,72 (0,04)
	Ret B	239,00 (33,66)		4,59 (0,51)	0,81 (0,07)
%3 BA	-	21,31 (1,61)		11,28 (0,24)	0,55 (0,06)
%3 BA + ESY	Ret A	21,48 (1,51)	110,78 (24,48)	8,72 (0,38)	0,65 (0,08)
	Ret B	17,19 (1,47)	171,39 (28,44)	6,86 (2,96)	0,77 (0,02)
%3 BA + SY	Ret A	21,44 (1,17)	91,05 (8,99)	9,28 (0,18)	0,68 (0,05)
	Ret B	20,13 (2,19)	226,51 (34,76)	7,78 (0,23)	0,78 (0,05)
ESY / %3 BA emüls.	Ret A	127,33 (5,14)		8,03 (0,44)	0,69 (0,04)
	Ret B	172,90 (11,16)		6,43 (0,18)	0,78 (0,04)
ESY	Ret A	129,53 (17,93)		1,58 (1,21)	0,62 (0,05)
	Ret B	208,01 (29,30)		1,49 (0,36)	0,65 (0,02)
SY	Ret A	112,44 (10,03)		6,51 (0,26)	0,69 (0,05)
	Ret B	231,78 (17,96)		6,21 (0,32)	0,79 (0,05)
Kontrol	-	-		10,36 (0,62)	0,60 (0,04)

\* Parantez içindeki değerler standart sapmayı ifade etmektedir

### 3.2.2. Su Alma Oranı, Su İtici Etkinlik ve Genişlemeyi Önleyici Etkinlik Değerlerine Ait Bulgular

Su alma oranı (SAO) ve boyutsal kararlılık testine (BKT) tabi tutulan 15 × 25 × 50 mm boyutlarındaki örneklerin (n=10) retensiyon miktarları standart sapmalarıyla birlikte Tablo 20'de verilmiştir.

Tablo 20. Su alma ve boyutsal kararlılık testine ait retensiyon miktarları (R, kg/m<sup>3</sup>)

Varyasyonlar		R (kg/m <sup>3</sup> )	
		1.emprenye (%3 BA ile)	2.emprenye (Yağlar ile)
<b>3% BA + EBY</b>	<b>Ret A</b>	22,65 (0,47)*	85,74 (5,79)
	<b>Ret B</b>	20,69 (2,24)	217,71 (17,51)
<b>3% BA +BY</b>	<b>Ret A</b>	22,91 (0,40)	142,82 (18,17)
	<b>Ret B</b>	23,00 (0,27)	236,85 (21,52)
<b>EBY/%3 BA emüls.</b>	<b>Ret A</b>	124,89 (6,13)	
	<b>Ret B</b>	174,21 (7,69)	
<b>EBY</b>	<b>Ret A</b>	106,06 (17,07)	
	<b>Ret B</b>	211,31 (34,92)	
<b>BY</b>	<b>Ret A</b>	107,26 (25,43)	
	<b>Ret B</b>	239,77 (51,16)	
<b>3% BA</b>	-	22,44 (0,81)	
<b>%3 BA + ESY</b>	<b>Ret A</b>	22,52 (0,63)	105,83 (20,68)
	<b>Ret B</b>	23,14 (0,77)	182,57 (21,05)
<b>%3 BA + SY</b>	<b>Ret A</b>	22,97 (0,79)	98,97 (13,94)
	<b>Ret B</b>	22,59 (0,74)	247,58 (12,65)
<b>ESY/ %3 BA emüls.</b>	<b>Ret A</b>	131,18 (1,52)	
	<b>Ret B</b>	178,92 (10,63)	
<b>ESY</b>	<b>Ret A</b>	108,43 (4,82)	
	<b>Ret B</b>	224,37 (32,57)	
<b>SY</b>	<b>Ret A</b>	128,54 (10,23)	
	<b>Ret B</b>	222,27 (32,28)	
* Parantez içindeki değerler standart sapmayı ifade etmektedir.			

Suda bekletme sürelerine bağlı olarak varyasyonlar arasında istatistiksel anlamda fark olup olmadığı basit varyans analizi (BVA) yapılarak belirlenmiştir (Tablo 21).

Örneklerinin farklı sürelerde suda bekletilmeleri sonucu elde edilen SAO değerleri standart sapmaları ile birlikte Tablo 22'de verilmiştir.



Tablo 21. SAO'ya ait basit varyans analiz (BVA) sonuçları

SAO için BVA		Kareler Top.	Ser. Der.	Kareler Ort.	F-hesap	Önem Düz.
0,5 sa	G.arası	16089,073	21	766,146	203,991	,000
	G.içi	743,646	198	3,756		
	Toplam	16832,719	219			
1 sa	G.arası	20489,507	21	975,691	277,432	,000
	G.içi	696,340	198	3,517		
	Toplam	21185,847	219			
4 sa	G.arası	23870,239	21	1136,678	153,017	,000
	G.içi	1470,830	198	7,428		
	Toplam	25341,069	219			
6 sa	G.arası	24375,694	21	1160,747	129,917	,000
	G.içi	1769,041	198	8,935		
	Toplam	26144,735	219			
24 sa	G.arası	22380,646	21	1065,745	119,427	,000
	G.içi	1766,921	198	8,924		
	Toplam	24147,567	219			
48 sa	G.arası	22078,835	21	1051,373	131,498	,000
	G.içi	1583,084	198	7,995		
	Toplam	23661,919	219			
96 sa	G.arası	23995,516	21	1142,644	127,716	,000
	G.içi	1771,452	198	8,947		
	Toplam	25766,968	219			
144 sa	G.arası	26051,524	21	1240,549	126,661	,000
	G.içi	1939,266	198	9,794		
	Toplam	27990,790	219			
192 sa	G.arası	33106,977	21	1576,523	129,486	,000
	G.içi	2410,704	198	12,175		
	Toplam	35517,681	219			
240 sa	G.arası	43630,854	21	2077,660	151,335	,000
	G.içi	2718,310	198	13,729		
	Toplam	46349,164	219			
288 sa	G.arası	49132,156	21	2339,626	157,840	,000
	G.içi	2934,911	198	14,823		
	Toplam	52067,067	219			
336 sa	G.arası	53219,920	21	2534,282	147,911	,000
	G.içi	3392,491	198	17,134		
	Toplam	56612,411	219			

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 varyasyonlara ait Duncan homojenlik grupları belirlenmiştir. Tablo 22'de örneklere ait su alma oranlarının ortalaması ( $\bar{X}$ ) ve standart sapmaları (St.D) ile birlikte Duncan homojenlik grupları verilmiştir. Duncan homojenlik grupları her saat kendi içerisinde değerlendirilip verilmiştir.



Tablo 22. Örneklerin su alma oranları (SAO) ve Duncan homojenlik grupları

Varyasyonlar			SAO (%)											
			0,5 sa	1 sa	4 sa	6 sa	24 sa	48 sa	96 sa	144 sa	192 sa	240 sa	288 sa	336 sa
%3 BA+ EBY	Ret A	X St,D	3,77 <sup>bc*</sup> 0,38	5,76 <sup>cd</sup> 0,54	12,91 <sup>de</sup> 2,08	16,59 <sup>ef</sup> 2,89	29,51 <sup>hi</sup> 3,33	35,75 <sup>gh</sup> 2,97	40,82 <sup>g</sup> 2,75	43,53 <sup>g</sup> 3,04	45,76 <sup>f</sup> 3,02	48,26 <sup>h</sup> 3,30	51,06 <sup>h</sup> 3,47	53,03 <sup>g</sup> 3,70
	Ret B	X St,D	2,51 <sup>ab</sup> 0,28	3,70 <sup>ab</sup> 0,38	6,25 <sup>ab</sup> 0,50	7,63 <sup>b</sup> 0,59	15,02 <sup>bc</sup> 1,63	21,25 <sup>b</sup> 2,06	26,60 <sup>bc</sup> 2,22	28,81 <sup>bc</sup> 2,12	30,39 <sup>d</sup> 1,99	31,55 <sup>cde</sup> 1,93	32,77 <sup>bc</sup> 1,91	33,69 <sup>ab</sup> 1,94
%3 BA + BY	Ret A	X St,D	5,63 <sup>cde</sup> 1,91	7,79 <sup>e</sup> 2,72	15,69 <sup>efg</sup> 4,98	18,48 <sup>ef</sup> 5,22	30,17 <sup>i</sup> 2,66	33,51 <sup>fg</sup> 1,72	36,18 <sup>e</sup> 1,27	37,44 <sup>e</sup> 2,57	38,75 <sup>e</sup> 1,15	40,45 <sup>f</sup> 2,50	41,41 <sup>e</sup> 1,21	41,87 <sup>de</sup> 1,27
	Ret B	X St,D	5,20 <sup>cde</sup> 1,15	7,22 <sup>de</sup> 1,89	14,49 <sup>efg</sup> 4,38	18,07 <sup>ef</sup> 4,70	27,83 <sup>ghi</sup> 2,34	29,14 <sup>e</sup> 1,60	30,29 <sup>d</sup> 1,61	31,36 <sup>c</sup> 1,62	31,92 <sup>d</sup> 1,79	32,51 <sup>de</sup> 1,90	33,69 <sup>c</sup> 2,03	33,72 <sup>ab</sup> 1,98
EBY / %3BA emüls.	Ret A	X St,D	8,94 <sup>h</sup> 1,42	11,10 <sup>gh</sup> 1,53	16,69 <sup>g</sup> 1,75	19,48 <sup>f</sup> 1,74	29,38 <sup>hi</sup> 1,83	37,27 <sup>h</sup> 2,03	45,06 <sup>h</sup> 2,19	49,78 <sup>i</sup> 2,62	54,92 <sup>h</sup> 3,05	60,24 <sup>j</sup> 3,62	63,71 <sup>j</sup> 3,66	66,04 <sup>i</sup> 4,90
	Ret B	X St,D	9,40 <sup>h</sup> 2,81	11,17 <sup>gh</sup> 2,52	15,46 <sup>efg</sup> 2,50	18,57 <sup>ef</sup> 3,16	25,56 <sup>efg</sup> 2,57	32,70 <sup>f</sup> 2,86	40,14 <sup>fg</sup> 3,25	44,79 <sup>gh</sup> 3,57	49,73 <sup>g</sup> 3,97	53,93 <sup>i</sup> 4,47	56,84 <sup>i</sup> 4,62	58,51 <sup>h</sup> 4,94
EBY	Ret A	X St,D	7,68 <sup>fgh</sup> 0,97	8,41 <sup>ef</sup> 1,11	10,67 <sup>cd</sup> 1,39	11,54 <sup>cd</sup> 1,48	16,85 <sup>cd</sup> 2,04	20,96 <sup>b</sup> 2,34	25,10 <sup>b</sup> 2,47	27,62 <sup>b</sup> 2,68	30,14 <sup>cd</sup> 2,89	31,96 <sup>cde</sup> 3,10	34,07 <sup>cd</sup> 3,56	36,54 <sup>bc</sup> 4,19
	Ret B	X St,D	6,47 <sup>efg</sup> 0,53	7,06 <sup>de</sup> 0,56	8,80 <sup>bc</sup> 0,66	9,67 <sup>bc</sup> 1,38	13,52 <sup>b</sup> 0,80	16,65 <sup>a</sup> 0,96	20,08 <sup>a</sup> 1,14	22,58 <sup>a</sup> 1,22	25,09 <sup>a</sup> 1,29	26,84 <sup>a</sup> 1,35	28,52 <sup>a</sup> 1,35	30,31 <sup>a</sup> 1,43
BY	Ret A	X St,D	3,89 <sup>bcd</sup> 0,61	5,66 <sup>cd</sup> 0,81	10,63 <sup>cd</sup> 1,35	13,03 <sup>d</sup> 1,69	25,35 <sup>efg</sup> 3,60	32,83 <sup>f</sup> 2,92	37,76 <sup>ef</sup> 3,82	40,29 <sup>ef</sup> 3,79	43,43 <sup>f</sup> 6,85	43,37 <sup>fg</sup> 4,59	45,15 <sup>fg</sup> 5,03	45,68 <sup>ef</sup> 5,17
	Ret B	X St,D	2,97 <sup>ab</sup> 0,60	4,23 <sup>bc</sup> 0,80	8,66 <sup>bc</sup> 1,96	10,77 <sup>cd</sup> 2,71	19,30 <sup>d</sup> 4,75	23,14 <sup>bc</sup> 4,15	26,95 <sup>bc</sup> 4,06	28,84 <sup>bc</sup> 4,04	29,96 <sup>cd</sup> 4,17	31,17 <sup>bcd</sup> 4,54	32,20 <sup>abc</sup> 4,62	32,55 <sup>ab</sup> 4,75
%3 BA	-	X St,D	38,11 <sup>j</sup> 4,89	42,33 <sup>j</sup> 3,65	45,68 <sup>i</sup> 2,89	46,57 <sup>h</sup> 2,81	48,72 <sup>k</sup> 3,01	49,80 <sup>i</sup> 2,96	54,17 <sup>i</sup> 3,64	56,30 <sup>j</sup> 3,69	61,49 <sup>i</sup> 4,26	67,98 <sup>k</sup> 5,99	72,58 <sup>k</sup> 5,84	74,47 <sup>j</sup> 6,26

Tablo 22'nin devamı

%3 BA + ESY	Ret A	X St,D	2,36 <sup>ab</sup> 1,54	3,73 <sup>ab</sup> 2,30	7,81 <sup>b</sup> 5,58	9,64 <sup>bc</sup> 6,23	18,22 <sup>d</sup> 7,80	24,84 <sup>cd</sup> 7,84	30,91 <sup>d</sup> 7,90	34,31 <sup>d</sup> 7,81	37,25 <sup>e</sup> 8,16	39,89 <sup>f</sup> 9,01	42,22 <sup>ef</sup> 9,51	44,05 <sup>e</sup> 10,34
	Ret B	X St,D	1,41 <sup>a</sup> 0,24	2,14 <sup>a</sup> 0,26	3,88 <sup>a</sup> 0,50	4,85 <sup>a</sup> 0,66	9,80 <sup>a</sup> 1,35	15,33 <sup>a</sup> 1,55	21,00 <sup>a</sup> 2,01	24,05 <sup>a</sup> 2,10	26,24 <sup>ab</sup> 2,16	27,79 <sup>ab</sup> 2,27	29,23 <sup>ab</sup> 2,42	30,11 <sup>a</sup> 2,53
%3 BA + SY	Ret A	X St,D	9,18 <sup>h</sup> 2,04	12,72 <sup>h</sup> 3,06	20,48 <sup>h</sup> 4,00	23,66 <sup>g</sup> 3,84	33,21 <sup>j</sup> 2,08	38,07 <sup>h</sup> 2,50	41,67 <sup>g</sup> 2,95	42,89 <sup>fg</sup> 3,04	44,27 <sup>f</sup> 3,02	45,69 <sup>gh</sup> 3,37	48,21 <sup>gh</sup> 3,76	48,68 <sup>f</sup> 3,75
	Ret B	X St,D	5,14 <sup>cde</sup> 1,00	7,04 <sup>de</sup> 1,32	16,24 <sup>fg</sup> 3,35	19,32 <sup>ef</sup> 3,59	24,18 <sup>e</sup> 2,51	25,55 <sup>cd</sup> 2,35	27,25 <sup>bc</sup> 2,54	28,28 <sup>bc</sup> 2,67	29,12 <sup>bcd</sup> 2,76	30,26 <sup>abcd</sup> 2,74	31,11 <sup>abc</sup> 2,79	31,65 <sup>a</sup> 2,75
ESY / %3BA emüls.	Ret A	X St,D	7,61 <sup>fgh</sup> 0,93	9,96 <sup>fg</sup> 0,92	15,55 <sup>efg</sup> 1,27	18,51 <sup>ef</sup> 1,48	28,59 <sup>hi</sup> 1,97	37,09 <sup>h</sup> 1,94	45,90 <sup>h</sup> 1,97	51,34 <sup>i</sup> 2,17	56,35 <sup>h</sup> 2,25	61,55 <sup>j</sup> 2,29	65,11 <sup>j</sup> 2,37	67,89 <sup>i</sup> 2,53
	Ret B	X St,D	6,44 <sup>efg*</sup> 0,50	8,61 <sup>ef</sup> 0,51	13,29 <sup>de</sup> 0,59	15,71 <sup>e</sup> 0,69	24,71 <sup>ef</sup> 1,14	32,86 <sup>f</sup> 1,36	41,33 <sup>g</sup> 1,62	46,48 <sup>h</sup> 1,78	50,70 <sup>g</sup> 1,97	54,73 <sup>i</sup> 2,04	57,31 <sup>i</sup> 2,18	59,31 <sup>h</sup> 2,27
ESY	Ret A	X St,D	7,90 <sup>gh</sup> 0,70	8,70 <sup>ef</sup> 0,78	11,12 <sup>cd</sup> 0,93	12,28 <sup>cd</sup> 0,92	16,94 <sup>cd</sup> 1,10	20,88 <sup>b</sup> 1,29	25,43 <sup>b</sup> 1,72	29,06 <sup>bc</sup> 1,96	32,43 <sup>d</sup> 2,31	34,94 <sup>e</sup> 2,63	37,41 <sup>d</sup> 2,83	39,56 <sup>cd</sup> 3,11
	Ret B	X St,D	6,41 <sup>efg</sup> 0,43	6,91 <sup>de</sup> 0,54	8,87 <sup>bc</sup> 0,74	10,05 <sup>bc</sup> 0,94	14,24 <sup>bc</sup> 1,04	17,44 <sup>a</sup> 1,14	21,56 <sup>a</sup> 1,33	24,59 <sup>a</sup> 1,30	26,80 <sup>abc</sup> 1,63	29,12 <sup>abc</sup> 1,55	30,44 <sup>abc</sup> 1,97	32,27 <sup>a</sup> 2,17
SY	Ret A	X St,D	5,74 <sup>def</sup> 1,02	7,87 <sup>e</sup> 1,04	14,07 <sup>efg</sup> 2,62	17,03 <sup>ef</sup> 3,37	27,15 <sup>fgh</sup> 3,60	31,87 <sup>f</sup> 2,51	36,07 <sup>e</sup> 2,66	37,97 <sup>e</sup> 3,03	39,45 <sup>e</sup> 3,15	40,91 <sup>f</sup> 3,25	42,60 <sup>ef</sup> 3,46	43,16 <sup>de</sup> 3,49
	Ret B	X St,D	6,12 <sup>efg</sup> 0,71	8,00 <sup>e</sup> 0,92	13,81 <sup>ef</sup> 2,22	16,39 <sup>ef</sup> 2,80	23,52 <sup>e</sup> 2,82	26,44 <sup>d</sup> 2,18	28,92 <sup>cd</sup> 1,98	30,49 <sup>bc</sup> 2,37	31,41 <sup>d</sup> 2,45	32,46 <sup>de</sup> 2,54	33,41 <sup>c</sup> 2,66	33,98 <sup>ab</sup> 2,89
Kontrol	-	X St,D	30,30 <sup>i</sup> 5,55	37,03 <sup>j</sup> 4,56	46,33 <sup>i</sup> 3,93	48,72 <sup>h</sup> 3,61	51,94 <sup>l</sup> 3,00	55,99 <sup>j</sup> 2,98	59,48 <sup>j</sup> 3,08	62,36 <sup>k</sup> 3,05	69,79 <sup>j</sup> 3,46	78,31 <sup>l</sup> 3,78	81,81 <sup>l</sup> 3,95	85,55 <sup>l</sup> 4,03

\*Duncan homojenlik grupları

336 saat boyunca su içerisinde bekletilen örneklerin ilk yarım saatten 336 saat sonuna kadar elde edilen SAO değerleri şu şekilde bulunmuştur: %3 BA + EBY ile empreye edilen örneklerin SAO değerleri Ret A'da %3,77- 53,03; Ret B'de %2,51- 33,69 arasında; %3 BA + BY ile emprenyeli örneklerin SAO değerleri Ret A'da %5,63- 41,87; Ret B'de %5,20- 33,72 arasında; EBY/ %3 BA emülsiyonu ile emprenye edilen örneklerin SAO değerleri Ret A'da %8,94- 66,04; Ret B'de %9,40- 58,51 arasında; EBY ile emprenye edilen örneklerin SAO değerleri Ret A'da %7,68- 36,54; Ret B'de % 6,47- 30,31 arasında; BY ile emprenye edilen örneklerin SAO değerleri Ret A'da %3,89-45,68; Ret B'de %2,97- 32,55 arasında; %3 BA ile emprenye edilen örneklerin SAO değerleri %38,11- 74,47 arasında; %3 BA+ ESY ile emprenye edilen örneklerin SAO değerleri Ret A'da %2,36- 44,05; Ret B'de %1,41- 30,11 arasında; %3 BA+ SY ile emprenye edilen örneklerin SAO değerleri Ret A'da %9,18- 48,68; Ret B'de %5,14- 31,61 arasında; ESY/ %3 BA emülsiyonu ile emprenye edilen örneklerin SAO değerleri Ret A'da %7,61- 67,89; Ret B'de %6,44- 59,31 arasında; ESY ile emprenye edilen örneklerin SAO değerleri Ret A'da %7,90- 39,56; Ret B'de %6,41- 32,27 arasında; SY ile emprenye edilen örneklerin SAO değerleri Ret A'da %5,74- 43,16; Ret B'de %6,12- 33,98 arasında; Kontrol örneklerinde ise SAO değerleri %30,30- 85,55 arasında bulunmuştur.

Yapılan istatistiksel analiz sonuçlarına göre gruplar arası farklar bulunmuştur (önem düzeyi < 0,05). İlk yarım saat içinde en düşük su alma oranı %3 BA + ESY ile emprenye edilen örneklerin Ret B grubunda; 336 saat sonunda ise en düşük su alma oranı EBY ve ESY ile emprenye edilen örneklerin Ret B gruplarında bulunmuştur.

Genel olarak incelendiğinde, kontrol örneklerinin SAO değeri emprenyeli test örneklerinin SAO değerinin yaklaşık iki katı kadardır.

Emülsiyon tekniği ile emprenye edilen örneklerin SAO'ları dolu ve/veya boş hücre ile emprenye edilen gruplara göre son saatlerde daha yüksek çıkmıştır.

Örneklerin su itici etkinlik değerlerine (SİE) ait basit varyans analizi sonucu Tablo 23'te verilmiştir. Suda bekletme sürelerine bağlı olarak varyasyonlar arasında istatistiksel anlamda fark olup olmadığı belirlenmiştir.

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.

Tablo 23. SİE değerlerine ait basit varyans analiz (BVA) sonuçları

SİE için BVA		Kareler Top.	Ser. Der.	Kareler Ort.	F-hesap	Önem Düz.
<b>0,5 sa</b>	G.arası	136469,627	20	6823,481	570,598	,000
	G.içi	2260,153	189	11,958		
	Toplam	138729,779	209			
<b>1 sa</b>	G.arası	96280,920	20	4814,046	396,151	,000
	G.içi	2296,739	189	12,152		
	Toplam	98577,660	209			
<b>4 sa</b>	G.arası	63753,944	20	3187,697	149,980	,000
	G.içi	4017,035	189	21,254		
	Toplam	67770,979	209			
<b>6 sa</b>	G.arası	61767,034	20	3088,352	119,856	,000
	G.içi	4870,008	189	25,767		
	Toplam	66637,043	209			
<b>24 sa</b>	G.arası	55984,591	20	2799,230	133,961	,000
	G.içi	3928,416	188	20,896		
	Toplam	59913,007	208			
<b>48 sa</b>	G.arası	48634,515	20	2431,726	154,313	,000
	G.içi	2978,339	189	15,758		
	Toplam	51612,854	209			
<b>96 sa</b>	G.arası	49184,693	20	2459,235	100,615	,000
	G.içi	4619,564	189	24,442		
	Toplam	53804,257	209			
<b>144 sa</b>	G.arası	50561,374	20	2528,069	150,343	,000
	G.içi	3178,093	189	16,815		
	Toplam	53739,467	209			
<b>192 sa</b>	G.arası	49013,937	20	2450,697	134,012	,000
	G.içi	3456,262	189	18,287		
	Toplam	52470,200	209			
<b>240 sa</b>	G.arası	49709,152	20	2485,458	111,234	,000
	G.içi	4223,078	189	22,344		
	Toplam	53932,230	209			
<b>288 sa</b>	G.arası	52090,764	20	2604,538	118,877	,000
	G.içi	4140,893	189	21,909		
	Toplam	56231,657	209			
<b>336 sa</b>	G.arası	50733,657	20	2536,683	109,062	,000
	G.içi	4395,988	189	23,259		
	Toplam	55129,645	209			

Emprenyeli örneklerin kontrol örneklerine kıyasla hesaplanan su itici etkinlik değerlerinin ortalama değerleri (X), standart sapmaları (St.D) ve Duncan homojenlik grupları Tablo 24'te verilmiştir.

Tablo 24. Örneklerin su itici etkinlik (SİE) değerleri (%) ve Duncan homojenlik grupları

Varyasyonlar			SİE (%)											
			30 dk	60 dk	4 sa	6 sa	24 sa	48 sa	96 sa	144 sa	192 sa	240 sa	288 sa	336 sa
%3 BA+ EBY	Ret A	X St,D	87,54 <sup>fb</sup> 1,25	84,45 <sup>h</sup> 1,46	72,13 <sup>f</sup> 4,48	65,95 <sup>ef</sup> 5,94	43,18 <sup>cd</sup> 6,41	36,15 <sup>c</sup> 5,31	31,38 <sup>c</sup> 4,62	30,20 <sup>d</sup> 4,88	34,43 <sup>d</sup> 4,33	38,37 <sup>d</sup> 4,21	37,59 <sup>d</sup> 4,24	38,01 <sup>d</sup> 4,33
	Ret B	X St,D	91,71 <sup>gh</sup> 0,91	90,02 <sup>ij</sup> 1,02	86,76 <sup>i</sup> 1,06	84,33 <sup>j</sup> 1,20	71,07 <sup>ijk</sup> 3,14	62,04 <sup>gh</sup> 3,68	55,27 <sup>gh</sup> 3,73	53,79 <sup>gh</sup> 3,40	56,45 <sup>gh</sup> 2,85	59,71 <sup>ghi</sup> 2,47	59,94 <sup>gh</sup> 2,33	60,62 <sup>ij</sup> 2,27
%3 BA + BY	Ret A	X St,D	80,28 <sup>de</sup> 5,45	77,72 <sup>ef</sup> 6,57	68,29 <sup>cdef</sup> 9,92	62,06 <sup>cde</sup> 10,71	41,91 <sup>c</sup> 5,12	40,14 <sup>d</sup> 3,07	39,17 <sup>e</sup> 2,13	38,77 <sup>e</sup> 1,75	44,47 <sup>e</sup> 1,65	48,35 <sup>f</sup> 3,20	49,39 1,48	51,06 <sup>fg</sup> 1,48
	Ret B	X St,D	82,85 <sup>c</sup> 3,79	80,51 <sup>fg</sup> 5,09	69,29 <sup>def</sup> 9,28	62,91 <sup>cdef</sup> 9,65	46,43 <sup>de</sup> 4,51	47,96 <sup>e</sup> 2,86	49,08 <sup>f</sup> 2,71	49,71 <sup>f</sup> 2,59	54,27 <sup>gh</sup> 2,56	58,48 <sup>gh</sup> 2,42	58,82 2,49	60,59 <sup>ij</sup> 2,31
EBY / %3BA emüls.	Ret A	X St,D	70,50 <sup>b</sup> 4,70	69,28 <sup>bc</sup> 3,64	64,61 <sup>c</sup> 3,71	60,02 <sup>cd</sup> 3,56	43,44 <sup>cde</sup> 3,52	33,43 <sup>bc</sup> 3,62	24,24 <sup>b</sup> 3,68	20,17 <sup>b</sup> 4,20	21,31 <sup>b</sup> 4,37	23,08 <sup>b</sup> 4,62	22,13 4,47	22,81 <sup>b</sup> 5,73
	Ret B	X St,D	71,70 <sup>bc</sup> 3,59	71,82 <sup>cd</sup> 2,75	67,23 <sup>cde</sup> 5,30	63,15 <sup>cdef</sup> 5,41	50,78 <sup>fg</sup> 4,96	42,62 <sup>d</sup> 4,21	33,61 <sup>cd</sup> 4,51	29,24 <sup>d</sup> 4,92	29,80 <sup>c</sup> 4,89	31,13 <sup>c</sup> 5,71	30,52 5,65	31,61 <sup>c</sup> 5,77
EBY	Ret A	X St,D	74,65 <sup>c</sup> 3,21	77,28 <sup>ef</sup> 3,00	77,38 <sup>gh</sup> 2,94	76,31 <sup>ghi</sup> 3,03	67,56 <sup>i</sup> 3,92	63,31 <sup>h</sup> 3,66	57,13 <sup>h</sup> 3,78	56,51 <sup>h</sup> 3,68	56,16 <sup>gh</sup> 3,80	59,19 <sup>ghi</sup> 3,96	57,73 4,11	56,62 <sup>hi</sup> 4,69
	Ret B	X St,D	78,65 <sup>d</sup> 1,76	80,93 <sup>g</sup> 1,51	81,35 <sup>h</sup> 1,41	80,15 <sup>ij</sup> 2,84	73,98 <sup>k</sup> 1,55	70,26 <sup>ij</sup> 1,71	66,24 <sup>i</sup> 1,92	63,78 <sup>i</sup> 1,95	64,05 <sup>j</sup> 1,85	65,72 <sup>k</sup> 1,73	65,14 1,65	64,57 <sup>j</sup> 1,67
BY	Ret A	X St,D	87,18 <sup>f</sup> 2,02	84,72 <sup>h</sup> 2,19	77,47 <sup>gh</sup> 2,86	73,25 <sup>g</sup> 3,47	51,20 <sup>fg</sup> 6,93	41,36 <sup>d</sup> 5,21	36,52 <sup>de</sup> 6,41	35,39 <sup>e</sup> 6,08	37,77 <sup>d</sup> 9,81	44,62 <sup>ef</sup> 5,86	44,81 6,14	46,60 <sup>ef</sup> 6,05
	Ret B	X St,D	90,18 <sup>fg</sup> 1,97	88,57 <sup>i</sup> 2,17	81,64 <sup>h</sup> 4,16	77,89 <sup>ghi</sup> 5,57	60,79 <sup>h</sup> 6,85	58,68 <sup>g</sup> 7,41	54,69 <sup>gh</sup> 6,83	53,76 <sup>gh</sup> 6,49	57,07 <sup>gh</sup> 5,98	60,19 <sup>hij</sup> 5,80	60,64 5,64	61,95 <sup>j</sup> 5,55
%3 BA	-	X St,D	-33,76 <sup>a</sup> 11,55	-14,32 <sup>a</sup> 9,85	3,16 <sup>a</sup> 6,12	4,42 <sup>a</sup> 5,77	6,19 <sup>a</sup> 5,80	11,05 <sup>a</sup> 5,29	8,93 <sup>a</sup> 6,12	9,72 <sup>a</sup> 5,92	11,90 <sup>a</sup> 6,11	13,19 <sup>a</sup> 7,65	11,28 7,14	12,95 <sup>a</sup> 7,31

Tablo 24'ün devamı

%3 BA + ESY	Ret A	X St,D	93,79 <sup>hi</sup> 1,08	91,87 <sup>jk</sup> 1,20	87,16 <sup>i</sup> 1,71	84,21 <sup>j</sup> 1,92	69,57 <sup>ij</sup> 3,30	59,95 <sup>gh</sup> 3,37	48,04 <sup>f</sup> 13,28	48,79 <sup>f</sup> 3,64	50,17 <sup>f</sup> 3,49	49,07 <sup>f</sup> 11,50	48,39 11,62	48,51 <sup>f</sup> 12,09
	Ret B	X St,D	95,33 <sup>i</sup> 0,80	94,22 <sup>k</sup> 0,71	91,78 <sup>j</sup> 1,06	90,05 <sup>k</sup> 1,35	81,12 <sup>l</sup> 2,61	72,62 <sup>j</sup> 2,77	64,70 <sup>i</sup> 3,38	61,44 <sup>i</sup> 3,36	62,40 <sup>j</sup> 3,10	64,51 <sup>jk</sup> 2,90	64,28 2,96	64,81 <sup>j</sup> 2,95
%3 BA + SY	Ret A	X St,D	69,46 <sup>b</sup> 4,37	67,07 <sup>b</sup> 4,14	54,88 <sup>b</sup> 6,95	49,97 <sup>b</sup> 6,77	36,05 <sup>b</sup> 4,00	32,00 <sup>b</sup> 4,47	29,94 <sup>c</sup> 4,95	31,22 <sup>d</sup> 4,88	36,57 <sup>d</sup> 4,32	41,66 <sup>de</sup> 4,30	41,07 4,59	43,09 <sup>e</sup> 4,39
	Ret B	X St,D	83,04 <sup>c</sup> 3,30	81,00 <sup>g</sup> 3,56	63,86 <sup>c</sup> 4,90	58,48 <sup>c</sup> 4,71	53,45 <sup>g</sup> 4,83	54,36 <sup>f</sup> 4,20	54,19 <sup>gh</sup> 4,27	54,66 <sup>gh</sup> 4,29	58,28 <sup>hi</sup> 3,95	61,36 <sup>hijk</sup> 3,50	61,97 3,41	63,01 <sup>j</sup> 3,21
ESY / %3BA emüls.	Ret A	X St,D	74,89 <sup>c</sup> 3,05	73,11 <sup>d</sup> 2,47	67,04 <sup>cd</sup> 2,69	62,02 <sup>cde</sup> 3,04	44,95 <sup>cde</sup> 3,79	33,75 <sup>bc</sup> 3,46	22,83 <sup>b</sup> 3,31	17,68 <sup>b</sup> 3,47	19,26 <sup>b</sup> 3,23	21,41 <sup>b</sup> 2,93	20,42 2,89	20,64 <sup>b</sup> 2,96
	Ret B	X St,D	78,74 <sup>d*</sup> 1,66	76,74 <sup>e</sup> 1,38	71,83 <sup>ef</sup> 1,24	67,76 <sup>f</sup> 1,41	52,42 <sup>g</sup> 2,19	41,32 <sup>d</sup> 2,43	30,51 <sup>c</sup> 2,73	25,46 <sup>c</sup> 2,85	27,35 <sup>c</sup> 2,83	30,11 <sup>c</sup> 2,61	29,95 2,66	30,67 <sup>c</sup> 2,66
ESY	Ret A	X St,D	73,93 <sup>c</sup> 2,32	76,49 <sup>e</sup> 2,10	76,44 <sup>g</sup> 1,98	74,80 <sup>gh</sup> 1,89	67,38 <sup>i</sup> 2,12	62,71 <sup>h</sup> 2,30	57,25 <sup>h</sup> 2,89	53,61 <sup>gh</sup> 3,23	53,53 <sup>fg</sup> 3,31	55,38 <sup>g</sup> 3,36	54,28 3,47	53,75 <sup>gh</sup> 3,63
	Ret B	X St,D	78,85 <sup>d</sup> 1,43	81,34 <sup>gh</sup> 1,46	81,19 <sup>h</sup> 1,56	79,38 <sup>hi</sup> 1,93	72,58 <sup>jk</sup> 2,01	68,86 <sup>i</sup> 2,04	57,25 <sup>i</sup> 2,89	61,22 <sup>i</sup> 2,37	61,60 <sup>ij</sup> 2,34	63,39 <sup>ijk</sup> 2,22	62,80 2,40	62,28 <sup>j</sup> 2,54
SY	Ret A	X St,D	81,05 <sup>de</sup> 3,37	84,49 <sup>h</sup> 2,76	70,16 <sup>def</sup> 5,56	65,04 <sup>def</sup> 6,91	47,72 <sup>ef</sup> 6,94	43,07 <sup>d</sup> 4,49	39,36 <sup>e</sup> 4,47	39,12 <sup>e</sup> 4,85	43,47 <sup>e</sup> 4,51	47,76 <sup>f</sup> 4,15	47,93 4,22	49,56 <sup>fg</sup> 4,08
	Ret B	X St,D	79,82 <sup>de</sup> 2,35	83,48 <sup>gh</sup> 1,92	70,72 <sup>def</sup> 4,70	66,35 <sup>ef</sup> 5,76	54,71 <sup>g</sup> 5,44	52,77 <sup>f</sup> 3,90	51,38 <sup>fg</sup> 3,33	51,11 <sup>fg</sup> 3,81	54,99 <sup>gh</sup> 3,50	58,55 <sup>gh</sup> 3,24	59,16 3,25	60,28 <sup>ij</sup> 3,38
*Duncan homojenlik grupları														



Örneklerin 336 saat sonunda elde edilen SİE değerleri şu şekildedir. %3 BA + EBY ile empreye edilen örneklerin SİE değerleri Ret A'da %87,57- 38,01; Ret B'de %91,71- 60,62 arasında; %3 BA + BY ile emprenyeli örneklerin SİE değerleri Ret A'da %80,28- 51,06; Ret B' de %82,85- 60,59 arasında; EBY/ %3 BA emülsiyonu ile emprenye edilen örneklerin SİE değerleri Ret A'da %70,50- 22,81, Ret B'de %71,70- 31,61 arasında; EBY ile emprenye edilen örneklerin SİE değerleri Ret A'da %74,65- 56,62, Ret B'de % 78,65- 64,57 arasında; BY ile emprenye edilen örneklerin SİE değerleri Ret A'da %87,18-46,60; Ret B'de %90,18- 61,95 arasında; %3 BA ile emprenye edilen örneklerin SİE değerleri %(-33,76) – 12,95 arasında; %3 BA+ ESY ile emprenye edilen örneklerin SİE değerleri Ret A'da %93,79- 48,51; Ret B'de %95,33- 64,81 arasında; %3 BA+ SY ile emprenye edilen örneklerin SİE değerleri Ret A'da %69,46- 43,09; Ret B'de %83,04- 63,01 arasında; ESY/ %3 BA emülsiyonu ile emprenye edilen örneklerin SİE değerleri Ret A'da %74,89- 20,64; Ret B'de %78,74- 30,67 arasında; ESY ile emprenye edilen örneklerin SİE değerleri Ret A'da %73,93- 53,75; Ret B'de %78,85- 62,28 arasında; SY ile emprenye edilen örneklerin SİE değerleri Ret A'da %81,05- 49,56; Ret B'de %79,82- 60,28 arasında bulunmuştur.

336 saat sonunda en yüksek su itici etkinlik değeri %3 BA+ ESY ile emprene edilen örneklerin Ret B grubunda (%64,81) elde edilmiştir. Ancak emülsiyon grupları hariç diğer varyasyonların Ret B grupları ile %3 BA + ESY ile emprenye edilen örneklerin Ret B grubu arasında istatistiksel anlamda bir fark bulunmamıştır.

Tahmin edildiği gibi en düşük su itici etkinlik değeri %3 BA ile emprenye edilen örneklerde bulunmuştur.

Epoksitlendirilmiş yağların su itici etkinlik değerleri epoksitlendirilmemiş yağlara göre bir miktar daha yüksek çıkmıştır.

Emülsiyon tekniği ile emprenye edilen varyasyonların su itici etkinlik değerleri dolu ve boş hücre yöntemine göre emprenye edilen varyasyonlara göre daha düşük çıkmıştır.

Örneklerin suda bekletme sürelerine bağlı olarak genişlemeyi önleyici etkinlik değerlerinde (GÖE) varyasyonlar arasında istatistiksel anlamda fark olup olmadığı basit varyans analizi (BVA) yapılarak belirlenmiştir (Tablo 25).

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.

Tablo 25. GÖE değerlerine ait basit varyans analiz (BVA) sonuçları

GÖE için BVA		Kareler Top.	Ser. Der.	Kareler Ort.	F-hesap	Önem Düz.
0,5 sa	G.arası	143334,879	20	7166,744	151,657	,000
	G.içi	8931,424	189	47,256		
	Toplam	152266,303	209			
1 sa	G.arası	91430,683	20	4571,534	123,631	,000
	G.içi	6988,694	189	36,977		
	Toplam	98419,377	209			
4 sa	G.arası	72808,211	20	3640,411	111,482	,000
	G.içi	6171,750	189	32,655		
	Toplam	78979,961	209			
6 sa	G.arası	79896,060	20	3994,803	83,957	,000
	G.içi	8992,897	189	47,581		
	Toplam	88888,956	209			
24 sa	G.arası	73928,988	20	3696,449	91,254	,000
	G.içi	7655,837	189	40,507		
	Toplam	81584,825	209			
48 sa	G.arası	52884,613	20	2644,231	69,436	,000
	G.içi	7197,455	189	38,082		
	Toplam	60082,068	209			
96 sa	G.arası	46405,706	20	2320,285	56,035	,000
	G.içi	7826,033	189	41,408		
	Toplam	54231,739	209			
144 sa	G.arası	46325,778	20	2316,289	57,549	,000
	G.içi	7607,021	189	40,249		
	Toplam	53932,799	209			
192 sa	G.arası	48673,341	20	2433,667	60,797	,000
	G.içi	7565,579	189	40,030		
	Toplam	56238,920	209			
240 sa	G.arası	45839,199	20	2291,960	57,260	,000
	G.içi	7485,030	187	40,027		
	Toplam	53324,229	207			
288 sa	G.arası	33699,416	20	1684,971	41,577	,000
	G.içi	7659,551	189	40,527		
	Toplam	41358,967	209			
336 sa	G.arası	44336,123	20	2216,806	58,717	,000
	G.içi	7135,548	189	37,754		
	Toplam	51471,671	209			

Emprenyeli örneklerin kontrol örneklerine kıyasla genişlemeyi önleyici etkinlik (GÖE) değerlerinin ortalamaları (X), standart sapmaları (St.D) ve Duncan homojenlik grupları Tablo 26'da verilmiştir.

Tablo 26. Örneklerin genişlemeyi önleyici etkinlik (GÖE) değerleri (%) ve Duncan homojenlik grupları

Varyasyonlar			GÖE (%)											
			30 dk	60 dk	4 sa	6 sa	24 sa	48 sa	96 sa	144 sa	192 sa	240 sa	288 sa	336 sa
%3 BA+ EBY	Ret A	X St.D	86,47 <sup>jk*</sup> 5,45	81,23 <sup>fg</sup> 4,50	66,07 <sup>ef</sup> 4,89	51,47 <sup>d</sup> 5,88	32,62 <sup>b</sup> 5,63	25,05 <sup>a</sup> 6,22	25,47 <sup>bcd</sup> 6,37	24,61 <sup>b</sup> 6,59	24,60 <sup>cd</sup> 7,36	23,94 <sup>bcd</sup> 7,96	26,80 <sup>c</sup> 6,70	26,14 <sup>bc</sup> 6,34
	Ret B	X St.D	92,67 <sup>kl</sup> 4,52	88,59 <sup>h</sup> 3,02	83,87 <sup>jk</sup> 3,47	78,72 <sup>i</sup> 4,77	59,86 <sup>gh</sup> 7,86	42,32 <sup>cd</sup> 8,52	42,18 <sup>fg</sup> 7,55	33,99 <sup>c</sup> 7,76	34,11 <sup>ef</sup> 7,46	34,32 <sup>e</sup> 8,21	34,17 <sup>e</sup> 7,14	35,46 <sup>ef</sup> 6,93
%3 BA + BY	Ret A	X St.D	64,67 <sup>cde</sup> 9,14	59,29 <sup>c</sup> 10,35	47,38 <sup>c</sup> 11,36	30,96 <sup>b</sup> 12,23	25,74 <sup>a</sup> 4,86	23,40 <sup>a</sup> 4,59	23,31 <sup>bc</sup> 5,26	24,42 <sup>b</sup> 4,82	24,81 <sup>cd</sup> 5,74	25,95 <sup>cd</sup> 5,18	26,21 <sup>c</sup> 5,21	26,94 <sup>cd</sup> 5,62
	Ret B	X St.D	70,74 <sup>efg</sup> 9,57	72,13 <sup>e</sup> 7,95	54,22 <sup>d</sup> 10,39	43,73 <sup>c</sup> 9,61	25,75 <sup>a</sup> 5,76	24,63 <sup>a</sup> 6,08	24,41 <sup>bc</sup> 5,69	24,92 <sup>b</sup> 6,17	25,04 <sup>cd</sup> 5,84	27,04 <sup>d</sup> 5,17	28,00 <sup>cd</sup> 5,22	27,21 <sup>cd</sup> 5,04
EBY / %3BA emüls.	Ret A	X St.D	72,03 <sup>fgh</sup> 9,19	72,28 <sup>e</sup> 5,29	68,39 <sup>efg</sup> 4,06	60,90 <sup>gh</sup> 5,49	45,54 <sup>a</sup> 6,33	31,79 <sup>d</sup> 5,87	31,17 <sup>de</sup> 5,99	33,02 <sup>c</sup> 7,87	30,31 <sup>de</sup> 6,26	28,44 <sup>d</sup> 7,88	33,57 <sup>de</sup> 7,94	32,38 <sup>de</sup> 8,22
	Ret B	X St.D	80,00 <sup>i</sup> 9,72	74,11 <sup>e</sup> 6,66	72,81 <sup>gh</sup> 4,17	67,80 <sup>gh</sup> 5,26	57,66 <sup>de</sup> 4,62	44,81 <sup>b</sup> 6,10	41,38 <sup>fg</sup> 6,10	40,73 <sup>d</sup> 7,07	43,74 <sup>g</sup> 7,18	39,87 <sup>e</sup> 7,48	41,22 <sup>f</sup> 7,28	41,84 <sup>g</sup> 7,80
EBY	Ret A	X St.D	51,79 <sup>b</sup> 8,08	58,62 <sup>c</sup> 7,73	64,37 <sup>e</sup> 7,42	60,72 <sup>ef</sup> 6,67	54,26 <sup>fg</sup> 6,86	44,12 <sup>d</sup> 7,06	37,74 <sup>fg</sup> 7,05	35,69 <sup>cd</sup> 7,05	34,24 <sup>ef</sup> 7,15	34,54 <sup>e</sup> 7,78	34,67 <sup>e</sup> 8,14	34,45 <sup>ef</sup> 6,82
	Ret B	X St.D	62,16 <sup>cd</sup> 9,29	71,90 <sup>e</sup> 7,79	77,41 <sup>hi</sup> 5,99	73,40 <sup>hi</sup> 7,50	70,69 <sup>i</sup> 7,57	61,94 <sup>f</sup> 8,64	54,95 <sup>h</sup> 8,66	53,29 <sup>e</sup> 8,92	52,05 <sup>h</sup> 9,10	52,69 <sup>f</sup> 8,48	52,17 <sup>g</sup> 8,79	53,90 <sup>h</sup> 8,65
BY	Ret A	X St.D	64,38 <sup>cde</sup> 4,36	65,75 <sup>d</sup> 6,03	62,79 <sup>e</sup> 5,28	54,79 <sup>de</sup> 6,56	37,51 <sup>bc</sup> 7,20	20,94 <sup>a</sup> 6,82	19,16 <sup>ab</sup> 7,89	17,39 <sup>a</sup> 6,53	18,14 <sup>ab</sup> 6,57	19,48 <sup>ab</sup> 7,76	19,84 <sup>b</sup> 7,86	20,66 <sup>b</sup> 7,24
	Ret B	X St.D	68,26 <sup>def</sup> 6,79	69,90 <sup>de</sup> 7,03	68,08 <sup>efg</sup> 6,24	63,74 <sup>fg</sup> 8,53	42,50 <sup>cd</sup> 14,00	26,19 <sup>a</sup> 9,65	23,53 <sup>bc</sup> 7,99	23,62 <sup>b</sup> 6,24	22,49 <sup>bc</sup> 6,19	22,51 <sup>bcd</sup> 5,78	22,88 <sup>bc</sup> 6,12	21,86 <sup>bc</sup> 6,00
%3 BA	-	X St.D	-33,30 <sup>a</sup> 9,90	-7,96 <sup>a</sup> 10,25	17,86 <sup>a</sup> 5,61	17,02 <sup>a</sup> 7,91	26,84 <sup>a</sup> 5,53	24,97 <sup>a</sup> 5,72	26,81 <sup>cd</sup> 5,60	26,17 <sup>b</sup> 6,35	27,05 <sup>cd</sup> 5,83	27,90 <sup>d</sup> 5,35	28,56 <sup>cde</sup> 5,26	26,01 <sup>bc</sup> 5,60

Tablo 26'nin devamı

%3 BA + ESY	Ret A	X	88,11 <sup>ijkl</sup>	89,64 <sup>h</sup>	85,24 <sup>k</sup>	77,96 <sup>i</sup>	55,59 <sup>fg</sup>	37,24 <sup>c</sup>	35,96 <sup>ef</sup>	37,06 <sup>cd</sup>	35,88 <sup>ef</sup>	38,79 <sup>e</sup>	34,30 <sup>e</sup>	37,19 <sup>efg</sup>
		St.D	6,59	6,17	6,47	3,91	6,83	7,89	8,19	7,75	7,90	6,19	7,75	6,83
	Ret B	X	93,91 <sup>l</sup>	94,13 <sup>h</sup>	90,55 <sup>l</sup>	86,02 <sup>j</sup>	70,36 <sup>i</sup>	51,04 <sup>e</sup>	41,57 <sup>fg</sup>	39,12 <sup>cd</sup>	38,92 <sup>fg</sup>	39,73 <sup>e</sup>	41,15 <sup>f</sup>	39,98 <sup>fg</sup>
		St.D	3,58	2,65	2,84	4,95	5,16	5,97	5,95	6,39	5,45	6,45	5,36	6,00
%3 BA + SY	Ret A	X	47,70 <sup>b</sup>	49,09 <sup>b</sup>	35,29 <sup>b</sup>	30,04 <sup>b</sup>	25,83 <sup>a</sup>	24,04 <sup>a</sup>	24,41 <sup>bc</sup>	25,58 <sup>b</sup>	26,10 <sup>cd</sup>	25,26 <sup>bcd</sup>	25,38 <sup>bc</sup>	25,85 <sup>bc</sup>
		St.D	9,31	9,68	8,38	9,20	5,23	5,56	6,33	6,54	7,40	5,43	5,13	6,20
	Ret B	X	60,12 <sup>c</sup>	59,46 <sup>c</sup>	35,78 <sup>b</sup>	30,64 <sup>b</sup>	26,37 <sup>a</sup>	23,51 <sup>a</sup>	24,10 <sup>bc</sup>	25,39 <sup>b</sup>	24,75 <sup>cd</sup>	25,70 <sup>bcd</sup>	26,80 <sup>c</sup>	25,48 <sup>bc</sup>
		St.D	9,90	8,12	7,16	11,62	8,35	5,69	7,16	7,41	5,90	6,51	6,01	8,09
ESY / %3BA emüls.	Ret A	X	78,20 <sup>hi</sup>	73,69 <sup>e</sup>	71,39 <sup>fg</sup>	67,76 <sup>gh</sup>	50,86 <sup>ef</sup>	38,12 <sup>c</sup>	42,37 <sup>g</sup>	38,34 <sup>cd</sup>	35,91 <sup>ef</sup>	36,54 <sup>e</sup>	34,76 <sup>e</sup>	36,19 <sup>efg</sup>
		St.D	7,72	5,05	3,98	6,16	6,85	8,29	11,52	7,87	8,53	9,98	8,47	8,47
	Ret B	X	82,19 <sup>ij*</sup>	81,79 <sup>g</sup>	79,33 <sup>ij</sup>	73,74 <sup>hi</sup>	64,10 <sup>h</sup>	55,94 <sup>e</sup>	51,78 <sup>h</sup>	51,14 <sup>e</sup>	51,34 <sup>h</sup>	51,14 <sup>f</sup>	51,21 <sup>g</sup>	52,35 <sup>h</sup>
		St.D	8,81	3,87	1,99	3,17	3,76	4,63	5,51	5,62	5,87	6,17	6,31	5,45
ESY	Ret A	X	71,32 <sup>fg</sup>	75,83 <sup>ef</sup>	80,91 <sup>ijk</sup>	78,96 <sup>i</sup>	72,79 <sup>i</sup>	69,93 <sup>g</sup>	69,09 <sup>i</sup>	70,45 <sup>f</sup>	71,15 <sup>i</sup>	71,45 <sup>g</sup>	70,01 <sup>g</sup>	70,0 <sup>i</sup>
		St.D	3,09	3,25	2,06	1,71	4,22	1,87	1,56	2,75	3,86	1,82	2,01	2,01
	Ret B	X	76,87 <sup>ghi</sup>	79,91 <sup>fg</sup>	83,13 <sup>ijk</sup>	80,24 <sup>ij</sup>	75,44 <sup>i</sup>	69,72 <sup>g</sup>	67,81 <sup>i</sup>	68,30 <sup>f</sup>	71,35 <sup>i</sup>	68,95 <sup>g</sup>	68,38 <sup>h</sup>	68,38 <sup>i</sup>
		St.D	3,94	4,25	2,20	3,71	4,37	4,12	3,68	5,47	5,77	3,53	2,80	2,80
SY	Ret A	X	47,56 <sup>b</sup>	50,87 <sup>b</sup>	50,81 <sup>cd</sup>	43,58 <sup>c</sup>	22,24 <sup>i</sup>	21,83 <sup>a</sup>	14,57 <sup>a</sup>	13,25 <sup>a</sup>	14,06 <sup>a</sup>	15,43 <sup>a</sup>	13,98 <sup>a</sup>	12,70 <sup>a</sup>
		St.D	5,07	4,13	7,47	11,02	10,21	6,20	5,31	5,60	5,03	4,58	5,25	4,84
	Ret B	X	47,27 <sup>b</sup>	51,54 <sup>b</sup>	50,83 <sup>cd</sup>	43,69 <sup>c</sup>	25,85 <sup>a</sup>	22,85 <sup>a</sup>	25,84 <sup>bcd</sup>	24,59 <sup>b</sup>	23,75 <sup>bc</sup>	20,51 <sup>abc</sup>	22,33 <sup>bc</sup>	22,90 <sup>bc</sup>
		St.D	7,70	5,58	7,16	9,75	7,77	7,58	7,76	7,40	7,57	5,32	7,84	6,80
*Duncan homojenlik grupları														

Örneklerin 336 saat sonunda elde edilen GÖE değerleri şu şekildedir: %3 BA + EBY ile empreye edilen örneklerin GÖE değerleri Ret A'da %86,47- 26,14, Ret B'de %92,67- 35,46 arasında; %3 BA + BY ile emprenyeli örneklerin GÖE değerleri Ret A'da %64,57- 26,94, Ret B' de %70,74-27,21 arasında; EBY/ %3 BA emülsiyonu ile emprenye edilen örneklerin GÖE değerleri Ret A'da %72,03- 32,38, Ret B'de %80- 41,84 arasında; EBY ile emprenye edilen örneklerin GÖE değerleri Ret A'da %51,79- 34,45, Ret B'de % 62,16- 53,90 arasında; BY ile emprenye edilen örneklerin GÖE değerleri Ret A'da %64,38-20,66; Ret B'de %68,26- 21,86 arasında; %3 BA ile emprenye edilen örneklerin GÖE değerleri %(-33,30) – 26,01 arasında; %3 BA+ ESY ile emprenye edilen örneklerin GÖE değerleri Ret A'da %88,11- 37,19; Ret B'de %93,91- 39,98 arasında; %3 BA+ SY ile emprenye edilen örneklerin GÖE değerleri Ret A'da %47,70- 25,85; Ret B'de %60,12- 25,48 arasında; ESY/ %3 BA emülsiyonu ile emprenye edilen örneklerin GÖE değerleri Ret A'da %78,20- 36,19; Ret B'de %82,19- 52,35 arasında; ESY ile emprenye edilen örneklerin GÖE değerleri Ret A'da %71,32- 70,01; Ret B'de %76,87- 68,38 arasında; SY ile emprenye edilen örneklerin GÖE değerleri Ret A'da %47,56- 12,70; Ret B'de %47,27- 22,90 arasında bulunmuştur.

336 saat sonunda en yüksek GÖE değeri ESY ile emprenye edilen örneklerin Ret A grubunda (%70) daha sonra ise aynı varyasyonun Ret B grubunda (%63,38) bulunmuştur. Ancak istatistiksel anlamda aralarında fark bulunmamıştır.

336 saat sonunda en düşük GÖE değeri SY ile emprenye edilen örneklerin Ret A (%12,70) grubunda bulunmuştur.

Epoksitlendirilmiş yağların GÖE değerleri epoksitlendirilmemiş yağlara göre çok daha yüksek çıkmıştır.

GÖE değerleri örneklerin suda bekletme süreleri arttıkça genelde beklenildiği gibi azalmıştır.

Genelde Ret B gruplarının GÖE değerleri Ret A'ya göre daha yüksek çıkmıştır.

%3 BA ile emprenye edilen örneklerin ilk 4 saate kadar GÖE değerleri sıfırın altında çıkmıştır. 4 saat sonra muhtemelen BA'nın da odundan yıkanmasından dolayı GÖE değerleri artmıştır.

### 3.3. Mekanik Testlere Ait Bulgular

#### 3.3.1. Eğilme Direnci ve Eğilmede Elastikiyet Modülüne Ait Bulgular

Emprenyeli ve emprenyesiz (kontrol) örneklerinin eğilme direnci (ED) ve eğilmede elastikiyet modülü (EEM) değerleri ortalamaları ve standart sapmalarıyla birlikte Tablo 28’ de verilmiştir. Varyasyonların ED ve EEM değerleri için her bir test kendi içinde değerlendirilip istatistiksel anlamda fark olup olmadığı basit varyans analizi (BVA) yapılarak belirlenmiştir (Tablo 27).

Tablo 27. Örneklerin ED ve EEM değerleri için BVA sonuçları

BVA		Kareler Top.	Ser. Der.	Kareler Ort.	F-hesap	Önem Düz.
<b>ED</b>	G.arası	162207,304	21	7724,157	56,833	,000
	G.içi	26909,909	198	135,909		
	Toplam	189117,214	219			
<b>EEM</b>	G.arası	2835969461,189	21	135046164,819	34,941	,000
	G.içi	765259288,794	198	3864945,903		
	Toplam	3601228749,983	219			

BVA sonuçlarına göre örneklerin ED ve EEM değerleri bakımından önem düzeyi %95’in altında çıktığından varyasyonlar arasında istatistiksel anlamda farklılıklar bulunmuştur. Örneklerin ED, EEM ve her bir teste ait Duncan homojenlik grupları (HG) Tablo 27’de verilmiştir.

Tablo 28’e göre en düşük EEM değeri ESY/ %3 BA emülsiyonu ile emprenye edilen örneklerin Ret B grubunda (3777,89); en yüksek EEM değeri ise %3 BA + BY (Ret A’da 15294,30 ve Ret B’de 14914,60 N/mm<sup>2</sup>) ile %3 BA + SY (Ret A’da 14745,55 ve Ret B’de 14848,24 N/mm<sup>2</sup>) ile emprenye edilen örneklerde bulunmuştur. Kontrol örneklerinin EEM değeri (14405,40 N/mm<sup>2</sup>) bu örneklerden daha düşük çıkmasına rağmen istatistik anlamda aralarına bir fark bulunmamıştır. Aynı durum SY ile emprenye edilen örneklerin Ret B grubu içinde geçerlidir (14016,69 N/mm<sup>2</sup>).

Tablo 28. Örneklerin eğilme direnci ve eğilme elastikiyet modülü değerleri (N/mm<sup>2</sup>)

Varyasyonlar		R (kg/m <sup>3</sup> )		EEM (N/mm <sup>2</sup> )	EEM	ED (N/mm <sup>2</sup> )	ED
		1.emprenye (%3 BA ile)	2.emprenye (Yağlar ile)		HG		HG
3% BA+EBY	Ret A	20,00 (0,69) *	80,45 (11,18)	9777,75 (1608,53)	E	65,96 (9,73)	C
	Ret B	21,10 (0,65)	228,30 (16,18)	6881,54 (1637,60)	BC	52,60 (7,39)	AB
3% BA+BY	Ret A	19,46 (0,83)	113,64 (15,24)	15294,30 (1499,58)	H	127,27 (9,23)	H
	Ret B	19,85 (1,06)	220,76 (28,49)	14914,60 (2660,61)	H	118,98 (19,47)	H
EBY/%3 BA emüls.	Ret A	96,27 (9,91)		8224,81 (3357,12)	CDE	56,55 (8,67)	BC
	Ret B	144,55 (10,07)		7329,16 (2170,37)	BCD	56,61 (7,93)	BC
EBY	Ret A	104,78 (16,05)		5762,29 (1497,87)	B	50,64 (9,95)	AB
	Ret B	203,705 (40,19)		5890,09 (1538,47)	B	50,67 (10,71)	AB
BY	Ret A	98,64 (12,38)		12711,07 (2362,30)	FG	93,94 (11,90)	DE
	Ret B	213,79 (35,94)		12232,76 (1907,79)	F	91,02 (7,91)	D
3% BA	-	21,21 (1,12)		14164,80 (1989,88)	GH	115,87 (17,32)	GH
%3 BA+ESY	Ret A	17,39 (1,50)	110,46 (14,44)	9097,62 (1250,75)	DE	83,62 (8,52)	D
	Ret B	17,85 (0,84)	164,17 (26,30)	9694,37 (1747,95)	E	88,68 (15,67)	D
%3 BA+ SY	Ret A	19,69 (0,75)	84,24 (13,49)	14745,55 (1400,00)	H	118,28 (11,03)	H
	Ret B	20,09 (0,78)	237,65 (26,48)	14848,24 (1289,75)	H	119,37 (8,38)	H
ESY/ %3 BA emüls.	Ret A	89,29 (14,89)		9135,23 (3467,11)	DE	62,53 (12,25)	BC
	Ret B	176,65 (3,55)		3777,89 (1397,69)	A	44,02 (5,28)	A
ESY	Ret A	110,80 (5,24)		6003,24 (2030,14)	B	53,80 (17,96)	AB
	Ret B	180,90 (21,46)		7553,12 (1702,77)	BCD	62,25 (14,42)	BC
SY	Ret A	97,16 (10,12)		12576,50 (1564,12)	FG	94,53 (12,35)	DE
	Ret B	215,61 (19,49)		14016,69 (1830,95)	FGH	104,50 (10,02)	EF
Kontrol	-	-		14405,40 (2008,71)	GH	107,19 (13,51)	FG

\* Parantez içindeki değerler standart sapmayı ifade etmektedir.

En düşük ED değeri ise yine ESY/ %3 BA emülsiyonuyla ile emprenye edilen örneklerin Ret B grubunda tespit edilmiştir. ED değeri ESY ile emprenye edilen örneklerin Ret A grubunda (53,80 N/mm<sup>2</sup>), EBY ile emprenye edilen örneklerde (Ret A'da 50,64; Ret B'de 50,67 N/mm<sup>2</sup>) ve %3 BA + EBY ile emprenye edilen örneklerin Ret B grubunda (52,60 N/mm<sup>2</sup>) daha yüksek çıkmasına rağmen istatistiksel anlamda bir fark bulunmamıştır. Yani bu gruplarda da en düşük ED değerleri elde edilmiştir. En yüksek ED değeri ise EEM değerlerinde olduğu gibi %3 BA+ BY (Ret A'da 127,27; Ret B'de 118,98 N/mm<sup>2</sup>) ve %3 BA + SY ( Ret A'da 118,28; Ret B'de 119,37 N/mm<sup>2</sup>) ile emprenye edilen örneklerde bulunmuştur. İstatistiksel anlamda %3 BA ile emprenye edilen örneklerin ED değeri ile bu gruplar arasında bir fark bulunmamıştır. Yani %3 BA ile emprenye edilen örneklerde de

(115,87 N/mm<sup>2</sup>) en yüksek ED değeri elde edilmiştir. Kontrol örneklerinin ED değeri (107,19 N/mm<sup>2</sup>) bu gruplardan daha düşük çıkmıştır ve istatistiksel anlamda aralarında fark vardır.

Epoksitlendirilmiş yağların (EBY ve ESY) EEM ve ED değerleri epoksitlendirilmemiş yağlara (BY ve SY) göre daha düşük çıkmıştır. EBY ile empenye edilen örneklerin Ret A grubunda EEM değeri 5762,29 N/mm<sup>2</sup>; ED değeri 50,64 N/mm<sup>2</sup> iken BY ile empenye edilen örneklerin Ret A grubunda EEM değeri 12711,07 N/mm<sup>2</sup>; ED değeri 93,94 N/mm<sup>2</sup> bulunmuştur. EBY ile empenye edilen örneklerin Ret B grubunda EEM ve ED değerleri sırasıyla 5890,09 N/mm<sup>2</sup> ve 50,67 N/mm<sup>2</sup> bulunmuşken BY ile empenye edilen örneklerin Ret B grubunda EEM ve ED değerleri sırasıyla 12232,76 N/mm<sup>2</sup> ve 91,02 N/mm<sup>2</sup> bulunmuştur. Aynı şekilde ESY ile empenye edilen örneklerin EEM ve ED değerleri sırasıyla Ret A'da 6003,24 N/mm<sup>2</sup> ve 53,80 N/mm<sup>2</sup>; Ret B'de 7553,12 N/mm<sup>2</sup> ve 62,25 N/mm<sup>2</sup> olarak bulunmuştur. SY ile empenye edilen örneklerde ise EEM ve ED değerleri sırasıyla Ret A'da 12576,50 N/mm<sup>2</sup> ve 94,53 N/mm<sup>2</sup>; Ret B'de 14016,69 N/mm<sup>2</sup> ve 104,50 N/mm<sup>2</sup>'dir.

### 3.3.2. Liflere Paralel Basınç Direnci Testine Ait Bulgular

Emprenyeli ve empenyesiz (kontrol) örnekler liflere paralel yönde basınç direnci (LPBD) testine tabi tutulmuştur. LPBD sonuçlarına göre varyasyonlar arasında istatistiksel anlamda fark olup olmadığı basit varyans analizi (BVA) yapılarak belirlenmiştir (Tablo 29).

BVA sonuçlarına göre gruplar arasında istatistiksel anlamda fark çıkmıştır (önem düzeyi 0,05 den küçük). Bu varyasyonlar arası farkı ortaya koyabilmek için Duncan homojenlik testi yapılmıştır. Homojenlik grupları (HG), empenyeli ve empenyesiz (kontrol) örneklerin LPBD ortalamaları ve standart sapmalarıyla birlikte Tablo 30'da verilmiştir.

Tablo 29. Örneklerin LPBD değerleri için BVA sonuçları

BVA	Kareler Top.	Ser. Der.	Kareler Ort.	F-hesap	Önem Düz.
G.arası	15956,167	21	759,817	16,436	,000
G.İç	9153,561	198	46,230		
Toplam	25109,728	219			



Tablo 30'a göre en düşük LPBD değeri EBY ve ESY ile emprenye edilen grupların Ret A grubunda bulunmuştur (sırasıyla 35,86 N/mm<sup>2</sup> ve 37,68 N/mm<sup>2</sup>). İstatistiksel anlamda aralarında bir fark bulunmamıştır.

En yüksek LPBD değeri ise kontrol örneklerinden (64,40 N/mm<sup>2</sup>) sonra %3 BA + BY'nin Ret A (64,47 N/mm<sup>2</sup>) ve Ret B (64,97 N/mm<sup>2</sup>) grubunda; %3 BA + SY'nin Ret A (60,33 N/mm<sup>2</sup>) ve Ret B (63,36 N/mm<sup>2</sup>) grubu ile %3 BA (59,28 N/mm<sup>2</sup>) ile emprenye edilen örneklerde bulunmuştur. Ancak bu gruplarla kontrol örnekleri arasında istatistiksel anlamda bir fark bulunmamıştır.

ED ve EEM testinde olduğu gibi epoksitlendirilmiş yağların LPBD değeri epoksitlendirilmemiş yağlara kıyasla daha düşük çıkmıştır. EBY ve ESY ile emprenye edilen örneklerin LPBD değerleri Ret A grubunda sırasıyla 35,86 ve 37,68 N/mm<sup>2</sup> iken bu değer BY ve SY ile emprenye edilen örneklerde sırasıyla 55,54 N/mm<sup>2</sup> ve 55,12 N/mm<sup>2</sup> çıkmıştır. Aynı şekilde EBY ve ESY ile emprenye edilen örneklerin LPBD değerleri Ret B grubunda sırasıyla 38,05 ve 46,10 N/mm<sup>2</sup> iken bu değer BY ve SY ile emprenye edilen örneklerde sırasıyla 54,75 N/mm<sup>2</sup> ve 53,53 N/mm<sup>2</sup> olarak bulunmuştur.

Tablo 30. Örneklerin LPBD değerleri ve homojenlik grupları

Varyasyonlar		LPBD (N/mm <sup>2</sup> )	HG
<b>3% BA + EBY</b>	Ret A	48,91 (7,35)	CDE
	Ret B	47,61 (5,28)	CD
<b>3% BA +BY</b>	Ret A	64,47 (5,93)	H
	Ret B	64,97 (8,46)	H
<b>EBY/%3 BA emüls.</b>	Ret A	52,64 (8,14)	DEF
	Ret B	54,76 (6,57)	EFG
<b>EBY</b>	Ret A	35,86 (6,34)	A
	Ret B	38,05 (7,31)	AB
<b>BY</b>	Ret A	55,54 (7,28)	EFG
	Ret B	54,75 (4,94)	EFG
<b>3% BA</b>	-	59,28 (5,30)	FGH
<b>%3 BA + ESY</b>	Ret A	52,93 (6,84)	DEF
	Ret B	55,16 (8,20)	EFG
<b>%3 BA + SY</b>	Ret A	60,33 (6,10)	GH
	Ret B	63,36 (6,99)	H
<b>ESY/ %3 BA emüls.</b>	Ret A	56,60 (6,25)	FG
	Ret B	42,44 (6,34)	BC
<b>ESY</b>	Ret A	37,68 (9,59)	AB
	Ret B	46,10 (6,98)	C
<b>SY</b>	Ret A	55,12 (5,41)	EFG
	Ret B	53,53 (5,20)	DEFG
<b>Kontrol</b>	-	64,40 (7,47)	H
* Parantez içindeki değerler standart sapmayı ifade etmektedir			

### 3.4. Biyolojik Testlere Ait Bulgular

Bu çalışmada kullanılan bitkisel yağların biyolojik etmenlere karşı olan dayanımını belirlemek için mantar çürüklük ve böcek testi yapılmıştır. Ayrıca biyolojik testler sonrası örneklerin dayanıklılık sınıfları belirlenmiştir.

#### 3.4.1. Mantar Çürüklük Testine Ait Bulgular

EN 113 standardına göre esmer (*Coniophora puteana*) ve beyaz (*Trametes versicolor*) çürüklük testine maruz bırakılan örneklerin retensiyon miktarları (R, kg/m<sup>3</sup>) Tablo 31'de gösterilmiştir. Her bir varyasyonda 24 tekrar yapılmış olup retensiyonlar homojen olacak şekilde örneklerin on ikişer adeti EN 84 standardına göre 14 gün süreyle yıkanma işlemine tabi tutulmuştur. Yıkanmış ve yıkanmamış örneklerin her bir grubundan 6 adeti esmer çürüklük mantarına diğeri 6 adeti ise beyaz çürüklük mantarına maruz bırakılmıştır.

Tablo 31. Çürüklük testine maruz bırakılan örneklerin retensiyon miktarları (kg/m<sup>3</sup>)

Varyasyonlar		R (kg/m <sup>3</sup> )	
		1.emprenye (%3 BA ile)	2.emprenye (Yağlar ile)
3% BA + EBY	Ret A	21,35 (1,29)*	87,16 (5,09)
	Ret B	21,15 (1,30)	201,15 (28,72)
3% BA +BY	Ret A	20,91 (1,33)	147,80 (14,08)
	Ret B	21,56 (1,40)	220,24 (43,01)
EBY/%3 BA emüls.	Ret A	117,68 (6,59)	
	Ret B	170,84 (8,10)	
EBY	Ret A	106,82 (18,12)	
	Ret B	196,98 (30,53)	
BY	Ret A	114,39 (15,26)	
	Ret B	241,37 (24,71)	
3% BA	-	20,89 (1,43)	
%3 BA + ESY	Ret A	21,26 (1,34)	103,37 (26,39)
	Ret B	17,16 (1,48)	168,30 (23,26)
%3 BA + SY	Ret A	21,15 (1,31)	101,102 (27,80)
	Ret B	20,39 (1,73)	230,12 (32,44)
ESY/ %3 BA emüls.	Ret A	125,34 (5,40)	
	Ret B	173,85 (10,13)	
ESY	Ret A	130,96 (18,54)	
	Ret B	210,09 (30,09)	
SY	Ret A	108,67 (13,59)	
	Ret B	226,44 (17,95)	

\* Parantez içindeki değerler standart sapmayı ifade etmektedir

Hem esmer hem de beyaz çürüklük mantarına maruz bırakılan örnekler arasında ağırlık kaybı açısından istatistiksel anlamda fark olup olmadığını belirlemek amacıyla basit varyans analizi (BVA) yapılmıştır (Tablo 32).

Tablo 32. Örneklerin çürüklük testi değerleri için BVA sonuçları

BVA		Kareler Top.	Ser. Der.	Kareler Ort.	F-hesap	Önem Düz.
<i>C.P.</i>	G.arası	158677,682	42	3778,040	383,758	,000
	G.içi	2638,422	268	9,845		
	Toplam	161316,104	310			
<i>T.V.</i>	G.arası	18244,024	42	434,382	39,295	,000
	G.içi	2962,556	268	11,054		
	Toplam	21206,580	310			

BVA sonuçlarına göre her iki mantar türüne maruz bırakılan örnekler için varyasyonlar arasında istatistiksel anlamda fark olduğu tespit edilmiştir (önem düzeyi %95'in altında). Yıkanmış ve yıkanmamış bütün varyasyonlar arasındaki farklılığı belirlemek için örneklerin Duncan analizine göre homojenlik grupları belirlenmiştir.

Esmer çürüklük mantarına maruz bırakılan örneklerde meydana gelen ağırlık kayıpları (AK), rutubet miktarları (RM) ve ağırlık kayıplarına göre homojenlik grupları (HG) Tablo 33'de verilmiştir.

Esmer çürüklük mantarına maruz bırakılan kontrol örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı, EN 113 standardında testin geçerli olması için aranan %20 ağırlık kaybından fazla bulunduğu (%61,47 ) için test başarılı kabul edilmiştir.

Tablo 33'te görüldüğü gibi yıkanmış odun örneklerinde esmer çürüklük mantarının yaptığı ağırlık kaybı sonuçlarına göre en düşük ağırlık kaybı %3 BA + BY ile empenye edilen örneklerin Ret B grubunda (%2,14) ardından %3 BA + EBY ile empenye edilen örneklerin Ret A grubunda (%2,19) tespit edilmiştir. EBY ve ESY ile empenye edilen örnekler dışındaki diğer varyasyonlarda %5'in altında ağırlık kaybı elde edilmiştir ve istatistiksel anlamda bu gruplar arasında bir fark olmadığı tespit edilmiştir. En yüksek ağırlık kayıpları EBY ve ESY ile empenye edilen örneklerde bulunmuştur.

Yıkanmamış örneklerde meydana gelen ağırlık kayıpları genelde beklenildiği gibi yıkanmış örneklere göre daha düşük çıkmıştır. Bunun tam aksine yıkanmamış örneklerde daha yüksek ağırlık kaybı meydana gelen örneklerde ise istatistiksel anlamda yıkanmış

örneklerle arasında fark bulunmamıştır. Bu iki durumu yansıtmayan varyasyonlar ise %3 BA + ESY ile emprenye edilen örnekler ile ESY/%3 BA emüls. ile emprenye edilen örneklerin Ret B gruplarında görülmüştür.

Tablo 33. Esmer çürüklük mantarına maruz bırakılmış örneklerin RM, AK, HG değerleri

Varyasyonlar		Yıkanmış			Yıkanmamış		
		RM %	AK, %	HG	RM, %	AK, %	HG
%3 BA+ EBY	Ret A	48,07 (5,69)	2,19 (0,81)	ABC	74,28 (5,11)	1,94 (0,31)	AB
	Ret B	45,35 (4,25)	2,50 (0,27)	ABC	51,66 (2,36)	2,99 (0,34)	ABCD
%3 BA + BY	Ret A	50,90 (7,93)	3,02 (0,22)	ABCD	69,87 (5,77)	2,23 (0,24)	ABC
	Ret B	41,95 (3,84)	2,14 (0,39)	ABC	39,56 (3,56)	0,64 (0,34)	A
EBY/%3 BA emüls.	Ret A	63,05 (5,95)	2,99 (0,34)	ABCD	81,21 (3,97)	2,16 (0,32)	ABC
	Ret B	59,62 (4,83)	4,19 (0,72)	ABCDEF	85,48 (6,93)	4,03 (0,62)	ABCDE
EBY	Ret A	55,00 (17,68)	12,32 (0,54)	İ	41,33 (8,96)	6,45 (0,06)	CDEFG
	Ret B	35,50 (5,25)	7,64 (0,37)	EFGH	32,77 (4,48)	8,19 (0,24)	FGH
BY	Ret A	42,70 (3,13)	4,95 (1,52)	ABCDEFGF	42,60 (5,46)	3,00 (0,33)	ABCD
	Ret B	32,84 (8,99)	2,90 (0,33)	ABCD	33,79 (3,54)	3,30 (0,79)	ABCD
%3 BA	-	39,18 (5,80)	2,77 (0,23)	ABCD	122,70 (6,51)	1,86 (0,32)	AB
%3 BA+ESY	Ret A	49,06 (4,62)	2,71 (0,60)	ABC	85,58 (26,49)	2,81 (0,32)	ABCD
	Ret B	50,51 (9,68)	3,91 (0,69)	ABCDE	63,04 (8,96)	4,00 (1,82)	ABCDE
%3 BA + SY	Ret A	50,44 (4,39)	2,39 (0,50)	ABC	77,46 (8,77)	2,22 (0,28)	ABC
	Ret B	43,57 (5,77)	3,42 (1,04)	ABCDE	58,13 (3,99)	2,93 (0,56)	ABCD
ESY/%3 BA emüls.	Ret A	69,50 (5,80)	3,65 (1,06)	ABCDE	88,13 (3,54)	3,22 (0,49)	ABCD
	Ret B	81,45 (5,44)	3,23 (0,43)	ABCD	78,70 (4,06)	7,64 (1,31)	EFGH
ESY	Ret A	48,21 (11,68)	6,02 (0,75)	BCDEFG	52,96 (8,55)	10,80 (1,25)	Hİ
	Ret B	35,42 (6,92)	7,18 (0,21)	DEFGH	43,48 (5,57)	9,04 (0,66)	GHİ
SY	Ret A	53,42 (2,75)	3,81 (0,06)	ABCDE	38,29 (5,97)	3,47 (0,39)	ABCDE
	Ret B	39,16 (5,94)	3,69 (0,70)	ABCDE	43,08 (4,44)	3,25 (0,39)	ABCD
Kontrol	-	-	-	-	102,54 (34,01)	61,47 (6,62)	J

\* Parantez içindeki değerler standart sapmayı ifade etmektedir

Beyaz çürüklük (*T.versicolor*) mantarına maruz bırakılan örneklerde meydana gelen ağırlık kayıpları (AK), rutubet içerikleri (RM) ve ağırlık kayıplarına göre homojenlik grupları (HG) Tablo 34'te verilmiştir.

Tablo 34. Beyaz çürüklük mantarına maruz bırakılmış örneklerin RM, AK, HG değerleri

Varyasyonlar		Yıkanmış			Yıkanmamış		
		RM, %	AK, %	HG	RM, %	AK, %	HG
%3 BA+EBY	Ret A	41,74 (6,57)	1,81 (0,61)	A	73,57 (9,69)	2,76 (0,40)	AB
	Ret B	42,97 (3,24)	2,54 (0,32)	A	55,36 (4,94)	3,84 (0,48)	ABC
%3 BA+BY	Ret A	44,25 (8,30)	2,71 (0,37)	AB	74,48 (3,64)	2,87 (0,31)	AB
	Ret B	36,32 (6,29)	3,08 (0,83)	AB	46,31 (5,86)	1,42 (0,29)	A
EBY/%3 BA emüls.	Ret A	55,73 (2,91)	3,23 (0,43)	ABC	93,23 (7,13)	2,94 (0,80)	AB
	Ret B	65,32 (7,54)	3,09 (0,57)	AB	82,26 (1,48)	4,80 (1,28)	ABCD
EBY	Ret A	40,10 (7,46)	13,95 (1,98)	G	116,71 (13,95)	8,91 (1,53)	DEF
	Ret B	47,79 (4,66)	10,17 (0,79)	FG	42,99 (5,58)	10,40 (1,99)	FG
BY	Ret A	35,62 (5,70)	9,56 (1,86)	EFG	54,67 (4,70)	3,75 (0,21)	ABC
	Ret B	24,60 (2,56)	5,33 (1,88)	ABCDE	35,72 (4,37)	2,67 (0,17)	AB
%3 BA	-	44,68 (5,25)	4,71 (1,87)	ABCD	127,29 (12,31)	1,79 (0,64)	A
%3 BA+ESY	Ret A	52,48 (10,39)	3,76 (0,34)	ABC	74,13 (11,73)	3,16 (0,31)	AB
	Ret B	58,03 (6,63)	4,10 (0,58)	ABC	54,98 (3,49)	7,28 (3,20)	BCDEF
%3 BA+SY	Ret A	67,99 (2,80)	2,56 (0,45)	A	82,10 (9,13)	2,79 (0,36)	AB
	Ret B	40,10 (6,22)	3,60 (0,61)	ABC	54,20 (4,06)	2,57 (0,28)	A
ESY/%3 BA emüls.	Ret A	76,19 (12,93)	3,23 (0,88)	ABC	88,48 (2,83)	3,71 (0,91)	ABC
	Ret B	66,51 (3,31)	2,84 (0,57)	ABC	77,79 (4,21)	7,79 (0,85)	CDEF
ESY	Ret A	65,00 (9,00)	9,68 (1,17)	FG	52,36 (9,52)	10,27 (1,83)	FG
	Ret B	50,70 (7,35)	11,62 (1,17)	FG	38,96 (7,79)	9,53 (0,37)	EFG
SY	Ret A	49,25 (14,68)	10,48 (2,04)	FG	61,08 (4,24)	4,58 (0,89)	ABC
	Ret B	34,71 (5,35)	9,96 (0,96)	FG	32,71 (5,80)	3,64 (0,48)	ABC
<b>Kontrol</b>	-	-	-	-	103,62 (37,30)	23,35 (6,53)	H

\* Parantez içindeki değerler standart sapmayı ifade etmektedir.

Beyaz çürüklük mantarına maruz bırakılan kontrol örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı EN 113 standardının ön gördüğü üzere %15'in üzerinde olduğu zaman testin tamamlandığı kabul edilir. Tablo 34'te kontrol örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı %23,35 olarak bulunmuştur.

Yıkanmış örneklerde en yüksek ağırlık kayıpları SY ile empenye edilen örneklerde (Ret A'da %10,48; Ret B'de %9,96), EBY ile empenye edilen örneklerde (Ret A'da %13,95; Ret B'de %10,17), ESY ile empenye edilen örneklerde (Ret A'da %9,68; Ret B'de %11,62) ve BY ile empenye edilen örneklerin Ret A grubunda (%9,56) elde

edilmiştir. Diğer varyasyonlarda %5'in altında ağırlık kaybı elde edilmiştir ve birbirleri arasında istatistiksel anlamda fark bulunmamıştır.

Yıkanmamış örneklerde en yüksek ağırlık kayıpları EBY ile empenye edilen örneklerde (Ret A'da %8,91; Ret B'de %10,40), %3BA +ESY ile empenye edilen örneklerin Ret B grubunda (%7,28), ESY/ %3BA emülsiyonu ile empenye edilen örneklerin Ret B grubunda (%7,79) ve ESY ile empenye edilen örneklerde (Ret A'da %10,27; Ret B'de %9,53) bulunmuştur. Diğer varyasyonlarda %5 in altında ağırlık kaybı elde edilmiş olup istatistiksel anlamda aralarında bir fark bulunmamıştır.

### 3.4.2. Böcek Testine Ait Bulgular

Ev teke böceğine (*Hylotrupes bajulus*) maruz bırakılan örneklerde 12 hafta sonunda larvalarda meydana gelen ölüm oranı ve örneklerin retensiyon miktarları Tablo 35'te gösterilmiştir.

Tablo 35'e göre kontrol örneklerinde larvaların ölüm oranı %26,6; canlı kalan larva oranı ise %73,4 olarak bulunmuştur. EN 47 standardına göre kontrol örneklerinde larvaların %70'ten fazlası eğer canlı ise testin tamamlandığı kabul edilir.

Yağlarla empenye edilen bütün örneklerde larvaların ölüm oranı %100 olarak bulunmuştur. Sadece %3 BA ile empenye edilen yıkanmış örneklerde larvaların ölüm oranı %46,4 bulunmuştur. Yani %3 BA ile empenye edilen yıkanmış örneklerde larvaların %53,6'sı canlılığını korumaktadır.

Tablo 35. Böcek testine maruz bırakılan örneklerin retensiyon miktarları (kg/m<sup>3</sup>) ve larvaların ölüm oranı (%)

Varyasyonlar		R (kg/m <sup>3</sup> )		Larvaların Ölüm Oranı (%)	
		1.emprenye (%3 BA ile)	2.emprenye (Yağlar ile)	Yıkanmış örnekler	Yıkanmamış örnekler
%3 BA+ EBY	Ret A	21,82 (1,81)*	86,18 (14,78)	100 (0,00)	100 (0,00)
	Ret B	19,34 (2,96)	209,85 (33,33)	100 (0,00)	100 (0,00)
%3 BA + BY	Ret A	21,95 (2,16)	135,59 (33,79)	100 (0,00)	100 (0,00)
	Ret B	21,95 (2,25)	237,37 (41,09)	100 (0,00)	100 (0,00)
EBY / %3 BA emüls.	Ret A	122,66 (13,43)		100 (0,00)	100 (0,00)
	Ret B	174,83 (9,78)		100 (0,00)	100 (0,00)
EBY	Ret A	112,91 (18,47)		100 (0,00)	100 (0,00)
	Ret B	213,48 (38,83)		100 (0,00)	100 (0,00)
BY	Ret A	117,68 (28,31)		100 (0,00)	100 (0,00)
	Ret B	226,47 (76,93)		100 (0,00)	100 (0,00)
%3 BA	-	21,72 (1,87)		46,4 (13,87)	100 (0,00)
%3 BA + ESY	Ret A	21,80 (2,38)	108,88 (39,54)	100 (0,00)	100 (0,00)
	Ret B	20,19 (4,47)	185,52 (31,10)	100 (0,00)	100 (0,00)
%3 BA + SY	Ret A	21,89 (3,09)	104,70 (27,68)	100 (0,00)	100 (0,00)
	Ret B	21,51 (2,47)	235,69 (27,02)	100 (0,00)	100 (0,00)
ESY / %3 BA emüls.	Ret A	115,13 (21,65)		100 (0,00)	100 (0,00)
	Ret B	222,97 (51,19)		100 (0,00)	100 (0,00)
ESY	Ret A	124,59 (21,23)		100 (0,00)	100 (0,00)
	Ret B	237,34 (55,91)		100 (0,00)	100 (0,00)
SY	Ret A	115,13 (21,65)		100 (0,00)	100 (0,00)
	Ret B	222,97 (51,19)		100 (0,00)	100 (0,00)
Kontrol	-	26,6 (13,47)			

\* Parantez içindeki değerler standart sapmayı ifade etmektedir

### 3.4.3. Biyolojik Testler Sonrası Dayanıklılık Sınıflarına Ait Bulgular

Örneklerin biyolojik testler sonrası dayanıklılık sınıfları EN 350-1 standardına göre belirlenmiş olup esmer çürüklük mantarına maruz bırakılan varyasyonların dayanıklılık sınıfı Tablo 36'da gösterilmiştir.

Tablo 36. Esmer çürüklük mantarına maruz bırakılan varyasyonların dayanıklılık sınıfları

Varyasyonlar		Esmer Çürüklük			
		Yıkanmış		Yıkanmamış	
		$x^*$	Sınıfı-Tanımı	$x$	Sınıfı-Tanımı
%3 BA+ EBY	Ret A	0,04	1-ÇD	0,03	1-ÇD
	Ret B	0,04	1-ÇD	0,05	1-ÇD
%3 BA + BY	Ret A	0,05	1-ÇD	0,04	1-ÇD
	Ret B	0,03	1-ÇD	0,01	1-ÇD
EBY / %3 BA emüls.	Ret A	0,05	1-ÇD	0,04	1-ÇD
	Ret B	0,07	1-ÇD	0,07	1-ÇD
EBY	Ret A	0,20	2-D	0,10	1-ÇD
	Ret B	0,12	1-ÇD	0,13	1-ÇD
BY	Ret A	0,08	1-ÇD	0,05	1-ÇD
	Ret B	0,05	1-ÇD	0,05	1-ÇD
%3 BA	-	0,05	1-ÇD	0,03	1-ÇD
%3 BA + ESY	Ret A	0,04	1-ÇD	0,05	1-ÇD
	Ret B	0,06	1-ÇD	0,07	1-ÇD
%3 BA + SY	Ret A	0,04	1-ÇD	0,04	1-ÇD
	Ret B	0,06	1-ÇD	0,05	1-ÇD
ESY / %3 BA emüls.	Ret A	0,06	1-ÇD	0,05	1-ÇD
	Ret B	0,05	1-ÇD	0,12	2-ÇD
ESY	Ret A	0,10	1-ÇD	0,18	2-D
	Ret B	0,12	1-ÇD	0,15	2-ÇD
SY	Ret A	0,06	1-ÇD	0,06	1-ÇD
	Ret B	0,06	1-ÇD	0,05	1-ÇD

\*EN 350-1 standardına göre dayanıklılık sınıfı oranı

Tablo 36'ya göre esmer çürüklük mantarına maruz bırakılan yıkanmış odun örneklerinden EBY ile empenye edilenlerin Ret B grubu ve ESY ile empenye edilenler bu mantar türüne karşı "D- dayanıklı" iken diğer varyasyonlarla empenye edilenler esmer çürüklük mantarına karşı "ÇD- çok dayanıklı" bulunmuştur.

Yıkanmamış odun örneklerinin esmer çürüklük mantarına maruz bırakılmasında ise EBY ve %3 BA+ ESY ile empenye edilen örneklerin Ret B grubu ile ESY ile empenye edilen örneklerin Ret A grubu bu mantar türüne karşı "dayanıklı" iken diğer varyasyonların "çok dayanıklı" olduğu belirlenmiştir.

Beyaz çürüklük mantarına (*Trametes versicolor*) maruz bırakılan varyasyonların dayanıklılık sınıfı Tablo 37'de verilmektedir.



Tablo 37. Beyaz çürüklük mantarına maruz bırakılan varyasyonların dayanıklılık sınıfları

Varyasyonlar		Beyaz Çürüklük			
		Yıkanmış		Yıkanmamış	
		$x^*$	Sınıfı-Tanımı	$x$	Sınıfı-Tanımı
%3 BA+ EBY	Ret A	0,08	1-ÇD	0,12	1-ÇD
	Ret B	0,11	1-ÇD	0,16	2-D
%3 BA + BY	Ret A	0,12	1-ÇD	0,12	1-ÇD
	Ret B	0,13	1-ÇD	0,06	1-ÇD
EBY / %3 BA emüls.	Ret A	0,14	1-ÇD	0,13	2-ÇD
	Ret B	0,13	1-ÇD	0,21	1-D
EBY	Ret A	0,60	3-OD	0,38	3-OD
	Ret B	0,44	3-OD	0,41	3-OD
BY	Ret A	0,41	3-OD	0,16	2-D
	Ret B	0,23	2-D	0,11	1-ÇD
%3 BA	-	0,20	2-D	0,08	1-ÇD
%3 BA + ESY	Ret A	0,16	2-D	0,14	1-ÇD
	Ret B	0,18	2-D	0,31	3-OD
%3 BA + SY	Ret A	0,11	1-ÇD	0,12	1-ÇD
	Ret B	0,15	1-ÇD	0,11	1-ÇD
ESY / %3 BA emüls.	Ret A	0,14	1-ÇD	0,16	2-D
	Ret B	0,12	1-ÇD	0,33	3-OD
ESY	Ret A	0,41	3-OD	0,44	3-OD
	Ret B	0,50	3-OD	0,41	3-OD
SY	Ret A	0,45	3-OD	0,20	2-D
	Ret B	0,43	3-OD	0,16	2-D

\*EN 350-1 standardına göre dayanıklılık sınıfı oranı

Tablo 37'ye göre beyaz çürüklük mantar türüne maruz bırakılan yıkanmış odun örneklerinden BY ile empenye edilenlerin Ret B grubu, %3BA + ESY ile empenye edilen örnekler ve %3 BA ile empenye edilen örneklerin bu mantar türüne karşı “D- dayanıklı” sınıfında olduğu bulunmuştur. EBY ile empenye edilen örnekler, BY ile empenye edilen örneklerin Ret A grubu, ESY ile empenye edilen örnekler ve SY ile empenye edilen örnekler bu mantar türüne karşı “OD-orta dayanıklı” olduğu bulunmuştur. Kalan diğer varyasyonların “çok dayanıklı” olduğu tespit edilmiştir.

Yıkanmamış odun örneklerinin beyaz çürüklük mantar türüne maruz bırakılmasıyla %3 BA+ EBY ile empenye edilen örneklerin Ret B grubu; EBY/%3 BA; BY; ESY/%3 BA ile empenye edilen örneklerin Ret A grubu ve SY ile empenye edilen örnekler “D- dayanıklı” sınıfına ait bulunmuştur. EBY; ESY ile empenye edilen örnekler ile ESY/%3

BA emüls. ile emprenye edilen örneklerin Ret B grubu bu mantar türüne karşı “OD- orta dayanıklı” olduğu görülmüştür.

Böcek testine tabi tutulan örneklerin EN 350-1 standardına göre dayanıklılık sınıfları incelenmiş olup bu varyasyonlara ait dayanıklılık sınıfları Tablo 38’de verilmiştir.

Tablo 38. Böcek testine tabi tutulan örneklerin EN 350-1 standardına göre dayanıklılık sınıfları

Varyasyonlar (RET A ve RET B için)	Yıkanmış	Yıkanmamış
%3 BA + EBY	D	D
%3 BA + BY	D	D
EBY/ % 3 BA emüls.	D	D
EBY	D	D
BY	D	D
%3 BA	E	D
%3 BA + ESY	D	D
%3 BA + SY	D	D
ESY / %3 BA emüls.	D	D
ESY	D	D
SY	D	D
Kontrol	E	

Tablo 38’e göre böcek testine tabi tutulan yıkanmış odun örneklerinden %3 BA ile emprenye edilenler ve kontrol örnekleri bu böcek türüne karşı “E- elverişli” olduğu yani bu böcek türünün bu odun örnekleri üzerinde (yıkanmış %3 BA ve kontrol örnekleri) etkisinin olduğu tespit edilmiştir. Diğer bütün grupların *Hylotrupes bajulus* böceğine karşı “D- dayanıklı” olduğu belirlenmiştir.

### 3.5. Dış Ortam Testlerine Ait Bulgular

Dış ortam testine maruz bırakılan 5×50×120 mm boyutlarındaki örneklere ait (n=10) retensiyon miktarları Tablo 39’da standart sapmalarıyla birlikte verilmiştir.

Tablo 39. Dış ortam testine maruz bırakılan örneklerin retensiyon miktarları (kg/m<sup>3</sup>)

Varyasyonlar		R (kg/m <sup>3</sup> )	
		1.emprenye (%3 BA ile)	2.emprenye (Yağlar ile)
3% BA + EBY	Ret A	22,08 (1,46)*	83,04 (11,97)
	Ret B	22,24 (1,33)	203,37 (25,52)
3% BA +BY	Ret A	22,24 (1,68)	91,73 (8,77)
	Ret B	22,13 (2,20)	245,75 (26,84)
EBY/%3 BA emüls,	Ret A	125,39 (8,10)	
	Ret B	170,58 (16,29)	
BY	Ret A	159,91 (17,45)	
	Ret B	233,46 (20,61)	
3% BA	-	22,68 (1,19)	
%3 BA + ESY	Ret A	22,46 (1,21)	87,94 (15,35)
	Ret B	23,24 (1,16)	190,98 (24,46)
%3 BA + SY	Ret A	23,39 (1,07)	96,27 (5,31)
	Ret B	21,62 (1,88)	224,88 (20,41)
ESY/ %3 BA emüls,	Ret A	115,75 (10,01)	
	Ret B	187,39 (12,06)	
SY	Ret A	121,47 (10,62)	
	Ret B	214,66 (14,99)	

\* Parantez içindeki değerler standart sapmayı ifade etmektedir

Trabzon Meteoroloji Bölge Müdürlüğü'nden KTÜ Kanuni Kampüsü için 2016-2017'ye ait bir yıllık iklim verileri alınmıştır. İklim verileri olarak her aya ait ortalama, minimum, maksimum sıcaklık, ortalama bağıl nem, güneşlenme süresi, ortalama yağış miktarı ve yağışlı gün sayıları Tablo 40'da verilmiştir.

Tablo 40. Trabzon KTÜ Kanuni Kampüsüne ait iklim verileri

Aylar		İklim Verileri						
		Ortalama sıcaklık (°C)	Maksimum sıcaklık (°C)	Minimum sıcaklık (°C)	Ortalama bağıl nem (%)	Güneşlenme süresi (saat)	Ortalama Yağış Miktarı (mm)	Yağışlı gün sayısı
0	Ağustos 2016	25,9	30,4	19	71,4	5,7	11,8	9
1	Eylül 2016	21,1	37,9	12,3	65,9	5,4	121,4	14
2	Ekim 2016	16,5	26,6	9,4	73,6	3,8	92,0	16
3	Kasım 2016	12,8	29,1	3,0	59,6	5,3	77,6	6
4	Aralık 2016	6,4	17,0	-0,8	66,8	0,8	129,4	18
5	Ocak 2017	7,0	21,3	-1,2	63,4	2,3	102,8	16
6	Şubat 2017	7,0	23,0	-2,3	61,6	3,7	54,8	9
7	Mart 2017	10,2	22,3	3,3	67,4	5,3	44,2	11
8	Nisan 2017	11,5	25,4	5,3	70,8	6,4	71,0	12
9	Mayıs 2017	16,0	29,9	10,3	78,0	4,6	91,2	14
10	Haziran 2017	20,9	28,1	13,8	75,2	8,0	84,8	13
11	Temmuz 2017	24,5	34,8	17,8	69,1	6,8	7,2	5
12	Ağustos 2017	25,7	30,5	19,5	76,5	4,6	26,0	9

12 ay boyunca dış ortama bırakılan örneklere ait rutubet miktarları, renk ölçüm değerleri ve örneklerin yüzey pürüzlülük değerleri aşağıda ayrıntıları ile birlikte verilmiştir.

### 3.5.1. Dış Ortamdaki Örneklerin Rutubet Miktarlarına Ait Bulgular

Dış ortam koşullarına maruz bırakılan test ve kontrol örneklerinin her aya ait rutubet miktarı değerleri Tablo 41’de verilmiştir.

12 ay sonunda en yüksek rutubet miktarı kontrol örneklerinde (%3,15) bulunmuştur. En düşük rutubet miktarı ise %3 BA+ ESY ile empenye edilen örneklerin Ret B grubunda tespit edilmiştir.

Tablo 41. Örneklerin 12 aya ait rutubet miktarı değerleri (%)

Varyasyonlar			0.AY	1.AY	2.AY	3.AY	4.AY	5.AY	6.AY	7.AY	8.AY	9.AY	10.AY	11.AY	12.AY
%3 BA+ EBY	Ret A	X	4,18	-0,38	7,28	3,71	3,33	4,85	0,85	2,09	-0,06	2,25	-0,54	-0,46	-1,40
		St.D	0,36	0,22	1,05	0,37	0,42	0,72	0,25	0,56	0,25	0,62	0,18	0,79	0,15
	Ret B	X	4,16	-0,35	4,3	1,95	1,52	2,16	-0,62	1,14	-0,59	1,93	-1,12	-1,85	-2,05
		St.D	1,30	0,29	0,98	0,42	0,97	0,55	0,89	0,29	0,36	0,87	0,58	0,64	0,97
%3 BA + BY	Ret A	X	2,81	0,23	9,56	5,34	5,71	7,54	2,56	4,26	1,07	3,51	0,10	1,35	-0,75
		St.D	0,28	0,24	1,51	0,30	0,60	0,44	0,30	0,44	0,36	0,70	0,26	0,52	0,33
	Ret B	X	1,76	0,71	5,51	3,84	3,12	3,28	1,22	1,96	0,77	2,55	0,15	0,27	-0,16
		St.D	0,44	0,26	1,87	0,73	0,84	1,12	0,46	0,52	0,36	0,55	0,45	0,70	0,51
EBY / %3 BA emüls.	Ret A	X	4,37	0,27	14,38	5,21	5,86	6,38	1,03	2,46	-0,14	3,26	-1,12	-0,61	-1,90
		St.D	0,21	0,37	1,62	0,44	0,99	0,87	0,49	0,71	0,52	1,23	0,37	0,66	0,69
	Ret B	X	4,16	0,42	13,37	4,39	4,80	5,08	0,34	1,41	-0,91	2,56	-1,95	-1,05	-2,40
		St.D	0,13	0,31	0,74	0,58	1,04	1,10	0,62	0,73	0,74	0,93	0,69	0,71	0,69
BY	Ret A	X	2,45	1,61	6,15	5,11	4,82	5,23	3,16	4,35	2,62	4,30	1,72	2,21	1,60
		St.D	0,29	0,23	1,14	0,84	1,09	1,20	0,68	0,85	0,49	0,58	0,47	0,74	0,42
	Ret B	X	1,97	1,29	5,48	4,50	4,35	4,38	2,80	3,85	2,36	4,06	1,48	1,83	1,51
		St.D	0,34	0,21	1,03	0,62	1,19	1,12	0,69	0,83	0,33	0,57	0,28	0,61	0,29
%3 BA	-	X	5,23	0,53	35,97	6,53	7,44	37,98	11,99	17,46	0,71	2,54	-0,65	0,11	-2,41
		St.D	0,24	0,89	6,43	0,98	1,37	6,01	2,26	3,42	1,20	1,55	0,89	1,40	1,05
%3 BA + ESY	Ret A	X	3,43	-1,02	9,50	3,75	3,26	4,57	0,38	1,59	-1,03	0,91	-1,99	-1,27	-2,84
		St.D	0,39	0,38	1,59	0,56	0,84	0,72	0,47	0,54	0,49	0,64	0,62	1,29	0,76
	Ret B	X	2,97	-1,01	4,85	1,84	1,40	2,27	-0,76	0,04	-1,67	0,03	-2,40	-2,05	-3,18
		St.D	0,32	0,29	0,67	0,49	0,56	0,45	0,35	0,40	0,31	0,53	0,25	0,53	0,57

Tablo 41'in devamı

<b>%3 BA + SY</b>	<b>Ret A</b>	X St.D	3,11 0,21	0,30 0,23	6,51 0,29	4,08 0,57	3,52 0,53	4,81 0,60	1,04 0,66	2,42 0,93	0,06 0,84	1,87 0,87	-0,51 0,65	-0,18 0,73	-1,59 0,75
	<b>Ret B</b>	X St.D	1,96 0,23	0,57 0,26	5,16 0,69	3,57 0,57	3,04 0,71	3,31 0,92	1,02 0,49	2,26 0,90	0,63 0,55	2,51 0,74	-1,90 5,10	0,12 0,57	-0,57 0,42
<b>ESY / %3 BA emüls.</b>	<b>Ret A</b>	X St.D	4,28 0,23	0,82 0,23	12,75 1,40	5,23 0,69	7,12 0,80	7,73 1,28	2,02 0,67	3,92 0,73	0,80 0,88	4,23 1,05	-1,47 0,71	1,01 0,56	-1,73 0,87
	<b>Ret B</b>	X St.D	3,52 0,23	0,41 0,45	12,34 1,41	5,05 1,84	4,52 1,64	4,85 1,37	0,05 0,74	1,75 0,96	-0,77 1,02	3,07 1,24	-2,71 0,90	0,17 0,69	-2,85 1,38
<b>SY</b>	<b>Ret A</b>	X St.D	5,17 0,25	3,55 0,25	10,76 0,50	8,32 0,56	7,52 0,62	8,77 0,88	5,24 0,46	6,55 0,66	4,26 0,41	6,32 0,59	3,32 0,31	3,89 0,53	2,54 0,38
	<b>Ret B</b>	X St.D	3,15 0,49	2,54 0,24	7,19 0,78	6,07 0,65	5,31 0,60	5,52 0,74	3,64 0,54	4,63 0,64	3,17 0,49	4,92 0,57	2,21 0,47	2,51 0,71	2,00 0,48
<b>Kontrol</b>	-	X St.D	8,26 0,47	4,00 0,20	42,91 2,90	11,79 0,34	12,83 0,53	45,62 2,17	17,82 1,41	24,77 2,52	6,09 0,50	7,81 0,92	5,00 0,30	6,09 2,66	3,15 0,43

### 3.5.2. Renk Ölçüm Değerlerine Ait Bulgular

Kontrol ve test örneklerinin her ay kendi içerisinde varyasyonlar arasında renk değişimi ( $\Delta E^*$ ) bakımından basit varyans analizi (BVA) yapılmıştır (Tablo 42).

Tablo 42. Örneklerin renk değişimine ( $\Delta E^*$ ) ait BVA sonuçları

BVA- $\Delta E^*$		Kareler Top.	Ser. Der.	Kareler Ort.	F-hesap	Önem Düz.
1.AY	G.arası	1429,278	17	84,075	33,730	,000
	G.içi	403,801	162	2,493		
	Toplam	1833,079	179			
2.AY	G.arası	1775,835	17	104,461	32,780	,000
	G.içi	516,248	162	3,187		
	Toplam	2292,083	179			
3.AY	G.arası	2011,050	17	118,297	27,436	,000
	G.içi	698,502	162	4,312		
	Toplam	2709,551	179			
4.AY	G.arası	2131,250	17	125,368	29,123	,000
	G.içi	697,369	162	4,305		
	Toplam	2828,619	179			
5.AY	G.arası	2173,599	17	127,859	28,773	,000
	G.içi	719,893	162	4,444		
	Toplam	2893,492	179			
6.AY	G.arası	2058,375	17	121,081	26,160	,000
	G.içi	749,804	162	4,628		
	Toplam	2808,179	179			
7.AY	G.arası	2037,720	17	119,866	22,996	,000
	G.içi	844,413	162	5,212		
	Toplam	2882,133	179			
8.AY	G.arası	2109,833	17	124,108	21,790	,000
	G.içi	922,695	162	5,696		
	Toplam	3032,529	179			
9.AY	G.arası	1914,112	17	112,595	15,251	,000
	G.içi	1196,036	162	7,383		
	Toplam	3110,148	179			
10.AY	G.arası	2657,426	17	156,319	18,576	,000
	G.içi	1363,256	162	8,415		
	Toplam	4020,683	179			
11.AY	G.arası	2967,136	17	174,537	18,557	,000
	G.içi	1523,650	162	9,405		
	Toplam	4490,785	179			
12.AY	G.arası	4386,019	17	258,001	23,983	,000
	G.içi	1742,757	162	10,758		
	Toplam	6128,775	179			

BVA sonuçlarına göre varyasyonlar arasında aylara bağlı olarak istatistiksel anlamda fark olduğu için (önem düzeyi %95'in altında) Duncan testi yapılarak örneklerin homojenlik grupları belirlenmiştir. Örneklerin her aya ait  $\Delta L$ ,  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta E$  değerleri Tablo 43'de  $\Delta E$ 'lere ait homojenlik gruplarıyla (HG) birlikte verilmiştir.

Dış ortama maruz bırakılan örneklerin 1. ay sonunda en yüksek renk değişimi %3 BA+ ESY ile empenye edilen örneklerde en düşük ise ESY/%3 BA emülsiyonu ile empenye edilen örneklerin Ret B grubunda bulunmuştur. Ancak bu grubun Ret A ile Ret B arasında renk değişimi açısından istatistiksel anlamda fark bulunmamıştır.

2. ay sonunda en düşük renk değişimi SY ile empenye edilen varyasyonların Ret B grubunda bulunmuştur. Ancak istatistiksel anlamda ESY/%3 BA emülsiyonu (Ret A), EBY/%3 BA emülsiyonu (Ret A ve B) ile SY (Ret B) arasında fark bulunmamıştır. Bu ayda en yüksek renk değişimi ise %3 BA+ ESY (Ret B) ile empenye edilen gruplarda bulunmuştur.

3. ay sonunda en yüksek renk değişimi kontrol örneklerinde bulunmuştur. Aynı zamanda %3 BA+ ESY (Ret A) ile empenye edilen varyasyonlarda da en yüksek değer elde edilmiştir. En düşük renk değişimi ise ESY/%3 BA emülsiyonu (Ret B) İLE empenye edilen örneklerde bulunmuştur.

4. ay sonunda en düşük renk değişimi ESY/%3 BA (Ret B) ile empenye edilen örneklerde; en yüksek ise kontrol örneklerinde bulunmuştur.

5. ay sonunda en düşük renk değişimi ESY/%3 BA emülsiyonu (Ret B) ile empenye edilen örneklerde, en yüksek renk değişimi ise kontrol örneklerinde bulunmuştur.

6. ve 7. ay sonunda en düşük renk değişimi ESY/%3 BA emülsiyonu (Ret B) ile empenye edilen örneklerde en yüksek ise yine kontrol örneklerinde bulunmuştur.

8. ay sonunda en düşük renk değişimi ESY/%3 BA ile empenye edilen örneklerin (Ret B) grubunda, en yüksek ise kontrol örneklerinde, %3BA + ESY ile empenye edilen (Ret A ve B) ve %3 BA+ BY (Ret A) ile empenye edilen varyasyonlarda bulunmuştur.

11. ay sonunda en düşük renk değişimi ESY/%3 BA emülsiyonu (Ret B), %3 BA ve %3BA + BY (Ret B) ile empenye edilen varyasyonlarda bulunmuştur. En yüksek renk değişimi ise %3 BA+ESY (Ret A) ile empenye edilen örneklerde bulunmuştur.

12. ay sonunda en düşük renk değişimi ESY/%3 BA (Ret B) ve %3 BA ile empenye edilen varyasyonlarda bulunmuştur. En yüksek renk değişimi ise SY (Ret A ve B), %3 BA + ESY (Ret A ve B), %3BA + BY (Ret A) ile empenye edilen varyasyonlarda bulunmuştur.



Tablo 43. Örneklerin 12 aylık renk ölçüm ( $\Delta L$ ,  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta E$ ) değerleri

Varyasyonlar			Başlangıç			1.AY				
			L	a	b	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	HG
%3 BA+ EBY	Ret A	X	51,65	9,30	30,96	-9,67	1,87	-4,98	11,13	EF
		S	3,02	1,15	0,94	2,00	0,78	1,15	1,96	
Ret B	X	47,13	11,05	30,67	-6,39	-2,43	-8,27	10,78	EF	
	S	1,07	0,76	0,55	1,05	0,67	0,72	0,94		
%3 BA + BY	Ret A	X	57,93	11,78	41,53	-8,34	-1,17	-11,73	14,53	İJ
		S	1,47	1,05	1,19	1,67	1,12	1,62	1,95	
Ret B	X	53,84	13,78	42,72	-4,94	-3,80	-10,34	12,16	FG	
	S	1,67	1,44	1,53	1,22	0,75	2,29	2,24		
EBY / %3 BA emüls.	Ret A	X	57,55	8,46	30,85	-6,27	0,51	-5,12	8,27	BC
		S	0,69	0,24	0,33	1,16	0,68	1,16	0,35	
Ret B	X	55,50	9,08	31,20	-5,73	0,06	-4,43	7,42	AB	
	S	0,91	0,41	0,41	1,42	0,78	1,06	0,92		
BY	Ret A	X	53,42	14,27	44,16	-2,15	-5,56	-9,09	10,94	EF
		S	2,15	1,27	2,50	1,16	1,27	2,21	2,41	
Ret B	X	53,67	13,98	43,74	-2,60	-5,24	-8,36	10,45	DE	
	S	3,13	2,76	2,16	1,13	2,17	1,76	1,82		
%3 BA	-	X	65,34	4,42	27,17	-12,02	3,93	-3,25	13,11	GH
		S	1,22	0,57	1,47	1,60	0,77	1,29	1,79	
%3 BA + ESY	Ret A	X	57,69	8,16	33,77	-13,06	2,16	-7,88	15,51	J
		S	2,10	1,35	1,70	2,19	1,00	1,27	1,84	
Ret B	X	54,66	9,05	35,61	-11,24	1,74	-9,48	14,86	İJ	
	S	1,74	0,52	1,11	2,13	0,66	1,38	2,29		
%3 BA + SY	Ret A	X	60,29	9,22	38,03	-10,07	0,87	-9,29	13,83	H
		S	0,57	1,00	0,89	0,89	1,37	1,19	0,77	
Ret B	X	55,82	10,80	40,38	-7,06	-0,91	-7,49	10,43	EF	
	S	2,17	1,24	1,63	1,11	0,92	2,52	2,42		
ESY / %3 BA emüls.	Ret A	X	56,13	9,22	30,41	-5,04	-0,42	-5,17	7,45	AB
		S	2,24	1,04	1,08	1,57	0,69	1,52	1,21	
Ret B	X	56,86	8,75	29,58	-5,88	0,16	-2,92	6,68	A	
	S	0,72	0,18	0,54	1,71	0,38	0,98	1,48		
SY	Ret A	X	58,55	10,55	40,99	-6,08	-1,22	-6,47	9,01	CD
		S	1,81	1,48	1,82	0,83	0,74	1,08	1,15	
Ret B	X	57,56	10,03	41,47	-5,37	-1,52	-5,90	8,21	BC	
	S	1,90	1,06	0,54	1,24	0,71	0,32	0,61		
Kontrol	-	X	66,02	4,11	28,05	-13,20	4,38	-2,28	14,19	H
		S	0,58	0,35	1,47	0,71	0,52	1,69	0,74	

Tablo 43'ün devamı

Varyasyonlar			2.AY					3.AY				
			$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	HG	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	HG
%3 BA+ EBY	Ret A	X	-13,23	0,77	-9,66	16,54	F	-14,28	-1,18	-12,33	19,03	EF
		S	1,99	1,4	1,63	1,93		2,6	1,36	1,41	2,3	
	Ret B	X	-8,71	-3,37	-11,28	14,69	DE	-10,17	-4,09	-13,88	17,74	DE
		S	0,96	0,75	0,7	0,81		1,36	0,75	0,7	0,94	
%3 BA + BY	Ret A	X	-11,14	-1,12	-15,34	19,04	GH	-11,4	-2,54	-18,39	21,82	GH
		S	1,72	0,97	1,55	2,07		1,53	0,91	1,76	2,13	
	Ret B	X	-7,34	-3,53	-12,63	15,15	EF	-8,34	-4,19	-14,94	17,82	DE
		S	1,1	0,85	3,94	3,66		1,28	1,27	4,39	3,8	
EBY / %3 BA emüls.	Ret A	X	-8	-0,62	-9,32	12,41	ABC	-9,01	-2,52	-13,36	16,47	BCD
		S	1,43	0,71	1,05	0,63		2,23	0,79	1,19	0,97	
	Ret B	X	-8,57	0,01	-7,2	11,32	AB	-9,48	-1,85	-10,86	14,64	AB
		S	1,65	0,91	0,88	1,03		1,73	0,8	0,78	0,88	
BY	Ret A	X	-5,04	-5,12	-10,97	13,14	CD	-7,34	-5,59	-13,52	16,41	BCD
		S	1,13	1,12	2,04	2,4		1,93	1,11	2,13	2,78	
	Ret B	X	-5,38	-4,64	-9,71	12,28	BC	-7,04	-5,07	-11,64	14,75	BCD
		S	1,03	2,3	1,64	1,38		1,36	2,37	1,79	1,58	
%3 BA	-	X	-13,35	1,98	-8,49	15,99	F	-14,99	-0,47	-13,63	20,35	G
		S	2,24	0,73	1,31	2,34		2,84	0,68	1,57	2,65	
%3 BA + ESY	Ret A	X	-15,67	1,84	-12,53	20,24	H	-17,44	-0,3	-15,87	23,68	Hi
		S	1,84	0,98	1,41	1,4		2,66	1,03	1,18	2,14	
	Ret B	X	-13,63	1,19	-13,75	19,44	GH	-15,33	-0,56	-16,68	22,7	GH
		S	1,89	0,66	1,55	2,15		2,04	0,67	1,59	2,3	
%3 BA + SY	Ret A	X	-12,26	0,85	-13,42	18,29	G	-13,25	0,01	-15,98	20,84	FG
		S	1,16	1,38	1,14	0,78		1,31	1,3	1,11	0,66	
	Ret B	X	-9,44	-0,46	-10,24	14,17	DE	-10,77	-0,87	-11,85	16,27	CD
		S	0,89	1,31	3,61	2,82		1,13	1,35	3,72	2,86	
ESY / %3 BA emüls.	Ret A	X	-7,38	-0,83	-8,19	11,22	AB	-8,9	-2,31	-11,66	15,02	ABC
		S	1,62	0,67	1,52	1,05		2,37	0,83	1,37	1,4	
	Ret B	X	-8,45	-0,55	-6,82	11,01	A	-9,18	-1,84	-9,77	13,67	A
		S	1,65	0,78	1,22	1,04		2,21	0,51	0,98	1,17	
SY	Ret A	X	-9,1	-0,68	-9,27	13,1	CD	-11,63	-0,99	-12,34	17,1	DE
		S	1,3	0,99	1,14	1,16		1,73	1,2	1,49	1,4	
	Ret B	X	-8,68	-0,71	-6,15	10,8	A	-11,49	-1	-9,01	14,74	AB
		S	1,5	0,96	1,01	0,9		1,26	0,99	1,52	1,18	
Kontrol	-	X	-15,93	2,31	-8,37	18,19	G	-20,09	0,01	-15,07	25,16	i
		S	1,68	0,43	1,47	1,75		1,84	0,49	1,99	2,27	

Tablo 43'ün devamı

Varyasyonlar			4.AY					5.AY				
			$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	HG	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	HG
%3 BA+ EBY	Ret A	X	-15,1	-1,42	-13,23	20,24	DE	-16,21	-2,15	-14,92	22,24	D
		S	2,56	1,4	1,44	2,33		2,67	1,18	1,27	2,27	
	Ret B	X	-11,59	-4,08	-15,58	19,91	D	-14,44	-3,70	-15,89	21,55	CD
		S	1,8	0,95	0,82	1,34		1,71	0,93	1,57	1,9	
%3 BA + BY	Ret A	X	-12,3	-2,72	-19,49	23,25	FG	-13,67	-3,11	-21,38	25,6	EF
		S	1,92	0,91	1,87	2,4		1,85	0,86	1,84	2,35	
	Ret B	X	-9,17	-4,2	-15,54	18,73	CD	-10,64	-4,39	-17,51	21,14	CD
		S	1,24	1,22	4,42	3,75		1,12	1,38	4,5	3,85	
EBY / %3 BA emüls	Ret A	X	-9,57	-3,05	-14,7	17,95	BC	-10,82	-3,4	-16,53	20,19	BC
		S	2,29	0,77	1,07	0,87		2,5	0,89	0,89	0,94	
	Ret B	X	-10,33	-1,95	-12,03	16,08	AB	-11,56	-1,99	-14,06	18,39	AB
		S	1,86	0,86	0,87	0,9		1,71	0,68	0,84	0,9	
BY	Ret A	X	-7,73	-5,53	-14,04	17	BC	-8,75	-5,77	-15,52	18,78	B
		S	2,17	0,98	2,12	2,86		2,29	0,95	2,32	3,05	
	Ret B	X	-7,79	-5,01	-12,14	15,51	AB	-9,07	-5,22	-13,87	17,58	AB
		S	1,37	2,41	1,56	1,2		1,51	2,33	1,85	1,67	
%3 BA	-	X	-15,76	-1,05	-14,93	21,82	F	-17,16	-1,67	-16,6	24,03	E
		S	3,02	0,74	1,58	2,76		3,3	0,84	1,68	3,06	
%3 BA + ESY	Ret A	X	-18,02	-0,79	-16,88	24,78	GH	-19,67	-1,56	-18,5	27,12	F
		S	2,5	1,03	1,25	2,1		2,55	0,9	1,32	2,12	
	Ret B	X	-16,23	-0,96	-17,59	23,99	FG	-17,65	-1,74	-19,25	26,2	EF
		S	2,17	0,69	1,71	2,51		2,11	0,66	1,79	2,54	
%3 BA + SY	Ret A	X	-14,04	-0,09	-16,84	22	EF	-15,36	-0,27	-18,61	24,22	E
		S	1,48	1,37	0,9	0,92		1,42	1,48	1,11	0,51	
	Ret B	X	-11,68	-0,95	-12,67	17,49	BC	-13,21	-1,1	-14,53	19,87	BC
		S	1,23	1,27	3,61	2,57		1,55	1,28	3,16	2,11	
ESY / %3 BA emüls.	Ret A	X	-9,7	-2,64	-12,76	16,43	AB	-11,31	-2,99	-14,29	18,65	AB
		S	2,65	0,91	1,24	1,55		3,1	0,85	1,15	1,83	
	Ret B	X	-9,8	-1,98	-10,59	14,69	A	-11,23	-2,15	-12,37	16,97	A
		S	2,14	0,5	0,84	1,1		2,46	0,8	0,73	1,44	
SY	Ret A	X	-12,48	-0,85	-13,03	18,18	CD	-14,04	-0,88	-15,35	20,95	CD
		S	1,83	1,15	1,56	1,59		2,06	1,31	2,05	1,96	
	Ret B	X	-12,34	-1	-9,71	15,83	AB	-13,95	-0,89	-12,03	18,52	AB
		S	1,26	0,92	1,57	1,18		1,34	1,01	1,51	1,21	
Kontrol	-	X	-20,48	-0,52	-16,71	26,48	H	-22,25	-1,49	-18,83	29,22	G
		S	1,89	0,55	2,09	2,37		1,73	0,36	1,64	1,97	

Tablo 43'ün devamı

Varyasyonlar			6.AY					7.AY				
			$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	HG	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	HG
%3 BA+ EBY	Ret A	X	-17,14	-2,51	-15,82	23,56	C	-17,89	-3	-16,86	24,87	DE
		S	2,83	1,21	1,28	2,36		2,79	1,26	1,2	2,21	
%3 BA+ EBY	Ret B	X	-14,44	-2,50	-17,79	23,55	C	-17,34	-2,91	-18,83	24,37	CDE
		S	1,71	0,65	0,94	1,35		1,66	0,79	1,09	2,2	
%3 BA + BY	Ret A	X	-14,73	-3,58	-22,72	27,34	DE	-15,33	-4,37	-23,93	28,8	GH
		S	1,89	0,95	1,72	2,26		2,09	1,03	1,87	2,46	
%3 BA + BY	Ret B	X	-11,45	-4,65	-18,52	22,46	C	-12,18	-4,93	-19,47	23,71	BCDE
		S	1,23	1,63	4,46	3,8		1,36	1,87	4,71	4,01	
EBY / %3 BA emüls.	Ret A	X	-12,18	-3,44	-17,69	21,9	BC	-12,75	-4,37	-18,99	23,42	BCD
		S	2,68	0,85	0,7	1,18		2,8	0,81	0,71	1,25	
EBY / %3 BA emüls.	Ret B	X	-13,06	-3,44	-15,31	20,57	B	-14,53	-3,94	-16,34	22,4	AB
		S	3,04	0,6	1,1	1,89		3,54	0,6	1,12	2,18	
BY	Ret A	X	-9,25	-5,96	-16,26	19,68	AB	-10,46	-5,78	-17,46	21,2	AB
		S	2,14	0,88	2,08	2,75		1,94	0,96	1,92	2,52	
BY	Ret B	X	-10,04	-5,5	-14,65	18,81	AB	-11,22	-5,59	-15,88	20,43	AB
		S	1,67	2,47	1,93	1,73		1,64	2,57	2,33	2,27	
%3 BA	-	X	-18,83	-1,79	-17,53	25,89	DE	-19,43	-2,25	-18,57	27,07	FG
		S	3,5	0,85	1,76	3,2		3,77	0,76	1,78	3,42	
%3 BA + ESY	Ret A	X	-20,72	-1,69	-18,87	28,16	E	-22,15	-2,22	-20,19	30,13	Hi
		S	2,64	0,96	1,49	2,31		2,72	1,04	1,54	2,35	
%3 BA + ESY	Ret B	X	-18,74	-1,78	-19,53	27,16	DE	-20,3	-2,27	-20,73	29,12	GH
		S	2,16	0,64	1,91	2,61		2	0,63	1,82	2,49	
%3 BA + SY	Ret A	X	-16,47	-0,36	-19,57	25,67	D	-17,37	-0,65	-20,61	27,03	FG
		S	1,47	1,44	1,27	0,7		1,42	1,25	1,14	0,67	
%3 BA + SY	Ret B	X	-14,54	-1,33	-15,45	21,42	BC	-15,17	-1,34	-16,22	22,42	BC
		S	1,45	1,04	3,29	2,43		1,4	1,19	3,47	2,5	
ESY / %3 BA emüls.	Ret A	X	-13,06	-3,44	-15,31	20,57	B	-14,53	-3,94	-16,34	22,4	B
		S	3,04	0,6	1,1	1,89		3,54	0,6	1,12	2,18	
ESY / %3 BA emüls.	Ret B	X	-12,88	-2,21	-12,9	18,47	A	-14,41	-2,43	-13,88	20,24	A
		S	2,43	0,72	0,68	1,54		2,15	0,67	0,77	1,21	
SY	Ret A	X	-15,28	-1,08	-16,71	22,8	C	-16,96	-0,83	-18,05	24,91	EF
		S	2,24	1,43	2,2	2,25		2,15	1,5	2,02	1,94	
SY	Ret B	X	-14,83	-1,16	-12,88	19,76	AB	-16,18	-1,23	-14,19	21,65	AB
		S	1,36	1,02	1,5	1,19		1,25	1,24	1,93	1,38	
Kontrol	-	X	-23,13	-1,67	-19,56	30,38	F	-24,15	-2	-20,47	31,76	i
		S	1,7	0,32	1,7	1,69		1,55	0,53	1,83	1,6	

Tablo 43'ün devamı

Varyasyonlar			8.AY					9.AY				
			$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	HG	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	HG
%3 BA+ EBY	Ret A	X	-18,78	-3,49	-18,02	26,38	DE	-21,36	-4,66	-20,35	30,02	CD
		S	3,05	1,34	1,22	2,31		3,85	1,4	1,51	2,98	
	Ret B	X	-14,17	-3,31	-20,08	26,00	CDE	-20,22	-3,19	-18,87	28,16	BC
		S	2,13	0,76	1,29	1,89		1,67	2,27	1,49	2,31	
%3 BA + BY	Ret A	X	-16,07	-5,51	-26,27	31,33	G	-18,59	-7,6	-29,29	35,57	F
		S	2,23	1,2	1,48	2,23		2,08	1,49	1,39	1,95	
	Ret B	X	-12,67	-5,23	-20,83	25,21	BC D	-14,26	-6,29	-22,86	27,95	BC
		S	1,53	2,39	4,98	4,24		1,64	3,19	5,37	4,91	
EBY / %3 BA emüls.	Ret A	X	-14,84	-3,74	-17,61	23,41	BC D	-18,21	-5,18	-19,44	27,18	BC
		S	2,36	0,57	0,67	1,35		1,59	0,74	1,11	1,13	
	Ret B	X	-13,83	-5,05	-20,29	25,19	AB	-17,24	-6,26	-22,75	29,3	AB C
		S	2,9	0,58	0,71	1,48		2,28	0,45	0,52	0,88	
BY	Ret A	X	-11,37	-5,8	-18,96	22,91	AB	-14,11	-7,12	-22	27,16	BC
		S	2,22	1,09	1,85	2,57		3,36	1,35	2,71	3,98	
	Ret B	X	-12,37	-5,49	-17,25	22,14	AB	-15,03	-6,38	-20,26	26,22	AB C
		S	1,81	2,74	2,43	2,4		1,85	2,92	2,83	2,77	
%3 BA	-	X	-19,87	-2,55	-19,52	28,08	EF	-20,46	-2,9	-20,38	29,12	C
		S	4,03	0,69	1,69	3,48		3,69	0,71	1,43	2,98	
%3 BA + ESY	Ret A	X	-23,84	-2,69	-21,51	32,3	G	-27,68	-4,16	-23,88	36,88	F
		S	2,79	1,14	1,67	2,49		3,02	1,29	1,63	2,45	
	Ret B	X	-22,14	-2,62	-21,92	31,28	G	-25,89	-4,06	-24,87	36,15	F
		S	1,98	0,69	1,88	2,54		2,17	0,93	2,19	2,83	
%3 BA + SY	Ret A	X	-18,64	-0,99	-21,88	28,81	F	-21,32	-2,76	-23,96	32,22	DE
		S	1,34	1,08	1,01	0,71		1,16	1,02	1,07	1,02	
	Ret B	X	-15,87	-1,54	-17,02	23,5	AB C	-17,95	-2,27	-19,25	26,55	AB
		S	1,22	1,39	3,74	2,75		1,76	1,63	3,25	2,84	
ESY / %3 BA emüls.	Ret A	X	-15,93	-4,59	-17,56	24,33	BC D	-21,22	-5,84	-19,99	29,91	C
		S	3,63	0,61	0,95	2,06		4	0,7	1,25	2,37	
	Ret B	X	-15,64	-3,04	-15,08	22,02	A	-19,29	-4,33	-16,64	25,92	A
		S	2,4	0,47	0,88	1,42		2,15	0,64	1,12	1,26	
SY	Ret A	X	-18,36	-1,19	-19,79	27,16	EF	-22,22	-3,31	-23,42	32,55	E
		S	2,34	1,76	2,17	2,18		2,01	2,01	1,84	1,85	
	Ret B	X	-17,64	-1,29	-15,54	23,65	AB C	-21,94	-3,06	-20,17	30,02	CD
		S	1,27	1,43	2,37	1,93		1,57	1,46	2,91	2,94	
Kontrol	-	X	-25	-2,31	-21,36	33	G	-26,78	-2,99	-22,75	35,3	CD
		S	1,55	0,55	1,73	1,53		1,71	0,56	1,87	1,92	

Tablo 43'ün devamı

Varyasyonlar			10.AY					11.AY				
			$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	HG	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	HG
%3 BA+ EBY	Ret A	X	-22,93	-4,96	-21,51	31,98	B	-24,99	-5,8	-23,21	34,75	CD
		S	4,31	1,34	1,3	3,39		4,73	1,48	1,66	3,88	
	Ret B	X	-21,10	-3,87	-21,23	29,82	AB	-23,26	-5,09	-23,05	33,07	BCD
		S	1,17	0,46	1,47	1,96		1,51	0,59	1,22	1,53	
%3 BA + BY	Ret A	X	-21,9	-8,39	-31,33	39,17	E	-22,82	-9,3	-33,18	41,37	GH
		S	1,77	1,51	1,37	1,92		1,9	1,33	1,04	1,61	
	Ret B	X	-15,63	-6,37	-24,05	29,7	AB	-16,88	-7,01	-25,6	31,77	ABC
		S	1,57	3,78	5,92	5,53		1,63	4,13	5,7	5,46	
EBY / %3 BA emüls.	Ret A	X	-21,39	-5,46	-21,29	30,73	B	-23,3	-5,93	-22,39	32,9	BC
		S	1,69	0,93	1,52	1,24		1,6	0,92	1,57	1,37	
	Ret B	X	-19,32	-6,41	-23,92	31,46	AB	-20,57	-6,71	-24,49	32,75	BC
		S	2,17	0,35	0,37	1,01		2,33	0,34	0,65	1,01	
BY	Ret A	X	-17,06	-7,4	-25,03	31,21	B	-18,57	-7,75	-27,09	33,82	CD
		S	2,55	1,62	2,83	3,81		3,57	1,69	3,32	4,59	
	Ret B	X	-18,31	-6,81	-24	31,11	B	-20,1	-7,03	-26,01	33,78	CD
		S	1,71	2,83	2,54	2,34		1,81	2,86	2,28	2,02	
%3 BA	-	X	-20,61	-2,97	-21,01	29,68	AB	-21,03	-3,17	-21,19	30,13	AB
		S	3,59	0,71	1,48	3,04		3,75	0,73	1,47	3,05	
%3 BA + ESY	Ret A	X	-30,6	-4,42	-25,68	40,29	E	-32,85	-4,67	-27,07	42,9	H
		S	3,22	1,39	1,79	2,59		3,53	1,28	1,78	3,08	
	Ret B	X	-28,63	-4,56	-27,35	39,88	E	-30,51	-4,8	-28,4	41,98	GH
		S	2,35	1,07	2,31	3,14		2,09	1,13	2,22	2,94	
%3 BA + SY	Ret A	X	-24,17	-2,93	-24,92	34,87	C	-27,25	-4,21	-26,77	38,46	EF
		S	1,79	0,76	1,39	1,77		1,99	0,62	0,94	1,67	
	Ret B	X	-20,86	-2,64	-21,24	30,03	AB	-22,69	-3,2	-22,97	32,54	BC
		S	2,63	2,03	4,04	4,18		2,88	2,12	3,98	4,67	
ESY / %3 BA emüls.	Ret A	X	-23,55	-6,24	-21,67	32,76	B	-24,98	-6,54	-22,49	34,37	BCD
		S	4,09	0,63	1,19	2,65		4,05	0,61	0,85	2,69	
	Ret B	X	-22,51	-4,76	-18,53	29,58	A	-24,03	-4,72	-18,92	30,99	A
		S	2,66	0,67	1,27	2,51		3,03	0,7	1,46	2,91	
SY	Ret A	X	-26,32	-4,08	-26,96	37,99	DE	-28,08	-4,96	-29,09	40,82	GH
		S	2,86	2,08	2,49	3,18		2,16	2,12	1,78	2,28	
	Ret B	X	-26,32	-3,71	-24,75	36,41	CD	-28,37	-4,23	-26,97	39,45	FG
		S	1,14	1,62	3,1	2,53		1,37	1,68	2,8	2,21	
Kontrol	-	X	-26,88	-2,81	-23,3	35,71	C	-27,69	-2,9	-23,19	36,25	DE
		S	1,41	0,45	1,62	1,69		1,03	0,53	1,57	1,35	

Tablo 43'ün devamı

Varyasyonlar			12.AY				
			$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$	HG
%3 BA + EBY	Ret A	X	-28,27	-6,98	-25,78	39,01	CD
		S	4,66	1,22	1,48	3,94	
	Ret B	X	-27,57	-5,68	-27,54	39,15	CD
		S	1,84	1,19	3	3,46	
%3 BA + BY	Ret A	X	-24,57	-9,79	-34,46	43,48	EF
		S	1,78	1,22	0,94	1,37	
	Ret B	X	-18,75	-7,61	-27,13	34,19	B
		S	1,45	4,44	5,7	5,31	
EBY / %3 BA emüls.	Ret A	X	-21,77	-7,09	-25,58	34,34	BC
		S	1,27	0,21	0,29	0,84	
	Ret B	X	-27,95	-6,31	-23,98	37,46	BC
		S	2,53	1,28	1,63	1,59	
BY	Ret A	X	-21,38	-8,73	-30,24	38,12	C
		S	3,76	1,93	3,42	4,79	
	Ret B	X	-23,4	-7,96	-29,37	38,53	CD
		S	2	2,83	2,23	1,92	
%3 BA	-	X	-21,11	-2,99	-20,63	29,82	A
		S	3,87	0,81	1,49	2,76	
%3 BA + ESY	Ret A	X	-35,72	-5,62	-29,05	46,45	F
		S	3,13	1,24	1,94	2,88	
	Ret B	X	-33,72	-6,05	-30,90	46,15	F
		S	2,27	1,07	2,1	2,96	
%3 BA + SY	Ret A	X	-30,27	-5,06	-28,63	41,99	DE
		S	1,67	0,57	1,17	1,53	
	Ret B	X	-26,07	-4	-25,58	36,82	C
		S	2,67	2,41	3,75	4,47	
ESY / %3 BA emüls.	Ret A	X	-28,61	-6,94	-23,61	37,85	BC
		S	4,47	0,59	1,16	3,35	
	Ret B	X	-26,11	-4,9	-19,42	32,95	A
		S	3,53	0,99	1,95	3,8	
SY	Ret A	X	-31,75	-6,41	-32,01	45,62	F
		S	2	2,31	1,77	2,04	
	Ret B	X	-32,43	-5,63	-31,07	45,33	F
		S	1,35	1,65	2,34	1,7	
Kontrol	-	X	-26,42	-2,26	-21,53	34,23	B
		S	2,26	0,95	3,3	3,31	

### 3.5.3. Yüzey Pürüzlülük Değerlerine Ait Bulgular

Yüzey pürüzlülük değerlerinden Ra değerlerine ait veriler Tablo 44'te; Rz değerlerine ait veriler ise Tablo 45'de gösterilmiştir.

Tablo 44'e göre 1. ay sonunda en düşük Ra değeri BY ile empenye edilen örneklerin Ret B grubunda (2,67) elde edilmiş olup en yüksek Ra değeri ise kontrol örneklerinde (6,85) bulunmuştur.

Tablo 44'deki Ra değerleri incelendiğinde; 12 ay sonunda en yüksek Ra pürüzlülük değeri kontrol örneklerinde (9,82), en düşük değer ise BY ile empenye edilen örneklerin Ret B grubunda (4,23) bulunmuştur. Ancak bazı varyasyonlarda da pürüzlülük değeri 5'in altında bulunmuştur. Bunlar %3 BA + ESY ile empenye edilen örnekler (Ret A'da 4,37; Ret B'de 4,58), BY ile empenye edilen örnekler (Ret A'da 4,90; Ret B'de 4,28), %3 BA + EBY ile empenye edilen örnekler (Ret A'da 4,24; Ret B'de 4,41) dir.

Ra değerleri genel olarak incelendiğinde en düşük pürüzlülük değerleri BY ile empenye edilen örneklerde bulunmuştur.

Tablo 45'deki Rz pürüzlülük değerleri incelendiğinde 1. ay sonunda en düşük pürüzlülük değeri BY ile empenye edilen örneklerin Ret B grubunda (24,64), en yüksek Rz pürüzlülük değeri ise ESY/%3BA emülsiyonu ile empenye edilen örneklerin Ret B grubunda (38,42) elde edilmiştir.

Tablo 45'deki Rz değerlerine göre en yüksek pürüzlülük değeri %3BA + BY ile empenye edilen örneklerin Ret A grubunda (49,40) ve en düşük değer ise %3 BA + EBY ile empenye edilen örneklerin Ret A grubunda (30,21) bulunmuştur.

Daha öncede belirtildiği gibi Ra, pürüzlülük profili boyunca profil ortalama çizgisindeki sapmaların aritmetik ortalamasıdır. Rz ise profil uzunluğu boyunca en yüksek 5 tepe ve en alçak 5 çukurun ortalama değerlerinin toplamıdır.

Bütün varyasyonlarda örneklerin dış havaya maruz kalma süreleri arttıkça Ra ve Rz değerleri de genel olarak artmıştır.



Tablo 44. Örneklerin Ra pürüzlülük değerleri

Varyasyonlar			Ra												
			Başlangıç	1.ay	2.ay	3.ay	4.ay	5.ay	6.ay	7.ay	8.ay	9.ay	10.ay	11.ay	12.ay
%3 BA+ EBY	Ret A	X	3,73	3,61	3,08	3,94	4,01	4,15	4,04	4,28	4,62	4,37	4,55	4,88	4,24
		St.D	0,53	0,49	0,33	0,27	0,32	0,35	0,26	0,39	0,56	0,51	0,75	0,63	0,23
%3 BA+ EBY	Ret B	X	4,46	4,13	3,84	3,81	4,05	3,96	3,87	4,47	3,71	4,39	4,79	4,95	4,41
		St.D	0,52	0,44	0,39	0,37	0,34	0,22	0,25	0,38	0,38	0,38	0,33	0,35	0,26
%3 BA + BY	Ret A	X	3,83	3,97	4,33	5,21	5,34	5,59	5,79	6,20	6,27	7,14	6,59	6,81	6,83
		St.D	0,31	0,20	0,34	0,39	0,37	0,44	0,45	0,38	0,43	1,69	0,39	0,48	0,42
%3 BA + BY	Ret B	X	3,97	3,61	3,84	4,25	4,33	4,36	4,53	4,57	5,81	5,17	5,26	5,47	5,64
		St.D	0,42	0,41	0,68	0,71	0,79	0,93	0,87	1,03	3,57	1,21	1,30	1,41	1,31
EBY / %3BA emüls.	Ret A	X	4,41	4,21	3,88	4,69	4,91	4,78	5,08	5,07	5,26	5,82	6,00	5,69	6,03
		St.D	0,41	0,32	0,35	0,27	0,33	0,33	0,42	0,48	0,48	0,53	0,40	0,39	0,30
EBY / %3BA emüls.	Ret B	X	4,53	3,82	3,71	4,50	4,71	4,81	4,72	5,04	6,15	5,50	5,72	5,29	5,70
		St.D	0,41	0,28	0,36	0,54	0,60	0,47	0,61	0,61	3,25	0,82	0,74	0,81	0,74
BY	Ret A	X	2,65	2,83	2,79	3,28	3,29	3,26	3,32	3,43	3,41	3,66	3,84	4,12	4,90
		St.D	0,31	0,36	0,33	0,39	0,41	0,51	0,44	0,54	0,43	0,50	0,52	0,61	1,34
BY	Ret B	X	2,45	2,67	2,80	3,22	3,26	3,25	3,18	3,34	3,63	3,67	4,21	3,80	4,23
		St.D	0,37	0,40	0,68	0,65	0,67	0,74	0,77	0,80	1,31	0,72	1,67	0,92	0,81
%3 BA	-	X	3,99	3,70	3,57	4,34	4,38	4,52	4,78	4,96	5,38	5,40	5,73	6,16	5,53
		St.D	0,37	0,26	0,37	0,43	0,49	0,55	0,63	0,61	0,72	0,90	0,78	0,96	0,67
%3 BA + ESY	Ret A	X	3,98	3,87	3,48	4,04	4,22	4,28	4,26	4,98	4,93	4,23	4,77	4,68	4,37
		St.D	0,70	0,36	0,25	0,40	0,49	0,40	0,47	1,77	0,61	0,68	0,58	0,64	0,63
%3 BA + ESY	Ret B	X	4,20	3,94	3,50	4,42	4,31	4,46	4,45	4,64	4,57	5,04	4,92	4,79	4,58
		St.D	0,44	0,30	0,15	0,31	0,32	0,26	0,35	0,39	0,35	1,55	0,52	0,52	0,45

Tablo 44'ün devamı

<b>%3 BA + SY</b>	<b>Ret A</b>	X St.D	4,28 0,54	4,17 0,29	4,00 0,17	5,04 0,24	4,93 0,14	5,09 0,22	5,26 0,27	5,58 0,47	6,13 0,19	5,82 0,20	6,46 0,41	6,42 0,47	6,61 0,47
	<b>Ret B</b>	X St.D	4,39 0,54	3,91 0,36	3,61 0,57	4,50 0,61	4,42 0,77	4,52 0,68	4,71 0,80	5,16 1,19	4,79 0,76	5,04 0,76	5,31 0,63	5,44 0,59	6,33 0,49
<b>ESY / %3BA emüls.</b>	<b>Ret A</b>	X St.D	4,33 0,49	3,97 0,34	3,74 0,43	4,33 0,51	4,55 0,33	4,57 0,53	4,68 0,70	4,93 0,51	5,22 0,68	5,45 0,65	5,39 0,87	5,43 0,84	5,44 1,00
	<b>Ret B</b>	X St.D	5,08 2,12	4,09 0,34	3,88 0,29	4,75 0,29	4,57 0,27	4,72 0,48	4,81 0,47	5,27 0,58	5,09 0,59	5,57 0,53	5,39 0,66	5,36 0,73	5,08 0,77
<b>SY</b>	<b>Ret A</b>	X St.D	2,83 0,47	3,45 0,51	3,51 0,46	4,26 0,41	4,46 0,53	4,49 0,59	4,66 0,59	5,09 1,57	4,81 0,48	4,96 0,57	5,21 0,45	5,63 0,33	5,84 0,39
	<b>Ret B</b>	X St.D	2,80 0,48	3,59 0,52	3,46 0,52	4,15 0,47	4,17 0,40	4,28 0,40	4,29 0,46	4,49 0,37	4,66 0,28	4,71 0,39	5,00 0,38	5,15 0,30	5,69 0,37
<b>Kontrol</b>	-	X St.D	5,10 7,29	6,85 10,10	6,06 7,51	7,83 11,43	9,00 14,27	7,57 9,55	8,57 11,69	8,83 12,47	8,98 12,24	9,44 13,16	9,64 13,50	10,09 14,27	9,82 13,10

Tablo 45. Örneklerin Rz pürüzlülük değerleri

Varyasyonlar			Rz												
			0.ay	1.ay	2.ay	3.ay	4.ay	5.ay	6.ay	7.ay	8.ay	9.ay	10.ay	11.ay	12.ay
%3 BA+ EBY	Ret A	X St.D	29,39 3,64	29,42 3,60	23,07 2,90	33,08 4,31	33,74 5,15	34,09 3,50	33,67 2,68	35,57 4,17	36,92 5,28	35,10 5,12	37,69 5,94	36,83 4,33	30,21 2,18
	Ret B	X St.D	31,65 5,00	28,12 3,99	24,75 6,20	35,14 4,72	39,63 4,98	33,06 3,46	34,2 2,89	36,01 3,80	35,96 4,06	36,12 4,27	37,74 4,98	37,69 4,16	30,78 3,15
%3 BA + BY	Ret A	X St.D	31,94 3,82	30,95 2,13	32,64 2,22	43,71 2,47	44,71 3,74	46,17 3,67	46,73 1,77	50,38 3,42	50,06 2,50	50,83 3,21	52,93 4,39	51,64 1,79	49,40 2,66
	Ret B	X St.D	33,48 3,81	28,79 3,33	28,53 4,54	34,14 6,00	36,16 6,30	36,03 6,93	36,89 6,74	36,88 8,49	39,75 7,90	42,66 8,71	42,47 8,91	41,02 8,26	42,61 8,38
EBY / %3 BA emüls.	Ret A	X St.D	35,47 2,28	36,48 4,12	28,83 3,35	41,00 4,84	41,80 5,77	40,36 4,44	42,20 4,24	41,80 4,31	43,64 6,10	46,94 5,75	48,09 6,28	41,89 2,52	44,42 2,52
	Ret B	X St.D	38,41 4,09	29,35 3,20	29,27 3,13	38,75 6,38	41,99 7,74	40,68 5,77	40,97 6,10	42,17 7,00	42,29 10,61	43,24 6,02	43,88 7,22	39,38 4,77	42,03 5,87
BY	Ret A	X St.D	25,66 2,94	25,72 3,92	23,46 3,34	29,27 3,99	29,14 4,71	28,85 4,13	28,45 4,52	29,40 4,88	30,10 4,42	31,39 5,61	33,80 3,42	34,66 7,18	35,71 5,59
	Ret B	X St.D	23,64 4,17	24,64 3,42	22,40 3,64	28,03 6,22	28,77 5,65	28,86 5,03	26,95 6,55	28,91 6,25	28,42 5,24	31,31 4,79	32,19 5,94	30,75 6,93	33,90 5,23
%3 BA	-	X St.D	32,14 2,77	29,04 3,06	28,20 3,40	38,56 6,16	39,53 6,16	39,32 6,77	42,62 5,74	42,88 6,24	47,63 7,38	47,78 8,10	49,63 7,62	44,27 8,13	45,00 6,60
%3 BA + ESY	Ret A	X St.D	32,11 4,20	35,45 4,71	26,39 2,62	36,57 7,06	38,67 6,46	38,44 4,95	37,36 4,72	37,36 5,32	42,77 6,23	33,20 7,21	37,59 5,38	35,16 5,24	32,01 5,39
	Ret B	X St.D	34,43 3,21	29,44 2,13	26,98 2,21	38,21 3,50	36,63 4,14	37,51 2,71	38,46 5,03	39,79 3,79	37,44 4,09	35,32 4,34	37,79 5,15	36,03 4,89	32,84 4,18

Tablo 45'in devamı

<b>%3 BA + SY</b>	<b>Ret A</b>	X St.D	35,19 4,58	33,85 3,52	32,03 1,77	43,34 5,84	42,38 4,64	43,87 4,35	45,05 4,47	42,87 5,09	49,53 2,32	46,21 2,95	51,45 3,91	45,00 7,26	49,13 4,73
	<b>Ret B</b>	X St.D	35,95 3,69	30,27 4,12	27,34 3,36	39,22 7,92	38,38 7,80	39,43 7,75	38,49 7,77	39,43 10,82	43,55 12,49	42,24 7,80	43,64 6,27	40,81 5,94	47,72 5,19
<b>ESY / %3 BA emüls.</b>	<b>Ret A</b>	X St.D	37,36 5,77	34,05 3,91	29,20 3,75	40,02 6,87	40,77 6,31	40,67 5,94	40,04 7,69	42,78 7,23	43,80 8,15	43,56 6,96	42,07 7,43	39,02 6,82	39,23 6,63
	<b>Ret B</b>	X St.D	36,43 3,33	38,42 4,77	29,93 2,63	43,67 4,63	41,32 4,19	42,23 4,39	41,63 4,52	44,87 5,71	41,69 4,02	43,98 4,70	43,67 6,24	38,79 5,88	36,37 6,46
<b>SY</b>	<b>Ret A</b>	X St.D	26,39 3,21	31,45 3,95	26,36 2,92	35,58 5,53	38,26 2,57	37,18 3,68	37,88 5,02	37,16 4,96	38,21 4,93	40,37 4,55	41,06 4,17	43,00 5,14	44,17 4,27
	<b>Ret B</b>	X St.D	25,99 4,47	30,51 5,03	26,74 3,78	38,01 3,61	36,17 5,92	35,72 3,46	35,08 4,45	37,92 3,81	38,92 3,02	38,37 4,48	40,14 4,55	39,20 3,75	43,27 3,33
<b>Kontrol</b>	-	X St.D	23,41 7,56	27,89 9,02	27,59 9,46	34,44 11,88	36,27 12,35	37,49 13,11	40,45 13,86	40,85 14,22	40,25 13,76	42,92 14,60	43,16 14,56	46,84 3,47	41,82 15,43

### 3.5.4. Dış Ortam Testi Sonrası Dayanıklılık Sınıflandırması ve İklim İndeksine Ait Bulgular

Scheffer (1971) metoduna göre 2016-2017 iklim verileri yardımıyla hesaplanan Trabzon KTÜ Kanuni Kampüsüne ait iklim indeks değeri 76,71 olarak bulunmuştur.

Dış ortamda toprak üstüne bırakılan örneklerin AWP A E7 standardına göre çürüklük dereceleri Tablo 46'da verilmiştir.

Tablo 46. AWP A E7 standardına göre örneklerin çürüklük dereceleri

Varyasyonlar		Çürüklük Dereceleri											
		1. ay	2. ay	3. ay	4. ay	5. ay	6. ay	7. ay	8. ay	9. ay	10. ay	11. ay	12. ay
%3 BA+ EBY	Ret A	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	9,5	9,5
	Ret B	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	9,5	9,5
%3 BA + BY	Ret A	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	9,5	9,5
	Ret B	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	9,5	9,5
EBY / %3 BA emüls.	Ret A	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	9,5	9,5
	Ret B	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	9,5	9,5
BY	Ret A	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	9,5	9,5
	Ret B	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	9,5	9,5
%3 BA	-	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	9,5	9,5
%3 BA + ESY	Ret A	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	9,5	9,5
	Ret B	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	9,5	9,5
%3 BA + SY	Ret A	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	9,5	9,5
	Ret B	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	9,5	9,5
ESY / %3 BA emüls.	Ret A	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	9,5	9,5
	Ret B	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	9,5	9,5
SY	Ret A	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	9,5	9,5
	Ret B	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	9,5	9,5
Kontrol	-	10	10	10	10	10	10	10	10	9,5	9,5	9,5	9,0

### 3.5.5. Çevre Dostu Üst Yüzey Tabaka Oluşumuna Ait Bulgular

Van Nieuwenhuijzen ve arkadaşlarına göre bitkisel yağlarla emprenyeye edilen bir örnekte meydana gelen koyu renkleşme örneğin %90'ından fazla ise o örnekte çevre dostu üst yüzey tabaka oluşumu başlamış demektir.

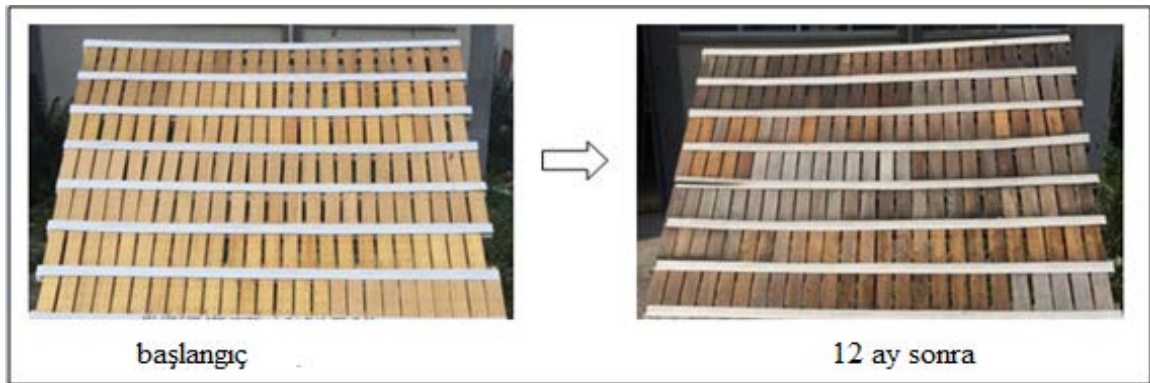
Dış ortama bıraktığımız örneklerin bir kısmında küf mantarları oluşmuştur. Bu oluşan küf mantarları odunun renginin koyulaştırmıştır ve bir nevi odunda tabaka görevi görerek oduna başka mantar türlerinin arız olmasına engel olmuştur. Dış ortama bırakılan örneklerde meydana gelen çevre dostu üst yüzey tabaka oluşumları Tablo 47'de verilmiştir.

Tablo 47. Çevre dostu üst yüzey tabaka oluşumu

Varyasyonlar		Makro > %90					
		3.ay	4.ay	5.ay	6.ay	11.ay	12. ay
%3 BA+ EBY	Ret A	-	-	-	-	+	+
	Ret B	-	-	-	-	+	+
%3 BA + BY	Ret A	-	-	-	-	-	+
	Ret B	-	-	-	-	-	+
EBY / %3 BA emüls.	Ret A	-	-	-	-	-	+
	Ret B	-	-	-	-	-	+
BY	Ret A	-	-	-	-	-	+
	Ret B	-	-	-	-	-	+
%3 BA		-	-	-	-	-	-
%3 BA + ESY	Ret A	-	-	-	-	+	+
	Ret B	-	-	-	-	+	+
%3 BA + SY	Ret A	-	-	-	-	-	+
	Ret B	-	-	-	-	-	+
ESY / %3 BA emüls.	Ret A	-	-	-	-	-	+
	Ret B	-	-	-	-	-	+
SY	Ret A	-	-	-	-	-	+
	Ret B	-	-	-	-	-	+
Kontrol		-	-	-	-	-	-

Örneklere üst yüzey tabaka oluşumu 11.ayda %3 BA + EBY ve %3 BA + ESY ile empenye edilen örneklerde görülmüştür. 12 ay sonunda ise yağlarla empenye edilen bütün örneklerde çevre dostu üst yüzey tabaka oluşumu gözlemlenmiştir. %3 BA ile empenye edilen örneklerde ve kontrol örneklerinde meydana gelen koyu renkleşme ise örneğin %90'ının geçememiştir.

Örneklerin başlangıç ve 12. ay sonundaki genel görünümü Şekil 21'de verilmiştir.



Şekil 21. Dış ortama bırakılan örneklerin 12 ay sonundaki genel görünümü

### 3.6. Termal Testlere Ait Bulgular

#### 3.6.1. Termal Kütle Analizine (TGA) Ait Bulgular

Termal Kütle Analizinde her bir varyasyon 2,5 K/dk hızla 800 °C' ye kadar ısıtılmıştır. Örneklerin başlangıç sıcaklık değeri (°C), bozulduğu sıcaklık değeri (°C) ile bozulma basamaklarındaki ağırlık kayıpları ve 790°C'de kalan madde miktarı (%) Tablo 48'de verilmiştir.

Tablo 48. TGA analizine ait veriler

Varyasyonlar	Başlangıç sıcaklığı (°C)	Bozulma sıcaklığı (°C)	TG/%							Kalıntı oranı (%)	
			%10	%20	%30	%40	%50	%60	%75		
%3 BA + EB Y	A	25,83	234,78	275,46	317,90	336,17	342,91	350,06	373,44	497,99	20,55
	B	32,51	385,74	283,27	319,58	336,92	343,64	352,83	371,73	464,49	18,30
%3BA + B Y	A	27,48	383,01	254,92	309,12	331,07	339,54	346,59	378,11	490,08	19,96
	B	32,05	378,45	254,66	310,55	333,27	341,67	351,62	389,70	479,05	19,47
EB Y/%3 BA emüls.	A	34,25	378,45	258,53	305,45	330,12	340,31	346,16	357,36	471,78	19,81
	B	33,56	386,63	257,36	305,16	328,94	339,15	346,13	364,48	453,02	18,51
EB Y	A	34,69	413,09	285,85	322,91	344,88	358,82	367,45	374,41	397,68	10,85
	B	27,78	180,95	268,30	317,83	341,54	357,25	367,62	375,42	393,14	8,96
B Y	A	28,59	398,24	259,35	306,43	332,03	349,50	359,81	373,19	455,15	17,97
	B	23,66	398,24	253,73	308,81	335,22	352,71	362,19	375,60	438,40	14,67
%3 BA	-	31,35	399,10	263,67	309,57	328,79	336,32	341,36	355,24	585,83	22,15
%3BA + ESY	A	25,40	394,70	278,11	316,28	335,42	342,85	348,94	364,77	444,11	17,58
	B	25,11	207,35	275,73	315,65	336,64	344,28	353,34	371,22	434,09	15,66
%3 BA + S Y	A	33,85	383,90	262,87	314,20	333,34	340,85	351,82	385,59	491,05	20,36
	B	32,29	180,08	260,92	315,77	334,88	342,39	358,89	392,37	488,54	20,23
ES Y/%3 BA emüls.	A	33,46	377,54	248,17	298,66	322,47	335,46	341,44	352,41	438,92	17,69
	B	27,55	210,88	241,64	288,67	308,92	321,07	330,86	357,64	412,49	14,39
ES Y	A	31,26	411,36	274,39	315,18	336,33	352,95	363,34	371,14	401,56	13,89
	B	35,52	420,08	284,47	323,43	345,44	359,37	368,87	378,55	408,68	12,72
S Y	A	23,71	392,94	268,72	310,36	333,40	347,24	354,74	361,62	415,17	14,02
	B	30,03	386,63	267,09	309,56	333,42	348,06	354,75	362,68	426,32	14,89
Kontrol	-	24,09	422,70	272,11	311,92	332,15	347,98	360,12	368,72	389,35	14,12

Tablo 48'e göre bozulma sıcaklığı en yüksek kontrol örneklerinde (422,70 °C), en düşük ise %3BA+ SY ile empenye edilen örneklerin Ret B grubunda (180,08 °C) tespit edilmiştir.

Örneklerin 790 °C'de en az kalıntı oranı EBY ile empenye edilen örneklerin Ret B grubunda tespit edilmiştir. En fazla kalıntı oranı ise %3 BA ile empenye edilen örneklerde (% 22,15) tespit edilmiştir.

Emprenyeli örneklerin bozulma sıcaklığı kontrol örneklerine kıyasla daha düşük çıkmasına rağmen bazı varyasyonlar 790°C de kalan kalıntı oranı kontrol örneklerine kıyasla %14,12'den daha yüksek çıkmıştır. Bu gruplar içeriğinde %3BA içeren gruplardır. Sadece epoksitlendirilmiş ve epoksitlendirilmemiş yağlar ile empenye edilen örneklerde kalıntı oranı kontrol örneklerine göre SY ve BY ile empenye edilen örneklerin Ret B grubu hariç diğer varyasyonlarda daha düşük çıkmıştır. BY ile empenye edilen örneklerin Ret B grubundaki kalıntı oranı %14,67; SY ile empenye edilen grupların Ret B grubundaki kalıntı oranı %14,89 iken kontrol örneklerinde kalıntı oranı %14,12 olarak bulunmuştur.

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

Test ve kontrol örneklerinin DSC analizine ait yaklaşık erime sıcaklıkları ( $T_m$ ) Tablo 48'te verilmiştir.

Tablo 49'a göre EBY ile empenye edilen örneklerin Ret B grubu en yüksek erime sıcaklığına (377,27 °C) sahipken bu sırayı kontrol örnekleri (373,56 C) ve ardından EBY ile empenye edilen örneklerin Ret A grubu (372,12 °C) takip etmektedir.

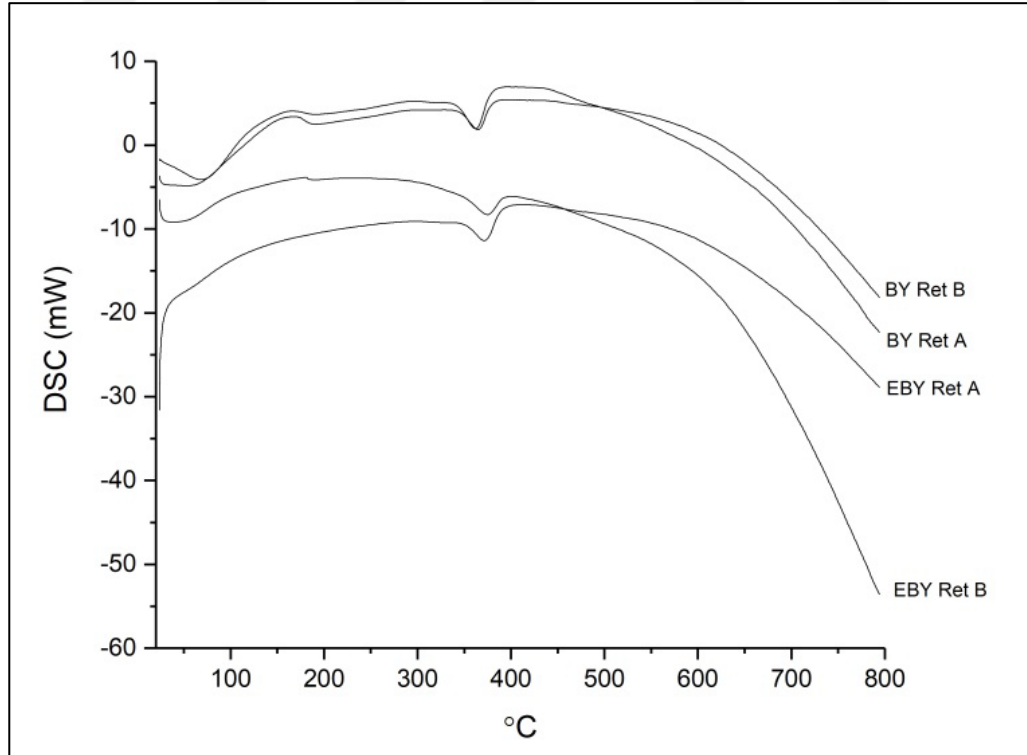
Borik asit + yağlarla empenye edilen varyasyonların erime sıcaklıkları sadece yağlar ile empenye edilen varyasyonlardan daha düşük çıkmıştır.

EBY ve BY ile empenye edilen örneklere ait DSC grafiği Şekil 22'te; ESY ve SY ile empenye edilen örneklere ait DSC grafiği Şekil 23'de; %3BA+EBY ve %3BA + BY ile empenye edilen örneklere ait grafik Şekil 24'de; %3BA+ESY ve %3BA+SY ile empenye edilen örneklere ait grafik Şekil 25'te; EBY/%3 BA, kontrol ve %3 BA ile empenye edilen örneklere ait grafik Şekil 26'da; ESY/%3BA emüls., kontrol ve %3 BA ile empenye edilen örneklere ait DSC grafiği Şekil 27'de verilmiştir.

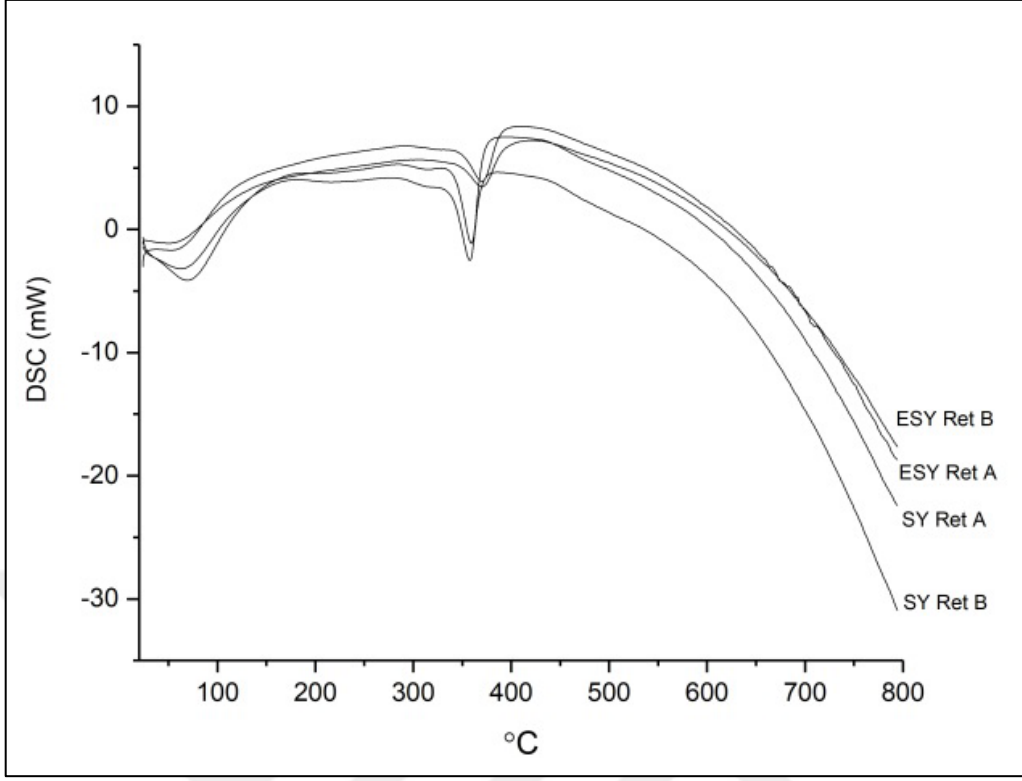


Tablo 49. DSC analizine ait örneklerin erime sıcaklıkları ( $T_m$ )

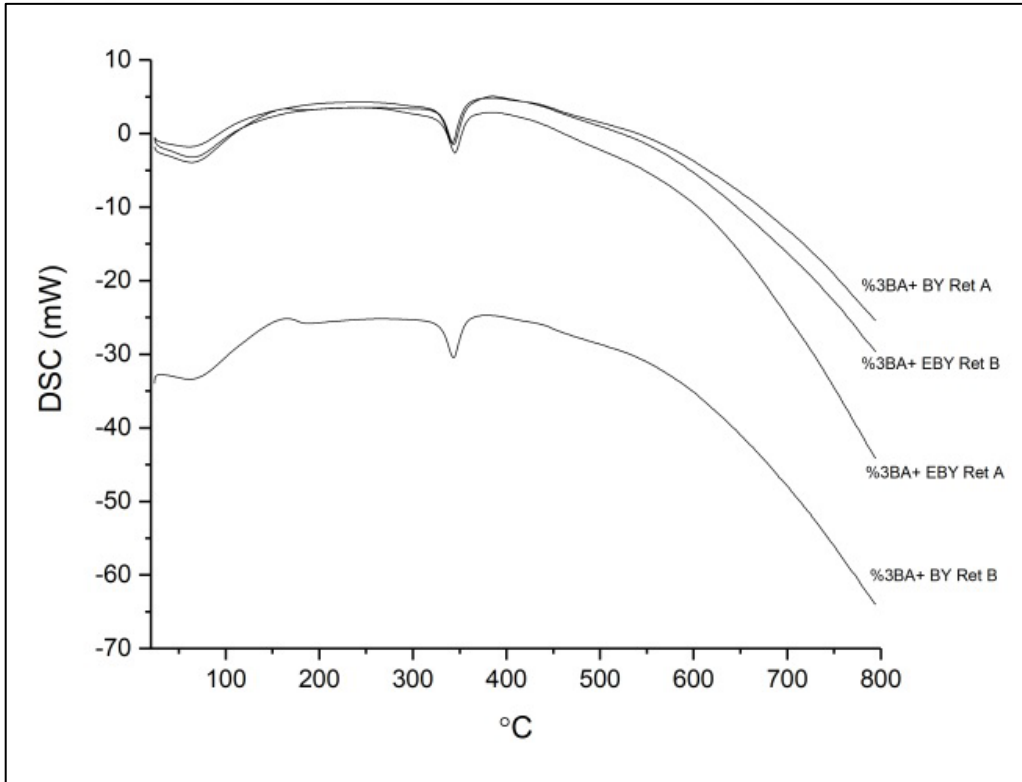
Varyasyonlar	T <sub>m</sub> (°C) Erime sıcaklığı	
	Ret A	Ret B
%3 BA + EBY	345,30	343,54
%3BA + BY	341,79	343,19
EBY/%3 BA emüls.	346,88	343,89
EBY	372,12	377,27
BY	361,62	366,42
%3 BA	341,79	
%3BA + ESY	345,44	346,33
%3 BA + SY	342,01	341,71
ESY/%3 BA emüls.	340,52	323,11
ESY	369,63	371,23
SY	359,49	357,18
Kontrol	373,56	



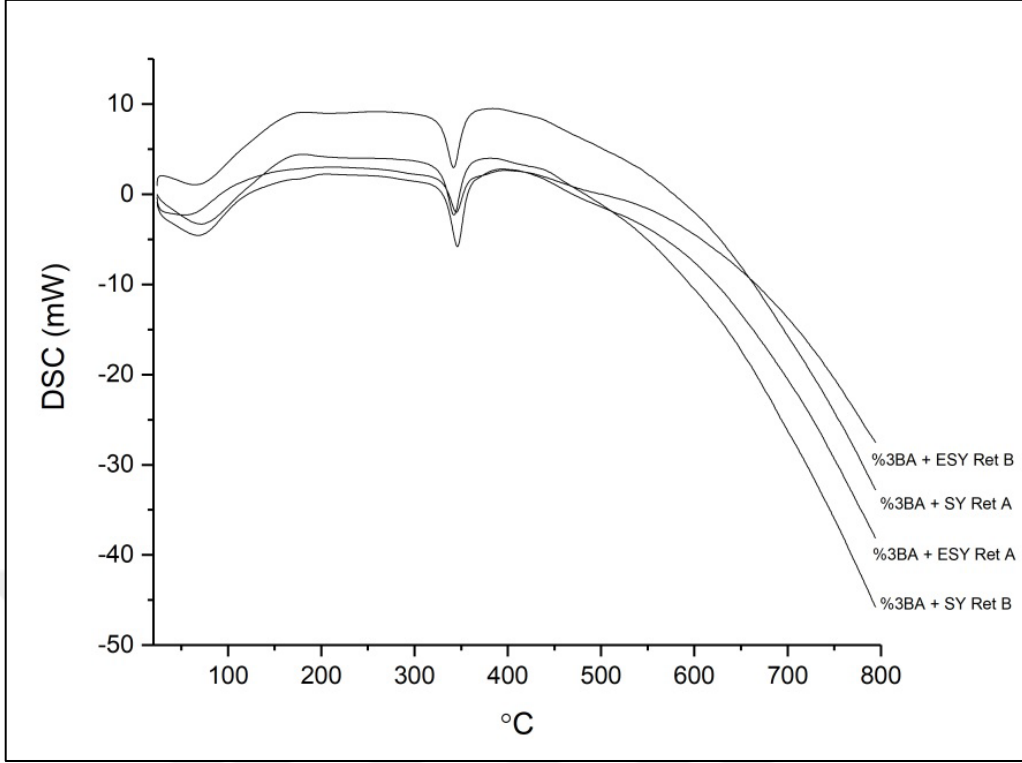
Şekil 22. EBY ve BY ile emprenye edilen örneklere ait DSC grafiği



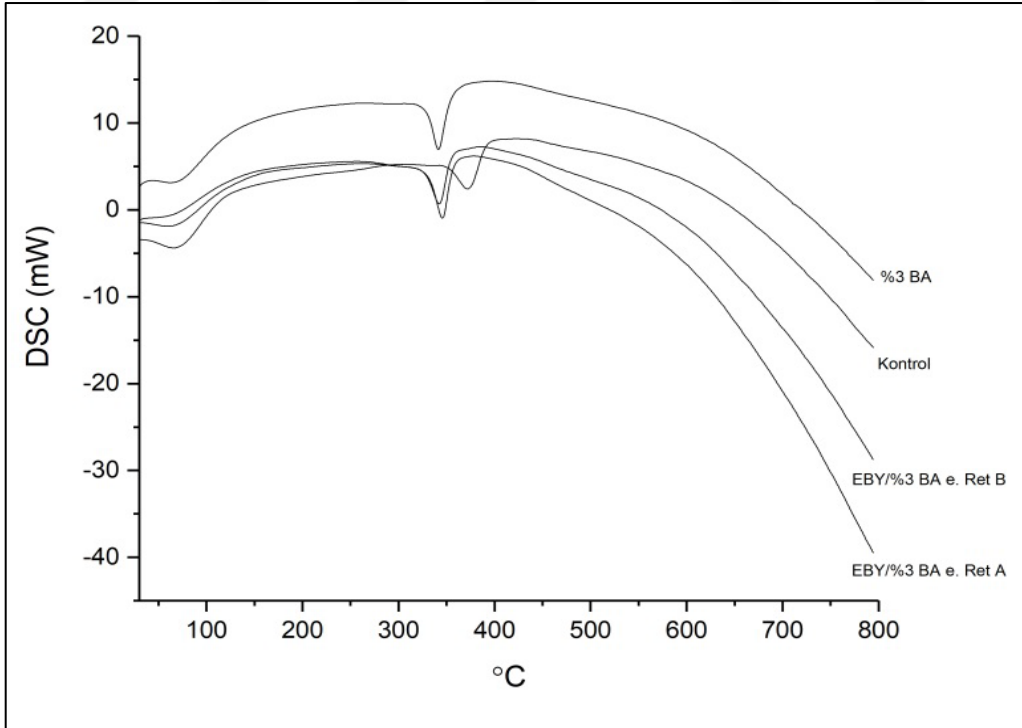
Şekil 23. ESY ve SY ile emprenye edilen örneklere ait DSC grafiği



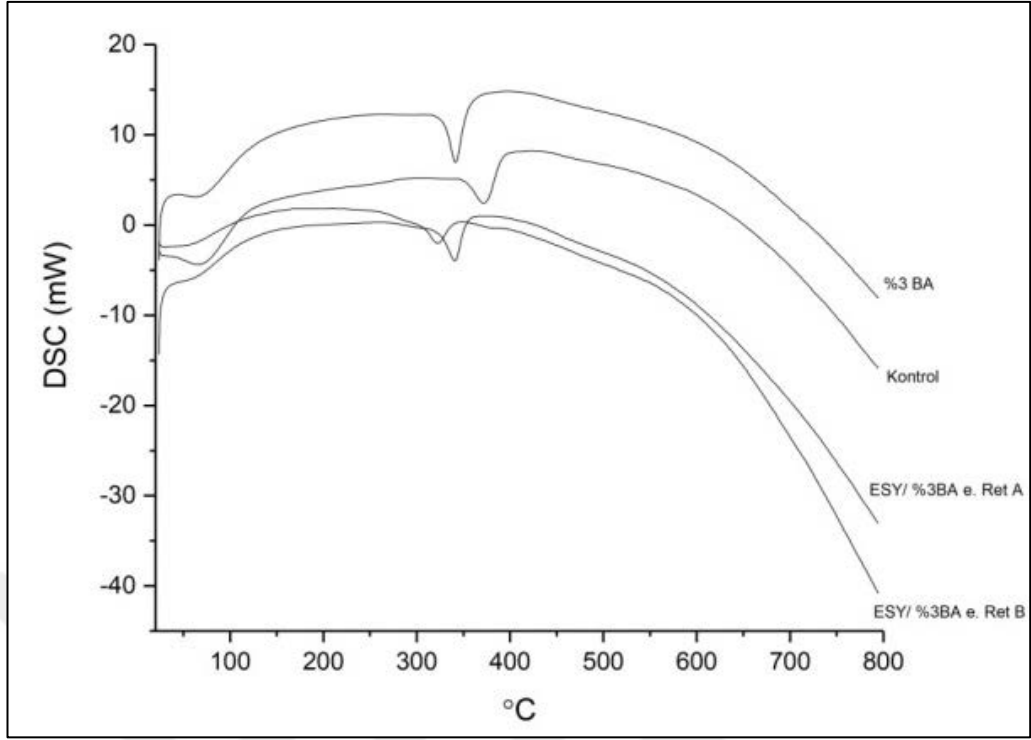
Şekil 24. %3BA+EBY ve %3BA+BY ile emprenye edilen örneklere ait DSC grafiği



Şekil 25. %3BA+ESY ve %3BA+SY ile emprenye edilen örneklere ait DSC grafiği



Şekil 26. EBY/%3BA emüls., %3BA ile emprenye edilen test ve kontrol örneklerine ait DSC grafiği

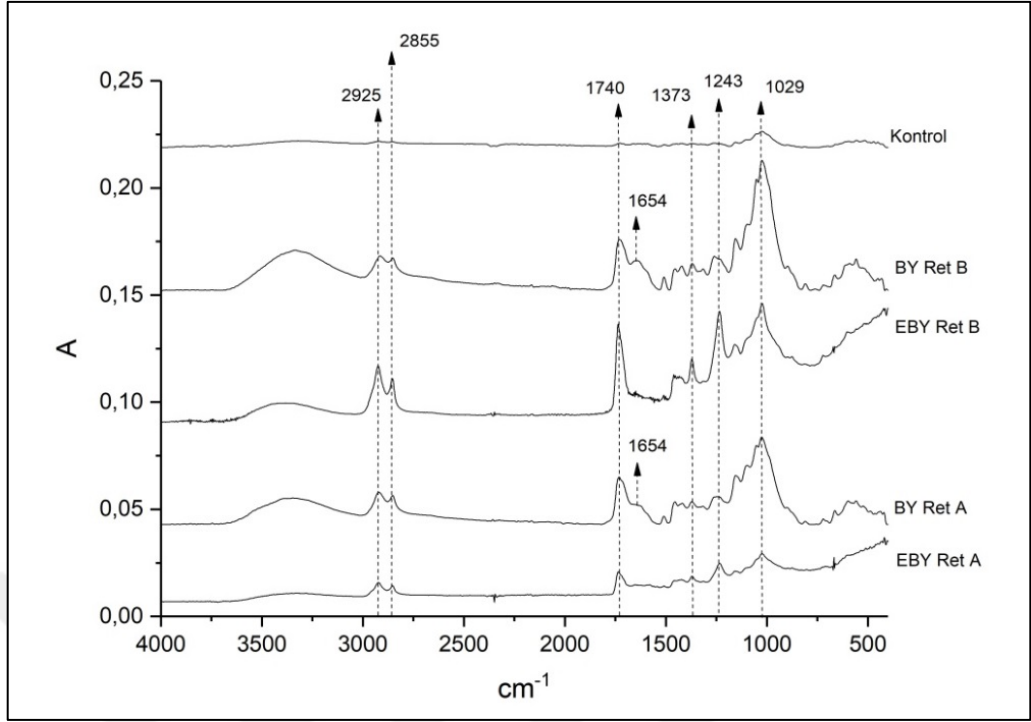


Şekil 27. ESY/%3BA emüls., %3BA ile emprenye edilen test ve kontrol örneklerine ait DSC grafiği

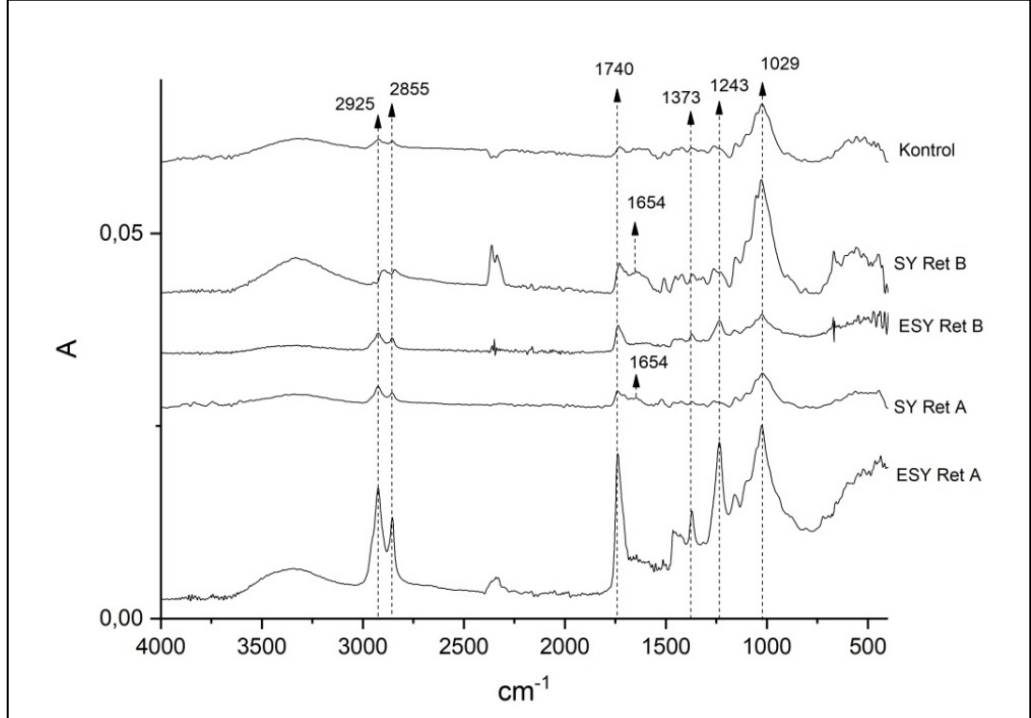
### 3.7. Analitik Testlere Ait Bulgular

#### 3.7.1. Emprenyeli Odun Örneklerin FTIR Analizine Ait Bulgular

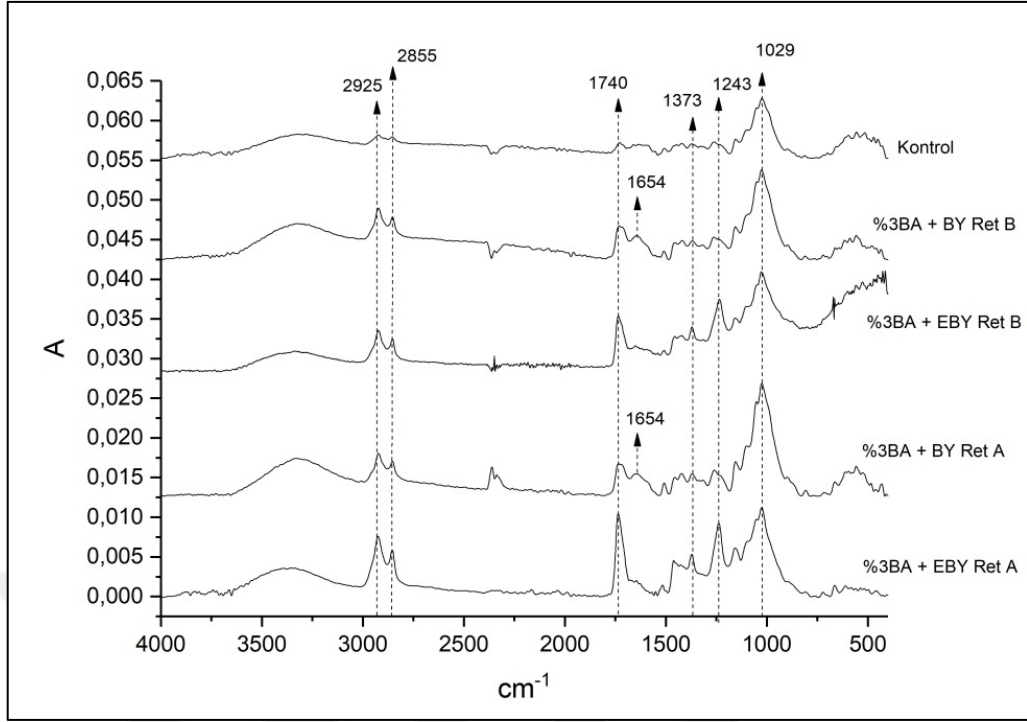
EBY ve BY ile emprenye edilen örneklere ait FTIR eğrileri Şekil 28’de; ESY ve SY ile emprenye edilen örneklere ait FTIR eğrileri Şekil 29’da; %3BA+EBY ve %3BA + BY ile emprenye edilen örneklere ait grafik Şekil 30’da; %3BA+ESY ve %3BA+SY ile emprenye edilen örneklere ait grafik Şekil 31’de; EBY/%3 BA, kontrol ve %3 BA ile emprenye edilen örneklere ait grafik Şekil 32’de; ESY/%3BA emüls., kontrol ve %3 BA ile emprenye edilen örneklere ait FTIR grafiği Şekil 33’de verilmiştir.



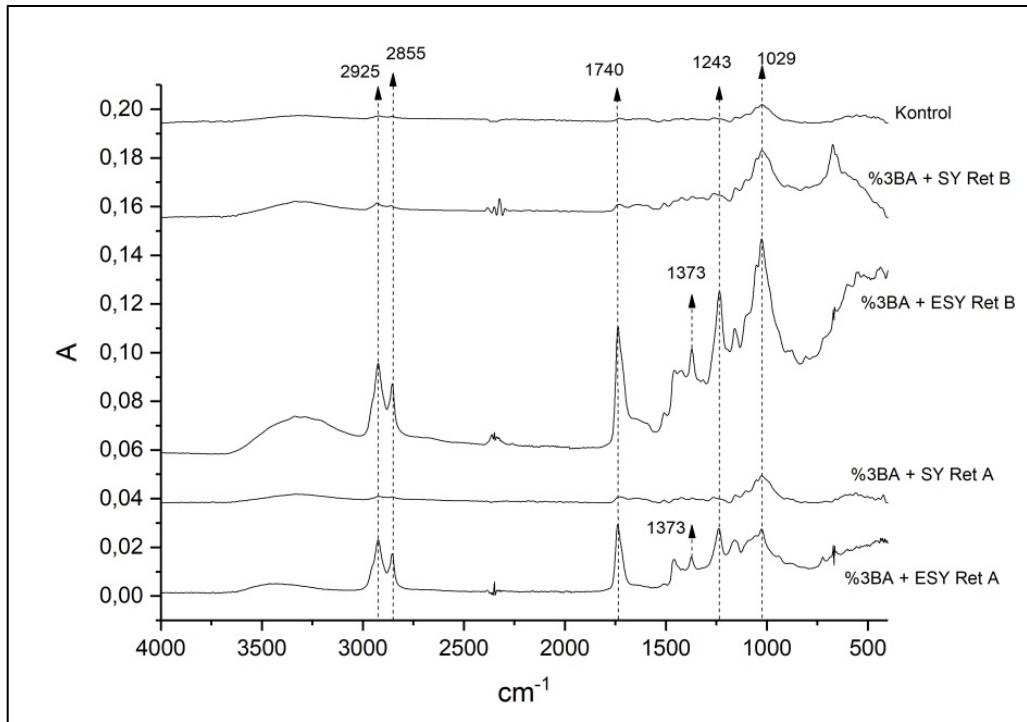
Şekil 28. EBY ve BY ile empenye edilen odun örneklerine ait FTIR spektrumları



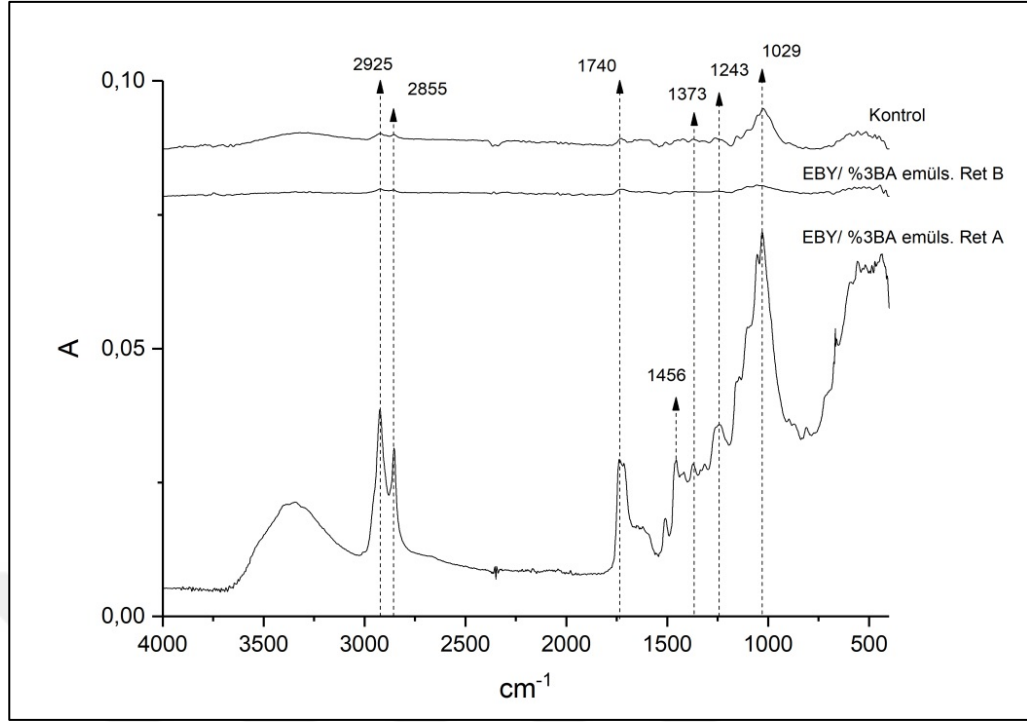
Şekil 29. ESY ve SY ile empenye edilen odun örneklerine ait FTIR spektrumları



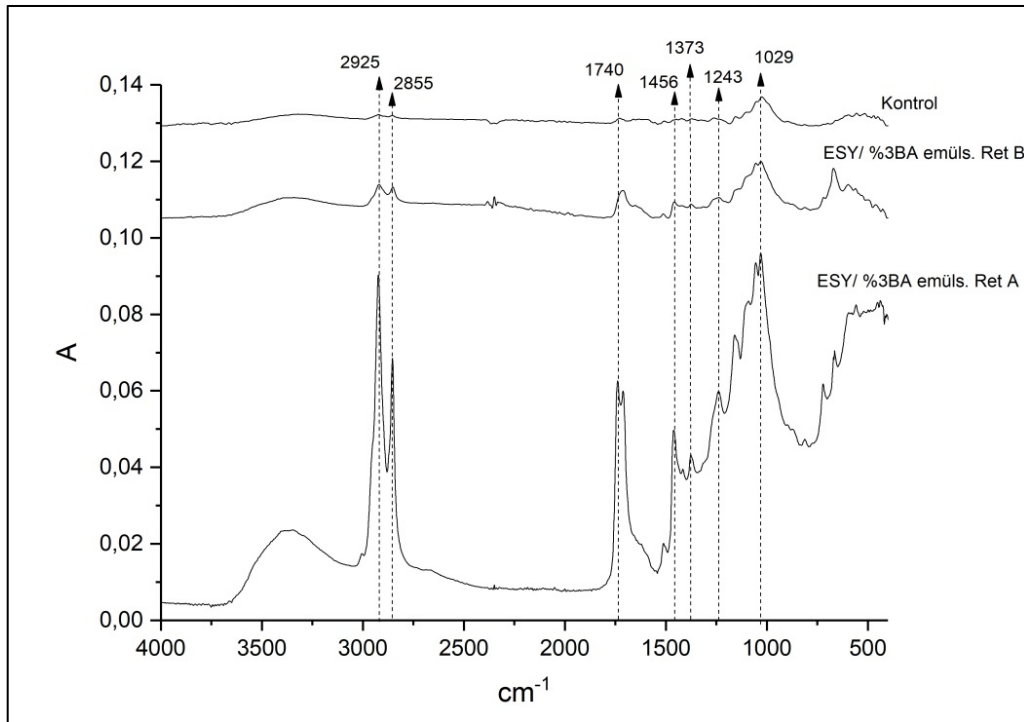
Şekil 30. %3BA + EBY ve %3 BA+BY ile empenye edilen odun örneklerine ait FTIR spektrumları



Şekil 31. %3BA + ESY ve %3 BA+SY ile empenye edilen odun örneklerine ait FTIR spektrumları



Şekil 32. EBY/%3 BA emüls. ve %3 BA ile empenye edilen odun örneklerine ait FTIR spektrumları



Şekil 33. EBY/%3 BA emüls. ve %3 BA ile empenye edilen odun örneklerine ait FTIR spektrumları

### 3.7.2. Yıkanma Testi ve Bor Analizine Ait Bulgular

Yıkanma testi için hazırlanan örneklerin ortalama retensiyon miktarları (R) standart sapmalarıyla birlikte Tablo 50’de verilmiştir. Yıkanma testine tabi tutulan 6’şar adet örneğin her suda bekletme süresi sonunda toplanan sulara ait borik asit analiz sonuçları Tablo 51’de verilmiştir.

Tablo 50. Yıkanma testi örneklerinin R değerleri (kg/m<sup>3</sup>)

Varyasyonlar	n	Yıkanma Testi için R(kg/m <sup>3</sup> )	
		Ret A	Ret B
%3 BA + EBY	9	91,85 (2,62)	200,14 (27,93)
%3 BA + BY	9	114,60 (20,56)	276,64 (25,22)
EBY/ %3 BA emüls.	9	119,67 (9,31)	178,59 (6,84)
%3 BA + ESY	9	127,65 (12,05)	199,89 (13,61)
%3 BA + SY	9	103,51 (12,06)	206,58 (27,50)
ESY/ %3 BA emüls.	9	120,60 (5,73)	176,30 (9,84)
%3 BA	9	21,04 (0,61)	

Tablo 51. Yıkanma sularındaki BAE değerleri (%)

Sulardaki BAE (%)										
Varyasyonlar		6 sa	24 sa	48 sa	96 sa	144 sa	192 sa	240 sa	288 sa	336 sa
%3 BA	-	0,28	0,18	0,20	0,18	CEDA*	CEDA	CEDA	CEDA	CEDA
%3 BA+EBY	Ret A	0,20	0,19	0,20	0,17	0,16	0,18	0,18	CEDA	CEDA
	Ret B	0,16	0,16	0,23	0,17	0,16	CEDA	CEDA	CEDA	CEDA
%3 BA+BY	Ret A	0,22	0,18	0,18	0,18	0,17	CEDA	CEDA	CEDA	CEDA
	Ret B	0,22	0,22	0,17	0,17	0,16	CEDA	CEDA	CEDA	CEDA
EBY/%3BA emüls.	Ret A	0,15	0,18	0,17	0,17	CEDA	CEDA	CEDA	CEDA	CEDA
	Ret B	0,18	0,18	0,18	0,18	CEDA	CEDA	CEDA	CEDA	CEDA
%3 BA+ESY	Ret A	0,16	0,19	0,21	0,17	0,19	0,17	0,17	CEDA	CEDA
	Ret B	0,16	0,19	0,18	0,16	0,16	CEDA	CEDA	CEDA	CEDA
%3 BA + SY	Ret A	0,18	0,19	0,17	0,17	0,15	CEDA	CEDA	CEDA	CEDA
	Ret B	0,19	0,21	0,18	0,17	CEDA	CEDA	CEDA	CEDA	CEDA
ESY / %3BA emüls.	Ret A	0,17	0,18	CEDA	CEDA	CEDA	CEDA	CEDA	CEDA	CEDA
	Ret B	0,16	0,19	0,19	0,18	CEDA	CEDA	CEDA	CEDA	CEDA

\*CEDA: Cihaz Eşik Değeri Altında



Tablo 51’de her bekletme süresi sonunda toplanan yıkanma sularındaki borik asit miktarı (%) olarak gösterilmiştir. Otomatik titrasyon cihazında yapılan bor analiz sonucunda cihazın ölçüm aralığının altında kalan gruplar Tablo 51’de CEDA (cihaz eşik değeri altında) olarak ifade edilmiştir.

Tablo 51’e göre yıkanma sularında ilk 6 saat sonunda en fazla bulunan BAE değeri sadece %3 BA ile en az ise EBY/%3 BA emüls. ile emprenye edilen örneklerde bulunmuştur. Bütün gruplar içerisinde 240. saatin sonunda sadece %3 BA + EBY ve %3 BA + ESY ile emprenye edilen grupların yıkanma sularında borik asit belirlenmiştir. Diğer gruplardaki borik asit miktarı daha erken saatlerde tükenmiştir. Bu durum %3 BA + EBY ve %3 BA + ESY ile emprenye edilen gruplarda borik asitin daha uzun süre odundan yıkanmadan kalabildiğini göstermektedir.

Yıkanmış ve yıkanmamış odun örneklerinde belirlenen borik asit eşdeğeri (BAE, %), borik asit retensiyon miktarı (BA-R,  $\text{kg/m}^3$ ) ve yıkanma sonrası odunda kalan borik asit miktarı (%) Tablo 52’de verilmiştir.

Tablo 52. Yıkanmış ve yıkanmamış örneklerin BAE (%) değerleri, borik asit retensiyon miktarı (BA-R,  $\text{kg/m}^3$ ) ve yıkanma sonrası odunda kalan borik asit miktarı (%)

Varyasyonlar		YIKANMAMIŞ		YIKANMIŞ		Odunda Kalan Borik Asit Miktarı (%)
		BAE (%)	BA-R ( $\text{kg/m}^3$ )	BAE (%)	BA-R ( $\text{kg/m}^3$ )	
%3 BA	-	4,34	21,73	0,43	2,02	9,97
%3 BA+ EBY	Ret A	3,76	18,62	0,53	2,68	13,97
	Ret B	3,54	17,17	0,60	3,10	17,05
%3 BA + BY	Ret A	4,16	19,78	0,61	3,20	14,67
	Ret B	3,11	17,89	0,62	3,05	19,86
EBY / %3 BA emüls.	Ret A	2,51	12,18	1,18	5,80	47,10
	Ret B	3,11	15,23	0,65	3,27	20,75
%3 BA + ESY	Ret A	3,45	17,23	0,57	2,86	16,42
	Ret B	3,25	16,88	1,28	6,39	39,40
%3 BA + SY	Ret A	3,50	19,45	0,56	2,86	15,86
	Ret B	3,57	16,96	0,52	2,83	14,61
ESY / %3 BA emüls.	Ret A	2,17	11,63	0,51	2,59	23,61
	Ret B	4,54	22,69	0,54	2,83	11,91

Tablo 52’ye göre yıkanmamış odun örneklerindeki BAE değeri en fazla ESY/ %3 BA emülsiyonu ile emprenye edilen örneklerin Ret B grubunda; en az BAE değeri ise

ESY/ %3 BA emülsiyonu ile emprenye edilen örneklerin Ret A grubunda bulunmuştur. ESY/ %3 BA ile emprenye edilen örneklerin Ret B grubundaki borik asit retensiyon değeri ( $22,69 \text{ kg/m}^3$ ) diğer varyasyonlara göre daha yüksek; ESY/ %3 BA ile emprenye edilen örneklerin Ret A grubundaki borik asit retensiyon değeri ise ( $11,63 \text{ kg/m}^3$ ) diğer gruplara göre daha düşük çıkmıştır. Bu durum odundaki borik asit retensiyon değerinin borik asit eşdeğeri (BAE) ile doğru orantılı olduğunu göstermektedir. Yani odundaki borik asit retensiyon miktarı artıkça BAE değeri de artmaktadır.

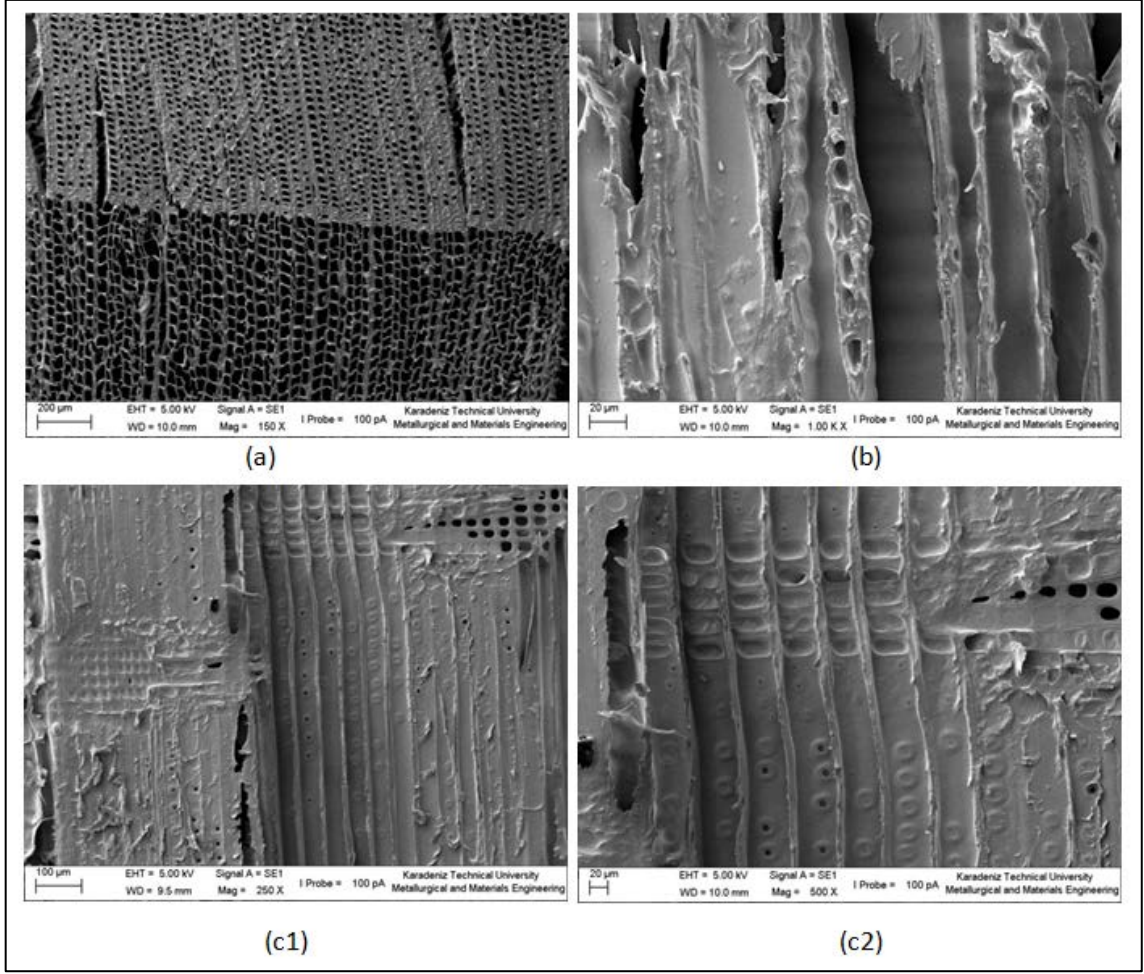
Tablo 52'deki yıkanmış örneklerin BAE değerleri incelendiğinde en yüksek BAE değeri %3 BA + ESY ile emprenye edilen örneklerin Ret A grubunda; en düşük BAE değeri ise %3 BA ile emprenye edilen örneklerde bulunmuştur. Yine aynı şekilde bu durum odundaki borik asit retensiyon değeri ile doğru orantılıdır. %3 BA + ESY ile emprenye edilen örneklerin Ret A grubunda borik asit retensiyon değeri ( $5,80 \text{ kg/m}^3$ ) diğer gruplara göre daha yüksek; %3 BA ile emprenye edilen örneklerin borik asit retensiyon değeri ( $2,02 \text{ kg/m}^3$ ) diğer gruplara göre daha düşüktür.

Tablo 52 incelendiğinde odun örneklerinde yapılan bor analiz sonucunda odunda kalan en fazla borik asit miktarı %3 BA + EBY emülsiyonun Ret A grubunda (%47,10) bulunmuştur. En düşük borik asit miktarı beklenildiği gibi %3 BA ile emprenye edilen varyasyonda (%9,97) bulunmuştur.

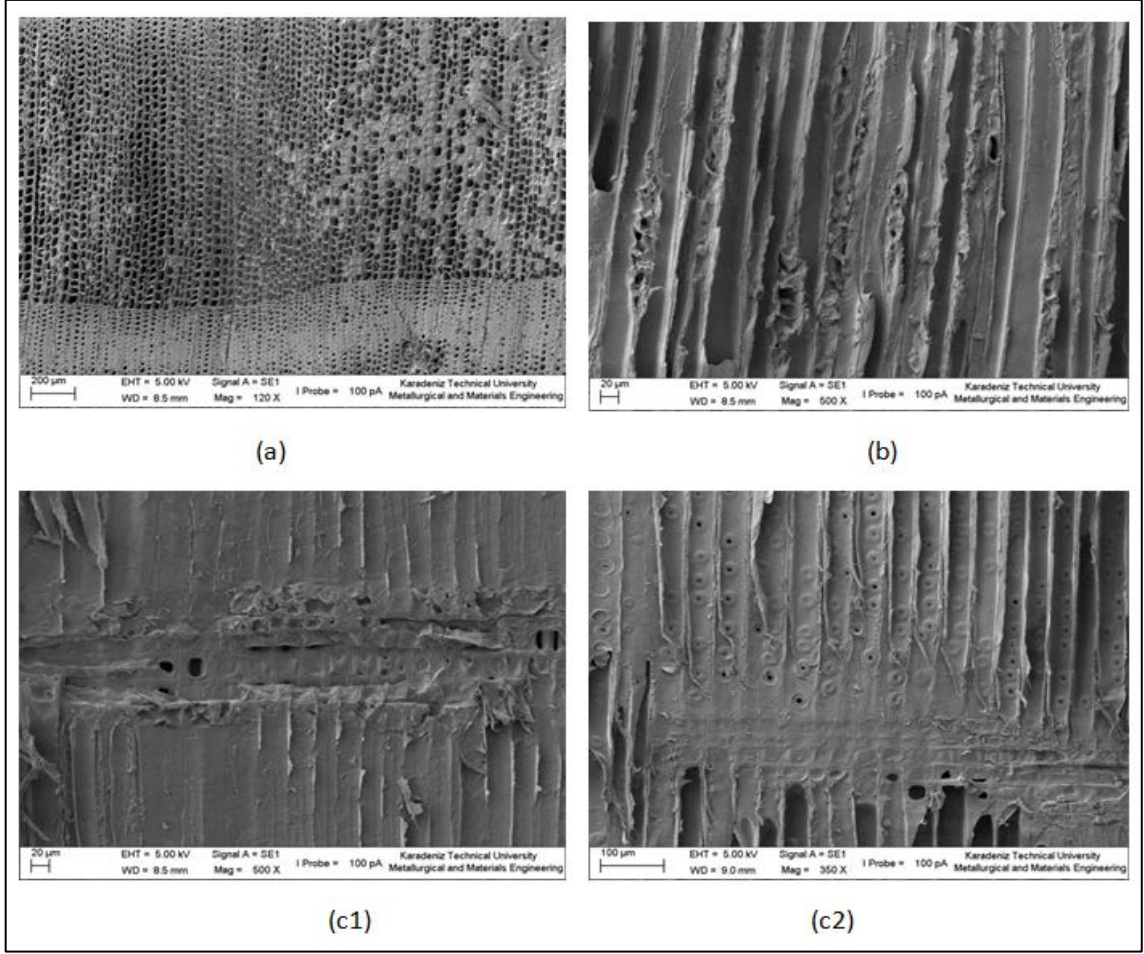
### **3.8. Morfolojik Testlere Ait Bulgular**

#### **3.8.1. SEM Analizine Ait Bulgular**

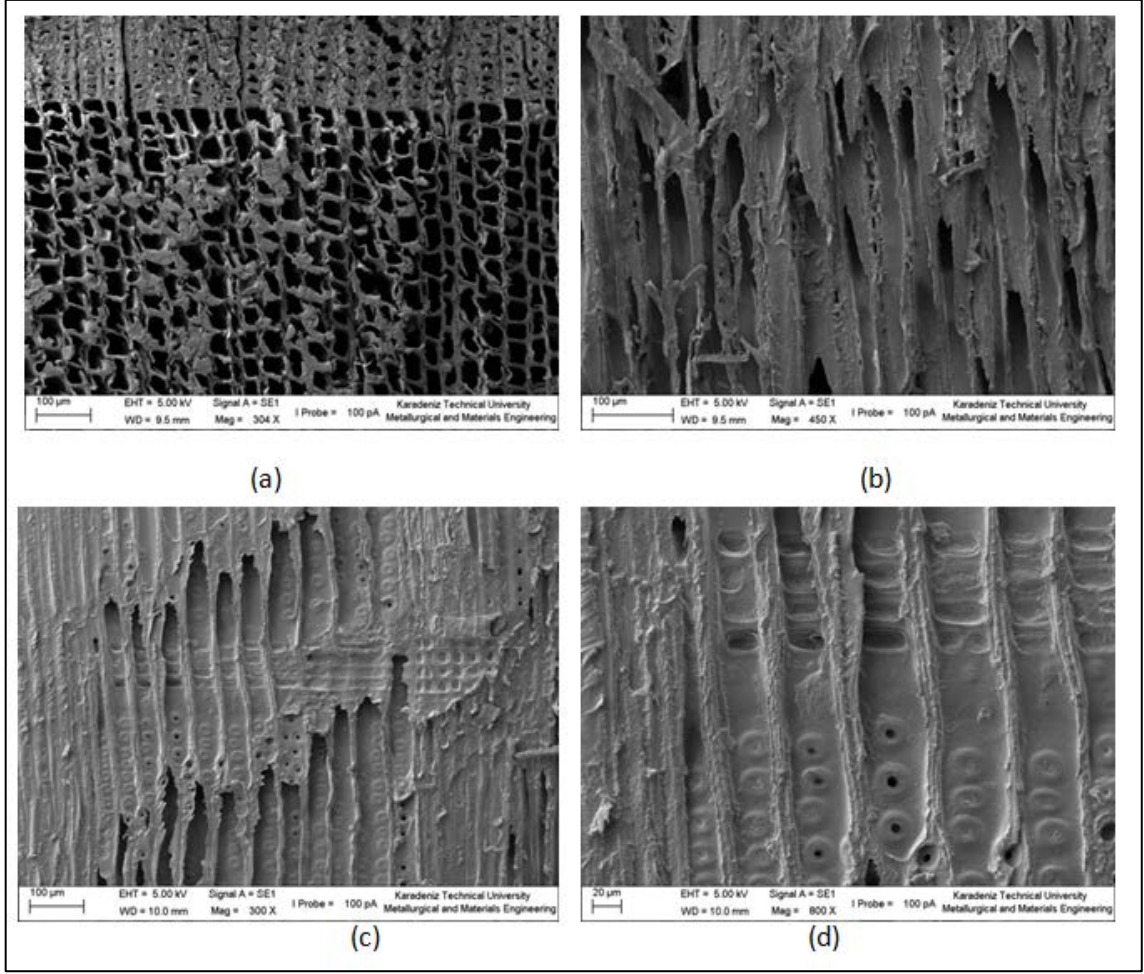
Şekil 34'de %3BA +EBY ile emprenye edilen örneklerin; Şekil 35'te %3 BA + BY ile emprenye edilen örneklerin; Şekil 36'da EBY/%3 BA emülsiyonu ile emprenye edilen örneklerin; Şekil 37'de EBY ile emprenye edilen örneklerin; Şekil 38'de BY ile emprenye edilen örneklerin; Şekil 39'da %3BA + ESY ile emprenye edilen örneklerin; Şekil 40'da %3BA+ SY ile emprenye edilen örneklerin; Şekil 41'de ESY/%3 BA ile emprenye edilen örneklerin; Şekil 42'de ESY ile emprenye edilen örneklerin; Şekil 43'de SY ile emprenye edilen örneklerin SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 34. %3 BA + EBY ile empenye edilen örneklerin SEM görüntüleri (a: Enine kesit (EK); b: Teğet Kesit (TK); c1 ve c2: Radyal Kesit (RK))

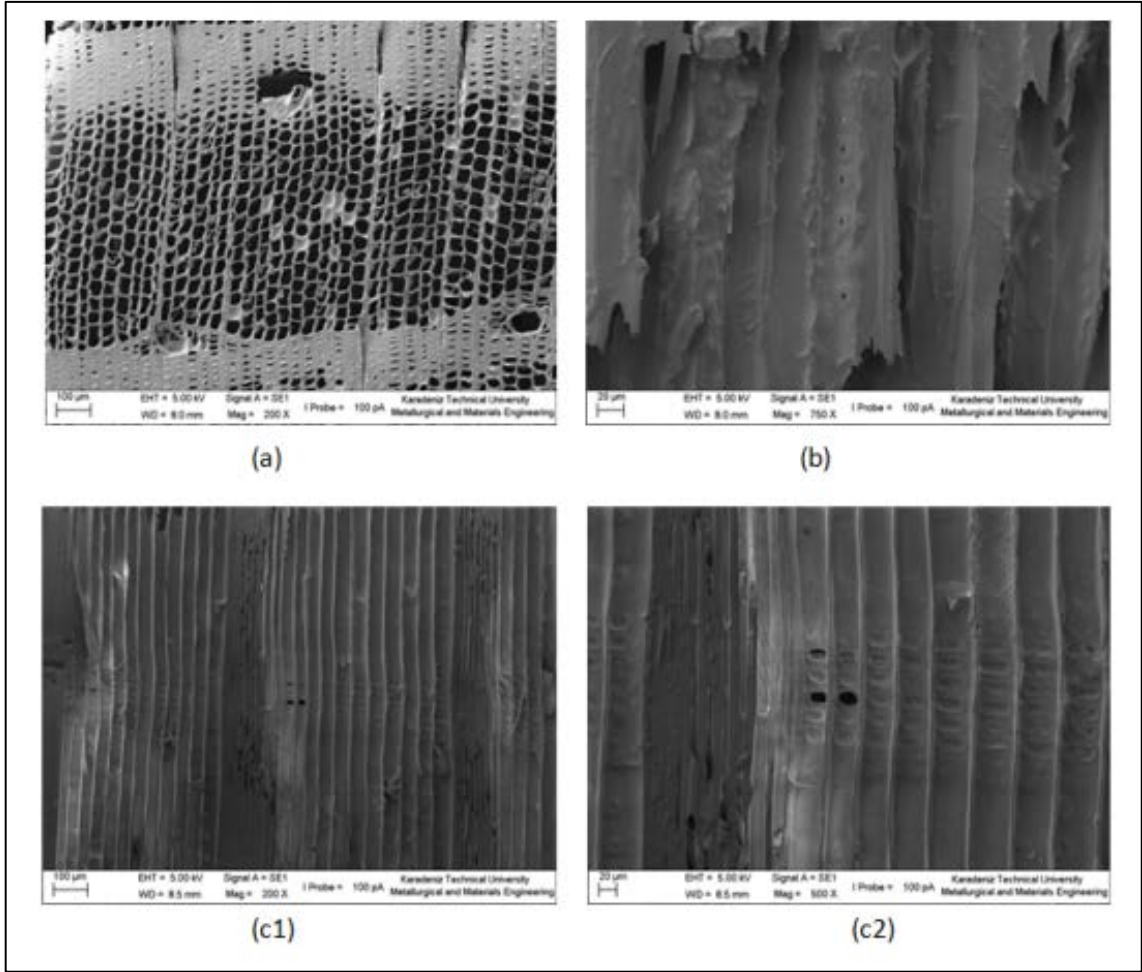


Şekil 35. %3 BA + BY ile emprenye edilen örneklerin SEM görüntüleri (a: EK; b: TK; c1 ve c2: RK)

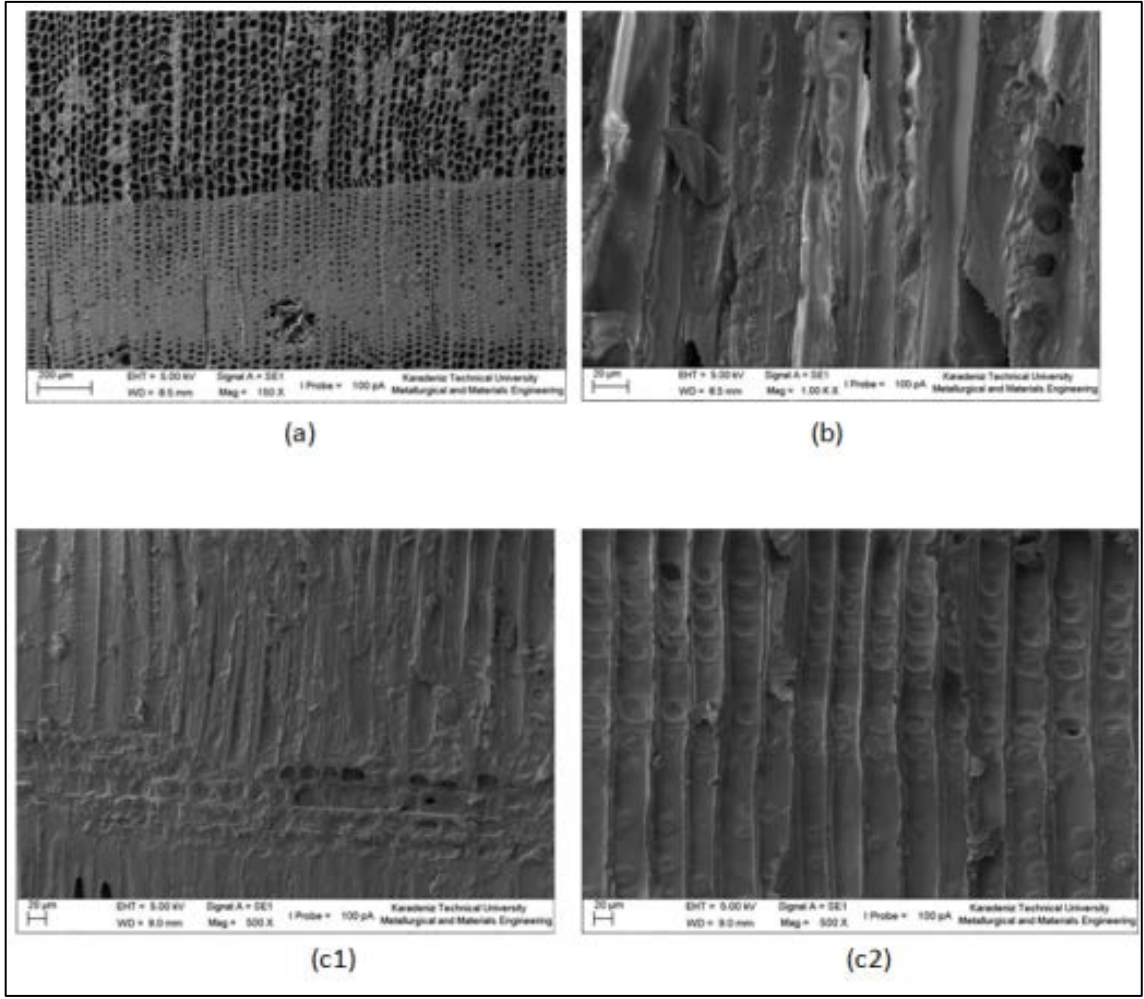


Şekil 36. EBY/ %3 BA emülsiyonu ile emprenye edilen örneklerin SEM görüntüleri (a: EK; b: TK; c1 ve c2: RK)

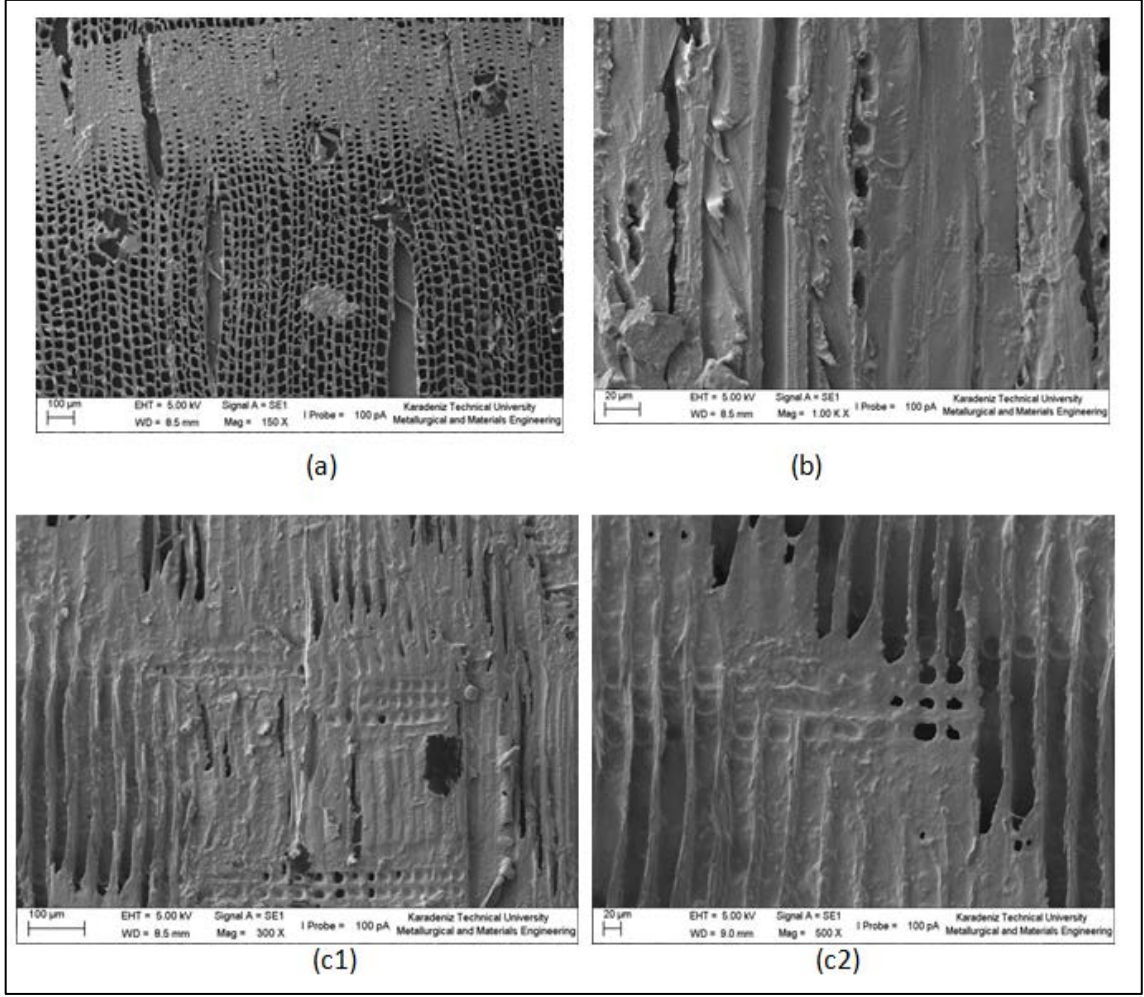




Şekil 37. EBY ile emprenye edilen örneklerin SEM görüntüleri (a: EK; b: TK; c1 ve c2: RK)

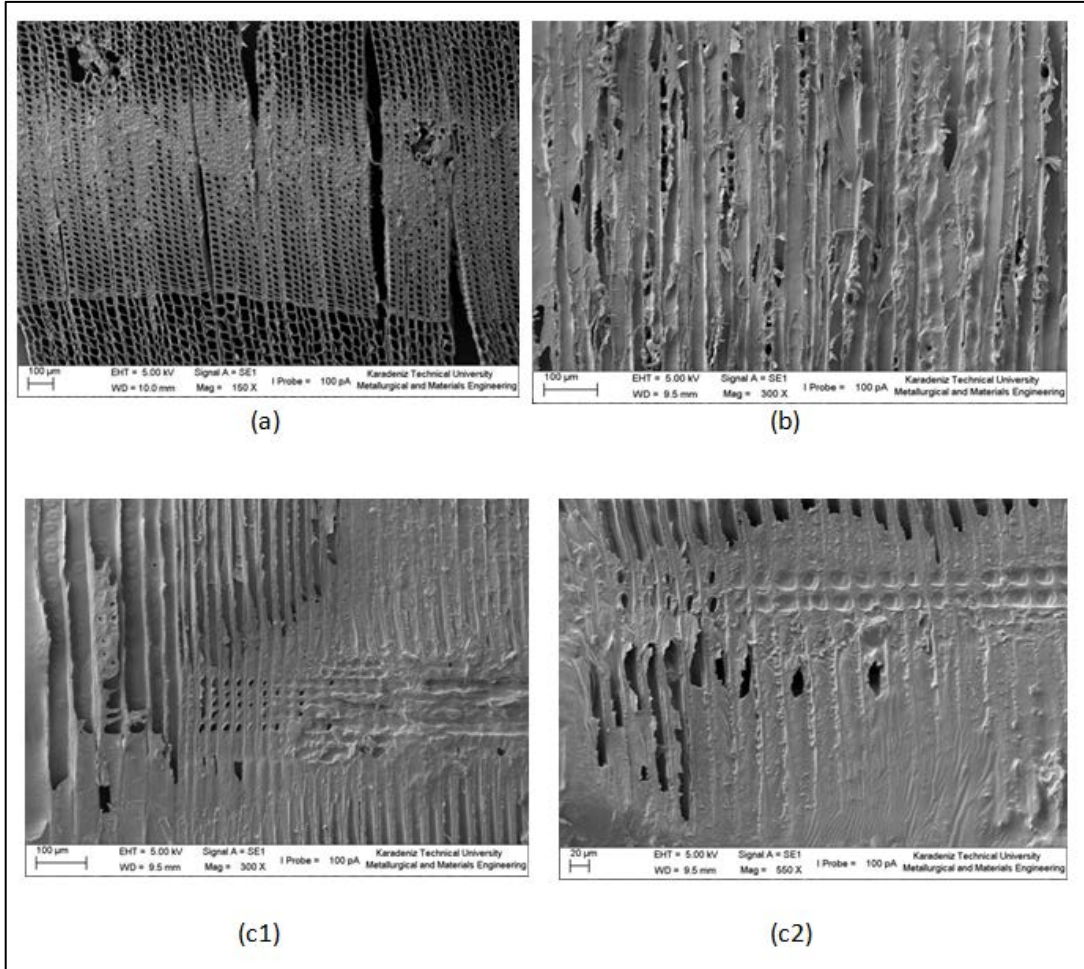


Şekil 38. BY ile emprenye edilen örneklerin SEM görüntüleri (a: EK; b: TK; c1 ve c2: RK)

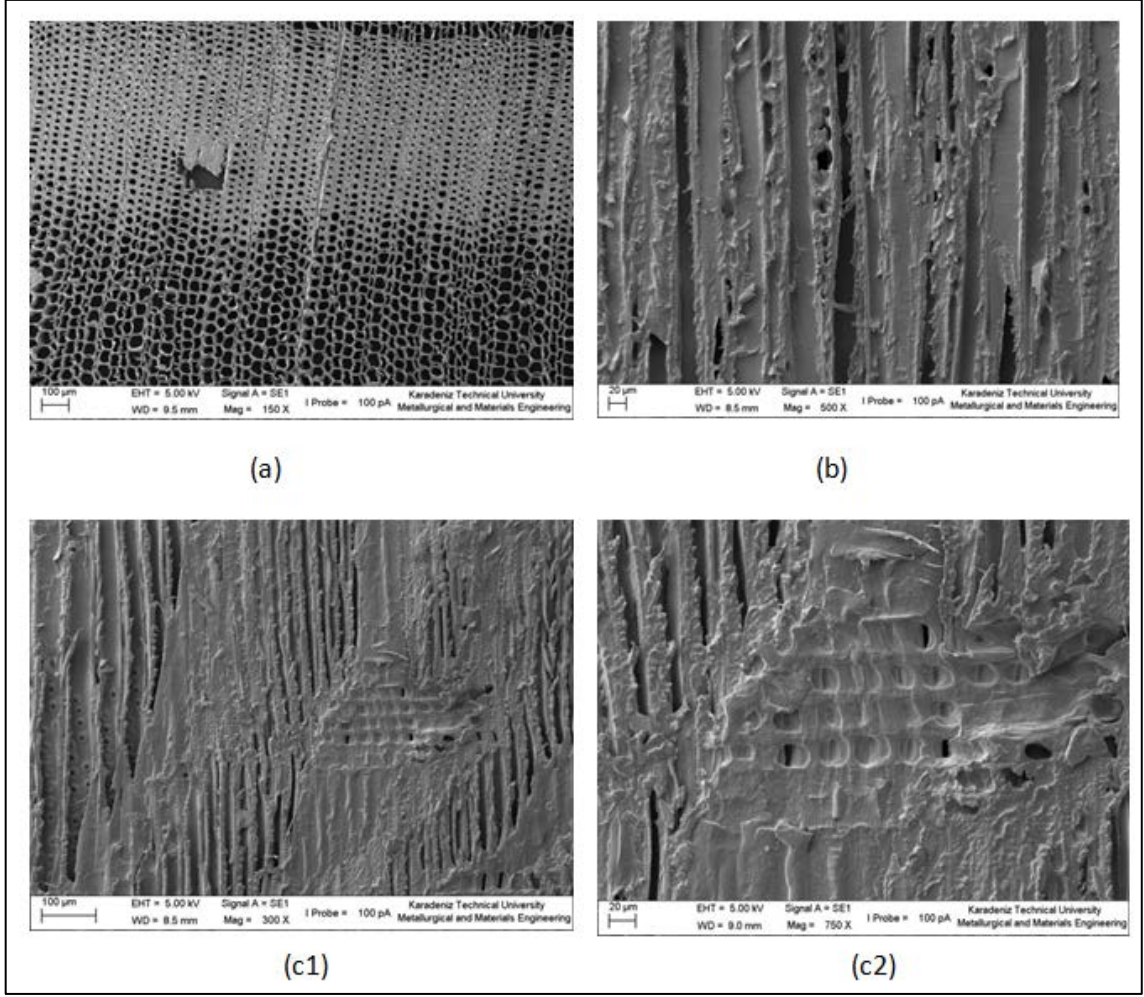


Şekil 39. %3 BA + ESY ile empenye edilen örneklerin SEM görüntüleri (a: EK; b: TK; c1 ve c2: RK)

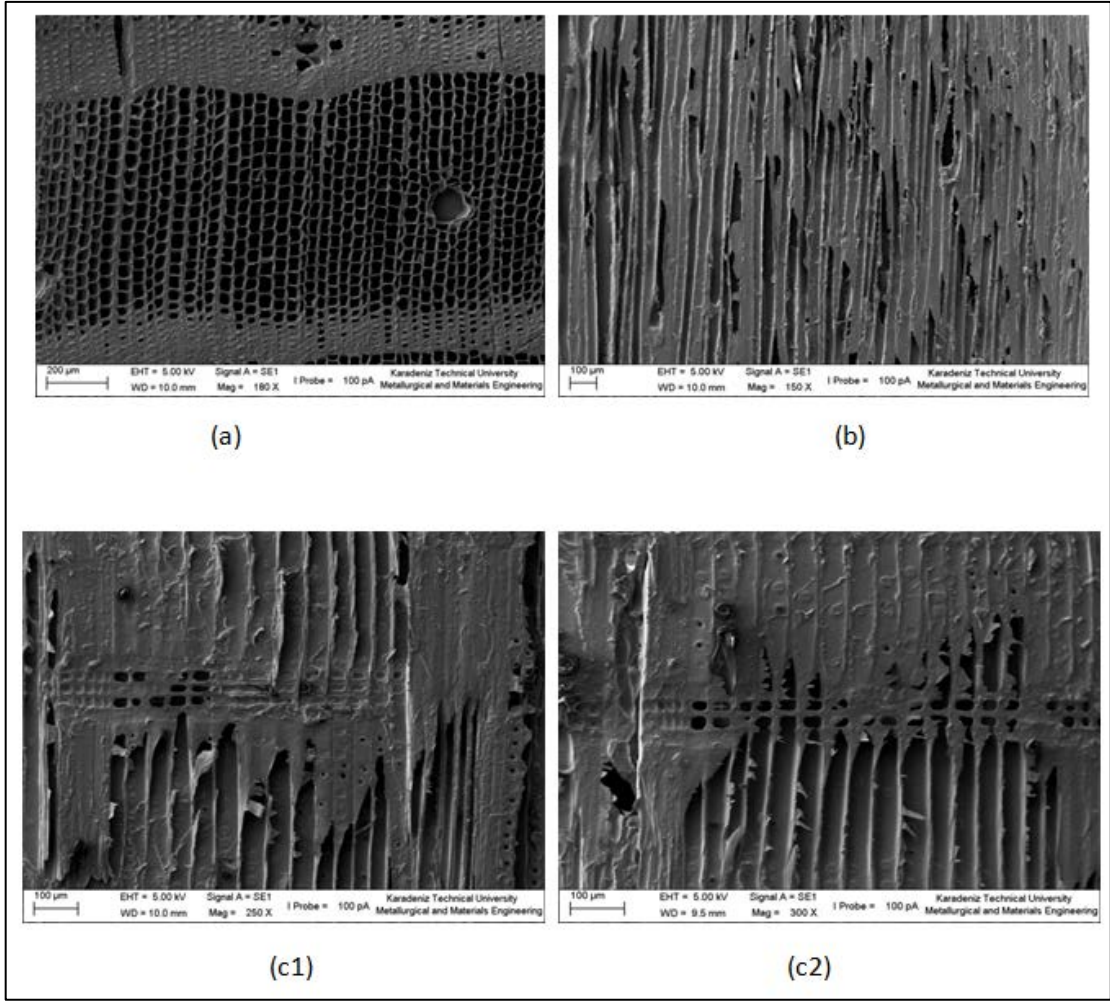




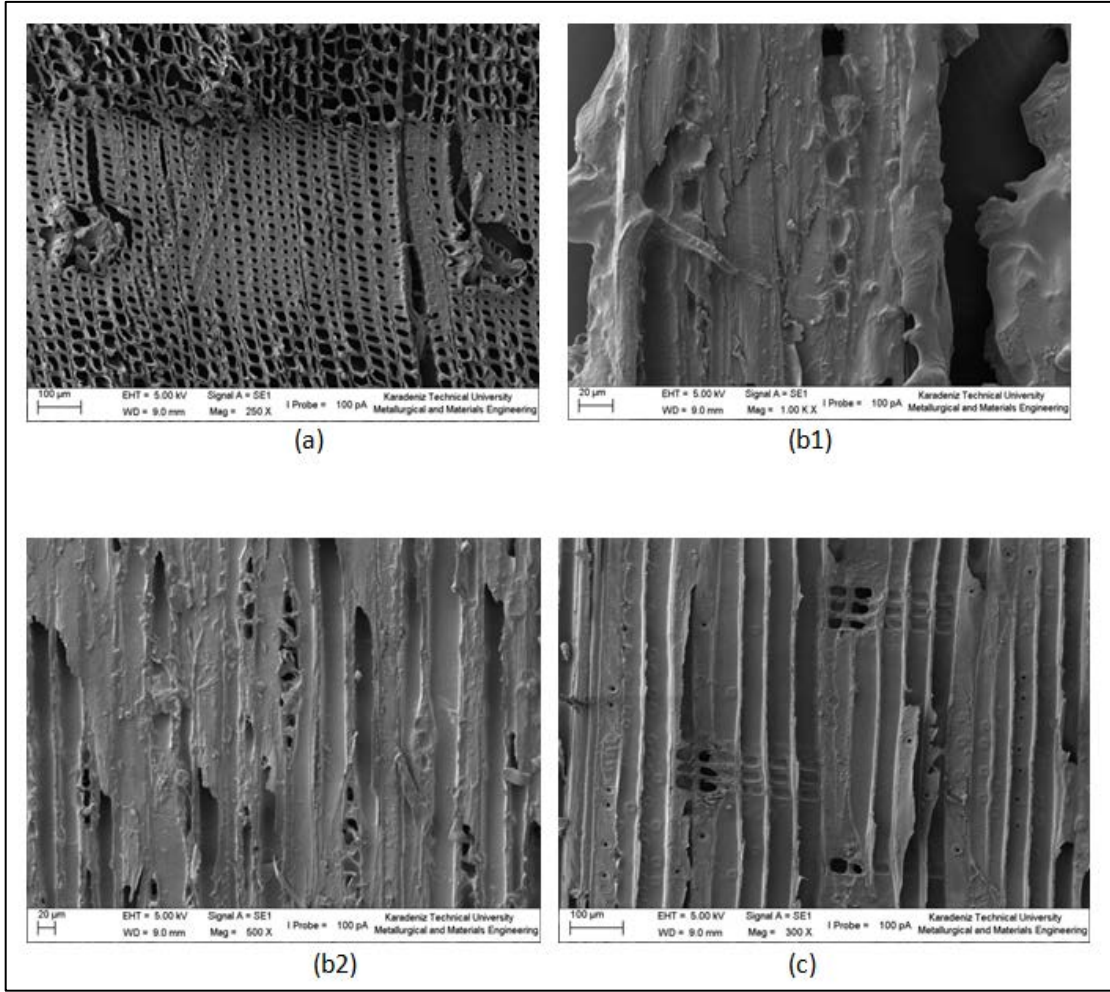
Şekil 40. %3 BA + SY ile empenye edilen örneklerin SEM görüntüleri (a: EK; b: TK; c1 ve c2: RK)



Şekil 41. ESY/ %3 BA emülsiyonu ile emprenye edilen örneklerin SEM görüntüleri (a: EK; b: TK; c1 ve c2: RK)



Şekil 42. ESY ile emprenye edilen örneklerin SEM görüntüleri (a: EK; b: TK; c1 ve c2: RK)

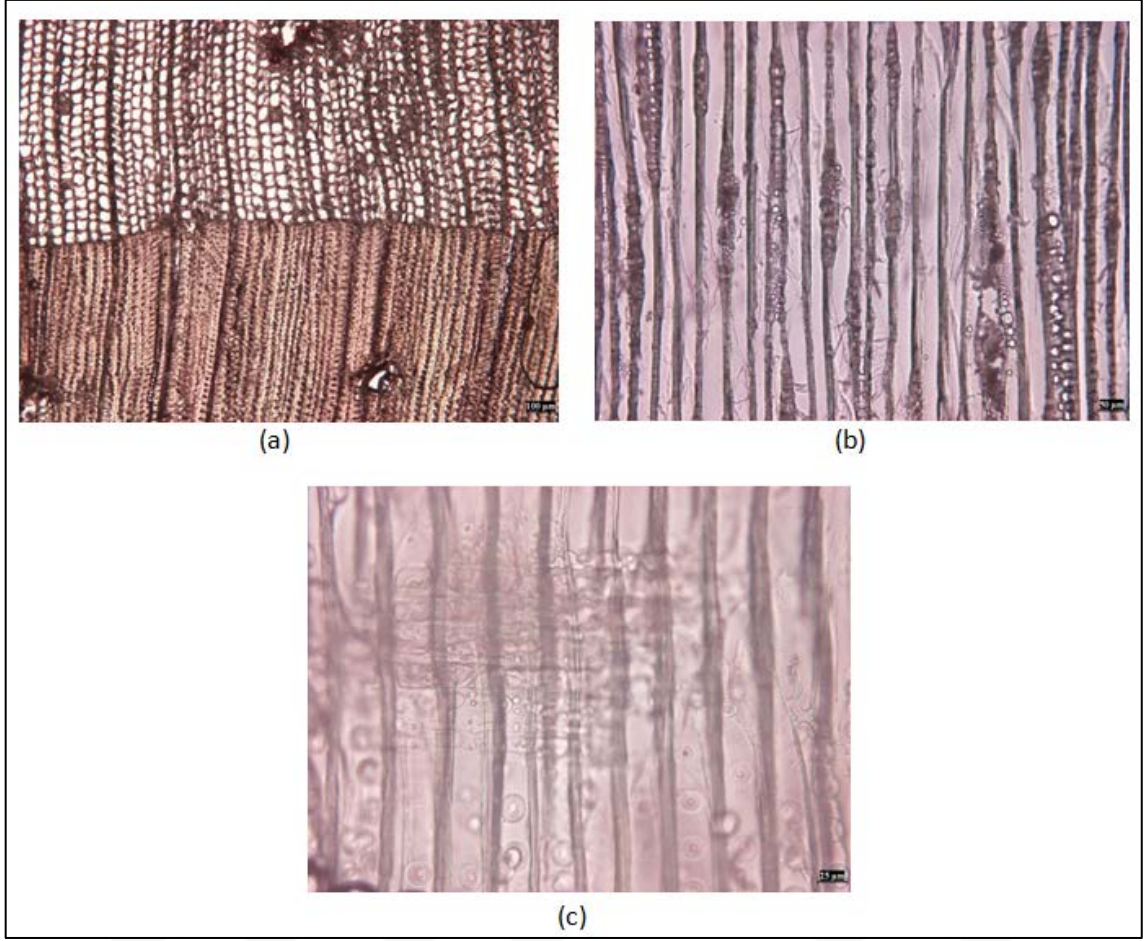


Şekil 43. SY ile empenye edilen örneklerin SEM görüntüleri (a: EK; b1 ve b2: TK; c: RK)

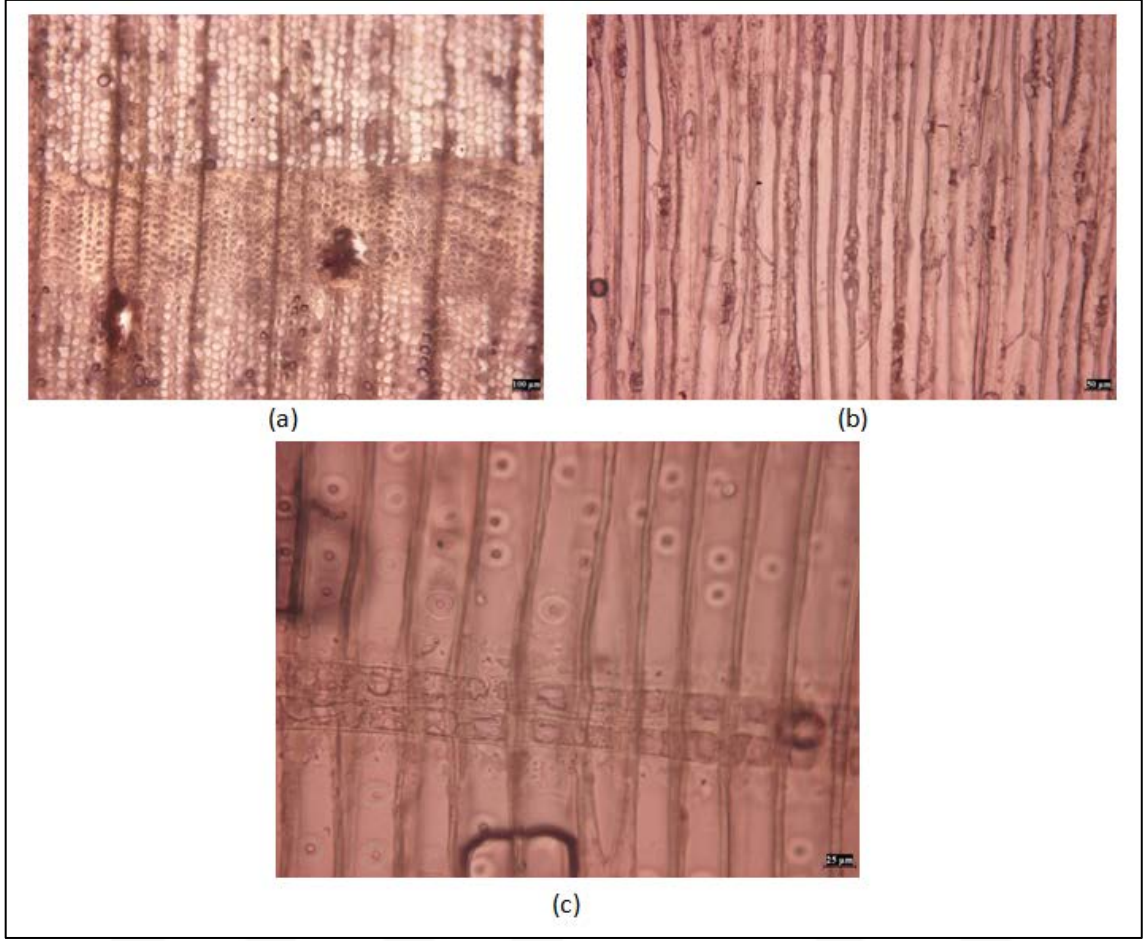
### 3.8.2. Işık Mikroskopuna Ait Bulgular

Şekil 44'de %3BA +EBY ile empenye edilen örneklerin; Şekil 45'te %3 BA + BY ile empenye edilen örneklerin; Şekil 46'da EBY/%3 BA emüls. ile empenye edilen örneklerin; Şekil 47'de EBY ile empenye edilen örneklerin; Şekil 48'de BY ile empenye edilen örneklerin; Şekil 49'da %3BA + ESY ile empenye edilen örneklerin; Şekil 50'de %3BA+ SY ile empenye edilen örneklerin; Şekil 51'de ESY/%3 BA ile empenye edilen örneklerin; Şekil 52'de ESY ile empenye edilen örneklerin; Şekil 53'de SY ile empenye edilen örneklerin FTIR görüntüleri verilmiştir.

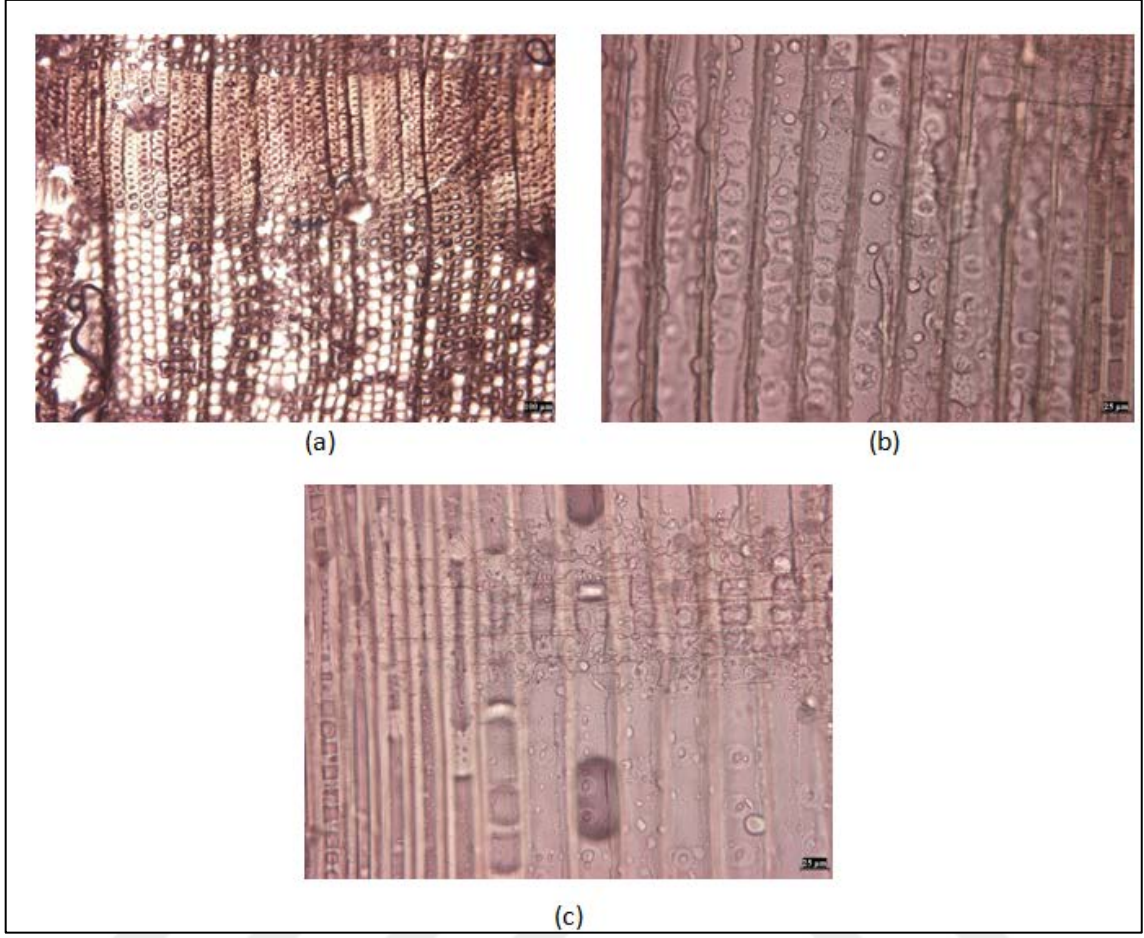




Şekil 44. %3 BA + EBY ile emprenye edilen örneklerin ışık mikroskobu altındaki görüntüsü (a: enine kesit (EK); b: teget kesit (TK); c: radyal kesit (RK))

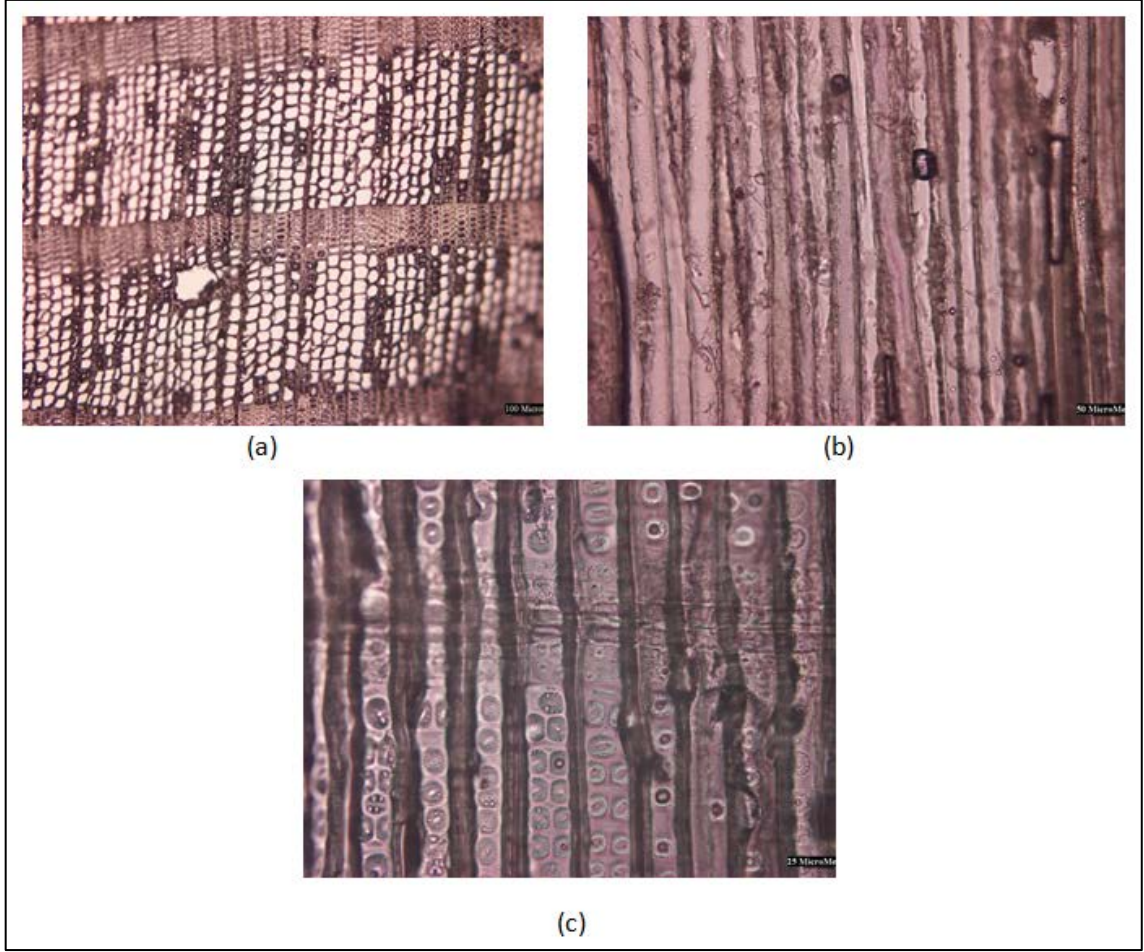


Şekil 45. %3 BA + BY ile empenye edilen örneklerin ışık mikroskobu altındaki görüntüsü (a: enine kesit (EK); b: teğet kesit (TK); c: radyal kesit (RK))



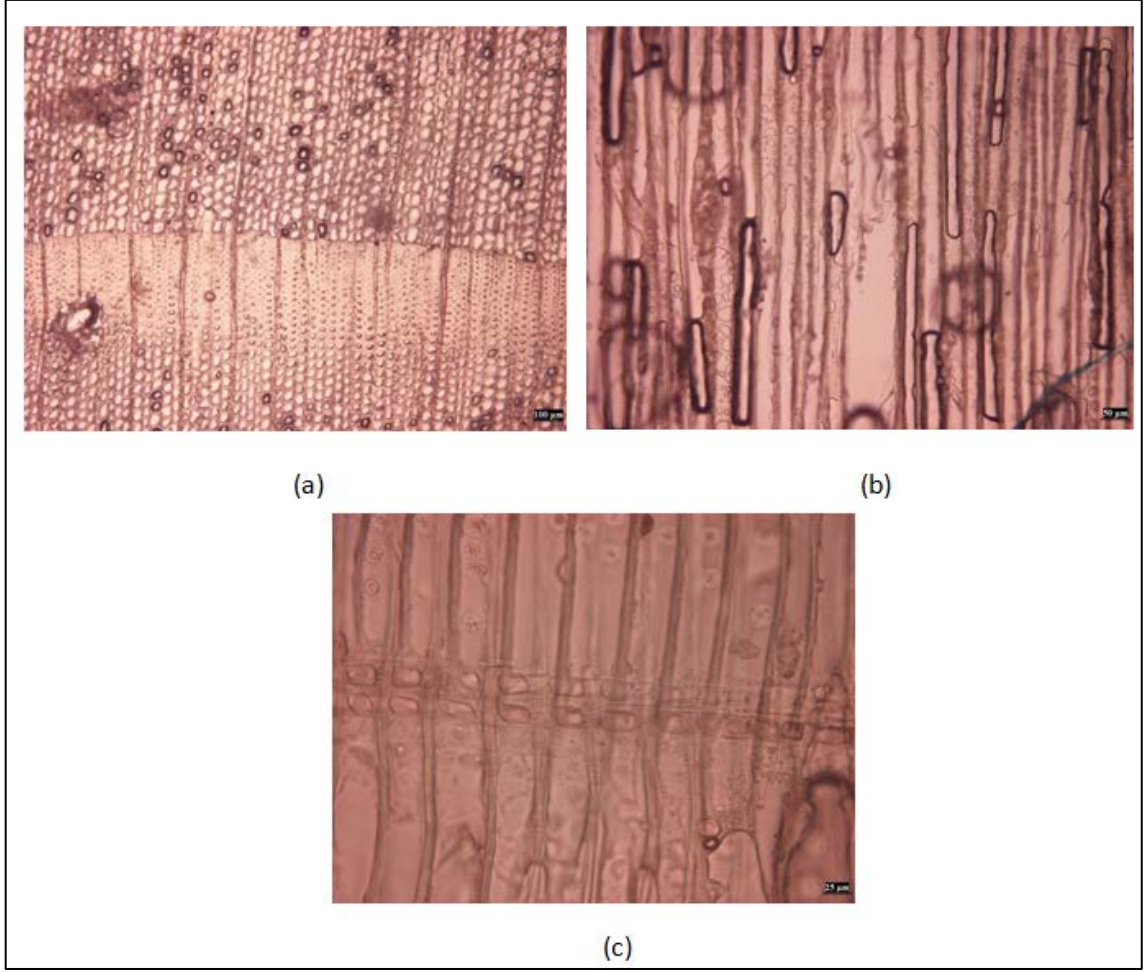
Şekil 46. EB + %3 BA emülsiyonu ile emprenye edilen örneklerin ışık mikroskobu altındaki görüntüsü (a: enine kesit (EK); b: teğet kesit (TK); c: radyal kesit (RK))



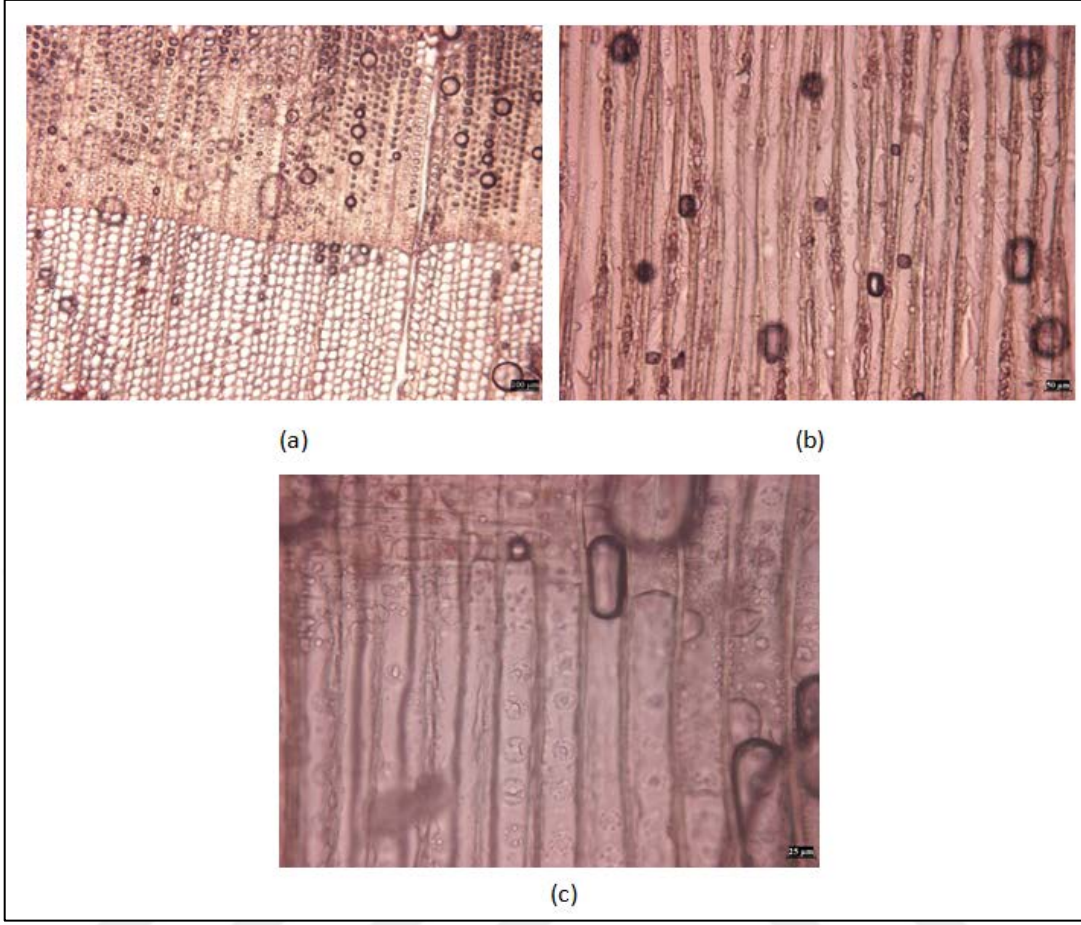


Şekil 47. EBY ile emprenye edilen örneklerin ışık mikroskobu altındaki görüntüsü (a: enine kesit (EK); b: teğet kesit (TK); c: radyal kesit (RK))

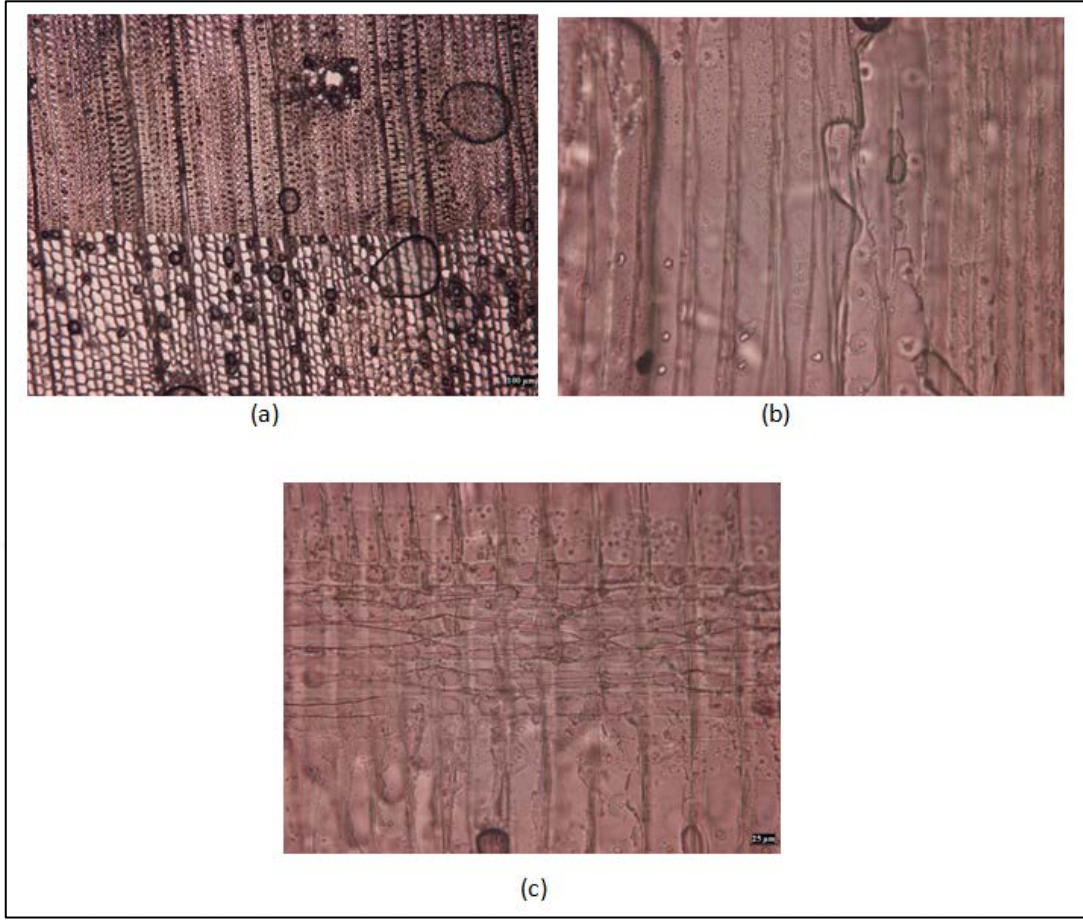




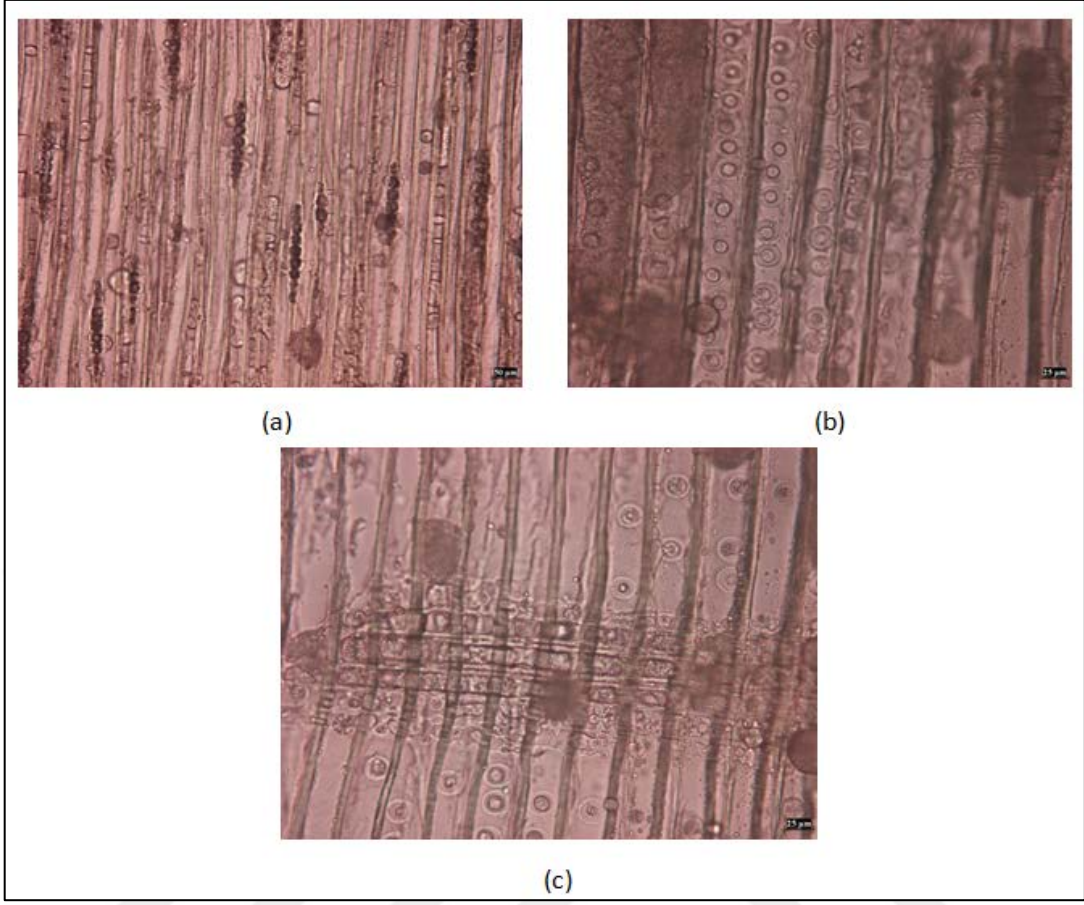
Şekil 48. BY ile emprenye edilen örneklerin ışık mikroskobu altındaki görüntüsü (a: enine kesit (EK); b: teğet kesit (TK); c: radyal kesit (RK))



Şekil 49. %3 BA + ESY ile emprenye edilen örneklerin ışık mikroskobu altındaki görüntüsü (a: enine kesit (EK); b: teğet kesit (TK); c: radyal kesit (RK))

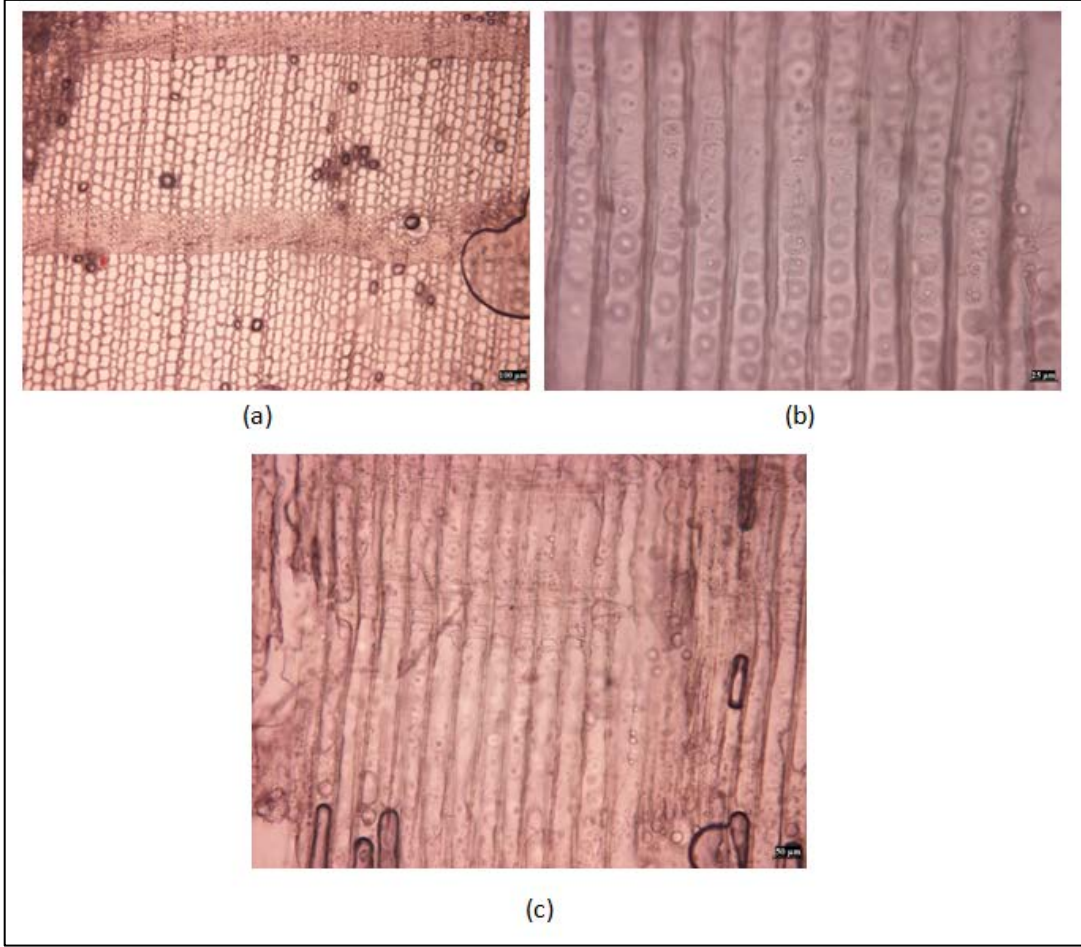


Şekil 50. %3 BA + SY ile emprenye edilen örneklerin ışık mikroskobu altındaki görüntüsü (a: enine kesit (EK); b: teğet kesit (TK); c: radyal kesit (RK))

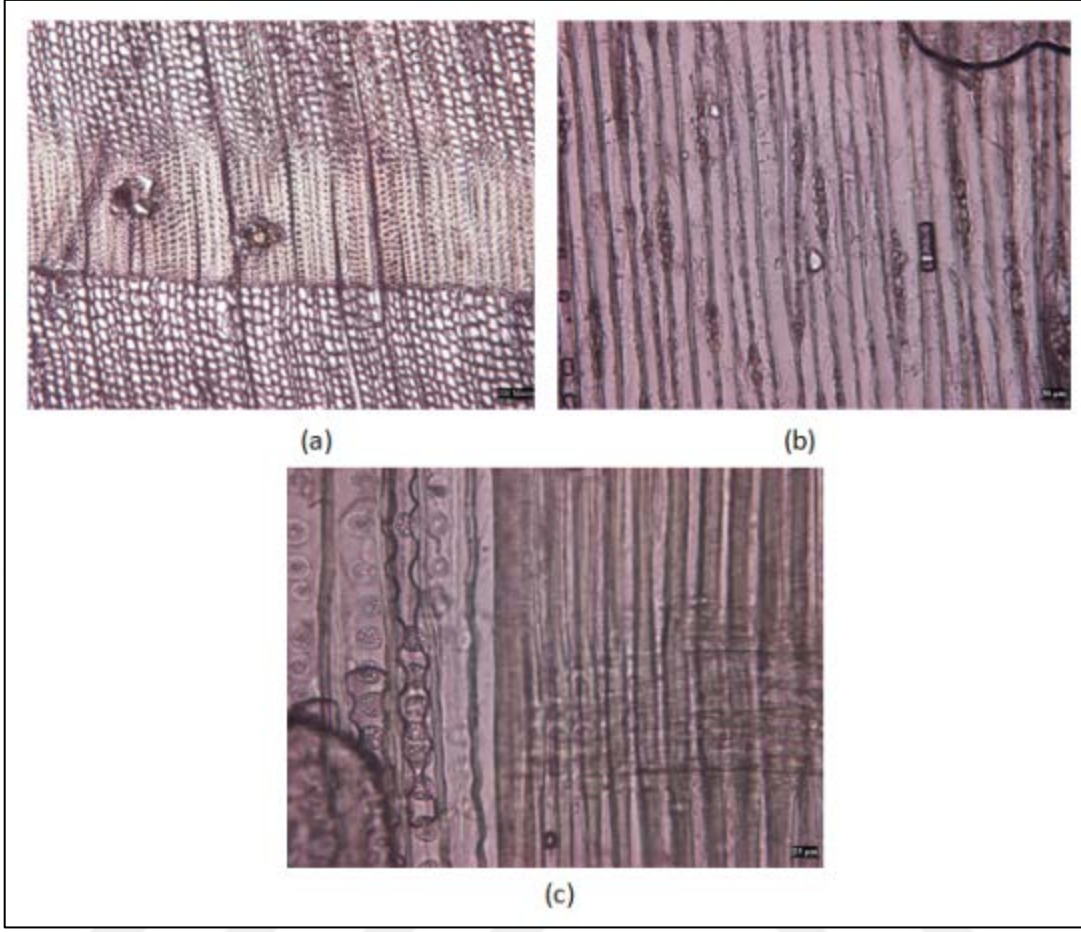


Şekil 51. ESY + %3 BA emülsiyonu ile emprenye edilen örneklerin ışık mikroskobu altındaki görüntüsü (a1 ve a2: enine kesit (EK); b: radyal kesit (RK))





Şekil 52. ESY ile emprenye edilen örneklerin ışık mikroskobu altındaki görüntüsü (a: enine kesit (EK); b: teğet kesit (TK); c: radyal kesit (RK))



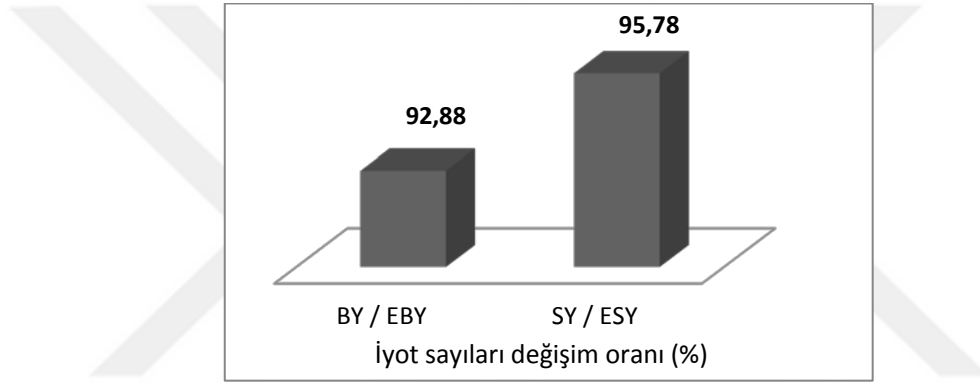
Şekil 53. SY ile empenye edilen örneklerin ışık mikroskobu altındaki görüntüsü (a: enine kesit (EK); b: teğet kesit (TK); c: radyal kesit (RK))

## 4. İRDELEME

### 4.1. Bitkisel Yağların Analiz Sonuçlarını İrdeleme

#### 4.1.1. Yağların İyot Sayılarındaki Değişim Oranlarının İrdelenmesi

Yağların Hanus yöntemine göre belirlenen iyot sayıları baz alınarak hesaplanan iyot sayıları değişim oranları (%) Şekil 54'te verilmiştir.



Şekil 54. Yağların iyot sayılarındaki değişim oranları

İyot sayısı yağların doymamışlığının ölçüsü olup, 100 g yağın bağladığı iyot değerini vermektedir. Bu tez çalışmasında, epoksitlendirme öncesi ve sonrası bitkisel yağların iyot sayılarındaki değişim belirlenerek epoksitlendirme işlemi sonrası doymamış çifte bağ değişim miktarı belirlenmeye çalışılmıştır. Bu oran bezir yağı için %92,88; soya yağı için ise %95,78 olarak bulunmuştur. Her iki yağdan elde edilen bu değerler bize epoksitlendirme işleminin başarısını göstermesi açısından olumlu bir sonuçtur.

Jebrane vd. (2017) epoksit gruplar ve çifte bağlarla ilişki kurarak epoksitlendirilmiş bezir yağı ve epoksitlendirilmiş soya yağının epoksitlendirme derecesini (DOE) hesaplamışlardır. Farklı epoksitlendirme derecelerine sahip olan yağların epoksitlendirme derecesini en fazla EBY için %56,5; ESY için %69,0 bulmuşlardır. Ancak bu hesaplamalar epoksit gruplarına bağlı kalınarak yapılmıştır.

Saithai vd. (2013) soya yağı, epoksitlendirilmiş soya yağı, akrilatlı epoksitlendirilmiş soya yağı ve akrilatlı epoksitlendirilmiş soya yağı- metil metakrilat kopolimerler üzerine epoksitlendirme işleminin etkisini incelemiştirlerdir. Epoksitlendirme işlemini iki farklı yöntemle yapmışlardır. İlkinde in-situ epoksidasyon işlemi uygulamıştır ve hidrojen peroksit ve formik asit kullanmışlardır. İkincisinde ise 2 farklı enzim kullanarak enzimatik epoksitlendirme yöntemini denemiştirlerdir. En yüksek epoksitlendirme derecesinin enzimlerle epoksitlendirme işlemine tabi tuttukları soya yağında (%78) bulmuşlardır.

#### 4.1.2. Yağların FTIR Spektrumlarının İrdelenmesi

Elde edilen FTIR sonuçları incelendiğinde, epoksitlendirme işlemine tabi tutulan her iki yağda da  $822\text{ cm}^{-1}$  pikinin ortaya çıktığı görülmektedir. Bu pik epoksi halkalarını göstermekte olup epoksitlendirme işleminin başarılı olduğunu göstermesi açısından önemlidir. Epoksitlendirme işlemi sonrası odundaki çifte bağ sayısındaki azalma epoksitlendirilmiş yağlardaki iyot sayısının değerinin azalması ile de uyumlu görünmektedir.

$822\text{ cm}^{-1}$  piki germe titreşimine karşı ortaya çıkan bir pik olup sadece epoksitlendirilmiş yağlarda görülmektedir. Beer-Lambert yasasına göre  $821\text{ cm}^{-1}$  pikinin alanı, yağdaki epoksi gruplarının sayısı ile orantılıdır ve epoksi içeriğini tahmin etmek için kullanılır. Yani bu pikin ortaya çıkması epoksitlendirme işleminin gerçekleştiğini belirtmektedir (Jebrane vd., 2015b).

Yağlar ve epoksitlendirme ile çalışan birçok araştırmacı aynı pikleri elde etmişlerdir. Jebrane vd. (2015c) yardımcı monomer olarak EBY ile modifiye ettikleri vinil asetat (poli) kopolimerleri hazırlamışlardır. Polimerizasyon işlemini herhangi bir ek koruyucu olmadan katalizör olarak sodyum persülfat varlığında sulu ortamda gerçekleştirmişlerdir. Vinil asetat/ EBY'nin FTIR spektroskopisini belirlemişlerdir.  $820\text{ cm}^{-1}$  pikinin EBY'de ortaya çıktığı görülmüştür. Cai (2016) epoksitlendirilmiş bezir yağı ile emprenye ettikleri sarıçam odun örneklerinin FTIR spektrumlarını belirlemiştir. Ortaya çıkan  $820\text{ cm}^{-1}$  piki sayesinde EBY'nin epoksi reaktif grubunun bir kısmının odunun hidroksil grubuna kimyasal olarak bağlandığını belirlemiştir.

$1740\text{ cm}^{-1}$  piki ise karbonil gruplarını göstermekte olup epoksitlendirme işlemi sonrası karbonil gruplarında bir değişme olmadığı için bu piklerde herhangi bir farklılık



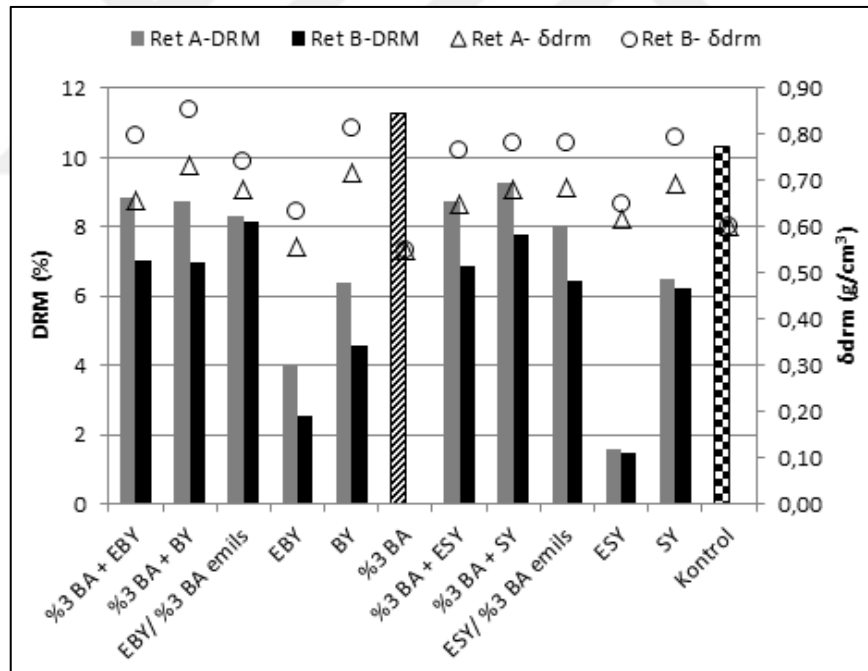
görülmemektedir. 2855 ile 2928  $\text{cm}^{-1}$  pikleri ise C-H arasındaki bağları göstermekte olup bu piklerde de herhangi bir değişiklik görülmemektedir.

1300 ile 1193  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki artış odunun hidroksil grupları ile yağın epoksi grupları arasındaki reaksiyon sonucunda eter gruplarındaki artışın göstergesidir (Silverstein vd., 1991; Pandey vd., 2010; Jebrane vd., 2015b ).

## 4.2. Fiziksel Testlerin İrdelenmesi

### 4.2.1. Denge Rutubet Miktarı ve Denge Rutubet Miktarındaki Yoğunluklarına İlişkin Değerlerin İrdelenmesi

Örneklerin DRM (%) ve denge rutubet miktarındaki yoğunluklarına ( $\delta_{\text{drm}}$ ,  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) ait grafik Şekil 55’de gösterilmiştir.



Şekil 55. Örneklerin denge rutubet miktarları ve denge rutubet miktarlarındaki yoğunlukları

Sadece yağlar ile emprenye edilen örneklerin (BY, SY) DRM değerleri %4,59 - 6,51 arasında çıkmışken epoksitlendirilmiş yağlar ile emprenye edilen örneklerin (EBY, ESY) DRM’si %1,49-3,98 arasında bulunmuştur. Epoksitlendirilmiş yağların DRM’leri,

epoksitlendirilmemiş yağların DRM'lerine göre %50 ve daha fazla oranda azalmıştır. Bunun muhtemel sebebi epoksitlendirme işlemi ile odunda suyun bağlanabileceği yerlere yağ asitlerinin bağlanması sayesinde serbest hidroksil grupları modifikasyona uğratarak suyun  $H^+$  iyonlarının serbest  $OH^-$  gruplarına bağlanmasının önlenmesidir. Bu durum odunda denge rutubet miktarının düşmesine neden olmaktadır.

%3 BA ile emprenye edilen örneklerin DRM miktarları %11 olarak bulunmuştur. Aynı şekilde borik asit + yağ kombinasyonu ile emprenye edilen örneklerin DRM miktarları %6'nın üzerinde çıkmıştır. Bunun nedeni higroskopik özellik taşıyan borun havadaki nemi absorplayarak odunun denge rutubet miktarını yükseltmesidir (Baysal vd., 2006b). DRM'si yüksek olan odunlarda ise küf mantarı gibi mantarların gelişmesi muhtemel olmakta ayrıca yüksek DRM, odunun yapışma ve yüzey işlemlerini engellemekte ve bileşenlerin odundan kolayca yıkanmasına neden olmaktadır (Lesar ve Humar, 2010).

Tomak (2011a) yaptığı çalışmada farklı türdeki bitkisel yağlar ile emprenye ettiği ve retensiyon miktarı  $400 \text{ kg/m}^3$  üzerinde olan sarıçam odunlarının DRM değerlerini %2,30-3,13 arasında; borlu bileşik + yağ ile emprenye edilmiş sarıçam odununda ise bu değeri %2,4- 4,5 arasında bulmuştur.

DRM artıkça odunun biyolojik dayanımı ve mekanik özellikleri azalır. Bu yüzden DRM'nin belirlenmesi biyolojik dayanım ve mekanik özellikler için önemli bir faktördür. Odunun yağlar ile emprenyesiyle odun hücre boşlukları dolduğundan odunun su alımı ve rutubet miktarı azaldığından odunun biyolojik dayanımı artar (Lyon vd., 2007b).

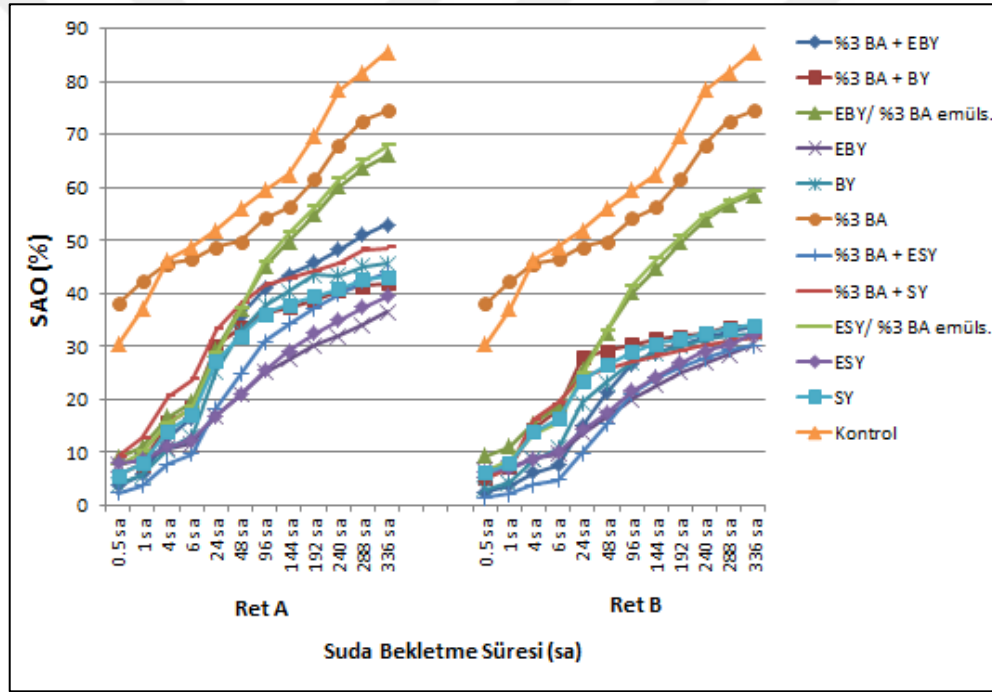
Yüksek retensiyonlu gruplar (Ret B) düşük retensiyonlu gruplara (Ret A) göre daha az DRM'ye sahip olduğu bulunmuştur. Bu beklenen bir durumdur. Çünkü odundaki yağ miktarı artıkça oduna suyun girmesi daha fazla engellenecek böylece DRM daha düşük olacaktır. Epoksitlendirilmiş olan yağlarda ise  $OH^-$  gruplarının yağlarla modifikasyonu sonucu oduna suyun bağlanması engellenmiştir bu da DRM'nin düşük olmasına sebebiyet vermiştir.

Yağ ile emprenye edilmiş grupların denge rutubet miktarındaki yoğunluk değerleri ( $\delta_{drm}$ ) kontrol örneklerine göre artmıştır. Bu durumun sebebi olarak yağ ile emprenye işleminin örneklerinin ağırlıklarında artış meydana getirmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Aynı şekilde retensiyonu yüksek olan grupların (Ret B), retensiyonu düşük olan gruplara göre daha yüksek  $\delta_{drm}$  değerine sahip olmasının sebebi de örneklerde meydana gelen ağırlık artışıdır. Örneklerin retensiyon miktarı artıkça yoğunlukları da buna

paralel olarak artmıştır. Baysal vd. (2007) sarıçam ve kayın odun örneklerini bor bileşikleri + monomer ile empenye etmişler ve kontrol örneklerine göre yoğunluklarında bir miktar artış olduğunu belirlemişlerdir. Aynı şekilde Örs vd. (1999), BA ve su itici maddelerle empenye ettikleri odun örneklerinin yoğunluklarının arttığını belirtmişlerdir.

#### 4.2.2. Su Alma Oranı, Su itici Etkinlik ve Genişlemeyi Önleyici Etkinlik Değerlerinin İrdelenmesi

Belirli periyotlarla suda bekletilen ve her periyot sonunda ağırlıkları ölçülen örneklerin su alma oranları (SAO) grafiksel olarak Şekil 56’da verilmiştir.



Şekil 56. Örneklerin su alma oranlarının süreye bağlı değişimi (%)

Şekil 56’ ya göre ilk yarım saatten 336 saat sonuna kadar kontrol örneklerinin su alma oranları %30,30-85,55 arasında bulunmuştur. %3 BA ile empenye edilen örneklerin su alma oranı ise %38,11- 74,47 arasında çıkmıştır. Yağlarla empenye sonrası odun örneklerindeki su alma oranları kontrol örneklerine göre düşmüştür. BY ile empenye edilen örneklerin 336 saat sonunda su alma oranları Ret A’da %45,68, Ret B’de %32,55; SY ile empenye edilen örneklerde 336 saat sonunda Ret A’da %43,16, Ret B’de %33,98

bulunmuştur. İstatistiksel anlamda bu iki yağ türü arasında her bir retensiyon (Ret A ve Ret B) kendi içerisinde kıyaslanması kaydıyla fark bulunmamıştır.

Yağların epoksitlendirilmesi ile birlikte su alma oranları kontrol ve epoksitlendirilmemiş örneklerle göre çok daha düşük çıkmıştır. 336 saat sonunda EBY ile empenye edilen örneklerin su alma oranı Ret A'da %36,54; Ret B'de %30,31, ESY ile empenye edilen örneklerin su alma oranı Ret A'da %39,56; Ret B'de %32,27 olarak bulunmuştur. Yine istatistiksel anlamda EBY ve ESY arasında fark bulunmamıştır.

Yağların modifiye edilmeden kullanılması durumunda yüksek yağ retensiyonlarında ancak %40'ın altında su alma oranı elde edilebilmektedir. Aksi takdirde yağlarla empenye edilen örneklerde daha yüksek retensiyon kullanmak gerekir. Halbuki epoksitlendirme işlemi ile düşük retensiyonlarda dahi düşük su alma oranları elde edilebilmektedir.

Yüksek retensiyonlu örneklerin (Ret B) su alma oranları düşük retensiyonlu örneklerle (Ret A) göre daha düşük çıkmıştır. Yağlarla empenye edilen örneklerin su alma oranları ile retensiyon miktarları arasında ters orantı olduğu Temiz vd. (2008a) ve Panov vd. (2010) tarafından da belirtilmiştir. Yani yağların retensiyon miktarları arttıkça su alma oranları azalmaktadır.

Yağlara borik asit eklenmesi durumunda ise borik asitin higroskopik yapısından dolayı su alma oranları bir miktar daha yüksek çıkmıştır. Ama yine de kontrol örneklerine göre oldukça düşüktür. %3BA+ EBY ile empenye edilen örneklerin 336 saat sonunda su alma oranları Ret A'da %53,03, Ret B'de %33,69 çıkmıştır. %3 BA+ ESY ile empenye edilen örneklerde ise Ret A'da %44,05; Ret B'de ise %30,11 olarak bulunmuştur.

Emülsiyon tekniği ile empenye edilen varyasyonların su alma oranları ise dolu ve boş hücre yöntemleri ile empenye edilen örneklerle göre daha yüksek; kontrol örneklerine göre ise daha düşük çıkmıştır. Emülsiyon tekniği ile empenye edilen örneklerin su alma oranları en az %58,51 (EBY/%3 BA emüls., Ret B); en yüksek %66,89 (ESY/%3 BA emüls., Ret A'da) bulunmuştur. Dolu ve boş hücre yöntemi uygulanan varyasyonlarda odun örnekleri önce %3 BA ile empenye edilmiş ardından epoksitlendirilmiş ve epoksitlendirilmemiş yağlar ile empenye edilmiştir. Bu durumda yağlarla ikinci kez empenye işlemi ile odunda bir tabaka oluştuğu bu tabaka sayesinde oduna suyun girmesi bir nebze engellediği görülmüştür. Emülsiyon sisteminde ise yağ ve borik asit karışım halinde tek seferde oduna empenye edilmiştir. Bu yüzden emülsiyon tekniği ile empenye edilen örneklerin su alma oranları 2. kez empenye işlemi uygulanan varyasyonlara göre daha yüksek çıkmıştır.

Hyvönen vd. (2006) kuruyan karaktere sahip yağların odun yüzeyinde kolayca hidrofobik tabaka oluşturabildiklerini belirtmişlerdir. Kullanılan bezir yağı kuruyan yağ, soya yağı ise yarı kuruyan yağ sınıfındadır.

Bitkisel yağların odunun boyutsal kararlılığına etkisi yaygın bir şekilde araştırılmıştır.

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

Panov vd.(2010) bezir yağı ve tall yağı esterleri ile bu yağların epoksitlendirilmiş halini sarıçam odununa muamele etmişlerdir. Epoksitlendirilmiş bezir yağının ve epoksitlendirilmiş tall yağının hacimsel genişlemesini (%6-8) yağların epoksitlendirilmemiş (%10) olan haline göre daha düşük bulmuşlardır.

Temiz vd. (2008c) oduna hidrofobik özellik kazandırmak için odunu bazı yağlarla ve silikon ile emprenye etmişlerdir. Çeşitli biyositler (PBA, Formik asit, BA, mandalik asit) ile bezir yağı ve tall yağı birleşiminin odunun su alma oranını azalttığını bunun ise lümenlerin yağ ile kaplanmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir.

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

Temiz vd. (2008c) yaptığı bir çalışmada ise piroliz yağının hidrofobik karakteristik özelliklerini incelenmiş ve piroliz yağı ile emprenye ettikleri örneklerde kontrol örneklerine göre daha düşük su alma miktarı bulunmuşlardır ve bu durumun yağın odunda fiziksel bir engel oluşturması sebebiyle meydana geldiğini belirtmişlerdir.

Temiz vd. (2010a) yaptığı çalışmada bitkisel yağlarla (soya, fame ve bezir yağı) emprenye ettikleri sarıçam odunlarının yarım saat sonunda en az teğetsel genişleme oranını bezir yağı ile emprenye edilen örneklerde (yaklaşık %1 civarı) tespit etmişlerdir.

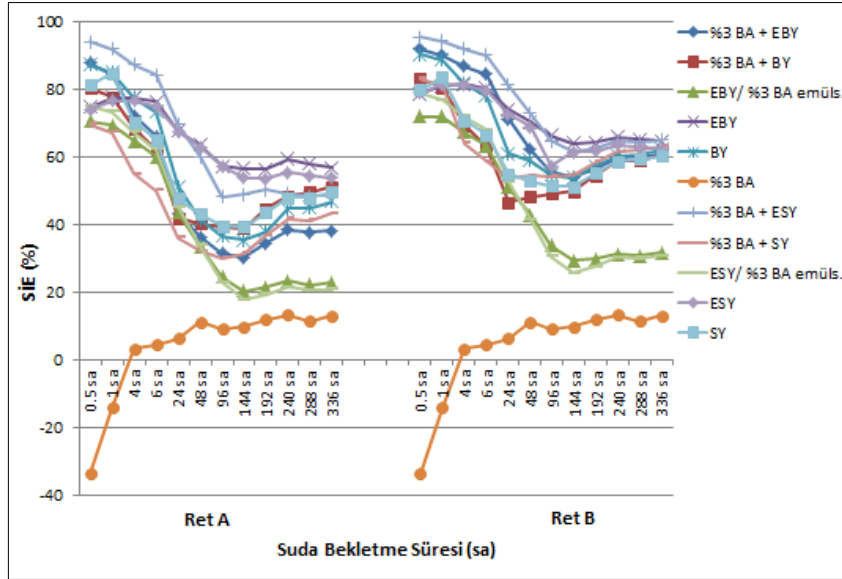
Tomak (2011a) yaptığı çalışmada sarıçam ve kayın odun örneklerini farklı konsantrasyonlarda (%1, %2, %5) önce borlu bileşiklerle (borik asit, boraks, tarım bor) ardından bitkisel yağlarla (findık, soya, mısır, ayçiçeği, kanola ve atık yağ) emprenye etmişler ve örneklerin su alma oranlarını araştırmışlardır. Çalışmada kullanılan bitkisel yağların reaktifliğini arttırmak için herhangi bir işlem yapılmadığından dolayı yağlar yüksek retensiyon miktarlarında (379- 563 kg/m<sup>3</sup>) oduna emprenye edilmiştir. Sarıçam

örneklerinin 336 saat su içinde bekletilmesi sonrasındaki su alma oranı (SAO) değerleri, sadece borlu bileşikler ile empenye edilmiş örnekler için %125-156 arasında bulmuşlardır. Borik asit + yağ ile muamele edilen örnekler için SAO değerleri %11-28; tarım bor + yağ ile muamele edilen örnekler için SAO değerleri %12,5-26; borik asit + yağ ile muamele edilen örnekler için SAO değerleri %17-40 ve sadece yağ ile empenye edilen örnekler için SAO değerleri %16-33, arasında bulunmuştur. 336 saat sonrasındaki SAO değeri kontrol sarıçam örnekleri için %146 olmuştur. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde daha önce belirtildiği gibi yağlar odun boşluklarını doldurarak fiziksel olarak suyun odun yapısına girmesi engellenmiştir. Bunun için ise oldukça yüksek yağ retensiyon oranları kullanılmıştır. Yüksek yağ retensiyonları ise ürünü hem pahalı hale getirdiğinden ekonomik olmamakta hem de yağların zamanla yüzeye akmasından dolayı ürün hoş olmayan bir görüntü vermektedir. Bu çalışmada ise daha az yağ retensiyonu kullanarak epoksitlendirilen yağlarda ( $70-140 \text{ kg/m}^3$ ) benzer su alma oranları bulunmuştur.

Van Ekeveld vd. (2001) sarıçam odun örneklerini bezir yağı, odun yağı, hindistan cevizi yağı ve tall yağı ile muamele etmişler; su alma deneyinde 96 saat sonunda %66-89 oranında su iticilik kazandığı, su alma değerinin ise yaklaşık %20 civarında olduğu bulmuşlardır. Kuruyan yağlar (bezir yağı gibi) kuruma özelliklerinden dolayı oduna suyun girişini engelleyen bir tabaka oluşturduğundan su alma oranının düşük çıktığı sonucuna varmışlardır.

Köse (2012) odun katranı ve epoksitlendirilmiş bezir yağını (EBY) farklı kombinasyonlarda sarıçam diri odununa empenye etmiştir. 48 saat sonunda sadece odun katranı ile empenye edilen örneklerde su alma oranı % 14-59 arasında bulunurken odun katranı + EBY ile empenye edilen örneklerde % 2-21 oranında bulunmuştur. Bu örneklerin retensiyon miktarları ( $44-100 \text{ kg/m}^3$ ) epoksitlendirilmemiş yağlarla empenye işlemi yapılan çalışmalardaki retensiyon miktarlarına ( $400-600 \text{ kg/m}^3$ ) oranla oldukça düşük olduğu bildirilmiştir. Ancak bu çalışmada epoksitlendirilmiş bezir yağına herhangi bir fungusit ve/veya insektisit ilave edilmemiştir.

Örneklerin su itici etkinlik (SİE) değerlerinin süreye bağlı değişim grafiği Şekil 57'de verilmiştir.



Şekil 57. Örneklerin su itici etkinlik değerlerinin süreye bağlı (%) değişimi

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 emprenye edilen örneklerde bulunmuştur. Tomak (2011c) yağlarla ile yaptığı çalışmada yağların su itici etkinlik değerinin odunun retensiyonu ile doğrusal bir ilişkide olduğunu ve yüksek retensiyon değeri veren yağ çeşidinde daha iyi bir SİE sağlandığını belirtmiştir.

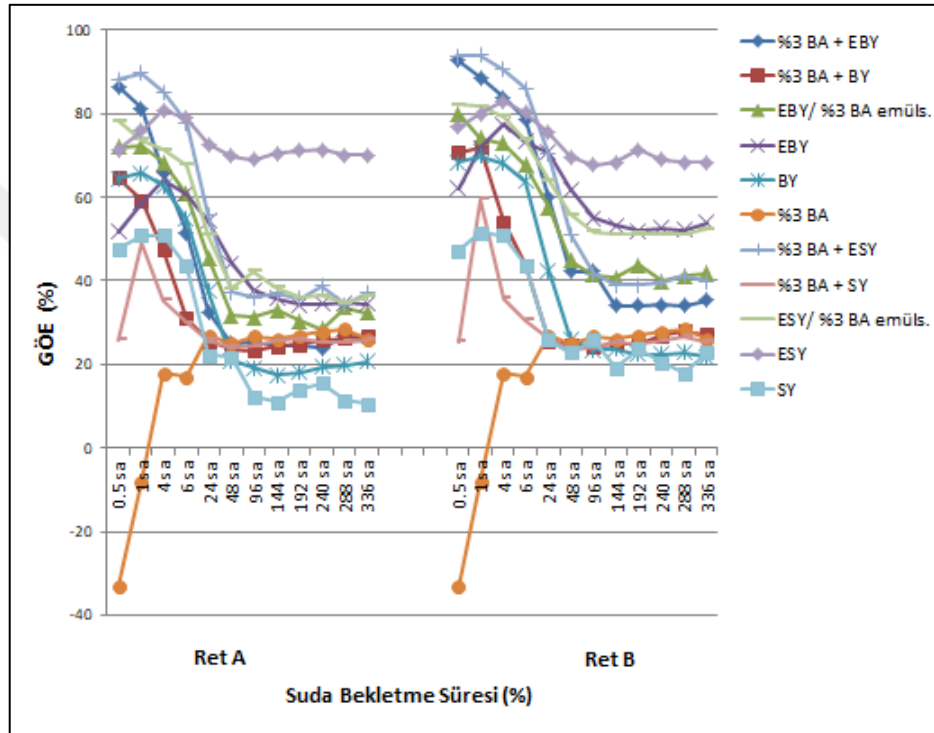
Epoksitlendirilmemiş bitkisel yağlarda suyun oduna bağlanması kimyasal yerine fiziksel olarak gerçekleşerek odundaki su alımı azalır ve odundaki traheid lümenlerine ve özışınlarına bu yağ molekülleri yerleşerek su itici etkinlik sağlar. Su odun gözeneklerinden sadece kapiler hareketler ile girdiği için su alımı azalmaktadır (Panov vd., 2010; Ulvcrona, 2006; Koski, 2008). Ancak yağların epoksitlendirilmesi ile yağ moleküllerinin oduna sadece fiziksel değil kimyasal olarak da bağlanması sağlandığından odundaki su itici etkinlik daha uzun süreler sağlanmaktadır.

Önce borik asit ardından yağ ile emprenye edilen örnek grupları yağ/borik asit emülsiyonu ile emprenye edilen örneklere göre daha iyi bir su itici etkinlik sağlamış ve su alma oranları daha düşük çıkmıştır. Bunun nedeni ikinci emprenye ile uygulanan yağın borik asit ve su arasında engel görevi görmesidir (Baysal vd., 2006a).

Wang ve Cooper (2005)'un yaptığı çalışmada ise farklı sıcaklık ve sürelerde oduna uygulanan palmye yağı, soya yağı ve yağlı mum arasındaki su alma oranlarını karşılaştırmışlardır. Elde edilen verilere göre kullanılan her üç yağda farklı oranlar tespit

edilmiştir ve 220°C’ de 4 saat boyunca oduna mum yağı uygulanması sonucunda %60’ dan daha fazla oranda su iticilik tespit edilmiştir. Bu durumda odunun su alma oranı kullanılan yağın özelliklerine, yağın retensiyon miktarına, yağın odundan yıkanmasına ve uygulanan emprenye işlemine bağlı olduğu kanısına varmışlardır.

Örneklerin genişlemeyi önleyici etkinlik (GÖE) değerlerinin süreye bağlı değişim grafiği Şekil 58’de verilmiştir.



Şekil 58. Örneklerin genişlemeyi önleyici etkinlik değerlerinin süreye bağlı değişimi (%)

Şekil 58’ e göre örneklerin GÖE değerleri ilk saatte en yüksek %3 BA + ESY ile emprenye edilen örneklerde bulunmuşken 4 saatten sonra en yüksek değer ESY ile emprenye edilen örneklerde bulunmuştur. En düşük değer tahmin edildiği gibi %3 BA ile emprenye edilen örneklerde bulunmuştur. Ancak 6. saatten sonra borik asitin GÖE değeri BY, SY, %3 BA + BY ve %3 BA + SY ile emprenye edilen örneklere göre daha yüksek çıkmıştır. Bunun muhtemel sebebi hidrofilik olan borik asitin 6. saatten sonra odundan yıkanmaya başlanması olabilir. Epoksitlendirme işlemiyle oduna kimyasal olarak bağlanan yağların odunun genişlemeye karşı gösterdiği etkiyi pozitif yönde etkilemiştir.



Temiz vd. (2008a) borlu bileşik ve yağlarla emprenye ettikleri sarıçam odununun 2 hafta sonundaki GÖE değerini bor bileşik + yağ ile emprenye ettikleri örneklerde (%19-51) sadece yağ ile emprenye ettikleri örneklere (%6) daha yüksek bulmuşlardır.

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

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 değer ancak %40'a kadar ulaşabilmiştir.

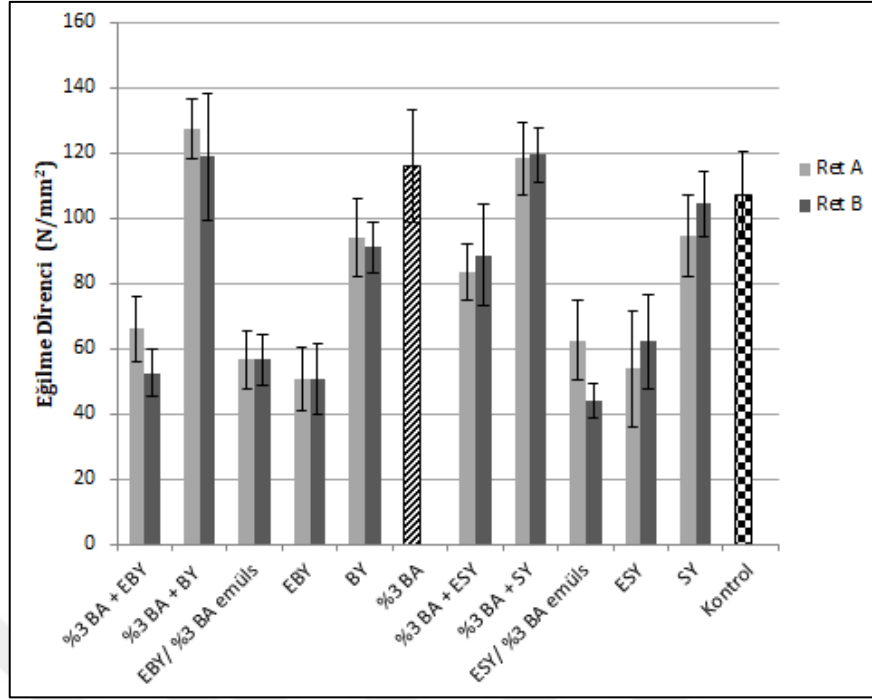
Temiz vd. (2008b) piroliz yağ ile emprenye ettikleri sarıçam odununun GÖE değerini %60-90 arasında bulmuşlardır. Bunun sebebi olarak da yağın odunda mekanik bir engel oluşturarak su alımını engellediğini belirtmişlerdir.

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 emülsiyonunu ile emprenye edilen örneklerin SAO %7-67 arasında; SİE ise %20-78 arasında bulunmuştur. Ayrıca retensiyon miktarları oldukça düşüktür.

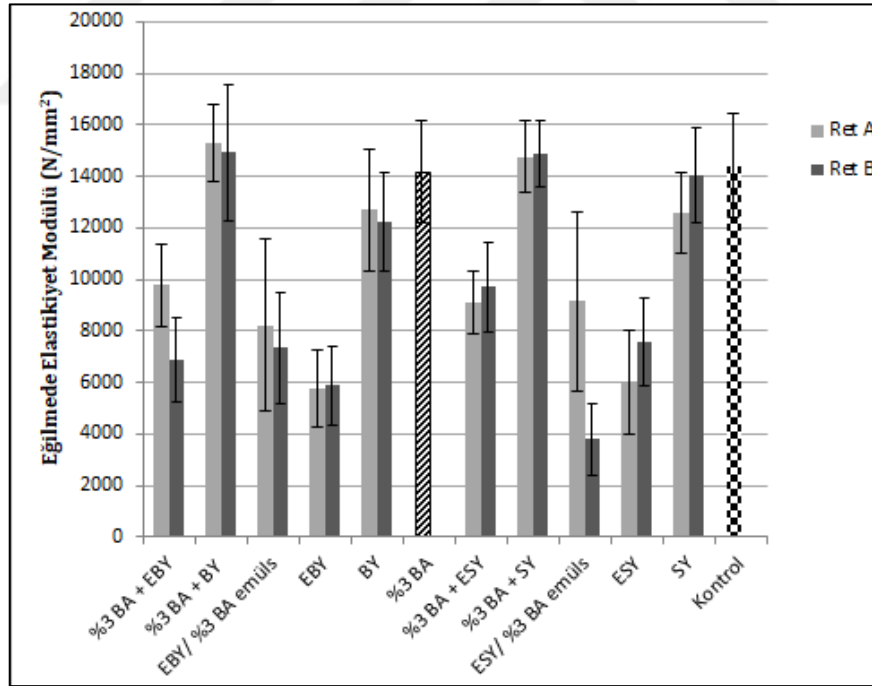
### **4.3. Mekanik Testlere Ait Sonuçları İrdelenmesi**

#### **4.3.1. Eğilme Direnci ve Eğilmede Elastikiyet Modülü Değerlerinin İrdelenmesi**

Test ve kontrol örneklerinin eğilme direncine ait değişim grafiği Şekil 59'da; eğilmede elastikiyet modülü değerlerinin grafiği ise Şekil 60'da gösterilmiştir.



Şekil 59. Örneklerin Eğilme Direnci (ED) Değerleri



Şekil 60. Örneklerin Eğilmede Elastikiyet Modülü (EEM) Değerleri

Eğilme direnci (ED) testine tabi tutulan sarıçam örneklerinde Şekil 59'da da görüldüğü gibi en yüksek ED değeri %3BA + BY ile empenye edilen örneklerin Ret A

grubunda ( $127,27 \text{ N/mm}^2$ ) bulunmuştur. Ancak yapılan istatistiksel analize göre aynı grubun Ret B'si, %3 BA+ SY (Ret A ve B) ile %3 BA ile empenye edilen varyasyonlar arasında fark bulunmamıştır. Eğilme direnci değerleri %3 BA+ BY ile empenye edilen örneklerin Ret B grubunda  $118,98 \text{ N/mm}^2$ , %3 BA + SY ile empenye edilen örneklerin Ret A grubunda  $118,28 \text{ N/mm}^2$ , Ret B grubunda  $119,37 \text{ N/mm}^2$  ve %3 BA ile empenye edilen örneklerde ise  $115,87 \text{ N/mm}^2$  olarak bulunmuştur. Yani istatistiksel anlamda aralarında fark bulunmamıştır. Kontrol örneklerinin ED değerleri ise  $107,19 \text{ N/mm}^2$  bulunmuştur. En düşük ED değeri ise ESY/ %3 BA ile empenye edilen örneklerde (Ret B-  $44,02 \text{ N/mm}^2$ ) bulunmuştur.

EEM değerlerine göre en yüksek değer ED'de olduğu gibi %3 BA + BY ile ( $15294,30 \text{ N/mm}^2$ ) empenye edilen örneklerin Ret A grubunda bulunmuştur. Yine yapılan istatistiksel analize göre aynı grubun Ret B'si ( $14914,60 \text{ N/mm}^2$ ) ile %3 BA + SY ile empenye edilen örneklerde (Ret A- $14445,55 \text{ N/mm}^2$  ve Ret B- $14848,24 \text{ N/mm}^2$ ), %3 BA ( $14164,80 \text{ N/mm}^2$ ), SY (Ret B-  $14016,69 \text{ N/mm}^2$ ) ile empenye edilen ve kontrol örnekleri arasında fark bulunmamıştır. Kontrol örneklerinin EEM değeri ( $14405,40 \text{ N/mm}^2$ ) olarak bulunmuştur. En yüksek EEM değeri ED değerinde olduğu gibi ESY/ %3 BA ile empenye edilen örneklerin Ret B grubunda tespit edilmiştir.

Epoksitlendirilmiş yağlar ile (EBY, ESY) empenye edilen örneklerin ED ve EEM değerleri epoksitlendirilmemiş yağlara göre (BY, SY) daha düşük çıkmıştır. Bunun muhtemel sebebi epoksitlendirilmiş yağların (70: 30) oranında asetik asit içinde çözündürülmesi ve empenye sonrası polimerizasyon için örneklerin  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 14 gün boyunca asetik asit bulunan kabın içinde bekletilmesi nedeniyle polisakkarit zincirlerindeki glikozidik bağların hidrolizi sonucu direnç kayıpları olabilir. Odunun asidik yapıya sahip olan çözeltilerle muamele edilmesiyle, oksidasyon, dehidrasyon ve hidrolizi katalizleyerek direnç azalmalarına neden olduğu farklı araştırmacılar tarafından belirtilmiştir (Yalınkılıç vd., 1999a; Vázquez ve Lage 1992). Daha önce de belirtildiği gibi BY ve SY ile empenye edilen örnekler herhangi bir asetik asit muamelesine maruz kalmamışlardır.

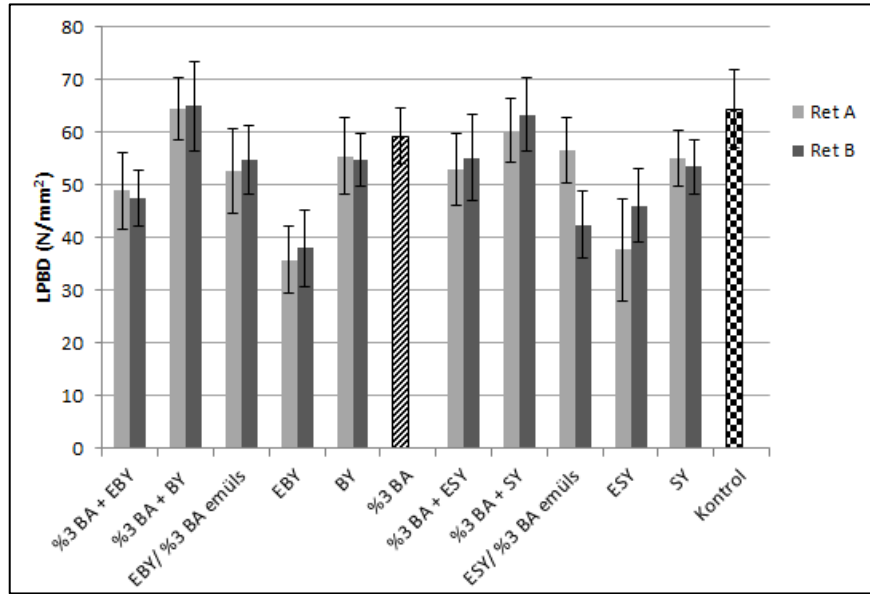
Jebrane vd. (2015b) yaptıkları çalışmada EBY'yi farklı varyasyonlarda sarıçam odununa empenye ettikleri örneklerin direnç özelliklerini kontrol örneklerine göre %16 oranında daha düşük bulmuşlardır. Bu dirençteki düşüşün sebebi olarak da kullanılan asetik asit odundaki karbonhidratların hidrolizine neden olması olarak görmektedirler. Dirençteki azalmanın derecesi de asetik asit konsantrasyonuna, sıcaklığa, maruz kalma süresine bağlı olduğu söylenmektedir. EBY ile empenye ettikleri odunun direnç özellikleri

(ED, EEM, LPBD) önce EBY ardından asetik asit ile emprenye ettikleri odunun direnç özelliklerinden daha yüksek çıkmıştır. Bu durum asetik asit ile ikinci kez emprenye etmenin odunda meydana getirdiği direnç kaybını açıkça göstermektedir.

Terziev ve Panov (2011) EBY ile emprenye ettikleri sarıçam odununda (retensiyon  $100-200 \text{ kg/m}^3$ ) dirençteki artış ile retensiyon arasında doğrusal bir bağlantı olduğunu bulmuşlardır. Yine yapılan bu çalışmada emprenye sonrası polimerizasyon işlemi için örnekler 16 saat asetik asit içinde bekletildikten sonra birkaç ay iklimlendirme odasında tutulmuştur. Bu çalışmada ve Jebrane (2015b) tarafından yapılan çalışmalarda örnekler 14-20 gün boyunca polimerizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Ancak polimerizasyon işleminin uzun ya da kısa olması odunun mekanik özelliklerindeki düşüşü etkilememiştir. Ayrıca EBY'nin tek aşamada oduna emprenye edilmesi iki aşamada oduna emprenye edilmesine göre daha düşük oranda direnç kayıplarına neden olmuştur.

#### 4.3.2. Liflere Paralel Basınç Direnci Değerlerinin İrdelenmesi

Test ve kontrol örneklerine ait örneklerin liflere paralel basınç direncine (LPBD) ait değişim grafiği standart sapmalarıyla birlikte Şekil 61' de verilmiştir.



Şekil 61. Örneklerin Liflere Paralel Basınç Direnci (LPBD) Değerleri

LPBD değeri en düşük EBY (35,86- 38,05 N/mm<sup>2</sup>) ve ESY (37,68- 46,10 N/mm<sup>2</sup>) ile emprenye edilen örneklerde bulunmuştur. Kontrol örneklerinin LPBD değeri 64,40 N/mm<sup>2</sup> bulunmuştur. İstatistiksel anlamda %3 BA + SY ve %3 BA + BY ile emprenye edilen örnekler ve kontrol örnekleri arasında fark bulunmamıştır. Bu varyasyonlar en yüksek LPBD değeri elde edilmiştir.

%3 BA ile emprenye edilen örneklerin LPBD değeri (59,28 N/mm<sup>2</sup>) kontrol örneklerine nazaran daha düşük çıkmıştır. Ancak bu iki varyasyon arasında istatistiksel anlamda bir fark bulunmamıştır.

Bezir yağı ile emprenye edilen örneklerin LPBD değeri 55,54 – 54,75 N/mm<sup>2</sup> bulunmuşken EBY’de bu değerler 35,86-38,05 N/mm<sup>2</sup>’ye düşmüştür. Aynı şekilde SY ile emprenye edilen örneklerin LPBD değeri 55,12-53,53 N/mm<sup>2</sup> iken ESY ile emprenye edilen örneklerde 37,68- 46,10 N/mm<sup>2</sup> olarak bulunmuştur. Yukarıda anlatıldığı üzere epoksitlendirilmiş yağların oduna emprenyesinde ve emprenye sonrasında yağların polimerleştirilmesi sırasında kullanılan asetik asidin odun bileşenleri üzerine yıkımlayıcı etkisinden dolayı örneklerin LPBD değerini düşürmüştür. Bu durumu destekleyici olarak beklenildiği gibi epoksitlendirilmiş yağ içeren varyasyonların LPBD değerleri epoksitlendirilmemiş yağ içeren varyasyonlara göre daha düşük çıkmıştır.

Örneklerin retensiyon miktarı arttıkça yoğunluğun artması nedeniyle daha yüksek LPBD değerleri beklenirdi. Ancak bazı grupların yüksek retensiyonunda düşük retensiyona göre daha düşük LPBD değeri elde edilmiştir. Bunun nedenleri şunlar olabilir: Birincisi asidik yapıya sahip olan borik asit ve asetik asidin odunu hidrolize edip direnç kayıplarına neden olması ikinci ise yüksek yağ retensiyonları odun hücre çeperinde iç basıncı arttırmasıyla hücre çeper tabakalarında çatlaklar ve yapısal değişimler meydana getirmesi sonucu mekanik dirençte azalmalar meydana gelmesinden kaynaklanabilir. (Olsson vd., 2001). Bu durum basınç direnci uygulanan örnekler önce yük uygulamasına karşı koymuş ancak daha sonra hücre kayması olmaksızın örneklerde çatlama ve yıllık halkaların birbirinden ayrıldığı gözlemlenmesiyle desteklenmektedir. Ayrıca epoksi belirli bir sıcaklık derecesinden sonra kırılğan hale gelir. Kırılğan hale gelen epoksi, örneklerin mekanik özelliklerinde düşüşe neden olmuş olabilir.

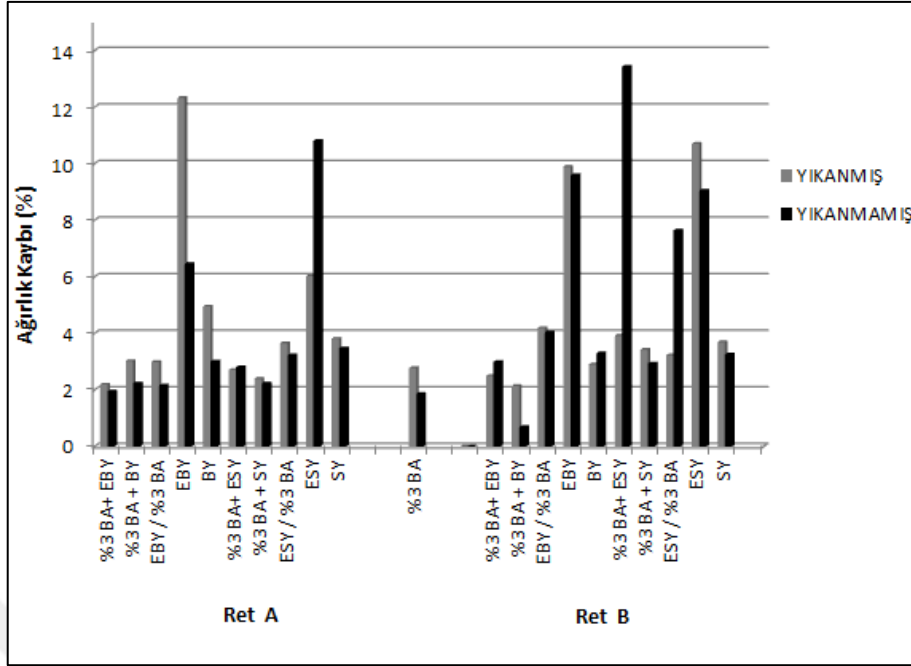
Tomak (2011a) %1, %3 ve %5 konsantrasyondaki borik asit ve bitkisel yağları (findık yağı, soya yağı, atık yağı, mısır yağı, ayçiçek yağı, kanola yağı) çeşitli varyasyonlarda sarıçam odununa emprenye etmiştir ve örneklerin LPBD değerlerini incelemiştir. Kontrol örneklerinin LPBD değerini 49 N/mm<sup>2</sup> bulmuştur. %1 BA ile

emprenye edilen örneklerin LPBD değerini 42,93 N/mm<sup>2</sup>, %2 BA ile emprenye edilenlerin 40,37 N/mm<sup>2</sup> ve %5 BA ile emprenye edilen örneklerin LPBD değerini 38,40 N/mm<sup>2</sup> olarak bulmuştur. Sadece yağlarla emprenye edilen örneklerin LPBD değerlerini 46-51 N/mm<sup>2</sup> arasında elde etmiştir. Borlu bileşikler + bitkisel yağ kombinasyonu ile emprenye ettiği örneklerin LPBD değerini 39-63 N/mm<sup>2</sup> olarak bulmuştur. Ancak yağların retensiyon miktarları 300 kg/m<sup>3</sup>'ten daha fazladır. Aynı çalışmada sadece soya yağı ile emprenye ettiği sarıçam odununun LPBD değerini 48,86 N/mm<sup>2</sup> bulmuşken bu çalışmada 55,12-53,53 N/mm<sup>2</sup> arasındadır. Yine borik asit (%1, %3 ve %5) + soya yağı ile emprenye ettiği örneklerin LPBD değerlerini ise 41,08- 49,66 N/mm<sup>2</sup> arasında bulmuştur. Bu çalışmada ise daha az yağ retensiyon aralığında (80-270 N/mm<sup>2</sup>) %3 BA + SY ile emprenye edilen örneklerin LPBD değeri 60,33-66,36 N/mm<sup>2</sup> arasında bulunmuştur. Bu iki çalışma arasındaki farklılık kontrol örneklerinin LPBD değerleri arasındaki farklılıktan kaynaklanmış olabilir. Tomak vd (2011b) yaptığı çalışmada kontrol örneklerinin LPBD değeri 49 N/mm<sup>2</sup> iken bu çalışmada kullanılan sarıçam örneklerinin LPBD değeri 64,40 N/mm<sup>2</sup> olarak bulunmuştur. Tomak aynı varyasyonları kayın odunu örnekleri üzerinde de test etmiştir. Kayın odunu örneklerinin yağ ve bor işlemlerinden daha az etkilendiği yani kayın odunu ile yapılan emprenye işlemlerinde daha iyi LPBD değerleri elde ettiğini bildirmiştir.

#### **4.4. Biyolojik Testlerin İrdelenmesi**

##### **4.4.1. Mantar Çürüklük Testinin İrdelenmesi**

Esmer çürüklük mantarına (*Coniophora puteana*) maruz bırakılan test ve kontrol örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı Şekil 62'de gösterilmiştir.



Şekil 62. Esmer çürüklük mantarına maruz bırakılan örneklerde ağırlık kaybı (%)

Esmer çürüklük mantarlarından *Coniophora puteana* mantarının saldırısına maruz bırakılan örneklerin kontrol grubunda %61,47'lik ağırlık kaybı tespit edilmiştir. Tüm test grupları kontrol grubuyla kıyaslandığında Şekil 62'de de görüldüğü gibi aralarında önemli bir fark çıkmıştır.

EN 113 standardına göre emprenyeli ağaç malzemenin mantarları karşı etkili olduğunu söyleyebilmek için emprenyeli örneklerde meydana gelen ağırlık kaybının %3'ün (bazı durumlarda %5) altında olması gerekir. %3 BA+ EBY, %3 BA + BY, EBY/%3 BA, BY, %3 BA, %3 BA + ESY, %3 BA+ SY ile emprenye edilen varyasyonlarda ağırlık kaybı %3'ün altında çıkmıştır.

Epoksitlendirilmiş yağların (EBY ve ESY) ağırlık kaybı kontrol örneklerine göre kıyasla oldukça az çıkmıştır. Bu bağlamda epoksitlendirme işleminin kontrol örneklerine göre mantarlara karşı etkili olduğu görülmektedir.

BY ile emprenye edilen örneklerin yıkanmamış grubunda meydana gelen ağırlık kaybı %3,0-3,3 arasında iken EBY ile emprenye edilen örneklerdeki ağırlık kaybı %6,45-8,19 arasında bulunmuştur. Yine SY ile emprenye edilen örneklerin yıkanmamış grubunda ağırlık kaybı %3,25-3,47 arasında iken ESY ile emprenye edilen örneklerde %9,04-10,80 arasındadır. Aynı durum yıkanmış örnekler için de geçerlidir. Yani epoksitlendirilmiş yağların ağırlık kayıpları epoksitlendirilmemişlerden daha yüksek çıkmıştır. Bu durum

epoksitlendirilmiş yağların polimerizasyonu sırasında kullanılan asetik asit hücre çeperi bileşenlerinde yıkımlamalara neden olduğundan dolayı mantar tahribatını arttırdığı yargısına varılabilir. Aynı zamanda yine EBY ve ESY çözeltilerinin hazırlanmasında 70:30 oranında asetik asit kullanılmıştır. Bu durum asetik asitin odun hücre çeperlerinde yıkımlamalar yaptığının açıkça göstergisidir. Çünkü daha önce yapılan çalışmalarda (Köse, 2012; Temiz vd., 2013a) %100 konsantrasyonda hazırlanan EBY ile emprenye edilen örneklerde esmer ve beyaz çürüklük mantarlarına karşı meydana gelen ağırlık kayıpları %3'ün altında bulunmuştur. Bu yapılan çalışmalarda çözelti hazırlanmasında asetik asit kullanılmamıştır, polimerizasyon işlemi de 3 saat boyunca 100 °C'de yapılmıştır

Yapılan bir başka çalışmada piroliz yağı (%10, %20) ve EBY (%100) farklı varyasyonlarda sarıçam odununa emprenye edilmiştir. *Trametes versicolor*, *Coniophora puteana*, *Gloephyllum trabeum*, *Poria placenta* mantarlarına karşı emprenyeli odunda meydana gelen ağırlık kayıpları %3'ün altında bulunmuştur. Bu çalışmada sadece piroliz yağı ile emprenye edilmiş örneklerin ağırlık kayıpları %5'in üzerinde çıkarken EBY ile kombinasyon halinde kullanıldığında iyileşme görülmüştür (Temiz vd., 2013b).

Ayrıca bitkisel yağlar fungusit özelliğe sahip olmadığı için mantar tahribatı için gereken rutubeti engelleyerek odunu mantarların arızından korumaktadırlar. Bu nedenle bu çalışmada bitkisel yağlar borik asit ile ikincil emprenye işlemiyle veya emülsiyon halinde tek seferde emprenye edilerek fungusit etki oluşturulmaya çalışılmıştır. Epoksitlendirilmiş yağların borlu emprenyesinde mantarın neden olduğu ağırlık kaybı sadece epoksitlendirilmiş yağlardaki ağırlık kaybına göre azaltılarak bu hipotez desteklenmiştir.

Mantar odun yapısı içerisinde yaşayıp gelişebilmeleri için odunda lif doygunluk noktasından (%20) daha fazla oranda rutubet olması gerekmektedir. Ağaç malzemeyi mantarlara karşı korumanın en kolay ve etkili yolundan biri de odun rutubet içeriğinin %20'nin altına indirmektedir (Yalınkılıç vd., 1999b). Bilindiği gibi yağların herhangi bir fungusit etkileri bulunmamaktadır sadece hidrofobik yapıları sayesinde odun hücre duvarında hidrofobik bir tabaka oluşturarak odunun su almasını engeller ve mantarların yaşayabilmesi için ihtiyaç duydukları rutubet miktarını düşürürler (Sailer vd., 1998; Temiz vd., 2006; Koski, 2008).

Yıkanmış ve yıkanmamış varyasyonlar arasında istatistiksel anlamda fark bulunmamıştır. Sadece EBY ve ESY ile emprenye edilen örneklerin Ret A grubunda yıkanmış ve yıkanmamış örnekler arasında fark bulunmuştur.



Mantarların odun hücre bileşenlerine yapacağı tahribatı önlemek için iki farklı yol vardır. Ya hücre duvarını tamamen hidrofobikleştirmek ya da glikopironoz halkasındaki hidroksil gruplarını hidrolize etmek. Bunun anlamı herhangi bir emprenye işlemi ile tamamen hidrofobik özellik kazanan ağaç malzeme yine de su alabilir veya kontrol örnekleri ile su alımı açısından çok önemli bir fark çıkmaz. Aynı zamanda hidrofobik özellik kazanan ağaç malzemedede su hücre duvarına penetre olamadığı için önemsiz derecede şişebilir. Ağaç malzemeye hidrofobik özellik kazandırmak için yağ gibi su itici maddelerle emprenye etmek sadece hücre boşluklarının yağ ile dolmasıyla mantarlar için gerekli rutubet miktarı düşürülüp, hücre boşluklarındaki oksijenin de azalmasıyla mantarlara karşı etkili olabilecektir. Ancak odunun hidrofobik özellik göstermesi için yüksek yağ retensiyonları gerekmektedir bu durum hem malzemeyi pahalı hale getirmekte hem de ağaç malzemenin ağırlığını arttırmaktadır. Ayrıca hidrofobik özellik kazandırmak sadece fiziksel olmakta kimyasal olarak bir bağlanma söz konusu olmamaktadır (Temiz vd., 2008c; Hyvönen vd., 2006).

Schneider (1980)'e göre bir bezir yağı molekülü odunda 90 adet su molekülünün yerini alır ve odundaki 6 adet hidrojen bağlanma bölgesini işgal eder. Bununla birlikte su/rutubet hava maruziyetinde bir süre sonra su itici etkinlik azalabilir çünkü hidrofobik madde ve odun arasındaki zayıf Van der Waals bağları daha güçlü olan hidrojen bağları ile yer değiştirebilir. İşte bu nedenle daha uzun süre koruma sağlamak için ahşabın daha derinine nüfuz etmek ve daha fazla retensiyon gerekmektedir.

Tomak (2011a) sadece bitkisel yağlarla (findık yağı, atık yağ, soya yağı, kanola yağı, mısır yağı, ayçiçeği yağı) emprenye ettiği yıkanmamış sarıçam örneklerinde *Coniophora puteana* mantarına karşı ağırlık kayıpları %7-13 arasında, yıkanma sonrasında ağırlık kayıpları ise %10-16 arasında çıktığı bildirmektedir. Sadece yağlarla emprenye etmenin yıkanmış ve yıkanmamış örneklerde çürüklük mantarının neden olduğu ağırlık kayıpları %3'ten fazla olduğu için sadece yağlarla emprenye etmenin mantar saldırılarına karşı etkili olmadığını belirtmiştir.

Temiz vd. (2008c), bitkisel yağla (biyo-yağ) emprenye ettikleri sarıçam odun örneklerinin esmer ve beyaz çürüklük mantarlarına karşı dayanımlarının örneklerin retensiyon miktarına bağlı olduğu ve retensiyon miktarı arttıkça odunun çürüklük mantarlarına karşı dayanımı arttığını belirtmişlerdir. Odunun rutubet içeriği azaldıkça ise odunun mantarlara karşı biyolojik dayanımı artmış olduğu bildirilmiştir.

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

Bu çalışmanın amaçlarından biri de fungusit özellik göstermeyen yağlara iyi bir fungusit etki gösteren borik asit ilave edilerek daha az retensiyon aralığında yağların biyolojik dayanımını arttırmaktır. Yapılan bu kombinasyonlarla yağların fungusit özellikleri iyileştirildiği görülmektedir. Borik asitin fungusit özellik göstermesinin sebebi bor bileşiklerinin mantardaki hüflerin ve sporların anormal gelişmesine neden olup mantar gelişimini durdurmasıdır (Kartal ve Imamura 2004).

Yağlara fungusit katarak biyolojik dayanımlarının artmasıyla ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Bunlardan bazıları şunlardır.

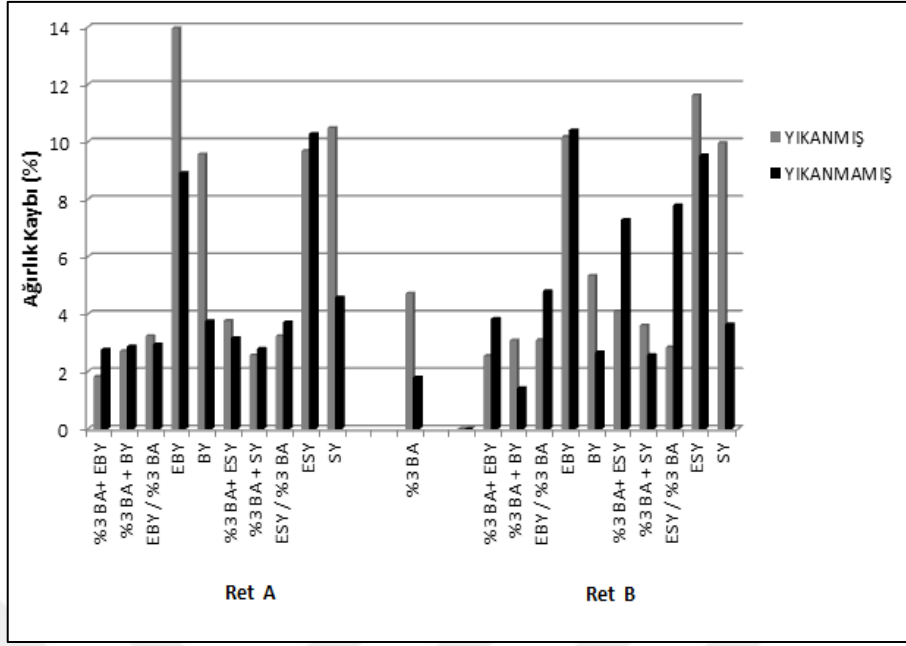
Tomak (2011a) borik asit + yağ kombinasyonu ile emprenye ettiği sarıçam örneklerinin mantarlara karşı %3'ten daha az ağırlık kaybı meydana getirerek yağların mantarlara karşı dayanımının borik asit ilavesi ile iyileştirildiğini belirtmiştir.

Temiz vd. (2006) bezir yağı ve borik asiti farklı kombinasyonlarda sarıçam odununa emprenye etmişler ve *Postia placenta* esmer çürüklük mantarına karşı yıkanmış ve yıkanmamış örneklerin performansını incelemişlerdir. Yıkanmamış örneklerde meydana gelen ağırlık kaybı yıkanmış örneklere göre daha az bulunmuştur. Ayrıca yıkanmamış örneklerden en düşük ağırlık kaybı %3 BA ile emprenye edilen örneklerden sonra bezir yağı ve borik asit kombinasyonunda bulmuşlardır. Böylece bezir yağı ile emprenye edilen örnekler sayesinde odunda borik asitin yıkanmasının engellendiği tespit edilmiştir.

Temiz vd. (2008c) çeşitli biyositler kullanarak (PBA, formik asit, BA, mandalik asit) bezir yağı ve tall yağının biyolojik dayanımını arttırmışlardır. Bunun sebebi olarak da yağların hücre lümenlerinin kapatmasıyla birlikte odunun su almasının engellendiği böylece mantarların da odun içerisine girmesinin önüne geçilmiş olduğu vurgulanmıştır.

Temiz vd. (2008a) yaptıkları bir başka çalışmada sadece tall yağı ile emprenye ettikleri odunun yıkanma işlemi sonrası mantarların neden olduğu ağırlık kayıplarını %6-24 arasında bulurken, önce %2 borik asit ardından tall yağı ile emprenyede odunun biyolojik dayanımının oluşan bu sinerjik etki ile arttığını belirtmişlerdir.

Beyaz çürüklük (*Trametes versicolor*) mantarına maruz bırakılan test ve kontrol örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı Şekil 63'de gösterilmiştir.



Şekil 63. Beyaz çürüklük mantarına maruz bırakılan örneklerde ağırlık kaybı değişimi (%)

Beyaz çürüklük (*Trametes versicolor*) mantarına maruz bırakılan kontrol örneklerinin ağırlık kayıpları %23,35 çıkmıştır. EN 113 standardına göre *Trametes versicolor* beyaz çürüklük saldırısı sonrası kontrol örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı en az %15 ise (testin tamamladığı kabul edilir. *Coniophora puteana* mantarına maruz kalan kontrol örneklerinde ise ağırlık kaybı en az %20 olmalıdır.

Mikroorganizmaların odundaki tahribatı odun rutubeti ile yakından ilişkilidir beyaz çürüklük mantarı odunda tahribat yapabilmesi daha düşük rutubet miktarına ihtiyaç duyarken, esmer çürüklük mantarı biraz daha yüksek rutubete ihtiyacı vardır (Rowell, 2005). Odun rutubet miktarının %20'nin altında olması durumunda ise mantarlar odunda tahribat yapamazlar (Yalınkılıç vd., 1999b)

Yıkamış örnekler içerisinde %3'ten az ağırlık kayıpları %3 BA+EBY (Ret A ve B), %3 BA + BY (Ret A), %3BA + SY (Ret A) ve ESY/%3 BA emüls. (Ret B) de bulunmuşken yıkanmamış örneklerde ise %3 BA+EBY (Ret A), %3 BA+BY (Ret A ve B), EBY/%3 BA emüls. (Ret A), %3 BA + SY (Ret A ve B), %3 BA ile emprenye edilen örneklerde bulunmuştur. %3 BA ile emprenye edilen yıkamış örneklerin ağırlık kayıpları %3'ten fazla (%4,71) bulunmuştur.

Bu yapılan çalışmada epoksitlendirme ile odun yapısında modifikasyon işlemi yapılmaktadır. Odun modifikasyonunda amaç, hücre çeperindeki hidrofilik OH gruplarının

hidrofobik gruplara dönüştürülmesiyle odunun özelliklerini iyileştirmektedir. Bu çalışmada bitkisel yağların epoksitlendirilmesi ile bir nevi odun modifikasyonu işlemi yapılarak suyun bağlanacağı yere yağ asitleri bağlanmıştır. Böylece boyutsal olarak stabil bir malzeme oluşur ve modifikasyona uğratılan odun yapısının denge nem içeriği sayesinde oduna mantar çürüklüğü teşkil edemeyecektir (Hill, 2006).

*Coniophora puteana* mantarına maruz bırakılmış odun örneklerinde olduğu gibi bu örneklerde de EBY ve ESY'deki ağırlık kayıpları BY ve SY'den yüksek çıkmıştır. Ancak borik asit ilavesi ile örneklerin biyolojik dayanımı artırılmıştır. Çalışmanın amacı da fungusit özellik göstermeyen yağlara biyosit eklenerek mantarlara karşı dayanımı arttırmaktı bu konuda başarılı olunmuştur.

Yağların mantarlara karşı tek başına etkili olamayacağı birçok araştırmacı tarafından belirtilmiştir (Temiz vd., 2008a,b; Lyon vd., 2007a; Palanti ve Susco, 2004).

Hem *Coniophora puteana* hem de *Trametes versicolor* mantarına maruz bırakılan bazı varyasyonlarda yıkanmış örneklerdeki ağırlık kayıpları yıkanmamış örneklerden daha az çıkmıştır. Ancak genelde bu varyasyonlarda yıkanmış ve yıkanmamış örnekler arasında istatistiksel anlamda fark çıkmamıştır.

Tomak vd. (2011c) yaptıkları çalışmada bitkisel materyallerden (fındık, ayçiçeği, kanola, soya vb.) elde edilen yağlara borlu bileşenler katarak yaptıkları emprenye işlemi sonrası mantar çürüklük testinde ağırlık kayıpları %7-13 oranında olmuştur. Bu ağırlık kayıpları bitkisel materyallerden elde edilen yağların mantarlara karşı etkili olmadığı sadece suyun hücreye girişini engelleyerek mantarların ihtiyaç duyduğu rutubetin alınmasını engelleyerek etki ettikleri bildirilmektedir.

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

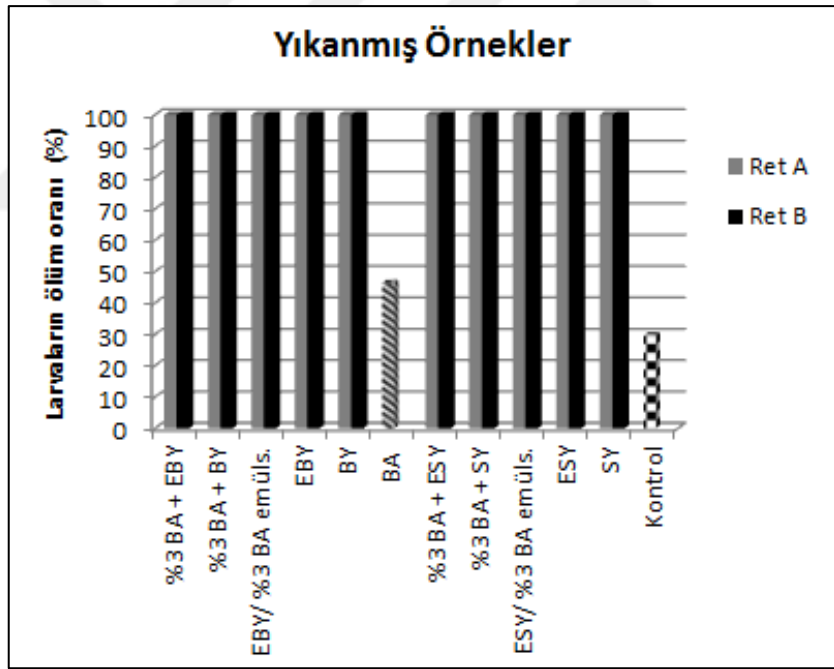
Podgorski vd. (2008) önce biyosit ardından bezir yağı ile emprenye ettikleri odunun biyolojik dayanımının arttığını ancak sadece bezir yağı ile emprenyede mantar, termit ve böcek saldırılarına karşı iyi bir koruma sağlanmadığını belirtmişlerdir.

Alfredsen vd. (2004), 4 farklı kombinasyonda hazırladıkları tall yağı ile emprenye ettikleri odunun mantarlara karşı iyi bir etkinlik göstermesinin sebebinin yağın hidrofobik etkisinden kaynaklandığını belirtmişlerdir.

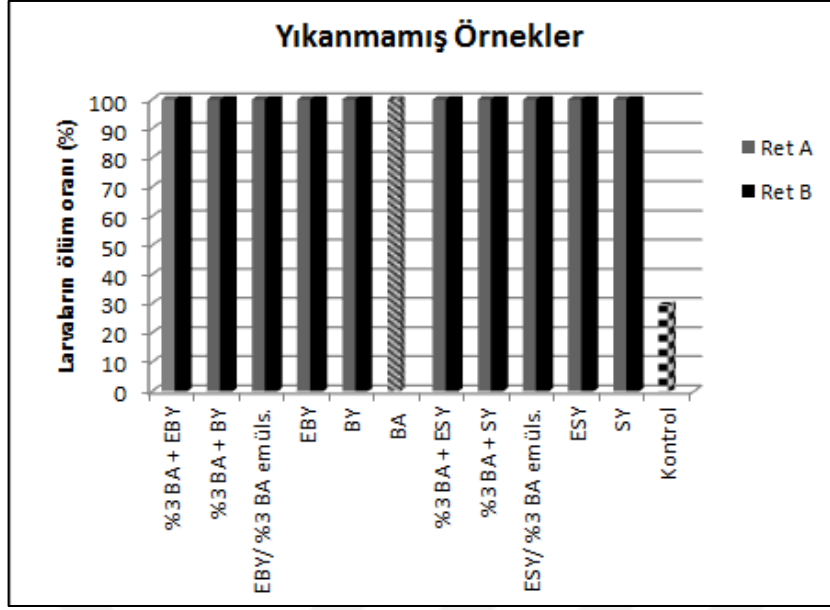
Sailer vd. (1998) kenevir ve bezir yağı ile emprenye ettikleri odun örneklerinde %25'ten daha az rutubet miktarına rastlamışlardır ve böylece emprenyeli odunun düşük rutubetten dolayı mantarlara karşı dayanım gösterdiğini belirtmişlerdir. Oluşan yağ tabakası nedeniyle oduna mantarların arız olmasının önüne geçildiğini ancak yağ ile emprenye etmenin odunu mantarlara karşı sadece kısa vadede koruduğunu vurgulamışlardır.

#### 4.4.2. Böcek Testinin İrdelenmesi

EN 47 (2005) standardına göre yapılan ev teke böceğine (*Hylotrupes bajulus*) karşı emprenyeli test ve kontrol örneklerinin biyolojik dayanımı incelenmiştir. Larvaların ölüm oranı yıkanma testine tabi tutulan odun örnekleri için Şekil 64'te; yıkanma testine tabi tutulmayan odun örnekleri için Şekil 65'de gösterilmiştir.



Şekil 64. Yıkanma testine tabi tutulan odun örneklerindeki larvaların ölüm oranı (%)



Şekil 65. Yıkanma testine tabi tutulmayan odun örneklerindeki larvaların ölüm oranı (%)

Şekil 64 ve 65 incelendiğinde bitkisel yağlar ile emprenye edilen ve yıkanma testine tabi tutulan odun örneklerinde larvaların ölüm oranı %100 bulunmuşken, %3 BA ile emprenye edilen örneklerde ise ölüm oranı %46,4 olarak bulunmuştur. Bu durum yıkanma işlemi sonucu borik asidin büyük bir kısmının odun yapısından yıkanarak uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Yıkanma testi sonuçlarına göre borik asidin %90,03'ü odun yapısından uzaklaştığı bulunmuştur. Borik asit + yağlarla emprenye edilen gruplarda ise daha düşük oranda borik asit odundan yıkanmıştır. Özellikle epoksitlendirilmiş yağlarla borik asit kombinasyonlarında en az oranda borik asit yıkanmıştır. Yıkanma testine tabi tutulmayan bütün test örneklerinde ise larvaların ölüm oranı %100 olarak bulunmuştur. Borik asitle emprenye edilen gruplarda da yıkanma işlemine tabi tutulmadığı için güçlü insektisit özelliğinden dolayı %100 larva ölümü tespit edilmiştir. Kontrol örneklerinde larvaların ölüm oranı test örneklerine göre çok daha düşük çıkmış olup % 26,6 olarak bulunmuştur. Kontrol örneklerinde hayatta kalan larva oranı ise %73,4'tür. Zaten EN 47 standardına göre kontrol örneklerinde larvaların %70'tan fazlası eğer canlı ise testin tamamlandığı kabul edilir.

Epoksitlendirilmiş yağlar ile emprenye edilmiş ve edilmemiş bütün örneklerin *Hylotrupes bajulus* böceğine karşı %100 oranında etkili olduğu görülmüştür.

Temiz vd. (2010b), farklı piroliz sıcaklıkları ve farklı emprenye yöntemleriyle elde edilen biyoyağın *Hylotrupes bajulus* ev teke böceğine karşı EN 47 standardına göre

etkinliğini araştırmışlardır. Biyoyağ ile emprenye edilen Sarıçam (*Pinus sylvestris L.*) örneklerinin *Hylotrupes bajulus* böceğine karşı etkin olduğu belirlenmiştir.

Temiz vd. (2013a) epoksitlendirilmiş bezir yağı ile (%100 konsantrasyonda) emprenye ettikleri sarıçam odun örneklerine uyguladıkları böcek testi (*Hylotrupes bajulus*) sonucu hayatta kalan larva oranını kontrol örneklerine göre daha fazla bulmuşlardır.

Bozkurt vd. (1993) yağ karakterli emprenye maddelerinin ağaç malzemeye iyi penetre olacak şekilde emprenye edildiklerinde böceklere karşı zehirlilik etkisi gösterdiklerini ve suda çözünmedikleri için etkilerinin de uzun sürdüğünü belirtmişlerdir.

Birçok araştırmacı tarafından bitkisel ekstraktlarla vakum-basınç altında emprenye edilen doğal dayanımı düşük ağaç malzemenin iç mekanlarda kullanılması durumunda mantar, böcek ve termitlere karşı oldukça iyi bir koruma sağladıkları bildirilmiştir (Pizzi 1988, Lotz ve Hollaway 1988, Lotz 1993, Dığrak vd. 1999, Şen 2001, Clausen ve Yang 2007).

Yalçın (2012) ticari öneme sahip olan mimoza ve kebrako bitki ekstraktlarının mantar ve böceklere karşı iyi bir odun koruma maddesi olabileceğini bildirmişlerdir.

#### 4.4.3. Biyolojik Testler Sonrası Dayanıklılık Sınıflarının İrdelenmesi

EN 350-1 standardına göre *C.puteana* ve *T. versicolor* mantarına maruz bırakılan yıkanma işlemine tabi tutulan ve tutulmayan örneklerin dayanıklılık sınıfları belirlenmiştir.

Yıkanma işlemine tabi tutulmuş ve *C. puteana* mantarına maruz bırakılan EBY ile emprenye edilen örneklerin Ret A grubu bu mantar türüne karşı “dayanıklı”, diğer varyasyonların ise bu mantar türüne karşı “çok dayanıklı” olduğu bulunmuştur. *C.puteana* mantarına maruz bırakılmış yıkanma işlemine tabi tutulmamış örneklerden ise ESY ile emprenye edilen örneklerin Ret A grubu bu mantar türüne karşı “dayanıklı” iken diğer bütün yıkanma işlemine tabi tutulmamış örnekler bu mantar türüne karşı “çok dayanıklı” olduğu tespit edilmiştir.

*Trametes versicolor* mantarına maruz bırakılan yıkanma işlemine tabi tutulmuş ve tutulmamış örneklerden EBY, ESY, BY, SY ile emprenye edilen örnekler bu mantar türüne karşı “orta dayanıklı” veya “dayanıklı” iken içerisinde BA ilave edilen grupların bu mantar türüne karşı “çok dayanıklı” veya “dayanıklı” sınıfta olduğu görülmüştür. Bu durum yağların fungusit özelliği olmadığının bir göstergesidir. Ancak yine de örnekler bu

mantar türüne karşı oldukça dayanıklı bir durum göstermiştir. %3 BA ile emprenye edilen yıkanmamış örnekler *Trametes versicolor* mantarına karşı “çok dayanıklı” sınıfında iken yıkanmış örnekler ‘dayanıklı’ çıkmıştır. Bunun sebebi daha öncede açıklandığı gibi borik asitin büyük kısmının yıkanma sonrası odundan uzaklaşmasıdır.

Bütün gruplar genel olarak incelendiğinde en kötü dayanıklılık sınıfının “orta dayanıklı” olduğu bu durum yağlarla emprenye edilen ağaç malzemenin biyolojik dayanımı açısından oldukça iyi bir sonuçtur.

Böcek testine tabi tutulan örneklerin EN 350-1 standardına göre dayanıklılık sınıflandırılması incelendiğinde yıkanma işlemine tabi tutulmuş örneklerden %3 BA ile emprenye edilen örnekler dışındaki bütün varyasyonlar *Hylotrupes bajulus* böceğine karşı “dayanıklı” olduğu, %3 BA ile emprenye edilen örneklerin ise bu böcek türüne karşı “elverişli” olduğu yani bu böcek türü %3 BA ile emprenye edilen örneklerde çok az da olsa tahribat yapabilmektedir. Yıkanmamış bütün varyasyonların bu böcek türüne karşı “dayanıklı” olduğu tespit edilmiştir. Bu durum kullanılan yağların böceklere karşı oldukça etkili olduğunu göstermektedir.

#### **4.5. Dış Ortam Testlerinin İrdelenmesi**

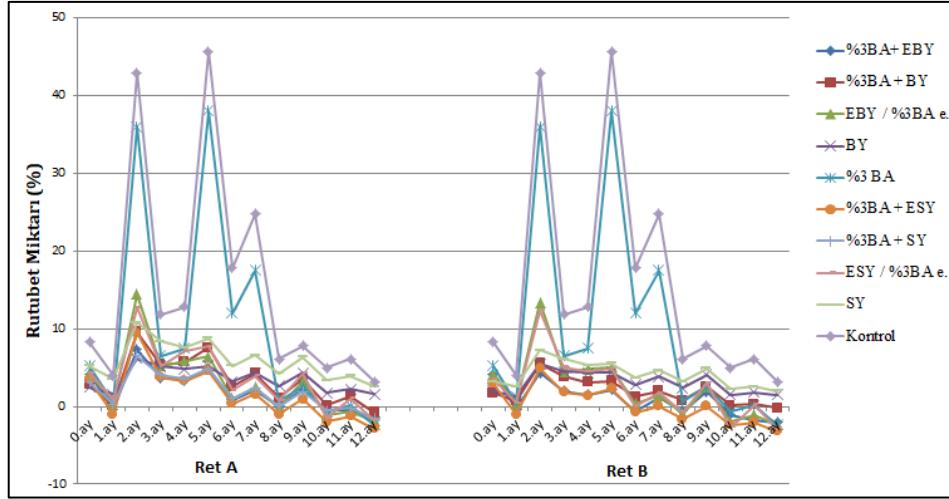
Açık hava etkisine bırakılan ağaç malzeme UV ışınları, rutubet, sıcaklık, rüzgar ve atmosferik faktörlerin etkisiyle bozunmaya başlamaktadır. Odunda renk değişimi, çatlak oluşumu, yüzey yapısının bozunması gibi değişiklikler meydana gelmektedir.

Toprak üstü dış ortama bırakılan örneklerin her ay rutubet miktarları, renk değişimi ve pürüzlülük değerleri belirlenmiştir. Ayrıca bölgenin iklim indeksi ve dayanıklılık sınıfı belirlenmiş olup örneklerde oluşabilecek çevre dostu üst yüzey tabaka oluşumuna bakılmıştır.

##### **4.5.1. Dış Ortamdaki Örneklerin Rutubet Miktarının İrdelenmesi**

Dış ortama bırakılan örneklerin her aya ait rutubet değişimi Şekil 66’da verilmiştir.





Şekil 66. Dış ortama maruz bırakılan örneklerdeki rutubet değişimi (%)

Tablo 66’da verilen örneklerin her aya ait rutubet değişimleri incelendiğinde başlangıç ayı (0.ay) Ağustos 2016’yı ifade etmektedir. Bazı aylarda rutubet içeriğinin yüksek çıkması o aylarda yağışlı gün sayısının yüksek çıkmasından kaynaklandığı söylenebilir.

Yüksek retensiyonlu varyasyonların rutubet içerikleri genelde düşük retensiyonlu varyasyonlardan bir nebze de olsa daha düşük çıkmıştır.

Kontrol örnekleri ve %3 BA ile empenye edilen örneklerin rutubet içerikleri yağlarla empenye edilen varyasyonlara göre çok daha yüksek çıkmıştır. %3 BA ile empenye edilen örneklerin rutubet içeriğinin yüksek çıkması borik asidin higroskopik yapısından dolayıdır. Ayrıca dış ortamda kalma süresi arttıkça odundan borik asit uzaklaştığı için son aylara doğru %3 BA ile empenye edilen odunun rutubeti başlangıca göre düşmüştür.

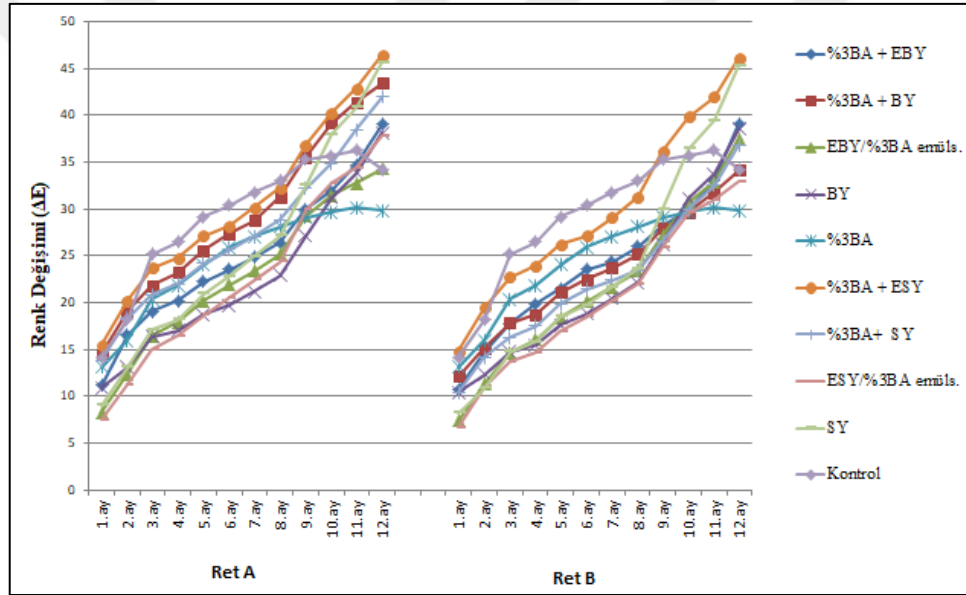
Genel olarak son aylarda rutubet içeriğinin düşmesi odundan borik asitin yıkanmasının yanında o aylarda yağış miktarının düşüp sıcaklığın artmasından da kaynaklanmaktadır.

Ağaç malzeme kendi rutubetinden daha yüksek ortamda bulunduğu anda yani rutubet aldığı anda genişler, kendi rutubetinden daha düşük ortamda ise kuruyarak daralır. Kuruma ile birlikte odundan su uzaklaşır ve daralan lif çeperleri kalınlığın azalmasına neden olur. Kuruma esnasında önce hücre lümenindeki sonra ardından hücre çeperindeki su odundan uzaklaşır (Feist ve Hon, 1984; Feist, 1990; Temiz, 2005a). Bazı aylarda rutubet miktarının fazla bazı aylarda düşük olması o aylara ait iklim verilerinden kaynaklanmaktadır.

Panov ve Terziev (2015) epoksitlendirilmiş ve epoksitlendirilmemiş bezir yağının dış ortam performansını incelemiştir. Mantarlara karşı dayanıklı hale getirmek için borik asit, organik fungusitler ve kreozotla kombinasyon yapmışlardır. EBY'nın rutubet içeriği BY'den yaklaşık %50 oranında daha düşük bulmuşlardır.

#### 4.5.2. Renk Ölçüm Değerlerinin İrdelenmesi

12 ay boyunca dış ortama bırakılan örneklere ait renk değişim grafiği Şekil 67'de verilmiştir.



Şekil 67. Örneklerin aylara bağlı olarak renk değişimi ( $\Delta E^*$ )

Şekil 67'ye göre en yüksek renk değişim ( $\Delta E^*$ ) değerleri kontrol örneklerinde ve %3 BA + ESY ile emprenye edilen örneklerde bulunmuştur. Bu örneklerin renk değişimi 9. aya kadar artış gösterirken 9. Aydan sonra düşüş göstermiştir. Bunun muhtemel sebebi odun yapısının UV ışınlarına maruziyeti sonucunda ligninin tahrip olması ve yağmur suları ile depolimerizasyon ürünlerinin odun yüzeyinden yıkanarak uzaklaşması sonucu yeni yüzeylerin ortaya çıkmasından kaynaklanmış olabilir.

Genel olarak incelendiğine her iki retensiyon türü arasında çok önemli farklılıkları bulunmamıştır.

12 ayın sonunda en yüksek renk değişimi %3 BA+ ESY ile emprenye edilen örneklerin Ret A grubunda (46,45) bulunmuştur. Ancak aynı varyasyonun yani %3 BA + ESY ile emprenye edilen örneklerin Ret B' grubu (46,15), SY ile emprenye edilen örnekler (Ret A- 45,62; Ret B- 45,33) ve %3 BA + BY ile emprenye edilen örneklerin Ret A grubu (43,48) arasında istatistiksel anlamda fark bulunmamıştır.

12 ay sonunda kontrol örneklerin renk değişimi 34,23 olarak bulunmuştur. 12 ay sonunda yağlarla emprenye edilen örneklerin renk değişimi kontrol örneklerinden daha düşük çıkmıştır. Bunun muhtemel nedenleri yağlarla emprenye edilen örneklerin özellikle 11. aydan sonra küflenme mantarının neden olduğu koyu renkleşmedir. Bu koyu renkleşme küf mantarlarının odun yüzeyinde koruyucu tabaka oluşturması ile meydana gelmiştir. Halbuki Şekil 70'deki görüntülerde görüldüğü üzere kontrol örneklerinde ise UV ışınlarının neden olduğu fotodegradasyondan dolayı odunun rengi grileşmiştir. Bir neden ise zaman içerisinde odun yüzeyinde herhangi bir UV ışınına maruz kalmayan yeni tabakanın açığa çıkmasıdır. Feist (1990)'e göre UV ışını, odun yüzeyinden en fazla 75 µm derinliğe inebilmektedir. Bir yıl içerisinde ise en fazla 65 µm derinliğe inebilen UV ışınlarına maruz kalan odun yüzeyinden herhangi bir UV ışınına maruz kalmayan tabaka açığa çıkmaktadır. Bu yeni çıkan tabaka sayesinde 12 ay sonunda kontrol örneklerinin renk değişimi test örneklerinden daha düşük çıkmıştır.

12 ay sonunda en düşük renk değişimi ise %3 BA ile emprenye edilen örneklerde (29,32) ve ESY/%3 BA emüls. ile (32,95) emprenye edilen örneklerde bulunmuştur. Bu iki varyasyon arasında istatistiksel anlamda fark bulunmamıştır.

12 ay sonunda borik asit ve yağ kombinasyonları içerisinde genel olarak en düşük renk değişimi emülsiyon tekniği ile emprenye edilen epoksitlendirilmiş yağlarda elde edilmiştir.

Örneklerin 12 ay sonundaki ışık stabiliteleri ( $\Delta L$ ) incelendiğinde ise en düşük ışık stabilitesi %3BA + ESY ile emprenye edilen örnekleri Ret A grubunda (35,42); en yüksek ise %3 BA + BY ile emprenye edilen örneklerin Ret B grubunda (-18,75) tespit edilmiştir. Kontrol örneklerinin  $\Delta L$  değeri ise -26,42 olarak bulunmuştur. Bütün varyasyonlarda  $\Delta L$  değeri negatiftir.  $\Delta L$  değerinin pozitif olması odun yüzeyinin daha açık bir renk aldığını ifade etmektedir. İlk aydan itibaren UV ışınına maruz kalan odun örneklerinin  $\Delta L$  değerleri ilk aydan 12. ayın sonuna kadar hep negatif çıkmıştır. Bu beklenen bir durumdur.

$\Delta a$ , kromotografik koordinatlardaki değişimi ifade etmektedir. Yani  $\Delta a$  değeri pozitif ise odun yüzeyinin kırmızimsı, negatif ise yeşilimsi renk aldığını göstermektedir. Buna göre 12 ay sonunda bütün örnekler yeşilimsi bir renk almıştır.

$\Delta b$  değerinin pozitif olması odunda sarımsı rengin, negatif olması ise mavimsi rengin arttığını ifade etmektedir. 12 ay sonunda bütün varyasyonlarda mavimsi renk elde edilmiştir.

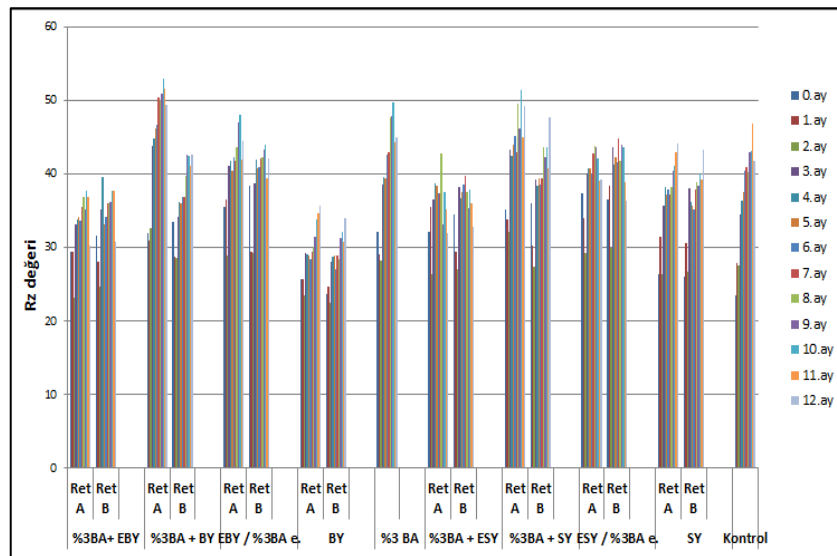
12 ay boyunca dış ortama bırakılacak ağaç malzemenin ESY/%3 BA emülsiyonu ile 170-270 kg/m<sup>3</sup> (Ret B) aralığında emprenye edilmesi kontrol örneklerine göre daha az renk değişimi meydana getirecektir.

12 ay sonunda kontrol örnekleriyle istatistiksel anlamda aynı renk değişim değerine sahip olan varyasyonlar ise şunlardır: %3 BA+ BY (Ret B), EBY/%3 BA emüls. (Ret A ve B) ve ESY/%3 BA emüls. (Ret A) ile emprenye edilen varyasyonlar.

Dış ortamda iyi bir performans sergileyen epoksitlendirilmiş yağların kreozotun yerine geçebileceği umudu vermektedir. Bilindiği üzere kreozotun kullanımı çoğu ülkede yasaklanmış Avrupa'da ise 2018 yılına kadar kullanımına izin verilmektedir (Panov ve Terziev, 2015).

#### 4.5.3. Yüzey Pürüzlülüğü Değerlerinin İrdelenmesi

Dış ortama bırakılan örneklerin her aya ait Rz yüzey pürüzlülük değeri Şekil 68'de gösterilmiştir.



Şekil 68. Örneklerin her aya ait Rz yüzey pürüzlülük değerleri

Örneklerin Rz yüzey pürüzlülük değerleri incelendiğinde 12 ay sonunda en düşük değer %3 BA + EBY ile emprenye edilen örneklerin Ret A grubunda (30,21) tespit edilirken; en yüksek Rz değeri %3 BA + SY ile emprenye edilen örneklerin Ret A grubunda (49,13) bulunmuştur. 12 ayın sonunda kontrol örneklerinin Rz değeri 41,82 olarak bulunmuştur.

12 ay sonunda %3 BA ile emprenye edilen örneklerin yüzey pürüzlülük değeri (45,00) kontrol örneklerin yüzey pürüzlülük değerlerinden (41,82) bir miktar daha yüksek çıkmıştır.

Şekil 68 genel olarak (tüm aylar dahil) incelendiğinde en düşük yüzey pürüzlülük değerlerinin ortalaması BY ile emprenye edilen örneklerde tespit edilirken; en yüksek ortalama %3 BA + SY ve %3 BA + BY ile emprenye edilen örneklerde görülmektedir.

Epoksitlendirilmiş yağ içeren varyasyonların pürüzlülük değerleri genel olarak epoksitlendirilmemiş yağlarınkinden daha düşük çıkmıştır.

Bütün varyasyonlarda dış ortamda bekletme süresi arttıkça örneklerin genelde pürüzlülük değerleri artmıştır.

Genelde yüksek retensiyona sahip varyasyonların pürüzlülük değeri düşük retensiyona sahip olanlara göre daha düşük çıkmıştır. Dış ortamda bekletme süresi arttıkça örneklerin pürüzlülük değerleri artış göstermiştir.

Bilindiği gibi Rz en yüksek ve en alçak 5 noktanın ortalama değerini verirken; Ra profil ortalama çizgisindeki sapmaların aritmetik ortalamasıdır. 12 ay sonundaki Ra pürüzlülük değerleri incelendiğinde en yüksek pürüzlülük değeri kontrol örneklerinde (9,82) bulunmuştur. Bütün test gruplarında ise 4,23 - 6,83 aralığında pürüzlülük değeri elde edilmiştir. Ancak Ra ortalama pürüzlülük parametresi, yüzeyin yapısı hakkında tam bir bilgi vermek için yeterli değildir bu yüzden çalışmalarda daha çok Rz pürüzlülük değerleri incelenmektedir.

Heterojen bir yapıya sahip olan ağaç malzemenin farklı yüzey pürüzlülük değerlerine sahip olmasında birçok faktör etkilidir. Bunlar odundaki ilkbahar ve yaz odunu oranı, yıllık halka genişliği, depolama koşulları, kurutma sıcaklığı, ağaç malzemenin kesilme yönü gibi faktörlerdir (Temiz vd., 2005a)

Dış ortamda ağaç malzeme UV ışını, su, oksijen, sıcaklık ve atmosferik kirlilik (SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> vb.) gibi faktörlere maruz kaldığında bozunmaya uğramaktadır. Bundan dolayı odun maruz kaldığı bölgenin iklim koşullarından önemli derecede etkilenmektedir. Zaman içerisinde odunda lif kıvrıkları ve çatlaklar oluşmaya başlar. Bu değişikliğe sebep olan en

önemli etken nemdir. Dış ortamda yağmura maruz kalan odunda su molekülleri yüzeye mekanik olarak çarpmakta ve odun yüzeyinden bozunma ürünlerini yıkayarak uzaklaştırmaktadır. Odun yüzeyine çarpan suyun etkisiyle hidrolize olan karbonhidratlar ve reaksiyon ürünleri odundan uzaklaşmakta, yüzeyde pürüzlü hale gelmekte ve çatlaklar oluşmaktadır (Feist ve Hon, 1984; Feist 1990; Williams, 2005).

Dış havaya maruz bırakılan örneklerde ışık ve suyun etkisiyle koyu renk oluşmakta, makro ve mikro çatlaklar meydana gelmektedir. Hücre çeperindeki bağların azalmasıyla degradasyon meydana gelmekte bozunmaya uğramış kısımlar yağmur sularıyla yıkanıp odundan uzaklaşır. Dış hava koşullarının odunda yaptığı değişiklikler; orta lamelin kaybolması, odundaki geçitlerin hasara uğraması, mikro çatlakların oluşmasıdır (Feist ve Hon, 1984; Temiz, 2005a). Dış havaya maruz kalan örneklerin yüzeylerinde bu mikro çatlaklardan dolayı pürüzlülük görülmektedir.

#### **4.5.4. Dış Ortam Testi Sonrası Dayanıklılık Sınıflarının İrdelenmesi**

Scheffer (1971) metoduna göre 2016-2017 yılı iklimsel verileri kullanarak Trabzon bölgesi için hesaplanan iklim indeks değeri 76,71 olarak bulunmuştur. Scheffer'e göre iklim indeks değeri 65'in üzerinde olan bölgeler yüksek çürüme riskine sahiptir. Köse vd. (2013). 2012 iklim verileri dahilinde Scheffer methoduna göre Trabzon bölgesi için hesapladıkları iklim indeksi değerini 79,7 bularak bu bölgenin yüksek çürüme riskinde olduğunu belirtmişlerdir. Taştan (2009) 1975-2008 yıllarına ait iklim verilerini kullanarak Trabzon'un Scheffer metoduna göre iklim indeksini 80 olarak bulmuştur. Trabzon bölgesinin çürüme riski açısından yüksek risk taşıdığını belirtmiştir.

Dış ortamda toprak üstüne bırakılan örneklerin AWP A E7 standardına göre çürüklük dereceleri hesaplanmıştır. Dayanıklılık sınıflandırılması incelendiğinde 11. aya kadar kontrol örnekleri hariç diğer varyasyonlar sağlam çıkarken (çürüklük derecesi 10) 11. aydan sonra mikroorganizmalar odunun bazı bölgelerinde renklenme ve yumuşamaya neden olmuştur ve çürüklük derecesi 9,5 olarak belirlenmiştir.

Kontrol örnekleri hariç diğer emprenyeli örnekler 11. aya kadar mikroorganizmaların odunda neden olduğu herhangi bir çürüklük, yumuşama ve renklenme söz konusu değildir. Bazı örneklerde odun üst yüzey tabaka oluşumundan kaynaklı koyulaşma olduğu görülmektedir. Bununla ilgili bilgi 4.5.5'de verilmiştir.

Kontrol örnekleri 9. aya kadar sağlam iken 9. aydan sonra mikrorganizmalar örneklerin bazı bölgelerinde yumuşamaya veya renklenmeye neden olmuştur.

Emprenyeli ağaç malzemede 12 ay boyunca herhangi bir çürüme riski görülmemiştir. Sadece bazı örneklerde küf mantarlarının neden olduğu koyu renkleşmeden dolayı çevre dostu üst yüzey tabaka oluşumu görülmüştür.

Ahmed vd. (2008) fibronil ve TMB'yi bezir yağı içerisine katmış ve ağaç malzemeyi bu karışım ile emprenye etmiştir. 4 yıl boyunca arazi testine (toprakla temas) tabi tuttukları odunun mantar saldırılarına karşı iyi bir etkinlik gösterdiği ve bu emprenye maddesinin tehlike sınıfı 3 ve 4 olarak yerlerde kullanılabileceğini belirtmişlerdir. Bezir yağının odun yüzeyinde bir film tabakası oluşturarak biyolojik bozunmalara karşı koruma sağladığını belirtmişlerdir.

Palanti ve Susco (2004) bitkisel-mineral yağ + propikanazol/ tebukanazol karışımı ile emprenye edilen odunun biyolojik dayanımını incelemişlerdir ve arazi testlerinde (ENV 12037 ve EN 252) yüksek dayanım elde etmişlerdir ve dayanıklılık oranının bakır esaslı emprenye maddelerine rakip olabilecek kadar iyi sonuçlar elde ettiklerini belirtmişlerdir.

Treu vd. (2004) dış hava koşullarına maruz bıraktıkları maleiklendirilmiş ve polimerleştirilmiş bezir yağının oldukça iyi bir dayanım sergilediğini, esmer ve mavi renk mantarlarına karşı iyi bir koruma etkisi gösterdiklerini belirtmişlerdir. Maleiklendirilmiş bezir yağının iyi bir odun koruma maddesi olabileceğini bildirmişlerdir.

#### 4.5.5. Çevre Dostu Üst Yüzey Tabaka Oluşumunun İrdelenmesi

Daha önce yapılan çalışmalarda yağ ile emprenye edilmiş odun yüzeyinde *Aureobasidium* küf mantarının neden olduğu koyu renk ile örnekte çevre dostu üst yüzey tabaka oluşumu gerçekleştiği bildirilmektedir. Bu mantarın cinsi de kullanılan yağa ve odun türüne göre değişiklik gösterebilmektedir. Yapılan bir başka çalışmada yağ ile emprenye edilen odunda *Aureobasidium melanogenum* küf mantarının etkili olduğunu ve yüzeyde bir tabaka oluşmasına sebep olduğu görülmüştür (Van Nieuwenhuijzen vd., 2016). Yağ ile emprenye edilen odunların dış ortamda kullanılması ile oluşan bu çevre dostu üst yüzey tabaka ile ağaç malzemeye koruyucu bir özellik sağlamak ve oduna diğer mantarların arız olmasına engel olmaktadır.

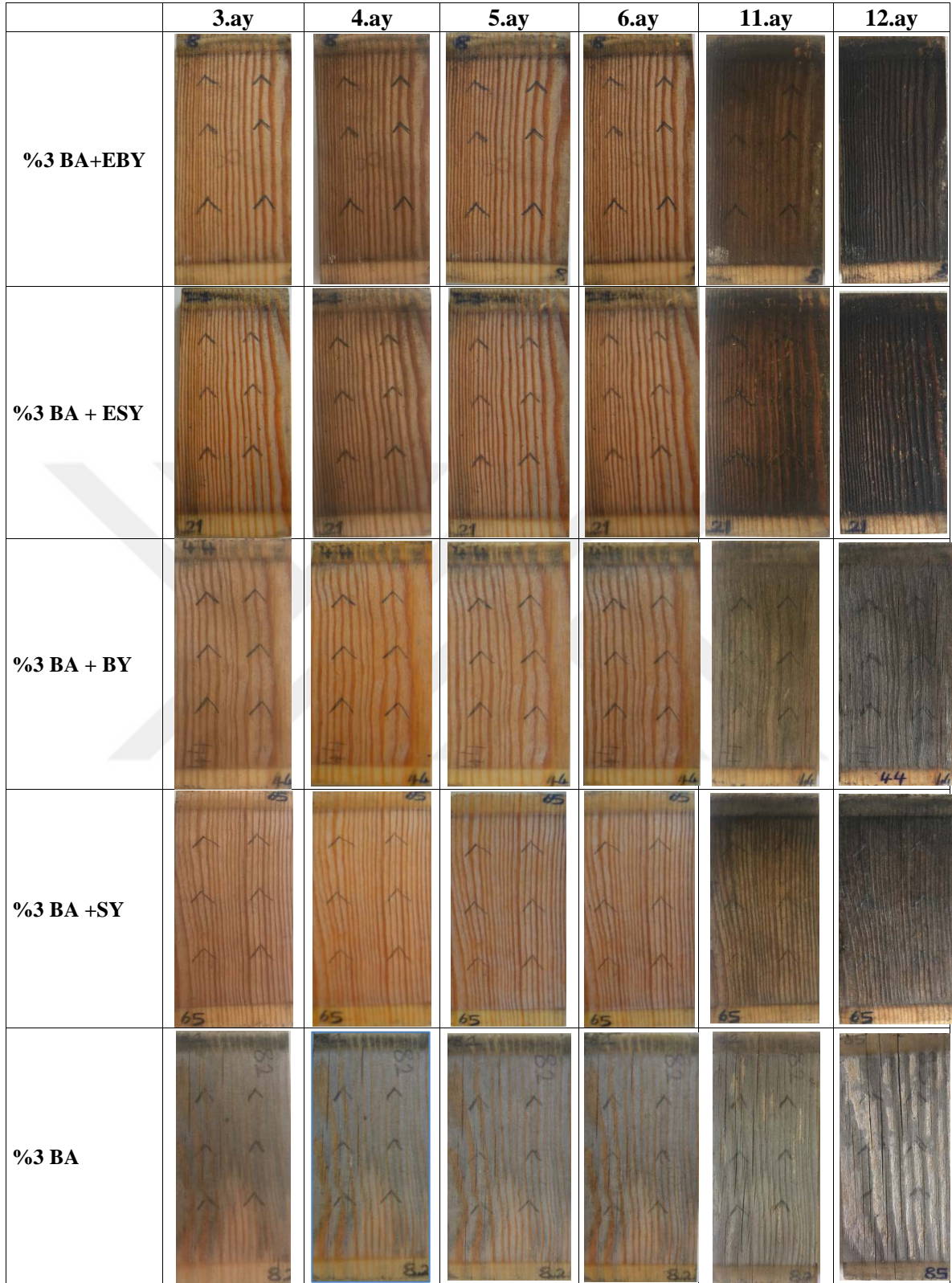
%3 BA+ EBY ve %3 BA + ESY ile emprenye edilen örneklerde 11.ayda çevre dostu üst yüzey tabaka oluşumu başlamıştır. Kontrol örnekleri ve %3 BA ile emprenye edilen

varyasyonlarda ise %90'dan fazla koyu renkleşme görülmemiştir. Bitkisel yağlar ile emprenye edilen örneklerin yüzeylerinde görülen bu koruyucu tabakanın literatürde de belirtilen *Aureobasidium* küf mantarının neden olduğu düşünülmektedir. Bu sonuca yapılan diğer çalışmalardaki görsel benzerlikler dikkate alınarak varılmıştır.

Genel olarak yağlarla emprenye edilen varyasyonlarda kontrol örneklerine göre daha az çatlak görülmüştür. Örneklerde beyaz, esmer veya yumuşak çürüklük mantarlarının neden olduğu herhangi bir kanıt bulunmamıştır. Ancak bitkisel yağlar ile emprenye edilen örneklerde meydana gelen koyu renkleşmenin çoğunlukla *Aureobasidium pullans* mantarının odun yüzeyinde bir tabaka oluşturduğu ve diğer mikroorganizmaların gelişimine engel olduğu bildirilmektedir. Jebrane vd. (2015b) EBY ve BY ile emprenye ettikleri sarıçam odununun dış ortam performansını incelemişlerdir ve odunda meydana gelen bu koyu renkleşmenin bu mantar türünün neden olduğunu düşünmüşlerdir.































Dış ortama maruz bırakılan örneklerin 3, 4, 5, 6, 11 ve 12. ay sonundaki makroskobik görüntüleri Şekil 69'da verilmiştir.





Şekil 69. Dış ortamdaki test ve kontrol örneklerinin makroskobik görünümü

Şekil 69'un devamı

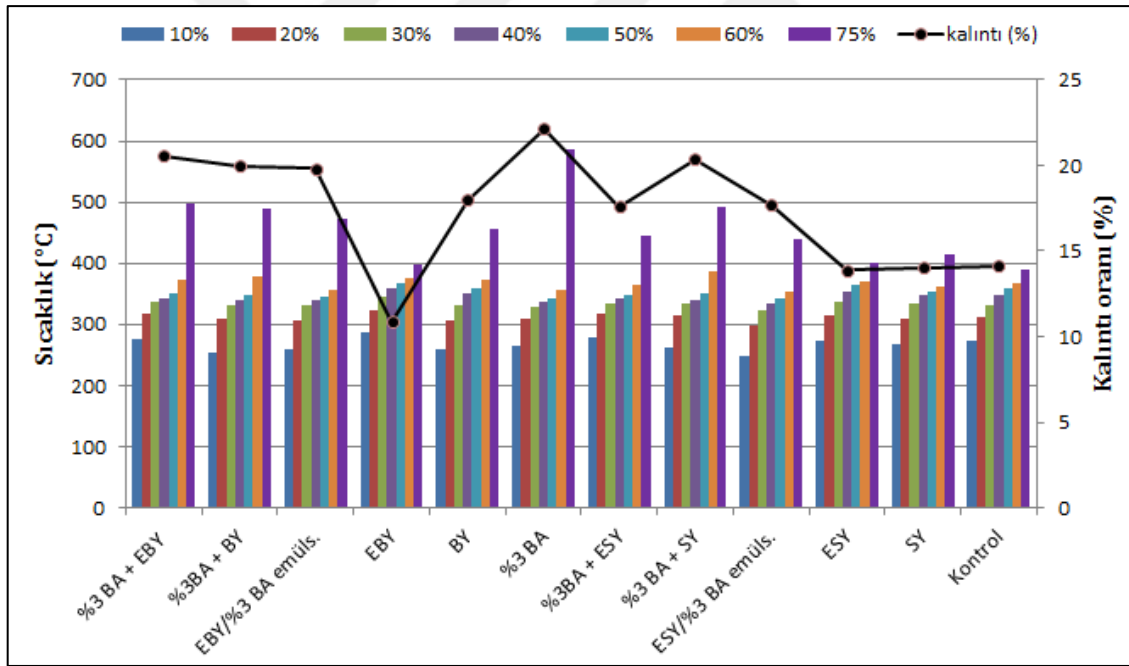
	3.ay	4.ay	5.ay	6.ay	11.ay	12.ay
<b>EBY/%3 BA emüls</b>						
<b>ESY/%3 BA emüls</b>						
<b>SY</b>						
<b>BY</b>						
<b>Kontrol</b>						

## 4.6. Termal Testlerin İrdelenmesi

### 4.6.1. Termal Kütle Analize (TGA) Ait Verilerin İrdelenmesi

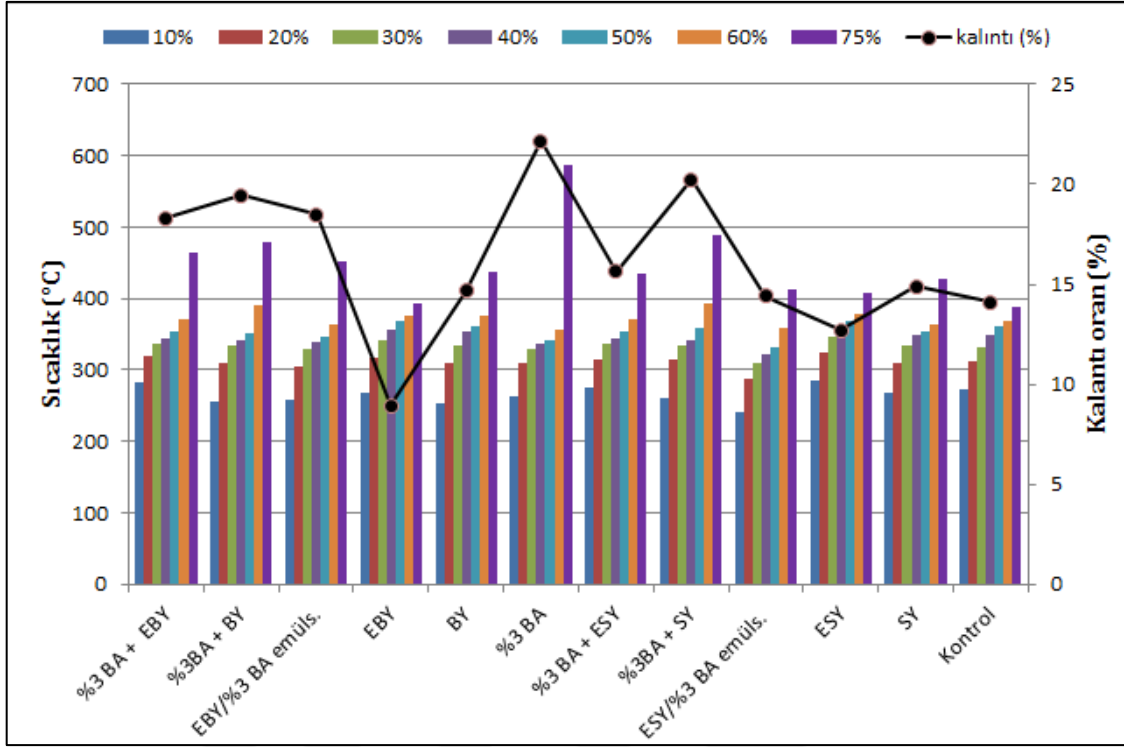
TGA ağırlığın yani numunenin kütlesinin, numunenin sıcaklığına ya da zamana göre ölçümüdür. Numune genel olarak sabit sıcaklık değerinde ısıtılır ya da sabit bir sıcaklıkta tutulur. TGA kontrollü örneklerle doğrusal olmayan sıcaklık programları da kullanılabilir. Sıcaklık programı seçimi numune hakkında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

TG analizine tabi tutulan varyasyonların TG eğrileri ve kalıntı oranları Ret A grupları için Şekil 70’de; Ret B grupları için Şekil 71’de gösterilmiştir.



Şekil 70. Varyasyonların Ret A grubuna ait TGA analizi





Şekil 71. Varyasyonların Ret B grubuna ait TGA analizi

Termogravimetrik analizde ilk olarak hemiselülozların termal bozunması daha sonra ise selülozların bozunması meydana gelmektedir. Dehidrasyon, depolimerizasyon, oksidasyon, CO<sub>2</sub> oluşumu, karbonil ve karboksil gruplarının oluşumu nedeniyle termal degradasyon düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Yüksek sıcaklıkta ise hızlı bir şekilde buharlaşma meydana gelir. Hemiselüloz ve selülozun aksine ligninin bozunması uzun bir zaman alır (Guo vd., 2000; Nassar vd., 1999).

Şekil 70 ve 71 incelendiğinde örneklerdeki ağırlık kayıplarının 200 °C'den sonra başladığı görülmüştür. Bunun nedeni odun hücre bileşenlerinin termal bozunmasının genelde 200°C'den sonra başlamasıdır. Odunda lignoselülozik termal bozunmanın 100 °C'den sonra odundan suyun buharlaşması ile başladığı ancak bu oranın 200 °C'ye kadar ihmal edilecek kadar düşük olduğu tespit edilmiştir. Odunda 100-250 °C aralığında ekstraktif maddelerin bozunması, 210-350 °C aralığında ise hemiselüloz ve selülozun amorf kısmının bozularak metanol, asetik asit ve furfural gibi uçuculara döndüğü belirlenmiştir. Lignin bileşenlerinin termal bozunmasının ise ancak 350-500 °C aralığında gerçekleştiği belirlenmiştir (Bilba ve Ouensanga, 1996; Qinqwen vd., 2006).

%3 BA ile emprenye edilen örneklerin bozunma sıcaklığı borik asit + yağ ile emprenye edilen bazı gruplara göre daha düşük çıkmasına rağmen 790°C de kalıntı oranı diğer bütün gruplara göre daha yüksek çıkmıştır. Bunun muhtemel sebebi borik asitin yanmaya karşı dirençli bir kimyasal olmasıdır.

Şekil 70 ve 71 incelendiğinde örneklerde 300 °C ye kadar ani ve hızlı bozunma meydana gelmiş, sıcaklık arttıkça bozunma hızı tedrici olarak artmıştır. 350°C' den sonra test örneklerindeki bozunma hızlı ve ani olurken kontrol örneklerinde daha yavaş ve tedrici bir bozunma meydana gelmiştir. Özellikle borik asitli gruplarla sadece yağlar ile emprenye edilen odun örnekleri arasındaki bozunma sıcaklığı farklılığı belirginleşmiştir.

Literatür incelendiğinde 350°C den sonra bozunma hızının hızlı bir şekilde arttığı ancak borik asit gibi yanmayı geciktirici maddenin ilave edilmesi ile bu oranının düştüğü görülmüştür.

Borlu bileşikler ile emprenye edilen örneklerin bozunma sıcaklığı kontrol örneklerine göre daha düşük olmasına rağmen kalıntı oranı en yüksek bu grupta çıkmıştır. Bunun muhtemel sebebi borlu bileşiklerle emprenyeli gruplarda kömüleşmiş yapı artmakta bu da kalıntı miktarının arttırmaktadır (Chen, 2008).

790 °C' de örneklerdeki kalıntı oranları incelendiğinde borik asit + yağ ile emprenye edilen gruplardaki kalıntı oranı sadece yağ ile emprenye edilen gruplara göre daha yüksek çıkmıştır. Bu durum borik asitin kömürleşmesiyle odundaki ağırlık miktarını arttırmamasından kaynaklanmaktadır.

Epoksitlendirilmiş yağlardaki (EBY ve ESY) kalıntı miktarı epoksitlendirilmemiş yağlara göre çok daha düşük çıkmıştır. Bu durum epoksitlendirme sırasında kullanılan asetik asitten kaynaklandığı söylenebilir.

#### **4.6.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizine (DSC) Ait Verilerin İrdelenmesi**

DSC'de örnek ve referans arasındaki ısı akışının ölçülmesi sistemine dayanır. Örnek ve referansın sıcaklığı düzenli bir şekilde artırılır ancak her ikisinin sıcaklığının aynı olması için gerekli örneğin ısıyı artırılıp örneklerin sıcaklıkları dengelenir. Bu ilave edilen ısı örnekte oluşan endotermik veya ekzotermik reaksiyonlar sonucu kaybedilen veya kazanılan ısıya karşılık gelir. Eğer endotermik bir reaksiyon meydana geliyorsa örnek ile referansın aynı sıcaklıkta olması için ısıtıcıların gücü artırılır. Egzotermik reaksiyonda ise

sıcaklıkları dengelemek için ısıtıcıların gücü azaltılarak soğuma meydana getirilir. DSC eğrilerinde yukarı yönlü pik endotermik reaksiyonu, aşağı yönlü pik ise egzotermik reaksiyonu ifade etmektedir.

DSC analizine tabi tutulan kontrol örneklerinin erime sıcaklığı ( $T_m$ )  $373,56$  ° C. Sadece EBY ve sadece ESY ile emprenye edilen örneklerin erime sıcaklıkları kontrol örneklerinden biraz daha yüksek veya önemsenmeyecek kadar daha az çıkmıştır. Diğer bütün varyasyonların erime sıcaklıkları kontrol örneklerine göre daha düşük bulunmuştur.

Epoksitlendirilmiş yağların erime sıcaklıkları epoksitlendirilmemiş yağlara nazaran bir miktar daha yüksek çıkmıştır.

## **4.7. Analitik Testlerin İrdelenmesi**

### **4.7.1. Emprenyeli Odun Örneklerinin FTIR Spektrumlarının İrdelenmesi**

FTIR analizi  $4000-400$   $\text{cm}^{-1}$  dalga aralığında tarama yapılarak emprenyeli ve kontrol örnekleri üzerinde yapılmıştır.

Bulgular 3.1.2.deki Tablo 18'de de belirtildiği üzere  $3010$   $\text{cm}^{-1}$  piki alkil grupları ifade eder ve çifte bağ ile karakterize edilir. Bu pik sadece epoksitlendirilmemiş yağlarda görülür. Çünkü çifte bağlar sadece epoksitlendirilmemiş olan yağlarda bulunmaktadır. Bilindiği gibi epoksitlendirme ile çifte bağlar yıkılmaktadır. Epoksitlendirme derecesi arttıkça bu pik düşüş gösterir (Chen, 2002) Aynı şekilde  $1654$   $\text{cm}^{-1}$  piki de C=C titreşimini göstermektedir.

Sadece epoksitlendirilmiş yağlarda görülen pik ise  $822\text{cm}^{-1}$  pikidir. Bu pik epoksi halkalarında oluşan C-O-C bağı ifade etmektedir. Bu pikin varlığı epoksitlendirme işleminin gerçekleşip odundaki çifte bağların ayrıştığını göstermektedir.

Hem epoksitlendirilmemiş hem de epoksitlendirilmiş yağlarda bulunabilen piklerin tanımlanması ise şu şekildedir.

$2925$  ve  $2855$   $\text{cm}^{-1}$  piki  $\text{CH}_2$  ve  $\text{CH}_3$ 'teki asimetrik ( $\nu_a$ ) ve simetrik ( $\nu_s$ ) C-H titreşimi ifade etmektedir. Bu pikler yeni fonksiyonel grupların ortaya çıktığının göstergesidir.

$1740$   $\text{cm}^{-1}$  piki esterlerdeki C=O titreşimini yani odundaki iki karbonil grubu (yağa aşılmalı asetil grupları ile trigliseridler) ifade etmektedir. Bu pik hidroksil, asetil ve eter gruplarına yol açan halka açma ürünleri için karakteristiktir. Aynı zamanda bu pikteki artışlar hemiselülozun bozunmasını ifade etmektedir. Özellikle epoksitlendirilmiş yağlarla

emprenye edilen gruplarda bu pik epoksitlendirilmemiş yağlarla emprenye edilen örneklerdeki pike göre bir miktar daha fazladır. Asetik asit odunun hücre bileşenlerine olumsuz yönde etki etmiş olabilir. Mekanik testte direnç özelliklerinin düşük çıkmasının sebebi bundan kaynaklanmış olabilir.

1590, 1505, 1270 ve 1230  $\text{cm}^{-1}$  piklerindeki küçük azalmalar lignin yapılarındaki değişimi gösterirken; 1168 ve 895  $\text{cm}^{-1}$  piklerindeki azalmalar hemiselüloz ve selüloz yapılarının bozunmaya başladığını ya da bozunduğunu ifade etmektedir.

1654  $\text{cm}^{-1}$  piki epoksitlendirilmiş yağlarda görülmez. Bu pik epoksitlendirilmemiş yağlara özgü bir piktir

1373  $\text{cm}^{-1}$  piki  $\text{CH}_2$ 'deki makaslamayı ( $\delta$ ) ifade etmektedir. Bu bant yoğunluğundaki artış odunun hidroksil grupları ile yağın epoksi grupları arasındaki reaksiyon sonucunda eter gruplarındaki artışın göstergesidir (Silverstein vd., 1991; Pandey vd. 2010).

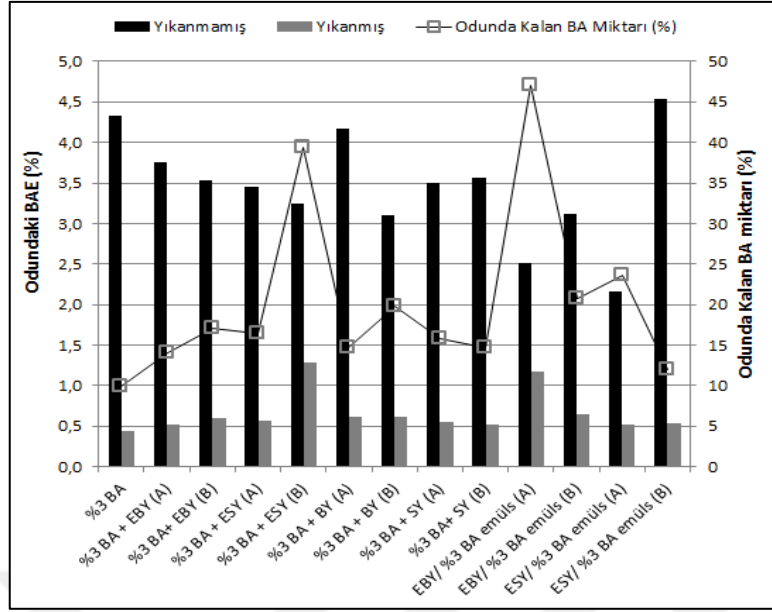
1243  $\text{cm}^{-1}$ , 1157  $\text{cm}^{-1}$ , 1098  $\text{cm}^{-1}$ , 1029  $\text{cm}^{-1}$  pikleri esterlerdeki C-O titreşimini ( $\nu$ ) ve C-O'daki asimetrik titreşimi ( $\nu_a$ ) ifade etmektedir.

Bu pik değerleri birçok araştırmacı tarafından yapılan EBY ve ESY'nin FTIR analizlerinde de bulunmuştur (Liu and Erhan, 2010; Jebrane, 2015b; Saremi vd., 2012; Chen vd. 2002; Lopez Tellez vd., 2009)

#### 4.7.2. Yıkanma Testi ve Bor Analizine Ait Verilerin İrdelenmesi

AWPA E11 standardına göre yıkanma işlemine tabi tutulan  $19 \times 19 \times 19$  mm örneklerin yıkanma sonrası odunda kalan ve yıkanma sularındaki borik asit miktarı belirlenmiştir.

Yıkanma işlemine tabi tutulmuş ve tutulmamış odun örneklerinde tespit edilen borik asit eş değeri (BAE) ile odunda kalan BA miktarının (%) grafiksel gösterimi Şekil 72'de verilmiştir. Yıkanma testine tabi tutulan örneklerin retensiyon aralığı Ret A için 91,85-127,65  $\text{kg/m}^3$ ; Ret B için 176,30- 276,64  $\text{kg/m}^3$  arasındadır.



Şekil 72. Yıkanmış ve yıkanmamış örneklerdeki BAE (%) değeri ile odunda kalan BA miktarı (%)

Şekil 72'ye göre bütün varyasyonlarda yıkanma testi sonrası yıkanmamış örneklerdeki borik asit miktarının %50'den fazlası yıkanmıştır. Odunda kalan BA miktarı en fazla EBY/%3 BA emüls. ile emprenye edilen örneklerin Ret A grubunda bulunmuştur. Odunda kalan en az BA miktarı %3 BA ile emprenye edilen örneklerden sonra %3 BA+ EBY ile emprenye edilen örneklerin Ret A grubunda bulunmuştur. Odunda kalan borik asit miktarının sırası şu şekildedir; EBY/%3 BA emüls (Ret A) > %3 BA + ESY (Ret B) > ESY/%3 BA emüls (Ret A) > EBY/%3 BA emüls (Ret B) > %3 BA +BY (Ret B) > %3BA + EBY (Ret B) > %3 BA + ESY (Ret A) > %3BA +SY (Ret A) > %3 BA + BY (Ret A) > %3 BA + SY (Ret B) > ESY/%3 BA emüls (Ret B) > %3 BA.

Yıkanma işlemi sonrası odunda kalan en fazla borik asit miktarına EBY/%3 BA (Ret A) ile emprenye edilen örneklerde (%47,10) rastlanmıştır. %3 BA ile emprenye edilen grupta ise en az miktarda odunda borik asit (%9,97) kalmıştır. Yani %3 BA ile emprenye edilen örneklerdeki borik asitin %90,03'ü odundan yıkanarak uzaklaşmıştır.

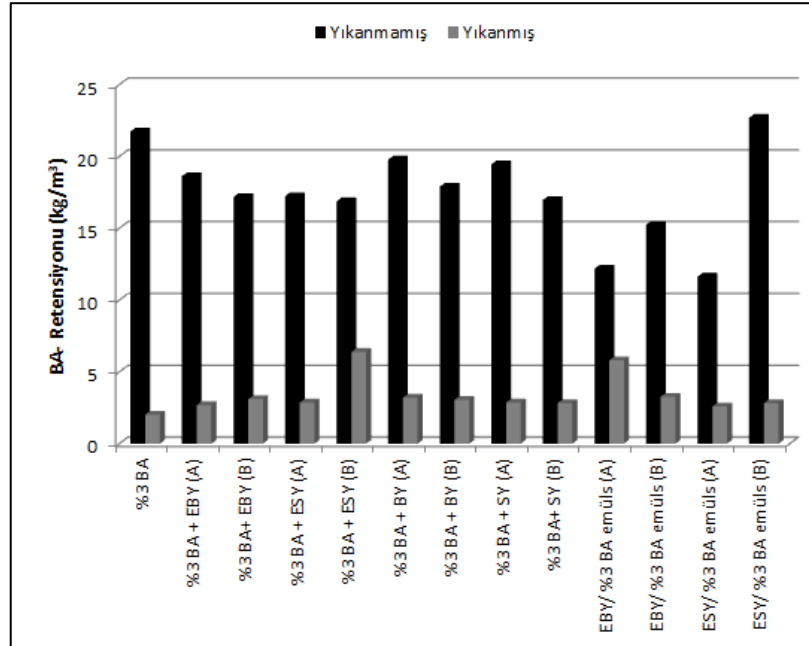
İyi bir fungusit ve insektisit özellik taşıyan borik asitin tek dezavantajı su ile temasında odundan kolayca yıkanabilmesidir. Bunun sebebi sadece hidroksil gruplarıyla kompleksler oluşturan bor bileşikleri odun hücre çeperi ile reaksiyona giremezler. Bu çalışmadaki hedeflerden biri de su itici özellik taşıyan yağlar sayesinde borun odun içinde difüzyonunun sağlanmasıydı. Odunda kalan borik asit miktarlarına bakıldığında bu hedefe ulaşılmış olduğu görülmektedir. Özellikle epoksitlendirilmiş yağların borik asitin oduna



bağlanmasında oldukça etkili olduğu görülmektedir. Çünkü özellikle emülsiyon yöntemiyle epoksitlendirilmiş yağların emprenye edildiği gruplarda odunda kalan borik asit miktarı oldukça yüksek bulunmuştur. Emülsiyon tekniği ile emprenye işleminde odunda kalan en yüksek borik asit değerlerine rastlanmıştır. Bor bileşikleri içeren emülsiyon ya da sulu çözeltilerle odunu emprenye etmenin odundan borun yıkanmasının önlenildiği Yu vd. (2009) tarafından da bildirilmiştir.

BA + epoksitlendirilmiş yağlar (EBY/ ESY) ve BA + epoksitlendirilmemiş yağlar (BY/SY) arasında odunda kalan borik asit miktarı açısından önemli farklılıklar bulunmamıştır. Ama yine de borik asit ile emprene edilen örneklerin ikinci kez epoksitlendirilmiş ve epoksitlendirilmemiş yağlarla emprenye edilmesi borik asitin odundan yıkanmasını önlemiştir. %3 BA ile emprenye edilen yıkanmamış örneklerin BAE değeri %4,34 iken yıkanmış örneklerde bu değer %0,43'e düşmüştür. Bu beklenen bir durumdur. Zaten odunda kalan borik asit miktarı yıkanmamış örneklerdeki BAE değerleri baz alınarak hesaplanmıştır.

Yıkanma işlemine tabi tutulmuş ve tutulmamış örneklerdeki borik asit miktarı odun yoğunluğu ve odunda tespit edilen borik asit miktarı baz alınarak hesaplanmıştır ve Şekil 73'te grafiksel gösterimi ( $\text{kg/m}^3$ ) verilmiştir.



Şekil 73. Yıkanma işlemine tabi tutulmuş ve tutulmamış örneklerdeki borik asit retensiyonu ( $\text{kg/m}^3$ )

Şekil 73 incelendiğinde yıkanma işlemine tabi tutulmamış örneklerden en yüksek borik asit retensiyon miktarına ESY/%3 BA (Ret B) ile emprenye edilen grupta rastlanmıştır. En az retensiyon miktarına ise %3 BA+ BY (Ret A) ile emprenye edilen grupta görülmüştür.

Yıkanma işlemi sonrası örneklerdeki en yüksek borik asit retensiyon miktarına %3 BA + ESY (Ret B) ile emprenye edilen örneklerde bulunurken; en düşük borik asit retensiyon miktarı %3 BA ile emprenye edilen örneklerde bulunmuştur. %3 BA+ ESY (Ret B) ile emprenye edilen örneklerde kalan borik asit miktarı da (%39,49) oldukça iyi çıkmıştır.

Yıkanma işlemine tabi tutulmuş örneklerin her bekletme süresi (6, 24, 48, 96, 144, 192, 240, 288, 336 sa) sonunda toplanan sulardaki BAE (%) değerleri hesaplanmıştır. İlk 24 saate kadar sulardaki BAE değerleri %0,15- 0,21 arasında bulunmuştur. ESY/%3 BA ile emprenye edilen örneklerin sularında 48 saatten itibaren BAE değerleri hesaplanamamıştır. Ya bu değer oldukça düşük olup cihaz eşik değeri altında (CEDA) ya da ilk 24 saat içinde odundan yıkanabilecek borik asit yıkanmış geri kalanı odun içerisinde yıkanmadan kalmıştır. Aynı şekilde EBY/%3 BA emülsiyonu ile emprenye edilen örneklerin yıkanma sularında 144. saatten sonra ölçüm alınamamıştır. Dikkat edilirse bu iki grubun odun örneklerinde kalan borik asit miktarı oldukça yüksek çıkmıştır. Bu durumda şunu gösteriyor ki epoksitlendirme işlemi ile borik asit odun yapısı içerisine tutunmuş ve epoksitlendirilmiş yağlar sayesinde borik asitin odundan yıkanmasının önüne geçilmiştir.

Tomak (2011a) sarıçam odununu önce borik asit (%1, %2 ve %5) ardından yağ ile ikinci emprenye işleminde odundan borun yıkanmasının azaldığını bulmuştur. Borik asit + soya yağı ile emprenye ettiği odunda yıkanmamış ve yıkanmış örnek grubunun kıyaslanması ile elde edilen nihai üründe kalan yüzde borlu bileşik miktarı kalan borik asit miktarını %19-36 arasında bulmuştur. Bu çalışmada daha az yağ retensiyonları kullanarak %3 borik asit + yağ ile emprenye edilen gruplarda kalan borik asit miktarı %14-15 arasında; borik asit + epoksitlendirilmiş yağlarla emprenye edilen gruplarda kalan borik asit miktarı %13-16 arasında; BA/ epoksitlendirilmiş yağ emülsiyonlarındaki örneklerde kalan borik asit miktarı %23- 47 arasında bulunmuştur.

Yapılan bir çalışmada sodyum tetraborat dekahidrat (boraks) ve borik asit ile emprenye edilen sahil çamı odununun kinetik ve termodinamik reaksiyonları incelenmiştir. Borun polisakaritler ile etkileşiminin lignin ile olan etkileşiminden daha hızlı olduğu ve

bunların 20°C'de çok yavaş olduğu bulunmuştur. Borik asit ile odun arasındaki bağlanmada fiziksel absorpsiyon tercih edilen mekanizma olup, borlu bileşikler Van der Waals ve hidrojen bağları oluşturmakta, bu zayıf bağlar da borun su ile temas edilen dış koşullarda kolayca yıkanmasını açıklamaktadır (Ramos vd., 2006).

Gezer vd. (1999) Polietilen glikol (PEG) ile empenye ettikleri örnekleri ikincil bir empenye ile borlu bileşikler ile empenye ederek borun yıkanmasının kısmen geciktirebileceği fakat mantar dayanımlarına etkisinin sınırlı olduğu belirtilmektedir Bunun temel nedeni ise PEG'in odun yapısı içinde kimyasal yolla bağlanmaması olduğu bildirilmektedir. Benzer çalışma tall yağı ve bor ile denenmiş olup öncelikle tall yağı ile empenye edilen örnekler ikincil bir empenye ile borlu bileşiklerle empenye edilmiştir. Böylelikle borun yıkanmasının yağlar tarafından durdurulması planlanmıştır (Temiz vd. 2008a).

Lyon vd. (2007a) odun örneklerini önce farklı konsantrasyonlarda hazırladıkları borik asit ile (%0,25, %0,5, %1 ve %2) ardından kanola, bezir ve soya yağı ile empenye etmişler. Yıkanma işlemine tabi tutulan örneklerde başlangıç miktarına göre %17-34'ü kadar borun kaldığını tespit etmişler. Böyle bor ile empenye edilmiş odundan borun yıkanmasının önüne geçilmesi için ikinci kez yağlarla empenye işlemiyle borun yıkanmasının önüne geçilmesinin sağlanmış olduğunu bildirmişlerdir. Lyon vd. (2007b)'nin yaptıkları bir başka çalışmada Japon sediri ağacı ve kayın örneklerini yine aynı konsantrasyonlardaki borik asit ile birinci empenye ardından bezir, soya ve kanola yağı ile ikinci empenye işlemi yapmışlardır. Yıkanma deneyi sonrası odunda başlangıca göre %25-40 arasında borik asit kaldığını bulmuşlardır. Bu durum yağların kuruma özelliklerine bağlı olduğunu ve en iyi sonucun bezir yağından ardından soya ve kanola yağından elde ettiklerini bildirmişlerdir.

Peylo ve Willeitner (1995b), odunu önce borik asit ile empenye etmişler ardından yüzeye vernik uygulamışlardır. Laboratuvar şartlarında 360 saat boyunca yıkanma işlemine maruz bırakılan odundan borun %40'ının yıkandığını ancak dış hava koşullarında 38 hafta bekletilen aynı örneklerden borun yıkanmasının %8'e düştüğünü tespit etmişlerdir. Bunun sebebi olarak da güneş ışığına maruz kalan yağların dış hava koşullarında odun yüzeyinde oluşan çatlakları doldurduğu ve böylelikle bu çatlaklardan borun yıkanmasının engellendiğini belirtmişlerdir.

## 4.8. Morfolojik Görüntülerin İrdelenmesi

### 4.8.1. SEM Analizine Ait Görüntülerinin İrdelenmesi

Emprenyeli örneklerin enine, teğet, radyal kesitlerinin görüntüsü SEM yardımıyla belirlenmiştir. Örneklerin enine kesit SEM görüntülerinde ilkbahar odunu, yaz odunu ve reçine kanalları görülmektedir. İlkbahar ve yaz odununun kısım kısım emprenye maddeleri ile dolu olduğu görülmektedir. Özellikle yaz odunu traheitlerinin yağ ile dolu olduğu görülmektedir. Teğet kesitte öz ışını paranzim hücrelerinin yağlarla dolu olduğu görülmektedir. Radyal kesitte öz ışınları ile boyuna paranzim hücrelerinin karşılaşma yerlerinin tamamen yağlar ile dolu olduğu görülmektedir. Traheidler üzerindeki geçit yerlerinden bazılarının dolu bazılarının ise boş olmasının muhtemel sebebi örneklerin emprenye sonrası polimerizasyon ya da kurutma işlemi sonrası bu geçitlerin aspirasyona uğramasıdır (Cai, 2016). Bazı örneklerin radyal kesitlerinde traheit hücre duvarından hücre lümenine doğru dikey yönde karakteristik kırıklar görülür. Bu kırıklar traheid hücre duvarlarında penetrasyon ya da kopolimerizasyon olduğunun göstergesidir. Hücre duvarındaki emprenye maddesinin hidroksil gruplarıyla etkileşimini gösterir. Aynı şekilde radyal kesitte traheid lümenlerinin, hücre duvarlarının ve orta lamelin dolu olduğu görülmektedir.

Cai vd. (2016) vinil asetat- EBY ile emprenye ettikleri sarıçam odunun SEM görüntülerini elde etmişlerdir. Kullanılan emprenye maddesinin ağırlıklı olarak odun hücre duvarında, özışınlarında, reçine kanallarında ve hücre lümenlerinin bir kısmında olduğu tespit edilmiştir.

Jebrane vd (2015b) EBY ile emprenye ettikleri sarıçam odununun SEM görüntülerini almışlardır. Yağ moleküllerine boyuna traheidlerde ve reçine kanallarında rastlanmıştır. EBY'nin odun içerisine nüfuz etmesi tek sıralı, fusiform özışınları özellikle de öz ışını traheidleri ve paranzim hücreleri vasıtasıyla olduğunu belirtmişlerdir.

Ulvcrona vd. (2006) bezir yağı ile emprenye ettikleri ladin odununun mikroskobik özelliklerini incelemişlerdir ve hem yaz odunun hem de ilkbahar odunun neredeyse tamamının yağ ile dolu olduğunu ancak ilkbahar odunun bazı kısımlarına yağın girmediğini tespit etmişlerdir. Aynı zamanda odunun herhangi bir hücrel zarara uğramadığı belirtmişlerdir. Bezir yağının retensiyon miktarı arttıkça ilkbahar odununda yağın daha belirgin olduğu yani retensiyon ile yağ emilimi arasında doğrusal bir ilişki

olduğunu vurgulamışlardır. Rosenqvist (2000) yaptığı çalışmada bunun tam aksine bezir yağının yaz odununda daha fazla biriktiğini belirtmiştir.

#### **4.8.2. Işık Mikroskobuna Ait Görüntülerinin İrdelenmesi**

Emprenyeli örnekler aynı zamanda ışık mikroskobu altında da incelenmiştir. Emprenye maddelerinin enine, teğet ve radyal kesitteki dağılımı ışık mikroskopi ile belirlenmiştir. Emprenye maddelerinin genelde özışınları ve reçine kanalları yardımıyla oduna ulaştığı görülmüştür.

Ağaç malzemenin farklı varyasyonlarda yağlarla emprenye edilmesi (EBY, BY, ESY, SY) arasında yağların odunda yayılımı açısından bir fark bulunmamıştır. Aynı durum uygulanan emprenye yöntemleri için de geçerlidir. Bütün varyasyonlarda yağlar odun hücre içine girmiş yağ moleküllerine ilkbahar odununda, yaz odununda, kenarlı geçitlerde, reçine kanallarında, öz ışını traheitlerinde yağ moleküllerine rastlanmıştır. Bitkisel yağların odun hücre çeperine girdiği yapılan boyutsal kararlılık testinde yüksek GÖE değerlerinin elde edilmesiyle de kanıtlanmıştır.

Panov vd (2010) EBY ile muamele edilmiş sarıçam odununu ışık mikroskobu ile incelediklerinde yağların odun hücre çeperine penetre olduğunu görmüşlerdir.

## 5. SONUÇLAR

“Odun Korumada Polimerize Edilmiş Bitkisel Yağların Kullanılabilirliğinin Araştırılması” adlı bu tez çalışmasında bitkisel yağlar oduna emprenye edilmeden önce epoksitlendirme işlemine tabi tutulmuştur. Epoksitlendirme işlemi sonrası yağların iyodin numarasındaki değişim ve FTIR analizleri yapılarak epoksitlendirme işleminin etkinliği belirlenmiştir. Bitkisel yağlar, emprenye sonrası polimerleştirilerek odunun fiziksel, mekanik, biyolojik, dış ortam, termal özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Ayrıca, bitkisel yağlara fungusit ve insektisit özellik kazandırılması amacıyla borik asit ile muamelesi gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu testlere ait elde edilen önemli sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

### 5.1. Yağ Analiz Testlerine Ait Sonuçlar

- Yağların İyot Sayılarındaki Değişim Oranı
  - Hanus yöntemine göre iyot sayıları belirlenen örneklerin epoksitlendirme sonrası iyot sayılarındaki değişim oranları incelendiğinde epoksitlendirme işleminin hem bezir yağında hem de soya yağında etkili olduğu görülmüştür.
  - İyot sayıları doymamış yağ asit içeriğini göstermekte olup epoksitlendirme sonrası yağların iyot sayıları düşmüştür. Yani epoksitlendirme ile doymamış yağ asitlerindeki çifte bağların oranı azalmıştır.
  - BY'nin iyot sayıları epoksitlendirme ile %92,88 oranında; SY'nin iyot sayıları epoksitlendirme ile %95,78 oranında azalmıştır.
- Yağların FTIR analizi
  - Epoksi halkalarını ifade eden  $822\text{ cm}^{-1}$  pikinin varlığı epoksitlendirme işleminin başarılı olduğunu göstermektedir. Bu pik epoksitlendirilmiş yağlarda ortaya çıkmış olup epoksitlendirilmemiş yağlarda bulunmamaktadır.
  - Çifte bağ absorpsiyonunu ifade eden  $1654$  ve  $3010\text{ cm}^{-1}$  pikleri epoksitlendirilmemiş yağlarda bulunmuştur. Bu iki yağ türü oldukça yüksek oranda çifte bağ içermektedir. Epoksitlendirme işlemi ile çifte bağlar hidrojen

peroksit yardımıyla reaktif hale getirildiklerinden epoksitlendirilmiş olan yağlarda bu piklere rastlanmamıştır.

## 5.2. Fiziksel Testlere Ait Sonuçlar

- Örneklerin Denge Rutubet Miktarı ve Denge Rutubet Miktarındaki Yoğunlukları
  - Örneklerin denge rutubet miktarı en yüksek %3 BA ile emprenye edilen gruplarda (%11,28) ve kontrol örneklerinde (%10,36) bulunmuştur.
  - Higroskopik yapıya sahip olan borik asidin ilave edildiği varyasyonlarda DRM miktarları borik asit içermeyen gruplara göre daha yüksek çıkmıştır.
  - Yağ- borik asit emülsiyon tekniği ile emprenye edilen varyasyonlar ile önce borik asit ardından yağlarla emprenye edilen örnekler arasında DRM açısından önemli bir fark çıkmamıştır.
  - Yağlar ile emprenye edilen örneklerin denge rutubet miktarındaki yoğunlukları kontrol örneklerine göre çok az oranda daha yüksek çıkmasının sebebi yağ alımı ile birlikte odunun ağırlığında meydana gelen artıştır.
  - Örneklerin retensiyon miktarları arttıkça denge rutubet miktarlarındaki yoğunlukları da ağırlık artışından dolayı artmıştır.
- Su Alma Oranı, Su İtici Etkinlik ve Genişlemeyi Önleyici Etkinlik Değerleri
  - 336 saatlik deneyin sonunda %3 BA ile emprenye edilen örnekler (%74,47) ile kontrol örneklerinin (%85,55) SAO bitkisel yağlarla emprenye edilen varyasyonlara göre çok daha yüksek çıkmıştır.
  - Sadece yağlar (EBY, ESY, BY, SY) ile emprenye edilen örneklerin SAO %30,31- 43,16 arasında bulunmakla birlikte epoksitlendirilmiş yağlar (EBY, ESY) ile emprenye edilen örneklerin SAO epoksitlendirilmemiş yağlar (BY, SY) ile emprenye edilen örneklerden daha düşük çıkmıştır.
  - Odundaki yağ miktarı arttıkça oduna suyun girmesi daha fazla engellendiğinden örneklerin su alma oranları azalmıştır.
  - Emülsiyon tekniği ile emprenye edilen örneklerin SAO önce borik asit ardından yağ ile ikinci kez emprenye edilen varyasyonlara göre daha yüksek çıkmıştır ama yine de kontrol örneklerinden oldukça düşük çıkmıştır.
  - 336 sonunda kontrol örneklerine kıyasla en yüksek su itici etkinlik (SİE) ,%3 BA+ ESY (Ret B) ile emprenye edilen örneklerde görülmüştür (%64,81). En

düşük SİE değeri ise ESY/%3 BA emülsiyonuyla (Ret A) emprenye edilen örneklerde (%20,64) bulunmuştur.

- Yağların epoksitlendirilmesi ile SİE değerleri artmıştır. EBY ve ESY'nin su itici etkinlik değerleri BY ve SY ile emprenye edilen örneklerden daha yüksek çıkmıştır.
- Önce borik asit ardından yağ ile emprenye edilen örnek grupları yağ/borik asit emülsiyonu ile emprenye edilen örneklere göre daha iyi bir su itici etkinlik sağlamış ve su alma oranları daha düşük çıkmıştır.
- 336 saat sonunda en yüksek genişlemeyi önleyici etkinlik (GÖE) değerleri ESY (Ret A) ile emprenye edilen örneklerde (%70); en düşük ise SY (Ret A) ile emprenye edilen örneklerde (%12,70) bulunmuştur. Örneklerin su alma ve su itici etkinlik değerlerinde olduğu gibi GÖE değerlerinde de epoksitlendirme işleminin etkisi açıkça görülmektedir.
- En düşük GÖE değerleri epoksitlendirilmemiş yağlarla ve borik asit + epoksitlendirilmemiş yağlarla emprenye edilen örneklerde bulunmuştur.
- Örneklerin GÖE değerlerinde epoksitlendirme işleminin etkisi çok açık bir şekilde görülmektedir.

### 5.3. Mekanik Testlere Ait Sonuçlar

- Eğilme Direnci, Eğilmede Elastikiyet Modülü ve Liflere Paralel Basınç Direnci
  - ED testine tabi tutulan örnekler içerisinde en yüksek değer %3 BA + BY (Ret B) ile emprenye edilen örneklerde ( $127,27 \text{ N/mm}^2$ ) bulunmuştur. Ancak %3 BA + BY, %3 BA + SY ve %3 BA ile emprenye edilen örneklerin eğilme dirençleri arasında istatistiksel anlamda fark bulunmamıştır. En düşük ED değeri ESY / %3 BA (Ret B) ile emprenye edilen örneklerde ( $44,02 \text{ N/mm}^2$ ) bulunurken; %3 BA + EBY (Ret B), EBY (Ret A ve B), ESY (Ret A) ile aralarında istatistiksel anlamda fark bulunmamıştır. Kontrol örneklerinin ED değerleri ise  $107,19 \text{ N/mm}^2$  olarak bulunmuştur.
  - EEM değerlerine göre en yüksek değer ED'de olduğu gibi %3 BA + BY ile ( $15294,30 \text{ N/mm}^2$ ) emprenye edilen örneklerin Ret A grubunda bulunmuştur. Yine yapılan istatistiksel analize göre aynı grubun Ret B'si ( $14914,60 \text{ N/mm}^2$ ) ile %3 BA + SY ile emprenye edilen örneklerde (Ret A- $14445,55 \text{ N/mm}^2$  ve



Ret B-14848,24 N/mm<sup>2</sup>), %3 BA 14164,80 N/mm<sup>2</sup>), SY (Ret B- 14016,69 N/mm<sup>2</sup>) ile empenye edilen ve kontrol örnekleri arasında fark bulunmamıştır. Kontrol örneklerinin EEM değeri 14405,40 N/mm<sup>2</sup> olarak bulunmuştur. En yüksek EEM değeri ED değerinde olduğu gibi ESY/ %3 BA ile empenye edilen örneklerin Ret B grubunda tespit edilmiştir.

- LPBD değeri en düşük EBY (35,86- 38,05 N/mm<sup>2</sup>) ve ESY (37,68- 46,10 N/mm<sup>2</sup>) ile empenye edilen örneklerde bulunmuştur. En yüksek LPBD değerlerinin elde edildiği %3 BA + SY, %3 BA + BY ve kontrol örnekleri arasında istatistiksel anlamda fark bulunmamıştır. Kontrol örneklerinin LPBD değeri 64,40 N/mm<sup>2</sup> bulunmuştur.
- Epoksitlendirilmiş yağlar (EBY ve ESY) ile empenye edilen örneklerin ED, EEM ve LPBD değerlerinin epoksitlendirilmemiş yağlardan daha düşük çıkmasının sebebi epoksitlendirilmiş yağların hazırlanmasında ve epoksitlendirme sonrası örneklerin oduna polimerizasyonunu sağlamak için asetik asitin kullanılmasıdır. Asetik asit odunda hücre çeperlerini yıkımlayarak odunda direnç kayıplarına neden olmuştur.
- Örneklerin retensiyon miktarları arttıkça mekanik özelliklerinin artması beklenirken bunun aksine genelde retensiyon arttıkça mekanik özellikler düşmüştür. Bu durumun sebebi ya asidik yapıya sahip olan borik asit ve asetik asitin odunu hidroliz etmesiyle direnç kayıplarına neden olması ya da yüksek yağ retensiyonları odunun hücre çeperindeki iç basıncı arttırarak çeper tabakalarında çatlaklar ve yapısal değişimler meydana getirmesi sonucu mekanik direncin azalması olabilir.

#### 5.4. Biyolojik Testlere Ait Sonuçlar

- Mantar Çürüklük Testleri

- *Coniophora puteana* mantarına maruz bırakılan kontrol örneklerinin ağırlık kayıpları %61,47 çıkarken; %3 BA+ EBY, %3 BA + BY, EBY/%3 BA, BY, %3 BA, %3 BA + ESY, %3 BA+ SY ile empenye edilen varyasyonlarda ağırlık kaybı %3'ün altında çıkmıştır.

- Sadece yağlar (EBY, ESY, BY, SY) ile emprenye edilip yıkanma işlemine tabi tutulan ve tutulmayan örneklerin ağırlık kayıpları %2,90 - 12,32 arasında bulunmuştur.
  - Epoksitlendirilmiş yağlarla emprenye edilen örneklerin (EBY, ESY) *Coniophora puteana* mantarına karşı dayanımı kontrol örneklerine göre daha iyi çıkarken epoksitlendirilmemiş yağlarla emprenye edilen örneklere (BY, SY) göre biraz daha düşük çıkmıştır.
  - *Trametes versicolor* mantarına maruz bırakılan kontrol örneklerinde ağırlık kayıpları %23,35 olarak bulunmuştur. *Trametes versicolor* mantarına karşı yıkanmış örnekler içerisinde %3'ten az ağırlık kayıpları %3 BA+ EBY (Ret A ve B), %3 BA + BY (Ret A), %3 BA + SY (Ret A) ve ESY/ %3 BA emüls. (Ret B) de bulunmuşken yıkanmamış örneklerde ise %3'ten az ağırlık kayıpları %3 BA+ EBY (Ret A), %3 BA+ BY (Ret A ve B), EBY/%3 BA emüls. (Ret A), %3 BA + SY (Ret A ve B), %3 BA ile emprenye edilen örneklerde bulunmuştur.
  - Yağlara borik asit ilave edilmesi ile birlikte yağlarla emprenye edilen sarıçam örneklerinin çürüklük mantarlarına (*Coniophora puteana* ve *Trametes versicolor*) karşı dayanımı artmıştır. Bilindiği gibi bitkisel yağların yapılarında fungusit bir etki yoktur. Bu tezin amaçlarından biri de yağları fungusit özellik gösteren borik asit ilave edip yağlarla emprenye edilen örneklerin biyolojik dayanımını arttırmaktadır. Sonuçlar gösteriyor ki borik asitin oduna hem ikincil emprenye olarak hem de yağ-borik asit emülsiyonu ile emprenye edilmesi ile çürüklük mantarlarına karşı iyi bir sinerjik etki oluşturularak çürüklük mantarlarına karşı olan dayanım artırılmıştır.
- Böcek Testi
    - Yıkanma işlemine tabi tutulmamış emprenyeli örneklerine ev teke böceğinin (*Hylotrupes bajulus*) saldırısı sonucu 12 hafta sonunda hayatta kalan larvaya rastlanmamıştır. Larvaların %100'ü ölmüştür.
    - Yıkanma işlemine tabi tutulan emprenyeli örneklerde ise %3 BA ile emprenye edilen örnekler hariç diğer bütün varyasyonlarda larvaların ölüm oranı yine %100 bulunmuştur. %3 BA ile emprenye edilmiş ve yıkanmış örneklerdeki ölüm oranı %46,4 olarak bulunmuştur. Bunun sebebi de

yıkanma işlemi sonrası borik asitin %90 kadarı odun yapısından yıkanarak uzaklaşmasıdır.

- 12 hafta sonunda kontrol örneklerinde hayatta kalan larva oranı %73,4'tür.
- **Biyolojik Testler Sonrası Dayanıklılık Sınıfları**
  - EN 350-1 standardına göre örneklerin biyolojik testler sonrası dayanıklılık sınıfları belirlenmiştir. Esmer çürüklük (*Coniophora puteana*) mantarına maruz bırakılan ve yıkanma işlemine tabi tutulan örneklerden EBY (Ret A) ile emprenye edilen örnekler hariç diğer bütün varyasyonların bu mantar türüne karşı “çok dayanıklı” olduğu; EBY (Ret A) ile emprenye edilen örneklerin ise “dayanıklı olduğu tespit edilmiştir. Yıkanma işlemine tabi tutulmamış örneklerde ise *Coniophora puteana* mantarına karşı ESY (Ret A) ile emprenye edilen örnekler dışındaki bütün varyasyonların bu mantar türüne karşı “çok dayanıklı” olduğu, ESY (Ret A) ile emprenye edilen örneklerin ise “dayanıklı” olduğu tespit edilmiştir.
  - Beyaz çürüklük (*Trametes versicolor*) mantarına maruz bırakılan yıkanmış ve yıkanmamış örneklerin bu mantar türüne karşı “çok dayanıklı, dayanıklı veya orta dayanıklı” sınıflarında olduğu tespit edilmiştir.
  - EN 350-1 standardı baz alınarak ev teke böceğinin (*Hylotrupes bajulus*) saldırısına maruz bırakılan yıkanmamış örneklerde bütün varyasyonların bu böcek türüne karşı “dayanıklı” olduğu; %3 BA ile emprenye edilmiş ve yıkanmış örnekler ile kontrol örneklerinin ise bu böcek türüne karşı “elverişli” olduğu tespit edilmiştir. Yani bu böcek türü bu iki grupta çok az da olsa etkili olduğu görülmüştür. Ancak yağlar ile emprenye edilen grupların bu böcek türünden etkilenmedikleri belirlenmiştir.

### 5.5. Dış Ortam Testlerine Ait Sonuçlar

12 ay boyunca dış ortam koşullarına maruz bırakılan test ve kontrol örneklerinin rutubet miktarları, renk ölçüm değerleri ve yüzey pürüzlülük değerlerine ait sonuçlar ile örneklerin dayanıklılık sınıfları ve çevre dostu üst yüzey tabaka oluşumu ile ilgili sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- Rutubet Miktarları

- 12 ay sonunda en yüksek rutubet miktarı kontrol örneklerinde (%3,15) bulunurken en düşük rutubet miktarı ise %3 BA+ ESY ile emprenye edilen örneklerin Ret B grubunda tespit edilmiştir.
- Kontrol örnekleri ve %3 BA ile emprenye edilen örneklerin rutubet içerikleri yağlarla emprenye edilen varyasyonlara göre çok daha yüksek çıkmıştır. %3 BA ile emprenye edilen örneklerin rutubet içeriğinin yüksek çıkması borik asidin higroskopik yapısından dolayıdır. Ayrıca dış ortamda kalma süresi arttıkça odundan borik asit uzaklaştığı için son aylara doğru %3 BA ile emprenye edilen odunun rutubeti başlangıca göre düşmüştür.

- Renk Ölçüm Değerleri

- 12 ayın sonunda en yüksek renk değişimi %3 BA+ ESY ile emprenye edilen örneklerin Ret A grubunda (46,45) bulunmuştur. Ancak aynı varyasyonun yani %3 BA + ESY ile emprenye edilen örneklerin Ret B' grubu (46,15), SY ile emprenye edilen örnekler (Ret A- 45,62; Ret B- 45,33) ve %3 BA + BY ile emprenye edilen örneklerin Ret A grubu (43,48) arasında istatistiksel anlamda fark bulunmamıştır.
- 12 ay sonunda kontrol örneklerin renk değişimi 34,23 olarak bulunmuştur. 12 ay sonunda kontrol örneklerindeki renk değişim değeri test örneklerinden daha düşük çıkmıştır. Bunun muhtemel sebebi zaman içerisinde odun yüzeyindeki lignin uzaklaşarak odunun alt kısmından herhangi bir UV ışınına maruz kalmamış yeni tabakanın açığa çıkması ve bitkisel yağ ile emprenye edilen örnek yüzeylerinde küf mantarının neden olduğu renk koyuluğu olabilir.

- Yüzey Pürüzlülük Değerleri

- Örneklerin Rz yüzey pürüzlülük değerleri incelendiğinde 12 ay sonunda en düşük değer %3 BA + EBY ile emprenye edilen örneklerin Ret A grubunda (30,21) tespit edilirken; en yüksek Rz değeri %3 BA + SY ile emprenye edilen örneklerin Ret A grubunda (49,13) bulunmuştur. 12 ayın sonunda kontrol örneklerinin Rz değeri 41,82 olarak bulunmuştur.
- Epoksitlendirilmiş yağ içeren varyasyonların pürüzlülük değerleri genel olarak epoksitlendirilmemiş yağlarınkinden daha düşük çıkmıştır.
- Bütün varyasyonlarda dış ortamda bekletme süresi arttıkça örneklerin genelde pürüzlülük değerleri artmıştır.

- Dış havada yağmur, ışık, rüzgar etkisiyle birlikte odunda oluşam mikro ve makro çatlaklar sonucu orta lamelin kaybolması, odundaki geçitlerin hasara uğraması sonucu odun yüzeyi pürüzlü hale gelmektedir.
- Dış Ortam Testi Sonrası Dayanıklılık Sınıfları
  - Dış ortamda toprak üstüne bırakılan örneklerin AWPA E7 standardına göre çürüklük dereceleri hesaplanmıştır. Dayanıklılık sınıflandırılması incelendiğinde 11. aya kadar kontrol örnekleri hariç diğer varyasyonlar sağlam çıkarken (çürüklük derecesi 10) 11. aydan sonra mikroorganizmalar odunun bazı bölgelerinde renklenme ve yumuşamaya neden olmuştur ve çürüklük derecesi 9,5 olarak belirlenmiştir.
  - Kontrol örnekleri hariç diğer emprenyeli örnekler 11. aya kadar mikroorganizmaların odunda neden olduğu herhangi bir çürüklük, yumuşama ve renklenme söz konusu değildir. Bazı örneklerde odun üst yüzey tabaka oluşumundan kaynaklı koyulaşma olduğu görülmektedir.
  - Emprenyeli ağaç malzeme 12 ay boyunca herhangi bir çürüme riski görülmemiştir. Sadece bazı örneklerde küf mantarlarının neden olduğu koyu renkleşmeden dolayı çevre dostu üst yüzey tabaka oluşumu görülmüştür.
- Çevre Dostu Üst Yüzey Tabaka Oluşumu
  - Dış ortama maruz bırakılan ve bitkisel yağ ile emprenye edilen örneklerinin %90'ından daha fazla oranda meydana gelen koyu renk ile örnekte çevre dostu üst yüzey tabaka oluşumu gerçekleşir.
  - %3 BA+ EBY ve %3 BA + ESY ile emprenye edilen örneklerde 11.ayda çevre dostu üst yüzey tabaka oluşumu başlamıştır. Kontrol örnekleri ve %3 BA ile emprenye edilen varyasyonlarda ise %90'dan fazla koyu renkleşme görülmemiştir.
  - Bitkisel yağlar ile emprenye edilen örneklerde meydana gelen koyu renkleşmenin çoğunlukla *Aureobasidium pullans* mantarının odun yüzeyinde bir tabaka oluşturması sebebiyle diğer mikroorganizmaların gelişimine engel olmasıdır.

## 5.6. Termal Testlere Ait Sonuçlar

- Termal Kütle Analiz (TGA)
  - %3 BA ile emprenye edilen örneklerin bozunma sıcaklığı borik asit + yağ ile emprenye edilen bazı gruplara göre daha düşük çıkmasına rağmen 790°C de kalıntı oranı diğer bütün gruplara göre daha yüksek çıkmıştır. Bunun muhtemel sebebi borik asitin yanmaya karşı dirençli bir kimyasal olmasıdır. Borlu bileşikler ile emprenye edilen örneklerin bozunma sıcaklığı kontrol örneklerine göre daha düşük olmasına rağmen kalıntı oranı en yüksek bu grupta çıkmıştır. Bunun muhtemel sebebi borlu bileşiklerle emprenyeli gruplarda kömürleşmiş yapı artmakta bu da kalıntı miktarının arttırmaktadır.
  - Örneklerde 300 °C ye kadar ani ve hızlı bozunma meydana gelmiş, sıcaklık arttıkça bozunma hızı tedrici olarak artmıştır. 350 °C’ den sonra test örneklerindeki bozunma hızlı ve ani olurken kontrol örneklerinde daha yavaş ve tedrici bir bozunma meydana gelmiştir. Özellikle borik asitli gruplarla sadece yağlar ile emprenye edilen odun örnekleri arasındaki bozunma sıcaklığı farklılığı belirginleşmiştir.
  - 790 °C’ de örneklerdeki kalıntı oranları incelendiğinde borik asit + yağ ile emprenye edilen gruplardaki kalıntı oranı sadece yağ ile emprenye edilen gruplara göre daha yüksek çıkmıştır. Bu durum borik asitin kömürleşmesiyle odundaki ağırlık miktarını arttırmasından kaynaklanmaktadır.
  - Epoksitlendirilmiş yağlardaki (EBY ve ESY) kalıntı miktarı epoksitlendirilmemiş yağlara göre çok daha düşük çıkmıştır. Bu durum epoksitlendirme sırasında kullanılan asetik asitten kaynaklandığı söylenebilir.
- Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizi
  - DSC analizine tabi tutulan kontrol örneklerinin erime sıcaklığı (Tm) 373,56 °C olarak bulunmuştur. Sadece EBY ve sadece ESY ile emprenye edilen örneklerin erime sıcaklıkları kontrol örneklerinden biraz daha yüksek veya önemsenmeyecek kadar daha az çıkmıştır. Diğer bütün varyasyonların erime sıcaklıkları kontrol örneklerine göre daha düşük bulunmuştur.
  - Epoksitlendirilmiş yağların erime sıcaklıkları epoksitlendirilmemiş yağlara nazaran bir miktar daha yüksek çıkmıştır.

### 5.7. Analitik Testlere Ait Sonuçlar

- Emprenyeli Odun rneklerinin FTIR Spektrumları
  - Sadece epoksitlendirilmiş yağlarda görülen pik ise  $822\text{ cm}^{-1}$  pikidir. Bu pik epoksi halkalarında oluşan C-O-C bağını ifade etmektedir. Bu pikin varlığı epoksitlendirme işleminin gerekleşiş odundaki ifte bağların ayrıştığını göstermektedir.
  - $3010\text{ cm}^{-1}$  piki alkil grupları ifade eder ve ifte bağ ile karakterize edilir. Bu pik sadece epoksitlendirilmemiş yağlarda görülür. Çünkü ifte bağlar sadece epoksitlendirilmemiş olan yağlarda bulunmaktadır. Bilindiği gibi epoksitlendirme ile ifte bağlar yıkımlanmaktadır.
  - $1740\text{ cm}^{-1}$  piki esterlerdeki C=O titreşimini yani odundaki iki karbonil grubu (yağa aşılanmiş asetil grupları ile trigliseridler) ifade etmektedir. Bu pik hidroksil, asetil ve eter gruplarına yol açan halka açma ürünleri için karakteristiktir. Aynı zamanda bu pikteki artışlar hemiselülozun bozunmasını ifade etmektedir. Özellikle epoksitlendirilmiş yağlarla emprenye edilen gruplarda bu pik epoksitlendirilmemiş yağlarla emprenye edilen örneklerdeki pike göre bir miktar daha fazladır
- Yıkama Testi ve Bor Analizi
  - AWWA E 11 standardına göre yıkama işlemine tabi tutulan örneklerin yıkama sonrası odunda kalan en fazla borik asit miktarına EBY/%3 BA (Ret A) ile emprenye edilen örneklerde (%47,10) rastlanmıştır. %3 BA ile emprenye edilen grupta ise en az miktarda odunda borik asit (%9,97) kalmıştır. Yani %3 BA ile emprenye edilen örneklerdeki borik asitin %90,03' odundan yıkanarak uzaklaşmıştır.
  - Epoksitlendirilmiş yağlar ile emprenye edilen örneklerde yıkama sonrası epoksitlendirilmemiş yağlarla emprenye edilen örneklerle göre daha çok borik asit kalmıştır. Bu durumda borik asit/ yağ kombinasyonunun odundan borik asitin yıkanmasında yağların etkili olduğu açıkça görülmüştür.
  - Yağ/borik asit emülsiyon tekniği ile emprenye edilen örnekler, ikili emprenye işlemi ile borik asit ve yağların emprenye edildiği örneklerle göre borik asitin odundan yıkanmasında daha fazla etkili olmuştur.

- Yıkama işlemine tabi tutulmuş örneklerin her bekletme süresi (6, 24, 48, 96, 144, 192, 240, 288, 336 sa) sonunda toplanan sulardaki BAE (%) değerleri hesaplanmıştır. İlk 24 saate kadar sulardaki BAE değerleri %0,15- 0,21 arasında bulunmuştur. ESY/%3 BA ile emprenye edilen örneklerin sularında 48 saatten itibaren BAE değerleri cihaz eşik değeri altında (CEDA) olduğu için hesaplanamamıştır. Aynı şekilde EBY/%3 BA emülsiyonu ile emprenye edilen örneklerin yıkama sularında 144. saatten sonra ölçüm alınamamıştır. Dikkat edilirse bu iki grubun odun örneklerinde kalan borik asit miktarı oldukça yüksek çıkmıştır. Bu durumda şunu gösteriyor ki epoksitlendirme işlemi ile borik asit odun yapısı içerisine tutunmuş ve epoksitlendirilmiş yağlar sayesinde borik asitin odundan yıkanmasının önüne geçilmiştir.

### 5.8. Morfolojik Testlere Ait Sonuçlar

- SEM ve Işık Mikroskobu görüntüleri
  - Örneklerin SEM ve ışık mikroskobu özellikle yaz odunu traheitlerinin yağ ile dolu olduğu görülmektedir. Teğet kesitte öz ışını paranzim hücrelerinin yağlarla dolu olduğu görülmektedir. Radyal kesitte öz ışınları ile boyuna paranzim hücrelerinin karşılaşma yerlerinin tamamen yağlar ile dolu olduğu görülmektedir. Traheidler üzerindeki geçit yerlerinden bazılarının dolu bazılarının ise boş olmasının muhtemel sebebi örneklerin emprenye sonrası polimerizasyon ya da kurutma işlemi sonrası bu geçitlerin aspirasyona uğramasıdır.
  - Bazı örneklerin radyal kesitlerinde traheit hücre duvarından hücre lümenine doğru dikey yönde karakteristik kırıklar görülür. Bu kırıklar traheit hücre duvarlarında penetrasyon ya da kopolimerizasyon olduğunun göstergesidir. Hücre duvarındaki emprenye maddesinin hidroksil gruplarıyla etkileşimini gösterir. Aynı şekilde radyal kesitte traheid lümenlerinin, hücre duvarlarının ve orta lamelin dolu olduğu görülmektedir.



## 6. ÖNERİLER

Son yıllarda artan çevresel baskılar ve ülkelerin bu konudaki yasal düzenlemelerinden dolayı odun koruma endüstrisinde kullanılacak emprenye maddelerinin çevre dostu olması önem kazanmıştır. Bunun yanında ekonomik olması, uygulanabilir olması, etkili olması da emprenye maddesinde olması gereken özellikler arasındadır. Bu bağlamda bu çalışmada çevre dostu, bol bulanabilir, yenilenebilir ve ucuz olan bitkisel yağların odun koruma endüstrisinde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu tez çalışmasında bitkisel yağların odun yapısına bağlanması yağlar epoksitlendirme işlemine tabi tutulmuştur. Ayrıca fungusit ve insektisit özelliği olmayan yağlara iki farklı yöntemle (yağ-borik asit emülsiyonu ile tek aşamalı ve önce borik asit ardından yağ olmak üzere iki aşamalı emprenye) borik asit ilave edilmiştir.

Bu çalışmada her bir test ve her bir retensiyon aralığı için (Ret A ve Ret B) 21 farklı varyasyon denenmiştir. Bitkisel yağlar (bezir ve soya yağı) önce epoksitlendirme işlemine tabi tutularak odun içerisinde polimerizasyonu sağlanmıştır. Epoksitlendirme işlemi in-situ yöntemine göre yapılmıştır.

Diğer epoksitlendirme yöntemleriyle de epoksitlendirme işlemi yapıp aralarında fark ortaya konabilir. Epoksitlendirme işleminde doymamış yağ asit miktarları yüksek olan bezir yağı ve soya yağı kullanılmıştır. Diğer bitkisel yağlarla da aynı işlemler yapılabilir. Farklı epoksitlendirme dereceleri ve polimerizasyonun sağlanması için farklı süreler denenebilir.

Epoksitlendirme işlemi yapıldıktan sonra kullanılan bütün yağlarda iyot sayıları belirlenmiş ve FTIR analizleri yapılmıştır. Bunun dışında kullanılan yağların kimyasal özelliklerini belirlemek için GC-MS veya NMR analizleri yapılabilir.

Emprenye sonrası örneklerde birçok test yapılmıştır. Özellikle dış ortam testinin 1 yıl boyunca sürdürülmesi bu zamana kadar epoksitlendirilmiş bitkisel yağlarda açık alan testleri çok fazla yapılmadığı için önemlidir. Ancak toprakla temas gibi farklı açık alan testleri de uygulanabilir.

Örneklerin biyolojik dayanımı mantarlara ve böceklere karşı etkileri araştırılmıştır. Bunun dışında yumuşak çürüklük, deniz zararlıları ve termit gibi zararlılara karşı etkinliğine de bakılabilir.

Bu çalışmada ilk defa epoksitlendirilmiş yağlara borik asit ilave edilip aralarında sinerji etki belirlenmiştir. Bu sinerjik etkinin yapılan birçok çalışmada başarılı olduğu sonucuna varılmıştır. Yağlara fingsit/insektisit özellikler sağlaması için katılan borik asit yerine farklı biyositlerle de aynı çalışma yapılabilir. Ayrıca borik asidin odundan yıkanmasını önlemek amacıyla epoksitlendirilmiş yağların kullanılması olumlu sonuç vermiştir.

Epoksitlendirilmiş yağlarla emprenye edilen örneklerin mekanik özellikleri kullanılan asetik asitten dolayı düşmüştür. Mekanik özelliklerin iyileştirilmesi için çalışmalar yapılabilir. Kullanılan asetik asit yerine farklı kimyasal maddeler denenebilir. Ayrıca odundaki selüloz, hemiselüloz ve lignin yapıları XRD analizi yapılarak incelenebilir. Böylece mekanik özelliklerdeki düşüşün sebebi daha açık bir şekilde ortaya konabilir.

## 7. KAYNAKLAR

- Adekunle, K.F., 2015. A Review of Vegetable Oil-Based Polymers: Synthesis and Applications. Open Journal of Polymer Chemistry, 5,3, 34.
- Ahmed, B.M., French, J.R.J., Przewloka, S.R., Vinden, P., Hann, J.A. ve Blackwell, P., 2008. Performance of Softwood Preservative Treated Stakes After 4 Years Exposure in Ground to Decay Fungi and Termites in Tropical Australia, 39. IRG Annual Meeting, Turkey, IRG-WP 08-10643, Turkey.
- Alemdağ, Ş., 1967. Türkiye’de Sarıçam Ormanlarının Kuruluşu, Verim Gücü ve Bu Ormanların İşletilmesinde Takip Edilecek Esaslar, Ormancılık Araştırma Enstitüsü Yayınları, Teknik Bülten, 20, 160.
- Alfredsen, G., Flæte, P.O., Temiz, A., Eikenes, M. ve Militz, H., 2004. Screening of the Efficacy of Tall Oils Against Wood Decaying Fungi, 35. IRG Annual Meeting, IRG-WP 04-30354, Ljubljana, Slovenia.
- Anderson A.B., Brewer R.J., Nicholls G.A., 1961. Bonding Particleboards with Bark Extracts. Forest Products Journal, 11, 226–227.
- Anşin, R., Özkan, Z.C., 1993. Tohumlu Bitkiler (Spermatophyta): Odunsu Taksonlar, KTÜ Orman Fakültesi Yayınları, No:122, Fakülte Yayın No: 15, Trabzon.
- Archer, K ve Preston, A. 2006. An Overview of Copper Based Wood Preservatives. Wood protection.
- Archer, K. ve Lebow, S., 2006. Wood preservation. Primary Wood Processing, 297-338.
- AWPA A7, 1993. Standard for Wet Ashing Procedures for Preparing Wood for Chemical Analysis, American Wood Protection Association Standard.
- AWPA E11, 1997. Standard Method of Determining the Leachability of Wood Preservatives, American Wood Protection Association Standard.
- AWPA E4, 2003. Standard Method of Testing Water Repellency of Pressure Treated Wood, American Wood Protection Association Standard.
- AWPA A40, 2007. Standard Method For Determination of Boron Trioxide in Treating Solutions and Treated Wood by Potentiometric Titration with Sodium Hydroxide, American Wood Protection Association Standard.
- AWPA E7, 2009. Standard Method of Evaluating Wood Preservatives by Field Tests with Stakes, American Wood Protection Association Standard.

- Bamber R.K., Fukazawa K., 1985. Sapwood and Heartwood: a review. For Abstr 46, 567–580
- Barnes, H.M., Amburgey, T.L., Freeman, M.H. ve Brient, J.A. 2001. Copper Naphthenate-Treated Hardwoods. Proc., American Wood-Preservers' Association 97, 15-23.
- Baysal, E., Kiyoka, S. ve Yalinkilic, M.K., 2004. Dimensional Stabilization of Wood Treated With Furfuryl Alcohol Catalysed by Borates, Wood Science Technology, 38, 405-415.
- Baysal, E., Sönmez, A., Çolak, M. ve Toker, H., 2006a. Amount of Leachant and Water Absorbtion Levels of Wood Treated with Borates and Water Repellents, Bioresource Technology, 97, 2271-2279.
- Baysal, E., Şimşek, H., Toker, H., Çolak, M. ve Yiğitbaşı, O., N., 2006b. Borlu Bileşiklerle Muamele Edilen Ağaç Malzemede Higroskopisite Seviyelerinin Belirlenmesi, III. Uluslararası Bor Sempozyumu, Bildiriler Kitabı: 51-54, Ankara,
- Baysal, E., Yalınkılıç, M., K., Altınok, M., Sönmez, A., Peker, H. ve Çolak, M., 2007. Some Physical, Biological, Mechanical and Fire Properties of Wood Polymer Composite (WPC) Pretreated with Boric Acid and Borax Mixture, Construction and Building Materials, 21, 9, 1879-1885.
- Bazyar, B., Parsapajouh, D. ve Khademiesalam, H., 2010. An Investigation on Some Physical Properties of Oil Heat Treated Poplar Wood, 41. IRG Annual Meeting, Biarritz, France, IRG-WP 10-40509.
- Bentli, İ., Özdemir, O., Çelik, M.S. ve Ediz, N., 2002. Bor Atıkları ve Değerlendirme Stratejileri, I. Uluslararası Bor Sempozyumu Kitabı, 250-255.
- Bevan, C.W.L., Ekong, D.E.W.ve Taylor D.A.H., 1965. Extractives from West African Members of the Family Mallaceae. Nature 206,4991, 1323–1325
- Biermann, U., Friedt, W., Lang, S., Lühs, W., Machmüller, G., Metzger, U. O. ve Schneider, M.P., 2008. New Syntheses with Oils and Fats as Renewable Raw Materials for the Chemical Industry. Biorefineries-Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions, 253-289.
- Bilba, K., Ouensanga, A., 1996. Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Thermal Degradation of Sugarcane Bagasse, Journal of Analytical and Applied Pyroysis, 38, 61-73.
- Bilgiç, M. ve Dayık, M., 2013. Borun Özellikleri ve Tekstil Endüstrisinde Kullanımıyla Sağladığı Avantajlar. Electronic Journal of Vehicle Technologies/Tasit Teknolojileri Elektronik Dergisi, 7,2.
- Boquillon, N. ve Fringant, C., 2000. Polymer Networks Derived from Curing of Epoxidised Linseed Oil: Influence of Different Catalysts and Anhydride Hardeners, Polymer, 41,24, 8603-8613.

- Bozkır, S. M., 1995. Bor Ekonomisi,. 2 Clampharn Road London SW9 Oja - Raskill Information Services LTD England.
- Bozkurt, A., Y. ve Erdin, N., 1997. Ağaç Teknolojisi Ders Kitabı, İÜ Yayını, İstanbul .
- Bozkurt, A., Y., Göker, Y. ve Erdin, N., 1993. Emprenye Tekniği, İstanbul Üniversitesi, Yayın No: 3779, Fakülte Yayın No: 425 İstanbul.
- Bozkurt, A.Y., Erdin, N., 2000. Odun Anatomisi, İÜ. Orman Fakültesi Yayınları, OF. Yayın No:466, ISBN 975-404-592-5, İstanbul.
- Brandt T.G., 1953. Mangrove Tannin Formaldehyde Resins as Hot Press Plywood Adhesives. Tectona XLII, 137-150
- Cai, C., Dai, H., Chen, R., Su, C., Xu X., Zhang, S. ve Yang, L, 2008. Studies on the Kinetics of Insitu Epoxidation of Vegetable Oil, European Journal of Lipid Science and Technology, 110, 4, 341- 346.
- Cai, S., Jebrane, M., Terziev, N. ve Daniel, G., 2016. Mechanical Properties and Decay Resistance of Scots Pine (*Pinus Sylvestris L.*) Sapwood Modified by Vinyl Acetate-Epoxidized Linseed Oil Copolymer. Holzforschung, 70, 9, 885-894.
- Campanella, A., Baltanas, M. A., Capel-Sanchez, M. C., Campos-Martin, J. M. ve Fierro, J. L. G., 2004. Soybean Oil Epoxidation with Hydrogen Peroxide Using an Amorphous Ti/Sio<sub>2</sub> Catalyst, Green Chemistry, 6,7, 330-334.
- Cao, J. ve Kamdem K.D., 2005. Microdistribution of Copper in Copper-Ethanolamine (Cu-EA) Treated Southern Yellow Pine (*Pinus spp.*) Related to Density Distribution, Holzforschung 59, 82-89.
- Chang, S.T., Cheng, S. S. ve Wang S.Y., 2001. Antitermitic Activity of Essential Oils and Components from Taiwania (Taiwania Cryptomerioides). J Chem Ecol 27, 717-724.
- Chang, S.T., Wang, S.Y., Kuo, Y.H., 2003, Resource and bioactive substances from Taiwania (Taiwania cryptomerioides), J Wood Sci, 49, 1-4.
- Chaochanchaikul, K., Rosarpitak, V. ve Sombatsompop, N., 2013. Photodegradation Profiles of PVC Compound and Wood/PVC Composites Under UV Weathering, EXPRESS Polymer Letters, 7, 2, 146-160.
- Chen, G.C., 2008. Synthesis and Evaluation of Aminoborates Derived from Boric Acid and Diols for Protecting Wood Against Fungal and Thermal Degradation, Wood and Fiber Science, 40, 2, 248-257.
- Chen, J., Soucek, M. D., Simonsick, W. J. ve Celikay, R. W., 2002. Epoxidation of partially norbornylized linseed oil. Macromolecular Chemistry and Physics, 203, 14, 2042-2057.

- Cheng, S.S., Lin, H.Y. ve Chang, S.T., 2005. Chemical Composition and Antifungal Activity of Essential Oils From Different Tissues of Japanese Cedar (*Cryptomeria japonica*), J Agric Food Chem, 53, 614–619.
- 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., Cheng, E.H. ve Chang, S.T., 2008. Antifungal activity of cinnamaldehyde and eugenol congeners against wood rot fungi, Bioresour Technol, 99, 5145–5149.
- Chittenden, C., Kreber, B.M.C., Dowell, N. ve Singh T., 2004. In Vitro Studies on The Effect of Chitosan on Mycelium and Spore Germination of Decay Fungi, Moulds and Staining Fungi, The International Research Group On Wood Protection, Slovenia, Document no IRG/WP 04-10507.
- Chow S., 1982. Method of Treating Wood to Prevent Stain and Decay. US patent no. 4413023
- Clausen, C.A., 2007a. Nanotechnology: Implications for the Wood Preservation Industry, the International Research Group on Wood Protection, Wyoming, Document no. IRG/WP 07-30415.
- Clausen C.A., Yang V., 2007b. Protecting wood from mould, decay, and termites with multicomponent biocide systems, International Biodeterioration and Biodegradation, 59, 1, 20-24.
- Cockcroft, R. ve Levy, J. F., 1973. Bibliography on the Use of Boron Compounds In the Preservation of Wood. Journal of the Institute of Wood Science.
- Colvin, V.L., 2003. The Potential Environmental Impact of Engineered Nanomaterials, Nat Biotechnol, 21, 1166-1170.
- Cowan, M.M., 1999. Plant Products as Antimicrobial Agents, Clin Microbiol Rev, 12, 564-582.
- Dahlgren, S.E. ve Hartford, W. H., 1972. Kinetics And Mechanism Of Fixation Of Cu-Cr-As Wood Preservatives. Part II. Fixation of Boliden K33, Holzforschung, 26,3, 105-113.
- De Groot, R.C. ve Woodward, B., 1999. Using Copper-Tolerant Fungi to Biodegrade Wood Treated with Copper-Based Preservatives, International Biodeterioration & Biodegradation, 44, 17-27.
- Deniz, İ., 2012. Odun Kimyası, KTÜ, Orman Fakültesi (Basılmamış Ders Notları).
- Deniz, İ., 2013. Odun Dışı Orman Ürünleri Endüstrisi (Basılmamış Ders Notları).

- Digrak M., Alma M.H., İlçim A., Şen S., 1999. Antibacterial and antifungal effects of various commercial plant extracts, Pharmaceutical Biology, 37, 3, 216-220.
- Digrak, M., Alma, M. H. ve İlçim, A., 2001. Antibacterial and Antifungal Activities of Turkish Medicinal Plants, Pharmaceutical Biology, 39, 5, 346-350.
- DIN 4768, 1990. Determination of Values Surface Roughness Parameters Ra, Rb, Rmax Using Electrical Contact (Stylus) institute für Norming, DIN Standard.
- Dinda, S., Patwardhan, A.V., Goud, V.V. ve Pradhan, N.C., 2008. Epoxidation of Cottonseed Oil by Aqueous Hydrogen Peroxide Catalysed by Liquid Inorganic Acids. Bioresource Technology, 99, 9, 3737-3744.
- D.P.T., 2001. Bor Tuzlan - Trona - Kaya Tuzu -Sodyum Sülfat – Stransiyum, Çalışma Gurubu Raporu Clit 11, Ankara.
- Eaton, R. A. ve Hale, M. D. C., 1993. Wood – Decay, Pests and Protection. Chapman & Hall, London 1974, 546 p.
- Eikenes, M., Alfredsen, G., Christensen, B., Militz, H. ve Solheim, H., 2005. Comparison of Chitosan with Different Molecular Weights as Possible Wood Preservative, J Wood Sci, 51, 387-394.
- Elçin, G., 1971. Türkiye Sarıçamlarında Morfogenetik Araştırmalar, İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Yayınları, Yayın No: 1662/180, İstanbul.
- EN 113, 1996. Test Method for Determining the Protective Effectiveness Against Wood Destroying Basidiomycetes - Determination of the Toxic Values, European Standard.
- EN 350-1, 1994. Durability of Wood and Wood Based Products- Natural Durability of Solid Wood. Part 1. Guide to the Principles of Testing and Classification of the Natural Durability of Wood.
- EN 84, 1980. Accelerated Ageing of Treated Wood Prior to Biological Testing, Part 2. Leaching Procedure, European Standard.
- EN 47, 2005. Determination of the Preventive Action Against Recently Hatched Larvae of *Hylotrupes bajulus* (Linnaeus) (laboratory method), European Standard.
- Erbil Y. H., 2000. Vinyl acetate emulsion polymerization and copolymerization with acrylic monomers. CRC press, Boca Raton.
- EUC, 2003. Relating to Restrictions on the Marketing and Use of Arsenic, The European Commission Directive 76/769/EEC, 4 p.
- EUC, 2007. Competent Authority Report, Work Programme for Review of Active Substances in Biocidal Products Pursuant to Council Directive 98/8/EC, Creosote (PT8), European Commission, 54 p.

- Evans P., 2003. Emerging Technologies in Wood Protection. Forest Products Journal, 53,14-22
- Evans, P.D., Wingate–Hill, R. ve Cunningham, R.B., 2009. Wax and Oil Emulsion Additives: How Effective are They at Improving The Performance of Preservative-Treated Wood, Forest Products Journal, 59,(1/2), 66-70.
- Feist W.C. ve Hon D.N.S., 1984. The Chemistry of Solid Wood, Chapter 11: Chemistry Of Weathering and Protection. Advances in chemistry series, American Chemical Society, 401-454 Washington.
- Feist, W.C., 1990. Weathering Performance of Painting Wood Pretreated with Water Repellent Preservatives, Forest Products Journal, 40, 7, 8, 21-26.
- Fengel, D. ve Wegener, G., 1983. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. Walter de Gruyter.
- Freeman, M.H. ve McIntyre, C.R., 2008. A Comprehensive Review of Copper-Based Wood Preservatives. Forest Products Journal, 58, 11, 6.
- Freeman, M. H., McIntyre, C. R., and Jackson, D., A., 2009. Critical and Comprehensive Review of Boron in Wood Preservation. Proceedings American Wood Protection Association, 279-294.
- Freitag, M., Morrell, J.J. ve Bruce, A., 1991. Biological Protection of Wood: Status and Prospects, International Biodeterioration & Biodegradation, 5, 1-13.
- Freitag, C., Morrell, J.J. ve Love, C.S., 2011. Long-Term Performance of Fused Borate Rods for Limiting Internal Decay In Douglas-Fir Utility Poles, Holzforschung, 65, 429-434.
- Geissman, T.A.,1963. Flavonoid Compounds, Tannins, Lignins and Related Compounds, Florkin, M. ve Stotz, E.H., Comprehensive Chemistry, New York, 265.
- 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., Michael, J.H., Morrell, J., 1999, Effects of Glycol on Leachability and Efficacy of Boron Wood Preservatives, Wood And Fiber Science, 31, 2, 136-142
- 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.
- Glassel, D., Mellema, G.E., 2006. Protection of Construction Materials from Pests. US Patent No. US 200601343 41A1, filed 17 Dec 2004.



- González-Laredo, R. F., Rosales-Castro, M., Rocha-Guzmán, N. E., Gallegos-Infante, J. A., Moreno-Jiménez, M. R. ve Karchesy, J.J., 2015. Wood Preservation Using Natural Products, Madera y Bosques, 21.
- Goud, V.V., Patwardhan, A.V. ve Pradhan, N.C., 2006. Studies on the Epoxidation of Mahua Oil (*Madhumica Indica*) by Hydrogen Peroxide, Bioresource Technology, 97, 1365-1371.
- Goud, V.V., Patwardhan, A. V., Dinda, S. ve Pradhan, N. C., 2007. Epoxidation of Karanja (*Pongamia Glabra*) Oil Catalysed by Acidic Ion Exchange Resin. European Journal of Lipid Science and Technology, 109, 575-584.
- Gripenberg J., 1949. The constituents of the wood of *Thuja occidentalis* L. Acta Chem Scand 3, 782
- Groenier, J.S. ve S. Lebow., 2006. Preservative-Treated Wood and Alternative Products in the Forest Service. USDA Forest Service. TE42G01-Technical Services ECAP.
- Guenther, S., Rieth, R. ve Rowbotton, K.T., 2003. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, Wiley, New York, 269-284.
- Guo, A., Cho, Y. ve Petrović, Z.S., 2000. Structure and Properties of Halogenated and Nonhalogenated Soy Based Poly Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 38, 21, 3900–3910.
- Hall R.B., Leonard J.A., Nicholls G.N., 1960. Bonding Particle Board with Bark Extracts. Forest Products Journal, 10, 263–272.
- Hedley, M. ve Page, D., 2006. Performance of Boron Treated Radiata Pine In Above Ground Field Tests In New Zealand, International Research Group on Wood Protection, June 2006, Norway, Document No. IRG/WP 06-30406.
- 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.
- Hillis W.E., 1987. Heartwood and Tree Exudates. Springer, Berlin.
- Hirano, S. ve Nagao N., 1989. Effects of Chitosan, Pectic Acid, Lysozyme and Chitinase on The Growth of Several Phytopathogens, Agric Biol Chem, 53, 3065-3066.
- Homan, W.J. ve Militz, H. 1995, Influence Of Surface Coating On The Leachability Of Boric Acid And Bifluorides From Spruce Wood. International Research Group on Wood preservation, Denmark, Document No. IRG/WP 95-50050.
- Humar, M. ve Lesar, B., 2013. Efficacy of Linseed and Tung-Oil-Treated Wood Against Wood-Decay Fungi and Water Uptake, International Biodeterioration & Biodegradation, 85, 223-227.

- Hussain, I., Chittenden, C. ve Singh, T., 2013. Scoping Antifungal Activities of Various Forms of Chitosan Oligomers and Their Potential Fixation in Wood. *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 7, 12, 1175.
- Hyvönen, A., Piltonen, P. ve Niinimäki, J., 2006. Tall Oil/Water-Emulsions as Water Repellents for Scots Pine Sapwood, *Holz als Roh-und Werkstoff*, 64, 1, 68-73.
- ISO 3133, 1975. Wood Determination of Ultimate Strength in Static Bending, International Organization for Standardization.
- ISO 3349, 1975. Wood Determination of Modulus of Elasticity in Static Bending, International Organization for Standardization.
- ISO 3787, 1976. Wood Test Method- Determination of Ultimate Stress in Compression Parallel to Grain, International Organization for Standardization.
- ISO 7724, 1984. Paints and Varnishes – Colorimetry, International Organization for Standardization.
- Jacoby, H.M. ve Freeman, M.H., 2008. The Federal Insecticide, Fungicide, and Rodenticide Act and Its impact on the Development of Wood Preservatives: Registration Requirements, Development of Commercial Wood Preservatives; Efficacy, Environmental and Health Issues. American Chemical Society, Washington, 510-523.
- Jansen, J.A., Andersen, J. ve Shou, J.S., 1984. Boric Acid Single Dose Pharmacokinetics After Intravenous Administration to Man, *Archives of Toxicology*, 55, 64-67.
- Jebrane, M., Schengzhen, Cai, 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.
- Jebrane, M., Fernández-Cano, V., Panov, D., Terziev, N. ve Daniel, G., 2015a. Novel Hydrophobization of Wood by Epoxidized Linseed Oil. Part 1. Process Description and Anti Swelling Efficiency of the Treated Wood, *Holzforschung*, 69, 2, 173-177.
- 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., Cai, S., Panov, D., Yang, X. ve Terziev, N., 2015c. Synthesis and Characterization of New Vinyl Acetate Grafting onto Epoxidized Linseed Oil in Aqueous Media, *Journal of Applied Polymer Science*, 132, 24.
- Jensen, E.S., Gatenholm, P. ve Sellitti, C., 1992. An ATR resins in wood. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 200, 1, 77-92. -FTIR study of

- Jun, Z. ve Wenjin, Z., 2009. Micronized Wood Preservative Formulations Comprising Copper and Zinc. United State Patent 7632567. p 25
- Kamdem, D.P., Fair R. ve Freeman, M., 1996. Efficacy of Waterborne Emulsion of Copper Naphthenate for Northern Red Oak (*Quercus Rubra*) and Soft Maple (*Acer Rubrum*). Holz als roh-und Wersktoff, 54, 183-187.
- Kartal, N.S. ve Green, F., 2003. Leachability of Boron From Wood Treated with Natural and Semi-Synthetic Polymers and Calcium Precipitating Agent, Holz Roh-Werks, 61, 388-389.
- Kartal, S., N. ve Imamura, Y., 2004. Borlu Bileşiklerin Emprenye Maddesi Olarak Ağaç Malzeme ve Kompozitlerde Kullanımı, 3. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eylül, Eskişehir, Bildiriler Kitabı: 333-338.
- Kartal, S. N., Hwang, W-J., Shinoda, K. ve Imamura, Y., 2004b. Decay and termite resistance of wood treated with boron-containing quarternary ammonia compound, didecyl dimetyl ammonium tetrafluoroborate (DBF) incorporated with acryl-silicon type resin. The International Research Group on Wood Preservation, (Ljubljana - Slovenia), IRG/WP 04 03334, p 15.
- Kartal, S.N., Hwang, W.J., Imamura, Y. ve Sekine, Y., 2006. Effect of Essential Oil Compounds and Plant Extracts on Decay and Termite Resistance of Wood, Holz Roh Werkst, 64, 455-461.
- Kartal, S.N., Hwang, W.J., Yamamoto, A., Tanaka, M., Matsumura, K., Imamura, Y., 2007. Wood Modification with A Commercial Silicon Emulsion: Effects on Boron Release and Decay and Termite Resistance, International Biodeterioration and Biodegradation, 60, 189-196.
- Kartal, S., N., Hwang, W., J. ve Imamura, Y., 2008. Combined Effect of Boron Compounds and Heat Treatments on Wood Properties: Chemical and Strength Properties of Wood, Journal of Materials Processing Technology, 198, 1-3, 234-240.
- 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
- Kartal, S.N., 2010. Boron Based Wood Preservatives and Their Uses. Handbook on Borates: Chemistry, Production and Applications. Chapter 10, Nova Science Publishers, ISBN: 978-1-60741-822-1, p 329-348.
- Kawamura, F., Ohara, S., 2005. Antifungal Activity Of Iridoid Glycosides From The Heartwood of *Gmelina Arborea*, Holzforschung, 59, 153-155.
- Kawamura, F., Ohara, S., Nishida, A., 2004. Antifungal Activity of Constituents from Heartwood of *Gmelina Arborea*. Part 1. Sensitive Antifungal Assay Against Basidiomycetes, Holzforschung, 58, 189-192.

- Kawamura, F., 2010. Antifungal Activities of Extracts From Heartwood, Sapwood and Bark of 11 Malaysian Timbers Against *Gloeohyllum Trabeum* and *Pycnoporus Sanguineus*, J. Trop. For. Sci., 2, 170–174.
- Kazunobu, S., 1995. Wood Preservative Composition, Process for Treating Wood with The Same, Wood Treated with The Same. US Patent No: US5478598.
- Kim, J. R., Sharma, S., 2012. The Development and Comparison of Bio-thermoset Plastics from Epoxidized Plant Oils, Industrial Crops and Products, 36, 485-499.
- King, F.E. ve Grundon, M.F., 1949. Chlorophorin, A Constituent of Iroko the Timber of *Chlorophora Excelsa*, Nature, 162 564-565
- Klüppel, A. ve Mai, C., 2013. The Influence of Curing Conditions on the Chemical Distribution in Wood Modified with Thermosetting Resins. Wood Science and Technology, 47, 3, 643-658.
- Kobayashi, T. ve Furukawa, I., 1996. Impregnation of Chitosan-Metal Salt Into Full Sized Timber, J Antibact Antifun Ag Jpn, 24, 191-193.
- 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.
- Köse, G., 2012. Isıl İşlem Sırasında Açığa Çıkan Katranın Odun Koruma Maddesi Olarak Kullanılabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Köse, G., Temiz, A., Akbaş, S. ve Özkan, E., 2013. Effect of Climate Factors on Wood Veneers Exposed to Outdoor Conditions in Black Sea Region. International Caucasian Forestry Symposium, 870-877.
- Krajewski, K.J. ve Strzelczyk-Urbańska, A.A., 2009. European biocidal products market after implementation of Directive 98/8/EC – Report from the Commission to the Council and the European Parliament. Annals of Warsaw University of Life Sciences - Forestry and Wood Technology, 67, 156-167.
- Kurt, Ş., 2006. Emprenye Edilmiş Lamine Ağaç Malzemelerin (LVL) Deniz Ortamında Bazı Teknolojik Özelliklerinin Değişimi, Doktora Tezi, ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Zonguldak
- Laks P.E., McKaig P.A. ve Hemingway R.W., 1988. Flavanoid Biocides: Wood Preservatives Based on Condensed Tannins. Holzforschung 42, 299–306
- Laks, P.E., 1989. Wood Preservation-Looking Ahead, Construct Specif., 42 60–69
- Leach., R., M, Zhang, J., 2004. Micronized Wood Preservative Formulations Comprising Metal Compounds and Organic Biocides, World Patent 2004091875.

- Leach, R. M. ve Zhang, J. 2006. Micronized Wood Preservative Compositions. United States Patent Application 20060288904
- Lebow, S.T., Williams, R.S., Lebow, P.K., 2003. Effects of Simulated Rainfall and Weathering on Release of Preservative Elements from CCA Treated Wood, Environ Sci Technol, 37, 4077–4082.
- Lebow, S., Winandy, J. ve Bender, D., 2004. Treated Wood in Transition: A Look at CCA and the Candidates to Replace It. *Wood Design Focus*. 4-8.
- Lebow, S., 2007. Preservative Treatments for Building Components. In: *Wood Protection 2006*. Forest Prod. Society. Pub. No. 7229.
- Leithoff, H. ve Blancquaert, P., 2006. The Future of Wood Protection In The Light Of The BPD – Biocidal Products Directive 98/8/EC Of 16.02.1998. Cost Action E37 – Sustainability through New Technologies for Enhanced Wood Durability, May 2006, Poznań – Poland.
- Lesar, B., Kralj, P. ve Humar, M., 2009. Montan Wax Improves Performance of Boronbased Wood Preservatives, International Biodeterioration and Biodegradation, 63, 306-310.
- Lesar, B. ve Humar, M., 2010. Sorption Properties of Wood Impregnated with Aqueous Solution of Boric, 41. IRG Annual Meeting, May, Biarritz, France, IRG-WP10-40492.
- Li, S., Freitag, C. ve Morrell, J.J., 2008, Preventing Fungal Attack of Freshly Sawn Lumber Using Cinnamon Extracts, For Prod J, 58 71–81.
- Liibert, L., Treu, A. ve Meier, P., 2011. A Two-Step Wood Protection Process Using Alternative Wood Protection Agents in Combination with an Oil Treatment, In Proceedings of the 7th meeting of the Nordic-Baltic Network in Wood Material Science & Engineering (WSE), 49-54).
- Lin, C.Y., Wu, C.L., 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.
- Lin, L., Furuno, T., Katoh, S., 2001. Leachability and Decay Resistance of Tetraphenylborate Salt-Treated Wood, Holzforschung, 55, 355–357.
- 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
- Liu, Z. ve Erhan, S. Z., 2010. Ring-Opening Polymerization of Epoxidized Soybean Oil. Journal of the American Oil Chemists' Society, 87, 4, 437-444.
- Lloyd, J.D., Dickinson ve Murphy. R.J., 1990. The Probable Mechanism of Action of Boric Acid and Borates as Wood Preservatives. The International Research Group on Wood Preservation, New Zealand, IRG/WP 1450.

- López Téllez, G., Viguera-Santiago, E. ve Hernández-López, S., 2009. Characterization of Linseed Oil Epoxidized at Different Percentages, Superficies y vacío, 22, 1, 05-10.
- 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
- Lyon, F., Thevenon, M., F., Imamura, Y., Gril, J. ve Pizzi, A., 2007a. 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, 5th IRG Annual Meeting, IRG/WP 07-30448, Taiwan.
- Lyon, F., Thevenon, M., F., Hwang, W., J., Imamura, Y., Gril, J. ve Pizzi, A., 2007b. Effect of an Oil Heat Treatment on the Leachability and Biological Resistance of Boric Acid Impregnated Wood, Annals of Forest Science, 64, 673-678.
- Macias, F.A., Torres, A., May, C.C. ve Fernandez, B., 2005. Natural Biocides from Citrus Waste as New Wood Preservatives, Fourth World Congress on Allelopathy, 21–26 Aug 2005, Charles Sturt University, Wagga.
- Maoz, M. ve Morrell, J.J., 2004. Ability of Chitosan to Limit Wood Decay Under Laboratory Conditions. The International Research Group on Wood Protection, Slovenia, Document No. IRG/WP 04 30339.
- Maoz, M., Weitz, I., Blumenfeil, M., Freitag, C., Morrell, J.J., 2007. Antifungal Activity of Plant Derived Extracts Against *G. Trabeum*, The International Research Group on Wood Protection, Wyoming, Document No. IRG/WP 07-30433.
- Matsunaga., H., Kiguchi, M. ve Evans, P.D., 2009, Microdistribution of Copper-Carbonate and Iron Oxide Nanoparticles in Treated Wood, J Nanopart Res, 11, 1087–1098
- Mazela, B., Bartkowiak, M. ve Ratajczak, I., 2007. Animal Protein Impact on Fungicidal Properties of Treatment Formulations. Wood Research, 52, 1, 13-22
- McIntyre, C.R. ve Lake, M.A., 2011. Fixed Borates Anyone, International Research Group on Wood Preservation, New Zealand, Document No. IRG/WP 11-30563.
- Meyer, P.P., Techaphattana, N., Manundawee, S., Sangkeaw. S., Junlakan, W. ve Tongurai, C., 2008. Epoxidation Of Soybean Oil and Jatropha Oil, Thammasat Int.J.Sc.Tech, 13, 1-5.
- Milton, F.T., 1995. The Preservation of Wood A Self Study Manual for Wood Treaters, Minnesota Extension Service, University of Minnesota College of Natural Resources, MN, USA, p 102.
- Mitchell R. ve Sleeter, T.D., 1980. Protecting Wood From Wood Degrading Organisms. US Patent No. 4220688

- Mohamed, T.B., Naima, B.B., Gelbard, G., 2007, Kinetics of Tungsten-Catalysed Sunflower Oil Epoxidation Catalyzed by H NMR, Eur. J.Lipid Sci. Technology 109, 1186-1193.
- Mohareb, A., Van Acker, J. ve Stevens, M., 2002. Effect of Protective Additives on Leachability and Efficacy of Borate Treated Wood, International Research Group on Wood Preservation, United Kingdom, IRG/WP 02-30290.
- Mohareb, A., Van Acker, J., Stevens, M., 2004. Leachability and Efficacy of Fatty Acid Derived Boron Esters as Wood Preservatives.. International Research Group on Wood Preservation, Slovenia, IRG/WP 04-30351.
- Mohareb, A. ve Badawy, M. E. I., 2008. Antifungal Activity of Different Molecular Weights of Biopolymer Chitosan Against Wood Decay Fungi, The International Research Group on Wood Protection, Turkey, IRG/WP 08-30456, 10 p.
- Morrell, J.J., 2005. Protection of Wood Based Materials, In Handbook Of Environmental Degradation Of Materials, William Andrew Publishing, p 313.
- Mourant, D., Yang, D.-Q., Lu, X., Riedl, B. ve Roy, C., 2009. Copper and Boron Fixation In Wood By Pyrolytic Resins, Bioresour. Technol., 100, 1442-1449.
- Mungroo, R., Narayan, C., Pradhan, Goud V.V. ve Dalai, A. K., 2008. Epoxidation of Canola Oil With Hydrogen Peroxide Catalyzed By Acidic Ion Exchange Resin. J Am Oil Chem Soc, 85, 887-896.
- 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.
- Nakayama F.S., Vinyard S.M., Chow P, Bajwa D.S., Youngquist J.A., Muehl J.H. ve Krzysik A.M., 2001. Guayule as a Wood Preservative. Industrial Crops and Products, 14, 105-111
- Nassar, M.M, 1999. Thermal Analysis Kinetics of Baggasse and Rice Straw, Energy Sources, 21, 131-137.
- 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.
- Obanda, N., D., Shupe, F., T. ve Barnes, M., H., 2008. Reducing Leaching of Boron Based Wood Preservatives-A Review of Research, Bioresource Technology, 99, 7312-7322.

- Obreza, A., 2004. Therapeutic Potential of Inorganic Boron Compounds and Their Toxicity, Farmaceutski Vestnik, 55, 463-467.
- Odian, G., 2004. Principles of Polymerization: John Wiley & Sons.
- Olsson, T., Megnis, M., Varna, J. ve Lindberg, H., 2001. Measurement of the Uptake of Linseed Oil in Pine by the Use of an X-Ray Microdensitometry Technique, Journal of Wood Science, 47, 275-281.
- Onuorah E.O., 2000. The Wood Preservative Potentials of Heartwood Extracts of *Milicia Excelsa* and *Erythrophleum Suaveolens*. Bioresource Technology, 75, 171-173
- Onurlubaş, E., 2007. Türkiye’de Bitkisel Yağ Sanayindeki Gelişmeler ve Geleceğe Yönelik Beklentiler, Tarımsal Ekonomi Araştırma Enstitüsü, Yayın no: 157, ISBN 978-975-407-228-0
- Ozaki, S.K., Yalinilic, M.K., Imamura, Y., Souza, M.F., 2001. Effect of Boron Compounds-Furfuryl Alcohol Treatment of Wood on Dimensional Stability, Termite Resistance and Boron Leachability, International Research Group on Wood Preservation, Japan, Document No, IRG/WP 01-40195.
- Öner, T., 2006. Soya Sektör Raporu. İstanbul Ticaret Odası İstatistik Şubesi.
- Örs, Y., Atar, M. ve Peker, H., 1999. Bazı Emprenye Maddelerinin Sarıçam ve Doğu Kayını Odunlarının Yoğunluklarına Etkileri, Turkish Journal of Agriculture and Forestry, 23, 5, 1169-1179.
- 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.
- Palanti, S. ve Susco, D., 2004. A New Wood Preservative Based on Heated Oil Treatment Combined with Triazole Fungicides Developed for Above-Ground Conditions, International Biodeterioration and Biodegradation, 54, 4, 337-342.
- Pandey, K.K., Hughes, M. Ve Vuorinen, T., 2010. Dimensional Stability, UV Resistance, and Static Mechanical Properties of Scots Pine Chemically Modified with Alkylene Epoxides, BioResources, 5, 598- 615.
- 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.
- Panov, D., Terziev, N. ve Daniel, G., 2010. Using Plant Oils as Hydrophobic Substances for Wood Protection. International Research Group on Wood Protection, IRG/WP 10-30550.
- Panov, D. ve Terziev, N., 2015. Durability of Epoxi-Oil Modified and Alkoxysilane Treated Wood in Field Testing. BioResources, 10, 2, 2479-2491.



- Peek, R. D. ve Willeitner, H., 1984. Beschleunigte Fixierung Chromathaltiger Holzschutzmittel Durch Heißdampfbehandlung, Holz als Roh- und Werkstoff, 42, 241-244.
- Petrovic, Z.S., Zlatanovic, A., Lava, C.C. ve Sinadinovic-Fiser, S., 2002. Epoxidation of Soybean Oil In Toluene With Peroxy Acetic And Peroxy Formic Acids-Kinetics and Side Reactions, European Journal of Lipid Science and Technology, 104, 5, 293-299.
- Peylo, A. ve Willeitner, H., 1995a. The Problem of Reducing the Leachability of Boron by Water Repellents, Holzforschung, 49, 3, 211-216.
- Peylo, A. ve Willeitner, H., 1995b. Influence of Hydrophobic Agents on the Leachability of Boron, 26. IRG Annual Meeting, IRG-WP 95- 30064, Denmark
- Petrovic, Z.S., 2010. Polymers from Biological Oils, Contemporary Materials, I-1, p: 39-50
- Pizzi A., 1988. Wood-Bark Extracts as Adhesive and Preservatives, Forest Products Biotechnology, Edited by Alan Bruce and John W. Palfreyman, Taylor and Francis Ltd., 167-195, UK.
- Podgorski, L., Bayon, I., L., Paulmier, I., Lanvin, J., D., Georges, V., Grenier, D., Baillères, H. ve Méot, J., M., 2008. Bi-Oleothermal Treatment of Wood at Atmospheric Pressure: Resistance to Fungi and Insects, Resistance to Weathering and Reaction to Fire Results, 39. IRG Annual Meeting, Turkey, IRG-WP 08-40418.
- Pohleven, F. ve Humar, M., 2006, Addition of Boron Compounds and Octanoic Acid for Improvement of Biocidal Properties and Copper Fixation at Copper-Ethanolamine Based Wood Preservatives, International Research Group on Wood Preservation, Norway, Document No. IRG/WP/06-30408.
- Preston, A.F., 2000. Wood Preservation: Trends of Today that Will Influence the Industry Tomorrow, For Prod J, 50, 13-19
- Rabea, E.I., Badawy, M.E.T., Stevens, C.V., Smagghe, G., Steurbaut, W. 2003, Chitosan as Antimicrobial Agent: Application and Mode of Action, Biomacromolecules, 4, 1457-1465
- Ramos, A.M., Caldeira Jorge, F. ve Botelho, C., 2006. Boron Fixation in Wood: Studies of Fixation Mechanisms Using Model Compounds and Maritime Pine, Holz als Roh-und Werkstoff, 64, 445-450.
- Ratto, M., Ritschkoff, A.C., Viikari, L., 2004. Enzymatic Polymerized Phenolic Compounds as Wood Preservatives, Holzforschung, 58, 440-445.

- Reinprecht, L., 1996, TCMTB and Organotin Fungicides for Wood Preservation - Efficacy, Ageing, and Applicability, Monograph – VŠ/A/10/96, Technical University in Zvolen - Slovakia, 65 P.
- Reinprecht, L. 2008, Ochrana Dreva Wood protection, Handbook, Technical University in Zvolen - Slovakia, 453 p.
- Reinprecht, L., 2010. Fungicides for Wood Protection-World Viewpoint and Evaluation/Testing in Slovakia, In Fungicides, Intech.
- Richardson, B. A., 1993. Wood preservation. Routledge. ISBN 0-203-78227-5.
- Richardson, H.W., 1997. A Handbook of Copper Compounds and Applications.
- Richardson, H.W. ve Hodge, R.L., 2004. Particulate Wood Preservative and Method for Producing Same, United States Patent Application 20040258768.
- Richardson, H.W. ve Hodge, R.L., 2006. Milled Submicron Organic Biocides with Narrow Particle Size Distribution, and Uses Thereof, United States Patent Application 20060086841.
- Robinson, S.C. ve Laks, P.E., 2010. The Effects of Subthreshold Loadings of Tebuconazole, DDAC, and Boric Acid on Wood Decay by *Postia placenta*, Holzforschung, 64, 537-543.
- Rosenqvist, M., 2000. The Distribution of Introduced Acetyl Groups and a Linseed Oil Model Substance in Wood Examined by Microautoradiography and ESEM, 31. IRG Annual Meeting, May, Hawaii, USA, IRG-WP 00-40169.
- Rowell, R.M., 1996. Physical and mechanical properties of chemically modified wood. in: Chemical modification of lignocellulosic materials. Eds. Hon, D.S. CRC Press, New York. pp. 295–310.
- Rowell, R., M., 2005. Moisture Properties, Wood Chemistry and Wood Composites, Taylor and Francis, CRC Pres, Boca Raton, Florida.
- 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.
- Sailer, M., Rapp, A., O. ve Leithoff, H., 2000. Improved Resistance of Scots Pine and Spruce by Application of an Oil-Heat Treatment, 29. IRG Annual Meeting, May, Hawaii, USA, IRG WP 00-40162.
- Sailer, M. ve Rapp, A., 2001. Use of Vegetable Oils for Wood Protection. In: Proceedings Of COST Action E22: Environmental Optimisation of Wood Protection, Conference in Rinbek, Germany.

- Sailer, M F, Nieuwenhuijzen, E J, van Knol, W., 2010. Forming of a Functional Biofilm on Wood Surfaces, Ecological Engineering, 36, 163-167.
- Saithai, P., Lecomte, J., Dubreucq, E. ve Tanrattanakul, V., 2013. Effects of Different Epoxidation Methods of Soybean Oil on the Characteristics of Acrylated Epoxidized Soybean Oil-Co-Poly (Methyl Methacrylate) Copolymer. Express Polymer Letter, 7, 910-924.
- Saremi, K., Tabarsa, T., Shakeri, A., Babanalbandi, A., 2012. Epoxidation of Soybean Oil. Scholars Research Library. Annals of Biological Research, 3, 9, 4254-4258.
- 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., Cowling E., 1966. Natural Resistance of Wood to Microbial Deterioration. Annu Rev Phytopathol, 4, 147-170
- Scheffer, T. C., 1971. A Climate Index for Estimating Potential for Decay in Wood Structures Above Ground. Forest Products Journal, 21, 10, 25-31.
- Schneider, M. H., 1980. Hygroscopicity of Wood Impregnated with Linseed Oil. Wood Science and Technology, 14(2), 107-114.
- Schultz, T.P., Nicholas, D.D., 2002. Development of Environmentally-Benign Wood Preservatives Based On The Combination Of Organic Biocides With Antioxidants And Metal Chelators, Phytochemistry, 61, 555-560
- Schultz, T.P., Nicholas, D.D ve Henry W.P., 2003. Efficacy of A Copper (II)/Oxine Copper Wood Preservative Mixture After 69 Months of Outdoor Ground-Contact Exposure and A Proposed Mechanism to Explain the Observed Synergism. Holzforschung. 59, 3, 370–373.
- 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.
- Sen, S., Hafizoglu, H. ve Dıgrak, M., 2002a. Investigation of Wood Preservative Activities of Plant Extracts and Tannins as Fungicide, KSU Journal of Science and Engineering, 5, 99-110.
- Sen, S., Hafizoglu, H. ve Kanat, M., 2002b. Investigation of Wood Preservative Activities of Plant Extracts and Tannins As Insecticide. KSU Journal of Science and Engineering, 5, 111-119.
- Sen, S., Tascioglu. C., 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.
- Si C.L., Xu J., Kim J.K., Bae Y.A., Liu P.T., Liu Z., 2011. Antioxidant Properties and Structural Analysis of Phenolic Glucosides From Bark of Populus Ussuriensis. Wood Science Technology, 45, 5-13.
- Silverstein, R.M., Bassler, G.C. ve Morill, T.C., 1991. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 7th ed. John Wiley and Sons, New York.
- 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.
- Smith, A.L., Campbell, C.L., Walker, D.B. ve Hanover J.W., 1989. Extracts From Black Locust as Wood Preservatives: Extraction of Decay Resistance From Black Locust Heartwood, Holzforshung, 43, 5, 293-296.
- Somers, E. 1963. The Uptake of Copper By Fungal Cells. The uptake of copper by fungal cells. Annals of Applied Biology 51, 3, 425-437.
- 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.
- Stirling R, Daniels C.R., Clark J.E., Morris P.I., 2007. Methods for Determining the Role Of Extracts in the Natural Durability of Western Redcedar Heartwood. The international research group on wood protection. Document no. IRG/WP 07-20356. Stockholm
- Stirling, R., Drummond, J., Zhang, J. ve Ziobro, R.J., 2008. Micro-Distribution of Micronized Copper in Southern Pine. The International Research Group on Wood Protection, Turkey, Document no. IRG/WP 08-30479.
- 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.

- Takahashi, T., Hirayama, K., Teramoto, N. ve Shibata, M., 2008. Biocomposites Composed of Epoxidized Soybean Oil Cured with Terpene-Based Acid Anhydride and Cellulose Fibers, Journal of Applied Polymer Science, 108, 1596-1602.
- 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.
- Taştan, K., 2009. Odun Koruma Alanında Türkiye İklim Endeksi Değerlerinden Faydalanma, Yüksek Lisans Tezi, KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü
- 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., 2005a. Dış Hava Koşullarının Emprenyeli Ağaç Malzemeye Etkileri, Doktora Tezi, KTÜ., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Temiz, A., Yıldız, U.C., Aydın İ., Eikenes M., Alfredsen, G ve Colakoğlu, G., 2005b. Surface Roughness and Color Characteristics of Wood Treated with Preservatives After Accelerated Weathering Test, Applied Surface Science, 250, 35-42.
- Temiz, A., Hafren, J. ve Terziev, N., 2006. Bezir Yağı ve Borik Asit ile Emprenye Edilen Ağaç Malzemenin Boyutsal Kararlılığı ve Çürüklüğe Karşı Dayanımının Artırılması, 3. Uluslararası Bor Sempozyumu, Ankara, Bildiriler Kitabı: 25-27, Ankara.
- 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., Alma H. ve Terziev, N., 2008b. Hydrophobic Characteristics of Pyrolysis Oil. 39. IRG Annual Meeting, İstanbul, Türkiye IRG-WP 08- 30458.
- Temiz, A., Panov, D., Terziev, N. ve Hafren, J., 2008c. Research on Silicones and Oils as Hydrophobic Agents, Proceedings of V Congreso Nacional de Proteccion de la Madera, 75-80, San Sebastian, Spain.
- Temiz, A., Kandem, P. ve Shukla, S.R., 2010a, Boron Leachability and Dimensional Stability of Pine Wood Treated with DOT and Vegetable oils, 1st International Turkey&Japon Environment and Forestry Symposium, Trabzon, Turkey
- Temiz, A., Alma, H., Terziev, N., Palanti, S. ve Feci, E., 2010b. Efficiency of Bio-Oil Against Wood Destroying Organisms. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*. Vol. 4, No.3. American Scientific Publishers.

- Temiz, A., Kose, G., Panov, D., Terziev N., Alma, M.H., Palanti, S. ve Akbas, S., 2013a. 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.
- Temiz, A., Akbas, S., Panov, D., Terziev, N., Alma, M.H., Parlak, S. ve Kose, G., 2013b. Chemical Composition and Efficiency of Bio–Oil Obtained from Giant Cane (*Arundo Donax L.*) as a Wood Preservative. BioResources, 8, 2, 2084–2098.
- 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 Fernando Pessoa.
- Thévenon, M.F., Pizzi, A. ve Haluk, J.P., 1997. Non-toxic Albumin and Soja Protein Borates as Ground-Contact Wood Preservatives. Holz als Roh und Werkstoff, 55, 293-296.
- Thévenon, M.F., Pizzi, A., Haluk, J.P., 1998. Protein Borates Asnon-Toxic, Long Term, Widespectrum, Ground-Contact Wood Preservatives, Holzforchung, 52, 241-248.
- Thévenon, M.F., Pizzi, A., 2003. Polyborate Ions' Influence on The Durability of Wood Treated with Non-Toxic Protein Borate Preservatives. Holz als Roh undWerkstoff 61, 457-464.
- 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, U. C. ve Hughes, M., 2011c. The Combined Effects of Boron and Oil Heat Treatment on the Properties of Beech and Scots Pine Wood-Part 2: Water Absorption, Compression Strength, Color Changes and Decay Resistance, Journal of Materials Science, 46, 3, 608-615
- Tomak, E.D. ve Yıldız, Ü.C., 2012. Bitkisel Yağların Ahşap Koruyucu Bir Madde Olarak Kullanılabilirliği, AÇÜ Orman Fakültesi Dergisi, 13, 1, 142-157.
- Torr, K.M., Chittenden, C., Franich, R.A. ve Kreber, B., 2005. Advances In Understanding Bioactivity of Chitosan and Chitosan Oligomers Against Selected Wood-Inhabiting Fungi, Holzforchung, 59, 559-567
- Toussaint-Dauvergne, E., Soulounganga, P., Gérardin, P., Loubinoux, B., 2000. Glycerol/Glyoxal: A New Boron Fixation System for Wood Preservation and Dimensional Stabilization, Holzforchung, 54, 123-126.

- Treu, A., Lückers, J. ve Militz, H., 2004. Screening of Modified Linseed Oils on their Applicability in Wood Protection, 35. IRG Annual Meeting, June, Ljubljana, Slovenia, IRG-WP 04-30346.
- Ulvcrona, T., Lindberg, H. ve Bergsten, U., 2006. Impregnation of Norway Spruce (*Picea Abies* L. Karst.) Wood by Hydrophobic Oil and Dispersion Patterns in Different Tissues, *Forestry*, 79, 1, 123-134.
- Ulvcrona, T., Flæte, P. O. ve Alfredsen, G., 2012. Effects of Lateral Wood Zone on Brown Rot Resistance of Untreated and Linseed Oil-Impregnated Scots Pine Wood, *European Journal of Wood and Wood Products*, 70, 5, 771-773.
- Unger, A., Schniewind, A. P., Unger, W., 2001, Conservation of Wood Artefacts, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p 578.
- URL-1, <https://www.lonzawoodprotection.com/eu/tanalith-family/>, 24 Aralık 2017
- URL-2, <http://oilhealthbenefits.com/linseed-oil/>. 31 Temmuz 2016
- URL-3, Tarsus Ticaret Borsası, 2015-2016 Soya Ticaret Durumu. <http://www.tarsusticaretborsasi.com/DOSYALAR/pdf/SOYA%20RAPORU%202015.pdf>, 01 Eylül 2017.
- URL-4, <http://www.etimaden.gov.tr/d/page/kurumsal-tarihcemiz>. 16 Kasım 2017.
- URL-5, [en.wikipedia.org/wiki/linseed\\_oil](http://en.wikipedia.org/wiki/linseed_oil), 1 Eylül 2011
- URL-6, [https://www.merckmillipore.com/TR/tr/product/Dodecyl-sulfate-sodium-salt,MDA\\_CHEM-822050](https://www.merckmillipore.com/TR/tr/product/Dodecyl-sulfate-sodium-salt,MDA_CHEM-822050), 06 Eylül 2017
- URL-7, <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/s6760?lang=en&region=TR>, 06 Eylül 2017
- URL-8, <http://www.acarchemicals.com/sayfalar.asp?LanguageID=2&cid=3&id=8&id2=4074>, 06 Eylül 2017
- URL-9, <https://www.ulprospector.com/en/na/PersonalCare/Detail/134/22364/Brij-S100>, 06 Eylül 2017
- URL-10. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/466387?lang=en&region=TR>, 06 Eylül 2017
- URL-11. [http://www.merckmillipore.com/TR/tr/product/Acetic-acid-%28glacial%29-100%25,MDA\\_CHEM-100063](http://www.merckmillipore.com/TR/tr/product/Acetic-acid-%28glacial%29-100%25,MDA_CHEM-100063), 06 Eylül 2017
- URL-12, <http://www.acarchemicals.com/sayfalaralfabe.asp?LanguageID=1&cid=3&id=2856&id2=3006>, 06 Eylül 2017

- USDA, 2017. Oil Crops Outlook, USDA Foreign Agricultural Service, USA, 5 Eylül 2017.
- US-EPA 2003. Pesticides: Topic & Chemical Fact Sheets, "Preliminary Risk Assessment for Creosote" December 5, 2003.
- US-EPA, 2006. EPA-Pesticides: Reregistration-Chromated Copper Arsenate (CCA). <http://www.epa.gov/oppad001/reregistration/cca>
- US-EPA, 2007. Pesticides: Topic & Chemical Fact Sheets, "Preliminary Risk Assessment for Creosote" October 22, 2007.
- Van Eckevelde, A., Homan, W., J. ve Militz, H., 2001. Increasing the Water Repellency of Scots Pine Sapwood by Impregnation with Undiluted Linseed Oil, Wood Oil, Coccois Oil and Tall Oil, Holzforschung und Holzverwertung, 6, 113-115.
- Van Lanen, S.G. ve Shen, B., 2006, Microbial Genomics for The Improvement of Natural Product Discovery, Curr Op Microbiol, 9, 252-260.
- Van Nieuwenhuijzen, E. J., Sailer, M. F., Gobakken, L. R., Adan, O. C. G., Punt, P. ve Samson, R. A., 2015. Detection of Outdoor Mould Staining as Biofinish on Oil Treated Wood, International Biodeterioration & Biodegradation, 105, 215, 22.
- Van Nieuwenhuijzen, E. J., Houbraken, J. A. M. P., Meijer, M., Adan, O. C. G. ve Samson, R. A., 2016. Aureobasidium melanogenum: A Native of Dark Biofinishes on Oil Treated Wood, Antonie van Leeuwenhoek, 1, 23.
- 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.
- Velioğlu, S. ve Şimşek, A., 2003. İnsan Sağlığı ve Beslenme Açısından Bor, Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, 4,2, 123-130.
- Voda, K., Boh, B., Vrtacnik, M. ve Pohleven, M., 2003. Effect Of The Antifungal Activity of Oxygenated Aromatic Essential Oil Compounds on The White-Rot Trametes Versicolor and The Brown-Rot *Coniophora Puteana*, Int Biodeterior Biodegrad, 51 51-59.
- Wallace, D. F. ve Dickinson, D. J., 2006. The Bacterial Transformation of Organic Biocides: A Common Mechanism, The International Research Group on Wood Protection, Norway, IRG/WP 06-10585, p 7 .
- Wan, H., Wang, X.M., Yang, D.Q., 2007. Utilizing Eastern White Cedar to Improve The Resistance of Strand Boards to Mould and Decay Fungi, For Prod J, 57, 54-59.
- Wang, J. ve Cooper, P., 2005a. 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.



- Wang, S.Y., Chen, P.F. ve Chang, S.T., 2005b. Antifungal Activities of Essential Oils and Their Constituents from Indigenous Cinnamon (*Cinnamomum Osmophloeum*) Leaves Against Wood Decay Fungi, Bioresour Technol, 96, 813-818.
- Warwel, S., 1999. Complete and Partial Epoxidation of Plant Oils by Lipase-Catalyzed Perhydrolysis, Industrial Crops and Products, 9, 2, 125-132.
- Weigenand, O., Humar, M., Daniel, G., Militz, H. ve Mai, C. 2008, Decay Resistance of Wood Treated with Aminosilicone Compounds, Holzforschung, 62, 112-118.
- Williams, R., S., 2005. Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites, Chapter 7: Weathering of wood, Forest Products Laboratory, USDA, Forest Service.
- Wool, R. ve Sun, X. S., 2011. Bio-Based Polymers and Composites, Academic Press.
- Xia, Y. ve Larock, R. C., 2010. Vegetable Oil-Based Polymeric Materials: Synthesis, Properties, and Applications, Green Chemistry, 12, 11, 1893-1909.
- Yalçın, M., 2011. Bitki Fenollerinin Odun Koruyucu Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Düzce Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Yalınkılıç, M.K., Tsunoda, K., Takahashi, M., Gezer, E.D., Dwianto, W., Nemoto, H., 1998. Enhancement of biological and physical properties of wood by boric acid/vinyl monomer combination treatment. Holzforschung 52:67-672.
- Yalınkılıç, M., K., Dwianto, W., Imamura, Y., Tsunoda, K. ve Takahashi, M., 1999a. Biological Resistance of Steam-Compressed Wood Pretreated with Boric Compounds, 30th IRG Annual Meeting, June, Rosenheim, Germany, IRG-WP 99- 30190.
- Yalınkılıç, M., K., Imamura, Y., Takahashi, M., Demirci, Z. ve Yalınkılıç, A., C., 1999b. Biological, Mechanical, and Thermal Properties of Compressed Wood Polymer Composite (CWPC) Pretreated with Boric Acid, Wood and Fiber Science, 31, 2, 151-163.
- Yalınkılıç, M. K., 2000. Improvement of Boron Immobility in the Borate Treated Wood and Composite Materials, Ph.D Thesis, Kyoto University, Kyoto, Japan.
- Yaltırık, F., 1988. Dendroloji Ders Kitabı, Gymnospermae (Açık Tohumlular), İ.Ü. Orman Fakültesi Yayınları, İ.Ü. Yayın No: 3443, O.F. Yayın No: 386, İstanbul.
- Yamaguchi, H., 2003, Silicic Acid: Boric Acid Complexes as Wood Preservatives. Ability of Treated Wood to Resist Termites and Combustion, Wood Sci. Tech, 37, 287-297.
- Yamaguchi, H., 2005. Silicic Acid/Boric Acid Complexes as Ecologically Friendly Wood Preservatives, Forest Prod. J., 55, 88-92.

- 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, FPIInnovations- 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.
- Yatagai, M. ve Takahashi, T., 1980. Tropical Wood Extractives' Effects on Durability, Paint Curing Time and Pulp Sheet Resin Spotting, Wood Sci, 12, 176–182.
- Yıldız, Ü. C., 2005. Odun Koruma Ders Notları, KTÜ, Orman Fakültesi (Basılmamış Ders Notları).
- Yu, L. ve Cao, J., 2009. Leaching Performance, Decay and Termite Resistance of Wood Treated with Borates Incorporated with Phenol-Formaldehyde Resin, 40. IRG Annual Meeting, , IRG-WP 09-30503, China.
- Zaher, F.A., El-Mallah, M. ve El-Hefnawy, M., 1989. Kinetics of Oxirane Cleavage in Epoxidized Soybean Oil, J. Am. Oil Chem. Soc., 66, 698-700.
- Zhang, J. ve Leach, R.M., 2005. Non-Alkaline Micronized Wood Preservative Formulations. United States Patent Application 20060086284.

## ÖZGEÇMİŞ

24.08.1986 tarihinde Trabzon'da doğdu. Lise öğrenimini 2004 yılında Akçaabat Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2009 yılında KTÜ, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği bölümünden mezun oldu. Aynı yıl içinde KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Orman Biyolojisi ve Odun Koruma Teknolojisi Bilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. 2010 yılında Erasmus bursunu kazanarak Viyana Bodenkultur Üniversitesi'nde 5 ay boyunca yüksek lisans tezi için çalışmalarını sürdürdü. 2011 yılının Eylül ayında KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği bölümüne "Araştırma Görevlisi" olarak atandı. 2012 yılı Ocak ayında yüksek lisans eğitimini tamamlayıp aynı yıl doktora programına başladı. Doktora tezi TÜBİTAK 1001 (1140265 no.lu proje) ve TÜBİTAK COST FP1407 tarafından desteklenmiştir. TÜBİTAK 2214/A bursunu kazanıp İsveç Tarım Bilimleri Üniversitesi'nde (SLU) 4 ay boyunca doktora tezi için çalışmalarını yapmıştır. Yine doktora çalışmalarının bir kısmı için COST FP 1407 (STSM) bursu ile 3 hafta boyunca İtalya Ağaç ve Kereste Enstitüsünde (CNR-IVALSA) çalışmalarda bulunmuştur. Evli olup, iyi derecede İngilizce bilmektedir.

### Yayınları:

- SCI, SCI-Exp kapsamında yayınlanmış makaleleri 5 adet (4'ü basılmış, 1'i basımda)
- Ulusal Hakemli Dergilerde basılmış makaleleri 2 adet
- Uluslararası Hakemli Kongre ve Sempozyumlarda basılmış tam metin bildirimleri 7 adet
- Uluslararası Hakemli Kongre ve Sempozyumlarda basılmış özet bildirimleri 3 adet
- Ulusal Hakemli Kongre ve Sempozyumlarda basılmış tam metin bildirimleri 1 adet