

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BORİK ASİT VE POLİKAPROLAKTON MODİFİKASYONUNUN AHŞABIN
BİYOLOJİK DAYANIM VE BOYUT STABİLİZASYONU İLE BOR
YIKANMASINA ETKİSİ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zeynep Nur KARTAL

Biyokompozit Mühendisliği Anabilim Dalı

HAZİRAN 2019

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BORİK ASİT VE POLİKAPROLAKTON MODİFİKASYONUNUN AHŞABIN
BİYOLOJİK DAYANIM VE BOYUT STABİLİZASYONU İLE BOR
YIKANMASINA ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Zeynep Nur KARTAL
(151081905)**

Biyokompozit Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Mahmut Ali ERMEYDAN

HAZİRAN 2019

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 151081905 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Zeynep Nur KARTAL, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “Borik Asit ve Polikaprolakton Modifikasyonunun Ahşabın Biyolojik Dayanım ve Boyut Stabilizasyonu ile Bor Yıkanmasına Etkisi” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Dr. Öğr. Üyesi Mahmut Ali ERMEYDAN**.....
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Eylem DİZMAN TOMAK**
Bursa Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Evren TERZİ
İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa

Savunma Tarihi : 14 HAZİRAN 2019

FBE Müdürü : **Doç. Dr. Murat ERTAŞ**
Bursa Teknik Üniversitesi/...../.....

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Zeynep Nur KARTAL





Eşime ve oğluma,

ÖNSÖZ

Çalışmalarım boyunca iyi bir çalışma ortamı oluşturarak akademik anlamda yetişmemi sağlayan, engin bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım danışmanım değerli hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Mahmut Ali ERMEYDAN'a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Her durumda yardımlarını esirgemeyen, değerli bilgi ve tecrübelerini paylaşan hocam Sayın Doç. Dr. Eylem DİZMAN TOMAK'a teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında bilgi ve yardımını esirgemeyen bölüm arkadaşım Mert BABACAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Maddi ve manevi desteklerini esirgemedен her daim yanımda olan aileme ve eşime en derin sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, sunduğu güzel imkan ve şartlardan dolayı Bursa Teknik Üniversitesi Orman Fakültesi'ne teşekkür ederim.

HAZİRAN 2019

Zeynep Nur KARTAL

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
KISALTMALAR	viii
SEMBOLLER	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY	xiv
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Ahşabın Temel Yapısı	2
1.1.1 Selüloz.....	2
1.1.2 Hemiselüloz	3
1.1.3 Lignin.....	3
1.1.4 Ekstraktif Maddeler	4
1.2 Ahşabın Fiziksel ve Mekanik Özellikleri	5
1.3 Ahşabın Olumlu Özellikleri.....	6
1.4 Ahşabın Olumsuz Özellikleri	6
1.5 Ahşabın Biyolojik Bozunması.....	7
1.6 Ahşap Koruma Yöntemleri.....	7
1.7 Ahşap Korumada Kullanılan Maddeler ve Yöntemlerin Kronolojisi.....	8
1.8 Çevre Dostu Yöntemlere Yönelme.....	9
1.9 Ahşap Modifikasyon Yöntemleri	10
1.10 Ahşabın Kimyasal Modifikasyonu ve Yeni Yöntemler.....	11
1.11 Borlu Bileşikler ve Yıkanmayı Engellemeye Yönelik Yapılan Çalışmalar	14
2. TEZİN AMACI.....	19
3. MATERYAL VE YÖNTEM	21
3.1 Deneme Materyali	21
3.1.1 Ağaç Malzeme	21
3.1.2 Emprenye ve Modifikasyon Yöntemleri.....	21
3.3 Ön denemeler.....	22
3.4 Emprenye ve Modifikasyon İşlemleri	23
3.5 Ağırlık ve hacim artışları	32
3.6 Denge rutubet miktarlarında (DRM)	32
3.7 Su Alım Oranı ve Daralma Katsayısı (%ASE).....	33
3.8 Yıkanma Testleri	33
3.9 Çürüklük Testleri.....	34
3.10 ATR-FTIR	36
3.11 ICP-OES Analizlerinin Gerçekleştirilmesi.....	37
3.12 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizlerinin Gerçekleştirilmesi	37
4. BULGULAR	38

4.1 Modifikasyon Sonrası Saptanan Değişimler	38
4.2 Denge Rutubet Miktarı, Su Alımı ve Boyutsal Kararlılık	39
4.3 Mantar Çürüklük Testi Sonrası Ağırlık Kaybı Değerleri	41
4.4 ATR-FTIR ve ICP-OES Kimyasal Analizleri	47
4.5 Modifiye Ahşabın Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi	49
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	53
KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ.....	62



KISALTMALAR

ACA	: Amonyaklı bakır arsenik
ACC	: Asit/bakır/kromat
ACZA	: Amonyaklı bakır çinko arsenik
AK	: Ağırlık Kaybı
ASE	: Anti swelling efficiency
ATR	: Attenuated total reflectance
CCA	: Bakır/krom/arsenik
CCB	: Bakır/krom/bor
CZC	: Kromlu çinko klorür
BA	: Borik Asit
BTU	: Bursa Teknik Üniversitesi
CP	: Coniophora puteana
CV	: Coriolus versicolor
DMF	: Dimetilformamid
DRM	: Denge rutubet miktarı
F	: Fırınlama
FCAP	: Fluor/krom/arsenik/fenol
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometre
ICP-OES	: Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry
KH	: Kalay(II) 2-etil hekzonoat
L	: Boyuna
Ort	: Ortalama
PAS	: Pentaklorofenol/amonyak/solvent
PCL	: Poli(ϵ -kaprolacton)
R	: Radyal
S.Sapma	: Standart Sapma
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
T	: Teğet
UV	: Ultraviyole
W	: Wood
2b	: 2 basamak

SEMBOLLER

°	: Derece
°C	: Santigrat derece
%	: Yüzde
C	: Karbon
cm	: Santimetre
dk	: Dakika
g	: Gram
H ₂ O ₂	: Hidrojen peroksit
H ₃ BO ₃	: Borik asit
ml	: Mililitre
mm	: Milimetre
O ₂	: Oksijen
OH	: Hidroksit
ppm	: Milyonda bir
Sn(Oct) ₂	: Kalay(II) 2-etil hekzonoat
ε-CL	: ε-kaprolakton

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 : EN 350-1 standardına göre dayanıklılık sınıflarındaki kriterler	35
Çizelge 4.1 : Modifikasyon sonrası grupların ağırlık ve hacim artışı değerleri	38
Çizelge 4.2 : <i>C. puteana</i> mantarının saldırısına maruz bırakılan yıkanmamış örneklerin ağırlık kaybı (%), dayanıklılık sınıfı ve çürüklük direnci (%)	42
Çizelge 4.3 : <i>C. puteana</i> mantarının saldırısına maruz bırakılan yıkanmış örneklerin ağırlık kaybı (%), dayanıklılık sınıfı ve çürüklük direnci (%).....	43
Çizelge 4.4 : <i>C. versicolor</i> mantarının saldırısına maruz bırakılan yıkanmamış örneklerin ağırlık kaybı (%), dayanıklılık sınıfı ve çürüklük direnci (%)	44
Çizelge 4.5 : <i>C. versicolor</i> mantarının saldırısına maruz bırakılan yıkanmış örneklerin ağırlık kaybı (%), dayanıklılık sınıfı ve çürüklük direnci (%)	46
Çizelge 4.6 : ICP-OES ile yıkanmış ve yıkanmamış örneklerin bor ve kalay analizi sonuçları	49

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Selüloz molkülünün birim yapısı.....	3
Şekil 1.2 : Hemiselüloz molkülünün örnek yapısı.....	3
Şekil 1.3 : Lignin molkülünün yaklaşık yapısı	4
Şekil 1.4 : Ahşabın yapısının ağaçtan başlayıp moleküllerine kadar gösterimi (Postek ve diğ, 2010).	5
Şekil 1.5 : ε-kaprolakton monomeri hücre çeperi içine vakumla emdirilerek hücre çeperi içindeki in-situ polimerizasyon işlemi gösterilmiştir.	13
Şekil 1.6 : Gliserol/glioksal ve borik asidin hücre çeperi içinde oluşturduğu kimyasal ağ yapısı	16
Şekil 1.7 : Silan bileşiklerinin hidroksil gruplarıyla yaptığı bağ (Kartal ve diğ, 2009).	18
Şekil 1.8 : Ahşap hidroksil grupları ile reaktif ajanın transesterifikasyon reaksiyonu	18
Şekil 3.1 : Ahşap numunelerin %1'lik borik asit (H ₃ BO ₃) ve ε-kaprolacton ile DMF ortamında modifikasyon yöntemlerinin gösterimi	23
Şekil 3.2 : 3.Grup örneklerin kütleme öncesi alüminyum folyo üzerine dizilmesi... ..	25
Şekil 3.3 : Reaksiyonun manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerine reaksiyona sokulması ..	29
Şekil 3.4 : 7.Grup reaksiyon sonrası hali/ Reaksiyon sonrası örneklerin saf su içerisine dökülerek yıkanması.....	29
Şekil 3.5 : Tüm gruplar için örneklerin hazırlanması	31
Şekil 3.6 : Örneklerin DMF içerisinde bekletilmesi.....	31
Şekil 3.7 : Reaksiyon Sistemi/ 7.grup hariç reaksiyon sonrası yaklaşık görünüm	31
Şekil 3.8 : Reaksiyon öncesi örneklere vakum yardımıyla ε-kaprolakton emdirilmesi	32
Şekil 3.9 : Örneklerin yıkanma görüntüleri	34
Şekil 3.10 : Mantar miselini agar üzerine aşılama.....	35
Şekil 3.11 : Petri kabında üremiş ve örnekleri kaplamış <i>C.putaena</i> mantarı	36
Şekil 3.12 : Örneklerin temizlenmesi	36
Şekil 3.13 : Un haline getirmeyi sağlayan MF 10 basic Microfine grinder drive ve ahşap unu örneği	37
Şekil 4.1 : Örneklerin oda sıcaklığı, %65 bağıl nemde denge rutubet miktarı değerleri	39
Şekil 4.2 : Örneklerin 5 günlük 2 periottaki % su alım oranları.....	40
Şekil 4.3 : Örneklerin % daralma katsayıları (ASE).....	41
Şekil 4.4 : <i>C. puteana</i> mantarının saldırısına maruz bırakılan yıkanmamış örneklerin ağırlık kaybı (%) değerlerindeki değişim.....	42
Şekil 4.5 : <i>C. puteana</i> mantarının saldırısına maruz bırakılan yıkanmış örneklerin ağırlık kaybı (%) değerlerindeki değişim.....	44
Şekil 4.6 : <i>C. versicolor</i> mantarının saldırısına maruz bırakılan yıkanmamış örneklerin ağırlık kaybı (%) değerlerindeki değişim	45

Şekil 4.7 : <i>C. versicolor</i> mantarının saldırısına maruz bırakılan yıkanmış örneklerin ağırlık kaybı (%) değerlerindeki değişim.....	46
Şekil 4.8 : Modifikasyon sonrası örneklerin FTIR spektrası.....	47
Şekil 4.9 : Modifiye örnekleri <i>C.versicolor</i> mantarı sonrası FTIR spektrası	48
Şekil 4.10 : Modifiye örnekleri <i>C. puteana</i> mantarı sonrası FTIR spektrası.....	48
Şekil 4.11 : a) Kontrol örneklerin kesiti b) 4.grup örneğin kesiti c) 7.grup örneğin kesiti	50
Şekil 4.12 : <i>C.putaena</i> mantarına maruz kalmış a) kontrol örneği b) 4.grup örneği c) 7.grup örneği. <i>C.versicolor</i> mantarına maruz kalmış d) kontrol örneği e) 4.grup örneği f) 7.grup örneği.	51



BORİK ASİT VE POLİKAPROLAKTON MODİFİKASYONUNUN AĞŞABIN BİYOLOJİK DAYANIM VE BOYUT STABİLİZASYONU İLE BOR YIKANMASINA ETKİSİ

ÖZET

Bu çalışmada ağşap malzemenin dış mekanlardaki kullanımını arttırmak için sağlığa ve çevreye olumsuz etkilerinden dolayı geleneksel emprenye maddelerine getirilen kısıtlamalar nedeniyle, bor ve polikaprolakton esaslı koruma sistemlerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Borlu emprenye bileşikleri hem masif ağşap hem de ağşap bazlı kompozit malzemelerin korunmasında kullanılan oldukça önemli maddeler olup, hem ağşabı degrade eden mantarlara hem de böceklere karşı yüksek oranda toksik özellik göstermektedir. Bu yüzden borlu emprenye bileşikleri ağşap esaslı malzemeleri su ile temasta olmayan toprak üstü yapılar da korumak için önemli kimyasal maddeler olarak kabul edilmektedir. Ancak dış ortam koşullarında kullanılan emprenye edilmiş malzeme içindeki borlu bileşikler yıkanmak suretiyle ağşaptan uzaklaşabilir ve zaman içerisinde ağşap malzemenin biyolojik dayanım özellikleri kaybolur. Diğer yandan evre dostu yöntemler içerisinde kabul gören ağşabın kimyasal modifikasyonu da malzemenin hem boyutsal kararlılığını artıran hem su alımını azaltan, çoğu durumda da biyolojik bozunmaya karşı dayanımını arttıran işlemler olarak karşımıza çıkmaktadır. Asetilleme ve furfurilasyon gibi ticari boyutta uygulanan birkaç yöntem mevcuttur. Yeni, düşük maliyetli, daha etkili yöntemler de akademik olarak çalışılmaktadır. Polikaprolakton modifikasyonu da yeni bir yöntem olarak literatüre girmiş, ağşabın boyutsal stabilitesi ve su iticiliğini kayda değer oranda arttırdığı tespit edilmiştir. Hem biyobozunur bir polimer olması, hem de hidrofobik olması, polikaprolaktonu evre dostu ve etkili bir modifikasyon kimyasalı olmasının nn açmaktadır.

Borlu bileşikler ve kimyasal modifikasyon işleminin beraber yürütüldüğü ve ağşaba uygulandığı az sayıda çalışma literatürde vardır.

Bu çalışmada, borik asit ile hücre çeperi içine girerek kovalent bağ yapabilen hidrofobik polikaprolakton polimeri çeşitli varyasyon ve yöntemler ile ağşap malzemeye uygulanmıştır. Böylece istenen borlu bileşikler polimer yardımıyla hücre çeperi içine hapsedilerek borun yıkanmasının önlenmesi/azaltılması ve biyolojik dayanımın arttırılması hedeflenmiştir. Deney sonucunda modifiye edilmiş ağşap malzemenin kimyasal ve fiziksel olarak karakterize edilmiş, özellikle modifikasyonun ve borik asitin etkinliğini anlamak için rrklk testlerine tabi tutulmuş, borlu bileşiğin fiksasyonunun sağlanıp sağlanmadığını test etmek için de ICP-OES analizi ile bor tayini yapılmıştır. Ayrıca modifiye ağşabın kimyasal zellikleri FTIR spektroskopisi ile, morfolojik değişimleri de taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Borik asit, polikaprolakton, yıkanma, boyutsal stabilizasyon, kimyasal modifikasyon, biyolojik degradasyon

THE EFFECT OF BORIC ACID AND POLYCAPROLACTONE MODIFICATION ON BIOLOGICAL RESISTANCE, DIMENSIONAL STABILITY AND BORON LEACHING OF WOOD

SUMMARY

In this study, due to the restrictions imposed on traditional impregnation materials for their negative effects on health and environment, boric acid and polycaprolactone based protection systems were investigated in order to improve wood properties for outdoor use. Boron compounds are very important substances in the protection of both wood and wood based composite materials and show high toxicity against wood-degrading mushrooms and other bio-organism. Therefore, boron compounds are considered to be important chemicals to protect wood based materials in above ground structures not in contact with water. But boron compounds in the impregnated material used in outdoor conditions can be removed from the wood by washing and in time the biological durability properties of the wood material are lost. On the other hand, the chemical modification of the wood, which is admitted within the environmentally friendly methods, is able to increase the dimensional stability of the material and decrease the water uptake, and in many cases increase the resistance against biodegradation. There are several commercially available methods such as acetylation and furfurylation. New, low cost, more effective methods are also studied in academic research. The modification of polycaprolactone has also entered the literature as a novel method, and it has been determined that the dimensional stability and water repellency of wood were significantly increased. Being both a biodegradable polymer and being hydrophobic, polycaprolactone paves the way for an environmentally friendly and effective modification reagent.

There are few studies in the literature where boron compounds and chemical modification processes are carried out together and applied to wood.

In this study, the epsilon-caprolactone monomer was grafted into the cell wall and the boric acid has been applied together to wood material with various variations and methods. Thus, the boron compound was planned to provide bio-resistance to wood by fixing it into the cell wall with the help of polymer. At the end of the experiment, the modified wood material was chemically and physically characterized, and it was subjected to decay tests to understand the effectiveness of the modification and boric acid. Boron analysis was performed by ICP-OES analysis to test whether the fixation of the boron compound was achieved. In addition, the chemical properties of the modified wood were investigated by FTIR spectroscopy and the morphological changes were illuminated by scanning electron microscopy (SEM). On the other hand, it is important in terms of cost of the modification processes that the various production methods applied provide the most optimum and successful method.

Keywords: Boric acid, polycaprolactone, leaching, dimensional stabilization, chemical modification, biological degradation

1. GİRİŞ

Eski çağlardan günümüze kadar birbirinden ayrılmaz bir bütün olarak görülen insan ve ahşap, en basit aletlerden, silahlara, kompleks yapıdaki bir çok ürüne, modern yapılara ve malzemelere kadar her türlü ihtiyacın kaynak ve çözümü olmuştur. Bir çok yapı malzemesi mevcut iken ahşabın kullanımı ve kullarımdaki önemi azalmamış aksine artmıştır. Bu artış insanların ahşabı kendine en sıcak yapı malzemesi olarak görmesi ve onu daha güvenilir olarak tanıması sayesinde. Biyolojik yollarla bozulan ahşap malzeme çevre ile dost olması sebebiyle gelecek yüzyıllarda da değerini koruyacaktır.

İnsan nüfusunun artması ile gereksinimlerde artmaktadır. Bu gereksinimleri karşılayabilmeyi sağlamak amacıyla üretim teknolojilerinde gün geçtikçe ilerlemeler gözlenmektedir. Dolayısıyla hammadde ihtiyacı artmaktadır. Bununla birlikte orman ürünlerine ve ahşap esaslı ürünlere talep artmaktadır.

Ahşap malzeme birçok üstün özelliğe sahiptir. Bu özellikler; ekolojik olması, yenilenebilir olması, sürdürülebilir doğal kaynaklardan oluşması, doğal ve sağlıklı bir kaynak olması, maliyetinin düşük olması, bakım ve tamirinin kolay olması, estetik açıdan göze hitap etmesi, yanmaya karşı dayanımının iyi olması, esnek tasarımlara müsait olması, elektrik, ısı ve ses yalıtımının iyi olması, hafif olması, üretiminin hızlı olması, beton ve çeliğe nazaran üretim enerjisinin az olması, enerji absorblama özelliği, özgül ağırlığına göre yüksek direnç özellikleri ahşap malzemenin çok iyi bir yapı malzemesi olmasını sağlamaktadır (Bozkurt ve Erdin, 1997).

Ahşap malzeme doğal döngünün bir parçası olduğu için biyolojik yapısından kaynaklanan dezavantajlar ortaya çıkmaktadır. Anizotropik bir malzeme olması (radyal, teğet, enine kesitte farklı özelliklerin varlığı), nem oranı miktarının fazla olması, suya temas eden yerlerde su alıp-vermesinden kaynaklanan boyutsal değişimin meydana gelmesi, mantarlara, böceklere, oyucu deniz zararlılarına, hava koşullarına ve zarar verici kuvvette asit-bazlara karşı direncinin sınırlı olması şeklinde sayılabilmektedir (Bozkurt ve diğ,1993; Tomak, 2011).

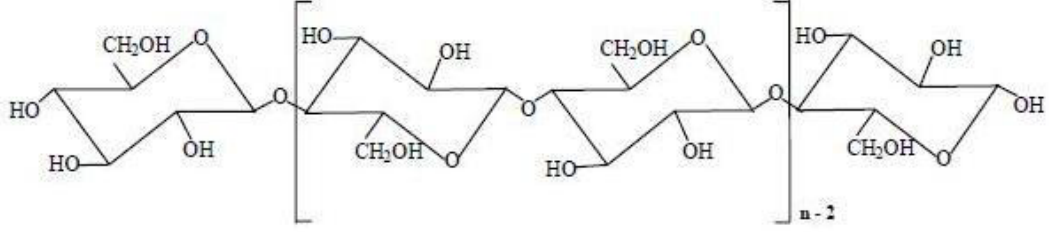
Özodun ağacın içerisinde farklı renklerde bulunabilmekte, biyolojik bozunmaya karşı direnç göstermekte ve ağaç türüne göre değişiklik göstermektedir. Çoğunlukla tropik bölgelerde yetişmekte olup geniş yapraklı tik (*Tectona grandis*) (Kokutse ve diğ, 2004), mahogan (maun-*Swietenia macrophylla*) (Wadsworth ve González, 2008) ve jatoba (*Hymenaea courbaril*) (ci ve diğ, 2008) ağaç türleri çok dayanıklı özoduna sahiptirler. Bu tropik ağaç türlerinin kesimi yağmur ormanlarında azalmaya neden olmakla beraber bu türlerin kerestelerinin fiyatıda gittikçe artmaktadır. (Cook ve diğ, 1990; Hasler ve diğ, 2009; Hill, 2006). Bununla beraber bazı ağaç türleride gerekli biyolojik dayanımı gösterememektedir. Dayanıksız ağaç türlerinin dış ortamlarda uzun yıllar kullanılabilmesi için dayanıklılığın artırılması ve boyutsal stabilitenin sağlanması amacıyla kimyasal modifikasyon işlemlerine ihtiyaç duyulmaktadır.

1.1 Ahşabın Temel Yapısı

Ahşap hücre çeperi temel olarak selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşmaktadır ve ahşabın fiziksel ve kimyasal özelliklerinin pek çoğundan sorumlu olmaktadır. Hücre çeperinin iskeleti selülozdur. Hemiselüloz, lignin ve pektin ise hücre boşluklarını dolduran ve iskeleti çevreleyen ara maddeyi oluşturmaktadır. Bu ana maddelerin yanında düşük oranda ekstraktif madde ile bir miktar kül de bulunabilmektedir (Hafizoğlu, 1987; Rowell, 1990).

1.1.1 Selüloz

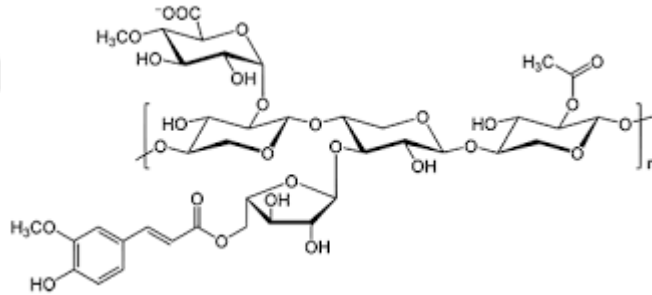
Selülozun moleküler yapısını glukoz birimleri oluşturur. Birimler 1,4-β-glukozidik bağlarla bağlanır (Şekil 1.1). Her birimden biri diğerine 180°'lik bir dönüş gerçekleştirir. Bu sayede gerilimsiz lineer bir yapı oluşur (Eroğlu ve Usta, 2000). Şekil 1.1'de selüloz molekülünün yapısı, molekül zincirleri gösterilmektedir. Bu molekül doğal bir polimerdir ve kimyasal reaksiyonlara karşı hassas hidroksil grupları (-OH) ve köprü oksijen atomu bulunur. Bu (-OH) grupları başka bir selüloz zincirinin -OH grupları ile hidrojen bağı adı verilen zayıf bir bağlanma gösterebilir. Benzer şekilde -OH grupları su moleküllerini de çekebilirler. Bu özelliği ile selüloz hidrofil (suyu seven) madde olarak nitelendirilir (Eroğlu ve Usta, 2000; Fengel ve Wegener, 1984). Selülozun polimerizasyon derecesi 80 ve altında düşük, 300'e kadar doğrusal artışta olmakta ve bu değer üzerinde artma az miktarda görülmektedir (Sjöström, 1993).



Şekil 1.1 : Selüloz mokolütünün birim yapısı

1.1.2 Hemiselüloz

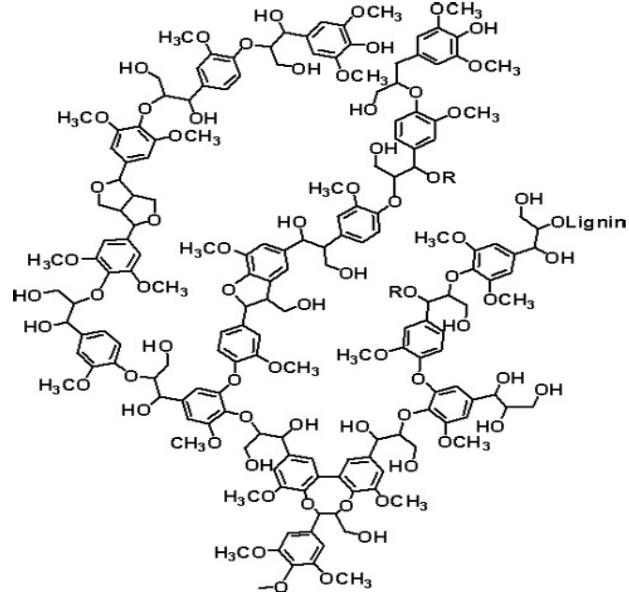
Hemiselülozlar, karbonhidrat yapıdadırlar (Şekil 1.2). Asit ve hidroliz sonucu verdikleri ürünlerle selülozdan farklılık gösterirler. Mannoz, galaktoz, arabinoz ve ksiloz birimlerine asit hidrolizi ile ayrılırlar. Hidrofilik yapıdadırlar. Hemiselülozların hidrofil yapısından dolayı serbest hidroksil (-OH) grupları selülozdan sayıca fazladır. Hemiselüloz miktarı ağacın türüne göre %20-30 arasında değişkenlik gösterir (Hafizoğlu, 1987; Eroğlu ve Usta, 2000). Polimerisasyon derecesi (100-200) selülozlardan düşüktür. Dallanmış bir yapı gösterirler (Rowell, 1990; Sjöström, 1993).



Şekil 1.2 : Hemiselüloz molekülünün örnek yapısı

1.1.3 Lignin

Lignin ahşap içindeki bir diğer doğal polimerdir. Fenilpropan türevli olup amorf ve aromatik yapıdadır (Şekil 1.3). Fenilpropan birimleri eter ve C-C bağları ile birbirine bağlıdır (Nupponen, 2005). Yapısı türlere göre değişkenlik gösterebilmektedir. Kimyasal formülünün kesin bir şekli henüz belirlenmemiştir. 170-180°C'de yumuşar ve ayrışmaya başlar (Eroğlu, 1994). Bulunduğu bitkilerin hücrelerini birbirine yapıştırarak bağlayıcı bir görev yapar bu sayede bitki bünyesinde sağlamlılık ve dayanım artar (Bostancı, 1987). Lignin oranı türlere göre %17-32 oranında değişmektedir (Eroğlu ve Usta, 2000).

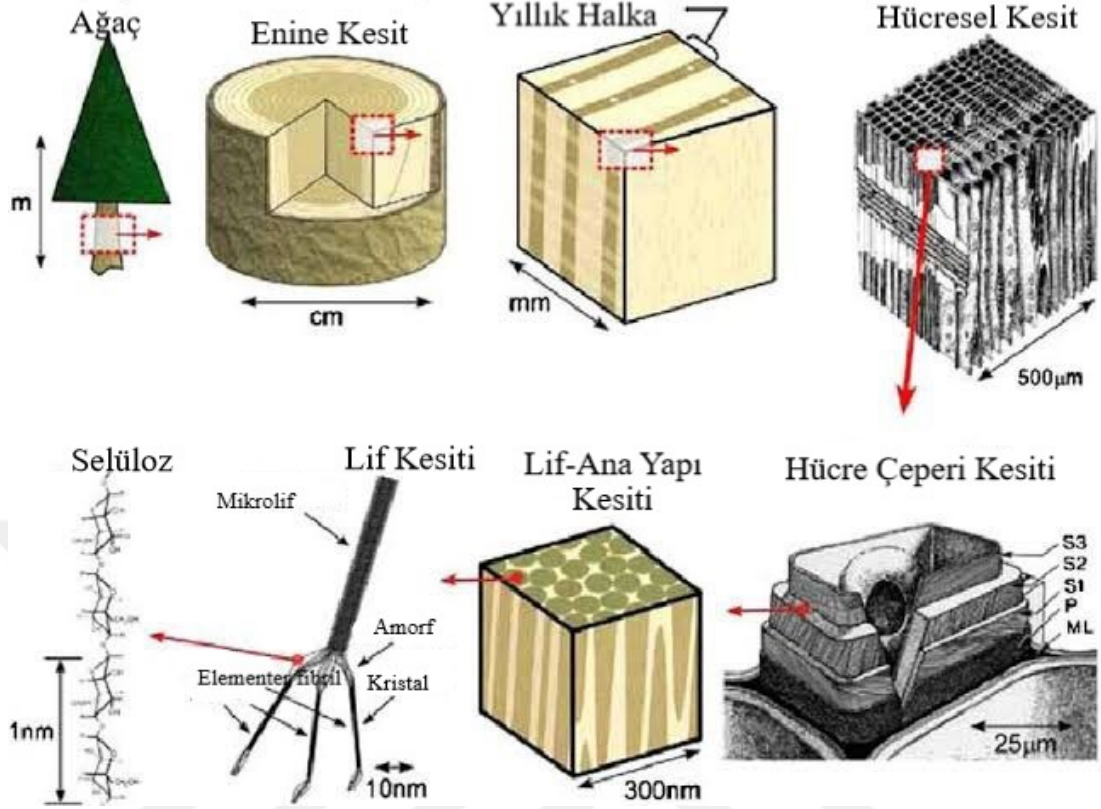


Şekil 1.3 : Lignin molekülünün yaklaşık yapısı

1.1.4 Ekstraktif Maddeler

Ekstraktif madde miktarı türlere göre %0,5-20 arasında değişiklik göstermektedir (Fengel ve Wegener, 1984). Hekzan, dietileter ve aseton gibi organik çözücüler yardımıyla ahşaptan uzaklaştırılabilmektedirler (Bozkurt ve Göker, 1996; Nupponen, 2005). Ekstraktif maddeler; reçineler, yağ asitleri, polifenoller, terpenler, şekerler ve tanenlerdir. Çoğunlukla öz odunda toplanan bu maddeler ahşabın kokusunu, rengini, geçirgenliğini, yoğunluğunu ve dayanıklılığını etkileyerek farklı özellikler kazandırmaktadır (Bozkurt ve Göker, 1996).

1.2 Ahşabın Fiziksel ve Mekanik Özellikleri



Şekil 1.4 : Ahşabın yapısının ağaçtan başlayıp moleküllerine kadar gösterimi (Postek ve diğ, 2010).

Postek ve diğ. (2010)' da yapmış oldukları çalışmada Şekil 1.4'de ahşabın yapısını özetlemiştir.

Ahşabın fiziksel özellikleri, odunun anatomik yapısına göre fiziksel ve mekanik ağaç teknolojisi alanlarında incelenmektedir (Kollmann ve Cote, 1968). Anatomik yapının özellikleri, mekanik özellikleri direk ya da dolaylı olarak etkileyen en belirgin unsurdur (Wardrop ve Davies, 1961; Petty, 1970). Ahşabın fiziksel özellikleri; özgül ağırlık, porosite (hücre boşluğu oranı), kapilarite (yüzey gerilimi), boyutsal çalışma (daralma-genişleme), sorpsiyon (su alıp-verme özelliği), hacim-ağırlık, rutubet miktarı, difüzyon, lif doygunluğu noktası (LDN), geçirgenlik, termik, akustik, elektriksel özellikler şeklinde sıralanabilir (Bozkurt ve Göker, 1987; Tsoumis, 1991). Bu özellikleri her biri kendi içerisinde ayrıntılara sahiptir. Geçmişte yapılmış olan ağaç malzeme fiziği ile ilgili çalışmalarda bu özelliklerin kendi aralarında direkt ya da dolaylı olarak ilişkili olduğu saptanmıştır (Banks, 1970; McQuire, 1975; Bozkurt, 1986; Flynn, 1995). Şekil 1.4'de görüldüğü gibi ahşabın en kalın tabakası hücre

çeperindeki S2 tabakasıdır. Selüloz miktarı oldukça fazladır. Ahşabın özelliklerini etkileyen en önemli tabakadır (Miller, 1999).

Hücre çeper bileşenlerinde bulunan hidroksil ve oksijen grupları hidrojen bağı ile suyu (rutubeti) bağlar ve hücre çeperi su ile doyuncaya kadar (lif doygunluk noktası) genişleyerek şişmektedir. LDN üzerindeki su lümenlerde serbest su olarak bulunmaktadır. LDN üzeri genişlemelere katkıda bulunmamaktadır. Lif rutubeti LDN altına inerse lifler daralmaktadır (Rowell, 1995; Serin, 2005).

Sıcaklık artışıyla birlikte ahşap hücre çeperinde piroliz reaksiyonları oluşmakta ve lignoselülozik maddeler yanmaya başlamaktadır. Sıcaklık altında hemiselüloz ve selüloz lignine göre daha fazla bozunmaktadır (Rowell ve diğ, 1993; Rowell, 1995).

1.3 Ahşabın Olumlu Özellikleri

- Yoğunluğu (özgül ağırlığı) düşük olmasına rağmen direnci yüksektir.
- Hafif olmasına karşı taşıma gücü yüksektir.
- El aletleri, makinelerle kolay işlenmektedir.
- Farklı biçim ve tarzda şekil verilebilmektedir.
- Çivilenme, vida tutma kabiliyeti yüksektir.
- Isı ve elektriğe karşı yüksek bir izolasyon malzemesidir.
- Yüksek akustik değere sahiptir.
- Yenilebilir ve sürdürülebilir kaynağa sahip olması ahşabın olumlu özelliklerindedir (Usta ve Hale, 2004).

Ahşabın yanmasıyla meydana gelen su ve karbondioksit diğer malzemelere kıyasla daha güvenli sayılabilmektedir (Hill, 2006).

1.4 Ahşabın Olumsuz Özellikleri

Dayanıksız ahşap türleri, hayvansal (böcek, termit, oyucu midye, vb) ve bitkisel (çürüklük mantarları) zararlılar karşısında çürümekte ve özelliğinin büyük oranda yitirmektedir. Fiziksel faktörler içerisinde; ateş, yüksek sıcaklıkta yanarak yok olmasına neden olurken, yüksek rutubet; mantar, böcek vb. zararlıların ahşapta yaşaması için uygun ortamı oluşturmaktadır. Kimyasal faktörler içerisinde; asit, metal ve çeşitli kimyasal maddelerin renk değiştirme, korozyon, bozuşturma gibi istenmeyen etkilerine karşı ahşabın direnci düşük ve kimyasallar ile yapısal olarak yıkımlanma

meyilindedir. Mekanik faktörler içerisinde; yüzeysel aşınma, kırılma ve deformasyona sebep olan; basınç, sürtünmenin yanı sıra şok ve çarpma olayları şeklinde sıralamak mümkündür (Nicholas, 1973; Usta ve Hale, 1998).

1.5 Ahşabın Biyolojik Bozunması

Çürüklük mantarları dış ortamda kullanılan ahşapta enzimler yardımıyla ahşap hücre çeper bileşenlerini ve ahşabın bütünlüğünü bozarak önemli bozunmalara neden olmaktadır (Fengel ve Wegener, 1984). Çürütücü mantarlar için kritik faktör ahşaptaki rutubettir (Williams, 2005). Rutubetin %20'den fazla olduğu, yeterli oksijenin bulunduğu ve sıcaklığın 15-45°C arasında olduğu ortamlar ahşapta mantar üremesi görebilmek için uygun ortamlardır. Dış ortamlarda kullanılan ağaç malzeme genellikle bu değerler arasında bulunduğundan mantar üremesi ve ahşabın tahribatı görülmektedir (Zabel ve Morrell, 1992). Çürüklük mantarları uygun koşulların oluşması durumunda birkaç yıl içerisinde ahşabı tamamen yok edebilmektedir (Williams, 2005). Ağırlık kayıpları esmer çürüklük mantarlarında %70, beyaz çürüklük mantarlarında % 96-97, yumuşak çürüklük mantarlarında ise % 3-60 aralığında değişmektedir (Zabel ve Morrell, 1992). Çürüklük mantarları ahşabın önemli ölçüde direnç kaybetmesine sebep olabilir. Esmer çürüklükte direnç kayıplarının %75'i ağırlık kaybının henüz %5 olduğu dönemde meydana gelebilmektedir (Zabel ve Morrell, 1992). Dış ortam koşulları nedeniyle oluşan tüm bu değişiklikler ahşap bileşenlerini etkilemekte, estetik görünümünü önemli ölçüde bozmakta, ahşabın fiziksel, mekanik ve biyolojik özelliklerini etkilemekte (Evans ve diğ., 2005; Williams, 2005) ve sonuçta ahşabın servis ömrü kısalmaktadır.

1.6 Ahşap Koruma Yöntemleri

Ahşap koruma, ahşabın biyositlerle (zehirli maddelerle) emprenye edilme işlemidir. Mikroorganizmaların temel fizyolojik ihtiyaçları engellenerek ahşabı koruma amaçlanmaktadır (Koski, 2008; Tomak, 2011).

Ahşabın farklı kullanım yerlerinde kullanım süresinin uzatılması, dayanımının artırılması amacıyla kimyasal maddeler farklı yöntemlerle, özel tesislerde ahşap hücre çeperindeki besin ortamını yok etmek amacıyla zehirli kimyasalların nüfuzu sağlanmaktadır. (Bozkurt ve diğ., 1993).

Emprenye maddelerinin seçimi, kullanım amacına ve kullanım yerine göre uzman kişilerin kontrolünde yapılmalıdır. Emprenye maddelerinin sınıflandırılması ülkelere göre değişiklik göstermektedir (Bozkurt ve Erdin, 1985; Bozkurt ve diğ, 1993).

Emprenye maddeleri 3 sınıfa ayrılmaktadır:

1. Yağlı Emprenye Maddeleri
2. Organik Çözücülerde Çözünebilen Emprenye Maddeleri (OÇEM)
3. Suda Çözünen Emprenye Maddeleri (SÇE)

Suda Çözünen Emprenye Maddeleri

Suda çözünen emprenye maddelerinde çözücü seçerken kolay elde edilmesi gerekmektedir. Canlılara ve çevreye zararlı olmayan aynı zamanda ağaç malzemeye iyi nüfuz sağlayan su tercih edilmektedir (Koch, 1972).

Suda çözünen emprenye maddelerinin kullanım alanları; soğuk hava depoları, ambalaj kapları, taşıma araçlarında tercih edilen ağaç malzemeler şeklindedir. Emprenye işlemi sonrası yağlı boyayla boyanarak kullanılan ahşap malzemeler, traversler, iskele direkleri, tel direkleri, çit direkleri, inşaatlık keresteler ve maden direkleri şeklinde saymak mümkündür (Bozkurt ve Erdin, 1985).

Suda çözün emprenye maddelerinin çok çeşidi bulunmakla beraber en ön planda olanları; bakır/krom/arsenik (CCA), bakır/krom/bor (CCB), amanyaklı bakır arsenik (ACA), kromlu çinko klorür (CZC), Asit/bakır/kromat (ACC), amonyaklı bakır çinko arsenik (ACZA) , fluor/krom/arsenik/fenol (FCAP), pentaklorofenol/amonyak/solvent (PAS) ve bor bileşikleri emprenye maddeleridir (AWPA, P5-92; Bozkurt ve diğ, 1993).

Yeni nesil emprenye maddelerinden ülkemizde kullanılan bazıları; Protim CCA Oxide 58, Tanalith E, Wolmanit CX, Celcure AC 500, Sinesto ve Antiblu Select' dir (Yıldız, 2005).

1.7 Ahşap Korumada Kullanılan Maddeler ve Yöntemlerin Kronolojisi

Kayıtlardaki ilk sıralama 1681 yılında kreozot kullanımıyla başlamıştır. 1838 yılında Bethell (dolu hücre yöntemi), 1902 yılında Rüping (boş hücre yöntemi), 1906 yılına geldiğinde Lowry (boş hücre yöntemi), 1928 yılında Asit/Bakır/Krom (ACC), 1931 yılında Pentaklorfenol (PCP), 1933 yılında Bakır/Kom/Arsenik (CCA), 1939 yılında

Amonyak/Bakır/Arsenik (ACA), 1950'lere gelindiğinde difüzyon yöntemi ve borlu bileşiklere batırma yöntemi karşımıza çıkmış, 1960'lara gelindiğinde organik çözücülü emprenye maddelerinin vakum yöntemiyle uygulanması başlamış, 1980'lere gelindiğinde alkali amonyum bileşikleri, 1990'lara gelindiğinde ise arsenik, kromlu ve bakırlı bileşikler şeklindedir. Günümüze gelecek olursak 2000'li yıllardan itibaren doğal maddeler tercih edilmeye başlanmış, arsenik/krom içermeyen yeni nesil modifikasyon yöntemleri ve çevre dostu emprenye maddeleri ile zararın önüne geçilmeye çalışılmaktadır. Geçmişten günümüze ahşap koruma endüstrisinde göze çarpan emprenye maddelerinin değişimi olmuştur (Yıldız, 2005).

1.8 Çevre Dostu Yöntemlere Yönelme

Yüksek oranda toksik metal tuzu içeren emprenye maddelerinin kullanımına ilişkin son zamanlardaki baskı ve yasaklar, ahşap koruma araştırmacılarını ve endüstrisini çevreye duyarlı koruyucu maddeler kullanmaya ve yöntemler geliştirmeye itmiştir. Kreozot ve CCA (bakır/krom/arsenik) geçmişten günümüze kadar en çok kullanılan emprenye maddelerinden olmuştur (Hill, 2006). 2003 tarihinde Amerikan Çevre Koruma Örgütü (EPA) ve Kanada Atık Yönetimi ve Düzenleme Kurumu (PMRA) tarafından arsenik içeren CCA'nın ahşap koruma endüstrisindeki kullanımı ve atık CCA'lı ahşabın geri dönüşümü sınırlanmıştır. Bu karar Avrupa Birliği Ülkeleri ve Batı Avrupa Ahşap Koruma Enstitüsü (WEI-IEO) tarafından da kabul edilmiştir (EPA, 2006). Günümüzde ahşap koruma amaçlı daha çok bakır/krom bazlı emprenye maddeleri ile borlu bileşikler kullanılmaktadır. Borlu bileşiklerin, ahşapta biyolojik dayanımı sağlamasına rağmen, kolaylıkla yıkanabilmesi nedeniyle su ile temas eden yerlerde (dış ortam koşulları) kullanımı uygun değildir. Krom içeren emprenye maddelerinin kullanımı da çevresel baskılar ile karşı karşıyadır ve emprenye maddesi üreticileri yeni nesil kromsuz maddeler geliştirmeye zorunlu bırakılmaktadır. Bu açıdan ahşap modifikasyon yöntemleri, yüzey kaplayıcılar/boyalar ve bitkisel ekstrakt gibi biyolojik kökenli malzemeler önemli bir yer teşkil etmekte ve önemi günden güne artmaktadır. Çevre dostu bileşikler olarak kabul edilen borlu bileşiklerin ise, ahşaptan yıkanmasının azaltılmasına yönelik çalışmalar devam etmekte olup, henüz yapılabilişliği mümkün olabilen ucuz ve etkili bir yöntem bulunamamıştır.

Ağaç malzemenin kullanım amacına göre emprenye maddeleri ile muamele edilmesi durumunda ya da kimyasal modifikasyonu ile uzun yıllar yüksek neme maruz kaldığı ortamlarda dahi dayanım gösterebilmektedirler (Rowell, 2000; Hill, 2006).

1.9 Ahşap Modifikasyon Yöntemleri

Ahşabın zararlı çevre faktörleri ile kimyasal reaksiyonları neticesinde, biyolojik bakımdan bozulması, çalınması, tutuşabilmesi, olumsuz şekilde asit ve bazlardan etkilenmesi, ultraviyole (UV) ışınlarının etkisiyle degrade olması gibi istenmeyen özellikler meydana gelmektedir. Bu bozulmalar ahşabın kimyasal karakterinden kaynaklanmaktadır. Söz konusu bozunmaları engellemek veya azaltmak, hücre çeper polimerlerinin sahip olduğu temel kimyasal yapının değiştirilmesi ile mümkün olabilmektedir. (Yıldız, 2002b; Yıldız, 2004; Hill, 2006).

Ahşap modifikasyon yöntemleri genel olarak, kimyasal modifikasyon, fiziksel modifikasyon, termal modifikasyon, enzimatik modifikasyon şeklinde gruplandırılabilir. Kimyasal modifikasyon yöntemi, stabil bir kovalent bağın oluşmasını sağlayacak katalizörlü veya katalizörsüz kimyasal maddenin hücre çeper bileşenleri ile kimyasal reaksiyonunu ifade etmektedir (Rowell ve diğ, 1988). Ahşabın boyutsal stabilitesinin korunması, biyolojik dayanımının artması, denge rutubet miktarının azalması, akustik özelliklerinin artması, dış hava koşullarına olan dayanımının güçlendirilmesi hedeflenmektedir (Suttie ve Thompson, 2001). Söz konusu olumlu özelliklerin dışında uygulanan kimyasal modifikasyon yöntemine ilişkili olarak, ahşapta elastikiyet ve çekme dayanımının azalmasına da sebep olabilmektedir (Hill, 2006). Bir çok çalışmaya konu olan ahşabın kimyasal modifikasyonu, çoğunluk olarak anhidrit (asetik, bütirik, hekzonik, heptanoik, propionik, maleik, valerik, ftalik ve süksinik) kullanımı ile modifiye edilen ahşabın, biyolojik direncinde ve boyutsal stabilitesinde iyileşme sağlandığı çalışmalardır (Furuno ve diğ, 2000; Chang ve Chang, 2001; Chauhan ve diğ, 2001; Papadopoulos ve Hill, 2003; Cetin ve Ozmen, 2005). Masif ahşabın dışında ahşap modifikasyonu yongalevha (Youngquist ve Rowell, 1986; Rowell ve Norimoto, 1988; Fuwape ve Oyagade, 2000; Papadopoulos ve Traboulay, 2002; Papadopoulos ve Gkaraveli, 2003; Dizman, 2005; Papadopoulos, 2007), kontrplak (Evans ve diğ, 2000; Mohebbi ve diğ, 2007; Morozovs ve Buksans, 2009) ve lif levha da (Rowell ve diğ, 1991; Rowell ve Keany, 1991; Odabaş, 1999; Simonson ve Rowell, 2000; Serin, 2005)

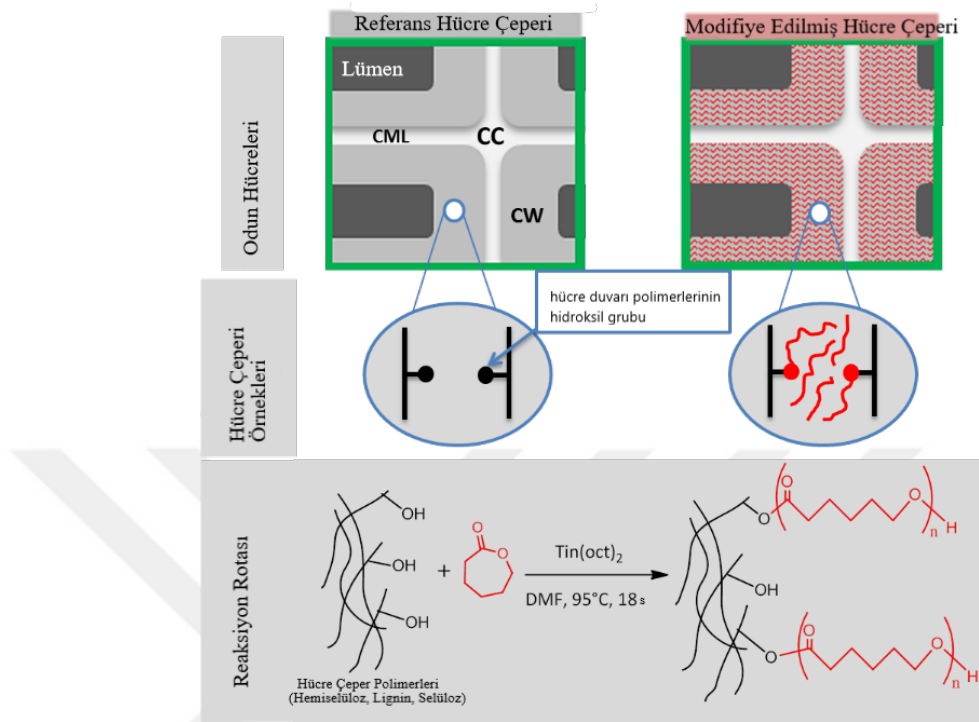
uygulanabilmektedir. Fiziksel modifikasyon yönteminin ağırlıklı amacı, ahşabın mekanik özelliklerinin iyileştirilmesinden çok ahşap-su arasındaki etkileşimin azaltılmasına yöneliktir. Ahşabın yapısında bulunan hücrel ve kapilar boşlukların kimyasal madde ile doldurulduğu, aynı zamanda hücre çeperi bileşenleri ve kimyasal madde arasında kimyasal reaksiyonun gerçekleşmediği bir yöntemdir (Suttie ve Thompson, 2001; Dizman, 2005). Termal modifikasyon yöntemi olarak incelendiğinde ısı işlem, ahşabın normal atmosfer, azot gazı ya da herhangi bir inert gaz ortamında 100-250°C arasında belirli bir süre bekletilmesi şeklinde uygulanan bir yöntemdir. Ahşaba ısı işlem 3 amaç doğrultusunda uygulanmaktadır. Bunlardan birincisi ahşabın boyutsal stabilizasyonunu sağlamak, yani ahşabın rutubet alışverişinin azaltılmasıdır. Bir diğeri ahşabın biyolojik direncini arttırarak ahşabı tahrip edici organizmalardan korunmasını sağlamaktır. Bunun beraberinde ahşaba uygulanan ısı işlemle denge rutubet miktarının düşürülmesi, permeabilitenin arttırılması ve üst yüzey işlemlerinin performansının yükseltilmesi mümkündür (Yıldız, 2002a; 2005). Enzimatik modifikasyonda ise lakkaz, oksidaz, peroksidaz gibi enzimlerle fenolik OH gruplarının oksidasyonu ile ahşaba lignoselülozik liflerin bağ yapması sağlanır. Enzimler suyu ve fenoksi radikalleri açığa çıkarabilmesi amacıyla H₂O₂ veya O₂' yi indirgerler. Ligninin mantar degradasyonu sırasında oksijen radikalleri belirlenmektedir (Hill, 2006). Modifikasyon yöntemlerinde reaksiyon sıcaklığı, pH, solvent, katalizör ve zaman gibi çeşitli reaksiyon parametreleri etkinliği etkileyen önemli faktörlerdir. Farklı kimyasal ve anatomik yapıya sahip ahşap türlerinin varlığı, hatta bir ağacın bölümlerine bakıldığında anatomik olarak farklılıklar göstermesi yine etkinliği büyük ölçüde etkilemektedir (Dizman, 2005).

1.10 Ahşabın Kimyasal Modifikasyonu ve Yeni Yöntemler

Ahşap mükemmel mekanik özellikleriyle bilinen düşük yoğunluklu bir malzemedir. Ancak, ahşabın bir takım noksan yönleri mevcuttur; düşük boyutsal kararlılık, düşük biyolojik dayanım, yanabilir olması vb. Bu dezavantajlar ahşabın temel kullanım alanlarını kısıtlamaktadır (Rowell, 2000; Hill, 2006). Ahşabın özelliklerini belirleyen yapısal birim, hücre çeperi ve yapıtaşı olan lignoselülozik örgüdür. Ahşap hücre çeperi doğal elyaf kompozitlerdir ve paralel dizilmiş yüksek oranda kristalin selüloz fibrillerin amorf olan hemiselüloz ve lignin matrisine gömülmüş yapıda bulunur (Fengel ve Wegener, 1984; Salmen ve Burgert, 2009). Amorf selüloz ve

hemiselülozun higroskopik özelliği nedeniyle bağıl nem oranlarındaki değişimlerle birlikte ahşap hücre çeperi büzülme ve genişleme hareketi yapabilir ve bu da ahşabın yapısında önemli deformasyonlara yol açabilir (Skaar, 1988). Korunma yöntemleri uygulanmamış ahşap malzeme yüksek nem oranlarına maruz kaldığında kaçınılmaz olarak biyolojik bozunmaya uğrar. Birçok geleneksel empenye yöntemi mantar çürüklüklerine karşı geçici çözüm sağlayabilse de boyutsal kararlılık konusunda etkili değildir. Bu bağlamda, boyutsal ve biyolojik dayanımı yüksek ahşap malzeme üretebilmek için hücre çeperi odaklı modifikasyon çalışmaları uzun süredir araştırılmaktadır. Anhidritler, karboksilik asitler, asit klorürler, izosiyanatlar, epoksitler, aldehitler ve silikon içeren bileşikler gibi birçok reaktif kimyasal günümüze kadar kullanılmıştır (Rowell, 2000; Mai ve Militz, 2004a; Mai ve Militz, 2004b; Hill, 2006). Bu kimyasal uygulamalar temel olarak hücre çeperi hidroksil gruplarıyla kovalent bağ veya çapraz bağlanma yapmayı hedeflemektedir. Hidroksil gruplarının kimyasal bağlanma sonrası bloke edilmesiyle ahşabın su iticiliği artar, bu yüzden de bu şekildeki modifikasyon uygulamaları sonucunda denge rutubet miktarları düşer ve boyutsal stabilite artar. Ayrıca, alternatif bir diğer modifikasyon yöntemi hücre çeperi içindeki mikroboşlukları bağ yapmaksızın doldurmaktır, bu da hücre çeperi polimerleriyle empenye edilen malzemenin zayıf hidrojen-van der Waals bağlarıyla ya da fiziksel etkileşimlerle sabitlenmesiyle mümkün olmaktadır (Hill, 2006). Ahşabın boyutsal stabilitesini arttırmak için etkili olan yöntem, modifikasyon hedefi hücre çeperleri olan yöntemlerdir, lümen boşluklarının doldurulmasının etkili olmadığı genel olarak bilinen bir durumdur (Hill, 2006). Hücre çeperlerine kimyasal malzemenin nüfuz edebilmesinin hücre çeperinin nanoporoz yapısı yüzünden kısıtlı olduğu bilinmektedir. Bu yüzden çoğu çalışmada düşük molekül ağırlığı olan bileşikler tercih edilir (Hill, 2006; Trey ve diğ., 2010). Polimerlerin hücre çeperi içine empenye edilebilmeleri, monomerlerin öncelikle difüzyon veya vakum-basınç uygulanarak emdirilmesi, ardından *in-situ* olarak polimerizasyonu ile mümkündür. Ahşabın boyutsal stabilitesini arttırmak için özellikle hidrofobik monomer kullanılıyorsa (stiren gibi), bu tip monomerlerin hidrofilik hücre çeperi içine girmeleri bir hayli zor ve çok düşük miktarlardadır. Bu yüzden hücre çeperinin içini hidrofobik monomer/moleküllere uygun hale getirecek bir çeşit aktivasyon basamağı hücre çeperi polimerlerinin hidroksil gruplarını fonksiyonlayarak mümkün olmaktadır ve sonuçta hidrofobik monomer/moleküllerin hücre çeperi içine girişleri sağlanabilmektedir (Ermeydan ve diğ., 2012, 2014a,b).

Bu tez çalışması kapsamında takip edilecek olan polimer modifikasyon yönteminin Şekil 1.5’de şematik olarak izlemek mümkündür. Aşağıda bu modifikasyon yönteminin çıktıları özetlenmiştir.



Şekil 1.5 : ε-kaprolakton monomeri hücre çeperi içine vakumla emdirilerek hücre çeperi içindeki in-situ polimerizasyon işlemi gösterilmiştir.

Polimerleşme sonrası Raman Mikrospektroskopisi ile analiz edilen hücre çeperlerinde polimerin hücre çeperi boyunca yayıldığı tespit edilmiştir. Reaksiyonun mekanizması da şekilde verilmiş olup, reaksiyon sonrası homopolimerlerin de yani hidroksil gruplarına bağlanmamış polimer zincirlerinin de hücre çeperi içinde olduğu tespit edilmiştir. %17 kadar ağırlık artışı gözlenen numuneler, solvent ekstraksiyonu sonrası %5-6 kadar kayıp vermişlerdir. Buradan hücre çeperi içinde homopolimer varlığı tespit edilmiştir.

Şekil 1.5’de belirtilen çalışmada ise ahşap polimerlerinin üzerindeki hidroksil gruplarıyla aşırı polimerizasyon yapabilen ε kaprolakton monomeri ahşap hücre çeperi içinde *in-situ* olarak polimerizasyon yapılmıştır. Ürünlerde %40'lara varan ASE değeri ölçülmüştür ve su alım oranları da referanslara göre %30 seviyelerinde azaltılmıştır. Bu kazanımlar %17 ağırlık artışıyla sağlanmıştır. Polimerin sadece hücre duvarı içinde konumlandığı, lümenlerde yok denecek kadar az bulunduğu Raman mikrospektroskopisi ve SEM ile gözlemlenmiştir (Ermeýdan ve diğ., 2014a). Ermeýdan ve diğ. (2014a,b)'nın yaptığı bu çalışmaların ardından, yine benzer

çalışmalara ETH Zürich üniversitesinde Prof. Dr. Ingo Burgert ve grubu devam etmiştir. Bu çalışmalar sonucunda Cabane ve diğ. (2014), Keplinger ve diğ. (2015) ile hidrofobik polimerlerin hücre çeperi içinde fiksasyonu konusunda ilerleme kaydedilmiş ve bu konuda yine 2015 içerisinde Cabane ve diğ. (2015)'nin çalışmasıyla patent alınmıştır. Bu araştırmalardaki temel nokta, hidroksil gruplarıyla polimer başlatıcılar reaksiyona sokularak farklı monomerlerin graft (aşı) polimerizasyonu ile hücre çeperi içinde çoğalmasdır.

1.11 Borlu Bileşikler ve Yıkınmayı Engellemeye Yönelik Yapılan Çalışmalar

Borlu bileşiklerin birçok ahşap koruma uygulamasında yanmayı geciktirici ve birçok biyoorganizmaya karşı da etkili bir kimyasal olduğu bilinmektedir (Kartal ve diğ, 2004).

Bor bileşikleri ahşaba kolay nüfuz edebilen maddelerdir ve buna bağlı olarak suyla temaslarında yıkanabilmektedirler. Borun yıkanması ve ahşap içindeki kolay difüzyonu bor moleküllerinin hücre çeperine fikse olamayışından kaynaklanmaktadır. Bor hidroksil gruplarıyla kompleksler oluşturabilirken, hücre çeperi ile reaksiyon sağlanamamaktadır. Karboksilik asitler ile fenolik grupların hidroksilleri, borun absorpsiyonu için önem arz etmektedirler. Ancak, borun doğrudan bu gruplarla fiksasyonu mümkün değildir (Filcock ve Vinden, 2000).

Borlu bileşiklerin yıkandığı bilinmektedir dolayısıyla dış koşullarda kullanılmaması, diğer emprenye maddelerine ilave edilerek, katkı maddesi veya biyosit olarak eklenmesi sonucunu ortaya koymuştur. Bakıra toleranslı mantarların varlığında sonuç alınabilmesi için borlu bileşikler, bakır bazlı emprenye ürünlerine biyosit olarak ilave edilmektedir. Emprenye maddelerinden CCA' ya alternatif olarak CCB' nin geliştirilmesi gibi. Bunun dışında, borlu bileşikler yumuşak çürüklük mantarlarına ve küflenmeye karşı etkisinin az olması nedeniyle, borlu bileşikler diğer biyositler ile kullanılarak bu tür organizmalara karşı koruma sağlamak amaçlanmaktadır (Obanda ve diğ, 2008; Tomak, 2011).

İnorganik bor bileşikleri ile metal tuzlar (bakır, çinko) ahşapta çözünmeyecek şekilde çökeltme oluşturması amacıyla birlikte veya ayrı ayrı emprenyesi yapılabilir. Zirkonyum biyolojik etkiye sahip değilken borlu bileşiklerin fiksasyonunu gerçekleştirmek için kullanılmaktadır (Lloyd ve diğ, 2001; Obanda ve diğ, 2008; Tomak, 2011).

Yapılan bir çalışmada sahil çamı ahşabına emprenye edilen sodyumtetraborat dekahidrat (boraks) ve borik asitin kinetik , termodinamik reaksiyonları incelenmiştir. Borun polisakkaritlerle etkileşimi 20 °C'de çok yavaş olduğu ve ligninle olan etkileşimden hızlı olduğu bulunmuştur. Borik asit-ahşap bağında fiziksel adsorbsiyon mekanizması tercih edilirken, borlu bileşiklerin hidrojen bağları ve Van der Waals bağları gibi zayıf bağlarla bağlanması, borun suyla temasında kolay yıkanmasını açıklamaktadır (Ramos ve diğ, 2006).

Ahşap genişletici kimyasal maddeler, boyutsal olarak ahşabın genişleyebileceği en üst sınıra kadar genişletir ve bu halde kararlı kalmasını sağlamaktadırlar. Su itici maddeler ise ahşaptaki hücrel ve kapilar boşlukları doldurarak fiziksel yollarla suyun içeri girmesini engellemektedir. Su itici maddeler ile su alımı azaltılarak bor yıkanması sınırlanmaktadır (Obanda ve diğ, 2008).

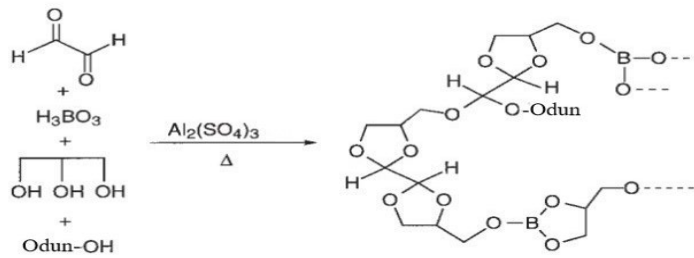
Amin oksitler ahşabın su iticiliğini arttırdıkları gibi ayrıca penetrasyonu sağlarlar. Etanolamin en çok kullanılan aminlerdendir. Biyosit özellikleri mevcuttur. Kuaterner amonyum karboksilat, kuaterner amonyum boratlar ahşaba hidrojen bağlarıyla bağlanır ve karboksilat ve bor kuat yapılarıyla yıkanmaya direnç göstermektedirler (Obanda ve diğ, 2008).

Borun ahşaptan yıkanması engellemek amacıyla çözünebilir yapıda olan alkali metal silikatlar birçok çalışmada kullanılmıştır (Obanda ve diğ, 2008).

Trimetil borat (TMB) az miktarı bile ahşabın boyutsal kararlılığını sağlarken çok pahalı olması çalışmaları sınırlamaktadır (Obanda ve diğ, 2008).

Borlu bileşiklerin ahşap ve ahşap-bazlı malzemeler üzerindeki mekanik, biyolojik ve boyutsal etkileri günümüze kadar geniş bir şekilde incelenmiştir (Laks ve diğ, 1988; Dimri ve Shukla, 1991; Yalinkilic ve diğ, 1999). Bunun yanında borlu bileşiklerin dış ortamda yıkanmayla ahşap içindeki miktarının azaldığı ve biyolojik organizmalara karşı direnç etkisinin düştüğü de bilinmektedir (Dauvergne ve diğ, 2000). Bu sorunun üstesinden gelmek için araştırmacılar bugüne kadar borlu bileşikleri hücre çeperi içinde tutabilmek ve sabitleyebilmek (fiksasyon) yolunda çalışmalar yapmışlardır (Peylo ve Willeitner, 1995; Yalinkilic ve diğ, 1998; Yalinkilic ve diğ, 1999; Davergne ve diğ, 2000, Temiz ve diğ, 2008; Namyslo ve Kaufmann, 2009; Kartal ve diğ, 2009; Jebrane ve Heinmaa, 2015). Bu çalışmalarda genel olarak in-situ polimerizasyon işlemleri olmak üzere çeşitli yöntemlerle borlu bileşiklerin fiksasyonu amaçlanmaktadır. Aşağıda bu çalışmalarla ilgili literatür özetleri sıralanmıştır.

Yalınkılıç ve diğ. (1998)'de borik asit, vinil monomerleriyle kombine edilerek borlu bileşiğin ahşaptan yıkanma direncini, ahşabın boyutsal stabilitesini, biyolojik ve yangın dayanımını arttırmak amaçlanmıştır. Ahşap numuneler (*Cryptomeria japonica* D. Don, 20x20x10(TxRxL) mm) %1'lik borik asit (BA) çözeltisiyle empenye edilmiştir. Ardından stiren (ST), metilmetakrilat (MMA) ve %50-50(V/V) karışımları içine katalizör ve çapraz bağlayıcı varlığında daldırılmıştır. Polimerizasyon 90°C'de 4 saat sürdürülmüştür. Modifiye numuneler termit ve mantar testlerine tabi tutulmuş ve oksijen indeksi tayini yapılmıştır. Daralma katsayısı (ASE) ve su absorpsiyon (WA) seviyeleri de standart metotlarla incelenmiştir. Vinil monomerlerin su absorpsiyonunu minimum seviyeye getirdiği ve bor yıkanmasını dikkate değer şekilde geciktirdiği gözlemiştir. Modifiye numunelerin *Tyromyces palustris* ve *Coriolus versicolor* mantarlarına ve on iklimlendirme döngüsü sonrası bile *Coptotermes formosanus* termitine karşı dayanıklı olduğu tespit edilmiştir. Borik asidin oksijen indeksi seviyesini arttırdığı, böylece düşük alev dağılım indeksine sahip olduğu gözlenmiştir. Dauvergne ve diğ. (2000) borik asidi Şekil 1.6'de kimyasal mekanizması görüldüğü şekilde hücre çeperi içinde polimerik bir ağ oluşturarak borlu bileşiğin fiksasyonu üzerine çalışmıştır. Bu kimyasal karışımın gliserol/glioksal ve borik asidin birbiriyle reaksiyona girdiği ve ahşap polimer matrisiyle kovalent bağ yapabileceği, bağ yapmamış halde de bulunduğu anlatılmıştır. Bu reaksiyonun gliserol ve glioksal arasında ağ oluşturma ve sonuç olarak borik asitle de bağlanma yaparak borlu bileşiği sabitleyebileceği düşünülmüştür.



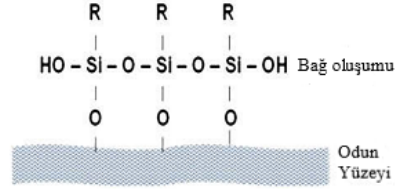
Şekil 1.6 : Gliserol/glioksal ve borik asidin hücre çeperi içinde oluşturduğu kimyasal ağ yapısı

Malzeme içindeki borun kimyasal analizi ¹¹B NMR ile gerçekleştirilmiştir. Yıkanma sonrası biyolojik testler de *Poria placenta* mantarıyla denenmiş, yıkanmanın herşeye rağmen bir miktar boru uzaklaştırdığı, başlangıçta kullanılan bor miktarının biyolojik üremeyi engellemekte birincil faktör olduğu görülmüştür. %10 borla başlanan ve

yıkanan numunelerde mantar üremesi görülmemiştir. Ayrıca modifiye numunelerin ASE %40'lar seviyesinde arttığı belirtilmiştir.

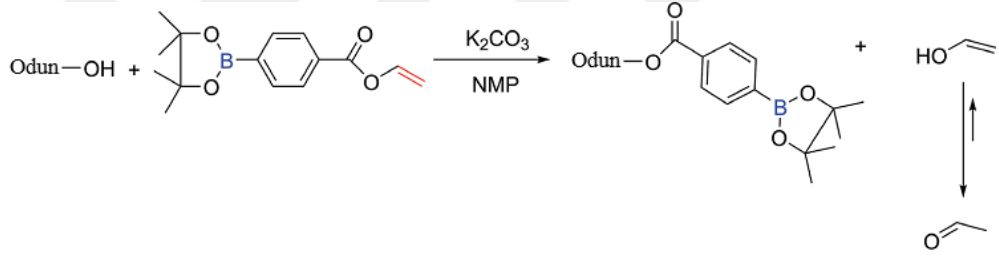
Temiz ve diğ. (2008) tarafından yapılan bu çalışmada borik asidin %1-2'lik çözeltileriyle dört farklı tall yağı (sıvı reçine) ile olan kombinasyonları üzerine çalışılmıştır. Tall yağı türevleri içeriklerinde değişik oranlarda serbest yağ asitleri, reçine asitleri ve nötral bileşikler olacak şekilde seçilmiştir. İki farklı kahverengi çürüklük mantarı (*Postia placenta* ve *Coniophora puteana*) ile biyolojik bozunma testi yıkanmış ve yıkanmamış numuneler üzerinde yapılmıştır. Borik asit sebebiyle yıkanmadan önceki numunelerde mantar kaynaklı ağırlık kaybının çok düşük olduğu, ancak yıkamadan sonra etkinin ortadan kalktığından bahsedilmektedir. Tall yağının ise mantar çürüklüğüne karşı kontrol numunelere kıyasla korunumun etkinliğini arttırdığı ancak ahşabı korumadan bunun yeterli olmadığı aktarılmıştır. Çalışmanın amacı olan borik asit ve tall yağı ikili emprenye uygulamasının bir sinerjik etki yaratarak hem yıkanmış hem yıkanmamış numunelerde sadece borik asit ve tall yağı numunelerine kıyasla daha başarılı olduğu, mantar testinde %2 borik asit ve tall yağı kombinasyonunun %3'den daha az ağırlık kaybıyla sonuçlandığı anlatılmıştır.

Kartal ve diğ. (2009) silikon bazlı tetraetoksisilan ve metiltrietoksisilanı borun yıkanmasını önleyici bir modifikasyon ajanı olarak kullanmışlardır (Şekil 1.7). Bu iki silan bileşiği de benzer sonuçlar vermiştir. Tek basamak ve çift basamaklı iki farklı proses uygulamışlardır. Bildiğimiz kadarıyla ilk defa borlu bileşiklerle monomer aynı anda karıştırılarak tek basamakta modifikasyon işlemi bu çalışmada yapılmıştır. İki basamaklı ve tek basamaklı uygulamanın sonuçları açısından istatistiksel bir farklılığı gözlenmemiştir. İki basamaklı uygulamada %1'lik borik asitle muamele edilen numuneler daha sonra silan bileşikleriyle modifiye edilmiştir. Tek basamaklı uygulamada ise %1'lik borik asit çözeltilisiyle silan bileşikleri aynı anda karıştırılarak modifikasyon işlemi yapılmıştır. Yıkama testi sonra İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma (ICP) spektrometresiyle bor analiz yapılmış, silanla muamele edilmiş numunelerin borun yıkamasını tüm numunelerde %40 kadar azalttığı sonucu çıkmıştır. Ahşap numunelerde yapılan termit (*Coptotermes formosanus*) ve mantar testleri (*Fomitopsis palustris* ve *Trametes versicolor*) sonucunda silan+bor ile muamele edilen numunelerin sadece borla muamele edilmiş numunelerden daha iyi sonuç verdiği belirtilmiştir. Ancak sadece silanlı örneklerle mukayese yapılmamıştır. Bu tez çalışmasının önemi, tek basamakta yapılan bor uygulamasının da iki basamaklı kadar etkili olduğunun bildirilmesidir.



Şekil 1.7 : Silan bileşiklerinin hidroksil gruplarıyla yaptığı bağ (Kartal ve diğ., 2009).

Jebrane ve Heinmaa (2015) da borlu bileşiğin fiksasyonu konusunda çalışmışlardır (Şekil 1.8). Vinil asetat ve karboksifenilboronik asidin vinil esteri sentezlenmiş ve reaktif bir modifikasyon ajanı olarak kullanılmıştır. Sentezlenen reaktif ajan FTIR ve ^{13}C -NMR ile analiz edilmiştir. Ahşap ile kovalent bağlanma reaksiyonu da potasyum karbonat katalizörü eşliğinde transesterifikasyon reaksiyonuyla gerçekleşmiştir (Şekil 1.8). Kovalent bağlanmayı ağırlık artışı ve kimyasal analizler ile açıklamışlardır (FTIR, ^{13}C -MAS NMR spektroskopisi). Reaksiyon veriminin sıcaklık ve zamanla arttığını söylemişlerdir.



Şekil 1.8 : Ahşap hidroksil grupları ile reaktif ajanın transesterifikasyon reaksiyonu

2. TEZİN AMACI

Bu tezin amacı, doğal dayanımı az olan Sibiryâ çamı (*Pinus sibirica*) ahşap örneklerinin farklı yöntemler ve kombinasyonla borik asit ve *in-situ* ϵ -kaprolakton polimerizasyon işlemine tabi tutularak modifiye edilmesi, boyutsal kararlılık ve su alım oranlarının incelenmesi, modifiye edilmiş numunelerin yıkanma testleri sonrasında borik asidin miktarının yıkanmamış örneklere göre karşılaştırmalı olarak tespit edilmesi, çürüklük yapan mantarlara karşı biyolojik dayanımının mantar çürüklük testleriyle araştırılması olarak sıralanmıştır. Bu çalışmada kullanılan kimyasal modifikasyon yöntemi hidrofobik bir monomer olan ϵ -kaprolakton moleküllerinin halka açılma polimerizasyonu ile hücre çeperi içinde hidroksil gruplarına bağlanmasına dayanmaktadır. Bu polimer modifikasyonu yöntemi ilk olarak Ermeýdan ve diğ. (2014a)'te karşımıza çıkmıştır. Malzemeye düşük ağırlık kazanımları (%17) ile %40'lara varan yüksek ASE (daralma katsayısı) değeri kazandırabilen yeni bir yöntemdir. Borik aside maruz bırakılmış örneklerin eş zamanlı olarak polimerizasyon işlemine de tabi tutulması esnasında borik asidin hücre çeperi içine hapsolacağı düşünülmüştür. Modifiye edilen örnekler 14 günlük yıkanma testine tabi tutularak örneklerden olası bor yıkanmaları sağlanmıştır. Yöntemin kimyasal olarak başarılı olması yıkanmış ve yıkanmamış örneklerde bulunan borik asit miktarının tespiti ile belirlenmiştir. Modifikasyon işlemi ardından yıkanmış ve yıkanmamış örneklerde esmer çürüklük mantarı *C. puteana* ve beyaz çürüklük mantarı *C. versicolor* kullanılarak mantar çürüklük testleri yapılarak ahşabın biyolojik dayanım özellikleri belirlenmiştir.

Bahsi geçen yöntemin yıkanma işlemi sonrasında biyolojik dayanımlarının da yüksek olması durumunda, çevreye karşı herhangi bir toksik etki göstermeyen bu koruma işlemlerinin geleneksel empenye maddelerine/yöntemlere kıyasla alternatif bir yöntem olarak değerlendirmesi yapılmıştır.

Bu çalışma ile hücre çeperine sokulmuş borik asit ve hidrofobik polimerin biyolojik dayanım ve bor yıkanmasının etkisine ilişkin bulgular literatüre kazandırılmıştır.

Başlıca amaçlarımız şu şekilde özetlenebilir;

- Borik asit muamelesi ve hidrofobik ϵ -kaprolakton polimerleşmesini gerçekleştirebilmek,
- Borik asidi hücre çeperi içine hapsedebilmek, ve böylece su ile temasta yıkanmasını azaltmak,
- Hidrofobik polimerlerin borlu bileşikle birlikte hücre çeperi içine sokulması durumunda ahşap malzemenin biyolojik dayanım mekanizmasını irdelemek,
- Sibirya çamı (*Pinus sibirica*) gibi orta dayanıklılıkta olan ağaç türü ahşaplarına ekonomik değer kazandırabilecek yeni modifikasyon yöntemleri geliştirmek,
- Ahşap koruma alanında kullanılan klasik emprenye maddeler yerine çevreye duyarlı, geri-dönüşümü kolaylıkla yapılabilir yeni yaklaşımların geliştirilmesine katkı sağlamak,
- Hidrofobik molekül ve polimerlerin bilinenin aksine hücre çeperi içine de girerek hem boyutsal stabilite hem de biyolojik dayanımı iyileştiren maddeler olarak kullanılabilirliğine ilişkin elde edilecek veri tabanı ile literatüre ve yapılması muhtemel diğer bilimsel çalışmalara katkı sağlamak.

Kimyasal modifikasyon işlemlerinden geçirilmiş ahşap malzemenin özellikle dış kullanımlarda biyolojik dayanıma sahip olduğunu bilmek büyük önem arz etmektedir. Bu sebeple modifikasyonun dış kullanımlardaki başarısını test etmek için biyolojik bozunmaya maruz bırakılmıştır. Hücre çeperi odaklı ve hidrofobik moleküller kullanılarak geliştirilmiş bu orijinal modifikasyon yönteminin, borik asit ilavesiyle yeni bir hal alacağı ve karşılaştırmalı olarak mantar çürüklük testlerine tabi tutulup biyolojik dayanımlarının ve biyolojik bozunma mekanizmalarının incelenmesi tezin başlıca hedeflerindedir. Uygun iklimlendirme şartlarında mantar çürüklük testleri borik asit hapsedilmiş ve polikaprolakton modifikasyon işlemi gerçekleşmiş ahşap numunelere ilk defa uygulanmıştır. Modifikasyon yöntemlerinin tam anlamıyla biyolojik bozunma dayanımını gözlemleyebilmek için kontrol grubu kullanılmıştır. Numuneler, uzun süreli yıkanmadan geçirilerek, modifikasyon kimyasalları hızlı bir şekilde uzaklaştırılmaya çalışılmıştır, böylece hızlandırılmış bir yaşlandırma simülasyonu yapılmış ve yöntemin bor yıkanmasının engellenmesine katkısı belirlenmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Deneme Materyali

Deneysel çalışmalarda kullanılan hammadde ve emprenye maddeleri aşağıda açıklanmıştır.

3.1.1 Ağaç Malzeme

Bu tez çalışmasında iğne yapraklı ağaç türlerinden Sibiryaya çamı (*Pinus sibirica*) kullanılmıştır. Rusya'nın Sibiryaya bölgesinde ve Bulgaristan'ın bazı bölgelerinde yetişmektedir. Altın çam olarak da bilinmektedir. Sibiryaya çamının tomruğunun yumuşak olması işlenebilirliğini arttırmakta ve talep görmesini sağlamaktadır. Merdiven imalatı, lambri, dış doğrama, içyapı alanında ve birçok sektörde kullanılmaktadır.

3.1.2 Emprenye ve Modifikasyon Yöntemleri

Çalışmada kullanılan borik asit, ε-kaprolacton, kalay(II)etilhekzonat, organik çözücüler ticari yollarla elde edilmiştir.

3.1.3 Borik Asit

Boratlar ve borik asit gibi oksijenli bileşikler halinde doğada bulunmaktadırlar (Kartal ve Imamura, 2004). Borlu bileşiklerin yüksek konsantrasyonları buldukları ortamdaki bakteri, böcek ve mantarlar için toksik özellik göstermektedir. Borlu bileşikler toksik özelliği sebebiyle emprenye endüstrisinde koruyucu emprenye maddesi olarak kullanımı oldukça yaygındır.

Borlu bileşikler ahşap malzemeye zarar veren mantar ve böceklere karşı etkili olduğu için fungusit ve insektisit özellik gösteren tek emprenye maddesi olarak bilinmektedir. Bor bileşikleri renksiz olması, odunun içine rahat bir şekilde penetre olması, odunun yanmasını geciktirici özellik sağlaması, kokusuz olması, diğer emprenye maddelerine nazaran ucuz olması, odunda büyük ölçüde direnç kayıplarına sebebiyet vermemesi ve korozif bir etki göstermemesinden dolayı odun koruma endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Gezer, 1996; Yalınkılıç, 2000). Ayrıca termitlere karşı da kullanıldığı bilinmektedir. Borlu bileşikler geleneksel emprenye maddelerine göre

düşük oranda çevresel etkiye ve az miktarlarda akut toksisiteye neden olmaktadır (Tomak, 2011).

3.1.4 ε-kaprolakton

Poli(ε-kaprolakton)(PCL) üzerine sistematik olarak en çok çalışılmış sentetik biyobozunur polimerdir. Yarı kristalin yapıdadır. Hidrofobik bir poliesterdir. Halka açılması reaksiyonuyla hidroksil grupları üzerinden polimerleştirilebilir (Ermeýdan, 2014a). Sn(Oct)₂ (kalay(II) 2-etil hekzanoat) gibi bir kimyasal katalizör ile polimerizasyonun hızlanması sağlanır.

3.2 Araştırma Yöntemi

Bu çalışmada Ermeýdan ve diğ. (2014a) tarafından yapılan çalışmalarda kullanılan ladin (*Picea abies*) ahşabından farklı olarak Sibirya çamı (*Pinus sibirica*) ağaç türü kerestelerinden elde edilen diri odun örnekleri deneme materyali olarak kullanılmıştır. Sibirya çamı, ülkemizde yaygın olarak kullanıldığı ve doğal dayanımı az olduğu için modifikasyon işlemleri için tercih edilmiştir. Sibirya çamı diri ahşabı, 20 x 20 x 20 (R, T, L) ve 15 x 5 x 30 (R, T, L) mm boyutlarına getirilmiştir. Büyük boyuttaki örnekler yıkanma ve bor miktarının tespitinde, küçük boyuttaki örnekler ise denge rutubet miktarı (DRM), boyutsal kararlılığın belirlenmesinde (ASE), mantar çürüklük testlerinde kullanılmıştır. Budaksız, kusur içermeyen ağaç türü kerestesinin temini ve istenilen test boyutlarına getirilmesi satın alma yoluyla kereste atölyesinden sağlanmıştır.

3.2.1 Deney Örneklerinin Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılacak 15 x 5 x 30 mm ve 20 x 20 x 20 mm boyutlarındaki masif çam örneklerinin boyutlandırılması Osmanlı Mobilya Atölyesi, Bursa'da gerçekleştirilmiştir. Sağlam, düzgün ve budaksız örnekler seçilmiş, yüzeydeki kıymık ve pürüzlerin giderilmesi amacıyla 180°lik zımpara ile zımparalanmıştır.

Numarandırılan örnekler %65 bağıl nem ve 20°C'de 2 hafta iklimlendirme dolabında denge rutubetine getirilmiştir.

3.3 Ön denemeler

Ermeýdan ve diğ. (2014a) yaptığı çalışmada PCL modifikasyonunu ahşap uygulanmasında ispatlamış ön işlem olarak ele almak mümkündür. Söz konusu çalışma ve elde edilen sonuçlar, bu tez çalışması için kılavuz niteliğindedir.

3.4 Emprenye ve Modifikasyon İşlemleri



Şekil 3.1 : Ahşap numunelerin %1'lik borik asit (H_3BO_3) ve ϵ -kaprolakton ile DMF ortamında modifikasyon yöntemlerinin gösterimi

Modifikasyon işlemi için farklı kombinasyonlar yapılmış ve gruplandırılmıştır. Aşağıda verilen kısaltmalar kullanılmış ve numaralandırma her bir grubu temsil etmiştir.

1. Kontrol (Modifiye Edilmemiş)
2. BA + CL (Borik asit + Kaprolakton, 3 saat)
3. F-BA + CL (Fırınlama, Borik Asit + Kaprolakton, 103°C, 3 saat)
4. BA + CL 2b (Borik Asit + Kaprolakton DMF'siz 2 basamak)
5. BA + CL DMF 2b (Borik Asit + Kaprolakton DMF'li 2 basamak)
6. BA + W (Borik Asit DMF'li 3 saat)
7. CL + W (DMF'siz Polikaprolakton, 3 saat)
8. KH + W ($Sn(Oct)_2$ + DMF, 3 saat)
9. CL + W (Polikaprolakton+DMF, 3 saat)

1.grup Kontrol (Modifiye Edilmemiş): 1.Grup için 35 numune radyal, teğet ve boyuna yönüne dikkat edilerek seçilmiştir. Her bir numune sırasıyla 35'e kadar sıralanmıştır. 103°C'de etüve konularak bir gece tam kuru hale gelmesi beklenmiştir. Tam kuru haldeyken hassas terazi ile ağırlığı alınmıştır. Boyut ölçümleri kumpas yardımıyla alınmıştır. Alınan değerler kaydedilmiştir. Tüm deneylerin sonucunda DRM, ASE ve mantar testlerine kontrol numunesi olarak kullanılmıştır.

2.grup BA + CL (Borik asit+ Kaprolakton, 3 saat): 2.Grup için 35 numune radyal, teğet ve boyuna yönüne dikkat edilerek seçilmiştir. Her bir numune sırasıyla 35'e kadar numaralandırılmıştır. 103°C'de etüve konularak bir gece tam kuru hale gelmesi beklenmiştir. Tam kuru haldeyken hassas terazi ile ağırlığı alınmıştır. Boyut ölçümleri kumpas yardımıyla alınmış ve alınan değerler kaydedilmiştir.

Numunelerin içlerinde kalan oksijeni uzaklaştırmak amacıyla 1000 ml'lik reaksiyon balonuna konulup yarım saat vakum uygulanmıştır. Yarım saatin sonunda hücrelerin şişmesini sağlamak ve kimyasalların hücre çeperi içine daha iyi nüfuz etmesini sağlamak için 250 ml DMF (N-N Dimetilformamid) eklenmiş, 45 dk daha vakuma tabi

tutulmuştur. Vakumdan sonra 2.Grup örnekleri bir gece DMF içerisinde bekletilmiştir. Ardından toplam reaksiyon karışımı olan 300 g'ın %1'i katalizör olarak kullanılan Sn(Oct)₂, %1'i borik asit olacak şekilde; 3 gr borik asit beherde hassas terazi ile ölçülerek üzerine 150 gr DMF eklenmiştir. Manyetik balık yardımıyla karıştırıcıda borik asit çözününceye kadar beklenmiştir. Ayrı bir beher içerisine 3 gr Sn(Oct)₂ hassas terazi ile ölçülerek 150 ml ε-kaprolakton ilave edilerek karıştırılmıştır. DMF-Borik asit karışımı ile ε-kaprolakton/Sn(Oct)₂ karışımları tek bir beher içerisine eklenerek karıştırılmıştır. Oksijeni uzaklaştırmak amacıyla cam pipet azot gazına bağlanmış, yavaşça miktarı arttırarak 1 dk azot gazı verilmiştir. Kalan oksijeninden uzaklaştırılması istenildiğinden 45 dk vakuma tabi tutulmuştur. Karışım kapağı kapalı bir şekilde bir gece bekletilmiştir.

Sonraki gün çeker ocak içine yerleştirilen cam balon içine manyetik balık atılıp, 103°C'de 3 saat reaksiyon gerçekleştirilmiştir. İşlem sonrası ürünler önce saf su ile arındırılıp sonra aseton ile yarım saat karıştırıcıda yıkanmıştır. Sonrasında 3 saat saf su ile suyunu değiştirerek yıkanmıştır. Yıkanan örnekler sırasıyla etüve dizilerek 103°C'de bir gece tam kuru hale gelmesi beklenmiştir. Ertesi gün etüvden çıkartılan örnekler ortamdaki rutubet almaması için hızlıca hassas terazi ile ağırlıkları alınmıştır, kumpas yardımı ile boyutları ölçülmüştür. Veriler elektronik ortamda kaydedilmiştir. İleride yapılacak olan işlemler için numaraları kontrol edilmiş, paketlenip kaldırılmıştır.

3.grup F- BA + CL (Fırınlama, Borik Asit + Kaprolakton, 3 saat): Üçüncü grup için 35 numune radyal, teğet ve boyuna yönüne dikkat edilerek seçilmiştir. Her bir numune sırasıyla 35'e kadar numaralandırılmıştır. 103°C'de etüve konularak bir gece tam kuru hale gelmesi beklenmiştir. Tam kuru haldeyken hassas terazi ile ağırlığı alınmıştır. Boyut ölçümleri kumpas yardımıyla yapılarak kaydedilmiştir.

Numunelerin içlerinde kalan havayı uzaklaştırmak amacıyla 1000 ml'lik reaksiyon balonuna konularak yarım saat vakum uygulanmıştır. Yarım saatin sonunda 250 ml DMF eklenmiş, 45 dk daha vakuma tabi tutulmuştur. Vakumdan sonra 3.Grup örnekleri bir gece DMF içerisinde beklenmiştir.

Ardından toplam reaksiyon karışımı olan 300 g'ın %1'i katalizör olarak kullanılan Sn(Oct)₂, %1'i borik asit olacak şekilde; 3 gr borik asit beherde hassas terazi ile ölçülerek üzerine 150 gr DMF eklenmiştir. Borik asit çözülmüştür. Ayrı bir beher içerisinde toplam karışımın %1'i 3 gr Sn(Oct)₂ hassas terazi ile ölçülerek konularak, toplam karışımın %50'si olan 150 ml ε-kaprolakton ilave edilerek Sn(Oct)₂ ile

kariştirilmiştir. DMF-Borik asit karişimini ile ϵ -kaprolakton/ Sn(Oct)₂ karişimları tek bir beher içerisine eklenerak kariştirilmiştir. Oksijeni uzaklaştırmak amacıyla cam pipet azot gazına bağlanmış, yavaşça miktarı arttırarak 1 dk azot gazı verilmiştir. Kalan oksijeninden uzaklaştırılması istenildiğinden 45 dk vakuma tabi tutulmuştur. Karişim kapağı kapalı bir şekilde bir gece bekletilmiştir.

Beherdeki karişim dökölüp, örnekler alüminyum folyo üzerine dizerek etrafi sarılmıştır (şekil 3.2). 103°C’de 3 saat etüve konularak **kürleme** yapılmıştır. Uygulama sonrasında örnekler folyodan çıkartılıp reaksiyon balonuna yerleştirilmiştir. Üzerine aseton ilave edilip manyetik balık yardımıyla kariştiricıda 15 dk yıkanmıştır. Sonrasında 3 saat saf su ile yıkanmıştır. Yıkanan örnekler sırasıyla etüve dizilerek 103°C’de bir gece tam kuru hale gelmesi beklenmiştir. Ertesi gün etüvden çıkartılan örnekler ortamdan rutubet almaması için hızlıca hassas terazi ile ağırlıkları alınmış, kumpas yardımı ile boyut ölçüleri ölçölmüştür. Veriler elektronik ortamda kaydedilmiştir. İleride yapılacak olan işlemler için numaraları kontrol edilmiş, paketlenip kaldırılmıştır.



şekil 3.2 : 3.Grup örneklerin kürleme öncesi alüminyum folyo üzerine dizilmesi

4.grup BA + CL 2b (Borik Asit + Kaprolakton DMF’siz 2 basamak): 4.grup için 35 numune radyal, teğet ve boyuna yönüne dikkat edilerek seçilmiştir. Her bir numune sırasıyla 35’e kadar numaralandırılmıştır . 103°C’de etüve konularak bir gece tam kuru hale gelmesi beklenmiştir. Tam kuru haldeyken hassas terazi ile ağırlığı alınmıştır. Boyut ölçümleri kumpas yardımıyla alınmıştır. Alınan değerler kaydedilmiştir. Numunelerin içerinde kalan oksijeni uzaklaştırmak amacıyla 1000 ml’lik reaksiyon balonuna konulup yarım saat vakum uygulanmıştır. Yarım saatin sonunda hücrelerin içine daha iyi nüfuz etmesini sağlamak için kullandığımız 250 ml DMF eklenmiş, 45

dk daha vakuma tabi tutulmuştur. Vakumdan sonra 4.Grup örnekleri bir gece DMF içerisinde beklemiştir.

4.Grup için iki basamakta DMF'siz işlem uygulanmıştır. Örnekler 1000 ml'lik behere koyulmuştur. Aynı bir beher içerisinde 200 ml DMF içerisine %1 olacak şekilde 2 g borik asit ilave edilerek manyetik balık yardımıyla karıştırıcıda çözününceye kadar beklenmiştir. DMF-borik asit karışımını örneklerin üzerine döküp, vakuma koyularak 45 dk beklenmiştir. Bu esnada 500 ml'lik beher içerisinde hassas terazi ile ölçülen 200 ml ε-kaprolaktonun içine 2 g Sn(Oct)₂ eklenerek karıştırılmıştır. Vakumdan alınan örneklerdeki DMF-borik asit karışımı dökülerek örnekler reaksiyon balonuna aktarılmıştır. 2.adım olarak reaksiyon balonunun içine ε-kaprolakton-Sn(Oct)₂ karışımı eklenmiştir. Oksijeni uzaklaştırmak amacıyla cam pipet azot gazına bağlanmış, yavaşça miktarı arttırarak 1 dk azot gazı verilmiştir. Yarım saat vakum uygulanmış, sonrasında kapağı kapatılarak bir gece bekletilmiştir.

Ertesi gün reaksiyon balonunun içine manyetik balık atılarak, örnekler 103°C'de 3 saat reaksiyona tabi tutulmuştur. Reaksiyon balonunda bulunan ε-kaprolakton/Sn(Oct)₂ karışımı dökülmüştür. Aseton ile 15 dk yıkanmıştır. Ardından 3 saat saf su ile aralıklarla suyunu değiştirerek yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra sırasıyla etüve dizilerek 103°C'de bir gece tam kuru hale gelmesi beklenmiştir. Ertesi gün etüvden çıkartılan örnekler ortamdaki rutubet almaması için hızlıca hassas terazi ile ağırlıkları alınmış, kumpas yardımı ile boyut ölçüleri ölçülmüştür. Veriler elektronik ortamda kaydedilmiştir. İleride yapılacak olan işlemler için numaraları kontrol edilmiş, paketlenip kaldırılmıştır.

5.grup BA + CL DMF 2b (Borik Asit + Kaprolakton DMF'li 2 basamak): 5.grup için 35 numune radyal, teğet ve boyuna yönüne dikkat edilerek seçilmiştir. Her bir numune sırasıyla 35'e kadar numaralandırılmıştır. 103°C'de etüve konularak bir gece tam kuru hale gelmesi beklenmiştir. Tam kuru haldeyken hassas terazi ile ağırlığı alınmıştır. Boyut ölçümleri kumpas yardımıyla alınmış, alınan değerler kaydedilmiştir. Numunelerin içlerinde kalan oksijeni uzaklaştırmak amacıyla 1000 ml'lik reaksiyon balonuna konulup yarım saat vakum uygulanmıştır. Yarım saatin sonunda 250 ml DMF eklenmiş, 45 dk daha vakuma tabi tutulmuştur. Vakumdan sonra 5.Grup örnekleri bir gece DMF içerisinde beklemiştir.

5.Grup iki adımlı DMF'li işlem uygulanmıştır. Örnekler 1000 ml'lik behere koyulmuştur. Aynı bir beher içerisinde 200 ml DMF içerisine %1 olacak şekilde 2 g borik asit ilave edilerek manyetik balık yardımıyla karıştırıcıda çözününceye kadar

beklenmiştir. DMF-borik asit karışımını örneklerin üzerine döktükten sonra daha küçük bir beheri üzerine koyarak daha iyi sıkışması sağlanmıştır. Bu şekilde vakuma koyularak 45 dk beklenmiştir. Bu esnada 500 ml'lik beher içerisinde hassas terazi ile ölçülen 200 ml ε-kaprolaktonun içine %1 olacak şekilde 2 g Sn(Oct)₂ eklenerek karıştırılmıştır. Vakumdan alınan örneklerdeki DMF-borik asit karışımı dökülmüş, örnekler reaksiyon balonuna aktarılmıştır. 2.adım olarak reaksiyon balonunun içine ε-kaprolakton/Sn(Oct)₂ karışımı eklenmiştir. Oksijeni uzaklaştırmak amacıyla cam pipet azot gazına bağlanmış, yavaşça miktarı arttırarak 1 dk azot gazı verilmiştir. Yarım saat vakum uygulanmıştır. Sonrasında kapağı kapatılarak bir gece bekletilmiştir.

Ertesi gün reaksiyon balonunun içine 200 ml DMF eklenmiş, manyetik balık atılarak çeker ocağındaki reaksiyon sistemine oturtulmuştur. Sıcaklık 103°C'ye ayarlanmış, 3 saat reaksiyona tabi tutulmuştur. Reaksiyon balonundaki karışım dökülerek aseton ile 15 dk yıkanmıştır. Ardından 3 saat saf su ile aralıklarla suyunu değiştirerek yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra sırasıyla etüve dizilerek 103°C'de bir gece tam kuru hale gelmesi beklenmiştir. Ertesi gün etüvden çıkartılan örnekler ortamdan rutubet almaması için hızlıca hassas terazi ile ağırlıkları alınmış, kumpas yardımı ile boyut ölçüleri ölçülmüştür. Veriler elektronik ortamda kaydedilmiştir. İleride yapılacak olan işlemler için numaraları kontrol edilmiş, paketlenip kaldırılmıştır.

6.grup BA + W (Borik Asit DMF'li 3 saat): 6.grup için 35 numune radyal, teğet ve boyuna yönüne dikkat edilerek seçilmiştir. Her bir numune sırasıyla 35'e kadar numaralandırılmıştır. 103°C'de etüve konularak bir gece tam kuru hale gelmesi beklenmiştir. Tam kuru haldeyken hassas terazi ile ağırlığı alınmıştır. Boyut ölçümleri kumpas yardımıyla alınmıştır. Alınan değerler kaydedilmiştir.

Numunelerin içlerinde kalan oksijeni uzaklaştırmak amacıyla 1000 ml'lik reaksiyon balonuna konulup yarım saat vakum uygulanmıştır. Yarım saatin sonunda hücrelerin içine daha iyi nüfuz etmesini sağlamak için kullandığımız 250 ml DMF eklenmiş, 45 dk daha vakuma tabi tutulmuştur. Vakumdan sonra 6.Grup örnekleri bir gece DMF içerisinde beklemiştir.

Sonraki gün DMF dökülüp ayrı bir beher içerisinde hassas terazi yardımıyla 300 ml DMF içerisine 3 g borik asit ilave edilmiştir. Manyetik balık atılarak karıştırıcı yardımıyla çözünmesi beklenmiştir. Örneklerin bulunduğu reaksiyon balonuna aktarılan DMF-borik asit çözeltisi ağzı kapatılarak bir gece beklemiştir.

Sonraki gün reaksiyon balonuna manyetik balık atılarak çeker ocağındaki reaksiyon sistemine oturtulmuş, sıcaklık 103°C'ye ayarlanmıştır. 3 saat reaksiyona tabi

tutulmuştur. İşleme önce saf su ile arındırıp döktükten sonra aseton ile yarım saat karıştırıcıda yıkanmıştır. Sonrasında 3 saat saf su ile suyunu değiştirerek yıkanmıştır. Yıkanan örnekler sırasıyla etüve dizilerek 103°C’de bir gece tam kuru hale gelmesi beklenmiştir. Ertesi gün etüvden çıkartılan örnekler ortamdaki rutubet almaması için hızlıca hassas terazi ile ağırlıkları alınmış, kumpas yardımı ile boyut ölçüleri ölçülmüştür. Veriler elektronik ortamda kaydedilmiştir. İleride yapılacak olan işlemler için numaraları kontrol edilmiş, paketlenip kaldırılmıştır.

7.grup PCL + W (DMF’siz Kaprolakton, 3 saat): 7.grup için 35 numune radyal, teğet ve boyuna yönüne dikkat edilerek seçilmiştir. Her bir numune sırasıyla 35’e kadar numaralandırılmıştır. 103°C’de etüve konularak bir gece tam kuru hale gelmesi beklenmiştir. Tam kuru haldeyken hassas terazi ile ağırlığı alınmıştır. Boyut ölçümleri kumpas yardımıyla alınmıştır. Alınan değerler kaydedilmiştir.

Numunelerin içlerinde kalan oksijeni uzaklaştırmak amacıyla 1000 ml’lik reaksiyon balonuna konulup yarım saat vakum uygulanmıştır. Yarım saatin 250 ml DMF eklenmiş, 45 dk daha vakuma tabi tutulmuştur. Vakumdan sonra 7.Grup örnekleri bir gece DMF içerisinde beklemiştir.

Sonraki gün DMF dökülüp ayrı bir beher içerisinde hassas terazi yardımıyla bir behere 200 ml ε-kaprolakton (%50’ye %50), %1 Sn(Oct)₂ (katalizör) konulmuş, karıştırılmış ve örneklerin üzerine dökülmüştür. Oksijeni uzaklaştırmak amacıyla cam pipet azot gazına bağlanmış, yavaşça miktarı arttırarak 1 dk azot gazı verilmiştir. Yarım saat vakum işlemi uygulanmıştır. Sonrasında kapağı kapatılarak bir gece bekletilmiştir.

Sonraki gün reaksiyon balonunun içine manyetik balık atılarak 103°C’de 3 saat reaksiyon gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.3).

Reaksiyon bittikten sonra örnekler boş bir behere aktarılmış (Şekil 3.4), oluşan yoğun kıvamlı polimer örnekler üzerinden iyice akıtıldıktan sonra 300 ml aseton ilave edilerek çözdürülmüştür. İşlem tekrarlanıp karıştırıcı yardımıyla aseton ile yarım saat yıkanmıştır. Sonrasında 3 saat saf su ile suyunu değiştirerek yıkanmıştır. Kalan katılaştıran polimer ayrı bir behere ayrılmıştır. Yıkanan, polimerden temizlenen örnekler sırasıyla etüve dizilerek 103°C’de bir gece tam kuru hale gelmesi beklenmiştir. Ertesi gün etüvden çıkartılan örnekler ortamdaki rutubet almaması için hızlıca hassas terazi ile ağırlıkları alınmıştır, kumpas yardımı ile boyut ölçüleri ölçülmüştür. Veriler elektronik ortamda kaydedilmiştir. İleride yapılacak olan işlemler için numaraları kontrol edilmiş, paketlenip kaldırılmıştır.



Şekil 3.3 : Reaksiyonun manyetik karıştırıcı 11 ısıtıcı üzerine reaksiyona sokulması



Şekil 3.4 : 7.Grup reaksiyon sonrası hali/ Reaksiyon sonrası örneklerin saf su içerisine dökülerek yıkanması

8.grup KH +W (Sn(Oct)₂ + DMF, 3 saat): 8.grup için 35 numune radyal, teğet ve boyuna yönüne dikkat edilerek seçilmiştir. Her bir numune sırasıyla 35'e kadar numaralandırılmış, 103°C'de etüve konularak bir gece tam kuru hale gelmesi beklenmiştir. Tam kuru haldeyken hassas terazi ile ağırlığı alınmıştır. Boyut ölçümleri kumpas yardımıyla alınmıştır. Alınan değerler kaydedilmiştir.

Numunelerin içlerinde kalan oksijeni uzaklaştırmak amacıyla 1000 ml'lik reaksiyon balonuna konulup yarım saat vakum uygulanmıştır. Yarım saatin sonunda hücrelerin

içine daha iyi nüfuz etmesini sağlamak için kullandığımız 250 ml DMF eklenmiş, 45 dk daha vakuma tabi tutulmuştur. Vakumdan sonra 8.Grup örnekleri bir gece DMF içerisinde beklemiştir.

Daha sonra DMF dökülmüş, örneklerin üzerine bir beher içinde hazırlanan 300 ml DMF içinde çözünmüş (%1) 3 g Sn(Oct)₂ ilave edilerek karıştırılmıştır. Yarım saat vakum işlemi uygulanmıştır. Sonrasında kapağı kapatılarak bir gece bekletilmiştir.

Sonraki gün reaksiyon balonuna manyetik balık atılarak reaksiyon 103°C'de 3 saat yürütülmüştür. Reaksiyon sonrası hali Şekil 3.7'de gösterilmiştir. Daha sonra örnekler saf su ile arındırılıp, aseton ile yarım saat karıştırılarak yıkanmıştır. Sonrasında 3 saat saf su ile suyunu değiştirerek yıkanmıştır. Yıkanan örnekler sırasıyla etüve dizilerek 103°C'de bir gece tam kuru hale gelmesi beklenmiştir. Ertesi gün etüvden çıkartılan örnekler ortamdaki rutubet almaması için hızlıca hassas terazi ile ağırlıkları alınmış, kumpas yardımı ile boyut ölçüleri ölçülmüştür. Veriler elektronik ortamda kaydedilmiştir. İleride yapılacak olan işlemler için numaraları kontrol edilmiş, paketlenip kaldırılmıştır.

9.grup PCL + W (Kaprolakton + DMF, 3 saat): 9.grup için 35 numune radyal, teğet ve boyuna yönüne dikkat edilerek seçilmiştir. Her bir numune sırasıyla 35'e kadar numaralandırılmıştır (Şekil 3.5). 103°C'de etüve konularak bir gece tam kuru hale gelmesi beklenmiştir. Tam kuru haldeyken hassas terazi ile ağırlığı alınmıştır. Boyut ölçümleri kumpas yardımıyla alınmıştır. Alınan değerler kaydedilmiştir.

Numunelerin içlerinde kalan oksijeni uzaklaştırmak amacıyla 1000 ml'lik behere konulup yarım saat vakum uygulanmıştır (Şekil 3.8). Yarım saatin sonunda 250 ml DMF eklenmiş ve 45 dk daha vakuma tabi tutulmuştur. Vakumdan sonra 9.Grup örnekleri bir gece DMF içerisinde bir gece bekletilmiştir (Şekil 3.6).

Sonraki gün DMF dökülmüş, 200 ml ε-kaprolaktone 4 g Sn(Oct)₂ ilave edilip karıştırılmıştır. Beherdeki numuneler reaksiyon balonuna aktarılmıştır. Üzerine ε-kaprolakton/Sn(Oct)₂ karışımı ilave edilmiş, bir gece beklenmiştir. Gecedeki beklemiş olan karışımın üzerine 200 ml DMF ilave edilmiş, manyetik balık atılmıştır. Reaksiyon 103°C'de 3 saat yürütülmüştür. İşleme saf su ekleyerek sonlandırılmış, örnekler aseton ile yarım saat karıştırıcıda yıkanmıştır. Sonrasında 3 saat saf su ile suyunu değiştirerek yıkanmıştır. Yıkanan örnekler sırasıyla etüve dizilerek 103°C'de bir gece tam kuru hale gelmesi beklenmiştir. Ertesi gün etüvden çıkartılan örnekler ortamdaki rutubet almaması için hızlıca hassas terazi ile ağırlıkları alınmış, kumpas yardımı ile boyut

ölçüleri ölçülmüştür. Veriler elektronik ortamda kaydedilmiştir. İleride yapılacak olan işlemler için numaraları kontrol edilmiş, paketlenip kaldırılmıştır.



Şekil 3.5 : Tüm gruplar için örneklerin hazırlanması



Şekil 3.6 : Örneklerin DMF içerisinde bekletilmesi



Şekil 3.7 : Reaksiyon Sistemi/ 7.grup hariç reaksiyon sonrası yaklaşık görünüm



Şekil 3.8 : Reaksiyon öncesi örneklere vakum yardımıyla ϵ -kaprolakton emdirilmesi

3.5 Ağırlık ve hacim artışları

Ağırlık kazancı (WPG) ve hacim değişikliği (VC) aşağıdaki formüllere göre hesaplanmıştır.

$$\%WPG = ((W_2 - W_1) / W_1) \times 100 \quad (3.1)$$

Denklem 3.1’de yer alan sembollerin anlamları aşağıdaki gibidir;

W_1 = Reaksiyon öncesi tam kuru örnek ağırlığı

W_2 = Reaksiyon sonrası tam kuru örnek ağırlığı

$$V = ((V_2 - V_1) / V_1) \times 100 \quad (3.2)$$

V_1 = Örneğin modifikasyon öncesi tam kuru hacmi

V_2 = Örneğin reaksiyon sonrası tam kuru hacmi

3.6 Denge rutubet miktarlarında (DRM)

Denge rutubet miktarı Rowell ve Ellis (1978)’e göre yapılmıştır. 15 x 5 x 30 mm boyutundaki 5 adet numune DRM testlerinde kullanılmıştır. Ahşap örneklerinin %65 bağıl nem oda sıcaklığında bekletilerek doygun hale gelmesi sonucu, doygun ağırlık ve etüvde kurutulmuş ağırlık farkları dikkate alınarak yapılmıştır.

$$\%DRM = 100 \times (m_{yaş} - m_{kuru}) / m_{kuru} \quad (3.3)$$

Denklem 3.3’de yer alan sembollerin anlamları aşağıdaki gibidir;

m_{kuru} = Kuru ağırlığı

$m_{yaş}$ = Yaş ağırlığı

3.7 Su Alım Oranı ve Daralma Katsayısı (%ASE)

Su alım oranı ve daralma katsayısı değerleri Rowell ve Ellis(1978)'e göre yapılmıştır. Su alım oranı hesaplaması örneklerin 5'er gün süreyle 2 döngü halinde su içinde şişirilmeleri ve kurutulmaları ile ağırlıkları arasındaki fark üzerinden hesaplanmıştır.

Su alma oranı aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

$$SAO (\%) = [(M_2 - M_0)/M_0].100 \quad (3.4)$$

Denklem 3.4'de yer alan sembollerin anlamları aşağıdaki gibidir;

M_0 : Başlangıçtaki tam kuru ağırlık,

M_2 : Her periyot sonrasında sudan çıkarılan örneğin ağırlığı

Daralma katsayısı hesaplanırken; yaş-kuru hacim farklarının hesaplanmasıyla şişme katsayısı bulunmuş, şişme katsayıları yaş-kuru hacim değişimleri ile hesaplanmıştır.

Daha sonra kontrol örneklerinin şişme katsayısı(S%) referans alınarak modifiye örneklerin daralma katsayıları(ASE%) aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

Hacim şişme katsayısı (S (%)), aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

$$S(\%) = ((V_w - V_d)/V_d) \times 100 \quad (3.5)$$

Denklem 3.5'de yer alan sembollerin anlamları aşağıdaki gibidir;

V_w = Su ile dolu ahşap hacmi

V_d = Fırın kuru hacmi

Daralma katsayısı (ASE (%)) aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

$$ASE(\%) = (S_{um} - S_m)/S_{um} \times 100 \quad (3.6)$$

Denklem 3.6'de yer alan sembollerin anlamları aşağıdaki gibidir;

S_{um} = Modifiye edilmemiş örneklerin hacimsel şişme katsayısı

S_m = Modifiye edilmiş örneklerin hacimsel şişme katsayısı

3.8 Yıkanma Testleri

EN 84 standardına göre emprenye edilen örneklerin yarısı yıkanma testine tabi tutulmuştur. EN 84 test prosedürü, örneklerin yıkanma etkisiyle olası bir kimyasal madde kaybının örneklerin mantar çürüklüğü dayanımına etkisini test etmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla her varyasyon için 10 adet 15 x 5 x 30 mm boyutundaki mantar çürüklük testi örnekleri 40 mbar'lık vakum altında 20 dk boyunca destile su ile emprenye edilmiş, ardından standartta belirtilen şekilde kaplar içindeki su 14 gün boyunca 9 kez olmak üzere yenisiyle değiştirilmiştir (Şekil 3.9). Yıkanma deneyi sonrasında örnekler iki hafta boyunca oda koşullarında kurumaları için bırakılmıştır.



Şekil 3.9 : Örneklerin yıkanma görüntüleri

3.9 Çürüklük Testleri

Çürüklük testi öncesinde örneklerin yarısı yukarıda belirtilen yıkanma testine maruz bırakılmıştır. Mantar çürüklük testi için EN 113 (1980) standardı esas alınmıştır. EN 113 testinde 15 x 25 x 50 mm olarak belirtilen örnek boyutları ve kolle kültür şişeleri yerine tez çalışması kapsamındaki mantar çürüklük testinde 15 x 5 x 30 mm örnek boyutu ve plastik petri kabı kullanılması ile modifiye edilmiştir. Mantar çürüklük testleri BTÜ Orman Endüstri Mühendisliği Mikoloji laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Deney öncesi örnekler 80°C’de değişmez ağırlığa gelinceye kadar bekletilmiş ve tam kuru ağırlıkları (Çö) belirlenmiştir. Çürüklük testi yaşlandırılmış, yaşlandırılmamış test ve kontrol örneklerine 10 tekrarlı olmak üzere agar ortamında uygulanmıştır. Çürüklük testlerinde esmer çürüklük mantarı *C. puteana* ve beyaz çürüklük mantarı *C. versicolor* kullanılmıştır. *C. puteana* mantar miselleri A.B.D. Orman Ürünleri Laboratuvarından, *C. versicolor* mantar miselleri İ.Ü. Orman Endüstri Mühendisliği Mikoloji laboratuvarından temin edilmiştir.

1 lt saf su içine 48 g malt ekstrakt-agar konulmuş, çözeltinin homojen olması için manyetik karıştırıcıda 5 dakika karıştırılmıştır. Çözeltiyi sterilize etmek için 1 lt lik erlenlerin ağızları alüminyum folyo ile kapatılmıştır. 121°C bir otoklavda 30 dk bekletilmiştir. Ardından otoklavdan çıkartılarak UV ışığı altında steril kabinde soğumaya bırakılmışlardır. Agar çözeltilerinin iyice donması sağlandıktan sonra petrilere mantar miselleri aşılacaktır (Şekil 3.10). Misellerin petrilere iyice sarması için 20°C ve %65 bağıl nem koşullarındaki iklim dolabında bir hafta bekletilmiştir. Daha sonra örnekler yine otoklavda 121°C’de 40 dakika sterilize edilmişlerdir. Soğuduktan sonra her bir petriye 1 test ve 1 kontrol örneği yerleştirilmiştir. 20°C ve %65 bağıl nemli bir iklimlendirme kabininde 12 hafta boyunca mantar saldırısına

bırakılan örneklerin (Şekil 3.11), deney sonrasında da tam kuru ağırlıkları (Çs) belirlenerek ağırlık kayıpları (%) aşağıda belirtilen eşitlik yardımıyla hesaplanmış ve biyolojik dayanım özellikleri değerlendirilmiştir. Örneklerin dayanıklılık sınıfları Çizelge 3.1 'de belirtilen kriterlere göre belirlenmiştir (Van Acker ve diğ, 2003).

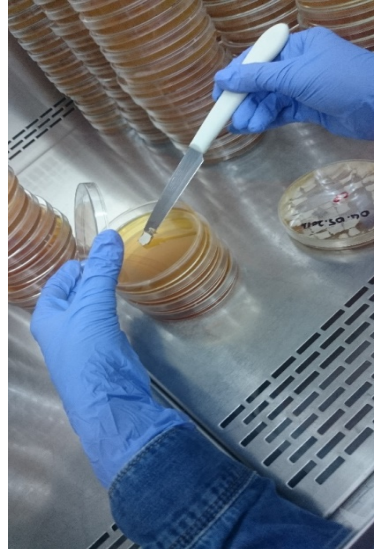
Deney sonrasında mantar misellerinden temizlenen (Şekil 3.12) örneklerin rutubetli ağırlıkları (Mr, g) ve tam kuru ağırlıkları (Çs, g) belirlenerek rutubet miktarları (R, %) ve ağırlık kayıpları (AK, %) aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplanır.

$$AK (\%) = [(Çö-Çs)/Çö].100 \quad (3.7)$$

$$R (\%) = [(Mr-Çs)/Çç].100 \quad (3.8)$$

Çizelge 3.1 : EN 350-1 standardına göre dayanıklılık sınıflarındaki kriterler

Dayanıklılık sınıfı	Tanımlama ve kısaltılması	Kriterler Ağırlık kaybı (AK) %
1	Çok dayanıklı-Ç.D.	$AK \leq 5$
2	Dayanıklı-D.	$5 < AK \leq 10$
3	Kısmen Dayanıklı-K.D.	$10 < AK \leq 20$
4	Az Dayanıklı-A.D.	$20 < AK \leq 30$
5	Dayaniksız-D.sız	$AK > 30$



Şekil 3.10 : Mantar miselini agar üzerine aşılama



Şekil 3.11 : Petri kabında üremiş ve örnekleri kaplamış *C.puteana* mantarı



Şekil 3.12 : Örneklerin temizlenmesi

3.10 ATR-FTIR

FTIR analizleri, *C. puteana* ve *C. versicolor* mantar çürüklüğüne maruz bırakılan örneklerin kimyasal yapısındaki değişimin belirlenmesi ve örneklerde meydana gelen bozunmaların kıyaslanması amacıyla gerçekleştirilmiştir. Numuneler yıkanmış, kurutulduktan sonra toz hale getirilmiş (Şekil 3.13), ardından ATR detektörü altına konularak FTIR ölçümü alınmıştır.

Un haline getirilen örnekler teker teker modifikasyon sırasına göre 1-9 numaralandırma ile ATR-FTIR spektroskopisi ile kimyasal analizi yapılmıştır. $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında, 4 cm^{-1} çözünürlükle, 32 tekrarlı çekim yapılmıştır. Spektra üzerinde baseline correction ve smoothing işlemleri OPUS programıyla yapılmıştır.



Şekil 3.13 : Un haline getirmeyi sağlayan MF 10 basic Microfine grinder drive ve ahşap unu örneği

3.11 ICP-OES Analizlerinin Gerçekleştirilmesi

ICP-OES analizleri ahşap içinde ne kadar bor ve $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ gibi inorganik malzemenin kaldığını tesbit etmek amacıyla yapılmıştır. AWWPA E11-97 standardına uygun olarak yıkanma testi uygulanmış ve modifiye edilmiş örneklerdeki element analizleri Artvin Çoruh Merkezi Araştırma laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Analizler 6 adet yıkanmış ve 4 adet yıkanmamış örnek üzerinde yapılmıştır.

3.12 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizlerinin Gerçekleştirilmesi

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri hizmet alımı yoluyla UNAM (Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi, Ankara)'da gerçekleştirilmiştir. Örneklerin SEM resimleri HV, 10 kV, 3.0 spot ölçüsü, 5-10 WD ayarlarıyla çekilmiştir.

4. BULGULAR

4.1 Modifikasyon Sonrası Saptanan Değişimler

Modifikasyon başarısını anlamak amacıyla ağırlık ve hacim değerlerinin değişimlerine bakılmıştır. Bu değerler modifikasyon başarısının saptanması için ilk izlenimlerin oluşturulmasını sağlar. Gruplardaki modifikasyon sonrası ağırlık ve hacim artış değerleri Çizelge 4.1 de verilmiştir.

Çizelge 4.1 : Modifikasyon sonrası grupların ağırlık ve hacim artışı değerleri*

	Ağırlık	Hacim
2	3,02(±1,15)	4,02(±1,67)
3	9,23(±0,53)	4,98(±0,62)
4	16,94(±1,97)	7,48(±1,35)
5	11,77(±1,07)	5,64(±1,23)
6	2,73(±0,96)	2,71(±0,83)
7	27,59(±6,05)	12,11(±1,13)
8	3,13(±0,49)	3,18(±1,89)
9	9,09(±0,82)	5,14(±0,93)

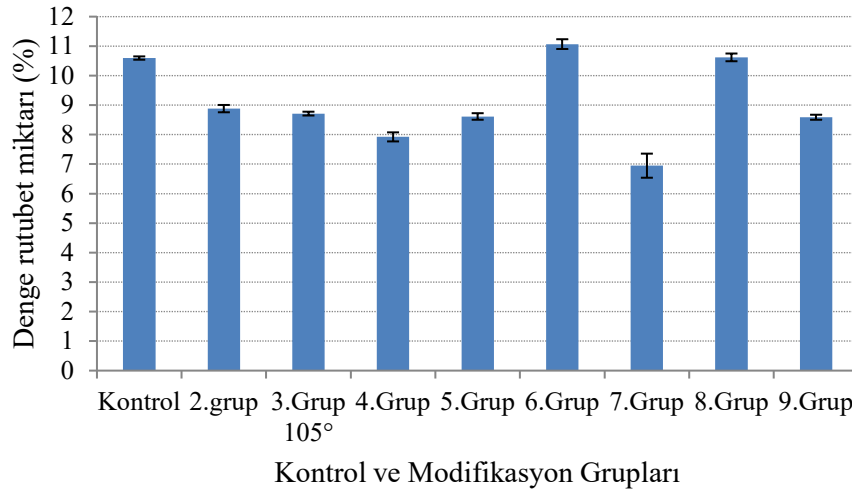
(*Parantez içindeki değerler standart sapma değerleridir)

Ahşap içinde polimerin ya da katılan maddenin kaldığını, ağırlık artışları göstermektedir. Hacim artışları ise katılan maddenin özellikle hücre çeperi içine girdiğini göstermektedir. Modifikasyonun gerçek başarısını hacim artışının büyüklüğünün gösterdiği düşünülmektedir. 7.grup **PCL+W (DMF'siz Kaprolakton, 3 saat)** gruplar arasında en çok ağırlık artışı ve hacim artışının gözlemlendiği grup olmuştur. Bu gruptan sonra yine DMFsiz üretim yapılan 4.grubun ağırlık ve hacim artışları yüksek olduğu gözlenmektedir. 5. ve 9. gruplara DMF katılmış ve polimerizasyon işlemleri yapılmıştır. Bu gruplarda da benzer olarak ağırlık ve hacim artımları gözlenmiştir. Ağırlık ve hacim artışının az olduğu gruplar 2., 6. ve 8.gruplar olarak tespit edilmiştir. Borik asit ve polikaprolaktonun eş zamanlı modifikasyonu 2.grup için başarılı olarak görülmemektedir. Polimerin kullanılmadığı gruplar 6. ve 8. gruplardır. Kontrol amaçlı kullanılan bu gruplardan 6.grupta sadece borik asit,

8.grupta ise sadece Sn(Oct)₂ kullanılmıştır. Yine de bu gruplarda az bir miktarda dahi olsa ağırlık ve hacim artışı oluşturdıkları dikkat çekmektedir.

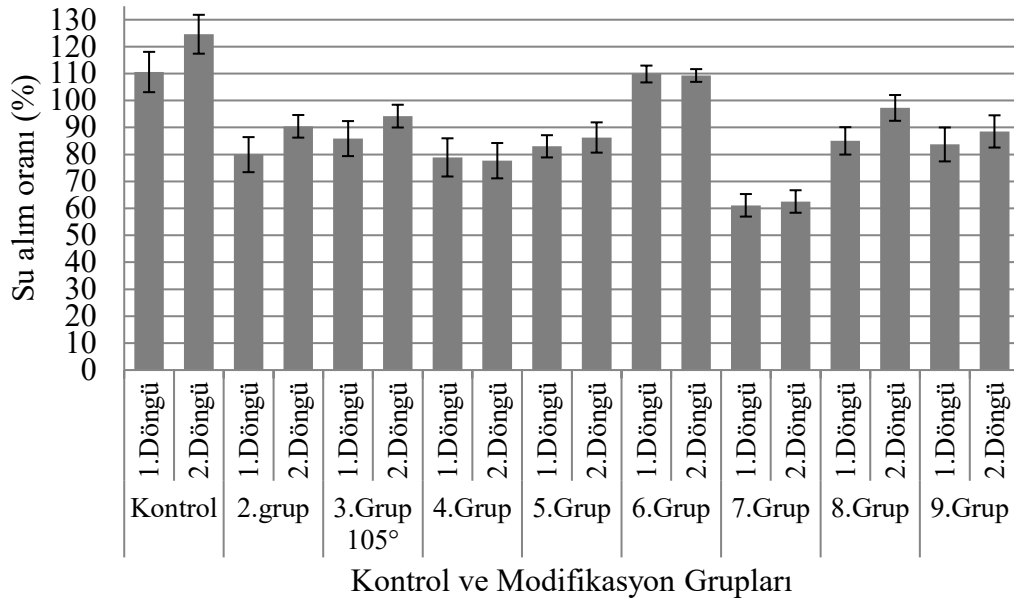
4.2 Denge Rutubet Miktarı, Su Alımı ve Boyutsal Kararlılık

6. ve 8. gruplar dışındaki tüm grupların denge rutubet miktarlarının azaldığı görülmektedir (Şekil 4.1). 6. ve 8. gruplar sırasıyla **BA + W** (Borik Asit + DMF, 3 saat) ve **KH +W** (Sn(Oct)₂ + DMF, 3saat) yöntemleridir. Bu örneklerde polimerik madde kullanılmamış ve kontrol amacı gözetilerek üretilmiştir. Borik asitin DMF ile ahşaba emdirilmesinin ya da polimer katalizörü olan Sn(Oct)₂ tek başlarına ahşabın fiziksel özelliklerine pek katkısı olmadığı düşünülmektedir. DRM değerlerinde %34 oranında en fazla düşüş 7.grupta **PCL + W (DMF'siz Kaprolakton, 3 saat)** gözlenmiştir. 7.grup modifikasyonu DMF'siz tek başına ε-kaprolactonla muamele edilen ahşap örneklerinin grubudur. Fazla polimerin oluştuğu ve DMF ile seyreltilmeden monomer kullanılan 7.grup nem alma oranı hücre çeperi içine ve lümeni dolduran polimerler sebebiyle çok azalmıştır. Dördüncü grubun nem alma oranının %26 kadar azaldığı görülmüştür. DMF kullanılmadan üretilen 4.grubun ilk basamağında borik asit empenyesi yapılmıştır. Bu grup ile 7.grup kıyaslandığında borik asitin polimerizasyona negatif etki ettiği ortaya çıkmaktadır. 2., 3., 5. ve 9.gruplar benzer DRM değerleri göstermişlerdir. Kontrole göre %20 dolaylarında daha az nem almışlardır.



Şekil 4.1 : Örneklerin oda sıcaklığı, %65 bağıl nemde denge rutubet miktarı değerleri

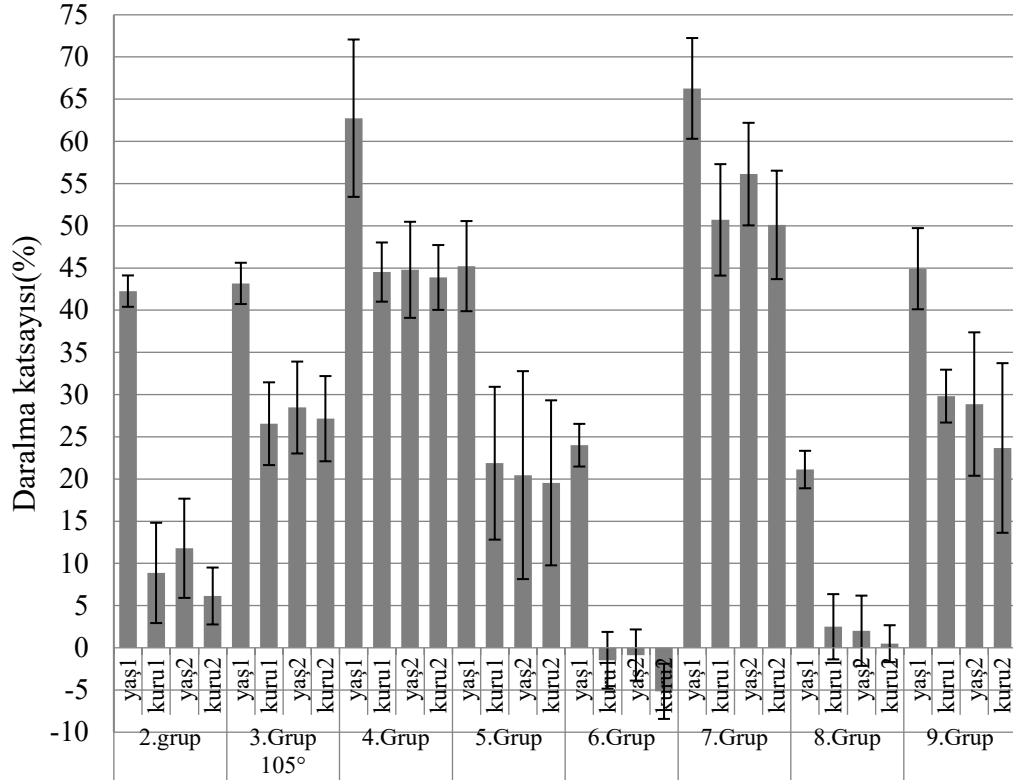
Modifiye edilmiş örneklerin su alım oranları Şekil 4.2’de görülmektedir. Ahşabın nem alım mekanizması ve su emme mekanizmasının farklı olduğu bilinmektedir. Bu bilgi doğrultusunda daha az su alan bir örneğin daha çok nem alabildiği öngörülmektedir. Sibiryaya çamı kontrol örnekleri 2 döngü olarak yapılan deneyler sonucunda ortalama ağırlığının %120’si kadar su çektiği tespit edilmiştir. Başarılı olarak nitelendirdiğimiz 7.grup modifikasyon örnekleri bu örneklerin yarısı miktarınca su çekmiştir. Su alım oranını %50 kadar iyileştirmiştir. 4.grup kontrole göre %35 oranında az su alarak ikinci başarılı örneğimiz olmuştur. 2., 3., 5. ve 9.gruplar kontrol grubuna göre %30 oranında daha az su emmişlerdir. Sadece borik asit ve DMF kullanılan 6.grup örnekleri kontrol grubuna benzer oranda su aldığı gözlenmiştir. Ancak 8.grup Sn(Oct)₂ kullanılan örneklerde su alım özelliklerinin %20’ye kadar iyileştiği gözlenmiştir. Bu iyileşmenin sebebi olarak organo kalayın hücre çeperinin hidrofobitesinin artmasını sağlaması ve nanokanalların tıkanmasıyla su moleküllerinin içeri girişinin engellenmesi görülmektedir.



Şekil 4.2 : Örneklerin 5 günlük 2 periyottaki % su alım oranları

Modifiye örneklerin daralma katsayı değerleri (ASE%) Şekil 4.3’de verilmiştir. ASE değerleri modifiye edilen örneklerin boyutsal stabilite değişimlerini ifade eden bir parametredir. Daralma katsayıları 4 basamak için de hesaplanabilir, bu 4 basamak örneklerin yaş-kuru-yaş-kuru şişme katsayılarının hesaplanması ve bunların kontrol grubuyla kıyaslanmasıyla bulunmaktadır. Hesaplanan değerlere göre, kontrol grubuna göre en yüksek ASE değerinin 7.gruba ait olduğu bulunmuştur. Bu değerler %50-55

civarındadır. 4.grup ikinci başarılı grup olarak bulunmaktadır ve bu grubun ASE değeri %45 civarındadır. 3. ve 9.grubun ASE değerleri %30, 2. ve 5.grupların ASE değerleri sırasıyla %15-20 dolaylarındadır. 6. ve 8.gruplar sadece borik asit ve Sn(Oct)₂ ile muamele edilen gruplardır, bu gruplarda ise sıfır veya negatif boyutsal stabilite göstermişlerdir.



Şekil 4.3 : Örneklerin % daralma katsayıları (ASE)

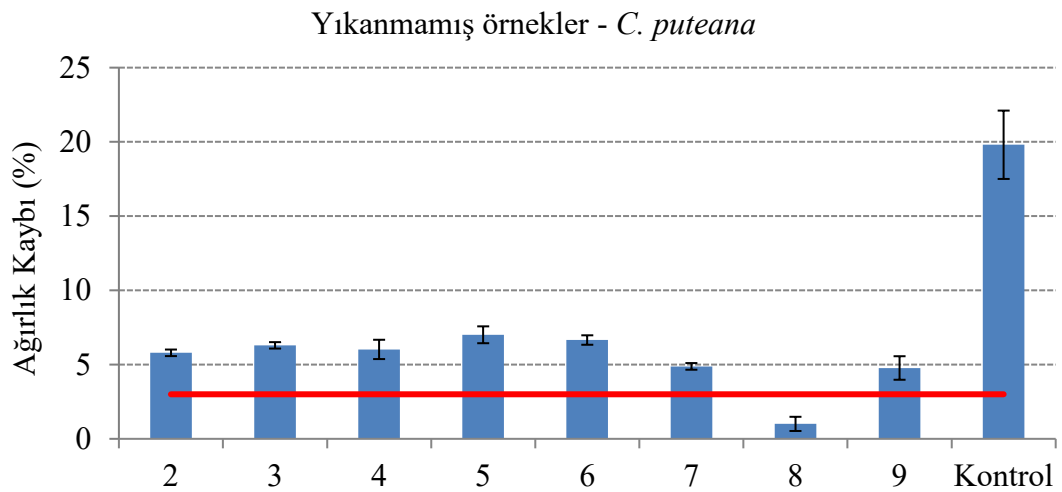
4.3 Mantar Çürüklük Testi Sonrası Ağırlık Kaybı Değerleri

Her mantar türü için 20 adet kontrol örneği kullanılarak yapılan EN 113 testinin geçerliliği tespitinde (VC-Kontrol) mantar aşılınmış agar ortamında bekletilmiştir ve testin geçerliliği bu örnekler ile değerlendirilmiştir. Tüm varyasyonlarda VC-kontrol örneklerindeki ağırlık kayıplarının %20'nin üstünde olduğu gözlemlenmiştir ve deney başarılı olarak sayılmıştır. Deney sonrasında test örneklerinde mantar saldırısı ile oluşan ağırlık kayıpları (%), rutubet miktarları (%), kontrol örneklerine kıyasla belirlenen biyolojik dayanım (%) ve EN 350-1 standardına göre dayanıklılık sınıflarına ait sonuçlar Çizelge 4.2-4.6'de özetlenmiştir. EN 113 testine göre koruyucu sistemin iyi bir biyolojik dayanım gösterebilmesi için mantar saldırısı nedeniyle oluşan ağırlık kaybı değerinin maksimum %3 olması gereklidir. Test örneklerinin ağırlık kaybı

değerlerinin kontrol örneklerine ve EN 113 testinde belirtilen %3'lük ağırlık kaybı değerine göre değişimi Şekil 4.4-4.7'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2 : *C. puteana* mantarının saldırısına maruz bırakılan yıkanmamış örneklerin ağırlık kaybı (%), dayanıklılık sınıfı ve çürüklük direnci (%)

Gruplar		Ağırlık Kaybı (%)	Biyolojik Dayanım (%)	Dayanıklılık Sınıfı
2	Ort.	5,79	70,76	Dayanıklılı
	S. sapma	0,22		
3	Ort.	6,30	68,22	Dayanıklılı
	S. sapma	0,22		
4	Ort.	6,02	69,60	Dayanıklılı
	S. sapma	0,65		
5	Ort.	7,01	64,63	Dayanıklılı
	S. sapma	0,57		
6	Ort.	6,65	66,41	Dayanıklılı
	S. sapma	0,32		
7	Ort.	4,88	75,37	Çok Dayanıklılı
	S. sapma	0,22		
8	Ort.	1,01	94,92	Çok Dayanıklılı
	S. sapma	0,48		
9	Ort.	4,77	75,92	Çok Dayanıklılı
	S. sapma	0,79		
Kontrol	Ort.	19,81	-	Kısmen Dayanıklılı
	S. sapma	2,30		
VC-Kontrol	Ort.	25,03	-	Az Dayanıklılı
	S. sapma	6,86		



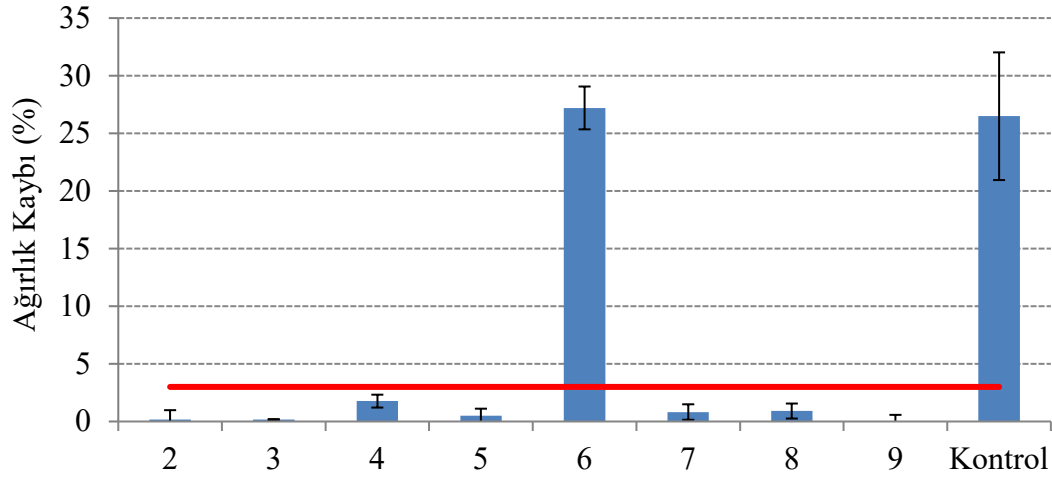
Şekil 4.4 : *C. puteana* mantarının saldırısına maruz bırakılan yıkanmamış örneklerin ağırlık kaybı (%) değerlerindeki değişim

C. puteana saldırısı sonrasında modifiye edilen yıkanmamış örneklerin ağırlık kaybı değerleri kontrol örneklerine kıyaslanmıştır ve bu değerlerin oldukça düşük olduğu gözlenmektedir. Biyolojik dayanım kontrol örneklerinde kıyaslandığında %65 ile %95 arasında değişim göstermektedir. Ağırlık kaybı değerleri bakımından en iyi sonucun 8.grup (Sn(Oct)₂ kullanılan) örneklerde elde edildiği gözlenmiştir. Diğer tüm gruplarda %3'den daha fazla ağırlık kayıpları elde edilmiştir. Yıkanmış örneklerde ise 6.grup (borik asit emprenyesi) haricinde *C. puteana*'ya karşı çok iyi bir biyolojik dayanım sağlanmıştır. Bu örnekler %3'den daha az ağırlık kaybı değerleri vermiş ve kontrol örneklerine kıyasla sağlanan biyolojik dayanım %93 ile 100 arasında elde edilmiştir. Yıkanmamış örneklerde yıkanmış örneklere kıyasla daha yüksek ağırlık kayıpları mantarın polimeri tüketmesi nedeniyle gözlemlendiği düşünülmektedir.

Çizelge 4.3 : *C. puteana* mantarının saldırısına maruz bırakılan yıkanmış örneklerin ağırlık kaybı (%), dayanıklılık sınıfı ve çürüklük direnci (%)

Gruplar		Ağırlık Kaybı (%)	Biyolojik Dayanım (%)	Dayanıklılık Sınıfı
2	Ort.	0,18	99,32	Çok Dayanıklı
	S. sapma	0,80		
3	Ort.	0,16	99,41	Çok Dayanıklı
	S. sapma	0,05		
4	Ort.	1,77	93,33	Çok Dayanıklı
	S. sapma	0,56		
5	Ort.	0,51	98,06	Çok Dayanıklı
	S. sapma	0,60		
6	Ort.	27,20	-2,74	Az Dayanıklı
	S. sapma	1,86		
7	Ort.	0,82	96,90	Çok Dayanıklı
	S. sapma	0,67		
8	Ort.	0,91	96,57	Çok Dayanıklı
	S. sapma	0,65		
9	Ort.	0,03	99,89	Çok Dayanıklı
	S. sapma	0,54		
Kontrol	Ort.	26,48	-	Az Dayanıklı
	S. sapma	5,54		
VC-Kontrol	Ort.	23,01	-	Az Dayanıklı
	S. sapma	1,42		

Yıkanmış örnekler - *C. puteana*

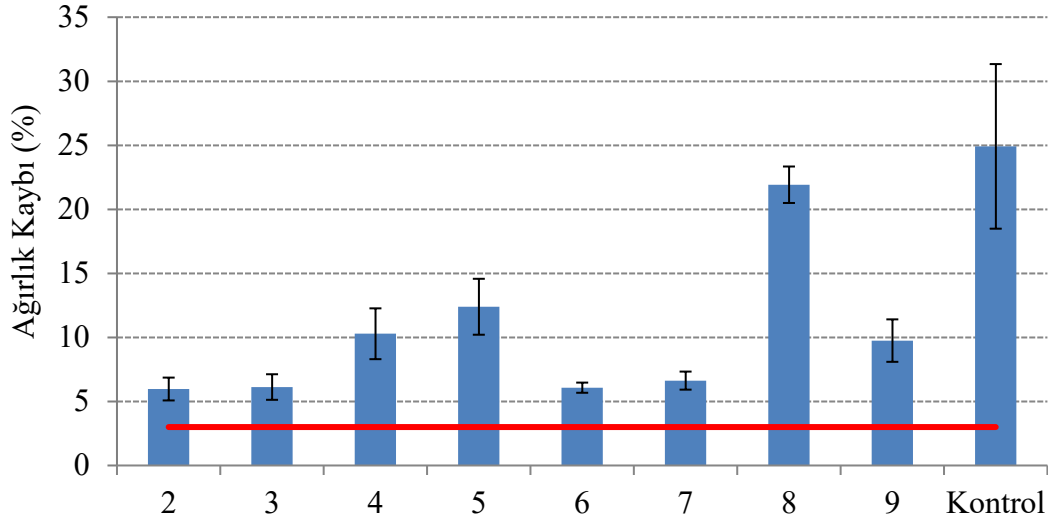


Şekil 4.5 : *C. puteana* mantarının saldırısına maruz bırakılan yıkanmış örneklerin ağırlık kaybı (%) değerlerindeki değişim

Çizelge 4.4 : *C. versicolor* mantarının saldırısına maruz bırakılan yıkanmamış örneklerin ağırlık kaybı (%), dayanıklılık sınıfı ve çürüklük direnci (%)

Gruplar		Ağırlık Kaybı (%)	Biyolojik Dayanım (%)	Dayanıklılık Sınıfı
2	Ort.	5,97	76,03	Dayanıklı
	S. sapma	0,89		
3	Ort.	6,13	75,41	Dayanıklı
	S. sapma	1,00		
4	Ort.	10,28	58,71	Dayanıklı
	S. sapma	1,98		
5	Ort.	12,39	50,25	Kısmen Dayanıklı
	S. sapma	2,18		
6	Ort.	6,07	75,62	Dayanıklı
	S. sapma	0,40		
7	Ort.	6,63	73,40	Dayanıklı
	S. sapma	0,71		
8	Ort.	21,92	12,01	Az Dayanıklı
	S. sapma	1,42		
9	Ort.	9,75	60,86	Dayanıklı
	S. sapma	1,66		
Kontrol	Ort.	24,91	-	Az Dayanıklı
	S. sapma	6,43		
VC-Kontrol	Ort.	26,84	-	Az Dayanıklı
	S. sapma	8,21		

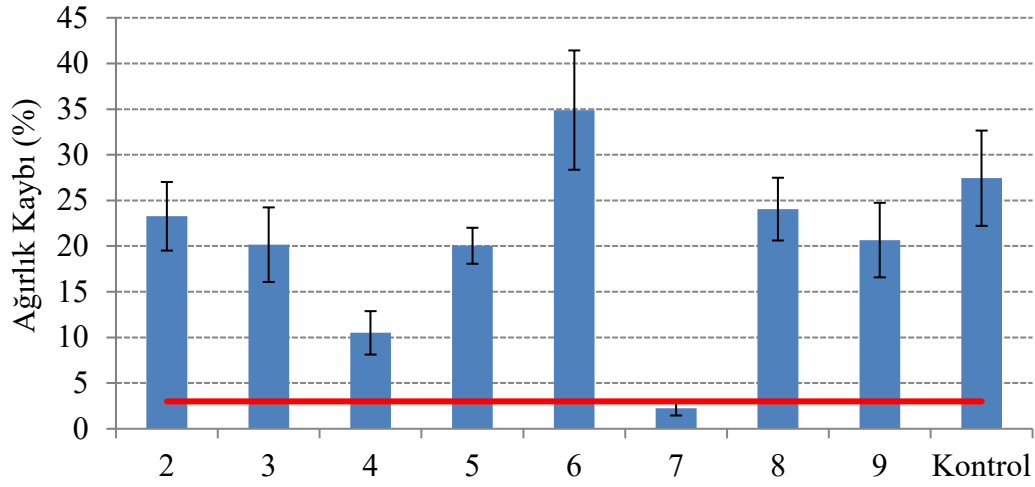
Yıkanmamış örnekler - *C. versicolor*



Şekil 4.6 : *C. versicolor* mantarının saldırısına maruz bırakılan yıkanmamış örneklerin ağırlık kaybı (%) değerlerindeki değişim

Yıkanmamış modifiyeli örneklerin *C. versicolor* mantarına maruziyetinde kontrol grubu örneklerine kıyasla sağlanan biyolojik dayanım %12 ile 76 arasında değişim göstermektedir. Bu örneklerin tüm gruplarında %3'den daha büyük ağırlık kaybı değerleri elde edilmiştir. Yıkanmış modifiyeli örneklerde ise %12 ile 92 arasında bir biyolojik dayanım gözlenmiştir. 6.grup örnekleri, kontrol grubu örneklerinden daha yüksek ağırlık kaybı göstermiştir. 7.grup örneklerinde 6. Grup örneklerine göre %3'den daha az ağırlık kayıpları gözlenmiştir. Bu sonuçlara bakıldığında *C. versicolor* mantarının *C. puteana* mantarına göre daha agresif bir işlevde bulunduğu düşünülmektedir. *C. puteana* mantarının saldırısına benzer şekilde *C. versicolor* mantarında da polimer tüketilmesi söz konusu olmuş olabilir. Çürüklük test sonuçları uygulanan polimer işlemlerinin borik asidin ahşaptan yıkanmasının azaltılmasına bir katkı sağlamadığını göstermiştir.

Yıkanmış örnekler - *C. versicolor*



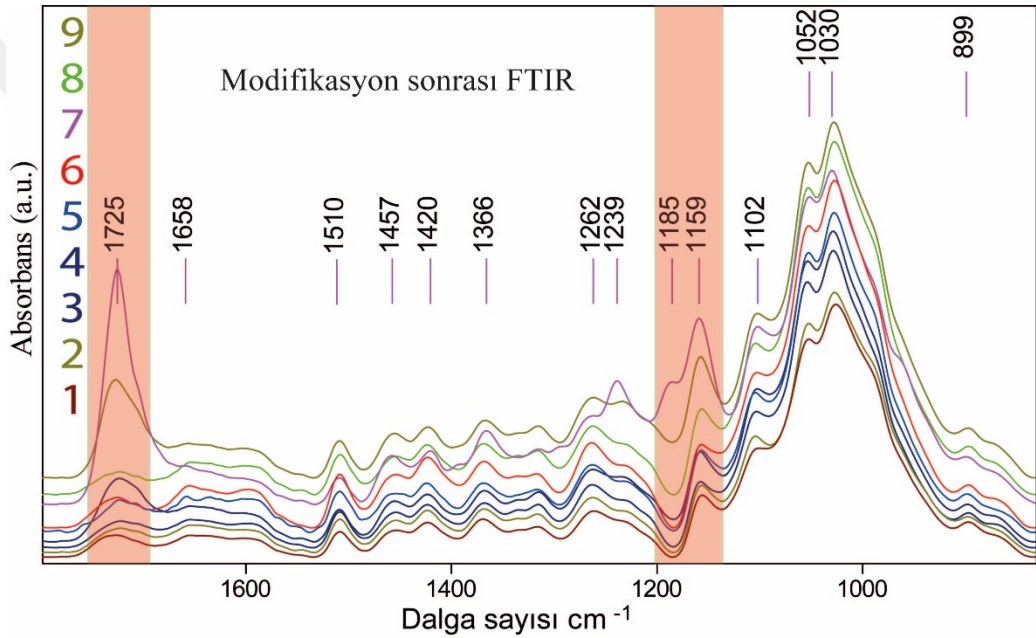
Şekil 4.7 : *C. versicolor* mantarının saldırısına maruz bırakılan yıkanmış örneklerin ağırlık kaybı (%) değerlerindeki değişim

Çizelge 4.5 : *C. versicolor* mantarının saldırısına maruz bırakılan yıkanmış örneklerin ağırlık kaybı (%), dayanıklılık sınıfı ve çürüklük direnci (%)

Gruplar		Ağırlık Kaybı (%)	Biyolojik Dayanım (%)	Dayanıklılık Sınıfı
2	Ort.	23,27	15,18	Az Dayanıklı
	S. sapma	3,76		
3	Ort.	20,16	26,52	Kısmen Dayanıklı
	S. sapma	4,08		
4	Ort.	10,50	61,72	Kısmen Dayanıklı
	S. sapma	2,38		
5	Ort.	20,04	26,95	Kısmen Dayanıklı
	S. sapma	1,97		
6	Ort.	34,89	-27,21	Dayanıksız
	S. sapma	6,53		
7	Ort.	2,25	91,80	Çok Dayanıklı
	S. sapma	0,80		
8	Ort.	24,05	12,32	Az Dayanıklı
	S. sapma	3,44		
9	Ort.	20,66	24,69	Az Dayanıklı
	S. sapma	4,08		
Kontrol	Ort.	27,43	-	Az Dayanıklı
	S. sapma	5,22		
VC-Kontrol	Ort.	33,07	-	Dayanıksız
	S. sapma	4,44		

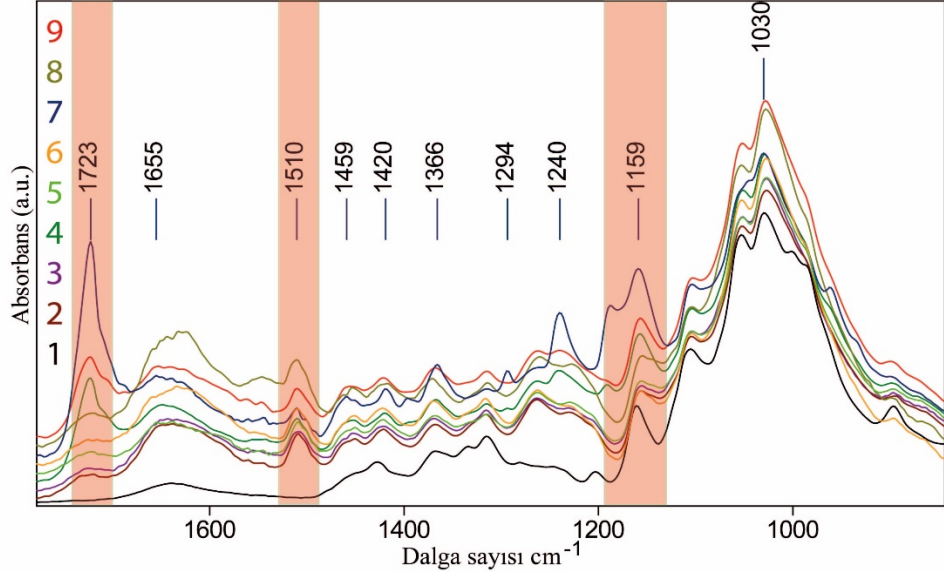
4.4 ATR-FTIR ve ICP-OES Kimyasal Analizleri

Kontrol(1.grup) örneklerinden 9.gruba kadar (kontrol en aşağıda olmak üzere) modifiye edilmiş örneklerin FTIR spektrası Şekil 4.8’de görülmektedir. Dördüncü 7.ve 9.grupların FTIR spektrasında 1725 cm^{-1} bölgesinde görülen kuvvetli bandın polikaprolakton’un C=O bağından ötürü olduğu bilinmektedir. Bu gruplar arasında bu bandın en şiddetli görüldüğü grup 7.gruptur. Daha sonra 9.grup ve onun ardından 4.grup diğer şiddetli bandlar olarak belirlenmiştir. 3. ve 5.gruplarda da az miktarda C=O grubu bandı olduğu görülmektedir. İkinci grupta çok az miktarda polimer olduğu ağırlık artışlarından elde edilen sonuçlarla bilinmektedir ve fakat ilgili band FTIR’da gözlemlenememiştir.



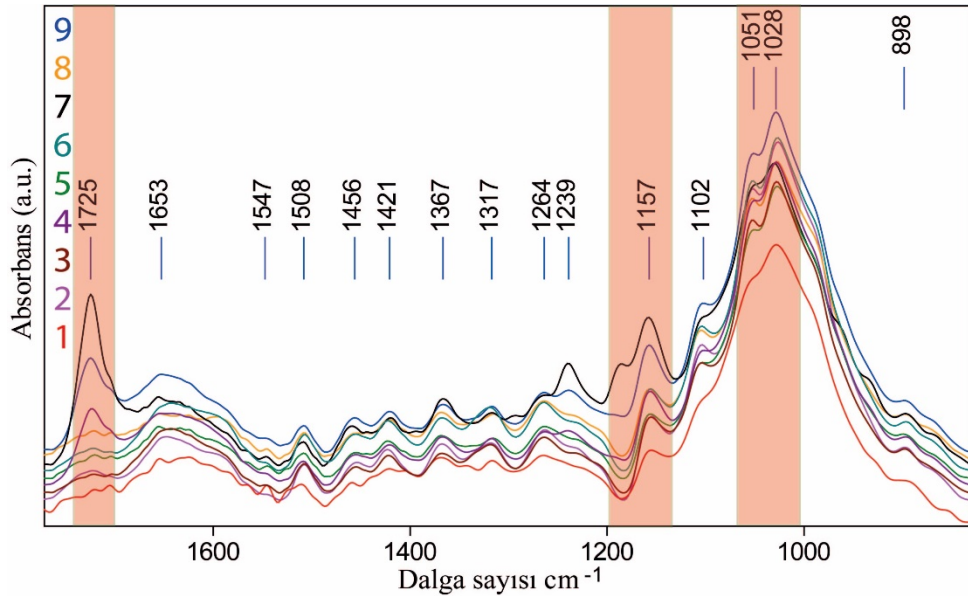
Şekil 4.8 : Modifikasyon sonrası örneklerin FTIR spektrası

Kontrol ve modifiye örneklerin *C.versicolor* mantarına maruz bırakıldıktan sonraki FTIR spektrası Şekil 4.9 verilmiştir. *C.versicolor* mantarının öncelikle olarak ahşap bileşenlerinden olan hemiselüloz ve lignini tükettiği bilinmektedir. Bu durumu 1 numaralı spektrumda 1720 ve 1510 cm^{-1} lignin bandlarının kaybolmasıyla gözlemlemekteyiz. Ayrıca bu bandlara bakarak modifiye örneklerde ligninin tüketilemediğini de gözlemlemekteyiz. Fakat selüloz piklerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.



Şekil 4.9 : Modifiye örnekleri *C.versicolor* mantarı sonrası FTIR spektrası

Kontrol ve modifiye örneklerin *C. puteana* mantarına maruz bırakıldıktan sonraki FTIR spektrası Şekil 4.10 görülmektedir. Çürüklük testleri sonrasında hemiselüloz ve selüloz piklerinde azalmalar gözlenmiştir. Fakat lignin piklerinde önemli bir değişiklik saptanmamıştır. Bu durum esmer çürüklük mantarlarının çürüklük mekanizmasıyla uyum içerisindedir. Polikaprolaktona ait C=O bandının aynı şiddette olduğu görülmektedir. Bu durum mantar sonuçlarıyla da uyumludur çünkü modifiye örneklerde toplam ağırlık kayıpları *C. puteana* mantarından daha az olarak belirlenmiştir. Her iki mantar türü için ağırlık kaybı ile uyumlu olarak kontrol grubu örneklerinin ahşap bileşenlerindeki değişim modifiyeli örneklerle kıyaslandığında daha fazla olduğu görülmüştür.



Şekil 4.10 : Modifiye örnekleri *C. puteana* mantarı sonrası FTIR spektrası

Çizelge 4.6 : ICP-OES ile yıkanmış ve yıkanmamış örneklerin bor ve kalay analizi sonuçları

Gruplar	Yıkanmamış örnekler		Yıkanmış örnekler		Yıkanan bor miktarı (%)	Yıkanan kalay miktarı (%)
	Bor (ppm)	Kalay (ppm)	Bor (ppm)	Kalay (ppm)		
2	1315	1356	0	584	100	57
3	750	2525	0	1176	100	53
4	52	2202	0	955	100	57
5	152	1250	0	775	100	38
8	0	2490	0	922	100	63

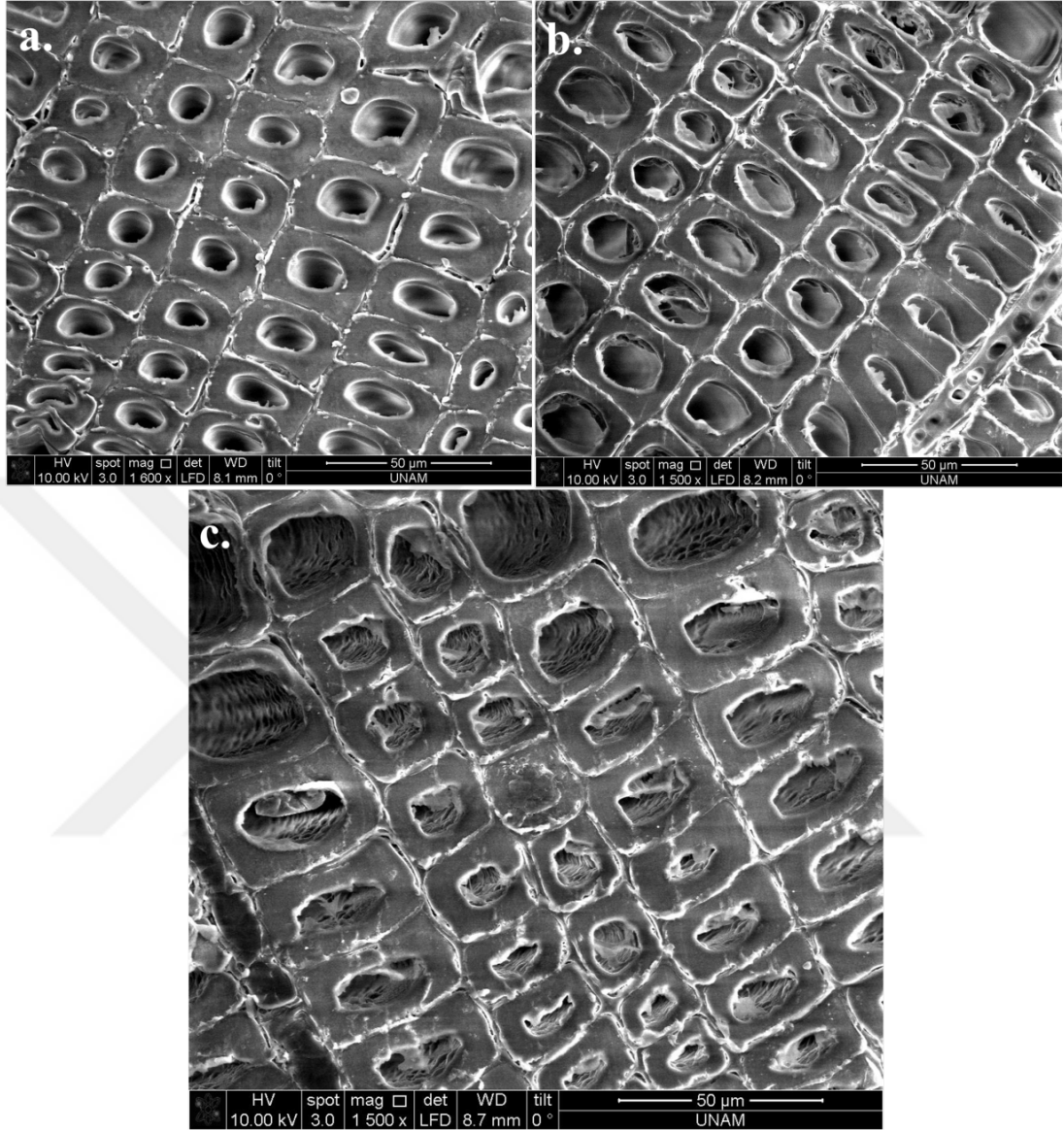
ICP analizleri sonrası yıkanmış ve yıkanmamış örneklerin bor ve kalay analizleri sonucu Çizelge 4.6'da verilmiştir. İkinci 3., 4., 5. ve 8.grup örnekleri analiz için kullanılmıştır. Başlangıçta en çok bor miktarı 2.ve 3.grup örneklerinde tespit edilmiştir. Dördüncü ve 5.grup örneklerde başlangıçtaki bor miktarları daha az bulunmuştur. Kalay miktarı için de yıkanmamış başlangıç değerleri paralellik göstermektedir. Bor miktarında başlangıç değerlerindeki bu dalgalanmalı değişimin sebebi her bir üretim yönteminin farklılık göstermesidir. Ayrıca halihazırda DMF'i uzaklaştırmak için, her modifikasyon işlemi sonrası 3-4 saatlik su yıkaması söz konusudur. Bu sebeple bor bileşiğinin henüz başlangıçta bu kısa yıkama süresinde bir kısmının yıkandığı görüşüne varılmaktadır. Standarda uygun yapılan yıkanma işlemi sonrasında hiç bor kalıntısını kalmadığı tespit edilmiştir (Çizelge 4.6). Kalayın da %40-60 aralığında yıkandığı görülmektedir. Polimer ile ikinci bir işlemin borun ahşaptan yıkanmasının azaltılmasına katkı sağlamadığını göstermiştir. ICP analiz sonuçları mantar çürüklük testleri ile uyumlu göstermiştir.

4.5 Modifiye Ahşabın Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile örneklerin modifikasyon ve mantar testi sonrası morfolojik davranışları Şekil 4.11 ve 4.12 verilmiştir. SEM analizlerinde başarılı olarak nitelendirdiğimiz 4. ve 7.grup örnekleri, kontrol grubu örneğiyle kıyaslanmıştır. Bu analiz de tüm gruplar için yıkanmış örnekler kullanılmıştır.

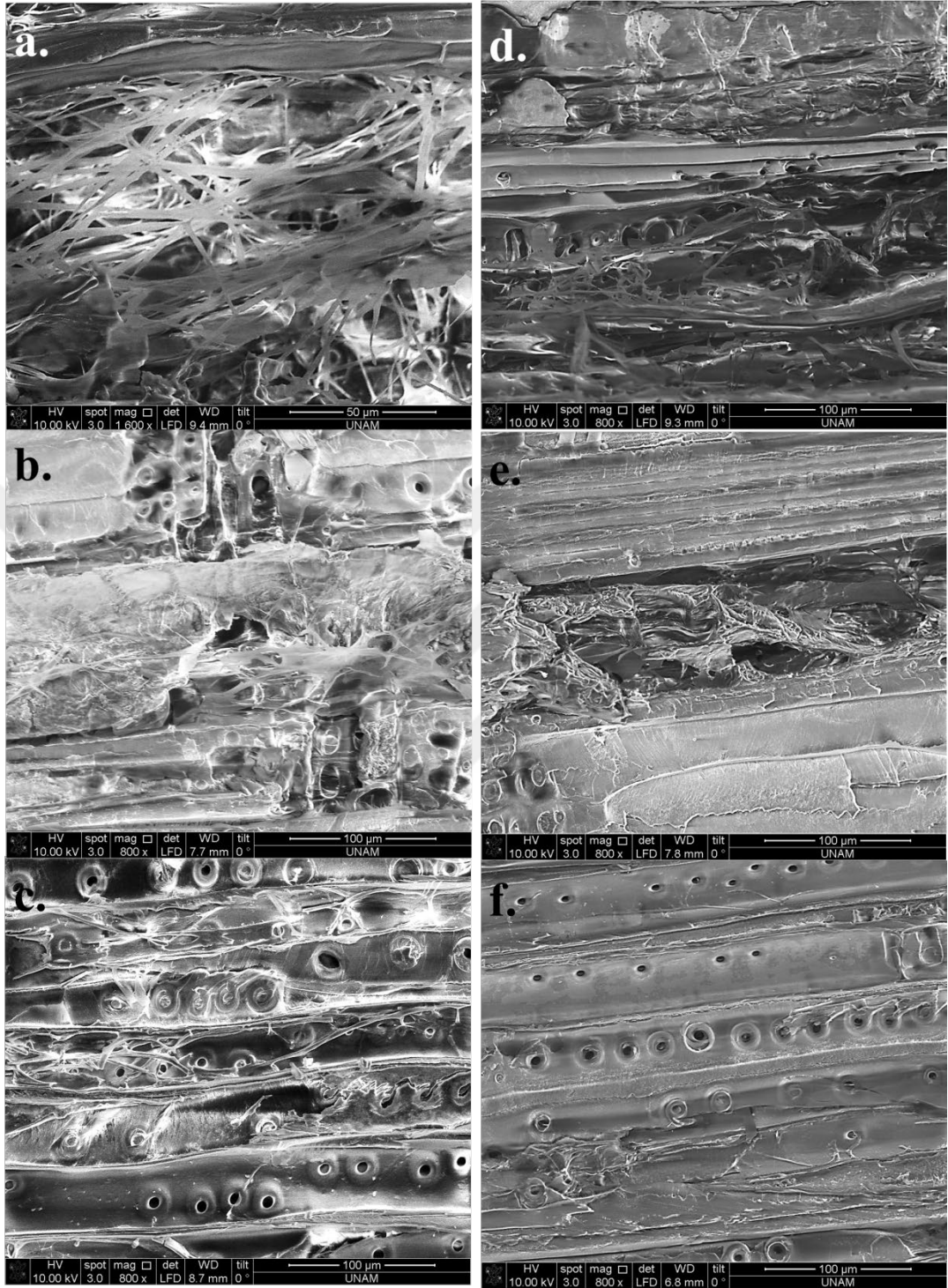
Kontrol grubu, 4. ve 7.grup örneklerin kesit resimleri Şekil 4.11 görülmektedir. Dördüncü ve 7.grup SEM görüntüleri hücre lümenlerinin tam dolu olmadığını buna rağmen hücre duvar yüzeylerinde polimer parçacıkları kaldığı açıkça göstermektedir. Lümenlerin polimer dolu olmaması, modifikasyonun yüksek başarısının bir başka

ispatıdır çünkü 7.grupta görülen %27'lik ağırlık artışının yüksek miktarının hücre çeperi içerisinde olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.11 : a) Kontrol örneklerin kesiti b) 4.grup örneğin kesiti c) 7.grup örneğin kesiti *C.putaena* ve *C.versicolor* mantarına maruz kalmış kontrol örneği, 4. ve 7.grup örneklerinin SEM resimleri Şekil 4.12’de görülmektedir. İki mantar türünün kontrol örnekleri de yüksek oranda tüketildiğini ağırlık kaybı analizlerinde tespit edilmişti. Bu bulgular doğrultusunda SEM görüntülerinin örtüşüğünü Şekil 4.12 a ve d’de görmekteyiz. Mantar misellerinin yüksek oranda hücre çeperlerine yerleştiği anlaşılmaktadır. Dördüncü grubun *C.Putaena* mantarı tarafından az tüketildiği bilinmektedir, Şekil 4.12 b’de mantar miseli gözlenmiştir. Ancak mantar miseli

gözenmesinin tek başına mantarın ahşabı tükettiği anlamına gelmediği bilinmektedir.



Şekil 4.12 : *C. puteana* mantarına maruz kalmış a) kontrol örneği b) 4. grup örneği c) 7. grup örneği. *C. versicolor* mantarına maruz kalmış d) kontrol örneği e) 4. grup örneği f) 7. grup örneği.

Misellerin hücre çeperine nem oranlarındaki düşüklüğü sebebiyle tüketemediği düşünülmektedir. Dördüncü grubun *C. versicolor* mantarı tarafından tüketildiği ağırlık kaybı testinde görülmüştür. Şekil 4.12 e’de mantar misellerinin bir hücre çeperini

boylu boyunca tükettiği anlaşılmaktadır. Yedinci grup en başarılı grup olarak karşımıza çıkmaktadır hem *C.putaena* hem *C.versicolor* mantarına yüksek dayanım göstermiştir. Bu durumu Şekil 4.12 c, f gözlemleyebilmekteyiz. Her ne kadar Şekil 4.12 c’de az oranda mantar miseli gözlene de mantarın ahşapı tüketemediği ağırlık kaybı sonuçlarında görülmektedir. Şekil 4.12 f’den de anlaşılacağı üzere SEM analiz sırasında *C.versicolor* mantarına maruz bırakılmış 7.grup örneklerinde neredeyse hiç mantar miseli gözlenmemiştir.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Borik asit ve ϵ -kaprolakton kullanılarak farklı formülasyon ve metotlar ile gerçekleştirilen modifikasyonlar ile borik asitin yıkanma durumuna göre değişimlerin tespit edildiği mantar testleri, kimyasal analizlerinin gerçekleştirilen bu tezin sonuçlarına ilişkin olarak aşağıda sonuç ve öneriler maddelendirilmiştir.

- 7.grubun boyutsal stabilite ve su iticiliğine sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bu grup yüksek başarı göstermiş olup %55 ASE, %50 su iticiliği artışı göstermiştir. Ayrıca modifikasyon ağırlık ve hacim artışı değerlerine bakıldığında yine en başarılı grubun bu grup olduğu görülmektedir. Modifikasyon sonrası ağırlık artışı %27, hacim artışı %12 bu grubun fiziksel testlerinin de başarılı sonuç vereceği göstermektedir.
- 4.grup benzer yöntemle üretilmiş fakat ilk basamağında borik asit emprenye edilmiştir. Bu grubun aynı başarıyı göstermemesinin sebebinin borik asitin polimerizasyon kimyasını bozması olarak düşünülmektedir. $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ borik asit ile daha kararlı kalay(IV) oksidasyon basamağına geçtiği düşünülmektedir. Bu nedenle başlatıcının aktivasyonunu yitirdiği anlaşılabilmektedir.
- %1 oranın borik asit emprenye edilmiş örneklerde yıkanma testleri sonucu borik asitin yıkandığı ICP-OES kimyasal analizi ile tespit edilmiştir. Tez çalışmasının amacı borik asitin polimer molekülleri sayesinde hücre çeperi içerisine hapsedilmesiydi ancak borik asitin kullanılan mevcut yöntemlerle hapsedilmesinin mümkün olmadığı sonucuna varılmıştır. Yapılabilecek bir iyileştirme olarak %1 oranında değil %2-3 oranlarında borik asit kullanarak hapsedilme ihtimali olan borik asit miktarının artırılmasının sağlanması olabilir. Bu düşüncede ICP sonuçlarına bakıldığında 2.,3.,4. ve 5.grup örneklerin 2.grup hariç tüm gruplarda borik asit miktarı daha yıkanma testi önesinde bile çok düşük olduğunun görülmesiyle varılabilmektedir.
- *C.putaena* ve *C.versicolor* mantarlarına maruz bırakılan modifiye yıkanmamış örneklerin ağırlık kaybı değerlerinin 8 numara hariç tümünde %3'in üzerinde görülmektedir. Yıkanmış örneklerde ise *C.putaena* mantarında 6 ve kontrol örnekleri dışındaki mantarları tüketemediği görülmüştür. Lümen ve hücre

boşluklarında yer alan homopolimerler (bağlı olmayan polimer) mantar tarafından tüketilmesi nedeniyle yıkanmamış ve yıkanmış örnekler arasında farklar oluşmuş olabileceği düşünülmektedir. Sekizinci grup örneklerinde polimer kullanılmamıştır. Bu durumda bu düşünceyi desteklemektedir. Polikaprolaktonun biyobozunur bir polimer olduğu bilinmektedir. Hücre çeperinin içinde ise kalay tutunmuş vaziyettedir ve *C.putaena* mantarı kalayı tolare edememektedir. Bu nedenle 8.grup örnekleri sadece kalay ile muamele edilen örnek *C.putaena* mantarı tarafından tüketilememiştir. Yıkanmış kontrol grubu ve 6.grup (sadece borik asit) örnekleri ise oldukça fazla bir ağırlık kaybına uğramıştır.

- Bu çalışmayla polikaprolakton modifikasyonda kullanılan mevcut yöntemle üst limitleri tespit edilmiştir. Çürükçül mantarlarına (Beyaz ve Esmer Çürükçül mantarları) karşı direnç göstermiş olan 7.grup örnekleri başarısı ağırlık artışı değerleriyle alakalı olduğu düşünülmektedir. Modifikasyon sonrası %27 ağırlık artışı gözlenen 7.grup *C. versicolor* mantarına karşı bile dayanıklıyken, %17 kadar ağırlık artışı gözlenen 4.grup *C. versicolor* mantarına istenen oranda direnç gösterememiştir.

Bu tez çalışmasıyla ahşap modifikasyonu konusunda önemli bir çalışmaya gerçekleştirilmiştir. Ayrıca polikaprolakton ve benzeri biyobozunur polimerlerin ahşaba aşılandığı durumların incelenmesine yönelik çalışmalar için ön değerlendirme sağlaması açısından önem arz etmektedir.

KAYNAKLAR

- AWPA E11-97 standard method of determining the leachability of wood preservatives.* (1997). Woodstock, MD.
- AWPA P5-92 standard for water-borne preservatives.* (1992). Woodstock, MD.
- Banks, W.B.** (1970). Some factors affecting the permeability of Scots pine and Norway spruce. *Journal of the Institute of Wood Science*, 5 (1), 10-17.
- Bostancı, Ş.** (1987). *Kağıt hamuru üretimi ve ağartma teknolojisi ders notları*, K.T.Ü. Basımevi, Trabzon.
- Bozkurt, A.Y. ve Erdin, N.** (1985). Ağaç Malzemenin Korunması ve Önemi, *Ahşap Malzemenin Korunması Semineri*, (ss. 6-19). MPM Yayınları, 338, Ankara.
- Bozkurt, A.Y.** (1986). Ağaç teknolojisi. *İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 3403/380.
- Bozkurt, A.Y. ve Göker, Y.** (1987). Fiziksel ve mekanik ağaç teknolojisi. *İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 3445/388.
- Bozkurt, A.Y., Göker, Y., Erdin, N.** (1993). Emprenye tekniği. *İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 3779/425.
- Bozkurt, A.Y. ve Göker, Y.** (1996). Fiziksel ve mekanik ağaç teknolojisi. *İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 3944/436.
- Bozkurt, A.Y. ve Erdin, N.** (1997). Ağaç Teknolojisi. *İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Yayınları*, 3398/445.
- Cabane, E., Burgert, I., Keplinger, T.** (2015). *World Patent No. WO 2015103713 A1*. Zurich, Vorderberg , E. Blum & Co. Ag.
- Cabane, E., Keplinger, T., Merk, V., Hass, P., Burgert, I.** (2014). Renewable and functional wood materials by grafting polymerization within cell walls, *ChemSusChem*, 7 (4), 1020-1025.
- Chang, S.T. ve Chang, H.T.** (2001). Comparisons of the photostability of esterified wood, *Polymer Degradation and Stability*, 71, 261- 266.
- Chauhan, S.S., Aggarwal, P., Karmarkar, A., Pandey, K.K.** (2001). Moisture adsorption behaviour of esterified rubber wood (*Hevea Brasiliensis*). *Holz Als Roh-Und Werkstoff*, 59, 250-253.
- Cook, A. G., Janetos, A. C., Hinds, W. T.** (1990). Global effects of tropical deforestation towards an integrated perspective. *Environmental Conservation*, 17 (3), 201-212.
- Dauvergne, E.T., Soulounganga, P., Gerardin, P., Loubinoux, B.** (2000). Glycerol/glyoxal: a new boron fixation system for wood preservation and dimensional stabilization, *Holzforschung*, 54, 123–126.

- Dimri, M.P. ve Shukla, K.S.** (1991). Study on the effect of wood preservatives on the glue bond strength of plywood, *Journal of Timber Development Association*, 38 (2), 14-18.
- Dizman, E.** (2005). *Kimyasal modifikasyonun kızılâğaç ve ladin yongalevhalarında fiziksel, mekanik ve biyolojik özelliklere etkisi* (Yüksek lisans tezi), Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- EN 113:1980 standard on wood preservatives. Test method for determining the protective effectiveness against wood destroying basidiomycetes. Determination of the toxic values.** (1980). rue de Stassart 36, B-1050, Brussels.
- EN 84:1997 standard on wood preservatives. Accelerated ageing of treated wood prior to biological testing. Leaching procedure.** (1997). rue de Stassart 36, B-1050, Brussels.
- EPA** (2006). US EPA Pesticides: Reregistration Chromated Copper Arsenate (CCA). <http://www.epa.gov/oppad001/reregistration/cca/> (25 Ocak 2010)
- Eroğlu, H.** (1994). *Lif levha endüstrisi ders notları*, Karadeniz Teknik Üniversitesi Basımevi, Trabzon.
- Eroğlu, H. ve Usta, M.** (2000). *Lif levha üretim teknolojisi*, Karadeniz Teknik Üniversitesi Basımevi, Trabzon.
- Ermeýdan, M.A., Cabane, E., Hass, P., Koetz, J., Burgert, I.** (2014b). Fully biodegradable modification of wood for improvement of dimensional stability and water absorption properties by poly(ϵ -caprolactone) grafting into the cell walls, *Green Chemistry*, 16, 3313-3321.
- Ermeýdan, M.A., Cabane, E., Gierlinger, N., Koetz, J., Burgert, I.** (2014a). Improvement of wood material properties via in-situ polymerization of styrene into tosylated cell walls, *RSC Advances*, 4, 12981-12988.
- Ermeýdan, M.A., Cabane, E., Masic, A., Koetz, J., Burgert, I.** (2012). Flavonoid insertion into cell walls improves wood properties, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4, 5782–5789.
- Evans, P.D., Wallis, A.F.A., Owen N.L.** (2000). Weathering of chemically modified wood surfaces, *Wood Science and Technology*, 34, 151-165.
- Evans, P., Chowdhury, J.M., Mathews, B., Schmalzl, K., Ayer, S., Kiguchi, M., Kataoka, Y.** (2005). *Weathering and surface protection of wood*, *Handbook of environmental degradation of materials*. Myer Kutz Associates. Inc., Delmar, NY, USA.
- Fengel, D. ve Wegener, G.** (1984). *Wood chemistry, ultrastructure, reactions*. Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York.
- Filcock, K.M. & Vinden, P.** (2000). The Hydrolysis of Organo-Boron Compounds in Treated Particleboard, 31. *IRG Annual Meeting* (IRG-WP 00-40180), Hawaii, USA: May 14-19.
- Flynn, K.A.** (1995). A review of the permeability, fluid flow, and anatomy of spruce (*Picea* spp.), *Wood and Fiber Science*, 27, 278-284.
- Furuno, Li, Katoh, J.Z., Ueharat, S.** (2000). Chemical modification of wood by anhydrides without solvents or catalysts. *Journal of Wood Science*, 46, 215-221.

- Fuwape, J.A. ve Oyagade, A.O.** (2000). Strength and Dimensional Stability of Acetylated Gmelina and Sitka Spruce Particleboard, *Journal Tropical Forest Products*, 6, 184-189.
- Gezer, E.D.** (1996). Decreasing the leachability of boron wood preservatives, (Yüksek lisans tezi), Texas A&M University, USA.
- Hafizoğlu, H.** (1987). *Orman ürünleri kimyası ders notları*, Karadeniz Teknik Üniversitesi Basımevi, Trabzon.
- Hasler, N., Werth, D., Avissar, R.** (2009). Effects of tropical deforestation on global hydroclimate A multimodel ensemble analysis, *Journal of Climate*, 22 (5), 1124-1141.
- Hill, C.A S.** (2006). *Wood modification chemical, thermal and other processes*, John Wiley & Sons, Chichester, England; Hoboken, NJ.
- Jebrane, M. ve Heinmaa, I.** (2015). Covalent fixation of boron in wood through transesterification with vinyl ester of carboxyphenylboronic acid, *Holzforschung*, doi.org/10.1515/hf-2015-0118.
- Kartal, S. N. ve Imamura, Y.** (2004). Borlu Bileşiklerin Emprenye Maddesi Olarak Ağaç Malzeme ve Kompozitlerde Kullanımı, *3.Uluslararası Bor Sempozyumu*, (ss. 333-338). Eskişehir, Eylül 23-25.
- Kartal, S. N., Yoshimura, T., Imamura, Y.** (2004). Decay and termite resistance of boron-treated and chemically modified wood by in situ co-polymerization of allyl glycidyl ether (AGE) with methyl methacrylate (MMA), *International Biodeterioration & Biodegradation*, 53 (2), 111-117.
- Kartal, S. N., Yoshimura, T., Imamura, Y.** (2009). Modification of wood with Si compounds to limit boron leaching from treated wood and to increase termite and decay resistance, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63, 187–190.
- Keplinger, T., Cabane, E., Chanana, M., Hass, P., Merk, V., Gierlinger, N., Burgert, I.** (2015). A versatile strategy for grafting polymers to wood cell walls, *Acta Biomaterialia*, 11, 256-263.
- Koch, P.** (1972). *Utilization of the Southern Pines*, vol. 2, Processing U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Agriculture Handbook, No:420.
- Kokutse, A. D., Bailleres, H., Stokes, A., Kokou, K.** (2004). Proportion and quality of heartwood in Togolese teak (*Tectona grandis* Lf), *Forest Ecology and Management*, 189 (1-3), 37-48.
- Kollmann, F.F.P. ve Cote, W.A.** (1968). *Principles of wood science and technology*. 1: Solid Wood, 592. Springer-Verlag, Berlin.
- Koski, A.** (2008). *Applicability of Crude Tall Oil for Wood Protection* (Doktora Tezi). Faculty of Technology, Department of Process and Environmental Engineering, University of Oulu, Oulu, Finland.
- Laks. P.E., Haataja, B.A., Palardy, R.D., Bianchini, R.J.** (1988). Evaluation of adhesives for bonding treated flakeboards, *Forest Products Journal*, 38 (11/12), 23-24.
- Lloyd, J., D., Fogel, J., L. ve Vizel, A.** (2001). The Use of Zirconium as an Inert Fixative for Borates in Preservation. 32. *IRG Annual Meeting*, (IRG-WP 01-30256). Nara, Japan, May.

- Mai, C. ve Militz, H.** (2004a). Modification of wood with silicon compounds. Inorganic silicon compounds and sol-gel systems: a review, *Wood Science and Technology*, 37 (5), 339-348.
- Mai, C. ve Militz, H.** (2004b). Modification of wood with silicon compounds. Treatment systems based on organic silicon compounds - a review, *Wood Science and Technology*, 37 (6), 453-461.
- McQuire, A.J.** (1975). Effect of wood density on preservative retention in fence posts. *New Zealand Journal of Forestry Science*, 5, 105-109.
- Miller, R. B.** (1999). Wood handbook wood as an engineering material. General technical report FPL, GTR-113. Madison, WI: USDA Forest Service, Forest Products Laboratory.
- Mohebby, B., Talaii, A., Najafi, S.K.** (2007). Influence of acetylation on fire resistance of beech plywood. *Materials Letters*, 61, 359-362.
- Morozovs, A. ve Bukšāns, E.** (2009). Fire performance characteristics of acetylated ash (*Fraxinus excelsior* L.) wood. *Wood Material Science and Engineering*, 4, 76-79.
- Namyslo, J.C. ve Kaufmann, D.E.** (2009). Chemical improvement of surfaces. Part 1: Novel functional modification of wood with covalently bound organoboron compounds, *Holzforschung*, 63, 627-632.
- Nicholas, D.D.** (1973). *Wood deterioration and its prevention by preservative treatments. Volume 1: Degradation and protection of wood.* Syracuse University Press, 380. New York.
- Nuopponen, M.** (2005). *FTIR and UV Raman Spectroscopic Studies on Thermal Modification of Scots Pine Wood and its Extractable Compounds*, (Doktora tezi). Helsinki University of Technology, Espoo, Finland.
- 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.
- Odabaş, Z.** (1999). *Asetillendirmenin Orta Yoğunluktaki Lif Levha (MDF)'nin Özelliklerine Etkisi*, (Yüksek lisans tezi), Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Serin, Z.O.** (2005). *Çeşitli Kimyasal Maddelerle yapılan modifikasyonun Orta yoğunluktaki liflevhanın (MDF) özelliklerine etkisi*, (Doktora tezi), Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Papadopoulos, A.N. ve Traboulay, E.** (2002). Dimensional Stability of OSB Made From Acetylated Fir Strands. *Holz Als Roh Und Werkstoff*, 60, 84-87.
- Papadopoulos A.N. ve Hill, C.A.S.** (2003). The sorption of water vapour by anhydride modified softwood, *Wood Science and Technology*, 37, 221-231.
- Papadopoulos, A.N. ve Gkaraveli, A.** (2003). Dimensional stabilisation and strenght of particleboard by chemical modification with propionic anhydride, *Holz Als Roh Und Werkstoff*, 61 (2), 142-144.
- Papadopoulos, A.N.** (2007). Natural durability in ground stake-test of propionylated particleboards. *Holz Roh Werkst.*, 65, 171–172.

Petty, J.A. (1970). *The relation of wood structure to preservative treatment*. In: *The wood we grow*, ss. 29-35, ed. by Society of Forestry Britain, University Press, Oxford, UK.

Peylo, A. ve Willeitner, H. (1995). The problem of reducing the leachability of boron by water repellents, *Holzforschung*, 49 (3), 211-216.

Postek, M.T., Vladar, A., Dagata, J., Farkas, N., Ming, B., Wagner, R., Raman, A., Moon, R.J., Sabo, R., Wegner, T.H., Beecher, J. (2010). Development of the metrology and imaging of cellulose nanocrystals, *Measurement Science and Technology*, 22, 024005-10.

Ramos, A., 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.

Rowell, R.M., Youngquist J.A. ve Montrey H.M. (1988). Chemical modification adding value through new FPL composite processing technology. *Forest Products Journal*, 38, 67-70.

Rowell, R.M. ve Norimoto, M. (1988). Dimensional stability of bamboo particleboards made from acetylated particles. *Mokuzai Gakkaishi Journal of the Japan Wood Research Society*, 34 (7), 627-629.

Rowell, R.M. (1990). *Materials Science of Lignocellulosic*, *Proceedings, Materials Research Society Symposium*, (vol.197, 3-9). San Francisco, April 18-20.

Rowell, R.M. ve Keany, F.M. (1991). Fiberboards made from acetylated bagasse fiber. *Wood and Fiber Science*, 23 (1), 15-22.

Rowell, R.M., Youngquist, J.A., Rowell, J.S., Hyatt, J.A. (1991). Dimensional stability of Aspen fiberboard made from acetylated fiber. *Wood and Fiber Science*, 23 (4), 559-566.

Rowell, R.M., Cleary, B.A., Rowell, J.S., Clemons, C., Young, R.A. (1993). Results of chemical modification of lignocellulosic fiber for use in composites, In: *Wood-fiber/polymer composites: Fundamental concepts, processes, and material options, Proceedings of 1st Wood Fiber-Plastic Composite Conference*, (ss.121-127). New Orleans, LA. Madison; WI: Forest Products Society.

Rowell, R.M. (1995). *Chemical Modification of Agricultural Fibers for Property Enhanced Composites, Research in Industrial Application of Non Food Crops, I. Plant Fibres, Proceedings of a Seminar*, (ss. 49-70). Copenhagen, Denmark, Lyngby, Denmark Academy of Technical Sciences, May 1995.

Rowell, R.M. (2000). *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. Boca Raton, FL: CRC Press.

Salmen, L. ve Burgert, I. (2009). Cell wall features with regard to mechanical performance. A review COST Action E35 2004-2008: Wood machining - micromechanics and fracture, *Holzforschung*, 63 (2), 121-129.

Skaar, C. (1988). *Hygroexpansion in wood*. In *Wood-water relations*, Springer-Verlag, Berlin.

Simonson, R. ve Rowell, R.M. (2000). A New Process for The Continuous Acetylation of Lignocellulosic Fiber. In: *Proceedings of the 5th Pacific Rim Bio-Based*

Composites Symposium,(ss. 190-196). Canberra, Australia: Department of Forestry, The Australian National University, Aralık 10-13.

Sjöström, E. (1993). *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*. Second Edition, Academic Press, San Diego-California 92101-4495 USA, 293 p.

Suttie, E. ve Thompson, J.H.R. (2001). Opportunities for UK Grown Timber: Wood Modification State of the Art Review, DTI Construction Industry Directorate and Forestry Commission, Project Report Number, 203-343.

Suzuki, R., Matsushita, Y., Imai, T., Sakurai, M., de Jesus, J. M. H., Ozaki, S. K., Fukushima, K. (2008). Characterization and antioxidant activity of Amazonian woods, *Journal of Wood Science*, 54 (2), 174-178.

Temiz A., Alfredsen G., Eikenes M., Terziev N. (2008). Decay resistance of wood treated with boric acid and tall oil derivatives, *Bioresource Technology*, 99, 2102-2106.

Tomak, E.D. (2011). *Masif Ahşapdan Bor Bileşiklerinin Yıkanmasını Önlemede Yağlı Isıl İşlemin ve Emülsiyon Teknikleri ile Emprenye İşleminin Etkisi*, (Doktora tezi), Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

Trey, S., Netrval, J., Berglund, L., Johansson, M. (2010). Electron-beam-initiated polymerization of poly(ethylene glycol)-based wood impregnants, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2, 3352–3362.

Tsoumis G.T. (1991). *Science and technology of wood: Structure, properties, and utilisation*, 494. Van Nostrand Reinhold, New York.

Usta, I. ve Hale, M. (1998). Ağaç malzemenin korunması gerekliliği. *Yapı Dünyası*, 28, 50-53.

Usta I. ve Hale M.D. (2004). A novel guide for the determination of the physical properties of wood including kiln drying and full-cell preservative treatment. The International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP: 04-20298.

Van Acker, J., Stevens, M., Carey, J., Sierra-Alvarez, R., Militz, H., Le Bayon, I., Peek, R. D. (2003). Biological durability of wood in relation to end-use. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 61 (1), 35-45.

Wadsworth, F. H. ve González, E. (2008). Sustained mahogany (*Swietenia macrophylla*) plantation heartwood increment. *Forest ecology and management*, 255 (2), 320-323.

Wardrop, A.B. ve Davies, G.W. (1961). Morphological factors relating to the penetrations of liquids into wood. *Holzforschung*, 15 (5), 129-141.

Williams, R.S. (2005). Weathering of wood, *Handbook of wood chemistry and wood composites*, 139-185. Editor: Rowell, R. Florida: CRC Press.

Yalinkilic, M.K. (2000). *Improvement of Boron Immobility in the Borate Treated Wood and Composite Materials*, (Doktora tezi), Kyoto University, Kyoto, Japan.

Yalinkilic, M.K., Gezer, E.D., Tkahashi, M., Demirci, Z., Ilhan, R. Imamura, Y. (1999). Boron addition ton on or low-formaldehyde cross-linking reagents to enhance biological resistance and dimensional stability of wood, *Holz als Roh- und Werkstoff*, 57, 351-357.

Yalinkilic, 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, 667-672.

Yıldız, S. (2002a). *Isıl İşlem Uygulanan Doğu Kayını ve Doğu Ladini Ahşaplarının Fiziksel, Mekanik, Teknolojik ve Kimyasal Özellikleri*. (Doktora tezi). Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

Yıldız, Ü. C. (2002b). *Ahşap modifikasyonu yöntemleri ders notları*, Basılmamış, Karadeniz Teknik Üniversitesi Orman Fakültesi, Trabzon.

Yıldız, Ü. C. (2004). Ahşap modifikasyonu. *Ahşap Teknik Dergisi*, 3, 72-79.

Yıldız, Ü. C. (2005). *Ahşap Koruma Basılmamış Ders Notları*, Karadeniz Teknik Üniversitesi Orman Endüstri Müh. Bölümü, Trabzon.

Youngquist, J.A. ve Rowell, R.M. (1986). Mechanical properties and dimensional Stability of acetylated Aspen flakeboard. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 44, 453-457.

Zabel, R.A. ve Morrell, J.J. (1992). *Wood microbiology: decay and its prevention*, Academic Press: London, UK.

ÖZGEÇMİŞ



KİŞİSEL BİLGİLER

Ad-Soyad : Zeynep Nur KARTAL
Doğum Tarihi ve Yeri : 10.01.1992/YILDIRIM
E-posta : zeynepnurkesikbas@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

- **Lisans** :2015, Düzce Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği
- **Yüksek Lisans** :2019, Bursa Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Biyokompozit Mühendisliği A.B.D

MESLEKİ DENEYİM

10.2016-08.2017: Bursa Teknik Üniversitesi, BAP proje çalışanı

06.2014-07.2014: Kastamonu Entegre Ağaç Sanayi ve Ticaret A.Ş., Stajer Mühendis,
Altıeylül/BALIKESİR

06.2013-07.2013: Rendi Mobilya, Stajer Mühendis, İnegöl/BURSA

YAYINLAR ve BİLDİRİLER

- **Ermeydan, M. A., Kartal, Z. N., Tomak, E. D.** (2019). Effect of process variations of polycaprolactone modification on wood durability, dimensional stability and boron leaching, *Holzforschung*, DOI: 10.1515/hf-2018-0231.
- **Ermeydan, M. A., Tomak, E. D., Kartal, Z. N.** (2019). Wood Property Improvement of Siberian Pine by Combination of Boric Acid Impregnation and In-Situ Polymerization of ϵ -Caprolactone, *Journal of Polytechnic*, 22 (1), 157-161.

PROJELER

- **B.T.Ü. BAP PROJESİ**, “Borik Asit ve Polikaprolakton Modifikasyonunun Ahşabın Biyolojik Dayanım ve Boyut Stabilizasyonu ile Bor Yıkanmasına Etkisi”, Proje No: 2016-01-008, Yüksek Lisans Öğrencisi.

SERTİFİKALAR

- CATIA Programı, Üçüncübyıl Eğitim Danışmanlık, Mayıs 2019
- AutoCAD Geliştirme ve Uyum Eğitimi, Milli Eğitim Bakanlığı Hayat Boyu Öğrenme Genel Müdürlüğü, Aralık 2014

