



T.C.

BARTIN ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**SU İTİCİ MADDELER İLE KOMBİNE EDİLMİŞ BAZI EMPRENYE
MADDELERİNİN PERFORMANSININ İNCELENMESİ**

HAZIRLAYAN

AHMET CAN

DANIŞMAN

PROF. DR. HÜSEYİN SİVRİKAYA

BARTIN-2018



T.C.
BARTIN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

SU İTİCİ MADDELER İLE KOMBİNE EDİLMİŞ BAZI EMPRENYE
MADDELERİNİN PERFORMANSININ İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN

Ahmet CAN

JÜRİ ÜYELERİ

Danışman	: Prof. Dr. Hüseyin SİVRİKAYA	- Bartın Üniversitesi
Üye	: Prof. Dr. Bülent KAYGIN	- Bartın Üniversitesi
Üye	: Prof. Dr. Cihat TAŞCIOĞLU	- Düzce Üniversitesi
Üye	: Prof. Dr. Sibel YILDIZ	- Karadeniz Teknik Üniversitesi
Üye	: Doç. Dr. Ayben KILIÇ PEKGÖZLÜ	- Bartın Üniversitesi

BARTIN-2018

KABUL VE ONAY

Ahmet CAN tarafından hazırlanan “SU İTİCİ MADDELER İLE KOMBİNE EDİLMİŞ BAZI EMPRENYE MADDELERİNİN PERFORMANSININ İNCELENMESİ” başlıklı bu çalışma, 04.05.2018 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak jürimiz tarafından Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Hüseyin SİVRİKAYA (Danışman)

Üye : Prof. Dr. Bülent KAYGIN

Üye : Prof. Dr. Cihat TAŞCIOĞLU

Üye : Prof. Dr. Sibel YILDIZ

Üye : Doç. Dr. Ayben KILIÇ PEKGÖZLÜ

Bu tezin kabulü Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun/...../20... tarih ve 20...../.....-..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. H. Selma ÇELİKAY
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

BEYANNAME

Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre Prof. Dr. Hüseyin SİVRİKAYA danışmanlığında hazırlamış olduğum “SU İTİCİ MADDELER İLE KOMBİNE EDİLMİŞ BAZI EMPRENYE MADDELERİNİN PERFORMANSININ İNCELENMESİ” başlıklı doktora tezimin bilimsel etik değerlere ve kurallara uygun, özgün bir çalışma olduğunu, aksinin tespit edilmesi halinde her türlü yasal yaptırımını kabul edeceğimi beyan ederim.

04.05.2018

Ahmet CAN



ÖNSÖZ

“Su İtici Maddeler İle Kombine Edilmiş Bazı Emprenye Maddelerinin Performansının İncelenmesi” adlı bu çalışma, Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı’nda, Doktora tezi olarak hazırlanmıştır. Doktora tez konumun belirlenmesi ve çalışmanın hazırlanması esnasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, tezin bilimsel danışmanlığını üstlenen kıymetli hocam, Prof. Dr. Hüseyin SİVRİKAYA’a teşekkür eder ve minnet duygularımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında değerli görüş ve önerileriyle çalışmamı yönlendiren, her zaman ilgi ve desteğini esirgemeyen Prof. Dr. Cihat TAŞCIOĞLU, Prof. Dr. Bülent KAYGIN, Doç. Dr. Ayben KILIÇ PEKGÖZLÜ’e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışması kapsamında her zaman yardım ve desteğini sakınmayan Doç. Dr. Sezgin Koray GÜLSOY’a ve değerli arkadaşlarım Arş. Gör. İsmail. ÖZLÜSOYLU, Arş. Gör. Dr. Rifat KURT, Arş. Gör. Eser SÖZEN’e çok teşekkür ederim. Ayrıca, çalışmalarım esnasında yardımlarını gördüğüm Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü Atölyesi değerli çalışanlarına ve emeği geçen herkese teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma 2016-FEN-C-001 numaralı lisansüstü tez projesi kapsamında desteklenmiştir. Bartın Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü’ne destekleri için teşekkürlerimi sunarım.

Beni bugünlere getiren her anımda koşulsuz sevgi ve desteğini gösteren canım ailem ile müthiş sabrı, güveni ve sevgisiyle her daim yanımda olan çok değerli eşim Elif TUNA CAN’a ve çok kıymetli oğlum Ali Hamza CAN’a sonsuz minnet duygularımı ifade etmek isterim.

Ahmet CAN

ÖZET

Doktora Tezi

SU İTİCİ MADDELER İLE KOMBİNE EDİLMİŞ BAZI EMPRENYE MADDELERİNİN PERFORMANSININ İNCELENMESİ

Ahmet CAN

Bartın Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüseyin SİVRİKAYA

Bartın- 2018, sayfa: XXII + 176

Tez çalışması kapsamında, odun koruma endüstrisinde yoğun olarak kullanılan alkali/bakır/kuat (ACQ) ve borik asit (BA) emprenye maddelerinin dış ortam testi, toprakla temas, korozyon ve yıkanma performansları araştırılmıştır. ACQ ve BA maddelerine referans madde olarak mikronize bakır kuat (MCQ) ve nano bor (NB) kullanılmıştır. Tez kapsamında, sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) odun örnekleri; %2,4 konsantrasyonda ACQ, %4 konsantrasyonda BA ve %1 konsantrasyonda MCQ ve NB ile dolu hücre yöntemine göre emprenye edilmişlerdir. ACQ ve BA ile emprenyeli örnekler, 5 farklı su itici madde (Tall yağı, Keten yağı, Sodyum silikat, Metil hidrojen silikon, N'-N- (1, 8-Naphthyl) hidroksilamin) ile ikinci emprenye işlemine tabi tutulmuşlardır. Polietilen glikol 600 ve Alüminyum sülfat maddeleri ise ACQ ve BA ile homojen karışım oluşturularak tek emprenye şeklinde uygulanmışlardır. Emprenyeli ve kontrol örneklerinin; toprak üstü (renk, parlaklık, görsel inceleme, bakır ve bor analizi, FTIR), toprak ile temas (tahribat oranı), korozyon (metal ağırlık kaybı, korozyon derinliği), yıkanma (bakır ve bor analizi) özellikleri incelenmiştir. Sonuç olarak, kullanılan emprenye maddeleri ile örneklerin yüzey özelliklerinin iyileştiği tespit edilmiştir. 18 ay toprak üstü testine maruz kalan örneklerde toplam renk değişikliği küçükten büyüğe boğru NB<ACQ<MCQ<BA şeklinde sıralanmaktadır. Korozyon testi sonuçlarına göre; ACQ ile emprenyeli örneklerin metal ağırlık kaybı değerleri kontrol örneklerine kıyasla artış göstermiştir. MCQ ile emprenyeli

örneklerdeki metal ağırlık kaybı değerleri ACQ'dan, NB ile emprenyeli örneklerdeki metal ağırlık kaybı değerleri ise BA'den daha düşük bulunmuştur. ACQ, BA ve su itici maddeler ile oluşturulan varyasyonlarda, ACQ+MHS hariç, diğer varyasyonlarda yüksek oranda bakır ve bor yıkanmasına rastlanmıştır. ACQ+MHS ile emprenyeli örneklerde sadece %3 oranında bakır yıkanması gerçekleşmiştir. Ayrıca ACQ ile emprenyeli örneklerdeki bakır yıkanması, MCQ ile emprenyeli örneklerdeki bakır yıkanmasından daha düşük bulunmuştur. NB ile emprenyeli örneklerin yıkanmaya karşı yüksek direnç gösterdiği yapılan çalışmada ortaya çıkmıştır. Yıkanma testi sonuçlarına göre NB ile emprenyeli örneklerde yıkanmayan bor miktarı % 42,88 olarak elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler

Alkali bakır kuat (ACQ), Borik asit (BA), Mikronize bakır kuat (MCQ), Nano bor (NB), Arazi testi, Korozyon testi.

Bilim Kodu

502.09.01

ABSTRACT

Ph.D.Thesis

INVESTIGATION OF THE PERFORMANCE OF WOOD PRESERVATIVES COMBINED WITH SOME WATER REPELLENTS

Ahmet CAN

Bartın University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Forest Industrial Engineering

Thesis Advisor: Prof. Hüseyin SİVRİKAYA

Bartın-2018, pp: XXII + 176

In this thesis, natural weathering test, ground contact test, corrosion and leaching performances of ammonium copper quat (ACQ) and boric acid (BA) chemicals, which are highly used in wood protection industry, were studied. Micronized copper quat (MCQ) and Nano boron (NB) were used as reference materials to ACQ and BA preservatives. In the study, Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) wood samples were impregnated according to the full cell method with ACQ at 2,4 % concentration, BA at 4% concentration and MCQ and NB at 1% concentration levels. ACQ and BA impregnated samples were then, impregnated for a second time using 5 different water-repellent materials (tall oil, linseed oil, sodium silicate, methyl hydrogen silicone, N'-N- (1, 8-Naphthyl) hydroxylamine). Polyethylene glycol 600 and aluminium sulphate were administered in the form of single impregnation by making a homogeneous mixture with ACQ and BA. The above ground (colour, brightness, visual inspection, copper and boron analysis, FTIR), ground contact (destruction ratio), corrosion (metal weight loss, corrosion depth), leaching (copper and boron analysis) features of impregnated and control samples were examined. As a result, the surface characteristics of the samples were improved with the impregnate materials used. In the samples, which were subjected to above ground test for 18 months, the total color change was ranked as small to large-headed NB <ACQ <MCQ <BA. According to the corrosion test results, metal weight loss values of samples impregnated with ACQ

showed an increase compared to control group. The metal weight loss values of samples impregnated with MCQ were lower than samples impregnated with ACQ; whilst the metal weight loss values of the NB impregnated samples were lower compared to samples impregnated with BA. In variations made using ACQ, BA and water repellent materials, all variations except ACQ+MHS were failed to prevent copper and boron leaching. In samples impregnated with ACQ+MHS, only 3 % copper leaching was obtained. In addition, the copper leaching in samples impregnated with ACQ were lower compared to copper leaching in samples impregnated with MCQ. It was found that samples impregnated with NB showed high resistance towards to leaching. According to the results of leaching test, the non-leached boron amount in samples impregnated with NB was 42,88 %.

Key Words

Alkaline copper quat (ACQ), Boric acid (BA), Micronized copper quat (MCQ), Nano boron (NB), Weathering test, Corrosion test.

Science Code

502.09.01

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KABUL VE ONAY	ii
BEYANNAME.....	iii
ÖNSÖZ	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ.....	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xx

BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın Amacı.....	4
1.2 Odunun Temel Yapısı	6
1.2.1 Odunun Kimyasal Bileşenleri	6
1.3 Odun Su İlişkilerini ve Su Alımını Azaltmayı Sağlayan Yöntemler	8
1.4 Boyutsal Kararlılık Sağlayan Yöntemler	9
1.5 Su İticilik Sağlayan Yöntemler	10
1.6 Çevre Dostu, Biyolojik Olarak Bozunabilen Su İticiler	12
1.7 Suda Çözünen Emprenye Maddeleri	12
1.8 Emprenye Maddelerinin Odunla Etkileşimi	15
1.9 Emprenye Maddelerinin Adsorpsiyonunu Etkileyen Faktörler	17
1.9.1 Odun Yapısının Emprenye Üzerine Etkisi.....	17
1.9.2 Odunun Permabilitesi ve Retensiyon.....	18
1.10 Odunun Degradasyonu	19
1.10.1 Doğal Dayanım	21
1.11 Dış Ortam Koşullarında Odunu Bozunduran Etmenler	22
1.12 Dış Ortam Koşullarında Odunun Yapısında Meydana Gelen Değişiklikler.....	23
1.12.1 Kimyasal Değişiklikler.....	23
1.12.2 Fiziksel Değişiklikler	25
1.13 Dış Ortam Koşullarında Odunun Bozunmasına Karşı Koruma Yöntemleri	26
1.13.1 Kromik Asit.....	26

1.13.2 Bakır Krom Arsenat	27
1.13.3 Bakır Esaslı Koruyucular	27
1.13.4 Kimyasal Bağ Yapan Stabilizörler	28
1.13.5 Kimyasal Modifikasyon	28
 BÖLÜM 2 MATERYAL VE YÖNTEM	 31
2.1 Deneme Materyali.....	31
2.1.2 Ağaç Malzeme.....	31
2.1.2.1 Sarıçam (<i>Pinus sylvestris</i> L.).....	31
2.1.3 Kullanılan Kimyasal Maddeler	33
2.1.3.1 Borik Asit (BA).....	33
2.1.3.2 Nano Bor (NB)	34
2.1.3.3 Alkali Bakır Kuat (ACQ)	34
2.1.3.4 Mikronize Bakır Kuat (MCQ).....	35
2.1.3.5 Tall Yağı (TY).....	36
2.1.3.6 Keten Yağı (KY)	37
2.1.3.7 Sodyum Silikat (SS)	38
2.1.3.8 Poli Etilen Glikol (PEG 600)	38
2.1.3.9 Alüminyum Sülfat (AS)	39
2.1.3.10 Metil Hidrojen Silikon (MHS)	40
2.1.3.11 N,N-(1,8-Naftalin)hidroksilamin (NHA-H).....	40
2.2 Araştırma Yöntemi	41
2.2.1 Örneklerin Hazırlanması	43
2.2.2 Örneklerin Emprenye Edilmesi	44
2.2.2.1 Birinci Emprenye İşlemi	44
2.2.2.2 İkinci Emprenye İşlemi	44
2.2.3 Dış Ortam Testleri.....	47
2.2.3.1 Doğal Dış Ortam Koşulları Testi İçin Örneklerin Arazilere Yerleştirilmesi	 47
2.2.3.2 Renk Değişim Analizi	49
2.2.3.3 Parlaklık Ölçümü.....	50
2.2.3.4 Çatlaklık	50

2.2.3.5 Yüzey Kimyası Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopi (FTIR)	
Analizi	51
2.2.3.6 Bakır ve Bor Analizi.....	51
2.2.4 Toprak Testi	53
2.2.5 Korozyon Oranının Belirlenmesi	53
2.2.6 Yıkanma Deneyi.....	55
2.2.7 İstatiksel Yöntemler	56
 BÖLÜM 3 BULGULAR VE TARTIŞMA	57
 3.1 Toprak Üstü Testine Ait Bulgular ve Tartışma.....	57
3.1.1 Retensiyon (kg/m ³) ve Ağırlık Artışı Değerleri (%)	57
3.1.2 Renk Değişimi.....	59
3.1.3 Parlaklık Değişimi.....	74
3.1.4 Çatlama Oranı	78
3.1.5 FTIR-ATR Analizi	82
3.1.5.1 1718-1740 cm ⁻¹ Aralığındaki Absorpsiyon Piklerindeki Değişim.....	82
3.1.5.2 1630-1660 cm ⁻¹ Aralığındaki Absorpsiyon Piklerindeki Değişim.....	83
3.1.5.3 1506-1510 cm ⁻¹ ve 1450-1465 cm ⁻¹ Aralıklarındaki Absorpsiyon Piklerindeki Değişim	84
3.1.5.4 1420-1430 cm ⁻¹ Aralığındaki Absorpsiyon Piklerindeki Değişim.....	85
3.1.5.5 1365-1376 cm ⁻¹ Aralığındaki Absorpsiyon Piklerindeki Değişim.....	85
3.1.5.6 1315-1321 cm ⁻¹ Aralığındaki Absorpsiyon Piklerindeki Değişim.....	86
3.1.5.7 1230-1270 cm ⁻¹ Aralığındaki Absorpsiyon Piklerindeki Değişim.....	87
3.1.5.8 1145-1162 cm ⁻¹ Aralığındaki Absorpsiyon Piklerindeki Değişim.....	87
3.1.5.9 889, 1030 ve 1050 cm ⁻¹ Absorpsiyon Piklerindeki Değişim.....	88
3.1.6 Bakır ve Bor analizi.....	102
3.2 Toprak Testine Ait Bulgular ve Tartışma	105
3.2.1 Retensiyon (kg/m ³) ve Ağırlık Artışı Değerleri (%)	105
3.2.2 Tahribat Durumu	106
3.3 Korozyon Deneyine Ait Bulgular ve Tartışma	109
3.3.1 Retensiyon (kg/m ³) ve Ağırlık Artışı Değerleri (%)	109
3.3.2 Korozyon Oranının Belirlenmesi	110
3.4 Yıkanma Testine Ait Bulgular ve Tartışma	114

3.4.1 Retensiyon (kg/m ³) ve Ağırlık Artışı Değerleri (%)	115
3.4.2 Yıkanma Testi	116
BÖLÜM 4 SONUÇ VE ÖNERİLER	123
4.1 Toprak Üstü Testine Ait Sonuçlar	123
4.1.1 Renk Değişimine İlişkin Sonuçlar.....	123
4.1.2 Parlaklık Değişimine İlişkin Sonuçlar.....	124
4.1.3 Çatlama Değişimine İlişkin Sonuçlar.....	125
4.1.4 FTIR-ATR Testine İlişkin Sonuçlar.....	126
4.1.5 Yüzeyde Kalan Bakır Ve Bor Analizine İlişkin Sonuçlar.....	126
4.2 Toprak Testine İlişkin Sonuçlar	127
4.3 Korozyon Testine İlişkin Sonuçlar	127
4.4 Yıkanma Testine İlişkin Sonuçlar.....	128
4.5 Öneriler	129
KAYNAKLAR.....	133
EKLER DİZİNİ.....	149
ÖZGEÇMİŞ.....	175

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Sayfa No
1. Hücre duvarı sistematığı.....	6
2. Selülozun kısmi yapısı.....	7
3. Odundaki rutubet değişimi.	9
4. Boyutsal kararlılık sağlayan yöntemlerde genişleme-zaman grafiği.....	10
5. Su iticilik sağlayan yöntemlerde genişleme-zaman grafiği.....	11
6. Bakır-Amonyak kompleksi	16
7. Odunun fotodegradasyonunun mekanizması.	24
8. %5 kromik asit ile emprenye edilmiş ve 1000 saat yaşlandırma işlemi uygulanmış sarıçam enine kesidi (≥ 220 nm, 1000 $\times$).	26
9. Odunun asetillendirilmesi ve açığa çıkan ürünler.	30
10. MCQ çözeltisine ait görüntü.....	36
11. PEG 600'e ait kimyasal yapı.	39
12. MHS maddesine ait kimyasal formül.	40
13. NHA-H kimyasal formülü.	41
14. Tez çalışmasında uygulanan laboratuvar iş akışı şeması.....	43
15. Tall yağı/Su emülsiyonu.....	45
16. MHS ile emprenye edilmiş odun örneği.....	46
17. %0,1 konsantrasyon NHA-H emprenye maddesi çözeltisi.	46
18. Bartın doğal dış ortam test düzeneği.	47
19. Toprak testi deney alanı ve örneklerin toprağa çakılma düzeni.	48
20. Test süresi boyunca Bartın bölgesine ait hava durumu verileri.....	48
21. L*a*b* renk sistemi.	49
22. 0,5 cm kalınlığında kesilen örnekler.....	52
23. ICP (Inductively Coupled Plasma) (1) ve XRF analiz cihazı (2).....	52
24. Odun örneklerine çakılmış vidalar.	54
25. Yıkama işlemi uygulanacak örnek boyutu.	55
26. Bakır içerikli örneklerle ait 6-12-18 aylık parlaklık değişim değerleri.	74
27. Bor içerikli örneklerle ait 6-12-18 aylık parlaklık değişim değerleri	76
28. Su itici maddeler ile emprenye edilmiş örneklerle ait parlaklık değişim değerleri.	77
29. Bakır ve su itici maddeler ile emprenyeli örneklerin 6-12-18 aylık örnek yüzeylerindeki çatlama oranı değerleri.	79

Şekil	Sayfa
No	No
30. Bor ve su itici maddeler ile empenyeli örneklerin 6-12-18 aylık örnek yüzeylerindeki çatlama oranı değerleri.	81
31. Kontrol örneklerine ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.	90
32. ACQ ile empenye edilen örneklere ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.	90
33. ACQ+TY ile empenye edilen örneklere ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.	91
34. ACQ+KY ile empenye edilen örneklere ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.	91
35. ACQ+SS ile empenye edilen örneklere ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.	92
36. ACQ+PEG ile empenye edilen örneklere ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.	92
37. ACQ+AS ile empenye edilen örneklere ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.	93
38. ACQ+MHS ile empenye edilen örneklere ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.	93
39. ACQ+NHA-H ile empenye edilen örneklere ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.	94
40. MCQ ile empenye edilen örneklere ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.	94
41. BA ile empenye edilen örneklere ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.	95
42. BA+TY ile empenye edilen örneklere ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.	95
43. BA+KY ile empenye edilen örneklere ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.	96
44. BA+SS ile empenye edilen örneklere ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.	96
45. BA+PEG ile empenye edilen örneklere ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.	97

Şekil	Sayfa
No	No
46. BA+AS ile emprenye edilen örneklere ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.	97
47. BA+MHS ile emprenye edilen örneklere ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.	98
48. BA+NHA-H ile emprenye edilen örneklere ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.	98
49. NB ile emprenye edilen örneklere ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.	99
50. TY ile emprenye edilen örneklere ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.	99
51. KY ile emprenye edilen örneklere ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.	100
52. SS ile emprenye edilen örneklere ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.	100
53. AS ile emprenye edilen örneklere ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.	101
54. PEG ile emprenye edilen örneklere ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.	101
55. MHS ile emprenye edilen örneklere ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.	102
56. NHA-H ile emprenye edilen örneklere ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.	102
57. Bakır ve su itici maddeler ile emprenyeli örneklerin 6-12-18 aylık toprak testi sonrası tahribat durumu değerleri.	107
58. Bor ve su itici maddeler ile emprenyeli örneklerin 6-12-18 aylık toprak testi sonrası tahribat durumu değerleri.	108
59. ACQ+su itici maddeler ile emprenye edilen odun örneklerinden yıkanmayan bakır miktarı (%) ve örneklere ait retensiyon değerleri (kg/m ³).	118
60. BA+su itici maddeler ile emprenye edilen odun örneklerinden yıkanmayan bakır miktarı (%) ve örneklere ait retensiyon değerleri (kg/m ³).	121

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo No	Sayfa No
1. Bazı odun türlerine ait doğal dayanıklılık sınıfları.....	21
2. Sarıçam odununun bazı teknolojik özellikleri.	33
3. Borik asidin genel özellikleri.....	33
4. Nano bor maddesine ait teknik özellikler.	34
5. Amonyaklı Bakır Kuat'ın genel özellikleri.	35
6. Tall Yağının bileşen analizi.	36
7. Keten yağı özellikleri.....	37
8. Sodyum silikat'a ait özellikler.....	38
9. Poli etilen glikole ait özellikler.....	39
10. Alüminyum sülfat'a ait teknik özellikler.....	39
11. Metil Hidrojen Silikon'a ait teknik özellikler.....	40
12. Yapılacak çalışmalara ait deneme deseni, kullanılacak örnek boyutu ve tekrar sayıları	42
13. TS EN 927 standardına göre Çatlama Oranları.	51
14. Tahribat durumuna göre puanlama sistemi.	53
15. Toprak üstü örneklerine ait ağırlık artışı değeri (%) ve retensiyon (kg/m^3) değeri. .	57
16. Kontrol örneklerine ait ortalama ΔL^* , Δa^* , Δb^* ve ΔE değeri.	59
17. Bakır içeren test örneklerine ait ışık stabilitesi (ΔL^*) değeri.....	61
18. Bor içeren test örneklerine ait ışık stabilitesi (ΔL^*) değeri.....	63
19. Su itici maddelere ait ışık stabilitesi (ΔL^*) değeri.	63
20. Bakır içeren test örneklerine ait kırmızı-yeşil kromotografik koordinat (Δa^*) değeri.....	64
21. Bor içeren test örneklerine ait kırmızı-yeşil kromotografik koordinat (Δa^*) değeri.....	65
22. Su itici maddelere ait kırmızı-yeşil kromotografik koordinat (Δa^*) değeri.....	66
23. Bakır içeren test örneklerine ait sarı-mavi kromotografik koordinat (Δb^*) değeri...	67
24. Bor içeren test örneklerine ait sarı-mavi kromotografik koordinat (Δb^*) değeri.....	68
25. Su itici maddelere ait sarı-mavi kromotografik koordinat (Δb^*) değeri.	69
26. Bakır içeren test örneklerine ait toplam renk değişim (ΔE^*) değeri.	69
27. Bor içeren test örneklerine ait toplam renk değişim (ΔE^*) değeri.	72
28. Su itici maddelere ait toplam renk değişim (ΔE^*) değeri.	73

Tablo	Sayfa
No	No
29. Dış ortam testi öncesi ve sonrası bakır miktarı (ppm).....	103
30. Dış ortam testi öncesi ve sonrası bor miktarı (ppm).....	104
31. Toprak testi örneklerine ait ağırlık artışı değeri (%) ve retensiyon (kg/m^3) değerleri.....	106
32. Korozyon örneklerine ait ağırlık artışı değeri (%) ve retensiyon (kg/m^3) değerleri.....	109
33. Test ve kontrol örneklerine ait metal ağırlık kaybı (g/m^2) değerleri.....	111
34. Test ve kontrol örneklerine ait korozyon derinliği (μm) değerleri.....	111
35. Yıkanma örneklerine ait ağırlık artışı (%) ve retensiyon (kg/m^3) değerleri.....	115
36. ACQ+su itici maddeler ile emprenye edilen odun örneklerinde yıkanma öncesi ve sonrası kalan bakır miktarları (ppm).....	116
37. Yıkanma işlemi sonrası suya geçen bakır miktarı (ppm).	119
38. BA+su itici maddeler ile emprenye edilen odun örneklerinde yıkanma öncesi ve sonrası kalan bor miktarları (ppm).	120
39. Yıkanma işlemi sonrası suya geçen bor miktarı (ppm).	122

EKLER DİZİNİ

Ek	Sayfa
No	No
EK A: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş kontrol örneklerine ait görüntüler ...	149
EK B: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş ACQ emprenyeli örneklerle ait görüntüler.....	150
EK C: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş ACQ+TY emprenyeli örneklerle ait görüntüler.....	151
EK Ç: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş ACQ+KY emprenyeli örneklerle ait görüntüler.....	152
EK D: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş ACQ+SS emprenyeli örneklerle ait görüntüler.....	153
EK E: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş ACQ+PEG emprenyeli örneklerle ait görüntüler.....	154
EK F: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş ACQ+AS emprenyeli örneklerle ait görüntüler.....	155
EK G: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş ACQ+MHS emprenyeli örneklerle ait görüntüler.....	156
EK Ğ: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş ACQ+NHA-H emprenyeli örneklerle ait görüntüler.....	157
EK H: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş MCQ emprenyeli örneklerle ait görüntüler.....	158
EK İ: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş BA emprenyeli örneklerle ait görüntüler.....	159
EK J: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş BA+TY emprenyeli örneklerle ait görüntüler.....	160
EK K: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş BA+KY emprenyeli örneklerle ait görüntüler.....	161
EK L: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş BA+SS emprenyeli örneklerle ait görüntüler.....	162
EK M: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş BA+PEG emprenyeli örneklerle ait görüntüler.....	163

Ek	Sayfa
No	No
EK N: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş BA+AS emprenyeli örneklerle ait görüntüler.....	164
EK O: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş BA+MHS emprenyeli örneklerle ait görüntüler.....	165
EK Ö: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş BA+NHA-H emprenyeli örneklerle ait görüntüler.....	166
EK P: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş NB emprenyeli örneklerle ait görüntüler.....	167
EK R: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş TY emprenyeli örneklerle ait görüntüler.....	168
EK S: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş KY emprenyeli örneklerle ait görüntüler.....	169
EK Ş: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş SS emprenyeli örneklerle ait görüntüler.....	170
EK T: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş PEG emprenyeli örneklerle ait görüntüler.....	171
EK U: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş AS emprenyeli örneklerle ait görüntüler.....	172
EK Ü: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş MHS emprenyeli örneklerle ait görüntüler.....	173
EK V: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş NHA-H emprenyeli örneklerle ait görüntüler.....	174

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Cu^{+2}	: Bakır
H_3BO_3	: Borik Asit
km	: Kilometre
nm	: Nanometre
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
mg	: Miligram
μm	: Mikrometre
SO_4	: Sülfat
CH_4	: Metan
cm	: Santimetre
β	: Beta
NH_3	: Amonyak
α	: Alfa
Cr	: Krom
mm	: Milimetre
ΔE	: Toplam Renk Değişimi
ΔL	: Işık Stabilitesi
ppm	: Parts per million (mg çözünen/kg)
O_2	: Oksijen
SO_2	: Kükürtdioksit
CO	: Karbonmonooksit
C	: Karbon
OH	: Hidroksil grubu
CO_2	: Karbondioksit

KISALTMALAR

AAD	: Ağırlık Artışı Değerler
ACQ	: Alkali Bakır Kuat
ACA	: Amonyaklı Bakır Arsenat
ACZA	: Amonyaklı Bakır Çinko Arsenik

AS	: Alüminyum Sülfat
AWPA	: American Wood Protection Association
BA	: Borik Asit
C	: Çözelti Konsantrasyonu
CA	: Bakır Azol
CCP	: Bakır Krom Fosfat
CCA	: Bakır Krom Arsenik
CCB	: Bakır Krom Bor
DDT	: Dikloro Difenol Trikloretan
DDAC	: Didesildimetil Amonyum Klorür
DOT	: Disodyum Oktabat Tetrahidrat
FA	: Furfuril Alkol
FTIR	: Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopi
ICP	: İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma
IPBC	: 3-İyodo-2-Propinil Bütil Karbamat
KY	: Keten Yağı
LDN	: Lif Doygunluğu Noktasına
MCQ	: Mikronize Bakır Kuat
MHS	: Metil Hidrojen Silikon
MMA	: Metilmetakrilat
Meö	: Emprenye Öncesi Ağırlık
Mt	: Emprenye İşlemi Sonrası Tam Kuru Ağırlık (G)
Mi	: Emprenye Öncesi Tam Kuru Ağırlık (G)
NB	: Nano Bor
NHA-H	: N’N-(1,8-Naftalil) hidroksilamin
NHA-Na	: Hydroxynapthalimide
PEG	: Polietilen Glikol
R	: Retensiyon (kg/m ³)
SS	: Sodyum Silikat
ST:	: Stiren
S1	: Dış Tabaka
S2	: Orta Tabaka
S3	: İç Tabaka

TY	:	Tall Yağı
UV	:	Ultraviyole
TS EN	:	Türk Standartları Enstitüsü
V	:	Hacim
XPS:	:	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRF	:	X-Işını Floresans (XRF) spektrometresi
ZB	:	Çinko borat



BÖLÜM 1

GİRİŞ

Ağaç malzeme, doğada en fazla bulunan ve diğer yapı malzemelerine göre oldukça üstün özelliklere sahip bir materyaldir. Düşük yoğunluğa, düşük ısı iletimine, yüksek mekanik dayanıma, kolay işlenebilirliğe ve iyi bir estetik görünümüne sahip, yenilenebilir bir malzeme olmakla beraber dış ortamda bulunan UV ışınları, rutubet (yağmur, kar, nem, çiğ), mekanik etkiler (rüzgar, kir), sıcaklık ve atmosferik faktörler (O_2 , SO_2 , kirletici gazlar) sonucu yüzeyinde önemli değişiklikler olabilmektedir. Günümüzde ağaç malzemeye olan talebin artması, buna karşın ormanların hızlıca yok edilmesi nedeni ile ağaç malzemenin verimli ve uzun süreli kullanımı çok büyük önem kazanmaktadır. Odunun kullanım yerinde ömrünün arttırılması için birçok yöntem kullanılmaktadır. Odunun emprenyesi ve odun modifikasyonu bunların en önemlilerindendir. Bu yöntemler sayesinde odunun olumsuz özellikleri iyileştirilmektedir.

Odun modifikasyon yöntemleri ağaç malzemenin fiziksel ve kimyasal yapısında önemli değişikliklere neden olmaktadır. Fiziksel etkili odun modifikasyon yöntemlerinde, genellikle odun hücre boşluklarının ve diğer kapılar boşlukların inorganik veya organik maddelerle doldurulması ve bir kimyasal meteryal olarak takviye edilmesi amaçlanmaktadır. Kimyasal yönden etkili odun modifikasyon yöntemlerinde ise, hücre çeperi bileşenleri ile reaksiyona giren ve böylece odunun kimyasal kompozisyonunu değiştiren kimyasal maddeler kullanılmakta, odunun kimyasal yapısının değiştirilmesi ile olumsuz özelliklerinin azaltılması yoluna gidilmektedir (Yıldız, 2002).

Ağaç malzeme biyotik ve abiyotik zararlılara karşı korunması için birçok farklı kimyasal madde ile emprenye edilmektedir. Bu maddelerin en önemlilerinden biriside Bakır/krom/arsenik (CCA) emprenye maddesidir. CCA ile emprenye edilen odun örneklerinde yıkanma miktarı krom içermeyen emprenye maddelerine nazaran daha azdır. Fakat CCA'nın arsenik ve krom içermesinden dolayı günümüzde kullanımı sınırlandırılmıştır ve yerini yeni nesil emprenye maddeleri almıştır. CCA'nın yerine kullanılan maddelerinin başlıca problemi; emprenye sonrası ağaç malzemedeki CCA maddesine kıyasla daha kolay yıkanması ve korozyif bir yapıya sahip olmalarıdır.

Gelişen teknolojiyle birlikte ahşabın yerine plastik, metal, alüminyum, beton ve çimento mamulleri kullanılmasına rağmen görünüş, izolasyon ve istenilen şeklin kolayca verilmesinden dolayı ahşap her zaman tercih edilmektedir. Emprenye edilmiş ahşap malzeme, estetik görünüşü, ekonomik oluşu, biyotik ve abiyotik zararlılara karşı dayanıklı olduğundan dolayı önemli bir yapı malzemesidir. Ahşap; çatı elamanları, doğrama ve kaplama malzemesi, kalıp ve iskelelerde taşıyıcı ve dekoratif malzeme olarak kullanılmaktadır. Ayrıca ahşap malzeme bunların dışında birçok kullanım yerine sahiptir (Telekomünikasyon direkleri, demiryolu traversleri, su soğutma kuleleri, deniz tahkimat direkleri, doğrama ve dış cephe kaplamaları, çatı malzemeleri, çit direkleri gibi). Suda çözünen emprenye maddeleri ile emprenye edilen ağaç malzemede koku genellikle bir problem oluşturmamakta, emprenye işlemlerinden sonra ağaç malzemeye yüzey işlemleri uygulanabilmekte, kullanım yerlerinde ve taşıma işlemlerinde daha güvenli malzeme elde edilmektedir (Kartal, 2000).

Bakır, mantarlara karşı sahip olduğu yüksek zehirlilik etkisinden dolayı, son 60 yıldır emprenye endüstrisinde mantarlara karşı kullanılan emprenye maddelerinin formülasyonlarında kullanılmaktadır. *Postia placenta* mantarı tarafından tolere edilmesi, toprakla teması sırasında yıkanması ve emprenye işlemi sırasında metal aksamda paslanma yapması bakırlı bileşiklerin olumsuz özellikleri olarak göze çarpmaktadır. Bu olumsuz özelliklerin giderilmesi için bakır, diğer metallerle veya tamamlayıcı etmenlerle birlikte kullanılmaktadır (Temiz, 2005).

Suda çözünen emprenye maddelerinin kullanımına başlanmasından sonra odun koruma endüstrisinde emprenye maddesi olarak en yaygın bakır/krom/arsenik (CCA) kullanılmıştır. Fakat çevre örgütleri tarafından yapılan baskılar nedeniyle CCA kullanımı önemli ölçüde düşüş göstermektedir. 2003 yılında ABD ve Kanada Sağlık Bakanlığı EPA ve Zararlı Yönetimi Düzenleme Kurumu (PMRA), Avrupa Komisyonu (AK), ve Avustralya Pestisitler ve Veteriner İlaçları Kurumu (APVMA) tarafından alınan kararla CCA kullanımı, Avrupa, Kanada, ABD ve Avusturalya'da konutlarda kullanımı tamamen yasaklanmıştır. Asya ve Afrika ülkelerinde ise kullanımı devam etmektedir (Read, 2003; Taşcıoğlu, 2004). CCA'nın telefon ve elektrik direkleri, demiryolu traversleri ve köprü elemanlarında kullanımı devam etmektedir. Fakat CCA üzerindeki bu baskılar nedeniyle emprenye maddesi üreticileri alternatif emprenye maddeleri arayışına girmişlerdir (Gezer, 2003).

Kanada ve Amerika’da yapılan çalışmalarda bakırın didesildimetil amonyum klorür (DDAC) ile kombinasyonunun bozunmaya karşı korumada etkili olduğu belirlenmiştir. ACQ içeriğindeki kimyasal maddeler değiştirilerek farklı bileşikler halinde kullanılabilir. Amonyaklı bakır bileşimi, amin bakır bileşimi ve hem amin hemde amonyak bakır bileşimi olarak üç farklı formda kullanılmaktadır (Temiz, 2005).

Farklı konsantrasyonlarda emprenye edilen %3 konsantrasyondaki bakır sülfat çözeltisi ile emprenye edilen kavak odun örneklerinin su itici etkinliğinin arttığı, su alma oranının ve nem içeriğinin azaldığı gözlenmiştir. Reçinenin bakır üzerinde fiziksel bir koruma sağladığı görölmektedir (Nguyen vd., 2013). Treu vd. (2011) tarafından yapılan çalışmada sıcak yağlı ısıl işlemin bakır yıkanmasını önemli ölçüde azalttığı ve dış ortam testi sırasında odun örneklerinin çatlamasının azaldığını gözlemlemişlerdir.

Bor maddesinin odundan kolay yıkanması oduna iyi difüze olamamasından kaynaklanmaktadır. Bor maddesi odun hücre çeperlerine fikse olmamakta, hücre çeperi ile reaksiyona girmemektedir. Bor bileşikleri hidroksil grupları ile kompleksler oluşturmaktadırlar. Bor odunda karboksilik asitler ve fenolik grupların hidroksilleri ile reaksiyona girerler. Borun karboksilat ve hidroksil gruplarına doğrudan fiksasyonu mümkün değildir (Filcock ve Vinden, 2000). Ramos vd. (2006) yaptıkları çalışmada boraks ve borik asit ile emprenye edilen örneklerdeki borun polisakkaritler ile etkileşiminin lignin ile olan etkileşiminden daha hızlı olduğu ve bunların 20 °C’de çok yavaş olduğunu bulmuşlardır. Borlu bileşikler odunda Van der Waals ve hidrojen bağı oluşturmaktadır. Bu zayıf bağlar borun su ile temas edilen dış koşullarda kolayca yıkanmasını açıklamaktadır.

Borun yıkanmasının azaltılması üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Yapılan çalışmaların bir kaçı aşağıda yer almaktadır. Bu çalışmaların tez çalışmamızdan farkı; tez çalışmamızda farklı kimyasalların kullanımı, bu maddelerin dış ortamda toprak ve toprak üştü testlerinin yapılarak alanda performanslarının araştırılmış olmasıdır. Yapılan bu çalışmalarda kullanılan su itici maddelerin görevi odunda bulunan hücresel ve kapilar boşlukların doldurulmasını temin etmekte ve suyun fiziksel olarak odun içine girmesini engellemektedir. Böylece hidrofobik maddeler odunun su almasını azaltarak borun yıkanmasını sınırlandırmaktadır (Obanda vd., 2008).

Baysal vd. (2006b) yaptıkları çalışmada, borun odundan yıkanmasını azaltmak için PEG-400 ve borik asit (BA) + boraks (BX) çözeltisi ile emprenyeyi takiben odun stiren (ST), metilmetakrilat (MMA), izosiyanat ve parafin-wax ile muamele edilmiştir. ST muamelesi borun yıkanmasını %60 oranında azalttığı görülmüştür. Bir diğer çalışmada BA, BX ve disodyum oktoat tetrahidrat (DOT) ile fenolformaldehit reçinesini birleştirerek emprenye edilen örneklerden çok az bor yıkanması gözlemlenmiştir. BA konsantrasyonu arttıkça yıkanma artmış; ancak tüm örnekler mantar ve termit saldırılarına karşı üstün koruma sağlamıştır (Yu ve Cao, 2009).

Yapılan literatür çalışmasında; odun örnekleri hidroksinaftalimid (NHA-H), borik asit ve DOT çözeltileri kullanılarak tek ve çift emprenye işlemine tabi tutulmuşlardır. İkinci emprenye işlemi ile yıkanan bor miktarının azaldığı ve NHA-H oranının artışı ile yıkanmanın azaldığını gözlemlemişlerdir. Borik asit ve % 1 NHA-H ile ayrı ayrı emprenye edilen odunda % 20 civarında bor kalmıştır. % 10 oranında DOT kullanılması durumunda odun içerisinde % 30 bor kalmıştır (Kartal ve Green, 2002). Yapılan bir başka çalışmada NHA-Na ve NHA-H'nin borun odundan yıkanmasındaki etkileri ile çürüklük ve termit dayanımına karşı etkisi incelenmiştir. NHA-Na ve NHA-H çözeltileri ile ikinci bir emprenye işlemine tabi tutulan örneklerde % 1 NHA-Na çözeltisi ile muamele edilen odunda yaklaşık olarak % 30 daha az bor yıkanmasının olduğu gözlenmiştir. Bor ve NHA maddeleri sinerjik etki oluşturarak mantar ve termit saldırılarına karşı etkili olmuşlardır (Kartal ve Imamura, 2003).

1.1 Çalışmanın Amacı

Yapılan tez çalışmasının amacı; su itici maddeler ile kombine edilen bakırlı ve borlu emprenye maddelerinden yıkanan bakır ve bor miktarının azaltılması, toprak üstü ve toprak testlerine karşı performanslarının incelenmesidir. Ayrıca oluşturulan kombinasyonların korozyon üzerine etkileri de incelenmiştir. Literatürde bakırlı ve borlu bileşikler üzerine oldukça fazla çalışmalar yapılmıştır. Çalışılan konular içerisinde; emprenye maddelerinin yıkanması, reçineli maddeler ile kombinasyonu sonucu bakır ve bor maddesinin yıkanmasının azaltılması, çürüklük mantarlarına karşı etkileri ve bakırlı emprenye maddelerinin korozyon oranları incelenmiştir. Fakat geleneksel bakırlı bileşiklerin, mikronize bakırlı bileşiklerin ve nano bor maddesinin toprak, toprak üstü testleri ve

korozyon testleri ile ilgili literatürde önemli boşluklar bulunmaktadır. Yapılan çalışma ile literatürdeki bu eksikliğin giderilmesi amaçlanmıştır.

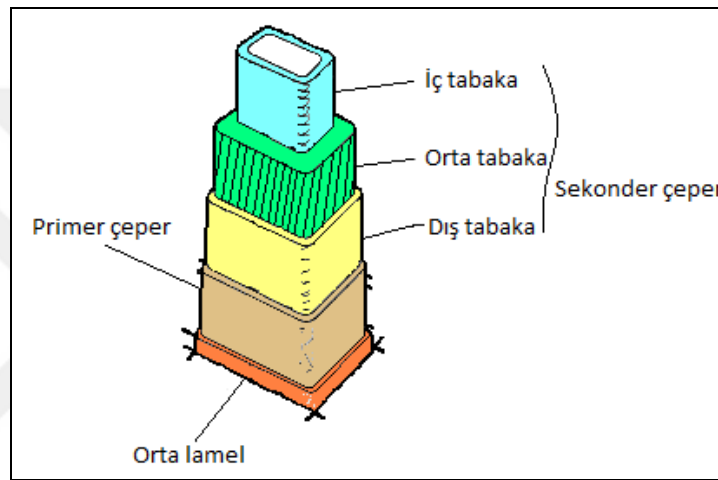
Bununla birlikte, ülkemizde emprenye endüstrisi son 20 yılda önemli oranda büyümüş, bakır içerikli maddeler halen emprenye sektörünün vazgeçilmez maddeleri olup, emprenyeli ürünler çit malzemesinden, bahçe mobilyasına hatta çocuk oyun parklarına kadar geniş alanlarda kullanılmaktadır. Bu sebeple, emprenye maddelerinin, çeşitli su itici maddelerle modifiye edilmiş varyasyonların ve güncel mikronize sistemler ile dış ortam performansının karşılaştırılması bir gereklilik olarak ortaya çıkmaktadır. Amaçlanan hedeflerin gerçekleşmesi halinde ağaç malzemeye nüfuz ettirilecek biyosit miktarını azaltılacak, maddelerden çevreye olan yıkanma miktarı minimize edilecek, endüstri ve bilim çevreleri tarafından modifiye bakır sistemleri üzerine olan ilginin artması düşünülmektedir.

Bu amaçlar doğrultusunda yapılan çalışmanın hedefleri aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır.

1. Borun yıkanmasının engellenmesi ya da geciktirilmesi konusunda ülkemizde ve dünyada yapılan birçok araştırmaya göre halen yapılabilirliği olan bir çözüm bulunamamıştır. Oluşturulan varyasyonlar ile hem alkali bakır kuat hemde borik asit maddelerinin odun örneklerinden yıkanmasını azaltarak dış ortam şartlarına daha dayanıklı hale getirilmesi,
2. Mikronize bakır kuat ve nano bor maddesinin toprak testlerinin Türkiye’de yapılması ile literatürdeki önemli bir eksiğin giderilmesi,
3. Emprenye sırasında metal aksam üzerinde neden olunan koroziyon etkinin azaltılması,
4. Bakırlı ve borlu bileşiklerin emprenye işlemi ile; fiziksel ve biyolojik bozunmalara karşı odunu tam anlamıyla koruyamayan su itici maddelerin etkinliğinin de iyileştirmesi hedeflenmiştir.

1.2 Odunun Temel Yapısı

Hücre çeperi tabakalardan oluşur. Bu tabakalar bir diğerinden oluşum zamanı, yapı ve kimyasal bileşimlerine göre farklılık gösterir. En belirgin yapısal fark mikrofibrillerin yönelişindedir (Şekil 1). Mikrofibriller hücre çeperinin çeşitli tabakalarında ya dağınık ya da aynı yönde uzanmaktadır. Aynı yönde uzanan mikrofibriller ince tabakalar meydana getirir. Bu tabakalar lamel olarak adlandırılır. Mikrofibriller hücrenin uzunluğuna olan eksenin sağına veya soluna dönüş yapar. Hücre eksenine mikrofibrilin yaptığı açıya fibril açısı denir.



Şekil 1: Hücre duvarı sistematığı (Hafızoğlu, 1995).

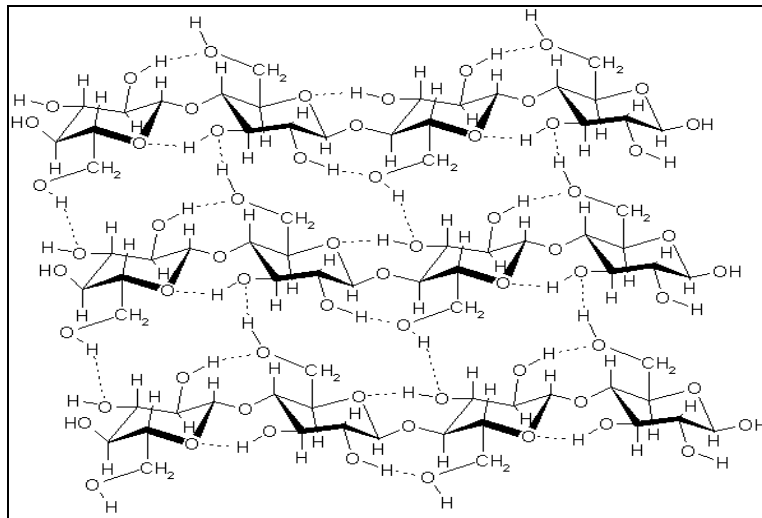
S1 (dış tabaka) tabakasının yaklaşık $\frac{1}{2}$ 'si lignin; geri kalan kısmı ise selüloz ve hemiselülozlardır. Selüloz zincirleri sağa sola spiral olarak kafes şeklinde dizilmişlerdir. Tabakada fibril açısı $50-70^\circ$ 'dir. S2 (orta tabaka) tabakası, hücre çeperinin en kalın tabakası olup en yüksek selüloz içeriğine sahiptir. Bu tabakada selüloz zincirleri lifler yönüne neredeyse paralel dizilmiş olup, eksene göre açı $10-30^\circ$ 'dir. S3 (iç tabaka) tabakası S1 'den daha ince ve daha gevşek bir yapıya sahip olup, mikrofibrillerin hücre eksenine yaptığı açı $50-90^\circ$ arasında değişir (Hafızoğlu, 1995).

1.2.1 Odunun Kimyasal Bileşenleri

Lignoselülozik yapı gösteren odunsu maddeler üç boyutlu, polimerik bileşikler olup selüloz, hemiselülozlar ve ligninden oluşmaktadır. Bu ana bileşiklere ek olarak yapısında düşük oranda ekstraktif madde ve bir miktar da kül ihtiva etmektedir (Rowell, 1990).

Odunsu hücre çeperi yaklaşık olarak % 50 selüloz, % 20–35 hemiselüloz, % 16–33 lignin içermektedir (Hafizoğlu, 1995).

Odun hücre çeperinin en önemli bileşeni olan selüloz moleküllerinin odundaki lifler yönünde uzanması, beraberinde odun-su ilişkilerini getirmekte ve odun koruma alanında çok büyük bir önem arz etmektedir. Bir bitki selülozunun polimerizasyon derecesi (bir selüloz zincirindeki glukoz birimlerinin sayısı) normal olarak 7500-15000 arasındadır. Odun hücre çeperinin en önemli bileşeni olan selüloz, β -D- glukopiranoz birimlerinin β -(1,4)- glikozidik bağlar ile birleşmesi sonucu meydana gelen bir homopolisakarittir. Selüloz molekülü doğrusal bir yapıya sahiptir ve β -D- glukopiranoz zincir birimleri sandalye konformasyonu şeklinde bulunurlar. Her glikoz anhidrit biriminde üç adet serbest hidroksil OH^- grubu vardır. Selüloz molekülünü oluşturan glikoz birimlerinin içerdiği higroskopik hidroksil grupları nedeni ile selüloz molekülleri suyu kendine bağlama yeteneğine sahiptir. Selüloz molekülleri düzenli ve düzensiz olmak üzere ard arda dizilen iki farklı yapı gösteren bölgeden oluşur. Düzenli kısımlardan düzensiz kısma geçiş belirgin olmayıp kademelidir. Selüloz moleküllerinin aynı yönlü ve birbirine sıkı kenetlendiği kısımlara kristal ya da kristalit adı verilmektedir. Kristal kısımlar arasında selüloz moleküllerinin düzensiz olarak bir araya geldiği amorf kısımlar bulunur. Odunun su alarak şişmesi, suyun boşluklardan içeri girip kristal ve amorf bölgelerdeki serbest OH^- gruplarını etkileyerek monomoleküler tabakalar oluşturmaları ve daha sonra mikrofibriller arasındaki boşlukları genişletmesi sonucu meydana gelir (şekil 2) (Berkel, 1970; Sjöström, 1993; Hafizoğlu ve Deniz, 2011).



Şekil 2: Selülozun kısmi yapısı (URL-1, 2017).

Hemiselülozlar, birbirinden farklı dallanmış gruplar içeren amorf bir heteropolisakkarittir. Şeker birimidir ve en önemli şeker birimleri; arabinoz, glukoz, ksiloz, mannoz, glukuronik asit ve galaktozdur. Hemiselüloz, lignin ve selüloz arasında bağlanma rolü oynamaktadır. Amorf bir yapıya sahiptir. Hemiselülozlar iki kategoriye ayrılmaktadır. Selülozanlar; mannan, galaktan ve glukozan gibi heksozanların ve ksilan, arabinan gibi pentozanların olduğu tek şekerli monomerlerden oluşmaktadır. Poliüronoidler ise fazla miktarda hegzuronik asit ve bazı metoksil, asetil, serbest karboksilik gruplar içeren hemiselülozlardır. Hemiselülozların bileşimi, özellikle yapraklı ve iğne yapraklı ağaç türlerinde olmak üzere oldukça farklıdır. Yapraklı ağaçlardaki hemiselüloz ksilan içeriği bakımından oldukça zengindir ve az miktarda da mannan içermektedir. İğne yapraklı ağaçların hemiselülozu ise mannan şeker birimince zengin olup, önemli miktarda da ksilan içermektedir (Adam, 2005).

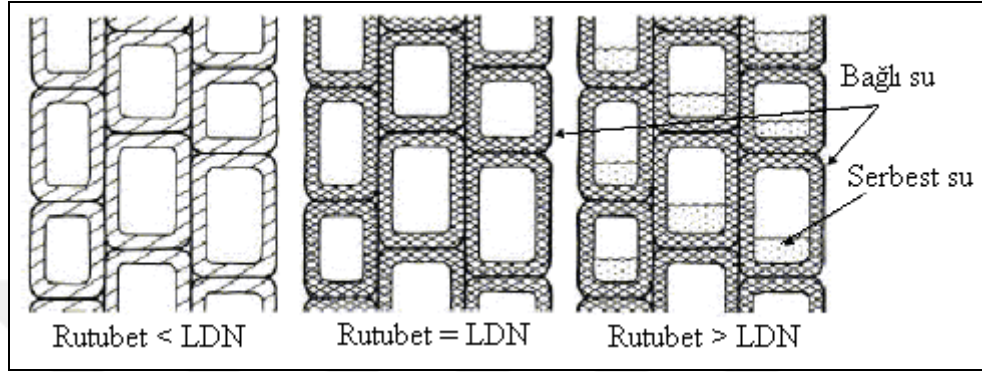
Lignin, odunun en önemli bileşenlerinden biridir ve yapraklı ağaç odunlarının % 20'sini, iğne yapraklı ağaç odunlarının ise % 30'unu oluşturur. Molekül yapısı itibarı ile fenilpropan birimlerinden oluşan lignin, üç boyutlu düzlemde dallanmış ve karmaşık yapılu bir polimer olarak yer almaktadır. Kimyasal yapısı tam olarak belirlenememiş olan ligninin polimerizasyon derecesi de kesin olarak bilinmemektedir. Ligninin üç boyutlu polimerleri C-O-C ve C-C bağlarından oluşmaktadır (Kırcı, 2009).

Odun ekstraktifleri, odunun petrol eteri, dietil eter, diklormetan, aseton, metanol ve su gibi nötral çözücülerde çözünebilen bileşiklerini kapsamaktadır. Kullanılan çözücü ve ekstraksiyon yöntemi gibi değişkenler, ekstraksiyonla elde edilen ekstrakt miktarını ve bu ekstraktın bileşimini etkileyeceklerinden açıklıkla belirtilmelidir. Ekstraktifler, zambak, yağ, reçine, şeker, mum, nişasta, alkaloid ve tanen gibi çok farklı kimyasal bileşenlerden oluşmaktadır. Ekstraktiflerin içeriği öz odun ve diri odunda olduğu gibi türler arasında da farklılıklar göstermektedir. Ekstraktifler oduna kendine özgü renk ve koku vermenin yanı sıra dış hava koşullarına dayanım, böcek ve mantar ataklarına karşı dayanıklılık da sağlarlar (Kırcı, 2009).

1.3 Odun Su İlişkilerini ve Su Alımını Azaltmayı Sağlayan Yöntemler

Odun çeşitli hücrelerden oluşmuş homojen olmayan bir materyaldir. Gözenekli yapıya sahip olan odun bu özelliği ile bünyesinde su tutabilmektedir. Suyun odun bünyesinde

bulunması üç farklı şekilde olmaktadır. Bunlar serbest su, bağlı su ve su buharı halindedir. Şekil 3’de gösterildiği gibi hücre boşluğu ya da lümende tutulan su “serbest su”; hücre çeperi içinde fibriller ve miseller arası boşluklarda tutulan su ise “bağlı su” olarak adlandırılmaktadır (Örs, 1986; Yıldız, 1988). Su buharı ise, hücre lümeni ve hücre çeperindeki boşluklarda yer almaktadır (Koski, 2008).



Şekil 3: Odundaki rutubet değişimi (Tomak, 2011).

Odunun en önemli olumsuz özelliklerinden biri su ile etkileşime girerek boyutlarında değişimler olmasıdır. Odun içerisindeki rutubet miktarındaki artma ve azalmalara bağlı olarak boyutlarında ve hacminde değişimler göstermektedir. Bu değişimler odunun çalışması olarak adlandırılmaktadır. Odun hidrojen bağlarıyla rutubeti çeken hidroksil grupları ve diğer oksijen içeren gruplardan oluştuğundan boyutları değişmektedir. Taze halde oldukça fazla miktarda su ihtiva eden odun, kurumaya bırakıldığında, bünyesinden öncelikle serbest su buharlaşmaktadır. Odunda serbest suyun tamamen buharlaştığı ve sadece hücre çeperi içerisindeki bağlı suyun bulunduğu duruma odunun “lif doygunluk noktası” (LDN) denilmekte ve bu noktadaki ortalama rutubet derecesi % 28 olarak kabul edilmektedir. Odun % 0 rutubet derecesi, yani tam kuru hal ile lif doygunluk noktası adı verilen % 28 rutubet derecesi arasında, bünyesine su alarak genişleyebilmekte veya bünyesinden su vererek daralabilmektedir (Berkel, 1970).

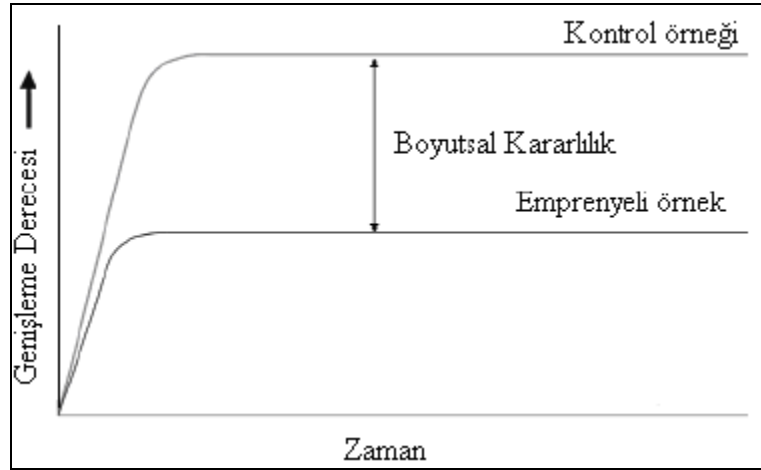
1.4 Boyutsal Kararlılık Sağlayan Yöntemler

Boyutsal kararlılık sağlayan yöntemler, odunda rutubet artışından kaynaklanan genişleme ve daralmayı azaltmak ve önlemek amacıyla kullanılmaktadır (şekil 4). Kimyasal modifikasyon yöntemleri en etkili yöntemler olarak bilinmektedir. Kimyasal modifikasyon hücre çeper bileşenleri ile kimyasal maddenin güçlü bir kovalent bağ oluşturması esasına

dayanmaktadır (Rowell ve Ellis, 1981). Fakat bu yöntemlerde asit ve baz kullanıldığı için odunda bir miktar yıkımlanmalar olmaktadır. Bu yöntem ile odunda boyutsal kararlılık, denge rutubet miktarını azaltmayı, biyolojik dayanım ve dış hava koşullarına karşı dayanımı iyileştirmeyi hedeflemektedir. Odun modifikasyonunda pek çok kimyasal madde/teknik kullanılmıştır (kimyasal çapraz bağlanma sağlayan maddeler, asetillendirme, furfurilasyon, silikon bileşikler, ısıl işlem, vb).

Rowell (2016) yaptığı çalışmada; asetillendirme ile odunun nem emiliminin azaldığını, bu durumun odunda bulunan -OH gruplarının asetil gruplarıyla yer değiştirmesinden kaynaklandığını bildirmiştir. Artan boyutsal stabilitenin odun hücre çeperlerinin asetil gruplarıyla doldurulmasından kaynaklandığını bildirmiştir. Hücre duvarlarında yer alan -OH gruplarının asetil gruplarıyla yer değiştirmesi odunun nem içeriğini azaltmakta, bu durum mantar gelişimini engellemektedir.

Furfuril alkol (FA) ile yapılan modifikasyon işlemlerinde FA odun içerisine kolayca girmekte ve kendiliğinden polimerizasyonu gerçekleşmektedir. FA hem hücre boşluklarını doldurmakta hem de hücre çeperleriyle bağ yaptığı için odunun fiziksel, mekanik özelliklerini iyileştirmektedir (Esteves vd., 2011; Li vd., 2017).

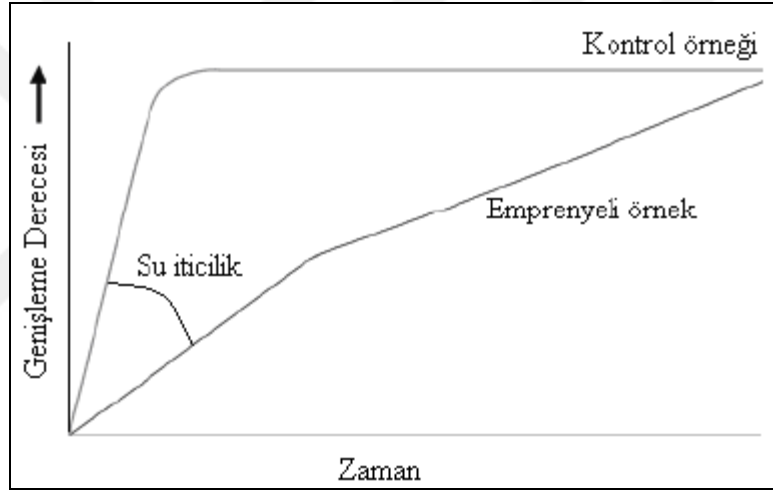


Şekil 4: Boyutsal kararlılık sağlayan yöntemlerde genişleme-zaman grafiği (Tomak, 2011).

1.5 Su İticilik Sağlayan Yöntemler

Bu grupta yer alan su itici işlemlerin etkisi, odunda artan sıvı su oranını kontrol etme ya da önleme yeteneği olarak açıklanabilir. Odunda su itici bir engel oluşturularak, su alma oranı

önemli ölçüde azaltılabilmektedir. Kullanılan maddeye bağlı olarak su itici maddeler hücre boşluklarını doldurmaktadır. Böylece odun yüzeyi hidrofobik özellik göstermekte ve su alma oranı azalmaktadır (Koski, 2008). Su itici maddeler odundaki rutubet artış oranını azaltmakta; fakat zamanla genişleme derecesi doğal haldeki odunla yaklaşık aynı olmaktadır (Şekil 5). Yani, bu yöntemlerde muamele edilmiş ağaç malzeme muamele edilmemiş ağaç malzemedan daha geç sürede fakat aynı derecede genişlemekte ve çalışmaktadır. Su itici maddeler odunun su alımını azalttığı için mantar ve diğer mikroorganizmaların gelişimini engellemekte veya yavaşlatmaktadır (Williams ve Feist, 1999). Su itici maddeler odun ile kimyasal bağ oluşturmamaktadır. Bu nedenle daldırma ve vakumlu emprenye ile oduna uygulanmaktadırlar. Bunun sonucunda odun ile su itici maddeler arasında zayıf Van Der Waals bağları oluşmaktadır (Koski, 2008).



Şekil 5: Su iticilik sağlayan yöntemlerde genişleme-zaman grafiği (Tomak, 2011).

Epoksitlendirilmiş keten yağının odunun fiziksel özelliklerini önemli ölçüde geliştirdiği ve dış hava koşullarına maruz kalmış odun yüzeylerinde küf oluşumunu engellediği belirtilmektedir (Jebrane vd., 2017). Yapılan bir başka çalışmada sarıçam odun örnekleri potasyum persülfat katalizörü kullanılarak hazırlanan epoksitlenmiş keten yağı ile emprenye edilmiştir. Fiziksel özelliklerin incelendiği çalışmada keten yağı ile muamele edilen örneklerde % 35-47 arasında su itici etkinlik sağlanmıştır (Cai vd., 2016).

Tall yağının etkinliğinin araştırıldığı bir başka çalışmada farklı çözücülerde çözünmüş (etanol, metanol, aseton ve su) tall yağının fiziksel özellikleri incelenmiştir. Tall yağı su ile emülsiyon oluşturularak hazırlanmıştır. Sarıçam örneklerinde en düşük su absorpsiyon

değeri % 20 konsantrasyonda hazırlanan tall yağı/su emülsiyonunda elde edilmiştir. Su alma oranı kontrol örneğine kıyasla % 66 oranında azalmıştır. Göknar örneklerinde ise % 20 konsantrasyonda metanol ile hazırlanmış örneklerde minimum su alma (% 41,34) elde edilmiştir (Can ve Sivrikaya, 2016).

1.6 Çevre Dostu, Biyolojik Olarak Bozunabilen Su İticiler

Emprenye maddelerinin çevreye verdikleri zarardan dolayı çevre örgütleri bu maddelerin yasaklanmasını istemektedir. Artan bu baskılar nedeniyle son yıllarda yenilenebilir çevre dostu ve atıl hale geldiklerinde biyolojik olarak bozunabilen kimyasal maddelerin kullanımına ağırlık verilmiştir. Biyolojik olarak bozulan maddeler çevre dostu olarak kabul edilmektedir. Bu maddeler doğal yollar ile bakteri, mantar ve diğer organizmalarca parçalanmaktadırlar. Fakat biyolojik olarak bozunabilen maddelerin tümü çevre dostu olarak kabul görmemektedir. Dikloro difenol trikloretan (DDT) biyolojik olarak bozulabilen zehirli bir maddedir. Doğal yağlar ve reçineler odundaki su oranını % 10 değerinin altına indirdiği için mantar gelişimini engellemektedirler. En yaygın olarak kullanılan yağlar; tall ve bezir yağıdır. Tehlike sınıfı 4 kullanım yerinde odun koruma endüstrisinde kullanılan emprenye maddeleri kadar iyi bir koruma sağlamaktadırlar (Koski, 2008; Tomak, 2011).

1.7 Suda Çözünen Emprenye Maddeleri

Suda çözünen kimyasalar çeşitli inorganik (bakır, krom, arsenik, flor, civa vd.) maddelerden oluşmaktadır ve bu maddeler suda çözünmektedir. Toz halinde veya sıvı konsantre halde bulunurlar (Tsoumis, 1991). Zabel ve Morrell'e (1992) göre su bazlı koruyucular odun yüzeyinden temizlenebilir ve boya kabul edebilirler. Bir diğer avantajları ise emprenye işlemi sırasında atmosferik kirleticiler olarak uçucu hidrokarbonların salınımında azalma olmasıdır. Fakat bu koruyucular ahşabın mekanik özelliklerini iyileştirememekte ve boyutsal kararlılık sağlayamamaktadır. Bazı su bazlı koruyucular su ile temas halinde odundan yıkanmakta ve korozyonu arttırmaktadır (Tsoumis, 1991; Walker, 2006).

Bakır/krom/arsenik (CCA), 1930 yılında geliştirilmiştir ve en yaygın olarak kullanılan suda çözünen emprenye maddesidir. Fakat günümüzde bu maddenin kullanımı bazı

lkelerce yasaklanmıştır. Çünkü arsenik maddesinin potansiyel kanserojen madde olduğu ortaya çıkartılmıştır. Farklı oranlarda bakır, krom ve arsenik içeren birçok formülasyon mevcuttur. En yaygın C tipi, suda çözünmüş % 47,5 krom trioksit, % 18,5 bakır oksit ve % 34 arsenik pentoksit içermektedir (Walker, 2006). CCA maddesinin koruma mekanizması Cr +6 değerlilikten Cr +3 değerine indirgenmesiyle olmaktadır. Cr +3 değerliliğinde olması fiksasyon işleminin tamamlandığı anlamına gelmektedir. Fiksasyon süresini birçok değişken etkilemektedir. En önemlileri ise odunun pH ve sıcaklık değerleridir (Zabel and Morrell 1992; Gezer, 2003). Eğer fiksasyon işlemi tamamlanmış ise CCA ile emprenyeli odun örneklerinden yıkanan bakır miktarı oldukça düşük olmakta, mantarlara karşı dayanımı oldukça yüksek olmaktadır. Yapılan alışmalarda CCA'ya alternatif olarak geliştirilen maddelerdeki yıkanma oranının CCA'dan daha yüksek olduğu görülmektedir (Townsend vd., 2001; Habicht vd., 2003; Dubey, 2005; Temiz vd., 2006).

Amonyaklı Bakır inko Arsenik (ACZA), nceki ACA formülasyonunun (Amonyaklı bakır arsenat (ACA) bir arındırma şeklidir. ACZA, bakır oksit (% 50), çinko oksit (% 25) ve arsenik pentoksit (% 25) içerir. Birçok ülkede arsenik bulunması nedeniyle yasaklanmıştır.

Asit Bakır Kromat, genel olarak bakır oksit (% 31,8) ve krom trioksit (% 68,2) içermektedir.

ACC içerisinde yer alan krom fiksasyonu CCA'da olduğu gibi değildir. Bu nedenle kullanılan yüksek oranda bakır, alan denemelerinde yıkanma göstermiştir. Bakırın yıkanarak uzaklaşması nedeniyle alan denemelerinde koruyucu bir etkinlik gösterememiştir. Yapılan bir başka çalışmada ACC maddesinden bakırın yıkanmasını azaltmak için odun örnekleri mikrodalga ile ön işleme tabi tutulmuşlardır. Fakat mikrodalga ile n muamele işlemi bakırın yıkanmasını azaltmamıştır (Ramezanpour vd., 2015).

Bakır-Krom-Bor (CCB) ve Bakır-Krom-Fosfat (CCP) genel olarak CCA maddesine benzemektedir, fakat bu maddelerde arsenik maddesinin yerini bor ve fosfat almıştır. Bu koruyucuların tümü Avrupa'daki Biyosidal rnler Direktifi tarafından yasaklanmıştır. Borlu bileşikler odun içerisinden kolaylıkla yıkanmaktadır. Bu nedenle su itici maddeleriyle kullanılmaları gerekmektedir (Obanda vd., 2008). Karakas vd. (2002),

bakır/krom/bor (CCB) ile emprenye ettikleri odunu kreozot ile ikinci kez emprenye işlemine maruz bırakmışlardır. 18 yıl sonra örneklerden yıkanan bor oranının toprakla temas eden kısımlarda % 52; orta kısımda % 43 olduğunu bulmuşlardır. Mazela (2007) yaptığı çalışmada, kreozot ve CCB ile emprenye edilen odundan piroliz ürünü olarak ekstrakte edilen odun katranının fungusit etkinliğini incelemiştir. Kreozot + CCB ile emprenye edilen odunun piroliziyle ekstrakte edilen odun katranının, odun koruyucu bir madde olarak bir potansiyel taşıdığı ve diğer emprenye maddeleri bileşiminde de kullanılabileceği belirlenmiştir.

Alkali Bakır Kuat (ACQ), krom ve arseniğe getirilen kısıtlamalar nedeniyle CCA maddesine alternatif olarak geliştirilmiştir. Formülasyonda yer alan bakır, mantar ve böceklere karşı koruma sağlamaktadır. Bakıra toleranslı mantar ve böceklere karşı ise dörtlü amonyum bileşikleri (kuat) formülasyonda yer almaktadır. ACQ, bakır oksit (% 66) ve dörtlü amonyum bileşikleri (% 34) kombinasyonudur. ACQ'nun çeşitli formülasyonları geliştirilmiş ve pazarlanmıştır. Ancak en yaygın olanı B ve D türüdür. Bakır çözündürücü madde olarak amonyak kullanılıyorsa Tip B, etonolamin kullanılmışsa Tip D olarak adlandırılmaktadır. ACQ emprenye maddesi son yıllarda en çok kullanılan su bazlı emprenye maddelerindendir. Fakat düşük boyut stabilizasyonuna sahip olması en önemli dezavantajıdır (Yu vd., 2017).

Bir diğer su bazlı emprenye maddesi bakır azol (CA)'dir. Bakır azol, % 96 oranında bakır ve % 4 tebukonazol içermektedir. Bakır HDO, bakır oksit, borik asit ve bis-N-sikloheksildiazenyumdioksi bakır gibi üç aktif maddeden oluşur (Walker, 2006).

Bakır azol maddesinin etkinliğini arttırmak için % 2,4 konsantrasyonda hazırlanan çözelti içerisine % 5, 10 ve 15 oranında parafin ve % 0,5, 1 ve 2 oranında silikon katılarak sarıçam odun örnekleri emprenye edilmiştir. Ayrıca bakır azol ile emprenye işlemi sonrasında örneklerin yüzeylerine boya işlemi uygulanmıştır. Emprenye edilen odun örnekleri fiksasyon işleminin tamamlanmasının ardından 6, 12 ve 24 ay süreyle dış ortam testine maruz bırakılmışlardır. 24 ay süre sonunda en düşük renk değişimi boya uygulanmış örneklerde elde edilmiştir. Ayrıca silikon ve parafin uygulanmış örneklerde de düşük toplam renk değişimleri elde edilmiştir. Bakır azol çözeltisi içerisine parafin ve silikon katılmasıyla bakırın yıkanmasında azalmalar gözlenmiştir (Sivrikaya vd., 2017).

Boratlar, sodyum tetraborat, sodyum pentaborat, borik asit, çinko borat (ZB) ve disodyum oktabat tetrahidrat (DOT) 'den hazırlanan formülasyonları içerir. Boratların avantajları, düşük memeli toksisitesi, mantarlara ve böceklerle karşı etkinlik ve düşük maliyettir. En büyük dezavantajı ise emprenyeli odundan kolayca yıkanmalarıdır (Walker, 2006). Bu sorunun ortadan kaldırılması için birçok çalışma yapılmıştır. Örneğin, Jebrane ve Heinmaa (2016) yaptıkları çalışmada bor'un yıkanmasını azaltmak için karboksifenilboronik asidin vinil esteri ile önemli sonuçlar ortaya koymuşlardır. Bor, ahşap malzemede hidroksil grupları ile vinil ester arasındaki transesterifikasyon sonucunda kovalent bağ ile ahşaba sabitlenmektedir (Jebrane ve Heinmaa, 2016).

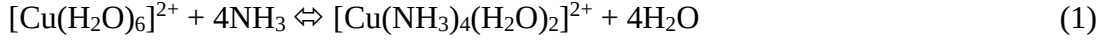
Çinko naftenat, triazoller, IPBC (3-İyodo-2-propinil bütıl karbamat) gibi birçok çeşit su bazlı koruyucular da vardır. IPBC özellikle mantarlara karşı yüksek direnç göstermektedir (Feng vd., 2017).

1.8 Emprenye Maddelerinin Odunla Etkileşimi

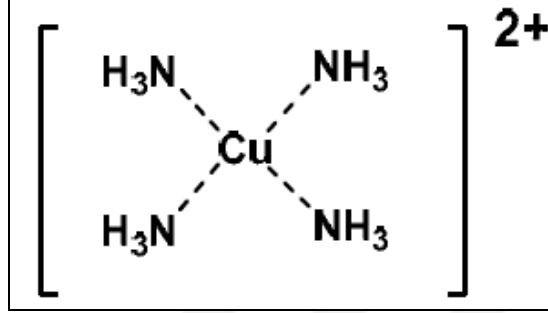
Bakır veya bor içeren emprenye maddeleriyle odun arasındaki etkileşim, hem emprenye maddesinin performansı hem de çevresel etkileri bakımından önemlidir. Odunun selüloz, hemiselülozlar ve lignin gibi karmaşık yapılardan oluşması ve değişik reaktif grupları içermesi (karbonil, eter, asit, hidroksil) nedeniyle ağaç türleri arasında yapısal farklılıklar görülmektedir. Bu farklılıklar kimyasal maddelerin odundaki fiksasyonunu etkilemektedir (Temiz vd., 2004a).

Bakır içeren emprenye maddeleri ile odun bileşenleri arasındaki kimyasal ve/veya fiziksel etkileşimler yoğun bir biçimde araştırılmış ve bakırın fiksasyon mekanizması belirlenmeye çalışılmıştır (Temiz vd., 2004b; Lee, 2011).

Bütün kimyasallarda olduğu gibi bakır (II) de diğer kimyasallarla reaksiyona girerek stabilize olma eğilimindedir. Suda, bakır (II) iyonları heksaaquakopper(II) iyonlarının oluşturulmasıyla stabilize edilebilir, ve altı su $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ molekülü ile bağlanır. Sisteme amin veya amonyak molekülleri eklendiği zaman, daha kararlı yapı oluşturmak için amin/amonyak su moleküllerinin yerini almaktadır. Bu duruma ligand değişimi denilmektedir (Eşitlik 1).



Amonyak da mükemmel bir Lewis tabanı olup, her Cu^{2+} iyonunu çevreleyen dört amonyak molekülü ile bakır amonyum kompleksi oluşturmak için bakır katyonu ile birleşmektedir (Şekil 6) (Kotz vd., 2009).



Şekil 6: Bakır-Amonyak kompleksi (Kotz vd., 2009).

Gezer (2003) yaptığı çalışmada, ligninde bulunan guayasil lignini ile amonyağın, bakır-nitrojen-lignin kompleksleri oluşturarak stabil hale geçtiğini bildirmiştir.

Hughes vd. (1994) yaptıkları çalışmada, Bakır amin bazlı formülasyonlar için, Elektron Paramanyetik Rezonans Spektroskopisi (EPR) kullanarak, bakırın, yıkanmadan sonra bile 3 veya 4 azot atomu ile kompleks oluşturduğunu gözlemlemişlerdir. Azot içermeyen sistemler için, bakır odunda dört oksijen atomuna ve suyun iki oksijen atomu molekülüne bozulmuş oktahedral bir düzende komplekslenmiştir.

Kamdem ve Zhang'ın (2000) izole ettikleri holosellüloz, lignin ve ksilanın bakır maddesini önemli ölçüde absorbe ettiği, fakat selülozun bakır çok az absorbe ettiğini göstermişlerdir. Örnekler % 0,5 bakır amin çözeltisi ile muamele edildiğinde, bakır alımı selülozda % 0,1'den az iken, ancak yüksek karboksil grupları içeren oksitlenmiş selülozda % 0,63 'lük bir alım olmuştur. Fakat, Hoffmann vd. (2003) tarafından yapılan çalışmada bakır amin komplekslerinin odunun selüloz moleküllerine bağlandığını tespit etmişlerdir.

Jiang ve Ruddick'in (1999) bulgularına göre X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve Fourier Dönüştürülmüş Kızılötesi Spektroskopi (FTIR) kullanılarak yaptıkları çalışmada Ligand olarak etilendiamin (Cu-En) kullanmışlardır. FTIR sonuçları, Cu-En komplekslerinin, kararlı kompleksler oluşturmak üzere odunun içindeki karboksilik asit ve

fenolik gruplarla reaksiyona girdiğini göstermiştir. XPS sonuçları ise bakır ile guaiacyl ligninin bakır amonyak reaksiyonlarındaki gibi davranış sergilediğini göstermişlerdir. Cheng ve Wu'nun (2017) yaptıkları çalışmada bakır oksitin ligninde bulunan β -O-4 bağlarıyla kuvvetli bağ oluşturduğunu ortaya koymuşlardır.

Borlu emprenye maddeleri oduna kolayca difüze olabilen maddelerdir. Bu nedenle su ile temas etmeleri durumunda odundan kolayca yıkanabilmektedirler. Borun oduna kolayca difüze olması ve odundan kolayca yıkanması bor moleküllerinin hücre çeperine fiks olmamasıdır. Bor hücre çeperi ile reaksiyona girmez, ancak hidroksil grupları ile kompleksler oluşturabilir. Borun absorpsiyonu için karboksilik asitler ve fenolik grupların hidroksillerinin varlığı önemlidir. Borun karboksilat ve hidroksil gruplarına doğrudan fiksasyonu mümkün değildir (Filcock ve Vinden, 2000). Borik asit maddesinin oduna bağlanmasında fiziksel adsorbsiyon önemli olup, borlu bileşikler Van der Waals ve hidrojen bağları oluşturmakta, bu zayıf bağlar da borun su ile temas edilen dış koşullarda kolayca yıkanmasını açıklamaktadır (Ramos vd., 2006).

1.9 Emprenye Maddelerinin Adsorpsiyonunu Etkileyen Faktörler

1.9.1 Odun Yapısının Emprenye Üzerine Etkisi

Odunun yapısı türden türe göre değişiklikler göstermektedir. İğne yapraklı ağaçlar yapraklı ağaçlardan farklıdır ve bu grupların her birinde tek tek türler arasında farklılıklar bulunmaktadır. Aslında, aynı ağacın içinde bile farklılıklar bulunmaktadır. Çünkü öz odun yapı olarak diri odunla aynı olsa bile diri odunda olmayan maddeleri içermektedir. Bütün bu farklılıklar emprenye maddelerinin oduna absorpsiyonunu etkilemektedir (MacLean, 1952).

Geçirgenlikte en büyük fark diri odun ile öz odunu arasındadır. Odunda bulunan diri odun canlı xylem hücrelerinden oluşmakta ve fizyolojik olarak aktiftir. Bu nedenle, hemen hemen tüm diri odun (hem iğne yapraklı ağaçlar hem de yapraklı ağaçlar) iyi geçirgendir (emprenye edilebilir). Öz odun, çeşitli organik maddeleri içeren ve ekstraktif olarak bilinen, xylem'in fizyolojik olarak ölü kısmı tarafından oluşturulmuştur. Bu nedenle öz odunun emprenye edilmesi zordur (Panshin ve de Zeeuw, 1980). Ak ladin ve karaçam gibi

türler çok küçük reçine kanallarına sahiptir. Bu türler genellikle öz odunda daha az geçirgendir ve emprenye edilmeleri zordur (MacLean, 1952).

İğne yapraklı ağaçların yaz odunları ilkbahar odunlarına kıyasla daha fazla geçit içermektedir. Bu nedenle iğne yapraklı ağaçların yaz odunları ilkbahar odunlarına kıyasla daha geçirgendir. Yaz odunu hücre geçitlerinin kollaps oluşturması ilkbahar odunu hücrelerine göre daha zor olduğu için geçirgenliğinin yüksek olduğu kanaatine varılmıştır (Walker, 2006).

Odun örneklerin rutubet içeriği, yüksek rutubet içeriğine sahip odun örneklerinin geçit genişlikleri daha düşük rutubet içeriğine sahip odun örneklerinin geçit genişliklerinden daha fazladır. Norveç ladini (*Picea abies* (L.) Karst.) ve akçaağaç (*Acer pseudoplatanus* L.) tam kuru halde ve % 95 rutubet ortamında ısıtılma maruz kalmışlardır. Yapılan ölçüm sonuçlarına göre rutubetin artışıyla geçit çaplarının artış gösterdiği ve ısıtılma uygulamasıyla çapı 6 mikrometreden küçük geçitlerin artış gösterdiği ortaya konmuştur. Ayrıca ladin odununda tam kuru halde yapılan ısıtılma işlemi, akçaağaç odununda ise rutubetli halde yapılan ısıtılma işleminin kollaps oluşumunu arttırdığı sonucuna varılmıştır (Zauer vd., 2014).

1.9.2 Odunun Permabilitesi ve Retensiyon

Permabilite, emprenye sırasında sıvıların akışını sağlayan odunun esas özelliklerinin başında gelmektedir. Genel olarak, sıvıların poröz bir yüzeyden basınç altında geçişlerinin hızlılığı veya yavaşlılığıdır. Odunun anatomik yapısı, por genişliği, geçit aspirasyonu ve rutubet oranı permabiliteyi etkilemektedir.

Radyal yöndeki akış genellikle öz ışınları yoluyla meydana gelmektedir. Radyal yöndeki permabilite teğet yöndeki permabiliteden daha fazladır.

Rutubet oranı emprenyeyi etkileyen en önemli faktördür. Fazla rutubet odunda boşluk hacmini azalttığı için arzu edilen emprenye maddesi geçişi sağlanamamaktadır.

Bazı odun türlerinin emprenye edilebilirliği zordur. Bu nedenle çeşitli yöntemler kullanılarak emprenye edilebilirlikleri artırılmaktadır. Hermoso ve Vega (2016) yaptıkları

çalışmada mikrodalga ön işleminin okalıptüs (*Eucalyptus globulus*) odununun emprenye edilebilirliğinin araştırıldığı çalışmada; mikrodalga ön işleminin odunun retensiyon değerlerini arttırdığını, fakat yüksek enerjide kullanılan mikrodalga işleminin odunun degradasyonuna sebep olabileceğini vurgulamışlardır. Mikrodalga ön işleminin ladin odunda vakum ve basınç emprenye işleminden sonra odunun su alımını arttırdığı bulmuşlardır (Treu vd., 2008).

1.10 Odunun Degradasyonu

Fotodegradasyon (uzun dalga, kısa dalga UV) ve oksidasyon dış hava koşulları ile alakalı en önemli etmenlerdir. UV ışığını emen veya yansıtan kaplamalar veya filmler, odun degradasyonunu geleneksel olarak önleme yöntemleridir.

Odunun ısı yoluyla bozunması yaklaşık olarak 100 °C civarında başlamaktadır. Artan ısı ile odunda renk değişiklikleri, ciddi mukavemet kayıpları, higroskopiklik azalması, ağırlık kaybı ve CO, CO₂, CH₄ ve su buharı gibi gazların oluşması sözkonusudur.

Odunun kimyasal bozunması güçlü asitler, bazlar, oksitleyici ajanlar veya bazı organik çözücülerden kaynaklanabilir (Zabel ve Morrell, 1992).

Odun tahrip edici böcekler ahşap kullanım yerlerinde önemli zararlara neden olmaktadır. Alt çene kemikleri ile odunu çiğneyerek zarar verirler. En önemli odun tahrip edici böcekler termitler (Isoptera sınıfı) ve böceklerdir (Coleoptera sınıfı). Tüm termitler selülozik materyalden beslenirler. Odun materyaline saldıran en şiddetli böcekler *Anobium punctatum*, *Hylotrupes bajulus* ve *Lyctus brunneus*'dur (Walker, 2006). Isıl işlem uygulanmış odun türlerinin (Sarıçam (*Pinus sylvestris*), doğu ladini (*Picea orientalis*), dişbudak (*Fraxinus* spp.), tali (*Erythrophleum ivorense*) ve iroko (*Chlorophora excelsa*)) mantar, böcek ve termit zararlılarına karşı dirençlerinin araştırıldığı çalışmada; ısıl işlemin mantarlara karşı odunun direncini önemli ölçüde arttırdığı ve ısıl işlem süresinin artışıyla mantar direnci artış göstermiştir. Ayrıca böcek ve termit saldırısına karşı da odunun dayanımı arttırılmıştır (Sivrikaya vd., 2015).

Renk ve küf mantarları rutubetli halde bulunan (taze kesilmiş) ağaç malzemedeki gelişim gösterirler. Basit şekerler ve hücre lümenlerinde bulunan diğer karbonhidratları tüketerek

saprofit olarak yaşayan organizmalardır. Odun hücre duvarlarında herhangi bir tahribat yapmazlar, fakat odunda önemli ölçüde görünüm kuruslarına ve odunun ekonomik değerinin düşmesine neden olurlar. Bakteriler odun yüzeyinde yaşarlar. Paranşim hücrelerini ve geçit membranlarını tahrip ederler. Bu durum odunun geçirgenliğini arttırmaktadır (Paril, 2016). Bakteriye maruz bırakılan ladin odun örneklerinin emprenye edilebilirliğinin araştırıldığı çalışmada, örneklerde % 1,68 oranında ağırlık kayıplarının olduğu gözlenmiştir. Sadece % 2 konsantrasyonda CCA-C ile emprenye edilen örneklerde 722 ppm olan bakır konsantrasyonu bakteri ön işlemi ile 1367 ppm değerine yükselmiştir. % 2 konsantrasyonda CBA-A çözeltisiyle emprenye edilen örneklerde 2319 ppm olan bakır oranı bakteri ön işlemi ile 2730 ppm değerine yükseltilmiştir (Yıldız vd., 2011).

Yumuşak çürümeye Ascomycotina ve birçok Deuteromycotina mantarları neden olur ve genellikle ıslak veya yüksek rutubetli ortamlarda ahşabın yüzeyine saldırırlar. Tipik olarak S2 hücre duvarı katmanları içerisinde konik uçlara sahip oyuklar üretirler. Yüksek konsantrasyonda kreozot ile emprenye edilen odun örneklerinin toprakla temas ettiği koşullarda yumuşak çürük oluşabilir. Yumuşak çürüklük oluşturan *Phialophora* spp. mantarı bazı odun koruyucularına karşı toleranslıdır (Paril, 2016).

Esmer çürüklük mantarları, genellikle iğne yapraklı ağaç türlerinde tahribat yapmaktadırlar. Selüloz hızlı bir şekilde depolimerleşmektedir. Lignini çok az değiştirirler. Çürümüş odun tekrar kuruması halinde kübik çatlaklı, kahverengi bir renk almaktadır. Esmer çürüklük mantarları öz ışınları vasıtasıyla odun dokularında kolonileşmektedirler. *Serpula lacrymans* mantarı ihtiyacı olan suyu miselyum (hif kitleri) vasıtasıyla taşımakta ve odunu ıslatabilme yeteneğine sahiptir. Bu mantarlar binalarda tahribat yapan en etkili mantarlardır. *Gloeophyllum trabeum* mantarı yumuşak çürüklük mantarına benzeyen elmas desenli çürüme yapmaktadır. *Coniophora puteana*, enzimleri sayesinde selülozun tamamını parçalamakta ve lignin büyük ölçüde değişmeden kalmaktadır. Böylece odun belirgin bir kahverengi renk almakta ve yapısal olarak güç kaybetmektedir (Paril, 2016).

Beyaz çürüklük mantarı hem iğne yapraklı ağaç türlerinde hem de yapraklı ağaç türlerinde etkili olmaktadır. Hemiselülozlar, selüloz ve lignin eşit oranda tahrip edilmektedir (Catto vd., 2016). Mantar hüfleri çürüklük boyunca odun hücre lümenlerine yerleşmişlerdir. *Poria placenta* yüksek nem isteğine sahip bir beyaz çürüklük mantarıdır. Fakat büyüme ve

çürüme süreci *Serpula lacrymans* mantarına benzemektedir. *Trametes versicolor*, *Phanerochaete chrysosporium*, *Phlebia radiata* beyaz çürüklük yapan diğer önemli mantar türleridir (Zabel ve Morrell, 1992; Richardson, 1993; Goodell vd., 2003; Walker 2006).

Odunda beyaz çürüklüğü önlemek için yapılan çalışmalarda yüksek nitrojen içeriğinin lignin degradasyonunu azalttığı, paranzim hücrelerinin parçalanmasının teşvik edildiği bildirilmektedir (Kirk vd., 1978; Schubert vd., 2011). Ayrıca odunda bulunan hidroksil gruplarının polimerlerle modifikasyonu beyaz çürüklüğe karşı odunun dayanımını arttırmaktadır. Çünkü odun rutubet içeriğinin azaltılması (< % 20) ve hücre duvarlarında bulunan mikro geçitlerin modifikasyonu mikroorganizmaların hücre duvarlarının içine girmesini engellemektedir (Li vd., 2013; Thybring, 2013; Kielman vd., 2014; Treu ve Larnoy, 2016)

1.10.1 Doğal Dayanım

Mantar ve böcek saldırılarına karşı öz odun nispeten diri oduna göre yüksek ekstraktif madde içeriğinden dolayı daha dayanıklıdır. Tablo 1’de bazı ağaç türlerinin öz odun kısımlarının mantarlara karşı doğal dayanıklılıkları verilmiştir (Tsoumis, 1991).

Tablo 1: Bazı odun türlerine ait doğal dayanıklılık sınıfları (Tsoumis, 1991).

İğne yapraklı ağaç odunu	Dayanıklılık	Yapraklı ağaç odunu	Dayanıklılık
Gökmar	3	Kayın	5
Melez	2	Yalancı Akasya	2
Sarıçam	4	Karaağaç	4
Ladin	5	Akçaağaç	5
Dişbudak	5	Beyaz Meşe	2
		Kavak	5

Dayanıklılık sınıfları aşağıda verilmiştir.

1: çok dayanıklı; 2: dayanıklı; 3: orta derece dayanıklı; 4: az dayanıklı; 5: dayanıksız

1.11 Dış Ortam Koşullarında Odunu Bozunduran Etmenler

Ağaç malzeme herhangi bir koruyucu işlem görmeden dış ortam şartlarına maruz bırakıldığında; ultraviyole ışığın bozundurucu etkisi, yıkanma, odun hidrolizi ve su ile şişmesi, renk bozukluğu ve çürüklük yapan mikroorganizmalar gibi faktörlerin etkisi altında kalır. Odundaki kimyasal değişimler, renk değişimleri, mikroskobik değişimler, fiziksel değişimler ve biyolojik etmenlerin sebep olduğu değişimler belirli bir zaman etkisi sonunda oluşmaktadır. Bu bozunma olayında ana etmenler UV ve yağmur etkisi olup, bu durum literatürde “weathering (dış hava koşulları etkisi)” olarak adlandırılmıştır.

Işık, dış ortam koşullarına maruz bırakılan odun yüzeyinde, toplam güneş ışığının 200-400 nm dalga boyu aralığındaki UV ışını etkisiyle odun bileşenlerinin % 60 'ının; özellikle ligninin kimyasal reaksiyon sonucu parçalandığı rapor edilmiştir. Bu nedenle, güneş ışığına maruz kalan odunu renk değişimi sarımsı ya da kahverengimsi olmakta ve daha sonra grileşme oluşmaktadır. Bu değişiklikler yüzeyseldir, sadece 0,05-0,5 mm'lik bir derinlikte oluşmakta ve özellikle UV ışını ligninin odun yüzeyindeki kimyasal bileşenlerini değiştirerek fotodegradasyonu başlatmaktadır. Görülebilir ışık, odunda kızıl ötesi ışıktan daha derine geçmektedir. UV ışını odun yüzeylerinde en fazla birkaç milimetre derine inmektedir. Işık odunun rengini kahverengine dönüştürür, ancak UV ışını odunu kızılötesi ya da görülebilir ışıktan çok daha hızlı kahverengine dönüştürmektedir. Odunda UV ışını absorpsiyonu, lignin ve lignin gibi maddeler nedeniyle önceliklidir.

Odun rutubeti, odunun alt yapısı içindeki boşlukları genişleterek ışığın daha derinlere penetrasyonunu sağlayarak serbest radikal oluşumunu arttırmaktadır.

Williams vd. (2001a) tarafından yapılan çalışmada, örneklerin güneşe maruz kalma açısının önemi araştırılmıştır. Douglas göknarı, Loblolly çamı (*Pinus taeda* L.), güney çamı, sedir, kırmızı meşe (*Quercus rubra* L.) ve kavak ile yaptığı çalışmada 45° açıyla yerleştirilen örneklerde meydana gelen erozyonun 90° derecede yerleştirilen örneklerden daha fazla olduğunu ortaya koymuştur. Bazı türlerde erozyon 45°'de iki kat daha fazla bulunmuştur. Çoğu türlerde 0° ile 45° arasında çok az fark göstermiştir. Yatay örneklerde (0°) UV radyasyonu daha fazla olmasına rağmen, yatay örneklerde su ile yıkanmanın az olması, yüzeylerde kirlerin birikmesi örnek yüzeylerini erozyona karşı korumuştur. 0-45° odun yüzeylerinde fazla degradasyon meydana gelmesi bu açıyla kullanılacak ahşap

malzemenin kullanım ömrünü kısaltmaktadır. Ortalama erozyon oranı göknar türünde 30 µm/yıl ve Loblolly çam' ında 25 µm/yıl bulunmuştur. Diğer iğne yapraklı ağaç türlerinde bu oran daha düşüktür.

Evans'a (1996) bulgularına göre, monteri çamından (*Pinus radiata*) elde ettiği ince kaplamaları farklı açılara maruz bırakarak örneklerin ağırlık kayıplarını hesaplamıştır. 90° 'de % 17,0, 70° 'de % 25,6, 60° 'de % 29,4, 45° 'de % 31,8 ve 0° 'de % 34,1 ağırlık kaybı değerleri elde etmiştir. Mevsimsel etkilerin erozyon üzerine etkisinin olduğu, kışın daha yavaş erozyon oluştuğunu belirtilmektedirler (Raczowski, 1982; Evans, 1996).

Dış ortam koşullarında odun özelliklerine etkileyen bir diğer etmen sıcaklıktır. Fakat sıcaklık odun örneklerinde su ve UV kadar önemli etki yapmamaktadır. Fakat sıcaklık artışı ile fotokimyasal reaksiyonlarda artış gözlenmektedir. Ayrıca odunda çatlak oluşumunda neden olmaktadır. Bunun nedeni odundaki suyun donması ve erimesi olarak gösterilebilir (Temiz, 2005).

Oksijen molekülleri serbest radikaller ile tepkimeye girerek polimerik epoksi radikalleri ve peroksitler oluşturmaktadırlar. Bu yüzden oksijen, serbest radikallerin oluşumunu sağlamakta ve ışık etkisiyle weathering üzerinde önemli bir rol oynamaktadırlar (Temiz, 2005).

1.12 Dış Ortam Koşullarında Odunun Yapısında Meydana Gelen Değişiklikler

1.12.1 Kimyasal Değişiklikler

Dış hava koşullarının odun materyeli üzerinde meydana getirdiği değişiklikler hakkında birçok çalışma bulunmaktadır. UV ışınları odun yüzeyinde serbest radikaller oluşturmakta, oluşan bu serbest radikaller oksijen ve suyun etkisiyle kolaylıkla parçalanan hidrojen peroksit üretmektedir (Feist ve Hon, 1984). Oluşan bu serbest radikaller, ligninin bozunmasına, selüloz ve hemiselülozların zincirlerini parçalayarak bu yapıların fotooksidasyonuna sebep olmaktadır (Pandey, 2005). Bu konuda birçok çalışma yapılmasına rağmen odun kimyasal yapısında meydana gelen bozunma mekanizması tam olarak anlaşılmamaktadır. Odun yüzeyinin, fotodegradasyonunun genel bir mekanik şema olarak gösterimi ya da genel bir fotooksidasyonu Şekil 7'de verilmiştir. Şekil 7'de

Şekil 7: Odunun fotodegradasyonunun mekanizması (Feist ve H

Şekil 7: Odunun fotodegradasyonunun mekanizması (Feist ve H

Williams, 2005b). Kataoka ve Kiguchi (2001) tarafından yapılan çalışmada, 1510 cm^{-1} ve 1730 cm^{-1} piklerinin derinliğinde yapılan ölçümde 1510 cm^{-1} ve 1730 cm^{-1} piklerinin

lemlenmiştir.

Yapraklı ağaçlarda zenon lambalarıyla yapılan yaşlandırma işlemi 1430 cm^{-1} de bulunan asetil gruplarının C=O bağı azalmakta, karboksilik grupların arttığı gözlemlenmektedir. 1430 cm^{-1} 'de bulunan selülozun kristal zonları yaşlandıkça etkilenmektedir. Ayrıca, zenon lambalarıyla yapılan 30 saatlik yaşlandırma işlemiyle odun örneklerinde önemli oranda ağırlık kayıpları meydana gelmiştir.

24

Odunun rutubeti odunun yüzey kimyasını ve mekanik özellikleri önemli oranda etkilemektedir. Odun rutubetindeki artış mekanik özelliklerin azalmasına neden olmaktadır. % 1 oranında rutubet artışı mekanik özellikleri % 10-20 oranında değiştirmektedir. Odunun nem içeriği 3340 cm⁻¹ ve 1635 cm⁻¹ piklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu pikler odunda bulunan hidroksil ve karboksil grupları ile ilişkilidir ve nem içeriğinin artışıyla artış göstermektedirler. Odunda bulunan hidroksil ve karboksil grupları odunun su alımından etkilenmektedir (Mvondo vd., 2017).

1.12.2 Fiziksel Değişiklikler

Odunda fiziksel olarak en belirgin değişiklik odunun renginin değişmesidir. Işığın etkisiyle odun, daha açık ya da daha koyu renk almaktadır. Gri, kırmızımsı ve kahverengi renklere dönüşmektedir. Genel olarak güneş ışığına maruz kalan odun yüzeylerinde sarılaşma ve/veya kahverengileşme başlamakta ve süre arttıkça yüzey gri renk almaktadır. Bununla birlikte koyu renkli odunlar daha açık, açık renkli odunlar ise daha koyu bir renk kazanmaktadır (Kılıç ve Hafızoğlu, 2007).

Odunda renk değişikliği ekstraktif veya organik maddelerin parçalanması kadar lignininde bozunmasıyla oluşmaktadır. Odunda ligninin orta lamelde fazla bulunmasından dolayı degradasyon yüksek oranda bu kısımda meydana gelmektedir. Hem iğne yapraklı ağaçlarda hem de yapraklı ağaçlarda degradasyon orta lamelde gerçekleşmektedir. Ayrıca, yapraklı ağaçlarda traheler de tahribata uğramaktadır (Williams, 2005a).

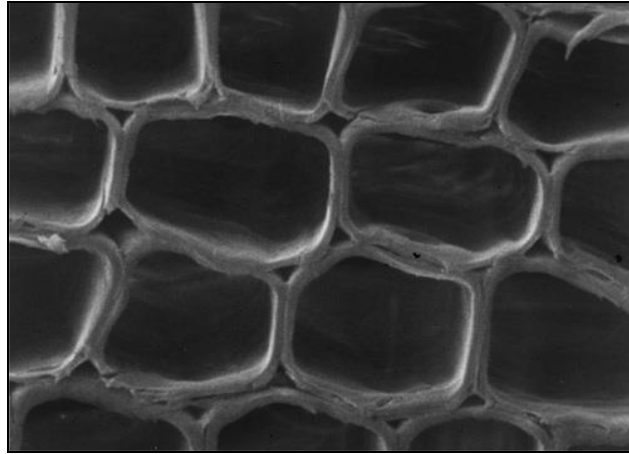
Dış ortam koşulları nedeniyle odun yüzeyinde meydana gelen bozunma hücre çeperindeki kimyasal bağları zayıflatmakta, hücreler arası ve hücreler içi mikroskobik ve/veya makroskobik nitelikli gerilmelere ve çatlamalara neden olmaktadır. Yüksek yoğunluğa sahip odunlar dış ortam koşullarında düşük yoğunluğa sahip odunlara kıyasla daha dayanıklıdır. Genel olarak yüksek özgül ağırlığına sahip yapraklı ağaç odunları, iğne yapraklı ağaç odunlarına kıyasla daha yavaş bozunmaktadır. Odunun kendi içinde göstermiş olduğu farklılıklarda dış ortam koşullarına karşı farklı davranışlar sergilemektedir. İlkbahar odununun çeperleri yaz odununa göre daha hızlı erozyona uğramaktadır (Feist ve Hon, 1984; Williams vd., 2001b).

1.13 Dış Ortam Koşullarında Odunun Bozunmasına Karşı Koruma Yöntemleri

1.13.1 Kromik Asit

Kromik asit krom trioksite (CrO_3) ait bir solisyondur ve krom +6 değerliliğindedir. Odun örneklerinin % 5-10 konsantrasyonda kromik asit ile emprenyesi odun yüzeylerinin UV direncini önemli ölçüde arttırmaktadır. Ayrıca, kromik asit yüzeylere su itici etkinlik kazandırmaktadır. Diğer krom +6 solisyonları odunun ışınsal bozunmasını azaltmaktadır. Krom odun bileşenlerini okside ederek +3 oksidasyon durumuna indirgenir. Cr^{+6} tetrahedral koordinasyon bileşiklerini oluşturur ve indirildiğinde Cr^{+3} 'e göre oktahedral olur. Krom, selüloz veya lignin modeli bileşikleriyle oldukça çözülmeyen bir kompleks oluşturur. Aslında ahşap yüzeyinin ayrılmaz bir parçası haline gelir. Bu kompleks UV ışığının neden olduğu bozunmayı büyük ölçüde geciktirmektedir (Williams, 2005a).

Chang vd. (1982) yaptıkları çalışmada kromik asit ile emprenye yapılmış test örnekleri ile kontrol örneklerini hızlandırılmış UV testine tabi tutmuştur. Muamele edilmemiş örneklerde orta lamellerin ve hücre duvarının bozunumu açıkça görülmüştür. Kromik asit ile muamele edilmiş örneklerde herhangi bir bozunma gözlenmemiştir (Şekil 8).



Şekil 8: %5 kromik asit ile emprenye edilmiş ve 1000 saat yaşlandırma işlemi uygulanmış sarıçam enine kesidi (≥ 220 nm, $1000\times$) (Williams, 2005a).

Williams ve Feist'in (1984) bulgularına göre, ESCA kullanarak yaptıkları çalışmada odun ve selüloz yüzeyindeki değişimleri incelemişlerdir. Kromik asidin selülozu tahrip ettiği ve

bunun sonucunda CO₂ açığa çıktığı gözlenmiştir. Bir başka çalışmada selülozun dekarboksilasyonu gerçekleşmiş ve lignin krom sayesinde daha kararlı hale gelmiştir (de Lange vd. 1992).

Yapılan çalışmalarda kromik asidin odunda bulunan lignini stabil hale getirdiği ve şeffaf üst yüzey maddelerinin dış ortam performansını arttırdığı, UV ışınlarına karşı boya maddelerini koruduğu ortaya konulmuştur (Evans vd., 2015; Evans vd., 2016).

1.13.2 Bakır Krom Arsenat

Bakır/krom/arsenik ile yapılan çalışmalarda odun yüzeyinin dış ortam koşullarına karşı koruma açısından kromik asite benzer sonuçlar elde edilmiştir. Vakum-basınç emprenye yönteminde maksimum krom retensiyonu elde edilmektedir ve en iyi koruma sağlanmaktadır (Feist ve Williams, 1991; Evans vd., 1992; Williams, 2005a).

1.13.3 Bakır Esaslı Koruyucular

Liu vd. (1994) tarafından yapılan ve sarıçam diri odunu kullandıkları çalışmada; 35 gün süreyle dış ortam koşullarında bekletilen örneklerde, % 2'lik ACQ ile yapılan emprenye işleminin % 2'lik CCA emprenyesine göre daha etkili sonuçlar verdiğini ortaya koymuşlardır. Yapılan FTIR sonuçlarına göre 1510 cm⁻¹ lignin pikinde hafif bir azalmanın olduğu, 1720-1740 cm⁻¹ karbonil piklerinde artış olduğunu rapor etmişlerdir. Yapılan bir başka çalışmada DDAC ile emprenyeli örnekler kontrol örneklerinden daha kötü performans sağlarken, ACQ ile emprenyeli örnekler foto degradasyonu geciktirmiştir (Jin vd., 1991).

Baysal vd. (2016) tarafından sarıçam ve bambu kullanılarak yapılan çalışmada bakır/krom/bor maddesinin hızlandırılmış yaşlandırma testine karşı en dayanıklı madde olduğu ortaya konmuştur. Yapılan çalışmada kullanılan maddelerin hızlandırılmış yaşlandırma testine karşı göstermiş oldukları direnç bakır/krom/bor > alkali/bakır/kuat > bakır azol > borik asit-boraks karışımı olarak sıralanmıştır.

Yapılan bir başka çalışmada; bakırlı emprenye maddelerinin UV ışınlarına karşı odun yüzeylerini koruyucu etkisinin bulunduğunu ortaya koymuşlardır. % 10-30 bakır karbonat,

% 30-50 oranında 2-aminoethanol, ve % 5 benzilamonyum klorid (CAC-500) içeren maddenin sarıçam odun yüzeylerini 6 aylık dış ortam testine karşı koruduğu ve kontrol örneklerine kıyasla daha az renk değişiklikleri oluştuğunu ortaya koymuşlardır (Ustun vd., 2016).

Bakırın plazma kullanılarak odun yüzeyine uygulandığı bir başka çalışmada, plazma işlemi ile uygulanan bakır maddesinin odunu dış ortam koşullarına karşı koruyamadığı, ancak yüzeyde oluşan mantar gelişimini engellediği ortaya konmuştur. Ayrıca bakır ile yapılan plazma işlemiyle mavi renk mantarları hüflerinin yüzey derinliklerine inmesi engellenememiştir (Gascon vd., 2017).

1.13.4 Kimyasal Bağ Yapan Stabilizörler

Odun bileşenleriyle bağ yapan poliüretan tipi maddeler odun yüzeyini UV ışınlarına karşı korumaktadır ve etkili sonuçlar elde edilmiştir. Yapılan çalışmalarda yüzey degradasyonu geciktirilmekte ve modifiye edilmiş yüzeyler temiz olarak kalmaktadır (Decker vd., 2004; Evans ve Chowdhury, 2010; Özgenç, 2014).

1.13.5 Kimyasal Modifikasyon

Odunun abiyotik ve biyotik faktörlere karşı korunması için modifikasyona ihtiyaç duyulmaktadır. Kimyasal modifikasyonda odun hücre çeperleriyle kimyasal olarak bağ yapabilen maddeler kullanılmaktadır. Bu sayede oduna üstün özellikler kazandırılmaktadır. Günümüze kadar modifikasyon işleminde birçok kimyasal madde kullanılmıştır. Rowell ve Ellis (1981), Feist ve Rowell (1982) tarafından yapılan çalışmalarda odun hücre duvarının modifikasyonunda bütlen oksit ve bütıl izosiyanat, hücre lümenlerinin doldurulmasında ise metil metakrilat kullanmışlardır. Bütlen oksit ve bütıl izosiyanat yaşlandırma testlerinde kontrol örnekleriyle aynı dayanımı gösterirken, metil metakrilat daha etkili sonuçlar vermiştir. En etkili sonuçlar hem lümen doldurucular hem de hücre çeperi modifikasyonu maddeleri kullanıldığında elde edilmiştir. Benzer sonuçlar Feist vd. (1991) tarafından da tespit edilmiştir.

Hon (1996) yaptığı çalışmada, güney çamının asetilasyonu sonucu geçici olarak bir renk stabilitesinin sağlandığı, 4-metil-2-metoksifenoksi hidroksipropiovanilon maddesinin ESR

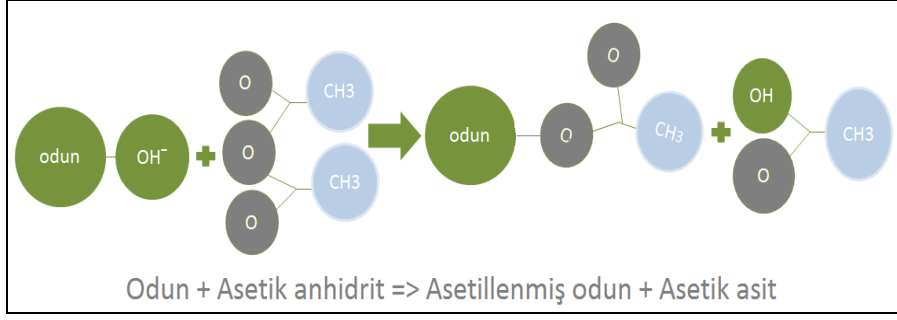
ile incelendiği çalışmada β -O-4 bağlarının bölündüğünü ve fenoksil radikallerinin asetil gruplarını oluşturduğunu ortaya koymuştur.

Denes ve Young (1999) yaptıkları çalışmada; çinko oksit, grafit, benzotriazol, 2-hidroksibenzofenon ve ftalosiyaninin maddelerinin kombinasyonlarını oluşturarak odun yüzeylerini bu karışım ile oksijenli plazma kullanarak modifiye etmiştir. Modifiye edilmiş odunlar iki hafta süre ile hızlandırılmış yaşlandırma testine maruz bırakılmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre, test örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı değerlerinin kontrole kıyasla daha düşük olduğu belirlenmiştir.

Yasuda ve Minako (1995) tarafından yapılan bir çalışmada, glikosal çözeltisine glikol ilave edilmesiyle bağlarda meydana gelen stabilite incelenmiştir. % 5-10 glikosal çözeltisine 0,2 mol glikol ilave edilmesiyle ağırlık artışı ve daralmayı önleyici etkinlik artmakta, ancak glikol miktarının daha da artırılması ile daha iyi bir ağırlık artışı ve daralmayı önleyici etkinlik değeri sağlanamamaktadır. Glikol ilavesiyle odunun şişmesinin önlendiği, çarpılma etkisi de engellendiği tespit edilmiştir.

Odun hücre çeperinin modifikasyonunda çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemlerde hedef hücre çeperlerinde bulunan –OH grupları ve ligninde bulunan reaktif gruplardır. Endüstriyel olarak en sık kullanılan kimyasal modifikasyon yöntemleri; asetillendirme, furfurilasyon, N-Methol (DMDHEU) ve reaktif yağ uygulamalarıdır (Rowell, 1998; Demirel, 2015)

Asetillendirme; tek taraflı katılma sağlayan yöntemler içerisinde en etkili olan yöntemdir. Asetillendirmede –OH gruplarıyla reaksiyon vermek üzere asetik anhidrit kullanılmaktadır. Fakat günümüze kadar propionic ve bütirik anhidrit, ftalik anhidrit ve maleik anhidrit gibi birçok kimyasal madde asetillendirme yöntemi için denenmiştir (Demirel, 2015; Hill, 2007). Asetillendirme reaksiyonu aşağıdaki (Şekil 9) gibidir.



Şekil 9: Odunun asetillendirilmesi ve açığa çıkan ürünler.

Odunun asetillendirilmesi birçok avantajı beraberinde getirmektedir. Örneğin; yüksek boyutsal kararlılık sağlanmakta, akustik özelliklerde iyileşme sağlanmakta, UV direnci artış göstermekte, yapışma özellikleri iyileşmekte, odun delici deniz organizmalarına ve çürüklük mantarlarına karşı dayanım artmakta ve sertlik değerleri artış göstermektedir.

Chang ve Chang (2001) tarafından yapılan çalışmada; asetik, maleik, ftalik ve süksinik anhidritler kullanılarak modifiye edilen göknar odununun ışık stabiliteleri incelenmiştir. Çalışmada; maleik anhidritle modifiyeli örneklerin yüzeylerinde önemli renk değişikliği meydana gelmiştir. Bu durum süksinik ve ftalik anhidritte de önemli seviyededir. Asetillendirilmiş örneklerde ise renk farklılığı çok az bir değerde kalmıştır. Maleik ve ftalik anhidritli örneklerin ışığa karşı renk dayanıklılığı üzerinde hiçbir etkinin olmadığı görülmüştür. Fakat asetilendirme işlemi ile odunun renk stabilitesi artış göztermiştir. Sonuç olarak; ftalik anhidrit ile modifiye edilen örneklerin rengindeki değişim diğerlerine göre çok daha fazla olmuştur. Asetillendirilmiş odunun renk değişimi ve sarılık değerleri kontrol örneklerine kıyasla önemli derecede az olmuştur.

Furfurilasyon, furfural alkol kullanılarak (2-furilmetanol) gerçekleştirilen kimyasal bir modifikasyondur. Bu modifikasyonda çok dallı ve çapraz bağ oluşturan furan polimeri odun hücre polimeri çeperlerine bağlanmaktadır. Ayrıca lignin ile kovalent bağ oluşmaktadır. İlk olarak odun dolu hücre yöntemine göre emprenye edilmektedir. Ardında kurutma safhasına geçilmekte ve sertleştirme reaksiyonu için beklenilmektedir. Sertleştirme basamağı esnasında odun, buhar enjeksiyonu ile 80-140 °C sıcaklıklara getirilir (6-8 saat). Son olarak odun içerisindeki emülsiyon değerlerinin en düşük seviyeye indirilmesi için kurutma fırınlarında kurutulur. Furfurillenmiş odun yüksek boyut stabilizasyonuna, mantarlara karşı yüksek dayanıklılığa, alkali ve asitlere karşı yüksek dirence sahiptir (Homan ve Jorissen, 2004, Hill, 2007).

BÖLÜM 2

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Deneme Materyali

2.1.2 Ağaç Malzeme

Çalışmada iğne yapraklı ağaç türü olan sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) diri odun örnekleri kullanılmıştır.

2.1.2.1 Sarıçam (*Pinus sylvestris* L.)

Değişik iklim şartları altında yetişen sarıçam birçok alt tür, varyete ve formlara sahip çok çeşitli bir türdür. Yetiştirme muhitine göre 20-40 m boy yapabilen, narin gövdeli, sivri tepeli ve ince dallı veya dolgun gövdeli, yayvan tepeli ve kalın dallı bir yeşil ağaçtır. Genç gövdelerde, yaşlı ağaçların yukarı kısımlarında ve kalın dallarda tilki sarısı rengindeki kabuk gayet ince levhalar halinde ayrılır. Yaşlı gövdelerde ise gri kahverengi, kalın ve çatlaklıdır. Genç sürgünler yeşilimsi bir renktedir. İkinci yıldan itibaren bu renk gri kahverengine dönüşür. Kozalak saplıdır, aşağıya sarkar. 2,5-7 cm uzunluğundaki olgun kozalağın dip tarafı asimetriktir. Sarıçam yeknesak bir kabuk yapısına sahip değildir. Hatta bazı araştırmacılar, kabuk görünüşlerine göre sarıçamı muhtelif varyetelere ayırmaktadır.

Mevcut çam türleri içerisinde en geniş coğrafi yayılışa sahip olan sarıçam, Avrupa ve Asya'da yaklaşık 3.700 km eninde ve 14.700 km uzunluğunda çok geniş bir alanda doğal yayılım gösterir. Avrupa'nın ve kuzey Asya'nın büyük kısmında yaygın olan sarıçam, ülkemizde de güneye doğru Kayseri, Pınarbaşı, kuzeyde Ayancık, doğuda Kağızman, batıda Orhaneli mıntıkasında bulunmaktadır. Kuzey, Kuzeydoğu, Kuzeybatı ve Orta Anadolu sarıçamın esas yayılım bölgeleridir, fakat en yoğun yayılımını Kuzey Anadolu'nun iç mıntikalarında yapar ve bu mıntikalardan Orta Anadolu'ya sarkar. Orta Anadolu'da Akdağ, Çamlıbel dağı, Yozgat, Tokat, Sivas, Eskişehir, Afyonkarahisar ve çevresindeki dağlık mıntikalar başlıca yayılım sahalarıdır. Ülkemizde toplam 738.192 ha (hektar) yayılım alanına sahip olup, toplam orman alanının % 5,5'ini teşkil etmektedir. Türkiye'deki iğne

yapraklılar içinde kapladığı alan bakımından kızılçam ve karaçamdan sonra üçüncü sırada gelmektedir. Dikili ağaç serveti olarak da tüm iğne yapraklılara katılım oranı % 18'dir.

Diri odun genişliği yetiştirme muhiti şartları ve ağaç yaşı ile değişmekle birlikte ortalama 5-10 cm olup, sarımsı beyaz renktedir. Yetiştirme muhitine bağlı olarak yıllık halkalar dar veya geniş olabilir. Yaz odunu parlak kahverengi olup, radyal kesitte birbirine paralel şeritler halinde görülür, teğet kesitte geniş sarımsı şeritler oluşturur. Yaz odununun yıllık halka içindeki katılım oranı % 2-73 arasında değişmektedir. Öz ışınları zengin ve dar olup çıplak gözle görülmemektedir. Sadece yaz odununda belirgin olabilir. Radyal kesitte enine, ince bantlar teşkil ederler. Boyuna paransimleri yoktur. Çok sayıdaki reçine kanalları genellikle geniş olup, enine kesitte yaz odununda açık, ilkbahar odununda koyu lekeler şeklinde görülür. Radyal ve teğet kesitte ise boyuna çizikler halindedir. Özodun sınırı belirgin olup, genellikle yuvarlaktır, bazı ağaçlarda diri odun içerisine diller şeklinde girintiler yapar. Kırmızımsı sarı ve kırmızımsı kahverengindedir. Kesimden sonra daha koyulaşır. Yıllık halka sınırları belirgin ve hafif dalgalıdır. Yaz odunu traheidleri radyal yönde yassılaştırmış, kalın çeperli, dar lümenlidir. İlkbahar odunundan yaz odununa geçiş oldukça hızlıdır, ilkbahar odunu traheidlerinin radyal çeperlerinde kenarlı geçitler büyük ve tek sıralıdır. Çeşitli yetiştirme muhitlerinde 1 mm²'deki traheid sayısı 796-1.402 adet arasında bulunmuştur. Öz ışınları tek sıralı, reçine kanalı bulunan öz ışınları orta kısımda 2-5 sıralıdır. Öz ışınları yüksekliği çoğunlukla 1-12 hücre, bazen 15 hücreden fazladır. Heterojen yapıdadır. Öz ışını traheidleri her iki tarafta 1-3 sıralı, bazen de öz ışını içerisinde bulunmaktadır. Bunların çeperleri kaba dişlidir. Öz ışını paransim hücrelerinin çeperleri ince olup, enine ve uç çeperlerde geçitler az sayıdadır (Dündar, 2005).

Sarıçam odununun bazı teknolojik özellikleri aşağıdaki gibidir (Bozkurt ve Erdin, 1997; Örs ve Keskin, 2001).

Tablo 2: Sarıçam odununun bazı teknolojik özellikleri (Anşın ve Özkan, 1993).

Özellik Birimi	Ortalama Değer
Tam kuru yoğunluğu	0,49 g/cm ³
Basınç Direnci	550 kg/cm ²
Eğilme Direnci	1000 kg/cm ²
Elastikiyet Modülü	120000 kg/cm ²
Basınç direnci	77 kg/cm ²
Makaslama Direnci	100 kg/cm ²

Sarıçam binalarda iç ve dış dekorasyonda, pencere ve kapı doğramalarında, emprenye edildiğinde toprak ve su tahkimatında, maden direği, tel direği, çit kazıkları ve travers olarak, mobilya yapımında, kaplama levha, kontrplak, lif levha ve yonga levha ile kâğıt endüstrisinde kullanılmaktadır (Anşın ve Özkan, 1993; Bozkurt ve Erdin, 1997).

2.1.3 Kullanılan Kimyasal Maddeler

2.1.3.1 Borik Asit (BA)

Çalışmada kullanılan ve Eti Maden İşletmeleri ürünü olan borik asidin özellikleri Tablo 3’de sunulmaktadır (Can, 2011).

Tablo 3: Borik asidin genel özellikleri (Can, 2011).

Kimyasal Özellikler	
	Düşük Sülfat
Saflık	% 99,90 min
B ₂ O ₃	% 56,25 min
SO ₄	130 ppm maks
Fiziksel Özellikler	
Kristal	Toz
Molekül Ağırlığı	61,81
Özgül Ağırlık	1,435 gr/cm ³
Yığın Yoğunluğu	0,7 gr/cm ³
Tane Boyutu	+1 mm % 0 -0,060 mm 30% min

Borik asit, elementel borun bir oksiasidi olup, formülü H_3BO_3 şeklindedir. Borik asit, kokusuz, tatsız, havada kararlı, beyaz kristaller şeklinde bir maddedir. Molekül ağırlığı 61,83, erime noktası 169 °C ve kaynama noktası 300 °C'dir. Özgül ağırlığı 1,46 g/cm³ 'tür. Borik asit suda orta derecede çözünür. Borik asit bir lewis asidi vazifesi yapan ve bir hidroksil iyonu olan çok zayıf mono bazik asittir.

Borik asit 175 °C 'ye kadar ısıtılırsa su kaybederek metaborik asit (HBO_2) şeklini alır. Daha çok ısıtıldığında tetraborik asit ($H_2B_4O_7$) meydana gelir. Daha yüksek sıcaklıklarda camsı bor trioksit halini alır. Borik asit, sodyum peroksit ile reaksiyona sokulursa, beyazlatıcı olarak ticarete kullanılan peroksoborat elde edilir. Gliserin gibi belirli polialkollerle reaksiyona girer ve asidik çelat kompleksleri verir. Metal oksitlerle eritildiği zaman gerçek metal iyonlarını karakterize eden oldukça renkli camsı boratları verir.

2.1.3.2 Nano Bor (NB)

Ege Nanotek Kimya Sanayi şirketinden temin edilen nano bor maddesi siyah renkli bir görünüme sahiptir. Emprenye işlemi sonrası örnek yüzeylerinde siyah renkli görünüme neden olmuştur. NB maddesine ait teknik özellikler Tablo 4'de yer almaktadır.

Tablo 4: Nano bor maddesine ait teknik özellikler.

Teknik Özellikler	Oran
Saflık (%)	87,87
Magnezyum içeriği (%)	11,39
Nem içeriği (%)	<0,50
Boyut	<1,5µm

2.1.3.3 Alkali Bakır Kuat (ACQ)

Ahşap malzemenin bakır çözeltisi ile reaksiyonu sonrası, bakır amin kopleksleri odun içerisine nüfuz eder. Diğer kimyasal reaksiyonlar gibi, bakır (II) diğer kimyasallar ile reaksiyonu sonucu stabilize eğilimindedir. Su içerisinde bakır (II) iyonları hekzaaquabakır (II) iyonları oluşturarak stabilize olur. Bu sisteme amin veya amonyum eklendiği zaman, amin/amonyum su ile yer değiştirerek daha fazla stabil bakır komplekslerinin oluşmasına neden olur (Lee ve Cooper, 2010). ACQ'nun genel özellikleri Tablo 5'de verilmiştir.

Tablo 5: Amonyaklı Bakır Kuat'ın genel özellikleri.

Ticari adı ve kullanımı	ACQ 1900
Görünüm	Mavi
Yoğunluk	1200 kg/m ³
Aktif maddeler	% 9,5 bakır amonyak tuz, % 4,75 N-alkilbenzildimetil-amonyaklorid
PH	9,5-10,5
Donma noktası	-15 °C
Tutunma	NWPC A 40 kg/m ³ diri odun için
Korozyon	ACQ1900 demiri etkilemez fakat bakır, çinko ve pirinci korozyona uğratar
Zehirlilik	LD50 (ağız yolu ile fare kobayı) 1116 mg/kg LD50 (deri yolu ile fare kobayı) 3800 mg/kg
Kompozisyon	Bakır tetra aminhidrojenkarbonat % 30-44 N-alkil benzildimetil amonyum klorid % 4 (C8-C18) Amonyum % 1-4

2.1.3.4 Mikronize Bakır Kuat (MCQ)

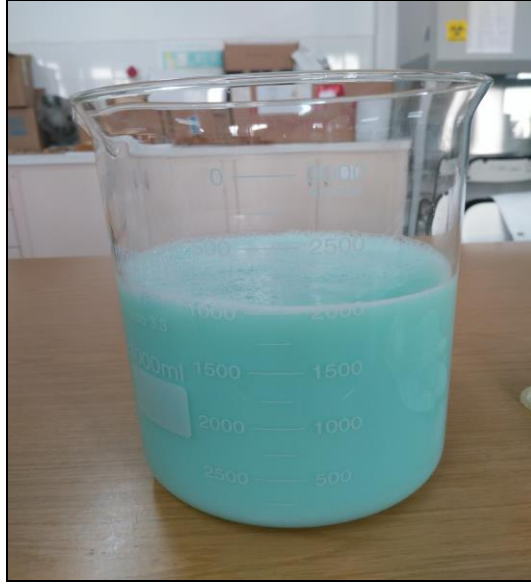
Tez çalışmasında, Koppers firması tarafından piyasaya sürülen Celcure MC-850 (MikroPro) adlı koruyucu madde kullanılmıştır. Celcure MC-850; Celcure MC 850 (A) ve Celcure MC 850 (B) iki tip bileşenden oluşan 1,0-1,25 g/cm³ yoğunluğunda, kokusuz ve yeşil renkli bir koruyucu maddedir.

Celcure MC 850 (A); mavi-yeşil renge, 1,6-1,8 g/cm³ yoğunluğa ve 8,0-8,5 PH değerine sahip kokusuz bir maddedir.

Celcure MC 850 (B); renksiz, 20 °C sıcaklıkta 0,9-1,0 g/cm³ ve 9,0-11,0 PH değerine sahip çok hafif kokulu bir maddedir.

% 1'lik Celcure MC-850 çözeltisi hazırlarken 100 gr Celcure MC 850 (A) maddesi ile 60 gr Celcure MC 850 (B) maddesi beher içerisinde birbirleriyle karıştırıldı. Ardından 4450 ml su eklenerek çözelti hazırlanmıştır (Şekil 10).

Mikronize boyuttaki bakır bileşiği partikülleri 1000 nm'den daha küçük boyutlarda olup diğer bakır bileşiklerine oranla sıvı halde odun içerisinde % 90 daha derinlere nüfuz etmektedir.



Şekil 10: MCQ çözeltisine ait görüntü.

2.1.3.5 Tall Yağı (TY)

Tall yağı Çaycuma’da bulunan OYKA kağıt fabrikasından temin edilmiştir. Tall yağı, özellikle çam gibi reçineli ağaçlardan sülfat prosesi ile kağıt üretimi esnasında açığa çıkan bir yan üründür. Sülfat prosesi ile kâğıt üretimi esnasında siyah çözelti elde edilir. Lifsel hammaddenin alkali ortamda pişirilmesi sırasında reçine ve yağ asitleri tuzlarına dönüşürler ve sabun olarak pişirilen çözeltinin yüzeyinde diğer nötral bileşiklerle birlikte toplanırlar. Pişirilen çözeltinin yüzeyindeki bu sabun kısmı sıyrılarak alınır ve asitlendirildiğinde suda çözünmeyen tall yağı meydana gelir (Keskin, 2005). Kullanılan tall yağının pH değeri 4’tür. Kullanılan tall yağına ait genel özellikleri Tablo 6’da verilmiştir.

Tablo 6: Tall Yağının bileşen analizi.

Bileşen cinsi	Yüzdesi
Yağ asidi	% 37
Reçine asidi	% 58
Sabunlaşmayan madde	% 5

2.1.3.6 Keten Yağı (KY)

Çalışmada kullanılan KY özel soğuk sıkım yöntemiyle üretim yapan ONEVA (İstanbul) isimli firmadan temin edilmiştir. Soğuk sıkım yönteminde herhangi bir ısıtma veya kimyasal işlem uygulanmadan üretim yapılmaktadır.

Keten (*Linum usitatissimum*); 30-100 cm yükseklikte, mavi çiçekli ve bir yıllık bir kültür bitkisidir. Latince ismi “çok faydalı bitki” anlamına gelmektedir. Keten Mısırlılardan beri tarımı yapılan ve çok değişik amaçlarla kullanılan bir bitkidir. Tohumları; 4-6 mm uzunlukta, yumurta biçiminde, yassı, parlak, kırmızımsı esmer renkli, kokusuz, lezzetli ve yağlıdır. Linaceae (Ketengiller) familyası 22 cinsten oluşmaktadır. Bunların en meşhuru *Linum L.* (Keten) cinsidir. *Linum* cinsi ise 200 den fazla tür içermektedir. Başta Akdeniz çevresi olmak üzere, çoğunlukla kuzey yarımkürede, Ortadoğu (Yakın Doğu), Avrupa, Asya'nın ılıman bölgeleri, Kuzey Afrika ve Kuzey Amerika'da yayılım göstermektedir (Karaca ve Aytaç, 2012; Şahin, 2013).

Keten tohumunda yaklaşık % 6,5-10 nem, % 20-24 protein, % 40-45 yağ, % 15- 29 ham selüloz, % 4,8-9 karbonhidrat ve % 2,4-4 kül bulunmaktadır. Keten tohumunun özgül ağırlığı 0,924-0,926 g/cm³ arasındadır (İşleroğlu ve Yıldırım, 2005; Karaca ve Aytaç, 2012; Şahin, 2013). Kullanılan keten yağına ait genel özellikleri Tablo 7’de verilmiştir.

Tablo 7: Keten yağı özellikleri.

Bileşen cinsi	Yüzdesi
Yüzen (Süspansiyon) maddeler	< % 1
Yoğunluk	0,926-0,933
Kırılma indisi	1,4790-1,4840
Asit indisi	> 4
İyot indisi	< 170
Sabunlaşma indisi	188-195
Sabunlaşmayan maddeler	> % 1,50
Uçucu maddeler(105 - 110 °C'de)	> % 0,20

Günümüze kadar yapılan çalışmalarda keten tohumunda bulunan yağ asitleri oranı % 30-40 arasındadır. Sabit yağlar içinde doymamış yağ asitleri çoğunluktadır; linoleik asit % 36-

50, linolenik asit 10-25, oleik asit % 13-30 arasındadır. Doymuş yağ asitleri % 5-11 olup başlıca miristik asit, palmitik ve stearik asittir (Şahin, 2013).

2.1.3.7 Sodyum Silikat (SS)

Denemelerde kullanılan sodyum silikat Merck marka olup genel formülü $\text{Na}_2(\text{SiO}_2)_n\text{O}'$ dur. Bu serinin en iyi bilinen üyesi formülü Na_2SiO_3 olan sodyum metasilikat'tır. Ayrıca su camı veya sıvı cam olarak da bilinen bu malzemeler, sulu çözelti içinde veya bir katı içinde kullanılabilir. Saf bileşimler renksiz ya da beyaz renktedir ancak ticari örnekleri demir-ihativa eden yabancı maddelerin varlığı nedeniyle, genellikle yeşilimsi veya mavidir.

Sodyum karbonat ve silikon dioksit'in eriyip tepkimeye girmesiyle sodyum silikat ve karbon dioksit oluşur (URL-2, 2016). Kullanılan sodyum silikat'a ait genel özellikleri Tablo 8'da verilmiştir.

Tablo 8: Sodyum silikat'a ait özellikler (URL-2).

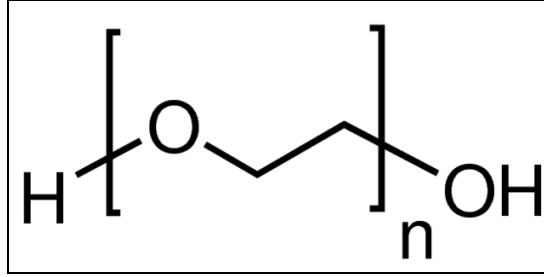
Kimyasal formülü	$\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Görünüşü	Berrak, Hafif opak
Na_2O	% 11,5-13,5
SiO_2	24-26
Yoğunluk (20 °C)	1,38-1,42 g/cm ³
pH (%1 çözeltide)	11-12,5
Kaynama Noktası	102

2.1.3.8 Poli Etilen Glikol (PEG 600)

Denemelerde kullanılan PEG 600 Merck marka olup 23 °C'de berrak renksiz sıvılardır. PEG 600, ortam sıcaklığına bağlı olarak berrak-renksiz bir sıvı, süt beyazı sıvı veya bir yarı katı kararlılığına sahip olabilir. PEG 600 mineral yağ, tekstil, deri, metal ve deterjan sanayilerinde, wax, parafin ve çözgen emülsiyonlarında emülgatör, ara çözücü, viskosite ayarlayıcı, nemlendirici, ester üretiminde alkol komponenti olarak kullanılmaktadır. PEG 600 maddesine ait özellikler Tablo 9'da ve kimyasal yapı Şekil 11'de yer almaktadır. Ürün özellikleri ve kimyasal yapısına ait bilgiler firma tarafından temin edilmiştir.

Tablo 9: Poli etilen glikole ait özellikler.

Kimyasal formülü	HO(CH ₂ O) _n H
Yoğunluk (20 °C)	1,126-1,128
Hidroksil değeri	178-197
Erime noktası	17-22 °C
Molekül ağırlığı	570-630
pH (20 °C)	5-7



Şekil 11: PEG 600'e ait kimyasal yapı.

2.1.3.9 Alüminyum Sülfat (AS)

Kullanılan alüminyum sülfat'a ait teknik özellikleri Tablo 10'da verilmiştir.

Tablo 10: Alüminyum sülfat'a ait teknik özellikler.

Moleküler formül	Al ₂ (SO ₄) ₃
Molar kütle	342,15 g / mol (susuz) 666,42 g / mol (okta,deka hidrat)
Görünüm	Beyaz kristalli katı, higroskopik
Yoğunluk	2.672 g/cm ³ (susuz) 1,62 g/cm ³ (okta, deka hidrat)
Ergime noktası	770 °C (decomp, susuz) 86,5 °C (okta, deka hidrat)
Suda çözünürlük	36,4 g/100 ml (20 °C) 89,0 g/100 mL (100 °C)
Çözünürlük	Alkol içinde çok az çözünen, mineral asitleri seyreltik
Asitlik (pKa)	3,3-3,6
Yapı	Kristal yapı monoklinik (hidrat)
Diğer isimleri	Alüminyum Sülfat, Amonyum sülfat, Kek şap, şap
Al ₂ O ₃	% 16 min
Fe ₂ O ₃	% 0,03 max.
Tane Boyutu	3-10 mm
Suda çözünmeyen miktar	% 0,3 max.

Suda kolay çözünür, alkolde çözünmez. Gıda (özellikle sıvı ve katı yağ üretiminde), kağıt, tekstil, ilaç, kozmetik, atık su, yangın söndürücü gibi çeşitli sanayilerde değişik amaçlarla (berraklaştırıcı ajan, kümeleştirici ajan, bronzlaştırıcı ajan, yapıştırıcı ajan, stabilizatör

olarak) kullanılmaktadır. Boyamalarda mordan olarak, beton için su geçirmezlik ajanı, katı ve sıvı yağlar için berraklaştırma ajanı, petrol rafineri proseslerinde koku ve renk giderici ajan olarak, pis su (lağım suyu) muamelesinde ve su saflaştırmada çöktürme ajanı olarak ve ayrıca gıda katkısı olarak kullanılmaktadır (Çelik, 2015).

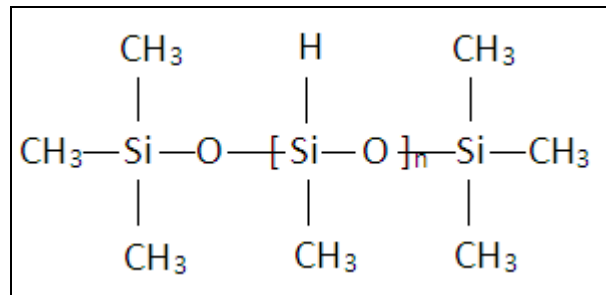
2.1.3.10 Metil Hidrojen Silikon (MHS)

RUI Chem firmasından satın alınan MHS maddesi yüksek bir su iticilik performansı göstermektedir. MHS maddesine ait teknik özellikler Tablo 11’de yer almaktadır. Ürün özellikleri ve kimyasal yapısına ait bilgiler firma tarafından temin edilmiştir.

Tablo 11: Metil Hidrojen Silikon’a ait teknik özellikler.

Parlama noktası	160 °C
Görünüm	Renksiz, şeffaf sıvı
Hidrojen içeriği	% 1,55-1,60
Viskozite(25°C, mm2/s)	15-30
Uçucu içeriği:(150°C, 3H) (%)	max 3
pH	5-7

Kimyasal formül Şekil 12’de yer almaktadır. Aktif Si-H bağları bulunmaktadır. Hidroksil bağları veya çifte bağlar oluşturmaktadır. Örnek yüzeylerinde film haline dönüştürülebilir. Bu özelliği sayesinde örneklere yüksek su itici özellik kazandırılabilir.

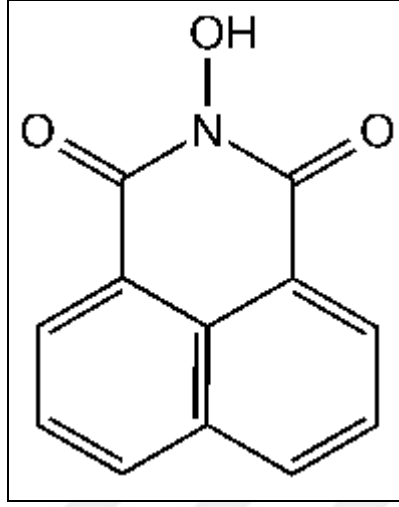


Şekil 12: MHS maddesine ait kimyasal formül.

2.1.3.11 N,N-(1,8-Naftalin)hidroksilamin (NHA-H)

Genel formülü $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{NO}_3$ olan NHA-H Alfa Aesar firmasından temin edilmiştir. Kimyasal formülü Şekil 13’de yer almaktadır. Erime noktası: 283-286, molekül ağırlığı: 213,19 ve

soluk sarı renge sahiptir. Suda çözünmemektedir. Ürün kimyasal yapısına ait bilgiler firma tarafından temin edilmiştir.



Şekil 13: NHA-H kimyasal formülü.

2.2 Araştırma Yöntemi

Bu araştırma, bakırlı ve borlu bileşiklerin odundan yıkanmasının azaltılmasında en basit ve en ucuz yöntem olarak tanımlanan hidrofobik maddeler ile odun geçitlerinin kapatılması mantığına dayanmaktadır. Buna yönelik olarak, çeşitli yağlar ve su itici kimyasallar ile odunda hidrofobik bir tabaka oluşturularak suyun absorbe edilmesinin azaltılması ve bakırın/borun odundan yıkanmasının geciktirilmesi/azaltılması amaçlanmıştır. Ayrıca örneklerin dış ortam performansları ve korozyon değerleri incelenmiştir.

Deneme deseni Tablo 12'deki gibi olup toplam 380 adet örnek ile çalışılmıştır.

Tablo 12: Yapılacak çalışmalara ait deneme deseni, kullanılacak örnek boyutu ve tekrar sayıları

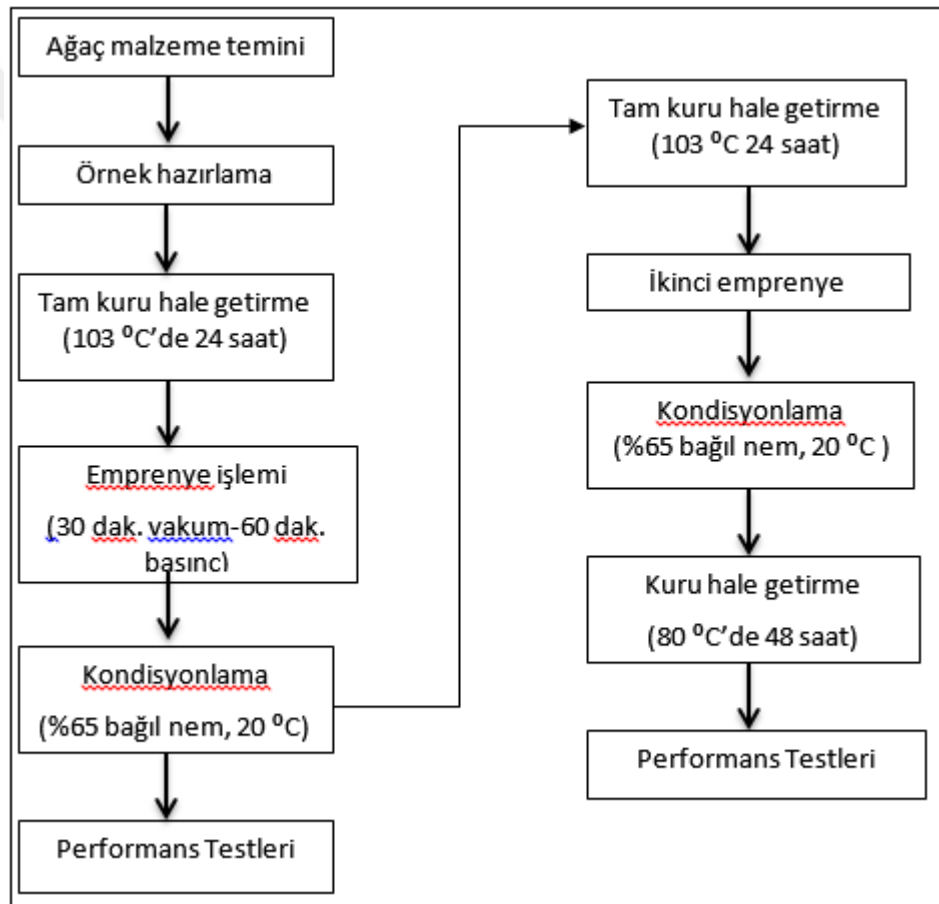
Varyasyonlar	Örnek boyutu (mm)	Tekrar sayısı*	FTIR	Renk ölç.	Parlaklık	Görsel inceleme	XRF ICP	Yıkanma	Korozyon	Tahribat tespiti
Bakırlı ve borlu bileşiklerle emprenye	15x75x150**	4	√	√	√	√	√			
	19x19x10	10					√	√		
	19x19x450	6				√				√
	20x20x45	4				√			√	
Su itici maddeler ile emprenye	15x75x150	5	√	√	√	√				
	19x19x450	6				√				√
	20x20x45	4							√	
Bakırlı ve borlu bileşik + su itici maddeler ile emprenye	15x75x150	4	√	√	√	√	√			
	19x19x10	10					√	√		
	19x19x450	6				√				√
	20x20x45	4				√			√	
Kontrol	15x75x150	4	√	√	√	√				
	19x19x10	10								
	19x19x450	10				√				√
	20x20x45	4				√			√	

*Tekrar sayısı: Denemelerde kullanılan varyasyonların herbiri için kullanılan örnek sayısını ifade etmektedir.

**Radyal x Teğerr x Enine yön

2.2.1 Örneklerin Hazırlanması

Kastamonu bölgesi ormanlarından temin edilen ve Kozcağız'da bulunan Kartal Ahşap firması tarafından radyal yüzey verecek şekilde kesilerek doğal kurutmaya bırakılan sarıçam odun örnekleri kullanılmıştır. Doğal kurumaya bırakılan kerestelerin rutubetleri kontrol edilerek lif doygunluğu noktasına (LDN) gelmeleri beklenmiştir. LDN'ye ulaşıldıktan sonra, odun örnekleri, planya, kalınlık ve daire testere makinalarında işlenerek her deney için söz konusu testin standartlarında örnekler hazırlanmıştır. Laboratuvar iş akış şeması Şekil 14'de yer almaktadır.



Şekil 14: Tez çalışmasında uygulanan laboratuvar iş akışı şeması.

2.2.2 Örneklerin Emprenye Edilmesi

2.2.2.1 Birinci Emprenye İşlemi

Örneklerin emprenye işleminde tek emprenye ve çift emprenye olmak üzere iki farklı proses gerçekleştirilmiştir. Tek emprenye işleminde ACQ, BA, MCQ, NB, ACQ+PEG, ACQ+AS, BA+PEG ve BA+AS çözeltileri ile emprenye işlemi gerçekleştirilmiştir. PEG ve AS maddelerinin tek emprenye işleminin yapılmasının sebebi ACQ ve BA ile homojen bir karışım oluşturmalarından kaynaklanmaktadır. PEG % 20 konsantrasyonda, AS ise % 5 konsantrasyonda kullanılmıştır. Karışım oluşturulurken eşitlik 1 dikkate alınmıştır.

% 2,4 ACQ + % 5 AS için;

2,4 gr ACQ + 97,6 gr Su = A çözeltisi,

5 gr AS + 95 gr A çözeltisi = B çözeltisi (% 2,4 ACQ + % 5 AS) (1)

Örneklerin emprenye işlemi Bartın Üniversitesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Odun Koruma Laboratuvarında yapılmıştır. Tam kuru hale getirilmiş örnekler farklı konsantrasyonlarda hazırlanarak 30 dak. vakum ardından, 60 dak. boyunca 6 bar basınç altında emprenye edilmişlerdir. Örneklerin emprenye öncesi tartımları yapılarak (Meö) kaydedilmiş olup, emprenye sonrası örnekler üzerinde kalan fazla çözelti yavaşça silinerek tekrar tartımları yapılmış ve Mes olarak kaydedilmiştir. Retensiyon miktarları aşağıda belirtilen Eşitlik 2 yardımıyla hesaplanmıştır. Ardından örnekler, 20 °C ve % 65 bağıl nemdeki iklimlendirme dolabında 1 hafta bekletilerek kondüsyonlanmıştır.

$$\text{Retensiyon (kg/m}^3\text{)} = [(G.C)/V].10 \quad (2)$$

Eşitlikte; G: örnek tarafından absorbe edilen emprenye maddesi çözelti miktarı (Mes-Meö) (g), C: emprenye maddesi çözeltisinin konsantrasyonu (%), V: örnek hacmi (cm³)

2.2.2.2 İkinci Emprenye İşlemi

İkinci emprenye işleminde ACQ ve BA ile homojen karışım oluşturmayan TY, KY, SS, NHA-H, MHS maddeleri kullanılmıştır. ACQ, BA ile emprenye edilen örnekler önce 2 hafta boyunca % 65 bağıl nem, 20 °C’de kondüsyonlanmışlardır. Ardından örnekler 103 °C

'de tam kuru ağırlığa gelinceye kadar kurutulmuşlardır. Örneklerin tam kuru ağırlıkları M_0 olarak kaydedilmiştir. Tam kuru ağırlığa gelen örnekler ikinci emprenye işlemine tabi tutulmuşlardır. Örnekler 30 dak. vakum ardından, 60 dak. boyunca 6 bar basınç altında emprenye edilmişlerdir. İkinci emprenye işleminden sonra örnekler 1 hafta boyunca kondisyonlanmak için iklimlendirme dolabında 20 °C 'de, % 65 bağıl nemde bekletilmişlerdir. Kondisyonlanma işlemi sonrası örnekler 80 °C'de 2 gün boyunca kurumaya bırakılmış ve kuru hale gelmeleri sağlanılmıştır (Mt). Emprenye işlemi sonrası örnekleri ağırlık artışı değerleri eşitlik 3 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$AAD= 100 \times [(Mt-Mi)/Mi] \quad (3)$$

Mt: emprenye işlemi sonrası kuru ağırlık (g),

Mi: emprenye öncesi tam kuru ağırlık (g)

Tall yağı emprenyesi;

Yağ/su emülsiyonları 1/1 (ağırlık/ağırlık) oranlarında tall yağı ile hazırlanmıştır. Yüzey aktif maddesi olarak sodyum lauril sülfat (SLS) % 15 oranında katılmıştır. Emülsiyonun hazırlanmasında önce yağ ile yüzey aktif maddesi blender tip karıştırıcı ile (3000 rpm) iyice karıştırılmış, ardından saf su yavaş yavaş karışıma ilave edilerek karıştırmaya devam edilmiştir. Ardından hazırlanan emülsiyon 1 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya devam edilmiştir. Oluşturulan tall yağı/su emülsiyonu Şekil 15'de yer almaktadır.



Şekil 15: Tall yağı/Su emülsiyonu.

Keten yağı emprenyesi; Keten yağı % 100 konsantrasyonda kullanılarak emprenye edilmiştir.

Sodyum silikat emprenyesi; Su ile % 30 konsantrasyon hazırlanarak kullanılmıştır.

Metil hidrojen silikon emprenyesi; Su ile % 5 konsantrasyon hazırlanarak kullanılmıştır. MHS ile emprenyeli örneklere ait görüntü Şekil 16’da yer almaktadır.



Şekil 16: MHS ile emprenye edilmiş odun örneği.

NHA-H emprenyesi; Metanol ile %0,1 konsantrasyon hazırlanarak kullanılmıştır. Elde edilen çözelti Şekil 17’de görülmektedir.



Şekil 17: %0,1 konsantrasyon NHA-H emprenye maddesi çözeltisi.

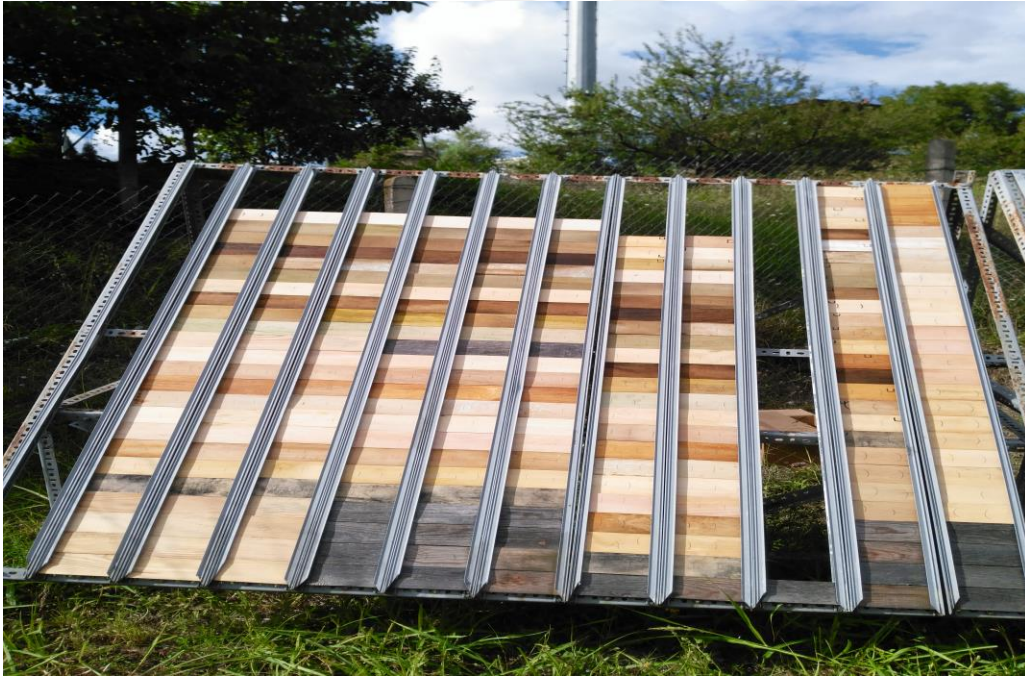
2.2.3 Dış Ortam Testleri

2.2.3.1 Doğal Dış Ortam Koşulları Testi İçin Örneklerin Arazilere Yerleştirilmesi

Doğal dış ortam testi için hazırlanan test ve kontrol örnekleri Bartın Üniversitesi kampüsü içerisinde yer alan deney alanlarına yerleştirilmiştir.

Bartın Deney Alanı

Batı Karadeniz bölgesinin, 41° 53' kuzey enlemi ile 32° 45' doğu boylamı arasında yer alır. Test Bartın Üniversitesi Orman Fakültesi kampüsü içerisinde gerçekleştirilmiştir. UV ışınlarından daha iyi etkilenmesi amacıyla düzeneğe güney bakı yönüne 45 °C lik açıda olacak şekilde bahçeye sabitlenmiştir. 18 ay süre ile toprak üstü testi uygulanan örneklerle ait görüntü Şekil 18’de verilmiştir.



Şekil 18: Bartın doğal dış ortam test düzeneği.

Toprak üstü testinde, her 6 ayda bir örneklerin renk ölçümü, parlaklık ölçümü, çatlaklık oranı, FTIR analizi ve örneklerden yıkanan bakır, bor oranının belirlenmesi için ICP analizi yapılmıştır. Deney Temmuz 2016 tarihinde başlanılmış olup 18 ay boyunca devam

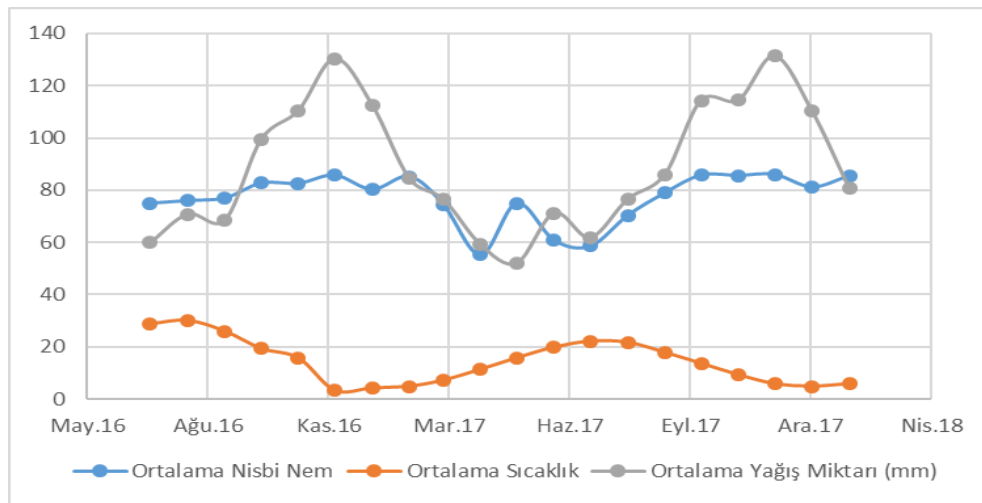
ettirilmiştir. Her bir varyasyon için 4, sadece su itici maddeler ile emprenyeli örneklerde ise 5 tekrar yapılmış ve toplam 111 adet örnek kullanılmıştır.

Toprak testi çalışması aynı bölgede gerçekleştirilmiştir (Şekil 19). Bu çalışmada her 6 ayda bir örneklerin tahribat durumları belirlenmiştir. Deney Temmuz 2016 tarihinde başlatılmış olup 18 ay boyunca devam ettirilmiştir. Her bir test varyasyonu için 6 tekrar, kontrol olarak ise 10 örnek ile çalışma gerçekleştirilmiştir. Toplam 160 adet örnek kullanılmıştır.



Şekil 19: Toprak testi deney alanı ve örneklerin toprağa çakılma düzeni.

Bartın ilinde test süresi boyunca hava durumu verileri Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü'nden temin edilmiştir (Şekil 20).



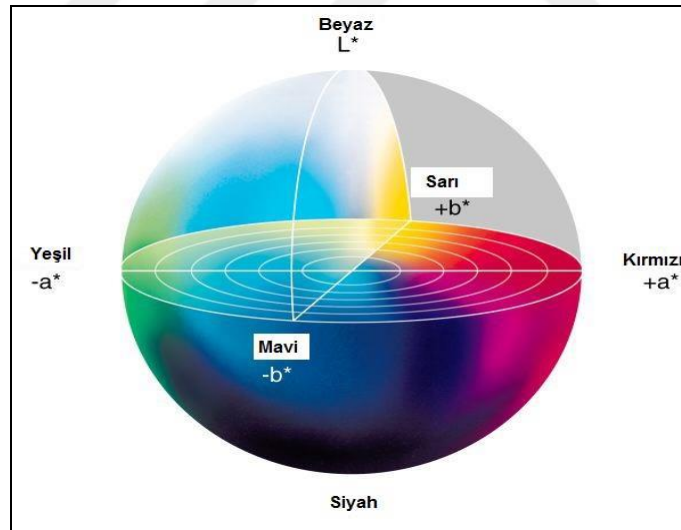
Şekil 20: Test süresi boyunca Bartın bölgesine ait hava durumu verileri.

2.2.3.2 Renk Değişim Analizi

6-12 ve 18 aylık test sonrası panellerden alınan örneklerin analizleri gerçekleştirilmeden önce 50 °C’de 1 gün süreyle bekletilerek yüzeylerin kuruması sağlanmıştır.

Renk ölçüm analizi; Konica Minolta CD-600 marka renk ölçüm cihazı ile Bartın Üniversitesi Orman Fakültesi Odun Koruma Teknoloji’si laboratuvarında hazırlanan test örneklerinin doğal dış ortam testi öncesinde ve sonrasında renk ölçüm analizi ISO 7724 standartlarına uygun olarak yapılmıştır. Doğal dış ortam testi için hazırlanan örneklerden 3 farklı noktadan renk ölçümü alınarak bunların ortalaması alınmıştır. Her varyasyonda 4 örnek kullanılmıştır.

CIELab (Commission International de l’Eclairage) sistemi üç değişkenden oluşmaktadır (ISO 7724). L*: Işık stabilitesi, a* ve b* kromotografik koordinatları ifade etmektedir (+a* kırmızı için, -a* yeşil için, +b* sarı için, -b* mavi için kullanılmaktadır) (Şekil 21).



Şekil 21: L*a*b* renk sistemi.

L*, a* ve b* değerleri, farklı sürelerde dış ortam testine tutulan örneklerde belirlenerek meydana gelen renk değişiklikleri aşağıdaki formüle göre belirlenmiştir (Eşitlik 4-7):

$$\Delta L^* = L_f^* - L_i^* \quad (4)$$

$$\Delta a^* = a_f^* - a_i^* \quad (5)$$

$$\Delta b^* = b_f^* - b_i^* \quad (6)$$

$$\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2} \quad (7)$$

ΔL^* , Δa^* ve Δb^* başlangıç (i) ve değişik zaman aralıklarında (f) meydana gelen renk değişikliklerini belirtmektedir. ΔE^* toplam renk değişimini ifade etmektedir. Düşük ΔE^* değeri renk değişikliğini veya renk stabilitesini göstermektedir.

2.2.3.3 Parlaklık Ölçümü

Deney numunelerinin ışığı yansıtma kabiliyetlerinden yararlanılarak parlaklık ölçümleri yapılmıştır. Kusursuz ve parlak yüzeyler belirli bir yönde gelen ışını aynı ya da benzer bir açı ile yansıtır. Parlaklık yüzeyin yansıttığı ışının gözlemciyi etkilemesi olup, ayna gibi yüzeylerin ışığı yansıtma derecesi yüksektir. Normal olarak parlaklık karakteristikleri aynı olan yüzlerin ölçümlerinde birbirinden farklı sonuçlar elde edilmemiştir. Genellikle parlak yüzeylerde yüzey parlaklığı birden fazla ölçümle elde edilir. Odun yüzeylerinin parlaklık ölçümleri parlaklık ölçme cihazı (glossmetre) ile yapılmıştır. Deney cihazı, bir ışık kaynağı ile paralel veya birbirine yaklaşan ışık denetimi deney alanına yönelten mercekten ve mercek fotosel alıcı penceresinden oluşan alıcıdan meydana gelmiştir. Bu durumda ışık kaynağı fotosel ve ilgili renk filtreleri kombinasyonu, CIE Standart aydınlatıcıları C veya D60 için ağırlık verilmiş olan fotokopik ışık verimi fonksiyonuna yaklaşan spektral hassasiyeti verir. Ölçümlerde 60° de ölçüm yapan Konica Minolta marka parlaklık ölçüm cihazı kullanılmıştır. Her bir örnekten 3 ölçüm alınmıştır. Tek bir varyasyonda toplamda 12 adet ölçüm gerçekleştirilmiştir.

2.2.3.4 Çatlaklık

Açık hava koşullarına maruz kalmış paneller üzerinde çatlaklık gözlemleri TS EN 927 standardına göre aşağıdaki Tablo 13'deki gibi değerlendirilmiştir.

Tablo 13: TS EN 927 standardına göre Çatlama Oranları.

Sınıflandırma	Çatlamanın Standartlara Göre Sınıflandırılması
0	Çatlama yok
1	Çok az sayıda çatlama ISO 4628-4:1982'ye göre miktar 1
2	Birkaç çatlama izin verilir ISO 4628-4:1982'ye göre miktar 2
3	Orta miktarda çatlama izin verilir ISO 4628-4:1982'ye göre miktar 3
4	Önemli miktarda çatlama izin verilir ISO 4628-4:1982'ye göre miktar 4
5	Yoğun çatlamlar ISO 4628-4:1982'ye göre miktar 5

2.2.3.5 Yüzey Kimyası Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopi (FTIR) Analizi

Bartın Üniversitesi Orman Endüstri Mühendisliği bölümünde Shimadzu Marka Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopi (FTIR) cihazı ile test örneklerinin dış ortam testi öncesinde kimyasal analiz ölçümleri yapılmıştır. Shimadzu model cihaza uygun olarak PIKE marka ATR Diamond /ZnSe aparatı kullanılarak örneklerde herhangi bir bozunmaya neden olmadan yüzeyden katı ölçüm yapılmıştır. Örneklerin spektrası 700-1800 cm^{-1} dalga boyunda, 30 tarama ile 4 cm^{-1} çözünürlükte elde edilmiştir. Ölçüm yapılan noktalar işaretlenmiş ve tüm dış ortam testi süreleri için aynı noktadan ölçüm yapılmıştır.

2.2.3.6 Bakır ve Bor Analizi

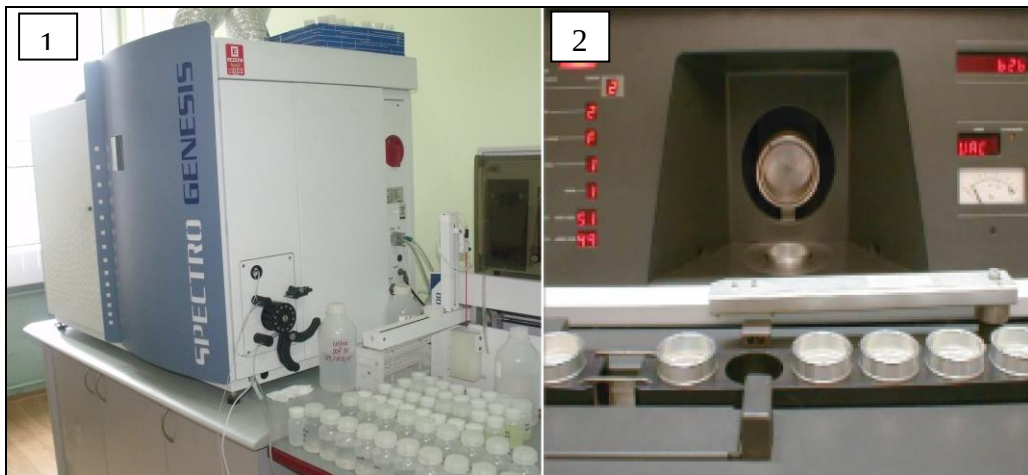
Dış ortam testine maruz kalan örneklerde bakır ve bor analizi sadece ICP analizi ile yapılmıştır. ICP analizi AWP A21 (2000) standartına göre yapılmıştır. Yıkama sularındaki ve dış ortam testi uygulanan örneklerdeki bakır ve bor miktarları ölçülmüştür.

Toprak üstü testine maruz kalan örneklerin bakır ve bor analizinde; örnek yüzeylerinden 0,5 cm kalınlığında parçalar (Şekil 22) kesilerek öğütülmüş ve yakma işlemine tabi tutulmuşlardır. Odun örneklerindeki bakır ve bor bileşik miktarının tespiti için odunlar AWP-A7 (1993) standartına göre yakılarak sıvı hale getirilmiştir. Yakma işleminde 0,5 g odun tozu, 8 ml nitrik asit ve 3 ml hidrojen peroksit kullanılmıştır.



Şekil 22: 0,5 cm kalınlığında kesilen örnekler.

Yıkama testi sırasında 2, 24, 48 ve her 48 saate bir toplanan suların ICP ölçümleri Şekil 23'deki cihazda gerçekleştirilmiştir. Örnek analizi Bülent Ecevit Üniversitesi Araştırma Merkezinde, ICP laboratuvarında, ICP (Spectro-Genesis Inductively Coupled Plasma) cihazında belirlenmiştir. 1000 ppm'lik ICP bakır standardından (Merck) 0,5 ppm aralıklı 0,25-10 ppm arasında standart numuneler hazırlanmış ve bu standartlar makinada okutularak ölçümlerin regresyon eğrisi oluşturulmuştur. Deney örneklerinin reel bakır ve bor miktarları bu regresyon modeline aktarılmış ve hesaplanan değerler kaydedilmiştir. Bu değerlerden odun örneklerinde kalan bakır ve bor bileşik miktarı (ppm) hesaplanmıştır. ICP ve XRF analizi için kullanılan cihazlara ait resimler şekil 23'te yer almaktadır.



Şekil 23: ICP (Inductively Coupled Plasma) (1) ve XRF analiz cihazı (2).

2.2.4 Toprak Testi

Sarıçam odun örneğinin diri odun kısımlarından elde edilmiş 19x19x450 mm boyutlarında düzgün lifli örnekler toprak tipi, pH, su tutma kapasitesi bilinen toprağa çakılmıştır. 450 mm lik boyut örneğin lifler yönünü ifade etmektedir. Örnek boyunun ½ kadarlık kısmı toprağa çakılmıştır. Emprenye edilen örnekler 2 haftalık fiksasyon işleminden sonra araziye yerleştirilmiştir. Yapılan çalışmada 10 adet kontrol örneği ve her bir varyasyon için ise 6 adet test örneği kullanılmıştır. Araziye yerleştirilen örneklerin 6, 12 ve 18 aylarda denetimi yapılmıştır. Topraktan çıkarılan örneklerdeki mikroorganizma hasar tespiti TS EN 252 standartına göre yapılmıştır (Tablo 14).

Tablo 14: Tahribat durumuna göre puanlama sistemi.

Derece	Sınıflama	Hasar durumunun tanımı
0	Hasarsız	Sahadaki sorumlunun sahip olduğu düzenele her hangi bir değişiklik gözleyememesi durumu
1	Hafif hasarlı	Farkedilebilir değişiklikler mevcut, ancak yoğunluk, pozisyon veya dağılım bakımından oldukça sınırlı -Sadece, renk değişmesi veya en yaygın olarak 1 mm mertebesinde derinliğe kadar yüzey yumuşaması olarak görülen bozulmalar.
2	Orta derecede hasarlı	Görünür belirtilere göre orta derecedeki net değişimler -Deney numunesinin toprak/hava zonu ve bu bölgenin altında tamamen veya kısmen oluşan, yaklaşık 2 ilâ 3 milimetre derinlikte bir yumuşama gösteren değişimler
3	İleri derecede hasarlı	Ciddi değişimler -Geniş bir yüzey üzerindeki 3 ilâ 5 mm'lik bozulmalar (meselâ, toprak-hava zonu veya altındaki yüzeylerin tamamının yumuşak çürüklük veya diğer tip bozulmaya maruz kalması veya daha sınırlı bir alanda daha derin hasar (mesala bir kaç milimetre alanda 10-15 mm derinliğe inen beyaz çürüklük)
4	Tamamen hasarlı	Alandaki kazığın çarpma muayenesinde kırılması

2.2.5 Korozyon Oranının Belirlenmesi

Deneyin yapılmasında AWPA E12 (1994) standardı kullanılmıştır. Odun örnekleri 20 x 20 x 45 mm (Enine yön x Teğet yön x Lifler yönü) boyutlarında hazırlanmıştır. Vidalar 2,35 mm çapında ve 30 mm boyutlarında kullanılmıştır. Her bir varyasyon için 4 adet örnek kullanılmıştır. Hava kurusu halde bulunan deney örneklerinin 45 x 20 mm'lik yüzeylerinin ortasından vidalar çakılmıştır (Şekil 24).

Vidaların odun örneklerine çakılmadan önce etanol ile yıkanarak vida üzerinde bulunan yağların ve tortuların temizlenmeleri sağlanmıştır. Temizlenen vida örnekleri numaralandırılmış ve deney öncesi ağırlıkları (M_o) 0,0001 g duyarlılıkta tespit edilmiştir. Kullanılan metallerin alanı: 0,000381465 m² ve yoğunlukları: 1,18 kg/dm³ 'dür. Deney ortamı olarak 25 °C'de ve % 97 bağıl nemde 8 hafta süre ile örnekler bekletilmiştir.



Şekil 24: Odun örneklerine çakılmış vidalar.

Deney sonrasında örnekler odun örneklerinden yarılarak çıkartılmış ve çıkartılan vida örnekleri % 10'luk Amonyum sitrat ile yıkanarak temizlenmiştir. Temizleme sonrasında vidalar tartılarak deney sonrası ağırlıkları (M_s) tespit edilmiştir. Bu veriler yardımıyla vida örneklerinde meydana gelen metal ağırlık kaybı Eşitlik 8'de ve oluşan korozyon derinliği ise Eşitlik 9'da belirtilen formüller yardımıyla hesaplanmıştır.

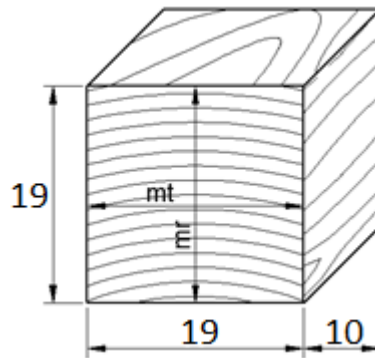
$$\text{Metal ağırlık kaybı} = \frac{M_o - M_s}{\text{Alan(m}^2\text{)}} \quad (\text{g/m}^2) \quad (8)$$

$$\text{Korozyon derinliği} = \frac{\text{Ağırlık kaybı (g/m}^2\text{)}}{\text{Metal yoğunluğu (kg/dm}^3\text{)}} \quad (\mu\text{m}) \quad (9)$$

2.2.6 Yıkanma Deneyi

Yıkanma deneyi AWP A E11 (1997) standartına göre % 9-10 rutubetine getirilen 19 x 19 x 10 mm (radyal x teğet x lifler yönü) boyutlarındaki örnekler Tablo 12’de belirtilen varyasyonlara göre emprenye edilmiştir (Şekil 25). Standartta belirtilen boyutlar (19 x 19 x 19 mm) değiştirilerek kullanılmıştır. Yıkanma deneyinde, sadece su itici maddeler ile emprenye edilen varyasyonlar kullanılmamıştır. Çünkü bu varyasyon grubu bakır ve bor bileşiklerini içermemektedir. Emprenye edilen ve sabit ağırlığa gelen örnekler alınarak (her bir varyasyon için 6 adet), bunlar 300 ml saf suyla 20 dakika vakum uygulanarak emprenye edilmiştir. Saf suyla emprenye edilen örneklerin beher içindeki saf suya tamamen batmaları için örnekler üzerine ağırlık konulmuştur. Beherler 20 °C ve % 65 bağıl nem şartlarında ağızları kapatılarak yıkanma işlemine tabi tutulmuşlardır. 6, 24, 48 saat ve sonrasındaki her 48 saatte toplam 14 gün boyunca kaplar içindeki su yenisiyle değiştirilmiştir. Yıkanma deneyinde karıştırma işlemi uygulanmamıştır. İki hafta sonra örnekler sudan çıkarılmış ve oda şartlarında kurumaları sağlanmıştır.

Yıkanma deneyi sonrası elde edilen su örneklerindeki bakır ve bor miktarları ve yıkanmış ve yıkanmamış odun örneklerindeki bor miktarı ICP analizi ile belirlenmiştir. Yıkanmış ve yıkanmamış odun örneklerindeki bakır miktarları ise XRF analizi ile belirlenmiştir.



Şekil 25: Yıkanma işlemi uygulanacak örnek boyutu.

XRF (X-ray fluorescence) analizi ile bombardımana tabi tutulan numuneden elde edilen karakteristik x-ışınları analiz edilerek numunenin kimyasal analizi yapılır. Özel bir numune hazırlama işlemine gerek duyulmaz ve ppm seviyesinde analiz yapılır. Analiz yapılacak numune toz şeklinde olabilir. XRF analizi, yıkanmış, yıkanmamış odun örneklerindeki bakır miktarının ölçülmesi için yapılmıştır. Odun örnekleri değirmende öğütülerek toz

haline getirilmiştir. Toz halindeki örneklerden eşit gram olarak tartıldıktan sonra 40 tonluk presle 25 tona kadar 2 dakikalık programla preslenmiştir. Tablet haline gelen toz numuneler XRF cihazı numune kaplarına konulup programda kalınlığı 2 veya 3 mm olacak şekilde cihaza yerleştirilmiştir. Daha sonra oto quantify de yaklaşık 30 dakikalık yüzey taraması şeklinde XRF cihazına okutulmuştur. Kullanılan cihaz Şekil 23’de yer almaktadır.

2.2.7 İstatiksel Yöntemler

Veriler SPSS sürüm 16.0 istatistik paket programı kullanılarak ve % 95 güven düzeyi esas alınarak analiz edilmiştir. Veriler ve bunlar arasındaki istatistiksel farklılık çoğul varyans analizi ile hesaplanmıştır. Elde edilen farklılıkların hangi varyasyonlar arasında olduğunun belirlenmesi için ise Duncan testi uygulanmıştır. Dış ortam testlerinin karşılaştırılmasında 18 ay sonunda varyasyonların arasında fark olup olmadığı karşılaştırılmıştır. Oluşturulan varyasyonların zaman içerisindeki değişimleri karşılaştırılmamıştır.

BÖLÜM 3

BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 Toprak Üstü Testine Ait Bulgular ve Tartışma

3.1.1 Retensiyon (kg/m^3) ve Ağırlık Artışı Değerleri (%)

Ağırlık artışı değeri (AAD) ve retensiyon değerleri hesaplanmasında toprak üstü örneklerinin emprenye sonrasındaki yüzde ağırlık artışı değeri (AAD, %) ve retensiyonlarına (R, kg/m^3) ait aritmetik ortalama ve standart sapma değerleri Tablo 15’de verilmiştir.

Tablo 15: Toprak üstü örneklerine ait ağırlık artışı değeri (%) ve retensiyon (kg/m^3) değerleri.

Emprenye maddeleri		TY	KY	SS	PEG	AS	MHS	NHA-H
ACQ	AAD	77,59 (20,65)	60,92 (6,74)	107,33 (26,46)	60,05 (24,48)	144,88 (40,22)	107,03 (29,64)	127,51 (12,68)
	R	15,73 (2,51)	14,58 (1,41)	10,86 (3,94)	12,77 (3,63)	52,58 (18,85)	44,00 (4,15)	11,23 (3,25)
BA	AAD	37,31 (6,82)	80,81 (19,00)	25,12 (4,12)	77,51 (6,75)	109,60 (21,72)	76,33 (19,88)	106,96 (17,32)
	R	19,04 (3,61)	21,30 (5,02)	18,66 (3,64)	19,37 (3,43)	71,29 (7,00)	41,99 (9,42)	18,99 (3,20)
MCQ	R	4,17 (1,38)	-----	-----	-----	-----	-----	-----
NB	R	5,75 (1,03)	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Su iticiler	AAD	96,22 (21,03)	82,80 (22,46)	94,80 (13,60)	130,99 (7,36)	131,34 (26,26)	111,91 (12,95)	60,64 (18,81)

*Parantez içindeki değerler standart sapmayı göstermektedir.

Tablo 15 incelendiğinde; çift emprenye işlemi uygulanan varyasyonlarda ACQ ile ilk emprenye işlemi sonrası örneklerde $10,86 \text{ kg/m}^3$ ile $15,73 \text{ kg/m}^3$ arasında retensiyon değerleri elde edilmiştir. MCQ ile emprenyeli örneklerde ise $4,17 \text{ kg/m}^3$ retensiyon

değerleri elde edilmiştir. Hem ACQ ile empenyeli örneklerde hemde MCQ ile empenyeli örneklerde elde edilen bu retensiyon değerleri AWWPA standartının toprak üstü testleri için uygun gördüğü retensiyon değerlerini karşılamaktadır (Freeman and McIntyre, 2008). Tek empenye işlemi uygulanan örneklerde ACQ konsantrasyonu ile su itici madde konsantrasyonu toplanarak elde edilen değer retensiyon formülünde kullanıldığı için PEG ve AS maddelerinde yüksek retensiyon değerleri elde edilmiştir (52,58 kg/m³, 44,00 kg/m³). Tek empenye işlemi uygulanan örneklerde en düşük ağırlık artışı (% 60,05) PEG, en yüksek ağırlık artışı ise (% 144,88) AS maddesinde elde edilmiştir. Çift empenye işlemi uygulanan örneklerde ise en düşük ağırlık artışı değeri % 60,92 ile KY ile empenyeli örneklerde, en yüksek ağırlık artışı değeri ise % 127,51 ile NHA-H ile empenyeli örneklerde elde edilmiştir.

ACQ ile yapılan birinci empenye işlemi su itici maddelerle yapılan ikinci empenye işlemi üzerinde olumsuz bir etki göstermiştir. SS ve NHA-H maddeleri hariç diğer su itici maddelerle empenye işleminde daha düşük ağırlık artışı değerleri elde edilmiştir. Yani TY, KY ve MHS ile yapılan ikinci empenye işleminde tek başına TY, KY ve MHS ile empenye işlemine oranla daha düşük ağırlık artışı değerleri elde edilmiştir. NHA-H maddesinde düşük ağırlık artışı değerlerinin elde edilmesinin nedeni, çözücü olarak kullanılan metanol maddesinin odunda bulunan ekstraktif maddeleri uzaklaştırmasından ve ilk empenye işlemi uygulanan ACQ maddesiyle kimyasal bir bağ yaptığı düşünülmektedir.

BA ile empenye edilen çift empenye işlemi uygulanacak örneklerde 18,66 kg/m³ ile 23,52 kg/m³ arasında retensiyon değerleri elde edilmiştir. Tek empenye uygulamasıyla BA+PEG ile empenyeli örneklerde 71,29 kg/m³, BA+AS ile empenyeli örneklerde ise 41,99 kg/m³ retensiyon değerleri elde edilmiştir. BA ile empenye işleminden sonra ikinci kez empenye işlemi uygulanan örneklerde en düşük ağırlık artışı (% 25,12) SS, en yüksek ağırlık artışı ise (% 106,96) NHA-H maddesi ile elde edilmiştir.

Bor bileşiği ile yapılan birinci empenye işlemi su itici maddelerle yapılan ikinci empenye işlemi üzerinde olumsuz bir etki göstermiştir. NHA-H hariç yapılan tüm ikinci empenye işlemlerinde, tek başına su itici maddelere göre daha düşük oranda AAD elde edilmiştir. Birinci empenye işlemi ile elde edilen yüksek retensiyon değerleri odun hücre çeper boşluklarının dolmasına neden olmuştur. Yapılan ikinci empenye işleminde ise odun

içerisindeki boşlukların dolu olması nedeniyle AAD düşük olmuştur. Sadece su itici maddeler ile yapılan emprenye işleminde maksimum ağırlık artışı % 131,34 ile AS’de elde edilmiştir.

Toprak üstü, toprak ile temas, korozyon ve su alma deneylerinde kullanılan örneklerin retensiyon ve AA değerlerinin farklı oluşu, örnek boyutlarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Toprak üstü deneyinde kullanılan örneklerin enine kesiti; 75 x 15 mm, toprak testi deneyinde kullanılan örneklerin enine kesiti; 20 x 20 mm, korozyon deneyinde kullanılan örneklerin enine kesiti; 20 x 20 mm, su alma deneyinde kullanılan örneklerin enine kesiti ise 19 x 19 mm’dir. Dolayısı ile absorbe edilen ACQ, BA ve su itici madde miktarı farklılık göstermektedir. Ancak, tüm deney örneklerinde MCQ ve NB retensiyon değerlerinin değişimi benzer şekilde olmuştur. Farklı boyuttaki örneklerin farklı retensiyon ve ağırlık artışı değerlerine sahip olacağı Bazı vd. de (2010) gözlemlemiştir.

3.1.2 Renk Değişimi

Test ve kontrol örneklerinde renk değişim değerleri CIELab sistemine göre belirlenen L (ışık yoğunluğu), a ve b kromotografik koordinatları (+a kırmızı, -a yeşil, +b sarı ve -b mavi) kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre 6, 12 ve 18 ay dış ortamda bekletilen kontrol örneklerinin ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔE değerleri Tablo 16’da verilmiştir. Bakır, bor ve su itici maddelere ait ışık stabilitesi (ΔL^*) değerleri sırasıyla Tablo 17-19’da, kırmızı-yeşil kromotografik koordinat (Δa^*) değerleri Tablo 20-22’de, sarı-mavi kromotografik koordinat (Δb^*) değerleri Tablo 23-25’de ve örneklerle ait toplam renk değişimi (ΔE) değerleri Tablo 26-28’de verilmiştir.

Tablo 16: Kontrol örneklerine ait ortalama ΔL^* , Δa^* , Δb^* ve ΔE değerleri.

Süre	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
6 Ay	-23,80 (3,87)a	-3,86 (1,06)a	-16,51 (1,25)a	29,39 (2,46)a
12 Ay	-29,83 (4,46)a	-5,69 (1,22)a	-21,22 (1,73)a	37,26 (2,60)b
18 Ay	-32,73 (1,51)b	-5,96 (0,79)b	-21,44 (0,81)b	39,59 (1,03)c

Parantez içindeki değerler standart sapmayı göstermektedir.

Sütunlarda yer alan harfler homojenlik gruplarını göstermektedir.

Dış ortam testi boyunca herhangi bir koruma işlemi olmayan kontrol örneklerinin yüzeylerinde kararma olmuştur. Bu nedenle negatif ışık stabilitesi (ΔL^*) değerleri elde edilmiştir. Sürenin artışıyla da negatiflik artış göstermiştir. ΔL^* değeri dış ortam koşullarında, özellikle UV ve yağmur suyundan en fazla etkilenen parametredir. Diğer renk parametreleri yağmur suyundan daha az etkilenmektedir (Temiz vd. 2005).

Dış ortam koşullarına maruz kalan odunun yüzeyi daha lifli (kaba) ve koyu hale geldiği için kontrol örneklerinin yüzeyinden negatif ışık stabilitesi (ΔL^*) elde edilmektedir. Ayrıca, maruz bırakılan yüzeydeki ligninin polimerizasyonu, yüzeyin daha koyu hale gelmesine neden olmuştur. İlk 6 ay -23,80 ışık stabilitesi (ΔL^*) değeri 12. ay'ın sonunda -29,83'e, 18 ayın sonunda ise -32,73 olarak hesaplanmıştır. Sürenin artışıyla sarıçam kontrol örneklerinin yüzeylerinde kararmalar artış göstermiştir. Yapılan literatür çalışmalarında da bu durum desteklenmektedir (Temiz vd., 2005; Baysal vd., 2014; Turkoglu vd., 2015). Yapılan bir başka çalışmada kontrol örneğinin L^* değeri zamanla azalırken, ACQ ile emprenyeli örneklerde artış gözlenmiştir (Lim vd., 2015).

Kromatik koordinatlardan kırmızı-yeşil koordinatını simgeleyen (Δa^*) değerinde; ilk 6 ay -3,86 olan Δa^* değeri sürenin artışına paralel olarak negatif yönde düşüş göstermiş, 12 ayın sonunda -5,69'a, 18 ayın sonunda ise -5,96 değerine düşmüştür. Yani sürenin artışıyla sarıçam kontrol örneklerinde yeşil renge doğru bir eğilim söz konusudur.

Mavi ve sarı koordinatları simgeleyen (Δb^*) değerinde; İlk 6 ay -16,51 olan ΔL^* değeri 12 ayın sonunda -21,22'e, 18 ayın sonunda ise -21,44'e artış göstermiştir. Bu durum sarıçam kontrol örnek yüzeylerinin mavi renk eğiliminde olduğunu ve sürenin artışıyla artışıyla mavi renkliliğin artış gösterdiği gözükmemektedir.

İstatistik analiz sonuçlarına göre; dış ortam testine maruz bırakılan sarıçam kontrol odun örneklerinin ΔL^* , Δa^* , Δb^* değerleri açısından 6 ay ile 12 aylık süreler arasında fark olmadığını, 18 ay dış ortam testine maruz kalan örneklerde ise maksimum değişme olduğu istatistiksel olarak ortaya konmuştur ($p < 0,05$). Örnek yüzeylerinde meydana gelen ΔE sürenin artışıyla artış göstermiştir. ΔE açısından süreler arasında anlamlı farklılıklar bulunmaktadır.

Tablo 17: Bakır içeren test örneklerine ait ışık stabilitesi (ΔL^*) değerleri.

			TY	KY	SS	PEG	AS	MHS	NHA-H
6 Ay	ACQ	-0,45 (2,14)c	6,81 (2,64)d	2,62 (1,40)c	8,68 (1,99)d	7,33 (1,62)d	-21,81 (1,44)a	13,19 (3,43)e	-1,14 (4,45)c
	MCQ	-14,47 (2,12)b	--	--	--	--	--	--	--
12Ay	ACQ	-0,59 (1,92)d	-3,35 (1,84)c	-2,16 (2,12)dc	12,94 (2,48)f	5,75 (2,18)e	-22,02 (3,87)a	16,00 (2,96)f	-2,85 (1,40)dc
	MCQ	-15,82 (3,87)b	--	--	--	--	--	--	--
18 Ay	ACQ	-5,75 (0,98)dc	-7,80 (2,51)cb	-5,66 (5,93)dc	9,78 (6,47)e	-2,03 (4,01)d	-30,19 (6,47)a	10,67 (4,15)e	-10,67 (2,99)b
	MCQ	-25,93 (2,18)a	--	--	--	--	--	--	--

Parantez içindeki değerler standart sapmayı göstermektedir.

Satırlarda yer alan harfler homojenlik gruplarını göstermektedir. Her ay kendi içerisinde değerlendirilmiştir.

ACQ ile emprenye edilen sarıçam odun örnekleri dış ortam koşullarına 6 ay süre ile maruz bırakıldığında ışık stabilitesi (ΔL^*) bakımından düşük değer ACQ+AS (-21,81) ile emprenye edilen örneklerde belirlenirken; en yüksek değerler ise ACQ+MHS ile emprenye edilen (13,19) örnek gruplarında bulunmuştur. 12 ve 18 ay sürelerde de benzer durum sözkonusudur. Tüm varyasyonlar incelendiğinde ACQ+SS ve ACQ+MHS örnekleri hariç, dış hava koşullarına maruz bırakılan odun yüzeylerindeki kararma sürenin artışıyla artış göstermiştir. Dış hava koşullarına bırakılan odun yüzeylerinde kaba liflerin oluşması, ligninin polimerizasyonu yüzeylerin daha koyu hale gelmesine neden olmaktadır. ACQ+SS ve ACQ+MHS ile emprenye edilen örneklerde pozitif ΔL^* değerleri elde edilmiştir. Işık stabilitesi ΔL^* pozitif olduğunda odun yüzeyi daha açık hale gelmektedir.

Sadece ACQ ile emprenye edilen örneklerin 6 ve 12 ay süreyle dış ortama maruz bırakılması arasında fark olmadığı gözükmemektedir. Sürenin artışıyla negatif yönde eğilim artış göstermiştir. Bu durum literatür ile uyumluluk göstermektedir (Baysal vd., 2016).

% 0,25 konsantrasyonda bakır-monoetanolamin ile emprenye edilen örneklerin hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası ilk 200 saat ΔL^* değerinin düşüş gösterdiği, sürenin artışıyla ΔL^* değerinin artış gösterdiği bildirilmiştir (Zhang vd., 2009).

Yapılan çalışmada MCQ ile emprenye edilen örnekler ACQ ile emprenyeli örneklerle göre daha koyu yüzeyler vermiş ve sürenin artışıyla siyah renge doğru eğilim artış göstermiştir.

18 ay dış ortam testi sonrası MCQ ile emprenye edilen örneklerde ΔL^* değeri -25,93 olarak elde edilmiştir. Bunun nedeni olarak dış ortam koşullarında maruz kalma süresiyle örnek yüzeylerinde küf mantarlarının faaliyet göstermesi ve dış ortamdaki kirleticilerin etkisi olduğu düşünülmektedir.

Yapılan çalışmada, 6 ay süre ile dış ortam şartlarına maruz bırakılan örnekler içerisinde, ACQ ile emprenye edildikten sonra TY, KY, SS, PEG ve MHS ile emprenye edilen, 12 ay süre ile dış ortam şartlarına maruz bırakılan örnekler içerisinde; ACQ+SS, ACQ+PEG, ACQ+MHS ile emprenyeli örnekler, 18 ay süre ile dış ortam şartlarına maruz bırakılan örnekler içerisinde ise ACQ+SS, ACQ+MHS örnek gruplarının ışık stabilitesi ΔL^* pozitif iken; diğer tüm varyasyonların ışık stabilitesi ΔL^* negatiftir. Bu durum ACQ emprenye maddesinin UV'e karşı direncinden ve bakırın mantarlara karşı direncinden kaynaklanmaktadır. Çünkü bakır içeren emprenye maddeleriyle odun arasında oluşan bağlar odunu fotodegradasyona karşı korumaktadır. Bu bulgu yapılan literatür çalışmaları tarafından desteklenmektedir (Liu, 1997; Temiz vd., 2003; Zhang ve Kamdem, 2000). Odundan meydana gelen renk değişikliği, odunda bulunan lignin ve diğer bileşenlerin modifikasyonu sonucu oluşan keton, aldehit ve kinonların karbonil gruplarından kaynaklanmaktadır (Ayadi vd., 2003; Müller vd., 2003). Ayrıca bazı varyasyonlarda meydana gelen yüzey koyulaşmasının nedeninin *Aureobasidium pullans* mantarı olduğu düşünülebilir. Jebrane vd. (2015) yağlarla emprenye ettikleri sarıçam odun örneklerinde dış ortam testi sonrası odun yüzeylerinde meydana gelen koyulaşmaya bu mantar türünün neden olduğunu düşünmüşlerdir.

Yapılan istatistiksel analiz sonuçlarına göre gruplar arası farklar bulunmuştur (önem düzeyi < 0,05). Duncan testi sonuçlarına göre elde edilen homejenlik grupları Tablo 17'de satırlarda yeralan harfler ile belirtilmiştir.

Tablo 18'e göre; BA ile emprenye edilen tüm varyasyon ve sürelerde negative değerler elde edilmiştir. ΔL^* değerindeki negatif değerler ligninin depolimerizasyonuna uğramasının bir göstergesidir (Temiz vd., 2003). İlk 6 aydan itibaren örnek yüzeylerinde kararmalar ön plana çıkmıştır. Dış ortam koşullarına 6 ay süre ile maruz bırakıldığında ışık stabilitesi (ΔL^*) bakımından en yüksek negatif değer BA (-26,40) ile emprenye edilen örneklerde belirlenirken; en düşük negatif değer ise BA+SS ile emprenye edilen (-5,87) örnek gruplarında bulunmuştur. 18 ay dış ortam testi sonrası ise en yüksek negatif değer

BA+KY (-34,73) örneklerinde, en düşük negatif değer ise yine BA+SS (-12,36) örnek grubunda olmuştur.

Tablo 18: Bor içeren test örneklerine ait ışık stabilitesi (ΔL^*) değerleri.

			TY	KY	SS	PEG	AS	MHS	NHA-H
6 Ay	BA	-26,40 (1,95)a	-12,92 (3,63)d	-17,89 (5,14)c	-5,87 (0,95)e	-21,67 (2,12)b	-14,34 (1,19)dc	-7,31 (2,92)e	-15,49 (2,99)dc
	NB	-4,50 (1,30)e	--	--	--	--	--	--	--
12 Ay	BA	-26,82 (2,31)a	-22,69 (5,96)c	-28,55 (3,58)a	-18,66 (2,64)d	-26,25 (4,48)ba	-27,85 (2,21)a	-12,84 (1,94)e	-23,07 (3,46)cb
	NB	-6,15 (3,35)f	--	--	--	--	--	--	--
18 Ay	BA	-25,54 (3,52)b	-25,70 (3,30)b	-34,73 (4,29)a	-12,36 (7,31)c	-24,43 (2,21)b	-32,00 (2,28)a	-17,77 (2,49)c	-25,42 (4,07)b
	NB	-4,26 (6,55)c	--	--	--	--	--	--	--

Parantez içindeki değerler standart sapmayı göstermektedir.

Satırlarda yer alan harfler homojenlik gruplarını göstermektedir. Her ay kendi içerisinde değerlendirilmiştir.

NB ile emprenye edilen örnekler ışık stabilitesi (ΔL^*) bakımından BA ile emprenyeli örneklerle kıyasla daha istikrarlı durum sergilemiştir. İlk 6 ay sonra -4,50 olan ΔL^* değeri 18 ay sürenin sonda -4,26 olmuştur. İstatiksel açıdan bakıldığında; NB ile emprenyeli örnekler kendi içerisinde değerlendirildiğinde örnek yüzeylerinde ΔL^* değeri açısından 6-12 ve 18 ay süreleri arasında anlamlı bir fark olmadığı bulunmuştur.

Yapılan istatistiksel analiz sonuçlarına göre gruplar arası farklar bulunmuştur (önem düzeyi < 0,05). Bor içeren örneklerle ait homojenlik grupları Tablo 18’de verilmiştir.

Tablo 19: Su itici maddelere ait ışık stabilitesi (ΔL^*) değerleri.

		TY	KY	SS	PEG	AS	MHS	NHA-H
6 Ay		-22,00 (5,06)a	-22,45 (4,57)a	-7,23 (3,59)c	-20,30 (2,87)a	-15,88 (4,24)b	-24,01 (3,33)a	-22,95 (2,37)a
	12Ay	-34,28 (4,92)a	-33,22 (3,93)ba	-13,12 (5,00)f	-24,94 (3,25)ed	-23,97 (3,79)e	-29,93 (2,04)cb	-28,04 (2,41)dc
18 Ay		-32,52 (3,60)b	-39,78 (3,03)a	-11,99 (2,17)d	-26,26 (2,44)c	-31,36 (3,59)b	-29,37 (2,39)b	-30,47 (3,07)b

Parantez içindeki değerler standart sapmayı göstermektedir.

Satırlarda yer alan harfler homojenlik gruplarını göstermektedir. Her ay kendi içerisinde değerlendirilmiştir.

Sadece su itici maddelerle emprenye edilen sarıçam odun örneklerinde tüm ΔL^* değerleri negatiftir. 18 ay dış ortam testi sonrası en yüksek negatif değer -39,78 ile KY örneklerinde, en düşük negatif değer ise -11,99 ile SS grubunda elde edilmiştir. Dış ortam şartlarına maruz bırakılan odun örneklerinde yüzeylerin koyu renkli hale gelmesi, liflerin kabarması odun yüzeylerinde negatif ışık stabilitesi (ΔL^*) oluşmasına neden olmaktadır. Odun yüzeylerini UV ışınlarına karşı koruyacak maddelerin olmaması tüm su itici maddelerinin yüzeylerinin kararmasına neden olmuştur. Yapılan istatistiksel analiz sonuçlarına göre su itici maddelerin aralarında farklar bulunmuştur (önem düzeyi < 0,05). Oluşan homojenlik grupları Tablo 19’da verilmiştir.

Tablo 20: Bakır içeren test örneklerine ait kırmızı-yeşil kromotografik koordinat (Δa^*) değerleri.

			TY	KY	SS	PEG	AS	MHS	NHA-H
6 Ay	ACQ	-0,76 (1,63)e	-4,94 (1,24)b	-1,34 (0,78)ed	-2,92 (0,91)dc	-0,32 (0,53)e	-1,57 (1,34)edc	-7,45 (2,09)a	-3,23 (3,05)c
	MCQ	3,14 (2,32)f	--	--	--	--	--	--	--
12Ay	ACQ	-2,43 (0,41)d	-7,62 (1,05)b	-3,03 (0,94)d	-5,13 (1,47)c	-2,34 (0,93)d	-5,59 (1,70)c	-10,07 (0,79)a	-5,47 (0,69)c
	MCQ	2,44 (0,55)e	--	--	--	--	--	--	--
18 Ay	ACQ	-3,10 (2,15)e	-8,35 (1,81)b	-5,31 (2,06)d	-4,93 (1,15)d	-2,37 (0,64)e	-6,28 (1,46)dc	-10,27 (0,69)a	-7,64 (1,84)cb
	MCQ	-0,38 (1,89)f	--	--	--	--	--	--	--

Parantez içindeki değerler standart sapmayı göstermektedir.

Satırlarda yer alan harfler homojenlik gruplarını göstermektedir. Her ay kendi içerisinde değerlendirilmiştir.

ACQ ile emprenye edilen sarıçam odun örnekleri incelendiğinde; dış ortam koşullarında 6 ay süre ile kalan örneklerde kırmızı-yeşil koordinat değerleri (Δa^*) en yüksek ACQ (-0,76) ve ACQ+PEG (-0,32) örneklerinde elde edilirken, en düşük Δa^* değeri ACQ+MHS (-7,45) örneklerinde bulunmuştur. Sürenin artışıyla beraber negatif yönde eğilim artış göstermiştir. Yapılan literatür çalışmasında bu durum benzerlik göstermektedir (Ozgenc vd., 2013). 18 ay sürenin sonunda ACQ ile emprenyeli örneklerde Δa^* -3,10 olurken, yeşil rengin en fazla olduğu örnek grubu (-10,27) ACQ+MHS ile emprenyeli örneklerdir. Kullanılan madde gereği sadece ACQ ile emprenye edilen odun yüzeyleri yeşil renk almıştır. Fakat oluşturulan varyasyonlar ile örnek yüzeyinin renkleri farklılık göstermektedir. Dış ortam hava koşullarına maruz bırakılan örneklerde sürenin artışıyla bakır içerikli örneklerde Δa^*

negatif yönde artış göstermiştir. Bu durum, örnek yüzeylerinin yeşil renge doğru bir eğilim gösterdiğini ifade etmektedir.

Yapılan çalışmada MCQ ile emprenye edilen örneklerde ACQ ile emprenyeli örneklerle kıyasla daha kırmızı yüzeyler elde edilmiştir. Fakat dış ortam testi süresinin artışıyla yeşil renge doğru eğilim artış göstermiştir. İlk 6 ay sonrası MCQ ile emprenyeli örneklerde pozitif Δa^* oluşurken, 18 ay sonunda -0,38 oranında Δa^* değeri elde edilmiştir. Sürenin artışıyla MCQ ile emprenyeli örneklerin yüzeylerinin Δa^* değerlerinin azalma eğilimi gösterdiği görülmektedir. Ozgenc vd. (2013) yaptıkları çalışmada; hızlandırılmış yaşlandırma testine maruz bırakılan örneklerin 336 saat test sonrası 6,3 olan Δa^* değerinin 672 saat sonrasında 4,6'ya düştüğünü belirtmişlerdir.

Tablo 21: Bor içeren test örneklerine ait kırmızı-yeşil kromotografik koordinat (Δa^*) değerleri.

			TY	KY	SS	PEG	AS	MHS	NHA-H
6 Ay	BA	-4,77 (1,21)c	-9,30 (1,02)b	-4,99 (1,76)c	-4,72 (0,17)c	-5,39 (0,97)c	-11,24 (1,51)a	-10,69 (1,68)a	-5,90 (0,52)c
	NB	-1,04 (0,23)d	--	--	--	--	--	--	--
12Ay	BA	-6,62 (0,83)c	-10,30 (1,37)a	-10,46 (1,61)a	-5,58 (0,79)d	-5,53 (0,50)d	-8,60 (0,77)b	-10,69 (1,41)a	-7,91 (0,49)b
	NB	-2,72 (0,96)e	--	--	--	--	--	--	--
18 Ay	BA	-6,36 (0,71)d	-10,24 (2,14)b	-8,99 (1,47)cd	-5,16 (0,66)d	-6,08 (1,28)d	-12,76 (1,20)a	-9,90 (3,00)b	-8,11 (0,53)c
	NB	-1,25 (1,25)e	--	--	--	--	--	--	--

Parantez içindeki değerler standart sapmayı göstermektedir.

Satırlarda yer alan harfler homojenlik gruplarını göstermektedir. Her ay kendi içerisinde değerlendirilmiştir.

BA ile emprenye edilen sarıçam odun örnekleri incelendiğinde; dış ortam koşullarına 6 ay maruz bırakılan örneklerde kırmızı-yeşil koordinat değerleri (Δa^*) en yüksek BA+SS ile emprenyeli örneklerde (-4,72), en düşük Δa^* değeri BA+AS (-11,24) ve BA+MHS (-10,69) örneklerinde elde edilmiştir. En az değişim BA+SS ile emprenyeli örneklerde gözlenmiştir. Sürenin artışıyla beraber negatif yönde eğilim artış göstermiştir. 18 ay dış ortam testi sonrası en büyük Δa^* değeri BA+SS örneklerinde, en küçük Δa^* değeri ise BA+AS örneklerinde gerçekleşmiştir. Yapılan istatistiksel analiz sonuçlarına göre BA+SS

ile emprenyeli örnekler BA ile emprenyeli örnekler ile aynı homojenlik grubunda yer almaktadır (önem düzeyi < 0,05).

BA içerikli varyasyonların Δa^* değerleri arasında sürenin artışıyla önemli farklılıklar gözlenmemiştir ve istatistiksel olarakta süreler arasında bir fark bulunamamıştır (BA+KY ve BA+AS hariç). Tüm varyasyonlarda Δa^* değerleri negatif yöne doğru eğilim göstermiştir. Yapılan literatür çalışmalarında hızlandırılmış yaşlandırma testleri sonrası örneklerde pozitif Δa^* değerlerinin olduğu fakat sürenin artışıyla Δa^* değerinin düşüş gösterdiği ve negatife doğru eğilimde olduğu belirtilmiştir (Ozgenç vd., 2013; Temiz vd., 2003; Temiz vd., 2005).

NB ile emprenye edilen örneklerin kırmızı-yeşil koordinat değerleri (Δa^*) incelendiğinde tüm sürelerde negatif Δa^* elde edildiği, fakat süreler arasında önemli bir farklılığın olmadığı gözükmemektedir. İlk 6 aylık örneklerin Δa^* değerleri -1,04 iken 18 aylık dış ortam testi sonrası Δa^* değeri -1,25 olmuştur. Elde edilen sonuçlara göre NB maddesinin sarıçam örnek yüzeylerinin kırmızı-yeşil koordinat değerlerini koruduğu gözükmemektedir.

Tablo 22: Su itici maddelere ait kırmızı-yeşil kromotografik koordinat (Δa^*) değerleri.

	TY	KY	SS	PEG	AS	MHS	NHA-H
6 Ay	-7,18 (1,54)b	-0,55 (1,01)f	-4,21 (1,86)ed	-5,01 (0,76)dc	-12,71 (1,32)a	-3,46 (1,17)d	-5,87 (0,92)cb
12Ay	-7,53 (1,54)b	-4,63 (1,01)fe	-3,81 (1,91)f	-5,68 (0,76)ed	-13,66 (1,32)a	-5,97 (1,17)dc	-7,08 (0,92)cb
18 Ay	-7,55 (1,09)cb	-8,55 (1,56)b	-4,80 (1,61)e	-5,60 (0,71)d	-13,84 (1,41)a	-7,74 (1,00)cb	-6,71 (0,64)dc

Parantez içindeki değerler standart sapmayı göstermektedir.

Satırlarda yer alan harfler homojenlik gruplarını göstermektedir. Her ay kendi içerisinde değerlendirilmiştir.

Sadece su itici maddelerle emprenye edilen örneklerin kırmızı-yeşil koordinat değerleri (Δa^*) negatiftir. Sürenin artışıyla en fazla değişim KY da, en az değişim ise TY ve PEG ile emprenyeli gruplarda olmuştur. Keten yağında meydana gelen değişim literatür ile benzerlik göstermektedir. Temiz vd., (2007) yaptıkları çalışmada; 800 saat hızlandırılmış yaşlandırma sonrası kontrol örneklerinin Δa^* değerleri 0,55, TY ile emprenyeli örnekler 0,73, KY ile emprenyeli örneklerin Δa^* değeri ise 4,92, kontrol olarak kullanılan CCA maddesinde Δa^* değeri 5 olarak elde bulunmuştur. Yaptığımız çalışmada ise 18 ay dış ortam testi sonrası kontrol örneklerinin Δa^* değeri -5,96, ACQ örneklerinin Δa^* değeri -

3,10 ve KY örneklerinin Δa^* değeri -8,55 olarak elde edilmiştir. Yapılan istatistiksel analiz sonuçlarına göre su itici maddelerin aralarında farklar bulunmuştur (önem düzeyi < 0,05). Oluşan homojenlik grupları Tablo 22’de verilmiştir.

Tablo 23’e göre; tüm örneklerin mavi ve sarı koordinat (Δb^*) değerleri negatiftir. Yani tüm örnek gruplarında mavi renk oluşumu sözkonusudur. Sadece ACQ ile emprenyeli örneklerde kontrol örneklerine kıyasla daha düşük renk değişimi oluşmuştur. 18 ay dış ortam testi sonunda kontrol örneklerinde -21,44 olan Δb^* değeri, ACQ ile emprenyeli örneklerde -16,69 olarak bulunmuştur.

Tablo 23: Bakır içeren test örneklerine ait sarı-mavi kromotografik koordinat (Δb^*) değerleri.

			TY	KY	SS	PEG	AS	MHS	NHA-H
6 Ay	ACQ	-5,62 (1,16)d	-8,16 (4,58)dc	-1,13 (1,50)e	-12,22 (3,80)cb	-8,32 (2,11)dc	-13,74 (3,22)b	-15,48 (6,67)b	-24,05 (8,37)a
	MCQ	-7,47 (1,51)d	--	--	--	--	--	--	--
12Ay	ACQ	-17,06 (4,26)c	-19,52 (4,37)cb	-5,09 (1,86)d	-19,86 (3,30)cb	-18,35 (1,70)c	-22,69 (3,12)b	-19,76 (3,39)cb	-27,91 (2,45)a
	MCQ	-18,93 (3,38)cb	--	--	--	--	--	--	--
18 Ay	ACQ	-16,69 (1,61)d	-17,57 (2,85)dc	-10,26 (6,99)e	-19,94 (3,21)dc	-21,27 (0,81)c	-25,79 (4,70)b	-20,42 (3,42)dc	-31,35 (2,45)a
	MCQ	-17,07 (2,42)d	--	--	--	--	--	--	--

Parantez içindeki değerler standart sapmayı göstermektedir.

Satırlarda yer alan harfler homojenlik gruplarını göstermektedir. Her ay kendi içerisinde değerlendirilmiştir.

ACQ ile emprenye edilen sarıçam odun örnekleri incelendiğinde; mavi ve sarı koordinatları simgeleyen (Δb^*) değerinde 6 ay süre sonunda en yüksek değer -1,13 ile ACQ+KY örneklerinde, en düşük değer ise -24,05 ile ACQ+NHA-H emprenyeli örneklerde oluşmuştur. KY ilk 6 ay örneklerin mavi-sarı renk stabilitesini önemli ölçüde korumuştur. Sürenin artışıyla negatif yönde artış devam etmiştir. 18 ay dış ortam testi sonrası en büyük değer ACQ+KY örneklerinde (-10,26), en düşük değer ise -31,35 ile ACQ+NHA-H örneklerinde elde edilmiştir. Yapılan literatür çalışmasında; odun örnek yüzeylerinin dış ortam testlerinin ilk sürelerinde artan b^* değeri elde edileceğini, fakat sürenin artmasıyla b^* değerinin azalma göstereceği belirtilmiştir (Lim vd., 2015).

MCQ ile emprenye edilen örnekler ACQ ile emprenye edilen örneklerle kıyasla örnek yüzeylerini koruma açısından daha yetersiz olduğu görülmüştür. 6 ay dış ortam testi sonrası -7,47 olan Δb^* değeri 18 ay dış ortam testi sonrası -17,07 olarak gerçekleşmiştir. Bu değer ACQ ile emprenye edilen örneklerin Δb^* değerlerinden (-16,69) daha düşüktür. Fakat istatistiksel olarak 6, 12 ve 18 ay dış ortam testinde MCQ ile ACQ arasında istatistiksel olarak fark yoktur.

Tablo 24: Bor içeren test örneklerine ait sarı-mavi kromotografik koordinat (Δb^*) değerleri.

			TY	KY	SS	PEG	AS	MHS	NHA-H
6 Ay	BA	-19,44 (1,25)dc	-18,99 (1,87)dc	-18,83 (5,63)dc	-17,41 (1,17)e	-19,90 (1,49)dc	-20,92 (3,57)c	-25,93 (1,85)b	-30,67 (2,39)a
	NB	-8,12 (1,53)f	--	--	--	--	--	--	--
12Ay	BA	-25,02 (1,63)d	-25,41 (1,37)dc	-27,56 (2,13)cb	-22,22 (2,32)e	-25,02 (2,52)d	-23,08 (2,04)ed	-28,21 (3,13)b	-33,69 (1,73)a
	NB	-11,97 (3,29)f	--	--	--	--	--	--	--
18 Ay	BA	-24,84 (1,45)cb	-21,31 (2,29)c	-31,55 (4,55)a	-22,56 (2,94)c	-23,89 (1,80)c	-24,17 (3,09)c	-27,60 (4,94)b	-34,69 (2,82)a
	NB	-9,78 (4,86)d	--	--	--	--	--	--	--

Parantez içindeki değerler standart sapmayı göstermektedir.

Satırlarda yer alan harfler homojenlik gruplarını göstermektedir. Her ay kendi içerisinde değerlendirilmiştir.

BA ile emprenye edilen sarıçam odun örnekleri incelendiğinde; mavi ve sarı koordinatları simgeleyen (Δb^*) değerinde 6 ay süre sonunda en düşük değer BA+NHA-H ile emprenye edilen (-30,67) örnek grubunda belirlenirken; en yüksek değer -17,41 ile BA+SS ile emprenyeli örneklerde elde edilmiştir. 18 ay dış hava koşullarında bekletilen örneklerde ise Δb^* değerinde; en düşük değer BA+NHA-H ile emprenye edilen (-34,69) örnek grubunda, en yüksek değer ise -21,31 ile BA+TY grubunda bulunmuştur. Fakat 18 aylık örneklerle istatistik analiz sonuçlarına göre BA+NHA-H ve BA+KY en düşük değer ile aynı homojenlik grubunda, BA+TY, BA+SS, BA+PEG, BA+AS en yüksek değer ile aynı homojenlik grubunda yer almaktadır.

NB ile emprenye edilen örnekler BA ile emprenye edilen örneklerle kıyasla Δb^* değerini korumak açısından daha stabildir. 6 ay dış ortam testi sonrası -8,12 olan Δb^* değeri 18 ay dış ortam testi sonrası -9,78 olarak gerçekleşmiştir. Kontrol örneğine kıyasla NB örnek

yüzeylerinin mavi-sarı renk değerlerini BA'e kıyasla daha fazla koruma yeteneğine sahip olduğu görülmüştür.

Su itici maddelerinin tek başına kullanımı Δb^* değerini korumak açısından yetersiz kalmışlardır. 18 ay dış ortam testi sonrası KY ile emprenye edilen örneklerde Δb^* değeri -36,48, MHS ile emprenyeli örneklerde -30,67 Δb^* değeri elde edilmiştir. Bu değer sarıçam kontrol örneklerinin Δb^* değerinden (-21,44) daha düşüktür. Yapılan istatistiksel analiz sonuçlarına göre su itici maddelerin aralarında farklar bulunmuştur (önem düzeyi < 0,05). Oluşan homojenlik grupları Tablo 25'de verilmiştir.

Tablo 25: Su itici maddelere ait sarı-mavi kromotografik koordinat (Δb^*) değerleri.

	TY	KY	SS	PEG	AS	MHS	NHA-H
6 Ay	-21,22 (2,10)cb	-18,59 (3,30)dc	-15,92 (8,51)e	-22,73 (1,61)ba	-21,00 (3,30)cb	-18,55 (2,86)ed	-25,08 (1,74)a
12Ay	-24,48 (2,10)b	-29,32 (3,30)a	-15,37 (8,82)c	-25,89 (1,61)ba	-25,90 (3,30)ba	-25,70 (2,86)ba	-29,09 (1,74)a
18 Ay	-21,70 (3,20)d	-36,48 (3,19)a	-20,42 (6,63)d	-26,09 (1,36)c	-26,83 (3,54)c	-30,67 (1,83)b	-27,56 (3,00)cb

Parantez içindeki değerler standart sapmayı göstermektedir.

Satırlarda yer alan harfler homojenlik gruplarını göstermektedir. Her ay kendi içerisinde değerlendirilmiştir.

Tablo 26: Bakır içeren test örneklerine ait toplam renk değişim (ΔE^*) değerleri.

			TY	KY	SS	PEG	AS	MHS	NHA-H
6 Ay	ACQ	6,41 (0,87)a	13,09 (0,87)b	5,02 (1,25)a	15,64 (4,07)b	11,79 (2,40)b	25,94 (2,74)cd	22,64 (6,69)c	25,06 (7,52)cd
	MCQ	21,61 (1,19)b	--	--	--	--	--	--	--
12Ay	ACQ	17,55 (3,93)b	21,30 (4,27)b	8,38 (1,38)a	24,36 (3,78)dc	19,99 (2,89)cb	32,42 (2,31)e	27,39 (4,26)d	28,80 (2,57)ed
	MCQ	25,22 (1,63)d	--	--	--	--	--	--	--
18 Ay	ACQ	18,58 (2,28)b	21,15 (2,94)cb	13,94 (4,82)a	23,39 (4,51)dc	21,82 (1,25)cb	40,69 (4,63)f	25,69 (1,74)d	34,11 (2,89)e
	MCQ	31,18 (2,23)e	--	--	--	--	--	--	--

Parantez içindeki değerler standart sapmayı göstermektedir.

Satırlarda yer alan harfler homojenlik gruplarını göstermektedir. Her ay kendi içerisinde değerlendirilmiştir.

ACQ ile emprenyeli örneklerde meydana gelen toplam renk değişim (ΔE^*) değerleri, ilk 6 aylık sürede kontrol örneğinde 29,39 iken, ACQ ile emprenyeli örneklerde 6,21, ACQ+AS

emprenyeli örneklerde 25,94 ile en yüksek, ACQ+KY ile emprenyeli örneklerde 5,02 ile en düşük olarak belirlenmiştir. ACQ+KY örneklerinde toplam renk değişikliğinin düşük olması KY ile yapılan ikinci emprenye işlemiyle bakırın odundan yıkanarak uzaklamasının düşüklüğünden kaynaklanmaktadır. Çünkü Tablo 28’de görüldüğü üzere KY’nın tek başına herhangi bir koruyucu etkisi bulunmamaktadır. Sadece KY ile emprenye edilen örneklerde 18 aylık sürenin sonunda 54,71’e ulaşmıştır. Benzer şekilde ACQ+su itici maddelerin toplam renk değişimi sadece su itici maddelerin toplam renk değişiminden daha azdır.

Sürenin artışıyla toplam renk değişim değerlerinde artış göstermiş, fakat ACQ+AS hariç oluşturulan varyasyonlarda kontrol örneği kadar renk değişimi olmamıştır. 18 aylık süre sonunda toplam renk değişim değerlerindeki en yüksek artış ACQ+AS emprenyeli örneklerde elde edilmiştir. Odun yüzeylerinde meydana gelen renk değişimleri 1510 cm^{-1} ve 1460 cm^{-1} piklerindeki aromatik halkalardan kaynaklanmaktadır. Yapılan çalışmada; dış ortam testi sonrası bu piklerin ACQ+AS ile emprenyeli örneklerde azaldığı, ACQ ile emprenyeli örneklerde ise artış gösterdiği görülmektedir. ACQ ile emprenyeli örneklerdeki toplam renk değişikliğinin düşük olması bu durumdan kaynaklanmaktadır.

MCQ ile emprenye edilen örneklerde ACQ ile emprenye edilen örneklere kıyasla daha yüksek renk değişimi değerleri elde edilmiştir. Yapılan literatür çalışmalarında MCQ maddesi odun örneklerinin yüzeylerinde daha fazla koruyucu etki göstermektedir. Fakat bizim çalışmamızda tersi bir durum söz konusudur. MCQ ile emprenye edilen örneklerde $4,17\text{ kg/m}^3$ (5202 ppm Cu) retensiyon değerleri elde edilmiştir. Bu değer ACQ ile emprenye edilen örneklerin (10112 ppm) değerinden daha düşük olduğu için MCQ maddesinin UV ışınlarına karşı koruyucu etkisi düşük kalmıştır. Fakat dış ortam testi süresinin artışına paralel olarak ACQ ile emprenyeli örneklerde Cu yıkanmasının fazla olması toplam renk değişiminin daha fazla değişmesine neden olmaktadır. Mikronize bakır içerikli MCQ ile emprenye edilen odunlarda bakırın yıkanma oranının çok daha düşük olması yapılan literatür çalışmalarında ortaya konmuştur (Barnes vd., 2008; Freeman ve McIntyre, 2008; Preston vd., 2008; McIntyre vd., 2009; Cooper ve Ung, 2008; McIntyre, 2010; Zahora, 2010).

ACQ 1900 maddesi ile emprenye edilen örneklerde karbonil gruplarının oluşumunun geciktirilmesi nedeniyle fotodegradasyon yavaşlatılmıştır. ACQ ile emprenyeli odun

örneklerinde ışık direncinin yüksek olması Cu(II) iyonlarının odundaki fonksiyonel gruplarla kenetlenmesidir. Bu kenetlenme odunun stabil olmasını ve karbonil gruplarının oluşumunu geciktirmektedir. % 2 konsantrasyonda ACQ 1900 ve % 3 konsantrasyonda ACQ 1900 arasındaki renk farklılıkları farklı retensiyon oranlarına ve odun bileşenleri ile bakır bileşiğinin kompleks oluşturmaya bağlıdır (Temiz vd. 2005).

Bakır oranının, renk stabilizasyonuna olan etkisi geçmiş yıllarda yapılan çalışmalarda ortaya konmuştur (Lim vd., 2015; Zhang vd., 2009, Yalinkilic vd., 1999, Temiz vd., 2004b, Temiz vd., 2005; Zhang vd., 2009). Yapılan bir başka çalışmada 500 saat hızlandırılmış yaşlandırma testine maruz kalan örneklerde Celcure AC 500 maddesine kıyasla en az renk değişimi MCQ ile emprenye edildikten sonra yüzeyine UV absorbe edici madde (Hombitec 402 WP) içeren akrilik reçine uygulanmış örneklerde elde edilmiştir. Bu madde bakırın yıkanmasını azaltarak UV ışınlarına karşı odunu korumuştur (Özgenç, 2014). Yaptığımız çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir. KY ile ikinci emprenye şeklinde uygulanan örneklerde toplam renk değişimi minimumdur. Bunun nedeni 18 ay dış ortam testine maruz kalan örneklerin içerisinde 2220 ppm bakır ile diğer varyasyonlara göre daha fazla oranda bakır odun içerisinde kalmış olmasıdır (Tablo 22).

Odun malzemesi, UV etkisine maruz bırakıldığında, UV ışını lignin tarafından absorbe edilmekte ve serbest radikaller oluşmaktadır. Oluşan bu serbest radikaller hem monomerik hem de oligomerik yapılardaki orto ve/veya para kinonların oluşumunu sağlamaktadır. Odun yüzeylerinde meydana gelen renk değişiminin temel nedeni bu yapılardan kaynaklanmaktadır. Yapılan araştırmalarda, bakır içeren maddelerle emprenye işleminin odun yüzeyinde renk stabilizasyonunu sağladığı ortaya konulmuştur (Jin vd., 1991; Yalinkiliç vd., 1999a; Gralier vd., 2000; Zhang ve Kamdem, 2000; Temiz, 2005; Temiz vd., 2005). Dış ortam koşullarında emprenye maddesinin içerisindeki bakırın yıkanması, odun yüzeyinin dayanımını olumsuz etkilemektedir. ACQ gibi koruyucu maddelere kıyasla, mikronize bakır içerikli MCQ ile emprenye edilen odunlarda bakırın yıkanma oranı çok daha düşüktür (Barnes vd., 2008; Freeman ve McIntyre, 2008; Preston vd., 2008; Cooper ve Ung, 2008; McIntyre, 2010; Zahora, 2010). Ayrıca, örnek yüzeylerinin su itici maddelerle kaplanması yıkanan bakır miktarını azaltmaktadır (Özgenç, 2014).

Yapılan istatistiksel analiz sonuçlarına göre gruplar arası farklar bulunmuştur (önem düzeyi < 0,05). ACQ+AS ile emprenyeli örneklerde maksimum renk değişimi olduğu

istatistiksel olarakda ispatlanmıştır. ACQ ile emprenyeli örneklerin istatistiksel olarak süreler açısından incelendiğinde 12 ve 18 aylık dış ortam testleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmamaktadır. MCQ ile emprenyeli örneklerde ise tüm süreler arasındaki fark anlamlıdır ve farklı homojenlik gruplarında yer almaktadırlar.

Tablo 27: Bor içeren test örneklerine ait toplam renk değişim (ΔE^*) değerleri.

			TY	KY	SS	PEG	AS	MHS	NHA-H
6 Ay	BA	33,19 (1,53)e	24,97 (2,66)c	25,72 (7,50)c	20,19 (1,42)b	29,95 (2,35)d	27,91 (2,38)dc	29,04 (1,82)d	34,98 (2,34)e
	NB	10,11 (1,88)a	--	--	--	--	--	--	--
12Ay	BA	37,35 (1,50)d	35,91 (3,71)d	41,11 (3,61)e	29,63 (2,72)b	36,92 (2,77)d	37,27 (1,42)d	32,89 (2,80)c	41,73 (1,59)e
	NB	14,23 (2,07)a	--	--	--	--	--	--	--
18 Ay	BA	36,31 (2,29)c	35,12 (2,34)c	47,84 (4,23)e	26,79 (5,43)b	34,79 (1,64)c	42,17 (2,80)d	34,42 (5,41)c	43,94 (2,75)ed
	NB	14,39 (6,99)a	--	--	--	--	--	--	--

Parantez içindeki değerler standart sapmayı göstermektedir.

Sütunlarda yer alan harfler homojenlik gruplarını göstermektedir. Her ay kendi içerisinde değerlendirilmiştir.

BA ile emprenyeli örneklerde meydana gelen toplam renk değişim (ΔE^*) değerleri, ilk 6 aylık sürede kontrol örneğinde 29,39 iken, BA ile emprenyeli örneklerde 33,19, BA+NHA-H emprenyeli örneklerde 34,98 ile en yüksek, BA+SS ile emprenyeli örneklerde 20,11 ile en düşük olarak belirlenmiştir. Sürenin artışıyla toplam renk değişim değerlerinde artış görülmüştür. 18 aylık süre sonunda toplam renk değişim değerlerindeki en yüksek artış BA+KY ile emprenyeli örneklerde, en düşük ise ilk 6 ay olduğu gibi BA+SS ile emprenyeli örneklerde elde edilmiştir. BA+SS ile emprenyeli örneklerde toplam renk değişim değerinin düşük olması BA'dan değil SS'den kaynaklanmaktadır. Çünkü sadece SS ile emprenyeli örneklerde de toplam renk değişim (23,58) değeri en azdır ve BA+SS'den (26,79) daha düşüktür.

672 saatlik hızlandırılmış dış ortam testi çalışmasında; kontrol örneklerinin ΔE^* değeri 25 iken, barik asit-boraks karışımının 24 olarak bulunmuştur. Ayrıca sürenin artışına paralel olarak ΔE^* değerinin artış gösterdiği belirtilmiştir. Elde edilen bu yakın değerler bor bileşiklerinin yüzeyde herhangi bir koruyucu etkisinin olmadığını bir göstergesidir (Baysal vd., 2016).

Borlu bileşiklerle emprenye işlemi ile örnek yüzeylerinde yüksek konsantrasyondan dolayı bor kristalleri gözle görülebilir düzeydedir. Bu durum örneklerin parlaklığını arttırmaktadır. Yüksek konsantrasyonda odun yüzeyinde kristalleşme olduğu literatür çalışmasında rapor edilmiştir (Pohleven ve Humar, 2006). Borlu bileşiklerin renksiz emprenye maddesi olmalarından dolayı odun yüzeylerinde renk değişikliğine neden olmazlar. Fakat parlak bir yapı oluşturmaları dış ortam koşullarında odun yüzeylerinin daha hızlı bir şekilde kararmasına neden olmaktadır. Bu hızlı kararma örneklerin toplam renk değişim değerlerini arttırmaktadır (Cui ve Kamdem, 1999; Tomak, 2011). Bu nedenle BA ile emprenyeli örneklerin ΔE^* değerleri kontrol örneklerinden yüksek çıkmaktadır.

Yapılan istatistiksel analiz sonuçlarına göre gruplar arası farklar bulunmuştur (önem düzeyi < 0,05). Yani 18 ay dış ortam testi sonrası minimum renk değişikliği NB ile emprenyeli örneklerde, maksimum renk değişikliği ise BA+KY ile emprenyeli örneklerde elde edilmiştir. BA ile emprenyeli örnekler istatistiksel olarak süreler açısından incelendiğinde 12 ve 18 aylık dış ortam testleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmamaktadır. NB ile emprenyeli örneklerde ise tüm süreler arasındaki fark anlamlıdır ve 6 ay “a” homojenlik grubunda, 12 ay “ab” homojenlik grubunda, 18 ay ise “b” homojenlik grubunda yer almaktadır.

Tablo 28: Su itici maddelere ait toplam renk değişim (ΔE^*) değerleri.

	TY	KY	SS	PEG	AS	MHS	NHA-H
6 Ay	40,04 (3,52)cb	28,35 (5,65)b	21,94 (4,26)a	31,63 (2,33)b	29,29 (1,67)b	31,06 (1,98)b	30,08 (3,06)b
12Ay	45,97 (2,97)d	45,10 (4,36)d	29,79 (2,93)a	35,79 (2,95)b	39,61 (1,57)cb	36,42 (2,84)dc	41,03 (1,25)dc
18 Ay	39,96 (3,40) cb	54,71 (3,74)e	25,72 (0,88)a	37,47 (2,25)b	43,77 (1,89)d	43,21 (2,35)dc	41,76 (2,55)dc

Parantez içindeki değerler standart sapmayı göstermektedir.

Satırlarda yer alan harfler homojenlik gruplarını göstermektedir. Her ay kendi içerisinde değerlendirilmiştir.

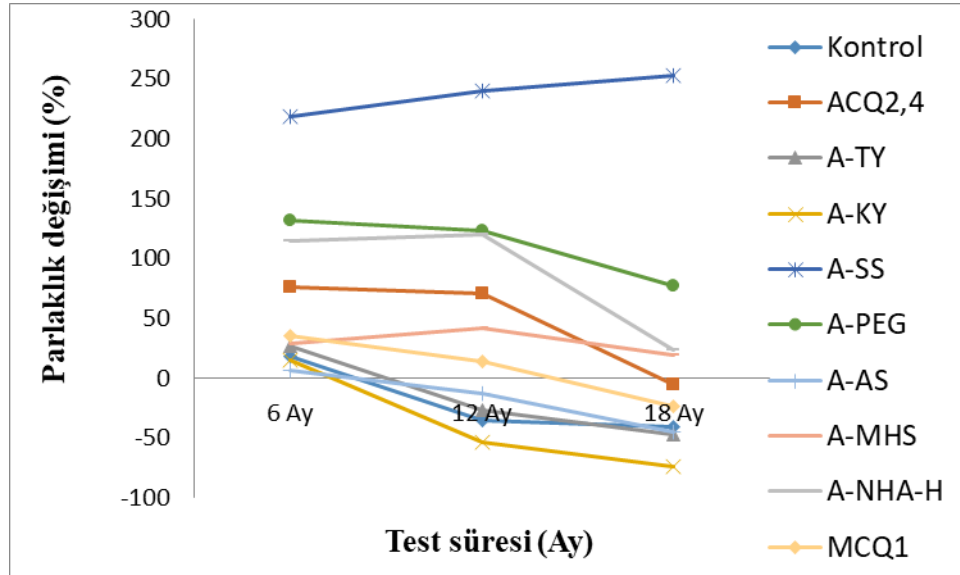
Sadece su itici maddeler ile emprenye edilen örneklerde meydana gelen toplam renk değişikliği bakımından kontrol örneğine kıyasla ilk 6 ay en yüksek renk değişim (ΔE^*) TY ile emprenyeli örnek grubunda, 18 ay sonunda ise KY ile emprenyeli örnek grubunda elde edilmiştir. % 30 konsantrasyonda SS ile emprenye edilen odun örneklerinde 18 aylık dış ortam testi sonrası minimum ΔE^* değeri elde edilmiştir. Elde edilen bu değer kontrol örneğinin ΔE^* değerinden daha düşüktür. Elde ettiğimiz bu sonuç literatür ile ters durum

göstermektedir. Yapılan literatür çalışmasında 300 saat hızlandırılmış yaşlandırma testinde SS'nin kontrolden daha fazla renk değişikliği meydana getirdiği belirtilmiştir (Lahtela ve Karki, 2014).

Yapılan literatür çalışmalarında sodyum silikat, silikon ve tall yağı maddelerinin tek başına lignini koruyucu etkilerinin bulunmadığını ortaya koymuştur. Odun yüzeylerinde oluşan çatlaklar UV ışınlarının derinlere inerek lignini parçaladıkları belirtilmiştir. 300 saatlik hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası kontrol örneklerindeki toplam renk değişimi 11 olurken, sodyum silikat ile emprenyeli örneklerde toplam renk değişimi 26,1 olarak bulunmuştur (Ghosh vd., 2009; Lahtela ve Karki, 2014).

3.1.3 Parlaklık Değişimi

6-12-18 ay süreyle dış ortam koşullarına maruz kalan örnekler için parlaklık değişimi değerleri Şekil 26-28'de verilmiştir. Şekil 26'de ACQ ile emprenyeli ve ACQ+su itici maddelerin kombinasyonu yer almaktadır. Şekil 27'de BA emprenyeli ve BA+su itici maddelerin kombinasyonu ile emprenye edilen örnekler için parlaklık değişim değerleri, Şekil 28'de ise sadece su itici maddelere ait parlaklık değişim değerleri yer almaktadır.



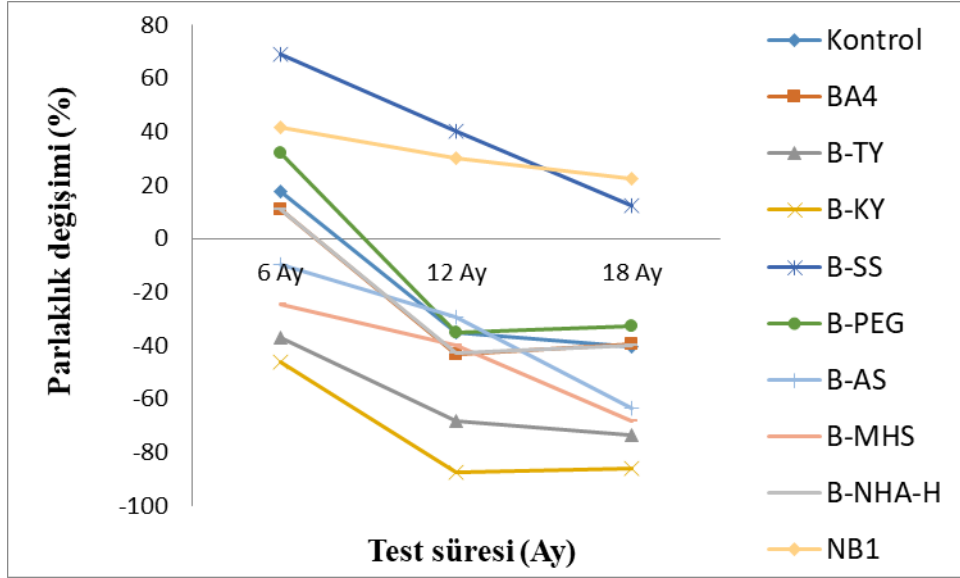
Şekil 26: Bakır içerikli örnekler için 6-12-18 aylık parlaklık değişim değerleri.

İlk 6 aylık sürede kontrol örneklerinin parlaklık değerlerinde % 17,63 oranında artış gözlenirken, ACQ+AS emprenyeli örneklerde ise %6 artış ile en düşük parlaklık değişimi, ACQ+SS ile emprenyeli örneklerde ise % 218,38 artış ile en yüksek parlaklık değişimi gözlenmiştir. Sadece ACQ ile emprenyeli örneklerde ise %76,17 oranında parlaklık artışı elde edilmiştir. İlk 6 ay dış ortama maruz kalan tüm örneklerin parlaklık değeri artış göstermiştir. Fakat sürenin artışıyla ACQ+SS ile emprenyeli örnekler hariç diğer bütün varyasyonlarda parlaklık değeri azalma göstermiştir. 18 ay dış ortam testi sonrası parlaklık değeri en fazla artan grup % 252,65 ile ACQ+SS, parlaklık değeri en çok azalan ise -% 74,55 ile ACQ+KY ile emprenyeli örneklerdir.

MCQ ile emprenyeli örneklerin parlaklık değerleri ilk 6 ay % 35,52 oranında artmış, sürenin ilerlemesiyle daha mat yüzeyler elde edilmeye başlanmıştır. 18 ay dış ortam testi sonrası örnek yüzeylerinin parlaklık değerleri % 23,99 oranında azalma göstermiştir.

Mikronize bakır azol kullanılarak emprenye edilen radiata çamının parlaklık değerleri 200 saat hızlandırılmış dış ortam testi sonrası azalma göstermiş, UV süresinin artışıyla parlaklık değerleri artış göstermiştir. Ayrıca 3 ay dış ortam testi yapılan kontrol örneklerinde % 3,23 oranında parlaklıkta azalma, test örneklerinde ise % 1,85 oranında azalmalar elde edilmiştir (Garay vd., 2017)

İstatistik analiz sonuçlarına göre; 18 aylık dış ortam testi sonrası ACQ+KY “a” homojenlik grubunda, ACQ+TY, ACQ+AS, kontrol “b” homojenlik grubunda, ACQ, MCQ “c” homojenlik grubunda, ACQ+MHS, ACQ+NHH “d” homojenlik grubunda, ACQ+PEG “e” homojenlik grubunda ve ACQ+SS “f” homojenlik grubunda yer almaktadır. Analiz sonuçlarına göre ACQ ile MCQ maddelerinin parlaklık değerleri açısından aralarında fark olmadığı görülmektedir.



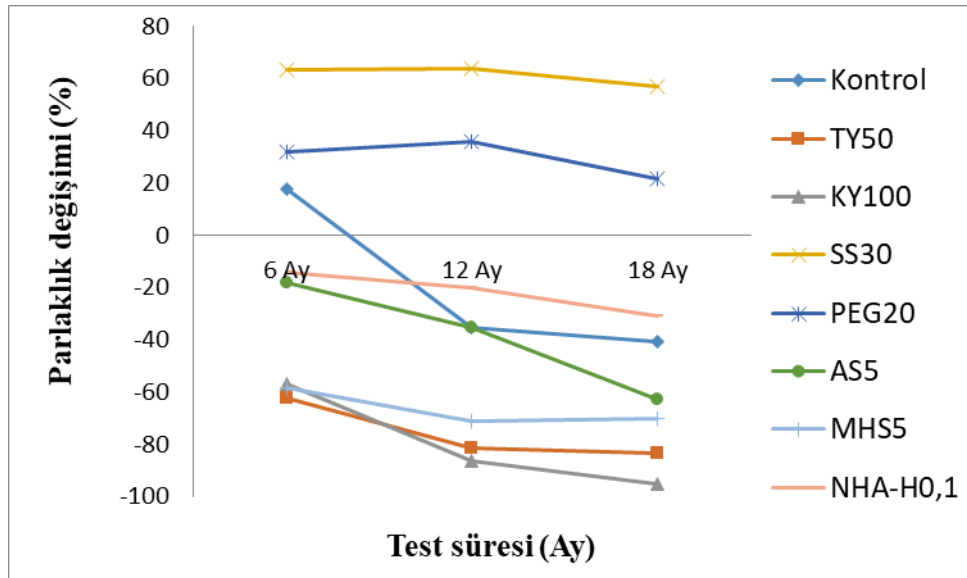
Şekil 27: Bor içerikli örnekler için 6-12-18 aylık parlaklık değişim değerleri

İlk 6 aylık sürede bazı örneklerin parlaklık değerleri artış gösterirken, bazı örneklerin parlaklık değerleri ise azalma göstermiştir. Kontrol örneklerinde ilk 6 ay % 17,67 oranında artış elde edilirken, BA ile emprenyeli örneklerde % 11,08 oranında artış elde edilmiştir. Fakat BA+KY ile emprenyeli örneklerde % 46,44 oranında azalma elde edilmiştir (Test öncesi parlaklık değeri 3,66 iken 6 ay sonra 1,96'a düşmüştür). Dış ortam testi süresinin artışına paralel olarak bütün örneklerin parlaklık değerleri azalma göstermiştir. 18 aylık test sonrası BA+SS ve NB hariç diğer tüm varyasyonlarda daha mat yüzeyler elde edilmiştir. Yani parlaklık değerlerinde negatif bir değişim söz konusudur. BA+SS ve NB ile emprenyeli örneklerde ilk 6 ay elde edilen parlaklık değerleri sürenin artışıyla azalma göstermektedir. BA ile oluşturulan varyasyonlarda parlaklık değerinin düşüş göstermesi odun yüzeyinde kalan bor kristallerinden kaynaklanmaktadır. % 4 konsatrasyonda BA maddesiyle emprenye edilen örnek yüzeylerinde fazla oranda bor kristallerinin kalacağı bu kristallerin odun yüzeylerinde kararmalara ve parlaklık değerinin düşüş göstermesine neden olacağı düşünülmektedir. BA+SS ile emprenyeli örneklerde parlak yüzeylerin elde edilmesi sodyum silikattan kaynaklanmaktadır. Çünkü SS tek başına kullanımıyla 18 aylık süre sonunda % 56,88 oranında daha parlak yüzeyler elde edilmiştir (Şekil 28).

Baysal vd. (2014) yaptıkları çalışmada; hızlandırılmış dış ortam testinin ilk 168 saatlik kısmında borik asit ve boraks karışımının parlaklık değerleri azalma göstermiş, sürenin artışıyla örneklerin parlaklık değerleri artış göstermiştir.

İstatistik analiz sonuçlarına göre; 18 aylık dış ortam testi sonrası BA+KY “a” homojenlik grubunda, BA+TY, BA+MHS “ab” homojenlik grubunda, BA+AS “bc” homojenlik grubunda, kontrol, BA, BA+PEG, BA+NHA-H “c” homojenlik grubunda, BA+SS ve NB “d” homojenlik grubunda yer almaktadır. BA ve NB maddelerinin parlaklık değerleri açısından farklı davranışlar sergilediği istetikselsel olarak ortaya konmuştur.

Su itici maddelerin tek başına kullanımıyla genel olarak parlaklık değerleri azalma göstermiştir. İlk 6 ay kontrol, SS ve PEG örneklerinin parlaklık değerleri artış göstermiş, diğer örneklerin ise parlaklık değerleri azalma göstermiştir. Fakat sürenin artışıyla birlikte kontrol örneklerinin parlaklık değerleri negatif olmasına rağmen PEG ve SS ile emprenyeli örneklerin parlaklık değerleri pozitif olarak kalmıştır. Test süresinin sonunda SS ile emprenyeli örneklerde % 56,88, PEG ile emprenyeli örneklerde % 21,81 oranında parlaklıkta artış gözlenmiştir. Keten yağı ile emprenyeli örneklerde oluşan % 95,21 ile parlaklık değerlerinde maksimum azalma olmuştur. Yapılan literatür çalışmasında; metanol kullanılarak % 20 konsantrasyonda hazırlanan tall yağı maddesiyle emprenye edilen sarıçam odun örneklerinin 500 saatlik hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası kontrol örneği ile tall yağı ile emprenyeli örnekler benzer davranışlar sergilemiştir. Test sonrasında hem kontrol hemde tall yağı emprenyeli örneklerin parlaklık değerleri % 20 oranında artış göstermiştir (Can ve Sivrikaya, 2016).



Şekil 28: Su itici maddeler ile emprenye edilmiş örneklere ait parlaklık değişim değerleri.

Odun örneklerinin kısa süreyle dış hava koşullarına maruz kalması sonucu parlaklık ve renklerinde değişiklikler olmaktadır. Sekoya, sarıçam, göknar gibi bazı odun türlerinde ilk aylarda parlaklık önemli ölçüde azalmaktadır. Fakat 6 ay gibi bir süre dış hava koşullarında kalmaya devam eden örneklerin parlaklık değerlerinde tekrardan artışlar gözlenmiştir. Boylu mazı odun örnekleri dış hava koşullarına maruz kaldığı zaman ilk 6 ay parlaklık değerleri artış göstermektedir, devam eden diğer aylarda parlaklık değerleri azalma göstermiştir (William, 1990).

Yapılan çalışmalarda; odun örneklerinin su ve UV ışınlarına maruz kalması sonucu ilk zaman dilimlerinde parlaklık değerlerinin düştüğü, sürenin ilerlemesiyle parlaklık değerlerinin artış gösterdiği bildirilmiştir. Bunun nedeni olarak; fotodegradasyon sürecinin ilk safhalarında ligninin parçalanmasıyla oluşan koyu yüzeylerin parlaklık değerlerini düşürdüğü, sürenin ilerlemesiyle parçalanmış bu lignin bileşenlerinin suyun etkisiyle odundan uzaklaşması olarak açıklanmıştır. Odun yüzeyinde lignin oranının azalması selüloz içeriğinin artış göstermesine neden olmaktadır. Beyaz ve parlak yapıya sahip olan selüloz odun yüzeylerinin parlaklık değerlerini arttırmaktadır (Feist, 1990; Ormondroyd vd., 2015).

Hon ve Feist (1986) yaptıkları çalışmada beyaz meşe, kırmızı meşe, kavak ve sığla ağacı odunları hızlandırılmış dış ortam testine ve doğal dış ortam testine maruz bırakmışlardır. Maruz kalma koşullarına bakılmaksızın tüm odun örneklerinin renk ve parlaklık değerleri azalma göstermiştir. Odunun fotodegradasyonu sonucu açığa çıkan lignindeki kromoforik yapılar ışığı absorbe etmektedirler. Parlaklık ölçümü sırasında örnek yüzeyine gelen ışık lignin tarafından emilerek cihazın ölçmüş olduğu değerin düşük çıkmasına neden olmaktadır.

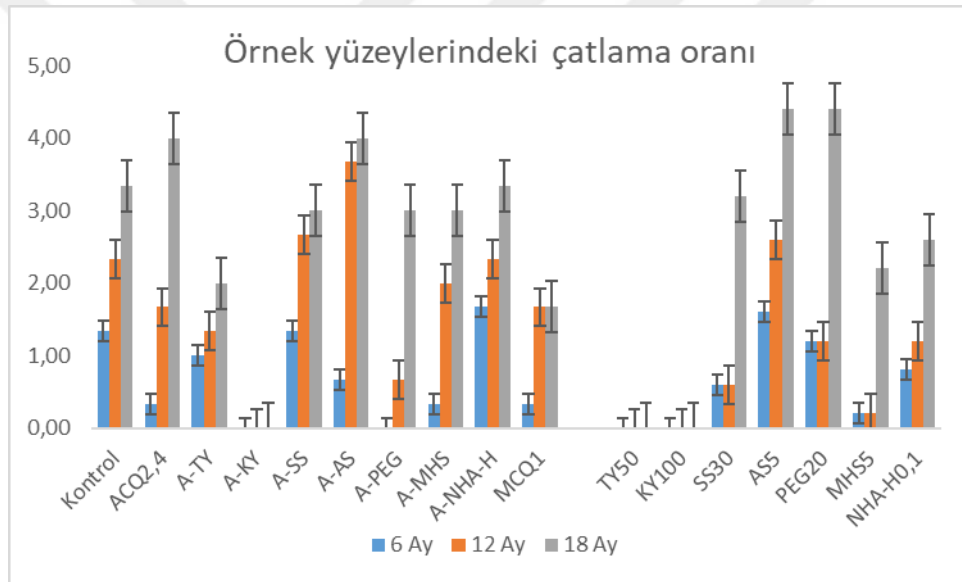
İstatistiksel analiz sonuçlarına göre; KY “a” homojenlik grubunda, TY “b” homojenlik grubunda, MHA ve AS “c” homojenlik grubunda, NHA-H “d” homojenlik grubunda, PEG “e” homojenlik grubunda, SS “f” homojenlik grubunda yer almaktadır.

3.1.4 Çatlama Oranı

6-12-18 ay süreyle toprak üstü testine maruz kalan örnek yüzeyindeki çatlama oranı değerleri Şekil 29-30’da verilmiştir. Şekil 29’da ACQ ve su itici maddelerle empenye

edilen örneklerle ait sonuçlar, şekil 30’da BA ve su itici maddelerle emprenye edilen örneklerle ait çatlama oranı değerleri yer almaktadır.

Dış ortamda ağaç malzeme UV ışını, su, oksijen, sıcaklık ve atmosferik kirlilik (SO₂, NO₂ vb.) gibi faktörlere maruz kalarak bozunmaya uğramaktadır. Zaman içerisinde odunda lif kıvrıkları ve çatlaklar oluşmaya başlar. Bu değişikliğe sebep olan en önemli etken bölgenin nemidir. Dış ortamda yağmura maruz kalan odunda su molekülleri yüzeye mekanik olarak çarpmakta ve odun yüzeyinden bozunma ürünlerini yıkayarak uzaklaştırmaktadır. Odun yüzeyine çarpan suyun etkisiyle hidrolize olan karbonhidratlar ve reaksiyon ürünleri odundan uzaklaşmakta, yüzeyde pürüzlü hale gelmekte ve çatlaklar oluşmaktadır (Feist ve Hon, 1984; Feist 1990; Williams, 2005b).



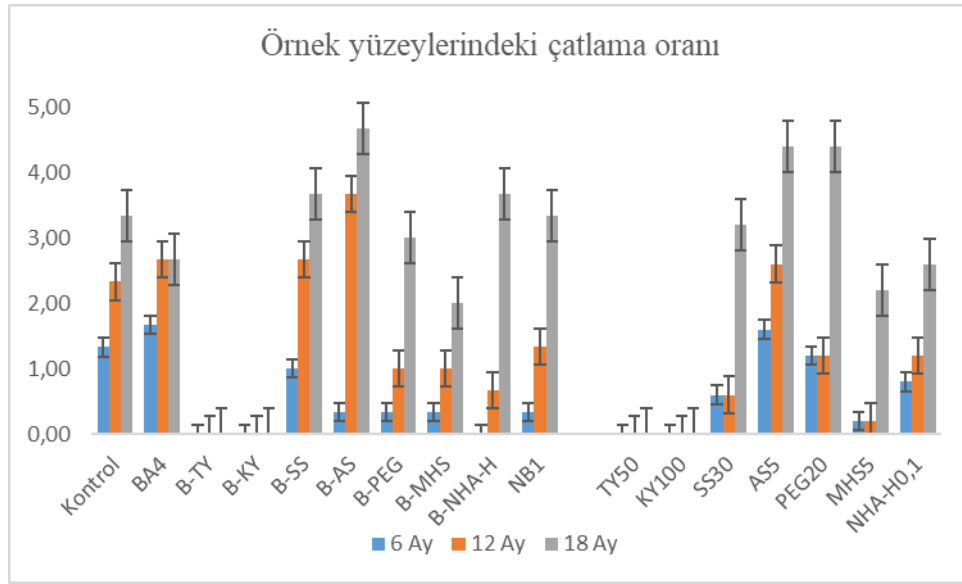
Şekil 29: Bakır ve su itici maddeler ile emprenyeli örneklerin 6-12-18 aylık örnek yüzeylerindeki çatlama oranı değerleri.

ACQ ile emprenye edilen örneklerin yüzeylerinin çatlaklık oranları incelendiğinde; ilk 6 ay dış ortam testi sonrası en fazla çatlaklı yüzey ACQ+NHA-H ve kontrol örneklerinde elde edilmiştir. İlk 6 ay dış ortam testine maruz bırakılan KY ile emprenyeli örneklerin yüzeylerinde herhangi bir çatlaklık gözlenmemiştir. Sürenin artışıyla örnek yüzeylerindeki çatlaklık oranları artış göstermiştir. 12 ve 18 ayın sonunda ACQ+AS ile emprenyeli örneklerde yüksek oranda çatlaklı yüzeyler elde edilmiştir. Bu durumun alüminyum sülfattan kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü AS’nin tek başına kullanımında da yüksek oranda çatlaklı yüzeyler oluşmuştur. Benzer şekilde PEG ile emprenyeli örneklerde

de yüksek oranda çatlaklı yüzeyler oluşmuştur. Fakat ACQ+PEG ile emprenyeli örneklerle ait yüzeylerdeki çatlaklık oranı sadece PEG kullanımına göre daha düşüktür. Yağ ile emprenyeli örnek yüzeylerinde çatlaklık oranı düşük kalmaktadır. ACQ+KY ve KY ile emprenyeli örneklerde çatlak olmaması, fakat ACQ+TY ile emprenyeli örneklerde çatlak oluşması tall yağının örnek yüzeylerinde boya gibi yüzeyler oluşturmamasından ve oluşan bu yüzeylerin UV ışınlarıyla parçalanmasından kaynaklandığı yapılan literatür çalışmasında ortaya konmuştur (Lahtela ve Karki, 2014).

MCQ ile emprenyeli örnekler 18 aylık dış ortam testi sonrası ACQ ile emprenyeli örneklerle kıyasla daha düşük çatlaklı yüzeylere sahiptir. İlk 12 ay ACQ ile benzer davranışlar sergilense de 18 ayın sonunda çatlaklık oranı açısından ACQ ile aralarında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık bulunmaktadır. MCQ maddesinin mikronize yapısı nedeniyle, bakır bileşiklerinin oduna daha iyi nüfuz ettiği ve odun yüzeyinde daha yüksek koruma ve su iticilik sağladığı düşünülmektedir. Dış ortam koşullarında, suyun yıkayıcı etkisi yüzeyde oluşan mikroçatlakları genişletmektedir. MCQ ile emprenye edilen örneklerde oluşan mikro çatlaklar azalmakta ve mikro-çatlak indeksi değeri önemli oranda azalmaktadır (Özgenç, 2014).

İstatistik analiz sonuçlarına göre; 18 aylık dış ortam testi sonrası ACQ+KY “a” homojenlik grubunda, ACQ+TY, MCQ “ab” homojenlik grubunda, kontrol, ACQ+SS, ACQ+PEG, ACQ+MHS, ACQ+NHA-H “bc” homojenlik grubunda, ACQ ve ACQ+AS ise “c” homojenlik grubunda yer almaktadır. Yani maksimum çatlama ACQ ve ACQ+AS örneklerinde oluşmuştur.



Şekil 30: Bor ve su itici maddeler ile emprenyeli örneklerin 6-12-18 aylık örnek yüzeylerindeki çatlama oranı değerleri.

BA ile emprenye edilen örneklerin yüzeylerinin çatlaklık oranları incelendiğinde; ilk 6 ay en fazla çatlak BA ile emprenye edilen örneklerde görülmüştür. İlk 6 ay BA+TY ve BA+KY ile emprenyeli örneklerde çatlak oluşmamıştır. BA ile emprenyeli örneklerdeki çatlaklık oranı ile kontrol örnekleri arasında istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmamaktadır ($p>0,05$). Dış ortam test süresinin artışıyla paralel olarak örneklerin çatlaklık değerleri artış göstermiştir. 18 ay dış ortam testi sonrası maksimum çatlaklık BA+AS ile emprenye edilen örneklerde gözlenmiştir. Yağların yüzey koruyucu etkisi nedeniyle BA+TY ve BA+KY ile emprenyeli örneklerin yüzeylerinde 18 ay sonunda da çatlak gözlenmemiştir. BA+TY, BA+KY ve BA+MHS ile emprenyeli örnek grupları hariç diğer örneklerde kontrole eşit veya daha fazla çatlaklı yüzeyler elde edilmiştir. AS tek başına kullanımında da yüksek oranda çatlaklı yüzeyler oluşmuştur. Sadece PEG ile emprenyeli örneklerde de yüksek çatlaklı yüzeyler oluşmasına rağmen BA ile kombinasyonunda daha düşük çatlaklı yüzeyler oluşmuştur.

NB ile emprenyeli örnekler ilk 6 ay BA'den daha düşük çatlaklı yüzeyler oluşturmuştur. Fakat sürenin artışıyla oluşan çatlak yüzeyi artış göstermiş, 18 ayın sonunda BA ile emprenyeli örneklerden daha fazla çatlaklık oranına sahip olmuşlardır.

İstatistik analiz sonuçlarına göre; 18 aylık dış ortam testi sonrası BA+TY ve BA+KY "a" homojenlik grubunda, BA+MHS "ab" homojenlik grubunda, kontrol, BA, BA+SS, BA+PEG, BA+NHA-H ve NB "bc" homojenlik grubunda, BA+AS ise "c" homojenlik

grubunda yer almaktadır. Yani maksimum çatlaklık BA+AS örneklerinde oluşmuştur ve istatistiksel olarak diğer varyasyonlardan farklılık göstermektedir. 18 aylık dış ortam testi sonrası kontrol, BA ve NB arasında çatlaklığı önlemek açısından istatistiksel olarak bir fark olmadığı gözükmemektedir ($p>0,05$).

3.1.5 FTIR-ATR Analizi

FTIR analizi $1800-700\text{ cm}^{-1}$ dalga aralığında tarama yapılarak emprenyeli ve kontrol örnekleri üzerinden yapılmıştır. Dış ortam koşullarında ağaç malzemede fotodegradasyonun en yoğun olduğu bölgeler bu pik aralığıdır ve “finger print” olarak adlandırılmaktadır. Bu absorpsiyon pikleri benzen halkalarında meydana gelen değişimleri, lignin ve karbonhidratlardaki temel fonksiyonel grupları, selülozun kristalize ve amorf içeriğindeki değişimi yansıtmaktadır.

3.1.5.1 $1718-1740\text{ cm}^{-1}$ Aralığındaki Absorpsiyon Piklerindeki Değişim

Sarıçam odun örneklerindeki ksilanda bulunan karbonil ve asetil gruplarına ait pikleri 1740 cm^{-1} 'de görülmektedir. Yaptığımız çalışmada kullandığımız odun örneklerinde bu pik 1715 cm^{-1} 'de görülmüştür.

Dış ortam testi sonrası sarıçam kontrol örneklerinin $1718-1740\text{ cm}^{-1}$ absorpsiyon pik değerinde azalmalar gözlenmiştir. Emprenye işlemi ile değişiklik gösteren pik değerleri ACQ+PEG, BA+TY, MCQ, KY ile empreyeli örneklerde farklı oranlarda artış göstermiştir (Şekil 36, Şekil 42, Şekil 40, Şekil 51). Oksidasyon ile oluşan ürünlerin yıkanarak yüzeyden uzaklaşması sonucunda ACQ+TY, ACQ+KY, NB, TY, PEG örnek gruplarının $1718-1740\text{ cm}^{-1}$ absorpsiyon piki azalma göstermiştir (Şekil 33, Şekil 34, Şekil 49, Şekil 50, Şekil 54). BA+KY ile emprenyeli örneklerde ilk 12 ay artış, sürenin artmasıyla pik değerlerinde azalmalar gözlenmiştir. Bahsedilmeyen diğer varyasyonlarda emprenye işlemi sonrası $1718-1740\text{ cm}^{-1}$ piki ortadan kaybolduğu için dış ortam testi sonrasında da ortaya çıkmamıştır (Şekil 35, Şekil 37-39, Şekil 41, Şekil 43-48, Şekil 52-53, Şekil 55-56).

Zhang vd. (2009) bakır içerikli maddeyle emprenye ettikleri güney çamı odununu hızlandırılmış dış ortam testine maruz bırakmışlardır. 200-1200 saatlik yapay dış ortam testi sonrası örneklerdeki kimyasal değişim FTIR analizi ile belirlenmiştir. Emprenye

edilmeyen kontrol örneklerindeki 1740 cm^{-1} piki 200 saatlik yapay dış ortam testi sonrası artış göstermekte, fakat 1200 saatlik süre sonunda bu pikte önemli ölçüde azalma tespit etmişlerdir. Bu pikte meydana gelen artış ligninin oksidasyonu ile hidroksil gruplarınca zengin türlerde, karbonil ve karboksil grupları ve fenolik radikallerin artmasından kaynaklandığı belirtilmiştir. 200 saatin üzerindeki hızlandırılmış dış ortam testlerinde, bu pikte azalma ve ortadan kaybolmanın ise oksidasyon ile oluşan ürünlerin yıkanarak yüzeyden uzaklaşması sonucunda olduğu ifade edilmiştir.

Yapılan bir başka çalışmada silikon ile emprenye edilen sarıçam odununu 2 saat UV ve 18 dakika su püskürtmesi olan hızlandırılmış dış ortam testine maruz bırakmışlardır. 0, 400 ve 800 saat hızlandırılmış dış ortam testi sonrasında, FTIR spektroskopi analizi ile odun yüzeyindeki kimyasal değişim belirlenmiştir. Silikon ile muamele edilen sarıçam örneklerinde karbonil gruplarını gösteren $1710\text{-}1745\text{ cm}^{-1}$ pikinin absorpsiyonunun değişmediği belirtilmiştir (Temiz vd., 2006).

Bakırlı bileşiklerle emprenye işlemi sonrası 1740 cm^{-1} pikinde önemli azalmaların olduğu, hatta tamamen ortadan kalktığı yapılan literatür çalışmalarında belirtilmiştir. Fakat yağlarla yapılan ikinci emprenye emprenye işlemi ile 1740 cm^{-1} karbonil piki artış göstermektedir (Kamdem, 2000; Can ve Sivrikaya, 2017). Bazı araştırmacılar UV ışığına maruz bırakılan örneklerin $1720\text{-}1745\text{ cm}^{-1}$ karbobil absorpsiyon bandlarının artış göstereceğini bildirmişlerdir (Pandey ve Khali, 1998; Zhang, 1999). Serbest radikallerin ve oksijenin varlığı, hidroksil, karbonil, karboksil grupları ve fenoksi radikallerinde oksitlenmiş türlerin oluşumu 1740 cm^{-1} pikinin artışına neden olmaktadır (Feist ve Hon, 1984).

Keten yağı, kanola yağı, nar tohumu yağı, soya yağı ve tall yağı ile yapılan çalışmalarda, yağların 1740 cm^{-1} pikini arttırdığını ve yüksek absorpsiyon pikleri verdiğini belirtmişlerdir. Fakat UV fotodegradasyonu sonrası bu pik değerlerinde yağ çeşidine göre azalmalar veya artışlar elde edilmiştir (Chang ve Lu, 2013; Özgenç vd., 2013; Temiz vd., 2007; Zhang, 1999; Zhang vd., 2009)

3.1.5.2 $1630\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$ Aralığındaki Absorpsiyon Piklerindeki Değişim

$1630\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$ bandı $\text{C}=\text{O}$ bağlı aril ketonları, bağlı olmayan $\text{C}=\text{C}$ ve su bandı ile ilişkili olduğunu belirtmiştir. $1630\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$ 'daki absorpsiyonun yoğunluğu, para-hidroksifenil

gruplarıyla eşleşmiş α -C=O bağlarını göstermektedir. Yapılan çalışmalarda, dış ortam testi öncesinde 1630-1650 cm^{-1} arasındaki absorpsiyon yoğunluğunun azalmasının veya piklerin kaymasının absorplanan su miktarındaki azalmayı yansıttığı belirtilmiştir (Özgenç, 2014; Temiz, 2005). Bu çalışmada, bütün varyasyonlarla emprenye işleminden sonra bu pikin ortadan kaybolduğu görülmektedir. Bu pikin absorpsiyon yoğunluğundaki azalma absorplanan su miktarındaki azalmanın belirtisidir.

Dış ortam testi sonrası ACQ+PEG, ACQ+SS, BA+MHS ve BA+NHA-H maddeleriyle emprenyeli örneklerin 1624 cm^{-1} bandındaki yoğunluğun arttığı görülmektedir (Şekil 36, Şekil 35, Şekil 47, Şekil 48). Bu durumda, dış ortam testi sonrasında emprenyeli test örneklerinin karbonhidratlarındaki su absorbe eden H-O-H gerilim titreşimin arttığı düşünülmektedir. H-O-H bağında oluşan deformasyon ile artan hidroksil grubuna bağlı olarak su absorpsiyonu da artmakta olup benzer sonuçlar bir çok çalışmada bulunmuştur (Evans ve Chowdhury, 2010; Forsthuber vd., 2013; Saha vd., 2013) .

3.1.5.3 1506-1510 cm^{-1} ve 1450-1465 cm^{-1} Aralıklarındaki Absorpsiyon Piklerindeki Değişim

1595, 1510, 1470 cm^{-1} deki bantlardaki pikler aromatik halkalar ile ilişkilidir. 1595 cm^{-1} bandındaki pik, aromatik C-O gerilim durumu ile güçlü ilişkisi olan bir aromatik halka gerilimi ile bağlantılı olmaktadır. 1506-1510 cm^{-1} aralığındaki pikler lignin yapısındaki aromatik halkalardaki C=O ve COO-simetrik olmayan gerilim titreşimlerinden dolayı lignin bileşenleri için karakteristik bir piktir. 1450-1465 cm^{-1} aralığındaki pik ise, ligninin yapısındaki asimetrik C-H bozunmasından oluşan piktir.

Bakırlı bileşiklerle muamele edilen odun örneklerinin 1510 cm^{-1} ve 1595 cm^{-1} absorpsiyon piklerinde artış şeklinde önemli değişiklikler olmaktadır (Zhang vd., 2009). Yaptığımız çalışmada benzer sonuçlar elde edilmiştir. Kontrol örneğinde gözükmeyen 1525 cm^{-1} pikleri; ACQ, ACQ+TY, ACQ+AS, ACQ+NHA-H örneklerinde (Şekil 32, Şekil33, Şekil 37, Şekil 39), 1460 cm^{-1} piki ise ACQ+TY, ACQ+KY, ACQ+NHA-H örneklerinde ortaya çıkmıştır (Şekil 33, Şekil 34, Şekil 39). Oluşturulan diğer varyasyonlarda bu pikler ortaya çıkmamıştır.

Dış ortam testi sonrasında, lignindeki kimyasal değişiklik sonucu bu piklerin şiddetinin azalması nedeniyle renk değişimi gerçekleşmektedir. Lignoselülozik malzemenin sarılaşması odun yüzeyinde lignin ve hemiselülozların bozunduğunu göstermektedir. Dış ortam testi sonrasında bu piklerin yoğunluğunun düşmesi ya da tamamen kaybolmasının nedeni, odun yüzeyinde yağmur etkisi ile ligninin yıkanmasıdır. Yaptığımız çalışmada da benzer durum söz konusudur. Emprenye işlemi sonrası ortaya çıkan bu pikler dış ortam testi sonrası azalmıştır (Özgenç, 2014). Fakat ACQ, ACQ+SS, ACQ+PEG, BA+TY ve BA+KY ile emprenyeli örneklerde, emprenye sonrası var olmayan 1456 cm^{-1} piki dış ortam testi sonrası artış göstermiştir (Şekil 32, Şekil 35, Şekil 36, Şekil 42, Şekil 43).

MHS ile emprenyeli örneklerde 1510 cm^{-1} ve 1456 cm^{-1} absorpsiyon pikleri tamamen modifiye edilmiş ve dış ortam testi sonrasında ortaya çıkmamışlardır (Şekil 55).

MCQ ve NB ile emprenyeli örneklerde bu pikler tamamen ortadan kaybolmuştur. Dış ortam testi sonrasında da bu pikler ortaya çıkmamıştır (Şekil 40, Şekil 49).

3.1.5.4 $1420\text{-}1430\text{ cm}^{-1}$ Aralığındaki Absorpsiyon Piklerindeki Değişim

Selülozun aromatik halkalarında yer alan $1420\text{-}1430\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen pikler $\text{C}=\text{C}$ ve CH_2 titreşimlerini göstermektedir. Bu pik aynı zamanda selülozun kristalin ve amorf yapısındaki değişimi göstermektedir. Dış ortam testi sonrası selülozun kristalin bölgesi, amorf bölgesine kıyasla daha az değişmektedir (Feist ve Hon, 1984; Kapaca vd., 2011; Zhou vd., 2011).

Yaptığımız çalışmada dış ortam testi sonrası kontrol örneklerine ait $1420\text{-}1430\text{ cm}^{-1}$ piki azalma göstermiştir. ACQ ve BA ile emprenyeli örneklerde bu pikler emprenye işlemi sonrası kaybolduğu için dış ortam testi sonrasında pik vermemişlerdir (Şekil 32, Şekil 41). ACQ+KY, ACQ+NHA-H, TY ile emprenyeli örneklerde ortaya çıkan $1420\text{-}1430\text{ cm}^{-1}$ piki dış ortam testi sonrası azalma gösterirken (Şekil 34, Şekil 39, Şekil 50), KY ile emprenyeli örneklerde artış göstermiştir (Şekil 51).

3.1.5.5 $1365\text{-}1376\text{ cm}^{-1}$ Aralığındaki Absorpsiyon Piklerindeki Değişim

Selüloz ve hemiselülozlardaki C-H degradasyonu $1365\text{-}1376\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki piklerde görülmektedir (Yilgor vd., 2013). Yapılan literatür çalışmasında, bu piklerde meydana gelen azalmaların nedeni olarak serbest radikal gruplarının azalmasından kaynaklandığını ve odunun daha hidrofobik yapıya sahip olduğunu belirlemişlerdir (Tomak, 2011).

Yaptığımız çalışmada, karbonhidrat pikinde bazı gruplar hariç (ACQ+PEG, BA+TY, BA+KY, BA+SS, KY) diğer tüm varyasyonlarda test sonrasında azaldığı görülmektedir (Şekil 36, Şekil 42-43, Şekil 51). Ancak bu azalma şeklinin şiddeti bazılarında yoğun, diğerlerinde ise daha az yoğun olarak gerçekleşmiştir. Karbonhidratlar, yani selüloz ve hemiselülozlar bozunduğunda serbest hidroksil gruplarının sayısı artmaktadır. Bunun sonucunda odun daha hidrofilik yapıya kavuşmaktadır. Dış ortam testi sonrası 1456 cm^{-1} absorbans piklerinde meydana gelen artış, ACQ+PEG, BA+TY, BA+KY, BA+SS, KY varyasyonlarındaki $1365\text{-}1376\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki piklerdeki artışı desteklemektedir (Şekil 36, Şekil 42-44, Şekil 51).

3.1.5.6 $1315\text{-}1321\text{ cm}^{-1}$ Aralığındaki Absorpsiyon Piklerindeki Değişim

$1315\text{-}1321\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bu bant selülozdaki CH_2 'deki oynamayı ve farklı selüloz gruplarını göstermektedir (Ozgenc vd., 2013). Bu banttaki değişimler sonucunda selülozdaki amorf yapının azalması sonucu kristal zon oranının arttığı anlaşılmaktadır (Kapaca vd., 2011; Fufa vd., 2012). Doğal dış ortam testi sonrasında kontrol örneklerinde bu bant aralığındaki pikin şiddetinde azalma ve pikin olduğu bantta kayma görülmüştür. Yani kontrol örneklerinde bulunan amorf ve kristal selülozlar parçalanmıştır. Ancak kontrol örneklerine kıyasla, diğer tüm varyasyonlarda pikin şiddetinde artış olmaktadır. Özellikle ACQ+TY, ACQ+PEG, BA+PEG, BA+NHA-H ile emprenyeli örnek gruplarında önemli ölçüde artış olmuş ve piklerde kaymalar gözlenmiştir (Şekil 33, Şekil 36, Şekil 45, Şekil 48). Yapılan emprenye işlemleriyle selülözün kristal zonunun 18 ay dış ortam testi sonrası korunduğu anlaşılmaktadır. Fakat dış ortam süresinin artışıyla bu pik değerlerinin düşmesi mümkündür. Çünkü uzun süreli UV uygulamaları kristal zonların da parçalanmasına neden olmaktadır (Cogulet vd., 2016).

Değişik bitkisel yağlarla emprenye edilen ve 600 saat hızlandırılmış dış ortam testine maruz kalan odun örneklerinin $1321\text{-}1317\text{ cm}^{-1}$ pikinde önemli artışların olduğu

vurgulanmıştır. Bu durum selülozun amorf zonlarının azalmasına ve dolayısıyla kristal içeriğinin artmasına bağlanmıştır (Ozgenc vd., 2013).

3.1.5.7 1230-1270 cm⁻¹ Aralığındaki Absorpsiyon Piklerindeki Değişim

1230-1270 cm⁻¹ pikleri ligninde bulunan C=O gerilimini göstermektedir. Bu bant aralığındaki piklerin azalması veya kaybolması delignifikasyon olduğunun ve aromatik halkaların bozunduğunun göstergesidir (Yilgor vd. 2013; Temiz vd., 2006). Bakırlı emprenye maddelerinde Cu bileşiği özellikle guayasil lignini ile bağ yaparak odunu UV ışınlarına karşı korumaktadır. Bu nedenle bu bağların emğrenye işlemi sonrası düşüş göstermesi ve dış ortam testi sonrası ise artış göstermesi beklenmektedir.

Yapılan çalışmada 1230-1270 cm⁻¹ absorpsiyon pik yoğunluğu kontrol örneklerinde önemli ölçüde olmak üzere, ACQ, BA, BA+KY, BA+AS, BA+PEG, NB, TY, SS, AS, PEG, NHA ile emprenyeli varyasyonlarda azalmışken (Şekil 32, Şekil 41, Şekil 43, Şekil 46, Şekil 45, Şekil 49, Şekil 50, Şekil 52-54, Şekil 56), ACQ+PEG, BA+SS, MCQ ile emprenyeli örnek gruplarında artışlar görülmüştür (Şekil 36, Şekil 44, Şekil 40). MHS ile oluşturulan tüm varyasyonlarda ilk 12 ay dış ortam testi sonrası örneklerin 1261 cm⁻¹ pikleri artış göstermiş, 18 aylık dış ortam testi sonrası azalmışlardır. MHS ile emprenyeli örneklerde bu pik değerleri kısmen korunmuştur (Şekil 55).

Yapılan literatür çalışmasında; hızlandırılmış dış ortam test süresi boyunca lignin ve hemiselülozlardaki C-O gerilimindeki titreşimi gösteren 1261 cm⁻¹ pikinin absorpsiyon yoğunluğu kontrol, asetilasyon ve ısıtma işlem örnek gruplarında azalmışken; silikon ile emprenye edilen örneklerde bir değişiklik görülmemiştir. Aynı zamanda yapılan hızlandırılmış dış ortam testi sonrasında keten yağı ve tall yağı ile yapılan çalışmalarda da önemli değişiklikler olmamıştır (Temiz vd., 2006; Temiz vd., 2007).

3.1.5.8 1145-1162 cm⁻¹ Aralığındaki Absorpsiyon Piklerindeki Değişim

1145-1162 cm⁻¹ aralığındaki pikler selüloz ve hemiselülozlarda bulunan C-O-C gerilimini göstermektedir (Evans, 2008; Can ve Sivrikaya, 2017). Bu pik ayrıca selülozda bulunan amorf grupları da ifade etmektedir (Ozgenc vd., 2013).

Dış ortam testi sonrası kontrol örneklerine ait 1145-1162 cm^{-1} aralığındaki pik artış göstermiştir. Bu durum, selüloz amorf zonlarının dış ortam testinden kolayca etkilenmesinden ve amorf zonların ortaya çıkmasından kaynaklanmaktadır (Colom vd., 2003; Ozgenc vd., 2013). Ayrıca ACQ, ACQ+TY, ACQ+AS, BA, BA+TY, BA+SS, BA+AS, BA+PEG, NB, MCQ, KY, PEG ile emprenyeli örnek gruplarında artış gözlenmiştir (Şekil 32, Şekil 33, Şekil 37, Şekil 41, Şekil 42, Şekil 44-46, Şekil 40, Şekil 49, Şekil 51, Şekil 54). Fakat BA+KY, SS, AS, NHA-H ile emprenyeli örnek gruplarının 1145-1162 cm^{-1} pik yoğunluğunda azalmalar gözlenmiş (Şekil 43, Şekil 52, Şekil 53, Şekil 56) ve MHS ile emprenyeli örneklerin 1145-1162 cm^{-1} pik değerinde değişme olmamıştır (Şekil 55).

3.1.5.9 889, 1030 ve 1050 cm^{-1} Absorpsiyon Piklerindeki Değişim

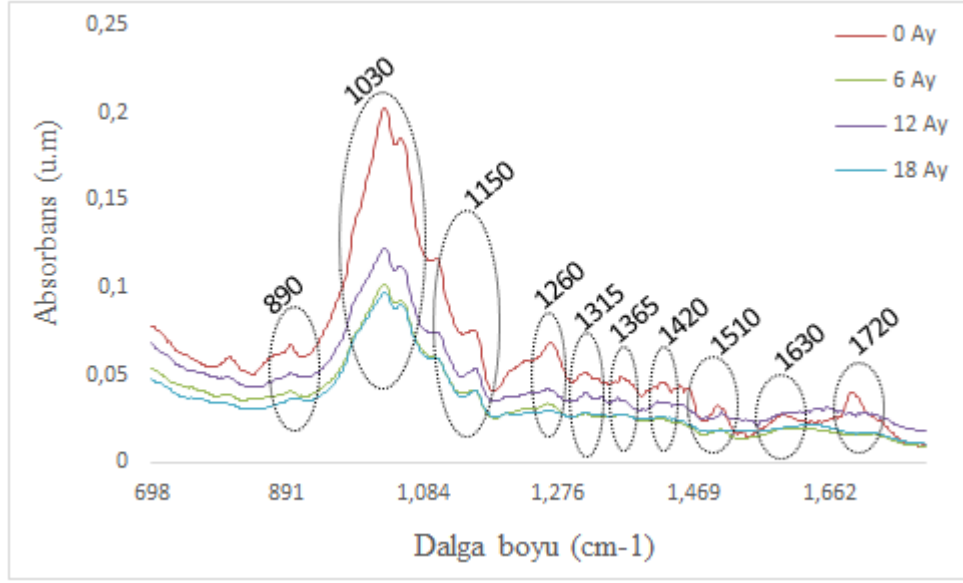
889, 1030 ve 1050 cm^{-1} civarındaki pikler selüloz ve hemiselülozların modifikasyonu ile ilişkilidir. Selülozda bulunan C-H; selüloz, hemiselülozlar ve ligninde bulunan C=O ve selüloz, hemiselülozlarda bulunan C-O bağlarını ifade etmektedirler. Bu piklerin polisakkaritlerle olan ilişkisi literatürde belirtilmiştir (Stark vd., 2004; Stark ve Matuana, 2007; Zhang vd., 2009; Scholz vd., 2010; Yılgor vd., 2013; Ozgenc, 2014). Bu pik değerleri dış ortam testi sonrası kontrol örneklerinde azalma göstermiştir. Elde edilen bu sonuç literatür ile uyumluluk göstermektedir. Yıldız vd., (2013) yaptıkları çalışmada; iğne yapraklı ağaç türlerinde UV süresinin artışına paralel olarak bu piklerin azaldığını, yapraklı ağaç türlerinde ise artış gösterdiğini bildirmişlerdir.

Yaptığımız çalışmada 889 cm^{-1} pik değerleri ACQ, ACQ+PEG, ACQ+NHA-H, BA, BA+TY, BA+SS, MCQ ile emprenyeli örneklerde artış göstermiş (Şekil 32, Şekil 36, Şekil 39, Şekil 41, Şekil 42, Şekil 44, Şekil 40), BA+KY, BA+PEG, BA+AS, BA+NHA-H, NB ile emprenyeli örneklerde azalma göstermiştir (Şekil 43, Şekil 45, Şekil 46, Şekil 48, Şekil 49). Diğer varyasyonlarda ise önemli değişiklikler olmamıştır.

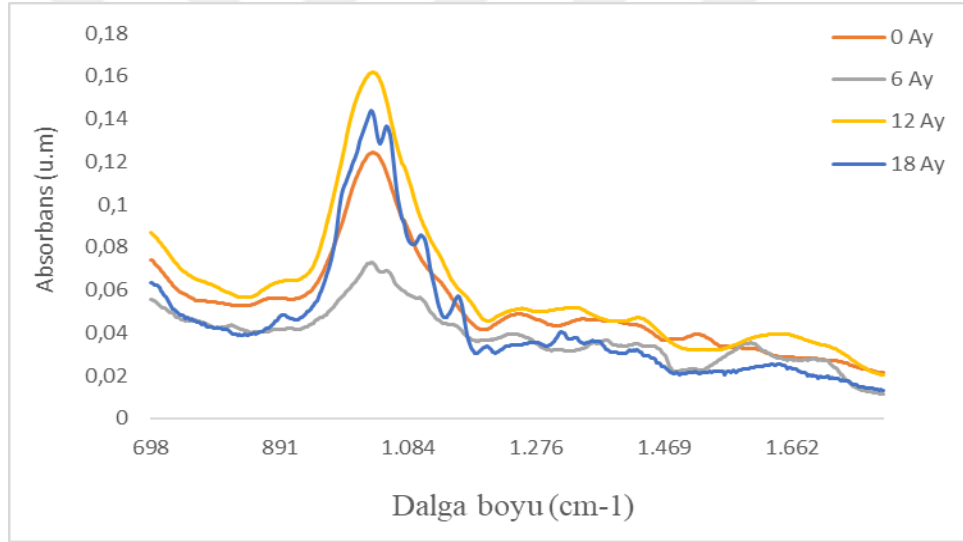
Kontrol örneklerinde 889 cm^{-1} piki bazı varyasyonlarda kayma göstermiştir. ACQ+SS ile emprenyeli örneklerde 769 cm^{-1} 'de, ACQ+MHS ile emprenyeli örneklerde 750-850 cm^{-1} civarında, ACQ+NHA-H ile emprenyeli örneklerde 767-900 cm^{-1} 'de gözükmiştir. Dış ortam testi sonrası ACQ+SS'de 769 cm^{-1} de oluşan pik önemli ölçüde artış göstermiştir. ACQ+MHS örneklerinde 750-850 cm^{-1} 'lerde oluşan pikler önce artış sonra azalma

göstermiştir. Bu varyasyonlarda dış ortam testi sonrasında piklerin şiddetinin artması, odun yüzeyinde lignin deesterifikasyonu ve depolimerizasyonu aracılığı ile bozunma oluştuğuna işaret olarak değerlendirilmiştir. Yani dış ortam testine maruz kalan odun yüzeylerinde lignin ve metoksil içeriği azalmakta, karbonil içeriği artış göstermektedir. Odun yüzeylerinde oluşan bu yapılar yağmur suyunun etkisiyle yıkanarak odundan uzaklaşmaktadır. Bu yapıların odundan uzaklaşması yüzeylerin selülozca zengin hale gelmesine neden olmaktadır (Zhang vd., 2009). Ayrıca bakır maddesinin bakır-selüloz kompleksleri oluturduğu, oluşan bu yapılar nedeniyle selülozun dış ortam koşullarına karşı korunduğu düşünülebilir (Özgenç, 2014)

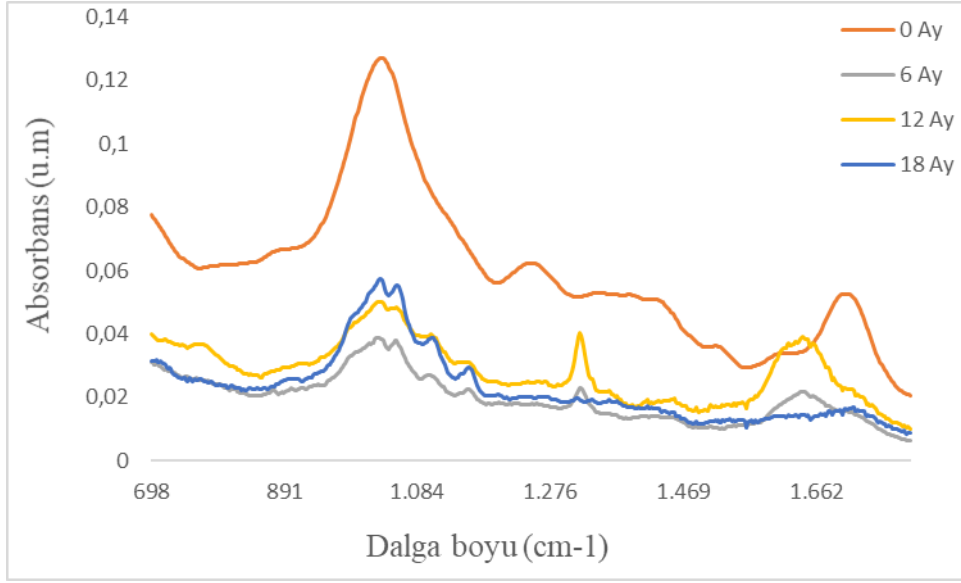
Oluşturulan varyasyonların bazılarında emprenye sonrası (ACQ+MHS, ACQ+NHA-H, BA+MH BA+NHA-H), bazılarında ise dış ortam testi sonrası (ACQ, ACQ+TY, ACQ+AS, ACQ+PEG, BA, BA+TY, BA+PEG, BA+SS, BA+AS, NB, MCQ, AS, PEG) 700-900 cm^{-1} ve 1000-1116 cm^{-1} pik aralıklarında çift veya üç başlı pik yapılarının oluştuğu görülmüştür (Şekil 32, Şekil 33, Şekil 36, Şekil 37, Şekil 38-39, Şekil 41-42, Şekil 44-46, Şekil 40, Şekil 49, Şekil 53-54). Bunun nedeninin, kullanılan kimyasal maddeler nedeniyle selülozdaki amorf yapının modifiye edilmesinden ve dış ortam testi sırasında bu yapıların kolayca parçalanmasından kaynaklandığı söylenebilir. Oluşan bu iki/üç başlı yapılar dış ortam testi sonrası BA+PEG, BA+AS, BA+MHS ve NB örnek gruplarında azalmış (Şekil 45-47, Şekil 49), diğer gruplarda ise artış göstermiştir. Bu piklerdeki şiddetin artması örnek yüzeylerinde delignifikasyonun göstergesi olduğu için BA+PEG, BA+AS, BA+MHS ve NB örnek gruplarında delignifikasyon kısmen korunmuştur. PEG kullanılan literatür çalışmasında lignin delignifikasyonunun azda olsa engellendiği, fakat UV süresinin artışıyla PEG degradasyonunun arttığı belirtilmiştir. 100 saat UV ışığına maruz kalma sonrası odun örneklerinde karbonil gruplarının oluştuğu ve bu oluşumun örnek yüzeylerinde renk değişikliklerine neden olduğu vurgulanmıştır (Ohkoshi, 2002).



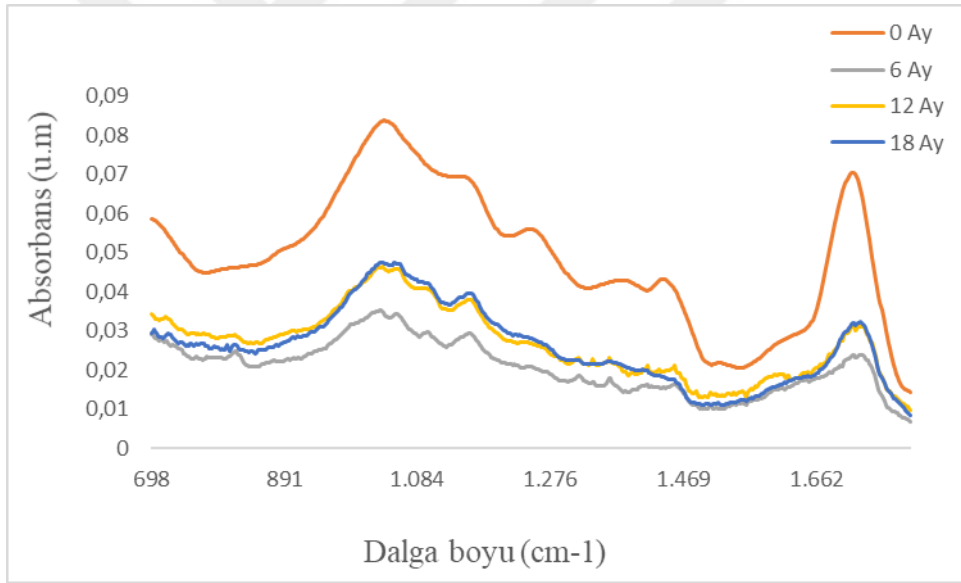
Şekil 31: Kontrol örneklerine ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.



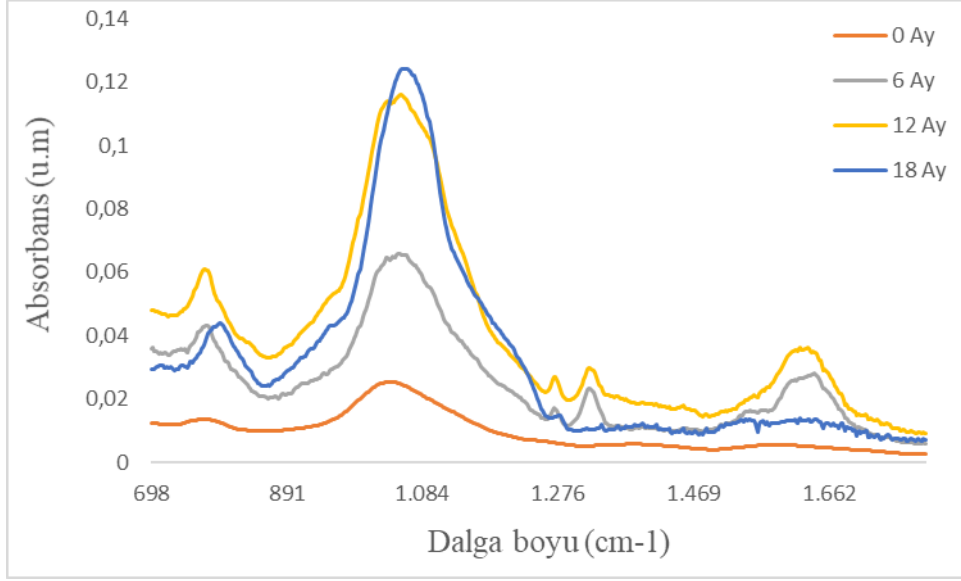
Şekil 32: ACQ ile emprenye edilen örneklere ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.



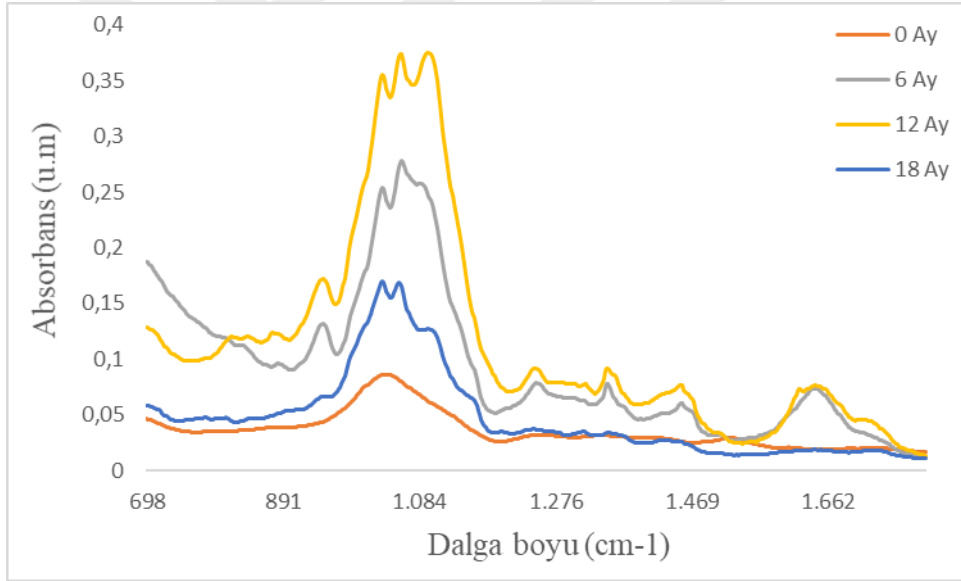
Şekil 33: ACQ+TY ile emprenye edilen örneklere ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.



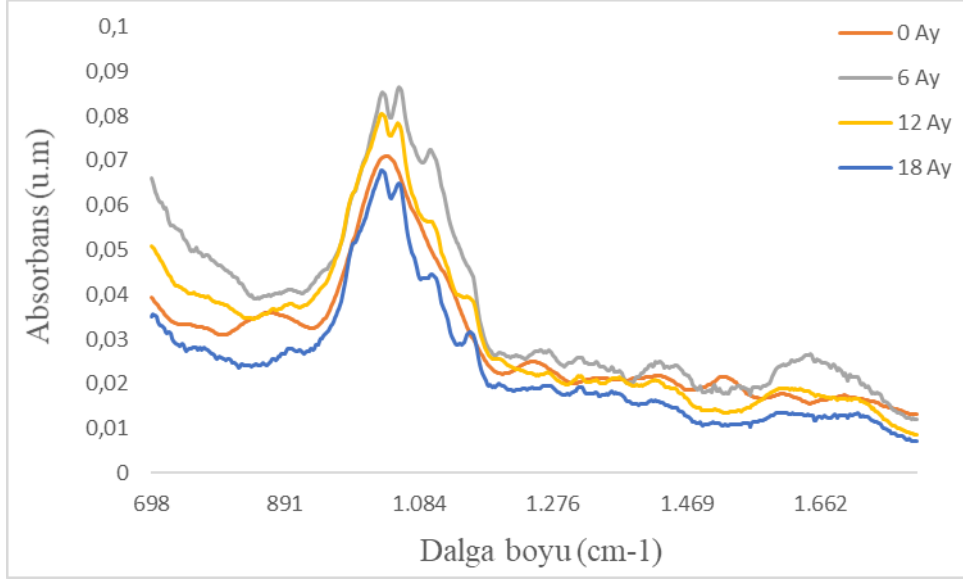
Şekil 34: ACQ+KY ile emprenye edilen örneklere ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.



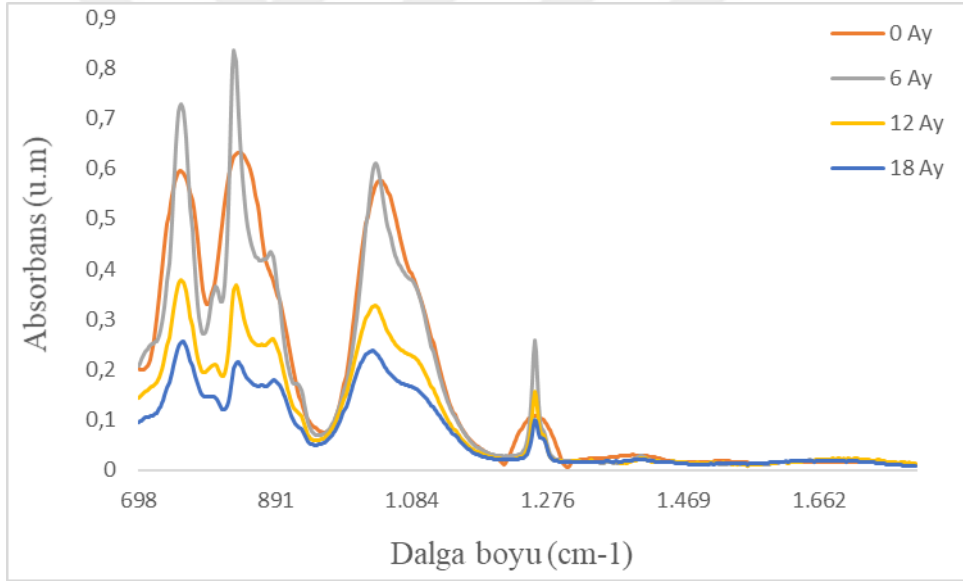
Şekil 35: ACQ+SS ile emprenye edilen örnekler için dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.



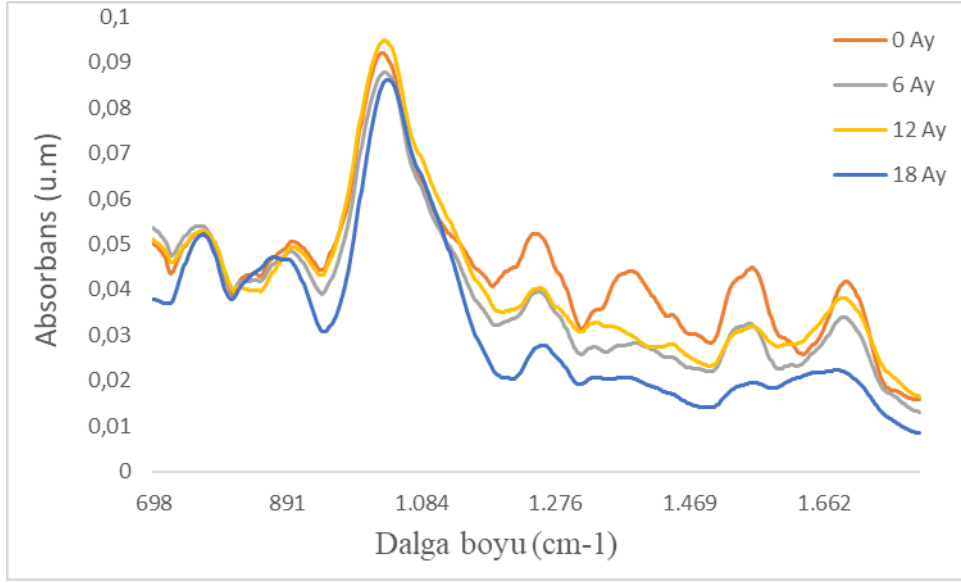
Şekil 36: ACQ+PEG ile emprenye edilen örnekler için dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.



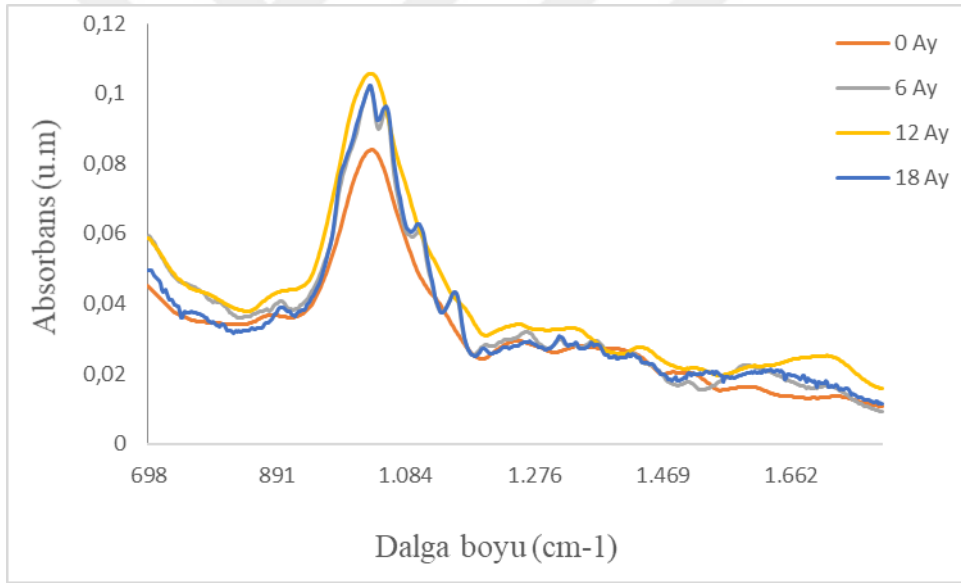
Şekil 37: ACQ+AS ile emprenye edilen örneklere ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.



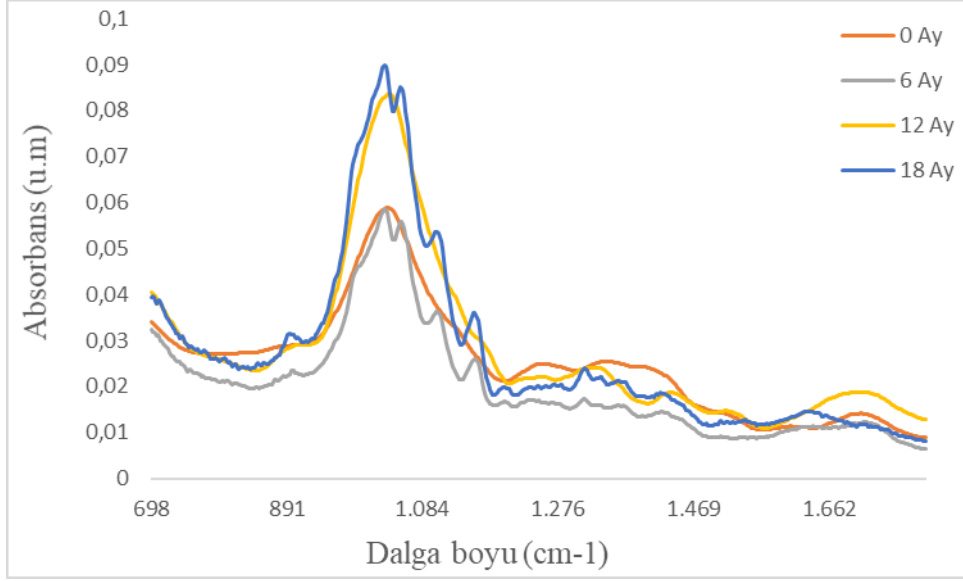
Şekil 38: ACQ+MHS ile emprenye edilen örneklere ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.



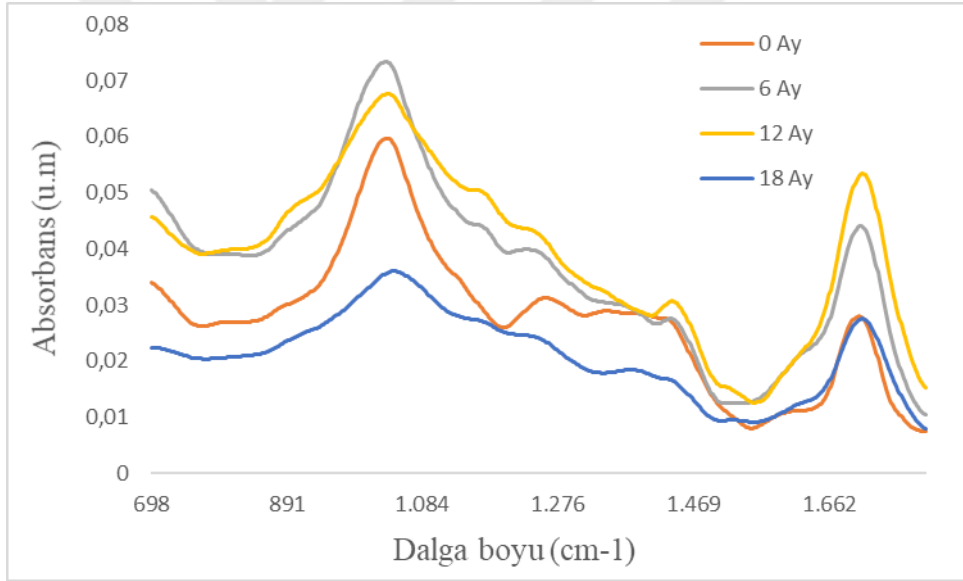
Şekil 39: ACQ+NHA-H ile emprenye edilen örneklerle ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.



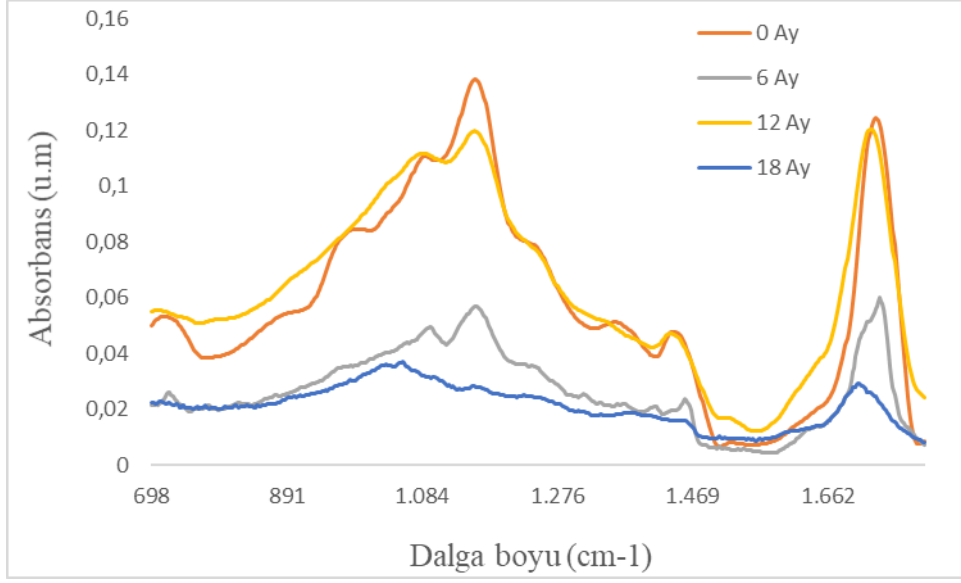
Şekil 40: MCQ ile emprenye edilen örneklerle ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.



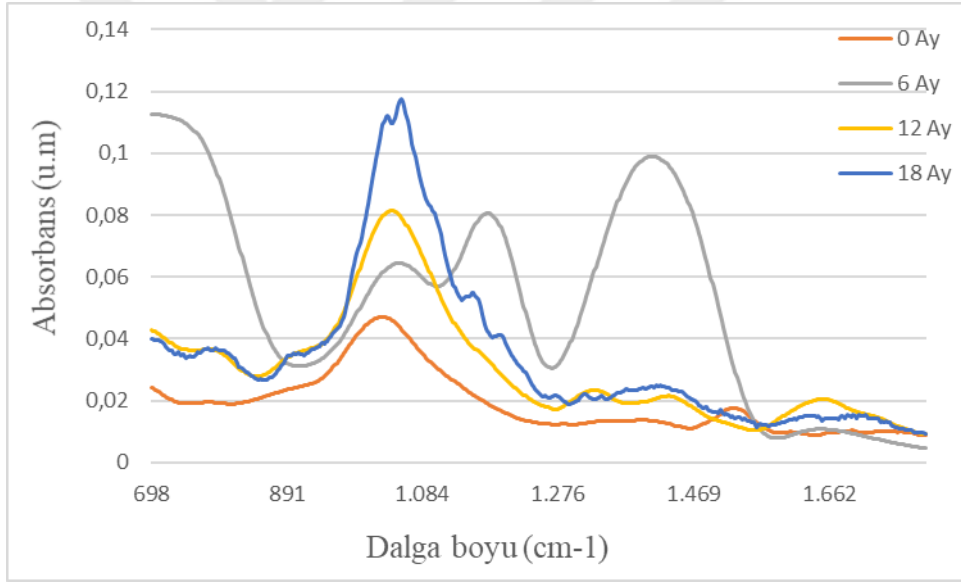
Şekil 41: BA ile emprenye edilen örneklere ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.



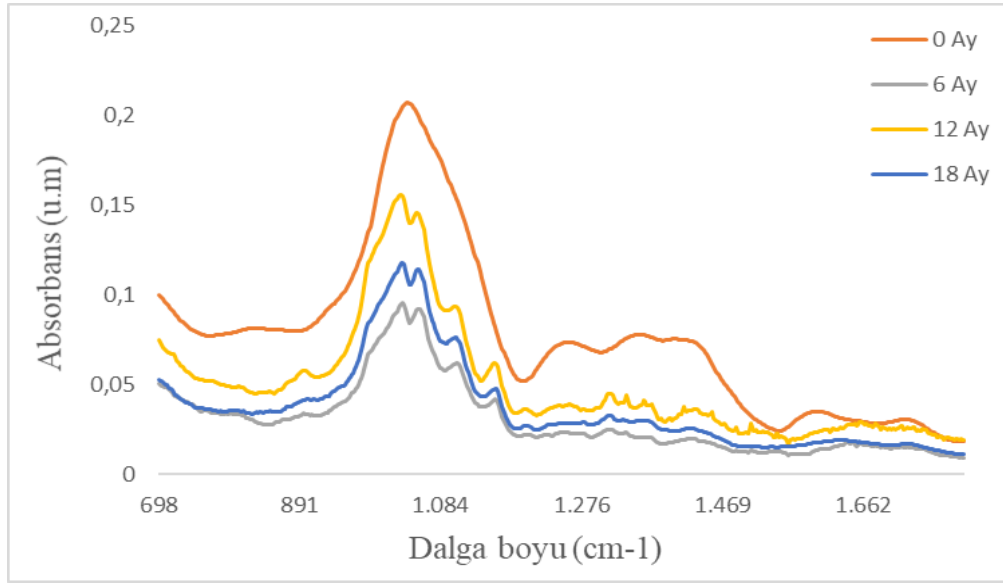
Şekil 42: BA+TY ile emprenye edilen örneklere ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.



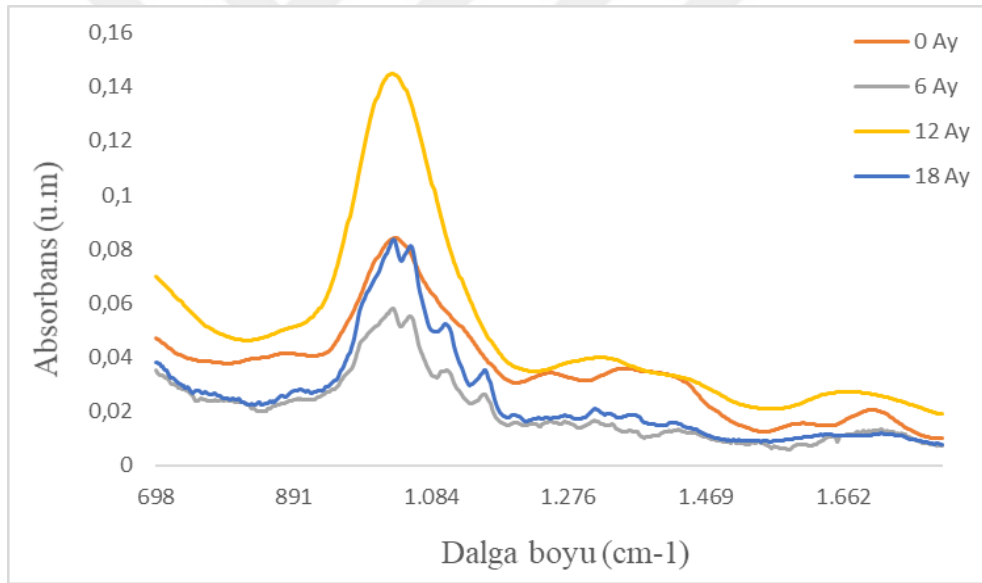
Şekil 43: BA+KY ile emprenye edilen örneklere ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.



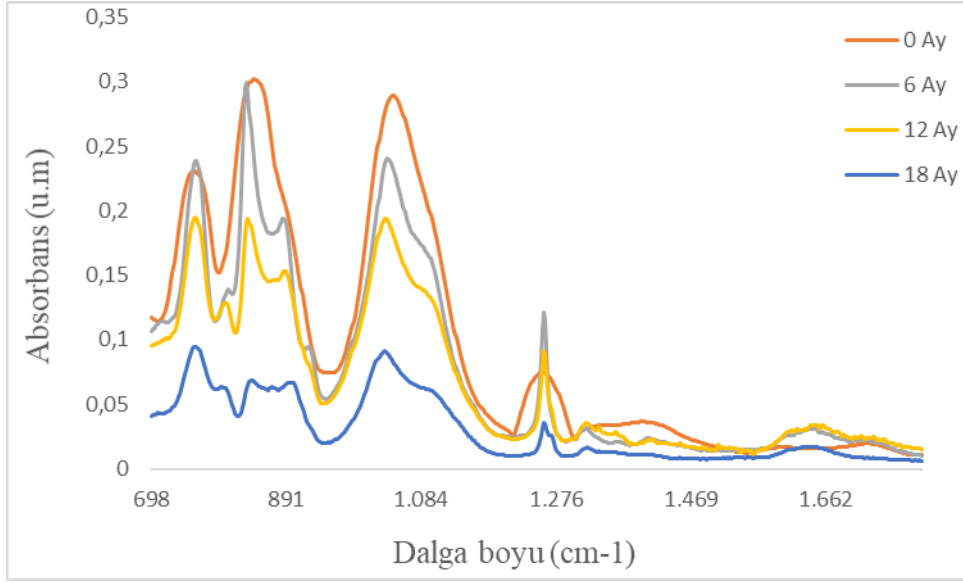
Şekil 44: BA+SS ile emprenye edilen örneklere ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.



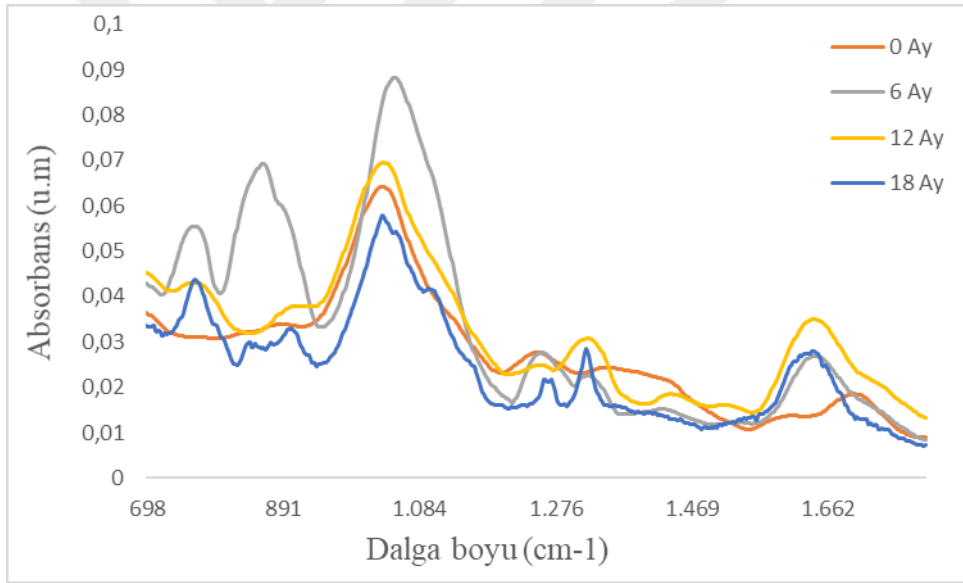
Şekil 45: BA+PEG ile emprenye edilen örneklerle ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.



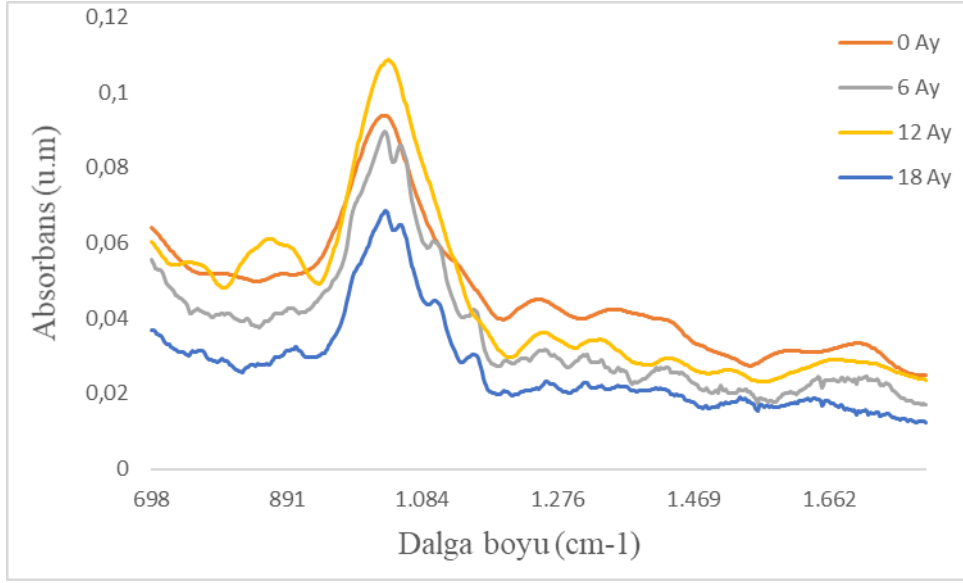
Şekil 46: BA+AS ile emprenye edilen örneklerle ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.



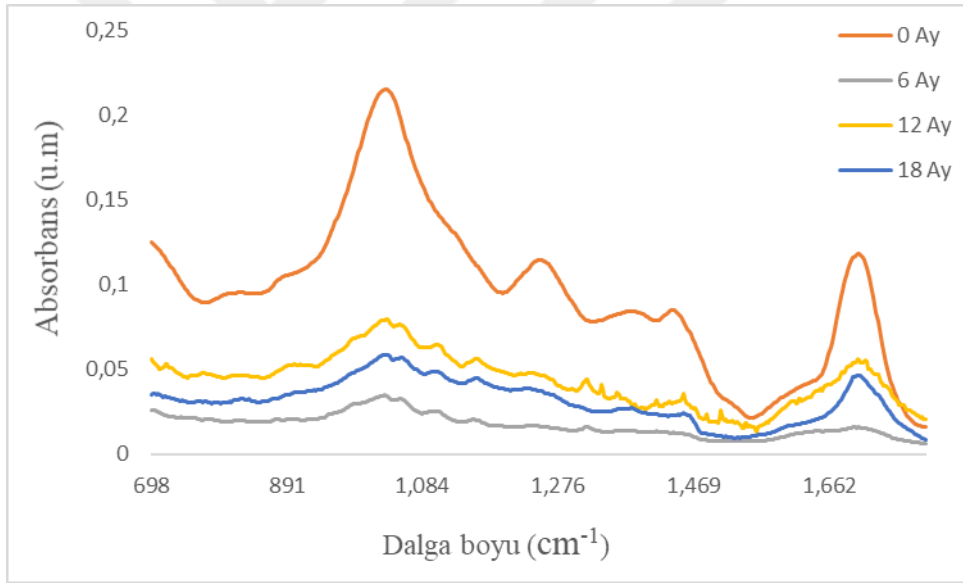
Şekil 47: BA+MHS ile emprenye edilen örneklere ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.



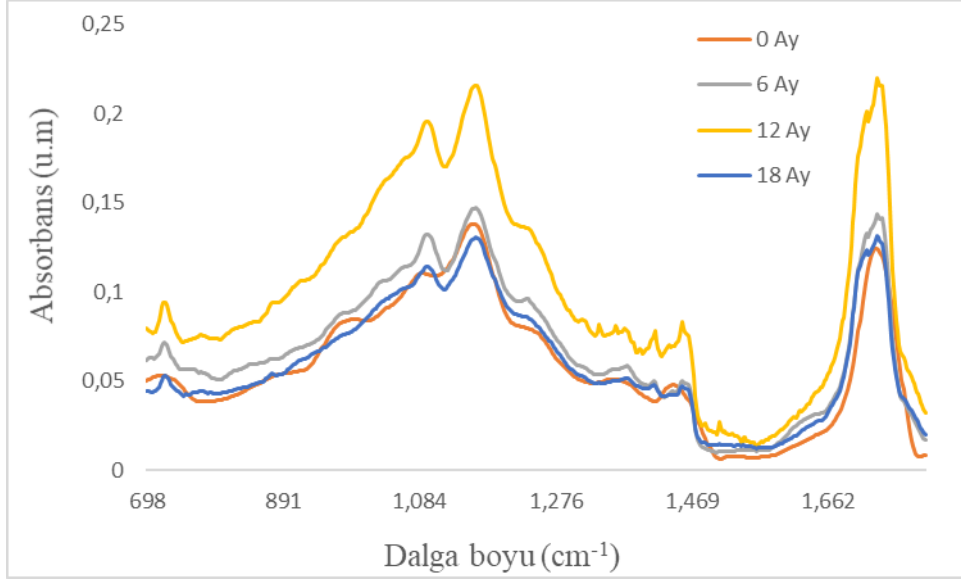
Şekil 48: BA+NHA-H ile emprenye edilen örneklere ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.



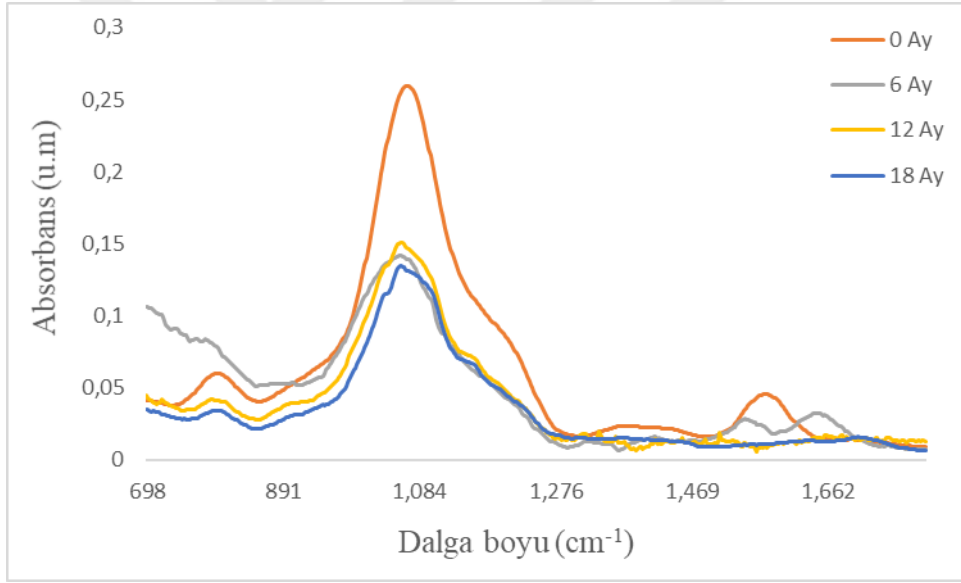
Şekil 49: NB ile emprenye edilen örnekler için dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.



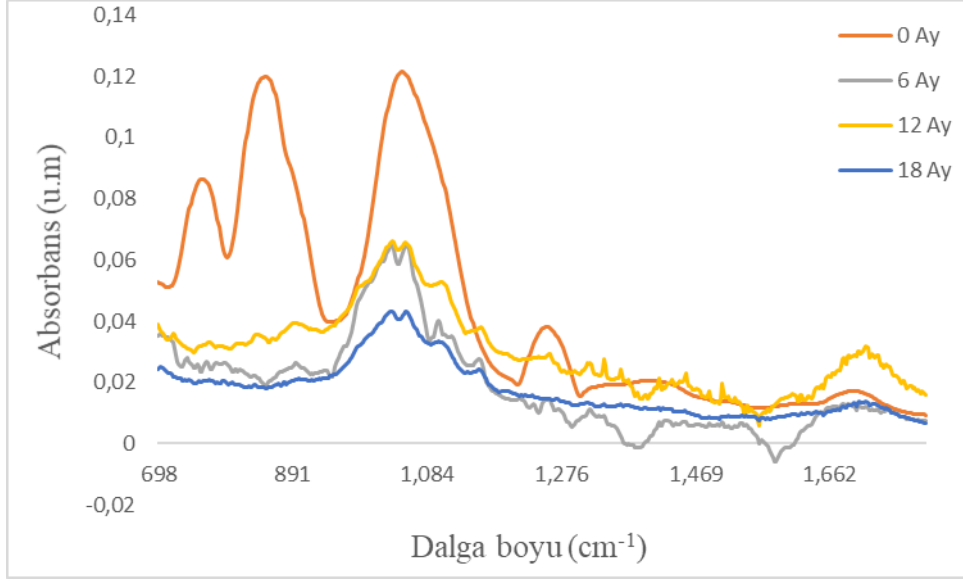
Şekil 50: TY ile emprenye edilen örnekler için dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.



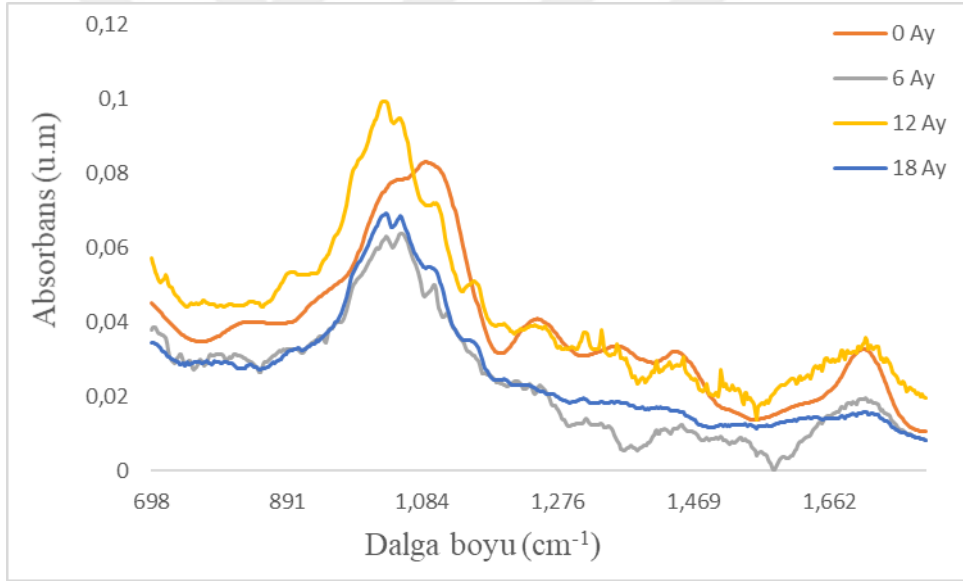
Şekil 51: KY ile emprenye edilen örneklere ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.



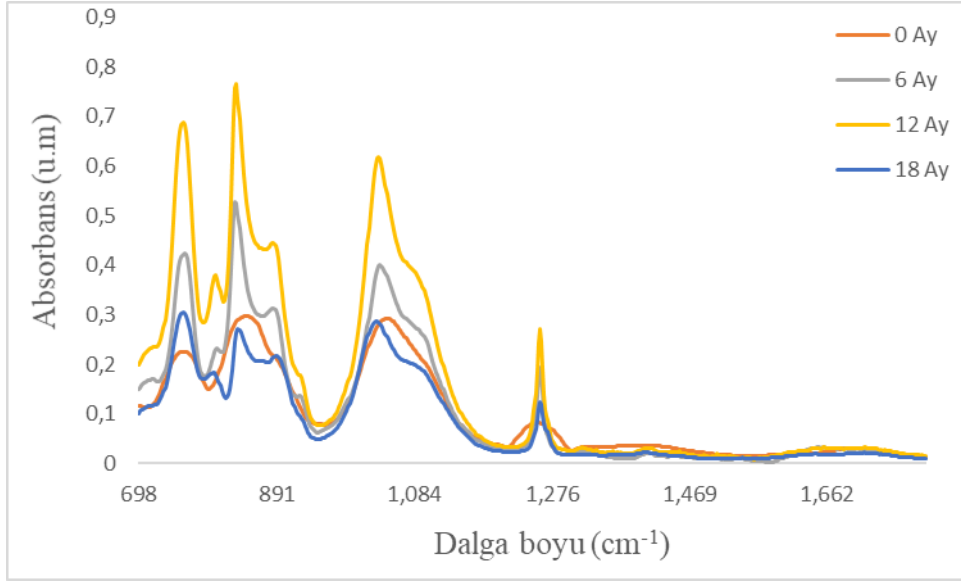
Şekil 52: SS ile emprenye edilen örneklere ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.



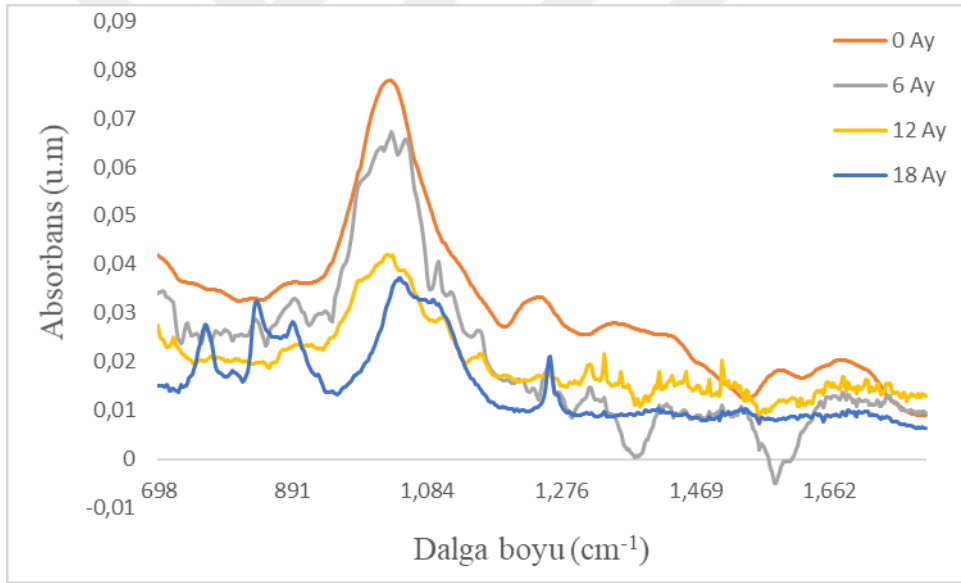
Şekil 53: AS ile emprenye edilen örnekler için dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.



Şekil 54: PEG ile emprenye edilen örnekler için dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.



Şekil 55: MHS ile emprenye edilen örneklere ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.



Şekil 56: NHA-H ile emprenye edilen örneklere ait dış ortam testi öncesi ve sonrası için FTIR spektrumu.

3.1.6 Bakır ve Bor analizi

6-12-18 ay süre ile dış ortam testi uygulanan örneklere ait bakır analizi sonuçları (ppm) Tablo 29’da, bor analizi sonuçları (ppm) ise Tablo 30’da verilmiştir. Toprak üstü testine maruz bırakılan örneklerin tümünden yüzeyden 5 mm kalınlığında parçalar kesilerek toz haline getirilmiştir. Toz haline gelen örnekler tek bir karışım halinde AWPA A7-93 standartına göre yakılarak sıvı hale getirilmiş ve ölçümler ICP analizi ile elde edilmiştir.

Tablo 29: Dış ortam testi öncesi ve sonrası bakır miktarı (ppm).

Varyasyonlar	Cu (ppm)			
	0 AY	6 AY	12 AY	18AY
ACQ	10112	5322 (47,36)	2242 (77,82)	754 (92,54)
ACQ+TY	9435	8913 (5,53)	6722 (28,75)	3915 (58,50)
ACQ+KY	10807	10210 (5,52)	9953 (7,90)	2220 (79,46)
ACQ+SS	9641	9571 (0,72)	4674 (51,51)	3490 (63,80)
ACQ+PEG	9530	9318 (2,22)	8018 (15,86)	1215 (87,25)
ACQ+AS	9495	5975 (37,07)	7141 (24,79)	675 (92,89)
ACQ+MHS	6984	5974 (14,46)	6471 (7,34)	2055 (70,58)
ACQ+NHA-H	9541	8701 (8,80)	6527 (31,58)	2325 (75,63)
MCQ	5202	4862 (6,53)	3981 (23,47)	840 (88,34)

*Parantez içindeki değerler yıkanan bakır miktarını (%) göstermektedir.

Değirmende öğütülerek toz haline getirilen ve mikro dalga ile yakma işlemi uygulanarak sıvı hale getirilen örneklerin ICP analizi ölçüm sonuçlarına göre % 2,4 konsantrasyonda ACQ ile emprenye edilen örneklerde 10112 ppm, daha düşük konsantrasyonda (%1) kullanılan MCQ maddesinde ise 5202 ppm bakır maddesine rastlanmıştır. Toprak üstü testi örneklerinde retensiyon değerleri incelendiğinde (Tablo 15) ACQ ile emprenyeli örneklerde ortalama 15,73 kg/m³, MCQ ile emprenyeli örneklerde 4,17 kg/m³ retensiyon değerleri elde edilmiştir. Bu retensiyon değerlerine göre elde edilen bakır (ppm) değerleri literatür ile benzerlik göstermektedir. Zelinka (2014) tarafından yapılan çalışmada, ACQ ile emprenyeli örneklerde 4 kg/m³ retensiyon ile 2,141 ppm bakır konsantrasyonunun olması gerektiğini vurgulamıştır. ACQ ile çözelti oluşturularak yapılan tek emprenye işleminde odun içerisinde, PEG ile oluşturulan varyasyonda odun içerisinde 9,530 ppm, AS ile oluşturulan varyasyonda 9,495 ppm bakır maddesi bulunmuştur. Kullanılan PEG ve AS maddelerinin bakırın daha derinlere nüfuz ederek bakır oranının artmasına engel olduğu düşünülmektedir. ACQ ile emprenye edildikten sonra TY, KY, SS, MHS, NHA-H maddeleriyle ikinci kez emprenye edilen odun örneklerinde sırasıyla 9,435 ppm, 10,807 ppm, 9,641 ppm, 6,984 ppm, 9,541 ppm bakır maddesi elde edilmiştir. İkinci kez emprenye işlemi uygulanan örneklerde bakır oranının düşük olması, ikinci emprenye işlemi sırasında emprenye maddelerinin etkisiyle bakırın bir miktar yıkanarak odundan uzaklaşmasına bağlayabiliriz.

Mikronize bakırlı sistemlerin kimyası tipik bakır koruyucu kimyasalların yapısından farklıdır. Mikronize bakır solüsyonlarında, bakır çözünmez halde kalmaktadır. Reaksiyona girmemiş bakır karbonat odun içinde kalır ve suda düşük çözünürlüğü nedeniyle yıkanmaya karşı dirençli olur. Ayrıca MCQ maddesinin mikronize yapısı nedeniyle, bakır bileşiklerinin oduna daha iyi nüfuz ettiği ve odun yüzeyinde daha yüksek koruma ve su iticilik sağladığını düşündürmektedir (Özgenç, 2014).

ACQ ile emprenye edilen örneklerde bakırın fazla miktarda yıkanmasının bir diğer nedeni odun yüzeylerinde fazla bakır bulunmasından ve yüzeyden sadece 5 mm kalınlığındaki parçaların bakır içeriğinin bakılmasından kaynaklanmaktadır. Çünkü yağmur suyu odun yüzeylerinden (5 mm derinliğinde) Cu maddesinin kolayca yıkanmasına neden olmuştur. İkinci emprenye işlemi ile suyun derinlere nüfuz etmesi engellenmekte ve odun yüzeylerindeki bakır, yağlar ve diğer su itici maddeler ile örtülmekte ve yıkanması azalmaktadır (Paril vd., 2017).

Tablo 30: Dış ortam testi öncesi ve sonrası bor miktarı (ppm).

Varyasyonlar	Bor (ppm)			
	0 AY	6 AY	12 AY	18AY
BA	15426	7250 (53,00)	3884 (74,82)	31 (99,80)
BA+TY	12404	11500 (7,28)	10903 (12,10)	***
BA+KY	12120	9550 (21,20)	8710 (28,13)	108 (99,11)
BA+SS	14100	13900 (1,41)	4905 (65,21)	102 (99,28)
BA+PEG	12350	6000 (51,41)	5242 (57,55)	105 (99,15)
BA+AS	13540	9200 (32,05)	4481 (66,90)	107 (99,21)
BA+MHS	14302	13850 (3,16)	11984 (16,20)	86 (99,44)
BA+NHA-H	12325	6850 (44,42)	5220 (57,64)	77 (99,38)
NB	12400	6400 (48,38)	5922 (52,24)	220 (98,22)

*Parantez içindeki değerler yıkanan bor miktarını (%) göstermektedir.

**18 ay test sonrası örneklerde ppm düzeyinde bor kalmamıştır.

Dış ortam koşullarında gerçekleştirilen testler çoğu kez bu örneklerin laboratuvar ortamında gerçekleştirilen testlerinden daha iyi sonuçlar vermektedir (Yamamoto vd., 1999; Temiz vd. 2004a). Borlu bileşik + su itici maddeler ile emprenye edilen örneklerin dış hava koşullarına maruz bırakılmasıyla zaman içinde yıkanan bor miktarının daha yavaş

ve daha az olması dolayısı ile örneklerin bozunmasının azaltılması beklenmektedir. Bunun muhtemel nedeni, dış hava koşullarında mevsimsel değişiklikler nedeniyle örneklerin rutubetinin değişmez laboratuvar şartlarına göre daha az olması, odunun güneş ışığı altında bırakılmasıyla yağların odunun yüzeyindeki olası çatlakları doldurabilir olması ve borun bu çatlaklardan yıkanmasının engellenmesidir. Peylo ve Willeitner (1995) tarafından yapılan çalışmada emprenye işlemi sonrası örnek yüzeylerinin vernik ile kaplanması sonrası laboratuvar ortamında 360 saatlik yıkama işleminde bor yıkanmasının % 40 olmuş, 38 hafta dış ortamda bekletilen örneklerde ise % 8 bor yıkanması bulmuştur.

Yapılan dış ortam testinde ilk 6 ay örneklerin çatlama değerleri düşük iken, sürenin artışıyla çatlaklık değerleri artış göstermiştir (Şekil 29-30). 18 aylık dış ortam testi sonunda ACQ, ACQ+AS, BA+SS, BA+AS örneklerinde yüksek çatlak değerleri elde edilmiştir. Elde edilen bu yüksek çatlaklık oranları bakır ve bor bileşiklerinin odundan yıkanmasını arttırmıştır. Odun yüzeyinde bir tabaka halinde kalabilen TY, KY, MHS maddeleri bakırın yıkanmasını azaltmıştır. Fakat aynı durum bor için geçerli değildir. Borlu bileşiklerle oluşturulan tüm varyasyonlarda yaklaşık olarak % 99 civarında bor yıkanması elde edilmiştir. BA+TY ile emprenyeli örneklerde ise 18 aylık dış ortam testi sonrası ppm seviyesinde bor değeri okunmamıştır. TY, KY ve MHS'nin bor bileşiğinde etkili olmaması kimyasal olarak odunla bir bağ yapılamaması ve yüzey çatlaklarından kaynaklanmış olabilmektedir. Yüzey kaplayıcıların kullanılması durumunda kaplamada meydana gelen çatlaklar ya da bozunmalar borun yıkanmasını hızlandırmaktadır. Bu tip kullanımlarda yerinde bakım işlemlerinin düzenli olarak tekrarlanması gerekmektedir (Tomak, 2011).

Yapılan ikinci emprenye işlemlerinde elde edilen yüksek bor yıkanmalarının nedeni olarak; yüksek yağ yüklemelerinde hücre çeper tabakalarında mikro yapısal değişimler ve çatlaklar olduğu belirtilmiştir (Olsson vd., 2001). Buna göre sarıçam örneklerinde daha fazla yağ yüklemesi ile odundaki oluşması öngörülen çatlaklardan daha fazla bor yıkanması meydana gelmiş olabilir (Tomak, 2011).

3.2 Toprak Testine Ait Bulgular ve Tartışma

3.2.1 Retensiyon (kg/m³) ve Ağırlık Artışı Değerleri (%)

Toprak testi için kullanılan 19 x 19 x 450 mm boyutlarındaki örneklerin emprenye sonrası ağırlık artışı değerleri (%) ve retensiyon (kg/m³) değerlerine ait aritmetik ortalama ve standart sapmalar Tablo 31’de verilmiştir.

%2,4 konsantrasyonda emprenye edilen ACQ maddesinde 10,97 kg/m³, % 4 BA maddesiyle emprenye edilen örneklerde 16,65 kg/m³ retensiyon değerleri elde edilmiştir (Tablo 31). MCQ ve Nano bor maddelerinde sırasıyla 2,99 kg/m³ ve 2,36 kg/m³ retensiyon elde edilmiştir. Bor maddesinde bakırlı emprenye maddelerine kıyasla daha yüksek retensiyon değerleri gözlenmiştir. Toprak üstü testi örneklerine nazaran daha az retensiyon değerleri elde edilmiştir. Bu durum örneklerin enine kesit alanlarının daha az olmasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Toprak testi örnekleri 2 cm² enine kesite sahipken, toprak üstü örnekleri 11,25 cm² enine kesit alanına sahiptir (Tablo 12).

Tablo 31: Toprak testi örneklerine ait ağırlık artışı değeri (%) ve retensiyon (kg/m³) değerleri.

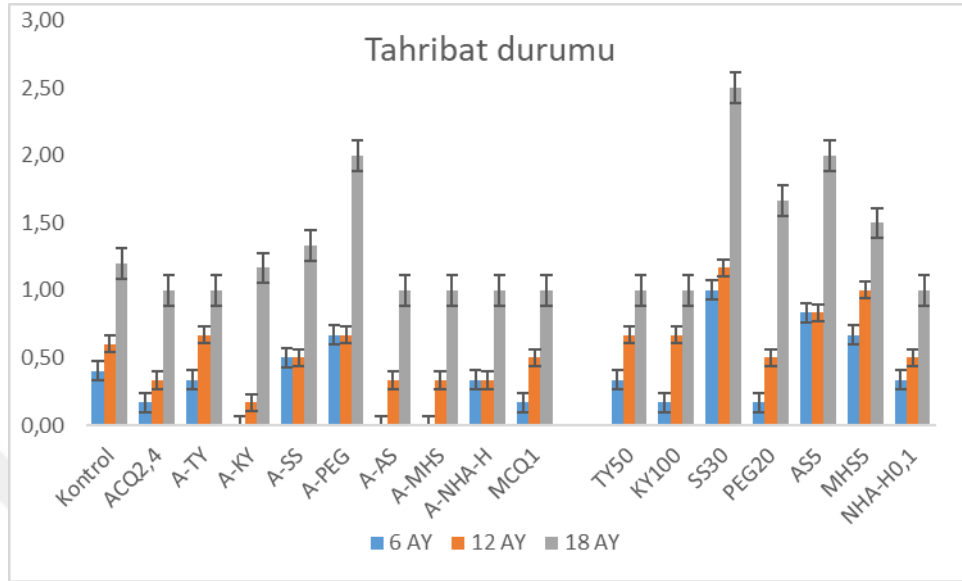
Emprenye maddeleri			TY	KY	SS	PEG	AS	MHS	NHA-H
ACQ	AAD	-----	52,85	55,22	25,24	46,38	136,89	102,11	119,55
			(9,10)	(9,96)	(3,83)	(6,67)	(20,98)	(16,60)	(14,22)
	R		10,97	8,46	7,01	38,55	34,70	9,23	9,13
			(3,66)	(2,01)	(2,23)	(9,87)	(6,47)	(2,76)	(1,73)
BA	AAD	-----	44,55	91,76	25,71	82,42	116,56	129,23	133,62
			(7,12)	(11,31)	(1,74)	(8,60)	(18,56)	(19,39)	(12,95)
	R		16,65	17,50	15,11	80,52	36,76	16,47	16,24
			(4,07)	(4,63)	(1,67)	(8,93)	(6,56)	(3,98)	(4,32)
MCQ	R		2,99						
			(0,50)						
NB	R		2,36						
			(0,53)						
Su	AAD	-----	46,64	52,32	110,01	89,14	102,38	63,41	97,63
iticiler			(5,94)	(9,80)	(34,58)	(6,73)	(14,58)	(9,74)	(7,51)

*Parantez içindeki değerler standart sapmayı göstermektedir.

3.2.2 Tahribat Durumu

6-12-18 ay süreyle toprak testine maruz kalan örneklere ait tahribat durumu değerleri Şekil 57-58’de verilmiştir. Şekil 57’de ACQ ve su itici maddelerle emprenye edilen örneklere ait

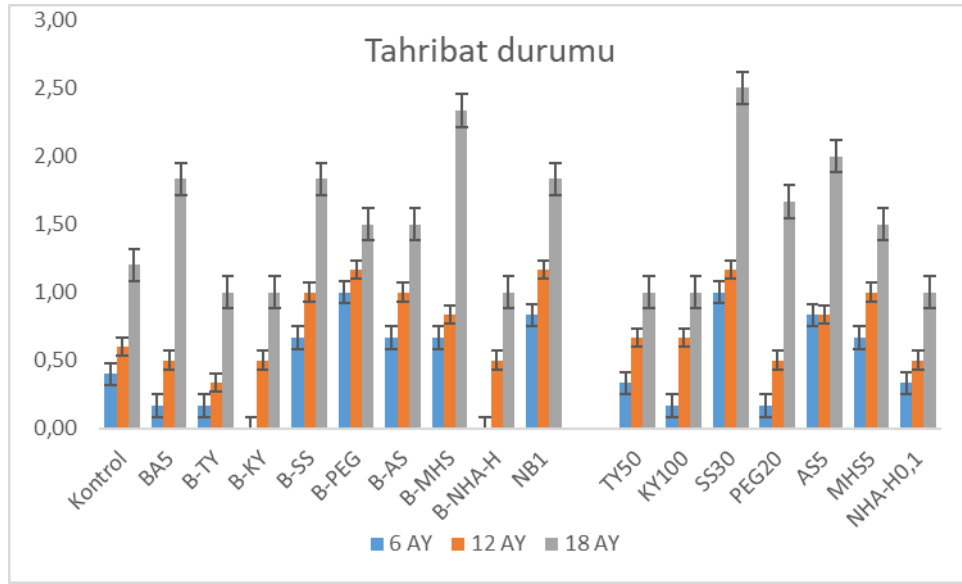
sonuçlar, Şekil 58’da BA ve su itici maddelerle empenye edilen örneklere ait tahribat durumu değerleri yer almaktadır.



Şekil 57: Bakır ve su itici maddeler ile empenyeli örneklerin 6-12-18 aylık toprak testi sonrası tahribat durumu değerleri.

ACQ ile empenye edilen örneklerin tahribat oranları incelendiğinde; ilk 6 ay minimum tahribat ACQ, ACQ+KY, ACQ+AS, ACQ+MHS ile empenyeli örneklerde elde edilirken, maksimum tahribat oranı ACQ+PEG ile empenyeli örneklerde elde edilmiştir. Sürenin artışına paralel olarak tahribat oranı artış göstermiştir. 18 ay toprak testi sonrası ACQ+PEG ile empenyeli örneklerde maksimum tahribat elde edilmiştir (Şekil 57). ACQ+PEG ile empenye edilen örneklerin tahribat oranının yüksek olması puanlama sisteminde örneklerin çarpma muayenesinde kırılmasından kaynaklanmaktadır. Bunun dışında örneklerde herhangi bir mantar tahribatı bulunmamaktadır.

İstatistik analiz sonuçlarına göre; 18 ay toprak testi sonrası ACQ+PEG hariç diğer tüm varyasyonlar aynı homojenlik grubunda yer almaktadır. Yani istatistiksel olarak aralarında fark bulunmamaktadır ($p>0,05$).



Şekil 58: Bor ve su itici maddeler ile emprenyeli örneklerin 6-12-18 aylık toprak testi sonrası tahribat durumu değerleri.

BA ile emprenye edilen örneklerin tahribat oranları incelendiğinde; BA+KY ve BA+NHA-H ile emprenyeli örneklerde herhangi bir değişiklik gözlenmezken, diğer varyasyonlarda ise hafif renk değişimi gözlenmiştir (Şekil 58). Sürenin artışına paralel olarak tahribat durumu artış göstermiştir. 18 ay toprak testi sonrası BA, BA+SS, BA+PEG, BA+AS, BA+MHS ve NB ile emprenyeli örneklerde 2-3 puan aralığında tahribat söz konusudur. Bu örneklerde meydana gelen değişimler; deney numunesinin toprak/hava zonu ve bu bölgenin altında tamamen veya kısmen oluşan, yaklaşık 2 ilâ 3 milimetre derinlikte bir yumuşama gösteren değişimlerdir.

İstatistik analiz sonuçlarına göre; 18 ay toprak testi sonrası BA+TY, BA+KY, BA+NHA-H “a” homojenlik grubunda, kontrol, BA, BA+SS, BA+PEG, BA+AS “ab” homojenlik grubunda, BA+MHS “b” homojenlik grubunda yer almaktadır.

Wang vd., (2014) tarafından Kanada ve Kore’de, Larkin vd. (2008) tarafından Hawai’de gerçekleştirilen çalışmalarda; 1 yıl sonunda örneklerin tahribat durumu Kore’de yapılan çalışmada, 10 üzerinden yapılan sınıflandırma sisteminde kontrol örnekleri 9,8 iken, 3 yıl sonunda tahribat oranı 5,3’e, Kanada’da yapılan çalışmada 2 yılın sonunda 6,9’a düşmüştür. ACQ ve MCQ ile emprenyeli örneklerde ise tahribat olmamış, 2 ve 3 yılın sonunda 10 puan üzerinden 10 puan olarak derecelendirilmiştir.

AWPA E7 (1997) standartlarına göre, Japonya ve Hawaii’de gerçekleştirilen 9 aylık toprak testinde elde edilen sonuçlara göre; 10 üzerinden yapılan sınıflandırma sisteminde Japonya’daki kontrol örnekleri 4,21, ACQ ile emprenyeli örnekler 10, MCQ ile emprenyeli örnekler ise 7,85 puan almıştır. Hawaii’de ise kontrol örnekleri 6, ACQ ile emprenyeli örnekler 10, MCQ ile emprenyeli örnekler ise 9 puan almıştır. Her iki bölgede de ACQ ile emprenyeli örnekler MCQ’ya göre daha fazla direnç göstermiştir (Nicholas, 2008).

3.3 Korozyon Deneyine Ait Bulgular ve Tartışma

3.3.1 Retensiyon (kg/m^3) ve Ağırlık Artışı Değerleri (%)

Korozyon testi için kullanılan 2 x 2 x 5 cm boyutlarındaki örneklerin emprenye sonrası ağırlık artışı değerleri (%) ve retensiyon (kg/m^3) değerlerine ait aritmetik ortalama ve standart sapmalar Tablo 32’de verilmiştir.

Tablo 32: Korozyon örneklerine ait ağırlık artışı değerleri (%) ve retensiyon (kg/m^3) değerleri.

Emprenye maddeleri			TY	KY	SS	PEG	AS	MHS	NHA-H
ACQ	AAD	-----	60,73	122,52	95,50	75,82	172,95	154,12	143,96
			(32,79)	(25,52)	(21,72)	(6,60)	(24,06)	(26,28)	(12,76)
	R		14,95	9,60	6,32	13,93	114,74	45,86	13,11
			(1,84)	(1,62)	(0,93)	(2,01)	(38,91)	(4,84)	(2,47)
BA	AAD	-----	39,96	116,71	50,58	150,09	156,78	150,33	147,17
			(6,32)	(7,76)	(2,84)	(24,67)	(13,66)	(18,56)	(8,31)
	R		26,71	26,39	26,72	24,59	148,13	55,98	21,87
			(4,06)	(2,26)	(3,52)	(3,22)	(22,52)	(0,84)	(4,49)
MCQ	R		6,32						
			(0,90)						
NB	R		6,63						
			(0,28)						
Su	AAD	-----	112,52	106,73	123,83	125,83	144,23	175,48	155,30
iticiler			(20,65)	(26,82)	(30,85)	(26,07)	(15,36)	(21,05)	(22,30)

*Parantez içindeki değerler standart sapmayı göstermektedir.

Su itici maddeler ile emprenye öncesi ACQ ile emprenye dilen örneklerde 6,32 kg/m^3 ile 14,53 kg/m^3 arasında retensiyon değerleri elde edilmiştir. İkinci emprenye işlemi

uygulanan örneklerde en düşük ağırlık artışı (% 60,73) tall yağında, en yüksek ağırlık artışı ise (% 154,12) MHS maddesinde olmuştur. ACQ ile karışım oluşturularak tek empenye şeklinde uygulanan PEG maddesinde % 75,82, AS maddesinde ise % 172,95 oranında AAD değerleri elde edilmiştir.

Su itici maddeler ile empenye öncesi BA ile empenye dilen örneklerde $21,87 \text{ kg/m}^3$ ile $26,78 \text{ kg/m}^3$ arasında retensiyon değerleri elde edilmiştir. İkinci empenye işlemi uygulanan örneklerde en düşük ağırlık artışı (% 39,96) tall yağında, en yüksek ağırlık artışı ise (% 150,33) MHS maddesinde olmuştur. BA ile karışım oluşturularak tek empenye şeklinde uygulanan PEG maddesinde % 150,09, AS maddesinde ise % 156,78 oranında AAD değerleri elde edilmiştir. Elde edilen bu ağırlık artışı değerleri ACQ ile empenyeli örneklerde elde edilen ağırlık artışı değerlerinden daha yüksektir.

Sadece su itici maddeler ile empenye işleminde yüksek ağırlık artışı değerleri gözlenmiştir. En yüksek ağırlık artışı % 175,48 ile MHS maddesinde, en düşük AAD ise KY ile empenyeli örneklerde gözlenmiştir.

3.3.2 Korozyon Oranının Belirlenmesi

Su itici maddeler ile kombinasyonu oluşturulan ACQ ve BA maddeleri ile MCQ, NB örnekleri ve bunlara ait kontrol örneklerinden elde edilen metal ağırlık kaybı (g/m^2) değerleri Tablo 33’de ve korozyon derinliği (μm) değerlerine ait sonuçlar ise Tablo 34’de verilmektedir.

Tablo 33: Test ve kontrol örneklerine ait metal ağırlık kaybı (g/m²) değerleri.

Metal ağırlık kaybı (g/m ²)								
		TY	KY	SS	PEG	AS	MHS	NHA-H
ACQ	45,94 (2,83)	27,59 (1,93)	27,39 (3,41)	46,27 (5,00)	33,82 (5,20)	100,49 (11,55)	34,73 (1,82)	34,80 (1,82)
BA	30,67 (3,40)	24,64 (3,78)	29,75 (4,35)	33,55 (4,09)	27,26 (4,44)	31,19 (1,19)	28,24 (4,72)	27,06 (3,43)
MCQ	37,16 (2,16)	--	--	--	--	--	--	--
NB	20,62 (5,38)	--	--	--	--	--	--	--
Su iticiler	--	22,68 (7,38)	30,15 (6,45)	31,20 (1,48)	31,85 (4,02)	54,13 (2,04)	27,53 (4,66)	30,41 (2,30)
Kontrol	32,70 (5,87)	--	--	--	--	--	--	--

*Parantez içindeki değerler standart sapmayı göstermektedir.

Tablo 34: Test ve kontrol örneklerine ait korozyon derinliği (μ.m.) değerleri.

Korozyon derinliği (μm)								
		TY	KY	SS	PEG	AS	MHS	NHA-H
ACQ	34,36 (2,40)	23,38 (1,64)	23,21 (2,89)	39,21 (4,24)	28,65 (4,41)	85,16 (9,79)	29,43 (1,54)	29,49 (1,54)
BA	25,99 (2,88)	20,88 (3,20)	25,21 (3,68)	28,43 (3,46)	23,10 (3,74)	26,43 (1,01)	23,93 (4,00)	22,93 (2,90)
MCQ	31,49 (1,83)	--	--	--	--	--	--	--
NB	17,47 (4,56)	--	--	--	--	--	--	--
Su iticiler	--	19,21 (6,25)	25,54 (5,47)	27,32 (1,26)	26,99 (3,41)	45,88 (1,73)	23,32 (3,95)	25,77 (1,95)
Kontrol	33,70 (4,97)	--	--	--	--	--	--	--

*Parantez içindeki değerler standart sapmayı göstermektedir.

Odun doğal olarak korozyona açık bir materyaldir ve maruz kaldığı ortama ya da uygulanan modifikasyona göre daha da korozif bir hale gelebilmektedir. Korozyon oluşumunda odun içerisinde bulunan ekstraktif maddeler, odun nem içeriği ve pH önemli rol oynamaktadır. Genel bir kural olarak pH değeri 4'ten az olan odunlar oldukça koroziftirler. Eğer odun içerisindeki nem oranı % 20'den yukarı ise korozyon oluşumu

hızlanmaktadır ve rutubet artışına paralel olarak korozyon oranı artış göstermektedir. Eğer odun ıslanırsa her ne kadar iyi kurutulmuş olursa olsun herhangi bir sıcaklıkta özellikle de yüksek sıcaklıklarda korozyona açık hale gelebilmektedir. Absorbe edilen su oranının düşüşüne paralel olarak korozyon oranı değerlerinin de düşüş göstermesi beklenir. Fakat emprenye işlemi sırasında kullanılan kimyasal maddeler odunun su alımını azaltsa da maddelerin kimyasal yapıları gereği korozyona neden olmaktadır (Anon. 1979; 1999).

Çalışmada kullanılan sarıçam odun örneğinin metal ağırlık kaybı $32,70 \text{ g/m}^2$, korozyon derinliği ise $33,70 \text{ }\mu\text{m}$ olarak bulunmuştur. Can (2011) ladin ve karaçam kullanılarak yaptığı korozyon çalışmasında sırasıyla $301,2 \text{ g/m}^2$, $256,6 \text{ g/m}^2$ metal ağırlık kaybı ve $38,61 \text{ }\mu\text{m}$, $32,9 \text{ }\mu\text{m}$ korozyon derinliği elde etmiştir. Bu tez çalışmasında elde edilen metal ağırlık kaybı değerinin düşük kalması kullanılan odun türüne ve kullanılan metal farklılığına bağlanabilir.

Emprenye işlemi sonrası ACQ ile emprenyeli örneklerde metal ağırlık kaybı değerleri kontrole kıyasla artış göstermiş ve istatistiksel olarak kontrol ile ACQ arasında fark bulunmaktadır ($p>0,05$). Bakırlı bileşiklerle emprenye edilen ahşap malzemede Cu^+ iyonları nedeniyle korozyon oluşumu artış göstermektedir (URL-3, 2017; Zelinka ve Stone 2011; Baker, 1988). Yapılan literatür çalışmalarında bakır konsantrasyonunun artışına paralel olarak korozyon oranının artacağı vurgulanmıştır (Kear vd., 2009; Zelinka ve Stone, 2011; Zelinka ve Rammer, 2011).

ACQ maddesinin su itici maddeler ile oluşturulan kombinasyonları incelendiğinde alüminyum sülfat maddesi hariç diğer tüm varyasyonlarda metal ağırlık kaybı değerleri azalma göstermiştir. Minimum metal ağırlık kaybı $27,39 \text{ g/m}^2$ ile % 100 konsantrasyonda kullanılan keten yağında elde edilmiş iken, maksimum metal ağırlık kaybı $100,49 \text{ g/m}^2$ ile % 5 konsantrasyonda kullanılan alüminyum sülfat maddesinde elde edilmiştir. ACQ (% 67 bakır oksit, % 33 DDAC) ile AS ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) maddeleri tek karışım halinde emprenye edilmiştir. Oluşturulan bu karışımda bakır oksit ile sülfat reaksiyona girerek bakır(II)sülfat (CuSO_4) oluşturduğu düşünülmektedir. Oluşan CuSO_4 'ün metal ağırlık kaybı değerlerini arttırdığı kanısına varılmıştır. Çünkü borik asit ile oluşturulan karışımda ve AS tek başına kullanımında ACQ ile oluşturulan varyasyon da olduğu kadar ($100,49 \text{ g/m}^2$) metal ağırlık kaybı olmamıştır. Tüm bakırlı bileşiklerde olduğu gibi bakır sülfatta son derece korozif bir

özelliğe sahiptir (URL-4, 2017). Ayrıca AS maddesinin pH değerinin 3 civarında olması da korozyon oranını arttırmıştır (Tablo 10).

Keten yağı ile tall yağı metal ağırlık kaybı değerini önemli ölçüde azaltmıştır. Bunun nedeni olarak yağ ile muameleli odun örneklerinin su alımının az olmasıdır. Test sonunda kontrol örneklerinin rutubet değeri % 22,64 iken, tall yağı ve keten yağı ile emprenyeli örneklerin rutubet içerikleri sırasıyla % 18,14, % 13,50'dir. Emprenye işlemi sonrası hemiselülozlar ve selüloza bağlı OH gruplarının bloke edilmesi ve hücre çeperlerinin yağ ile dolması nedeniyle odunun su alma oranı azalmakta ve böylece korozyon oluşumunu hızlandıran nem oranı aşağıya çekilebilmektedir (Tomak, 2011).

ACQ kadar korozif özelliğe sahip olmayan BA metallerin korozyonuna sebep olabilecek zayıf bir asit gibi tepkime gösterir. BA ile emprenyeli odun örneklerinde $30,67 \text{ g/m}^2$ metal ağırlık kaybı meydana gelmiştir. İstatistiksel olarak kontrol ile aynı grupta yer almaktadır ($p>0,05$). BA ile oluşturulan varyasyonlarda en düşük metal ağırlık kaybı TY ($24,64 \text{ g/m}^2$) ile emprenyeli örneklerde, en yüksek metal ağırlık kaybı ise SS ($33,55 \text{ g/m}^2$) ile emprenyeli örnek gruplarında elde edilmiştir.

Su itici maddelerin tek başına kullanılması durumunda ise maksimum metal ağırlık kaybı değeri AS ile emprenyeli örneklerde ($54,13 \text{ g/m}^2$), minimum metal ağırlık kaybı değeri ise TY ile emprenyeli örneklerde ($22,68 \text{ g/m}^2$) elde edilmiştir. Yapılan literatür çalışmasında yangın geciktirici olarak kullanılan alüminyum sülfatın korozyon yapıcı özelliği olduğu vurgulanmıştır (Baker, 1980).

Kullanılan kimyasal maddeler mikronize ve nano boyutta incelendiğinde oluşan metal kaybının ve korozyon derinliğinin hem MCQ maddesinde hem de NB maddesinde makro boyuta oranla önemli ölçüde düştüğü görülmektedir. MCQ maddesiyle emprenyeli örnek gruplarında metal ağırlık kaybı $37,16 \text{ g/m}^2$, korozyon derinliği $31,49 \mu\text{m}$, NB ile emprenyeli örnek gruplarında ise metal ağırlık kaybı $20,62 \text{ g/m}^2$, korozyon derinliği $17,48 \mu\text{m}$ olarak elde edilmiştir. NB'da meydana gelen metal ağırlık kaybı değerleri tüm varyasyonlar içerisinde en düşük metal ağırlık kaybı olarak dikkat çekmektedir. Bakır içeriğine sahip MCQ maddesi kontrole yakın metal ağırlık kaybı değerine sahiptir ($37,16 \text{ g/m}^2$) ve istatistiksel olarak aralarında bir fark yoktur. Emprenye maddelerinin korozyon özelliğinin araştırıldığı literatür çalışmasında MCQ emprenye maddesinin daha az

aşındırıcı etkiye sahip olduğu vurgulanmıştır (Zelinka ve Stone 2011). Yapılan bir başka çalışmada MCQ içerisinde kullanılan bakır oranının ACQ içerisindeki bakırdan daha fazla olduğu, fakat MCQ içerisindeki bakırın suda çözünmemesinden dolayı daha az aşındırıcı bir etkiye sahip olduğu belirtilmiştir (URL-3, 2017; Zelinka vd.,2010).

İstatistik analiz sonuçlarına göre; metal ağırlık kaybı bakımından bakırlı bileşikler ile emprenyeli örneklerden kontrol, ACQ+TY, ACQ+KY, ACQ+PEG, ACQ+MHS, ACQ+NHA-H, MCQ “a” homojenlik grubunda, ACQ ve ACQ+SS “b” homojenlik grubunda ACQ+AS ise “c” homojenlik grubunda yer almaktadır. Metal ağırlık kaybı bakımından borlu bileşikler ile emprenyeli örneklerden NB “a”, BA+TY “ab”, BA, BA+KY, BA+PEG, BA+AS, BA+MHS, BA+NHA-H örnekleri “bc”, kontrol ve BA+SS ile emprenyeli örnekler “c” homojenlik grubunda yer almaktadır. Sadece su itici maddeler ile emprenyeli örneklerde AS “b” homojenlik grubunda, diğer tüm varyasyonlar ise “a” homojenlik grubunda yer almaktadır. Korozyon derinliği bakımından bakırlı bileşikler ile emprenyeli örneklerden ACQ+TY, ACQ+KY, ACQ+PEG, ACQ+MHS, ACQ+NHA-H, “a” homojenlik grubunda, MCQ “ab”, ACQ ve ACQ+SS “b” homojenlik grubunda ACQ+AS ise “c” homojenlik grubunda yer almaktadır. Korozyon derinliği bakımından borlu bileşikler ile emprenyeli örneklerden NB “a”, BA+TY “ab”, BA, BA+KY, BA+PEG, BA+AS, BA+MHS, BA+NHA-H örnekleri “bc”, kontrol ve BA+SS ile emprenyeli örnekler “c” homojenlik grubunda yer almaktadır. Sadece su itici maddelerin korozyon derinliği incelendiğinde AS “b” homojenlik grubunda, diğer tüm varyasyonlar ise “a” homojenlik grubunda yer almıştır.

3.4 Yıkanma Testine Ait Bulgular ve Tartışma

Sarıçam örneklerinde bulunan bakırlı ve borlu bileşiklerin retensiyon değerleri (kg/m^3) ve ağırlık artışı değerlerine (%) ait aritmetik ortalama ve standart sapma değerleri tablo 35’de gösterilmiştir. Yıkanmış ve yıkanmamış örneklerdeki bakırlı ve borlu bileşik miktarlarının kıyaslanması ile hesaplanan, yıkanma deneyi sonrasında odunda kalan bakır ve bor miktarı (ppm) Tablo 36 ve 38’de verilmiştir. Tablo 37’de yıkanma testi sonrası suya geçen bakır miktarları (ppm), Tablo 39’da yıkanma testi sonrası suya geçen bor miktarları (ppm) yer almaktadır.

3.4.1 Retensiyon (kg/m³) ve Ağırlık Artışı Değerleri (%)

Tablo 35: Yıkanma örneklerine ait ağırlık artışı değeri (%) ve retensiyon (kg/m³) değerleri.

Emprenye maddeleri			TY	KY	SS	PEG	AS	MHS	NHA-H
ACQ	AAD	-----	113,71	99,93	176,00	139,27	161,82	185,72	146,83
			(15,53)	(9,99)	(9,96)	(14,61)	(15,52)	(8,54)	(11,59)
	R		14,15	14,16	14,46	17,94	134,19	48,67	18,22
			(1,34)	(0,85)	(1,05)	(1,27)	(19,34)	(2,43)	(0,67)
BA	AAD	-----	117,81	129,41	170,85	143,17	173,69	182,79	142,24
			(13,86)	(14,99)	(17,63)	(16,15)	(11,73)	(23,32)	(14,39)
	R		30,11	29,73	28,48	29,08	143,20	61,73	18,76
			(1,37)	(2,85)	(2,05)	(1,49)	(7,83)	(2,98)	(1,23)
MCQ	R		3,03	-----	-----	-----	-----	-----	-----
			(0,31)						
NB	R		2,63	-----	-----	-----	-----	-----	-----
			(0,18)						

*Parantez içindeki değerler standart sapmayı göstermektedir.

Çift emprenye işlemi uygulanan ACQ ile emprenyeli örneklerde 14,15 kg/m³ ile 18,22 kg/m³ arasında retensiyon değerleri elde edilmiştir. ACQ ile homojen karışım oluşturularak PEG ve AS ile yapılan tek emprenyeli örneklerde ise sırasıyla 134,19 kg/m³, 48,67 kg/m³ retensiyon değerleri hesaplanmıştır. ACQ emprenyesi sonrası su itici maddeler ile ikinci kez emprenye edilen örneklerde en düşük ağırlık artışı (% 99,93) keten yağında, en yüksek ağırlık artışı ise (% 185,72) MHS maddesinde bulunmuştur.

BA ile emprenye edilen örneklerde 18,76 kg/m³ ile 30,11 kg/m³ arasında retensiyon değerleri elde edilmiştir. İkinci emprenye işlemi uygulanan örneklerde en düşük ağırlık artışı (% 99,93) keten yağında, en yüksek ağırlık artışı ise (% 185,72) MHS maddesinde olmuştur. Bor bileşiği ile yapılan birinci emprenye işlemi su itici maddelerle yapılan ikinci emprenye işlemi üzerinde olumsuz bir etki göstermemiş, hatta bazı varyasyonlarda ağırlık artışı değerleri daha yüksek çıkmıştır. Yapılan literatür çalışmasında; sarıçam ve kayın örneklerinin borlu bileşikler (borik asit ve boraks) ve çeşitli su itici maddeler ile gerçekleştirilen emprenye işleminde borik asit ve boraksın, su itici madde absorpsiyonunu etkilemediği, aksine arttırdığı ifade edilmiştir (Örs vd., 1999). Tablo 35'den görüleceği üzere, sarıçam odunu örneklerinin BA emprenyesini takiben KY, SS ile gerçekleştirilen

ikinci emprenye işlemi sadece su itici madde işlemine göre, ağırlık artışı değerlerinde hafif bir artışa; TY ve NHA-H ile emprenye işlemi hafif bir azalmaya neden olmuş; borik asit ön emprenyesi MHS ile ikinci emprenye de ise önemli bir değişikliğe neden olmamıştır. Bu grupta en az ağırlık artışı değerini BA+TY ile emprenye edilen örnekler göstermiştir.

3.4.2 Yıkanma Testi

Kıyaslamada bakırlı ve borlu bileşik ve su itici maddeler ile birlikte emprenye edilen yıkanmış örnekler ile su itici madde kullanılmayan sadece bakırlı ve borlu bileşikler ile emprenye edilen yıkanmamış örnekler kullanılmıştır. Böylece uygulanan tüm işlemler sonrasındaki odundaki kalan bakırlı ve borlu bileşik miktarı (%) belirlenmiştir. Ayrıca, her varyasyonun yıkanma sularında bulunan bakırlı ve borlu bileşiklerin miktarları kıyaslanmış ve yıkanma işlemi sonrasında suya geçen bakırlı ve borlu bileşik miktarları (ppm) 6 saat, 24 saat, 1 hafta ve 2 hafta süre sonlarında belirlenmiştir. Belirlenen bakırlı ve borlu bileşik değerleri Tablo 37 ve 39’de verilmiştir.

Tablo 36: ACQ+su itici maddeler ile emprenye edilen odun örneklerinde yıkanma öncesi ve sonrası kalan bakır miktarları (ppm).

Varyasyonlar	Yıkanma öncesi bakır (ppm)	Yıkanma sonrası bakır (ppm)	Kalan bakır miktarı (%)
ACQ	2250	2030	90,22
ACQ+TY	3160	1444	45,70
ACQ+KY	2270	1434	63,17
ACQ+SS	2990	2650	88,63
ACQ+PEG	2400	2080	86,67
ACQ+AS	2850	1138	39,93
ACQ+MHS	2980	2870	96,31
ACQ+NHA-H	1850	-	-
MCQ	1422	1009	70,96

Yıkanma öncesi sarıçam odununda başlangıç bakır bileşik miktarına göre hesaplanan odunda kalan bakır bileşik miktarı değerleri (ppm), ACQ+TY ile emprenye edilen örnekler için 3160 ppm ile en yüksek; ACQ+NHA-H ile emprenye edilen örnekler için 1850 ppm ile en düşük seviyede bulunmuştur. Bakır oranlarının farklı olması, uygulanan ikinci

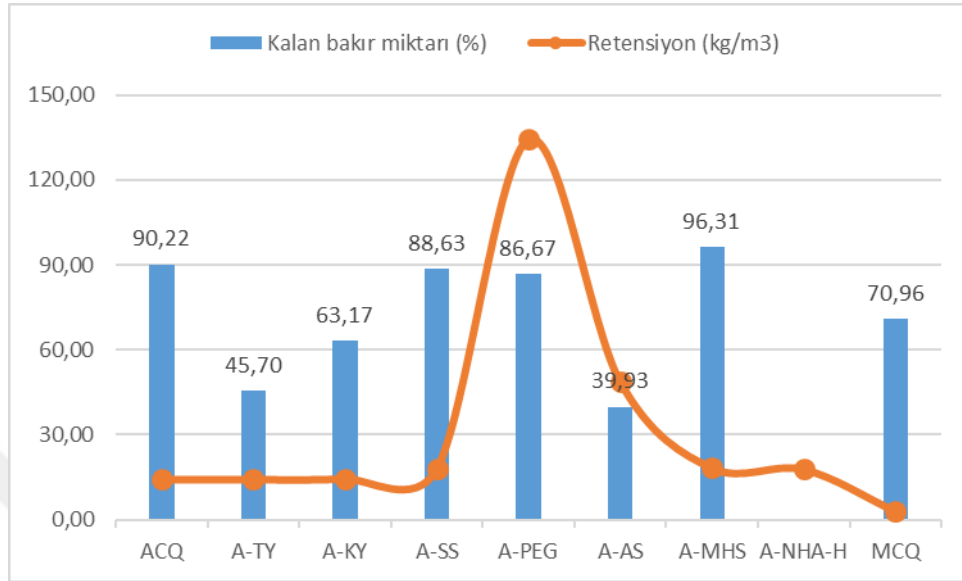
emprenye işlemi sırasında emprenye çözeltisine bakırın geçmesinden ve farklı çözeltelerde farklı oranlarda bakır yıkanmasından kaynaklanmıştır. ACQ+NHA-H maddesiyle emprenyeli örneklerde yıkanma testi sonrası bakır oranı yıkanma testi öncesi bakır oranına göre fazla çıkması nedeniyle Tablo 36 ve Şekil 59’da bu değerlere yer verilmemiştir.

Sadece ACQ ile emprenye edilmiş sarıçam odununda yıkanma deneyi sonrasında kalan bakır bileşik miktarı % 90,22 olmuştur. Araştırmada kullanılan emprenye maddelerinin kimyasal formülasyonları incelendiğinde koruyucu etkinlik bakımından en önemli maddenin Cu olduğu belirtilmektedir (Temiz, 2005). Bakır içeren emprenye maddeleriyle emprenye edilen sarıçam odun örneklerinin suda yıkanan bakır oranlarına bakıldığında en az yıkanma % 96,31’le ACQ+MHS ile oluşturulan varyasyonda, en fazla yıkanma % 39,93’le ACQ+AS ile emprenye edilen örneklerde elde edilmiştir. Oluşturulan varyasyonlar incelendiğinde ACQ+MHS ile emprenye edilen örneklerde bakır fiksasyonunun iyi sağlandığı ve ikinci emprenye olarak uygulanan MHS maddesinin su itici etkinliği sayesinde yüksek oranda bakır maddesinin odun içerisinde kaldığı söylenilebilir. Ayrıca MHS maddesinin örnek yüzeylerinde film tabakası oluşturabileceği kullanılan MHS maddesinin güvenlik bilgi formunda (GBF) yazmaktadır. Oluşan bu film tabakası bakırın yıkanmasını önemli ölçüde engellemiştir. ACQ+MHS maddesi hariç diğer su itici maddelerle emprenye işlemi sonrası yıkanan bakır miktarının sadece ACQ ile emprenye edilen örneklerden yüksek olması ikinci emprenye işlemi ile odun çeperlerinde meydana gelen mikro çatlaklara bağlanabilir. Bu çatlaklar nedeniyle bakırın odundan yıkanması kolaylaşmış olabileceği düşünülmektedir (Olsson vd., 2001; Tomak, 2011).

Şekil 59’da ACQ+su itici maddeler ile emprenye edilen odun örneklerinden yıkanmayan bakır miktarı (%) ve örneklere ait retensiyon değerleri (kg/m^3) karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

ACQ+AS ile emprenyeli örnekler tek emprenye şeklinde uygulanmıştır. Fakat yıkanmayan bakır miktarı en düşük bu varyasyonda bulunmuştur (Şekil 59). AS yapısından dolayı odun örneklerinde yüksek oranda çatlamalara neden olmaktadır. Yaptığımız çalışmada da bu durum ortaya konmuştur. Odun yüzeylerinde meydana gelen yüksek çatlaklık oranları, kimyasal maddelerin odundan yıkanmasını kolaylaştırmaktadır. Yapılan dış ortam testi sonrasında AS ile oluşturulan varyasyonlarda yüksek oranda çatlaklı yüzeyler elde edilmiştir (Şekil 29-30). ACQ+AS ile emprenye edilen yıkanma test örneklerinde de suyla

temas halinde yüzeylerin çatlama oranının artması muhtemeldir. Bu durum bakırın yıkanmasını arttırdığı düşünülmektedir.



Şekil 59: ACQ+su itici maddeler ile emprenye edilen odun örneklerinden yıkanmayan bakır miktarı (%) ve örneklerle ait retensiyon değerleri (kg/m³).

Bakır, odunda bakır-selüloz kompleksi, bakır-lignin kompleksi ve kristal veya amorf inorganik/organik bakır bileşikler formaları halinde bulunabilir. Tek emprenye işlemi olarak uygulanan ACQ+PEG ve ACQ+AS maddelerinde yıkanma oranının yüksek olması PEG ve AS maddelerinin bakırın tutunacağı selüloz ve lignini bloke ettiği, bu nedenle bakır tutunmasının az olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, oluşturulan bu varyasyonlarda bakır ve diğer bileşikler birbirleriyle ve odun bileşenleriyle bağ yapmadıkları düşünülmektedir. Odun ile kimyasal bağın olmaması yıkanma oranını arttırmaktadır. FTIR analiz sonuçları incelendiğinde ACQ, PEG ve AS ile emprenyeli örnekler arasında fark olmadığı görülmektedir (Şekil 32, Şekil 53, Şekil 54).

Yapılan literatür çalışmalarında mikronize bakırın yıkanmasının oldukça düşük olduğu ve bakır sülfata kıyasla yıkanmaya karşı direncinin yüksek olduğu belirtilmektedir (Cooper ve Ung, 2008; Kartal vd., 2009). Fakat yaptığımız çalışmada MCQ maddesinin odunda %70,96 oranında kaldığını göstermektedir. Bu farklılıklar çalışmalarda kullanılan odun türüne, pH değerine, lignin yapısı ve miktarına, ekstraktif madde içeriği gibi çeşitli sebeplere bağlanabilir. Bu farklılıklar emprenye maddelerinin odunda sabitlenmesine ve dolayısıyla yıkanmasına etki edebilir (Gezer, 2003). Nano partiküller küçük çaplarından

dolayı odun hücre çeper derinliklerine kolayca girmekte ve odundan yıkanmaları daha zor olmaktadır (Paril vd., 2017). Fakat yapılan bir başka çalışmada; nano boyuttaki partiküllerin su içerisinde hareketlilikleri fazla olduğu, dolayısıyla yıkanmaya karşı hassas oldukları belirtilmiştir (Ding vd., 2013). Yapılan yıkanma testinde örnekler iki hafta su ile direk temas halinde olduğu için MCQ ile emprenyeli örneklerin yıkanma değerleri ACQ ile emprenyeli örneklerden daha yüksek bulunmuştur.

Tablo 37: Yıkanma işlemi sonrası suya geçen bakır miktarı (ppm).

Varyasyonlar	Cu (ppm)				
	6 saat	24 saat	1 hafta	2 hafta	Toplam
ACQ	1,03	0,72	0,54	0,15	2,44
ACQ+TY	-	2,72	2,75	1,51	6,98
ACQ+KY	-	0,86	0,86	0,75	2,47
ACQ+SS	1,86	4,93	0,67	0,4	7,86
ACQ+PEG	-	2,01	0,46	0,2	2,67
ACQ+AS	-	4,54	5,35	0,23	10,12
ACQ+MHS	1,36	4,37	3,06	1,1	9,89
ACQ+NHA-H	-	3,62	10,24	0,42	14,28
MCQ	0,89	1,68	5,19	0,24	8,00

Odundan yıkanan bakır miktarı, başlangıç aşamasında yüksek oranda iken, zamanla bu oran düşüş göstermektedir. Bunun temel nedeni yıkanmanın başlangıç aşamasında odun ile bağ oluşturmeyen bakırın yıkanarak uzaklaşmasından kaynaklandığıdır. Yıkanan toplam bakır oranlarına bakıldığında 14,28 ppm ile ACQ+NHA-H en yüksek, 2,44 ppm ile ACQ en düşük değere sahiptir. İkinci emprenye işlemleri ile suya geçen bakır miktarı artış göstermiştir. Bunun temel nedeni olarak ikinci emprenye sırasında oluşan mikro çatlaklardan bakır yıkanmasının kolaylaşmış olmasıdır. İkinci emprenye sırasında elde edilen yüksek ağırlık artışı değeri odunda mikro çatlak sayısını arttırmakta, bunun sonucunda yıkanan bakır ve bor miktarı artış göstermektedir (Tomak, 2011).

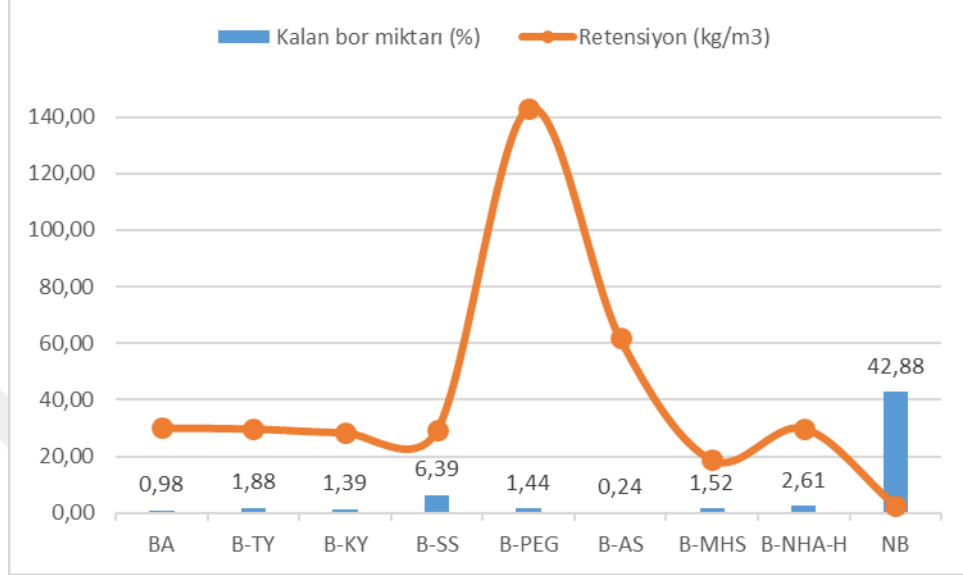
Tablo 38: BA+su itici maddeler ile emprenye edilen odun örneklerinde yıkanma öncesi ve sonrası kalan bor miktarları (ppm).

Varyasyonlar	Yıkanma öncesi bor (ppm)	Yıkanma sonrası bor (ppm)	Kalan bor miktarı (%)
BA	6661	65	0,98
BA+TY	3457	65	1,88
BA+KY	3299	46	1,39
BA+SS	4818	308	6,39
BA+PEG	5824	84	1,44
BA+AS	6691	16	0,24
BA+MHS	2895	44	1,52
BA+NHA-H	2793	73	2,61
NB	1644	705	42,88

Sadece borlu bileşikler ile emprenye edilmiş sarıçam odununda yıkanma deneyi sonrasında kalan borlu bileşik miktarı % 0,98 olmuştur. Yıkanma deneyi sonrasında odundaki borun neredeyse tamamı yıkanmıştır. Bor bileşikleri odun içerisine kolayca nüfuz edebilen, fakat hücre çeper bileşenleri ile kimyasal bağ oluşturmayan ve bunun sonucunda su ile teması halinde odundan kolayca yıkanabilmektedir. BA ile odun arasındaki bağlanmada fiziksel adsorbsiyon söz konusu olup, borlu bileşikler Van der Waals ve hidrojen bağları oluşturmakta, bu zayıf bağlar da borun odundan su ile temas eden dış koşullarda kolayca yıkanmasını açıklamaktadır (Ramos vd., 2006). Bor - oksijen bağları kolaylıkla çözünebilir yapıda olup, odunun su ile teması halinde kolaylıkla yıkanmaktadır (Yalınkılıç vd., 1999b).

Yıkanma öncesi sarıçam odununda başlangıç borlu bileşik miktarına göre hesaplanan odunda kalan borlu bileşik miktarı değerleri (ppm), BA +AS ile emprenye edilen örnekler için 6691 ppm ile en yüksek; BA +NHA-H ile emprenye edilen örnekler için 2793 ppm ile en düşük seviyededir. AS emprenye maddesinde bu değerin yüksek çıkması bor ile karışım olarak tek seferde emprenye işleminin yapılmasına, NHA-H maddesinde ise çift emprenye işleminin yapılmasından ve kimyasal yapıyı bozmasında kaynaklanmaktadır. Çünkü ikinci emprenye sırasında da odundan bor bileşiğinin yıkanması olmaktadır. Tablo 38'e göre ikinci emprenye işlemi uygulanan tüm varyasyonlarda bor bileşiği değeri BA mddesinin tek başına emprenye işlemine göre önemli ölçüde azalma göstermiştir.

Yıkanmış örneklerde kalan borlu bileşik değerleri (%), BA+SS ile empenye edilen örnekler için % 6,39 ile en yüksek; BA+AS ile empenye edilen örnekler için % 0,24 ile en düşük seviyededir.



Şekil 60: BA+su itici maddeler ile empenye edilen odun örneklerinden yıkanmayan bakır miktarı (%) ve örneklerle ait retensiyon değerleri (kg/m³).

Şekil 60'da yıkanmayan bor miktarı (%) ile örneklerle ait retensiyon (kg/m³) karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Su itici maddeler ile ikinci empenye işlemi borlu bileşiklerin odundan yıkanmasını azaltmıştır. Fakat oluşturulan tüm varyasyonlarda odunda kalan bor miktarı oldukça düşüktür. Odunun su alımının azaltılması ile odundan yıkanan bor miktarının azaltılması birbirine paralellik göstermektedir (Baysal vd., 2006a). Çeşitli su itici maddeler kullanılarak odunun su alımı azaltılabilir ve dolayısı ile odundaki boşlukların azaltılması sonucu borlu bileşiklerin yıkanması azaltılabilir (Yalınkılıç vd., 1999b). Lyon vd. (2007), farklı konsatrasyonlarda borik asit ile muamele edilen odun örneklerinin empenyesini takiben; bezir, soya ve kanola yağlarıyla empenye edilmiş örneklerde başlangıç miktarının %17-34'ü kadar bor kaldığını belirlemiştir

Yıkanma testi sonrası odunda % 42,88 oranında nano bor bileşiği kalmıştır. Şekil 60'da görüldüğü üzere düşük retensiyon değerine rağmen yüksek oranda yıkanmayan bor miktarı görülmektedir. Bu borik asite kıyasla yüksek bir değerdir. Bor bileşiğinin nano boyutta

olması, NB maddesinin odunun hücre çeperlerinin iç kısımlarına yerleşmesi yıkanmasını azaltmıştır. Kartal vd., (2009) tarafından yapılan çalışmada; nano borun yıkanma direncinin olmadığı 6 günlük yıkanma işleminde borik asit ile eşdeğer yıkanma seviyesine ulaştığı vurgulanmıştır. Yapılan çalışmaların farklı türlerde olması ve farklı vakum ve basınç işlemleriyle emprenye işlemlerinin yapılması muhakkak ki sonuçlar üzerinde farklı etkiler gösterecektir.

Tablo 39: Yıkanma işlemi sonrası suya geçen bor miktarı (ppm).

Varyasyonlar	Bor (ppm)				
	6 saat	24 saat	1 hafta	2 hafta	Toplam
BA	465	352	10,47	0,95	828,42
BA+TY	-	77,26	47,18	24,1	148,54
BA+KY	82,37	94,62	68,26	21,45	266,7
BA+SS	54	68,01	72,54	4,1	198,65
BA+PEG	94,34	125,04	23,06	1,23	243,67
BA+AS	209,52	207,09	1,05	0,1	417,76
BA+MHS	73,23	42,13	9,01	7	131,37
BA+NHA-H	194,68	52,36	8,21	1,41	256,66
NB	-	6,24	1,03	0,52	7,79

Yıkanma işlemi sonrası yıkanma sularındaki bor bileşiği oranlarına bakıldığında 828,42 ppm ile en yüksek değer sadece bor kullanılan varyasyonlarda elde edilmiştir. Sürenin artışı ile yıkanan bor miktarı azalma göstermiştir. Bu durum bor bileşiğinin yıkanmasının ilk saatlerde gerçekleştiğini göstermektedir. Su itici maddeler kullanılarak oluşturulan varyasyonlarda yıkanan bor miktarının daha düşük olması beklenirdi. İkinci emprenye işlemi yapılarak yüklenen yüksek orandaki su itici maddesi hücre çeper tabakalarında mikro yapısal değişimler ve çatlaklara neden olduğu düşünülmektedir. Bu durum literatür çalışmalarında belirtilmiştir (Olsson vd., 2001; Tomak, 2011). Yıkanma işlemi uygulanan örneklerde elde edilen yüksek AAD ile odundaki oluşması öngörülen çatlaklardan daha fazla bor yıkanması meydana gelmiş olabilir. Suya geçen minimum bor miktarı (131,37 ppm) BA+MHS varyasyonlarında; maksimum bor bileşiği miktarı ise BA varyasyonunda (828,42 ppm) elde edilmiştir.

BÖLÜM 4

SONUÇ VE ÖNERİLER

“Su İtici Maddeler ile Kombine Edilmiş Bazı Emprenye Maddelerinin Performansının İncelenmesi” adlı tez çalışmasında, ACQ ve BA ile emprenye edilen sarıçam odun örnekleri farklı su itici maddeleriyle ikinci kez emprenye edilerek örneklerin yüzey özellikleri, toprak testi dayanım özellikleri, korozyon özellikleri ve yıkanma özellikleri iyileştirilmeye çalışılmıştır. Ayrıca MCQ ve NB maddeleriyle emprenye edilen sarıçam odununun performans değerleri incelenmiştir. 18 ay boyunca dış ortam koşullarına maruz bırakılan örneklerin renk ölçüm değerleri, parlaklık değerleri, çatlama değerleri, yüzey kimyasında meydana gelen değişimler ve yüzeyde kalan bakır, bor miktarı incelenmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıda belirtilmiştir. Ayrıca toprak testine ait sonuçlar, korozyon sonuçları, yıkanma testine ilişkin sonuçlarda aşağıda yer almaktadır.

4.1 Toprak Üstü Testine Ait Sonuçlar

4.1.1 Renk Değişimine İlişkin Sonuçlar

18 ay süreyle dış ortamda toprak üstü testine maruz bırakılan örneklerin renk ölçümlerinde CIELab renk ölçüm sistemi kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre 18 aylık dış ortam testi sonrası tüm örnek yüzeylerinde kararmalar gözlenmiştir. Kontrol örneğine kıyasla; ACQ ile emprenye edilen örnek yüzeylerindeki kararma daha az, BA ile emprenyeli örnekler ise kontrol örneğiyle eşit miktarda yüzey kararması oluşturmuştur. Ayrıca MCQ ve NB ile emprenye edilen örnek yüzeylerinde oluşan kararma miktarı kontrol örneğine kıyasla daha düşük kalmıştır.

Örnek yüzeylerinde meydana gelen toplam renk değişimi incelendiğinde; ACQ ile emprenyeli örneklerin toplam renk değişim değeri kontrole kıyasla daha az, BA ile emprenyeli örneklerin toplam renk değişim değeri ise kontrol ile benzerlik göstermiştir. 18 ay dış ortam testi sonrası minimum toplam renk değişimi ACQ+KY ve BA+SS örneklerinde, maksimum toplam renk değişimi ise ACQ+AS ve BA+KY ile emprenye

edilen örneklerde elde edilmiştir. BA+SS'nin düşük, BA+KY'nin yüksek olması BA'dan değil SS ve KY'den kaynaklanmaktadır.

ACQ emprenye maddesinin örnek yüzeylerinin renk stabilitesini korumak açısından MCQ'a göre daha üstün olduğu söylenebilir. MCQ ile emprenyeli örneklerde toplam renk değişimi ACQ ile emprenyeli örneklerden daha fazla olmuştur.

Bor maddesinin nano düzeye indirgenmesiyle renk stabilitesi artış göstermiştir. 18 aylık dış ortam testi sonrasında NB ile emprenyeli örneklerin yüzeylerinde meydana gelen toplam renk değişim değeri BA'e kıyasla oldukça düşük kalmıştır.

Sadece su itici maddeler ile emprenyeli örneklerin toplam renk değişimi incelendiğinde; minimum toplam renk değişimi SS ile emprenyeli örneklerde, maksimum toplam renk değişimi ise KY ile emprenyeli örneklerde elde edilmiştir.

4.1.2 Parlaklık Değişimine İlişkin Sonuçlar

60°'de yapılan parlaklık ölçüm test sonuçlarına göre; dış ortam testinin ilk 6. ayında parlaklık değerleri artış göstermiştir. Dış ortam testi süresinin artışıyla parlaklık değerleri azalma göstermiştir. Fakat SS ile oluşturulan varyasyonlarda parlaklık değeri sürekli artış göstererek maksimum parlaklık değerleri elde edilmiştir.

Oluşturulan varyasyonların birçoğunda kontrol örneklerine kıyasla daha parlak yüzeyler elde edilmiştir.

18 ay dış ortam testine maruz kalan örneklerde parlaklık değişimi en az ACQ ile emprenye edilen örneklerde gözlenmiştir. BA ile oluşturulan varyasyonlarda negatif yöndeki parlaklık değişimi ACQ ile oluşturulan varyasyonlara kıyasla daha fazladır. Yani BA ile oluşturulan varyasyonlardaki mat yüzey oluşumu ACQ ile oluşturulan varyasyonlardan daha fazladır.

BA ile oluşturulan varyasyonların 18 aylık dış ortam testi sonrası en parlak yüzeyler BA+SS ve NB ile emprenyeli örneklerde, en mat yüzeyler ise BA+KY ile emprenyeli örneklerde gözlenmiştir.

Sadece su itici maddeler ile emprenye edilen örneklerde PEG ve SS ile emprenyeli örneklerin parlaklık değerleri artış göstermiş ve 18 aylık dış ortam testi sonrası pozitif değerde kalmışlardır. Diğer varyasyonların parlaklık değerleri zamanla azalma göstermiştir. Parlaklık değerinde en fazla düşüş KY ile emprenyeli örneklerde elde edilmiştir.

4.1.3 Çatlama Değişimine İlişkin Sonuçlar

TS EN 927 standartına göre derecelendirilen örnek yüzeylerindeki çatlama oranları dış ortam testi süresinin artışıyla paralel olarak artış göstermiştir.

ACQ ile oluşturulan varyasyonlarda kontrol örneklerine yakın veya daha fazla oranda çatlaklı yüzeyler oluşmuştur. Minimum çatlama oranı ACQ+KY ile emprenyeli örneklerde, maksimum çatlama oranı ise ACQ ve ACQ+AS ile emprenyeli örneklerde elde edilmiştir. MCQ ile emprenyeli örneklerin yüzeylerinde oluşan çatlama oranı ACQ ile emprenyeli örneklerden daha düşük olarak bulunmuştur.

BA ile oluşturulan varyasyonlarda; BA+TY ve BA+KY ile emprenyeli örnek yüzeylerinde herhangi bir çatlama gözlenmemiştir. 18 ay dış ortam testine maruz bırakılan BA+AS ile emprenyeli örneklerde maksimum çatlama değerleri elde edilmiştir. İlk 12 ay dış ortam testine maruz bırakılan NB ile emprenyeli örneklerin yüzeylerindeki çatlama oranı BA ile emprenyeli örneklerden daha düşük olmuştur. Fakat sürenin artışıyla NB ile emprenyeli örneklerde çatlama oranı BA ile emprenyeli örneklerden daha fazla olarak bulunmuştur. Fakat istatistiksel olarak BA ile NB arasında anlamlı bir fark bulunmamaktadır.

Sadece su itici maddeler ile emprenye işleminde; TY ve KY ile emprenyeli örneklerde herhangi bir çatlaklık gözlenmezken, PEG ve AS ile emprenyeli örneklerde maksimum çatlama oranı elde edilmiştir. ACQ+AS ve BA+AS ile emprenyeli örneklerdeki çatlama oranının yüksek olması AS'dan kaynaklanmaktadır.

4.1.4 FTIR-ATR Testine İlişkin Sonuçlar

FTIR spektroskopi analizlerinde, yapılan emprenye işlemleriyle odunun kimyasal yapısında önemli değişiklikler meydana geldiği gözlenmiştir. ACQ ve BA ile emprenye edilen odun örneklerinin C-H ve C=O bağlarında azalmalar olduğu bulunmuştur. Ayrıca selüloz, hemiselülozlar ve lignin içeriklerinde de azalmalar olmuştur. 1734 cm^{-1} lignin pikinde bulunan C=O bağları KY ve TY emprenyeleriyle, 1030 cm^{-1} selüloz, hemiselülozlar, ligninde bulunan C=O bağları ise MHS ve SS emprenyesiyle önemli ölçüde artışlar göstermiştir.

Karbonil absorpsiyon piklerini gösteren 1740 cm^{-1} piki dış ortam testi sonrası kontrol örneklerinde azalma göstermiştir. 18 ay dış ortam testine maruz bırakılan örneklerin bazılarında bu pik değerleri artış göstermiş, bazılarında ise azalma göstermiştir. MCQ ile emprenyeli örneklerin dış ortam testi sonrası pik değerinde artış, NB ile emprenyeli örneklerin dış ortam testi sonrası ise pik değerlerinde azalmalar gözlemiştir. Sadece ACQ ve BA ile emprenyeli örneklerde 1740 cm^{-1} piki gözükmemektedir.

Kontrol örneklerinde görünmeyen 1595 cm^{-1} aromatik halka pikleri oluşturulan varyasyonlar ile ortaya çıkmıştır. 18 ay dış ortam testine maruz kalan örneklerde bu pik değerleri azalma göstermiştir.

Selüloz ve hemiselülozlarda bulunan C-O gerilimini gösteren 1230 cm^{-1} piklerinin azalması delignifikasyon anlamına gelmektedir. Dış ortam testine maruz kalan sarıçam kontrol örneklerinde önemli azalmalar gözlenmiştir. Özellikle BA ve tek başına su iticilerin kullanımıyla hafif azalmalar gözlenmiştir. ACQ+PEG, MCQ ile emprenyeli örneklerde ise hafif artışlar gözlenmiştir.

4.1.5 Yüzeyde Kalan Bakır Ve Bor Analizine İlişkin Sonuçlar

Dış ortam testine maruz bırakılan örneklerin yüzeylerinden 0,5 cm kesilerek sıvılaştırılan ve ICP analizi ölçümleri gerçekleştirilen örneklerde ACQ ve BA tek başına kullanımıyla yıkanma oranları oldukça yüksektir. Fakat su itici maddelerle oluşturulan varyasyonlarla yıkanma oranları kısmen azaltılmıştır. ACQ ile oluşturulan varyasyonlarda en düşük bakır yıkanması ACQ+MHS emprenyesinde, en yüksek yıkanma oranı ise ACQ+SS ile

emprenyeli örneklerde elde edilmiştir. ACQ+SS ile emprenyeli örneklerde ilk 6 ay dış ortam testi sonrası yıkanma oranı çok düşük iken (% 0,72), 18 ay dış ortam testi sonrası yüksek bir bakır yıkanması elde edilmiştir (% 63,81). Fakat bu değer ACQ'ın tek başına kullanımından düşüktür. MCQ'da meydana gelen bakır yıkanması ACQ ile emprenyeli örneklerdeki bakır yıkanmasından daha düşüktür. BA ile oluşturulan varyasyonlarda minimum yıkanma BA+TY ile emprenyeli örneklerde, maksimum bor yıkanması ise BA+AS ve BA+SS ile emprenyeli örneklerde elde edilmiştir. BA ile emprenyeli örneklerde ilk 12 ay dış ortam testi sonrası bor'un yıkanması önemli ölçüde azaltılmıştır. Fakat 18 ay dış ortam testi sonrası oluşturulan varyasyonlar arasında önemli bir fark bulunmamaktadır ve yaklaşık olarak % 98-99 oranında yıkanma değerleri elde edilmiştir. İlk 12 ay dış ortam testi sonrası NB ile BA arasında önemli bir fark olmasına rağmen, 18 ay dış ortam testi sonrası benzer davranışlar sergilemişlerdir.

4.2 Toprak Testine İlişkin Sonuçlar

ACQ+PEG ile emprenyeli örnekler hariç, diğer örnekler arasında istatistiksel olarak bir fark olmadığı görülmüştür. Yani toprak testi sonrası benzer tahribat durumuna sahiptirler. ACQ ile oluşturulan varyasyonlarda 18 aylık toprak testi sonrası düşük tahribat durumları beklenen bir sonuçtur ve elde edilen değerler literatür ile benzerlik göstermektedir. Fakat toprak testi süresi boyunca, kontrol örneklerindeki tahribat durumunun düşük kalması çalışmanın geçerliliğini düşürmektedir. ACQ ve MCQ ile emprenyeli örnekler benzer durum göstermişlerdir. Sadece BA ile emprenye edilen örneklerdeki tahribat oranı kontrolden daha fazla bulunmuştur. BA, BA+SS, BA+MHS, NB orta derece hasarlı tahribat durumuna sahiptir. Sadece su itici maddeler ile emprenye edilen örneklerden SS ve AS'de orta derece tahribat durumu söz konusudur.

4.3 Korozyon Testine İlişkin Sonuçlar

Bilindiği gibi bakırlı bileşikler metallerde korozyona neden olmaktadır. Yaptığımız çalışmada ACQ ile oluşturulan varyasyonlarda elde edilen metal ağırlık kaybı değerleri kontrol örneğine kıyasla daha fazla bulunmuştur. ACQ ile emprenyeli örnekler ile kontrol örnekleri arasında metal ağırlık kaybı açısından istatistiksel olarak anlamlı farklılıklar bulunmaktadır ($p<0,05$). ACQ+AS ile emprenyeli örneklerde maksimum metal ağırlık

kaybı elde edilmiştir. Oluşturulan bazı varyasyonlar ile ACQ maddesinin korozif etkisi azaltılmıştır.

MCQ ile emprenyeli örneklerin meydana getirdiği metal ağırlık kaybı değerleri ACQ ile emprenyeli örneklerle kıyasla daha azdır.

BA ile emprenyeli örnekler kontrol örnekleri ile benzer durumlar sergilemişlerdir. NB ile emprenyeli örneklerin meydana getirdiği metal ağırlık kaybı değerleri BA ile emprenyeli örneklerle kıyasla daha azdır.

Sadece su itici maddeler ile emprenyeli örneklerde maksimum metal ağırlık kaybı değerleri AS ile emprenyeli örneklerde elde edilmiştir.

4.4 Yıkanma Testine İlişkin Sonuçlar

2x2x1 cm örnek boyutu kullanılarak yapılan yıkanma testi sonuçlarına göre; sadece ACQ ile emprenyeli örneklerde meydana gelen bakır yıkanma miktarı, ACQ ile oluşturulan diğer varyasyonlara göre daha azdır. Yani ikinci emprenye işlemi yapılan örneklerde bakır yıkanma miktarı artış göstermiştir. Minimum bakır yıkanması ACQ+MHS ile emprenyeli örneklerde elde edilmiştir (% 3,69).

MCQ ile emprenyeli örneklerde meydana gelen bakır yıkanması ACQ ile emprenyeli örneklerle kıyasla daha fazladır.

Sadece BA ile emprenyeli örneklerde yüksek oranda bor yıkanması elde edilmiştir. Oluşturulan varyasyonlarda yıkanan bor miktarı kısmen azaltılmıştır. Sadece BA ile emprenyeli örneklerde yıkanmayan bor oranı % 0,98 iken, BA+SS ile emprenyeli örneklerde yıkanmayan bor miktarı % 6,39'da olmuştur. Bor bileşiğinin nano boyuta indirgenmesiyle yıkanma miktarı azalma göstermiştir. NB ile emprenyeli örneklerde yıkanmayan bor miktarı % 42,88'dir. NB ile yıkanmaya karşı direnç önemli oranda arttırılmıştır. Yıkanma testi sonrası odunda kalan bakır ve bor oranları toprak üstü testi sonrası örneklerde kalan bakır ve bor oranlarından önemli farklılıklar göstermektedir. Bu durumun nedenlerini üç başlık altında toplayabiliriz.

1. Yapılan deneylerin farklı ortamlarda olması
2. Kullanılan örneklerde enine yüzey, radyal yüzey boyutlarının farklı olması. Yıkanma testi örneklerinde 4 cm²'lik enine kesit bulunurken, toprak üstü testi örneklerinde 112,5 cm²'lik radyal yüzey en büyük alana sahiptir. Odunun yapısı ve şekli kimyasal maddenin farklı oranlarda odundan yıkanmasına neden olacaktır.
3. Yapılan ölçüm analizi farklılıkları. Toprak üstü testinde örneklerin bakır ve bor analizleri ICP analizi ile, yıkanma örneklerinin analizi ise XRF analizi ile gerçekleştirilmiştir. XRF ölçümü yüzeye X ışını göndererek ölçüm yapmaktadır. Farklı su itici maddeler ile kombine edilen bakırlı odun örneklerinde bu su itici maddeler X ışınını emerek bakır değerinin düşük okunmasına neden olabileceği düşünülmektedir.

4.5 Öneriler

“Su İtici Maddeler ile Kombine Edilmiş Bazı Emprenye Maddelerinin Performansının İncelenmesi” adlı tez çalışmasında; sarıçam odununun uygulanan emprenye işlemleriyle doğal dış ortam, toprak, korozyon, yıkanma testlerine karşı dayanımı gereken testlerle belirlenmiştir. Son yıllarda artan çevresel baskılar ve ülkelerin bu konudaki yasal düzenlemelerinden dolayı odun koruma endüstrisinde kullanılacak emprenye maddelerinin çevre dostu olması önem kazanmıştır. Bunun yanında ekonomik olması, uygulanabilir olması, etkili olması da emprenye maddesinde olması gereken özellikler arasındadır. Bu bağlamda bu çalışmada kullanılan su itici maddelerden bazılarının pahalı olması bu maddelerin kullanılabilirliğini azaltmaktadır. Bu nedenle daha ucuz ve sanayide uygulanabilme potansiyeli yüksek maddelerin kullanılması önerilmektedir.

Ahşap malzemenin dış ortam koşullarındaki dayanımının düşük olması nedeni ile yapı malzemesi olarak genellikle betonarme tercih edilmektedir. Günümüzde sıcak görünüşü, yenilenebilir olması, tadilat işlemlerinin kolay olması, kısa zamanda monte edilmesi ve betonarmeye göre çok daha hafif olması nedeniyle ahşap yapıların köy ve yaylalarda konaklama ve barınma mekânı olarak kullanılması konusunda çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Batı Karadeniz Bölgesi'nde ahşap yapılarla ilgili en önemli eksiklik ise, iklime uygun olarak ahşap malzemeye uygulanması gereken koruma işlemi ve herhangi bir üretim sisteminin olmamasıdır. Bu tez kapsamında yapılan dış ortam testi çalışmalarında Bartın bölgesi seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar ile Bartın bölgesinde dış ortam koşullarında

kullanılacak ağaç malzemede meydana gelecek değişimler belirlenmiştir. Ayrıca kullanılan kimyasal maddelerin hangisinin bu yöre için daha uygun olacağı belirlenmiştir. Yapılacak tez ve araştırma çalışmaları ile kullanılan kimyasal koruyucuların etkinliğinin her bölge için araştırılması önerilmektedir.

Bartın yöresinde dış ortam koşullarında kullanılacak ağaç malzemenin emprenyesinde; uzun süre dayanım istenen kullanım yerlerinde ACQ+KY ve BA+KY, dayanım süresinin kısa, fakat bu süre içerisinde fiziksel özelliklerin korunmasının istendiği yerlerde ise ACQ+SS ve BA+SS kullanımı önerilmektedir.

Yapılan çalışmada; AS ve PEG maddeleri hariç, diğer emprenye maddeleri ile ikinci bir emprenye işlemi uygulanmıştır. Su itici maddeler ile iyi bir su itici etkinlik ve biyolojik dayanım için, kısacası dış koşullarda iyi bir dayanım elde etmek için yüksek miktarlarda yağ retensiyonuna ihtiyaç duyulmaktadır. İkinci emprenye işlemleriyle yüksek retensiyon değerleri elde edilmiştir. Ancak, oduna verilen yağ ve su itici maddelerin miktarı yüksek olduğundan yöntem ekonomik olmamaktadır. Bu durum ağaç malzemenin ağırlığını da arttıracığından bazı kullanım yerlerinde değerlendirilmesini sınırlandırmaktadır. Ayrıca, odunda yüksek yağ retensiyonu, yağın kararlılığını etkilemekte ve yağ zaman içinde odundan kanama eğilimi göstermektedir. Bilimsel çalışmalarda ikinci emprenye işlemi olarak uygulanacak maddelerin vakum-basınç yöntemiyle değilde, kullanılacak maddeye uygun farklı emprenye yöntemleri belirlenerek uygulanması önerilmektedir.

ACQ ve BA ile oluşturulan varyasyonlarda toplam renk değişim değerleri BA ile yaklaşık olarak aynı, ACQ'da daha yüksek renk değişimi elde edilmiştir. Kullanılan bu su itici maddelerinin renk değişikliğini koruma açısından etkilerinin olmadığı anlaşılmaktadır. Bu nedenle yüzey renk stabilitesinin önemli olduğu kullanım yerlerinde koruyucu etkinliği yüksek maddelerin kullanılması önerilmektedir.

Oluşturulan varyasyonların birçoğunda kontrol örneklerine kıyasla daha parlak yüzeyler elde edilmiştir. Bu nedenle dış ortam testine maruz kalacak örneklerde parlak yüzeylerin arzulandığı kullanım yerlerinde SS kullanılması önerilmektedir.

MCQ ile emprenyeli örneklerin yüzeylerinde oluşan çatlama oranı ACQ ile emprenyeli örneklerden daha düşük olarak bulunmuştur. Ayrıca BA ile NB arasında anlamlı bir fark

olmadığı çalışma sonuçlarında ortaya konmuştur. Dış ortam koşullarında kullanılacak sarıçam odun örneklerinde ekonomik olması açısından ACQ ve BA kullanımı önerilmektedir.

Yapılan toprak üstü çalışmasında; kullanılan su itici maddeler bor bileşiğinin yıkanmasını önleyememiştir. 18 aylık dış ortam testi sonrası yaklaşık % 99 oranında bor yıkanması elde edilmiştir. Çalışmada kullanılan TY ve KY'nın odun ile kimyasal bağ yapması sağlanabilmesi durumunda yıkanan bor miktarı önemli ölçüde azaltılacağı düşünülmektedir. Fakat yağların zaman içinde odundan kanama eğilimi göstermesi önemli bir problemdir. Yağların odun emprenyesinde kullanılması durumunda odun-yağ arasında kimyasal bağ yapılması sağlanmalıdır. Bu hem yağların kanama durumunu engelleyecektir hemde bor maddesinin yıkanmasını engelleyecektir. Bu durum epoksitlendirme işlemleriyle gerçekleştirilmektedir.

Çalışmada Bartın yöresi seçilmiş ve elde edilen sonuçlar Bartın yöresinin iklim şartlarına bağlı olarak elde edilmiştir. Dış ortam koşullarına karşı ahşap malzemeye uygulanan koruma ve üst yüzey yöntemleri belirlenirken bölge ikliminin yanı sıra hava kirliliği tespitinin de yapılması tavsiye edilmektedir.

Bakırlı bileşiklerde korozyon önemli bir problemdir. Yaptığımız çalışmada da elde ettiğimiz sonuçlar bu durumu doğrulamaktadır. ACQ ile oluşturulan varyasyonlarda korozyon testi sonrası metal ağırlık kaybı değerleri bazı varyasyonlarda önemli ölçüde düşürülmüştür. ACQ ile emprenyeli ağaç malzemelerinin korozyon riski yüksek kullanım yerlerinde su itici maddeler ile varyasyonlar oluşturularak kullanılması önerilmektedir. Oluşturulan varyasyonlar ile ACQ maddesinin korozif etkisi düşürülmektedir. Ayrıca korozyon riski olan yerlerde MCQ maddesinin kullanılmasında da herhangi bir risk bulunmamaktadır.

Yapılan tez çalışmasında; kontrol örneklerinin toprak testi çalışmasında tahribat durumlarının çok düşük olması, kullanılan toprağın özelliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Toprak testi çalışmalarında kullanılacak toprak mantar gelişimine uygun olması gerekmektedir. 18 ay toprak testine maruz kalan kontrol örneklerinde herhangi bir çürüklüğün olmaması kullanılan toprakta mikroorganizma faaliyetlerinin olmadığı

anlamına gelmektedir. Toprak testi çalışmalarına uygun farklı bölgelerin kullanılması durumunda, tez kapsamında oluşturulan varyasyonlar yeniden denenebilir.

Oluşturulan varyasyonların yangın geciktiricilik etkilerinin araştırılması onerilmektedir. Özellikle ACQ+AS varyasyonunda AS maddesinin yangın geciktiricilik etkisinden dolayı ACQ maddesinin bu olumsuz zelliğini iyileştireceği dşnlmektedir.



KAYNAKLAR

- Adam, J. (2005). Catalytic conversion of biomass to produce higher quality liquid bio-fuels. PhD Thesis, Norwegian University of Science and Technology, Department of Energy and Process Engineering, Trondheim, 144 s.
- Anon. (1979). Guides to practice in corrosion control: corrosion of metals by wood. Department of industry, Vol:2, Yayınevi: HMSO.
<http://www.npl.co.uk/upload/pdf/>
- Anon. (1999). Wood Handbook, Wood as an Engineering Material. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. Madison, WI: U.S. 463 s.
- Anşin, R. ve Özkan, Z.C. (1993). Tohumlu Bitkiler, KTÜ Orman Fakültesi, Yayın No:19 Trabzon.
- AWPA A7. (1993). Standard for Wet Ashing Procedures for Preparing Wood for Chemical Analysis. American Wood Preservers. Association Standard, Granbury, TX, U.S.A
- AWPA A21. (2000). Standard method for the analysis of wood and wood treating solutions by inductively coupled plasma emission spectrometry. American Wood Preservers. Association Standard, Granbury, TX, U.S.A.
- AWPA E7. (2009). Standard Method of Evaluating Wood Preservatives by Field Tests with Stakes. American Wood Preservers. Association Standard, Granbury, TX, U.S.A
- AWPA E11. (1997). Standard method of determining the leachability of wood preservatives. American Wood Preservers. Association Standard, Granbury, TX, U.S.A
- AWPA E12. (1994). Standard method of determining corrosion of metal in contact with treated Wood. American Wood Preservers. Association Standard, Granbury, TX, U.S.A
- Ayadi, N., Lejeune, F., Charrier, F., Charrier, B. ve Merlin, A. (2003). Color stability of heat-treated wood during artificial weathering. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 61 (3): 221-226.
- Baker, A.J. (1980). Corrosion of metal in wood products, durability of building materials and components. ASTM STP 691. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, pp. 981-993.
- Baker, A.J. (1988). Corrosion of metals in preservative-treated wood, in: M. Hamel (Ed.) Wood protection techniques and the use of treated wood in construction, Forest Products Society, Madison, Wisconsin, pp. 99-101.

- Barnes, H.M., Lindsey, G.B., Hill, J., Pompeo, M. ve Hodge, R. (2008). Bending properties of sourhern pine treated with micronized preservative systems, 39th IRG Annual Meeting, May, Istanbul, Turkey, IRG/WP 08-40414.
- Barta, E., Tolvaj, L. ve Papp, G. (1998). Wood degradation caused by UV-laser of 248 nm wavelength. *Holzals Roh- und Werkstoff*, 56 (5): 318-321.
- Baysal, E., Sönmez, A., Çolak, M. ve Toker, H. (2006a). Amount of leachant and water absorbtion levels of wood treated with borates and water repellents, *Bioresource Technology*, 97: 2271-2279.
- Baysal, E., Şimşek, H., Toker, H., Çolak, M. ve Yiğitbaşı, O.N. (2006b). Borlu bileşiklerle muamele edilen ağaç malzemedede higroskopisite seviyelerinin belirlenmesi, III. Uluslararası Bor Sempozyumu, Kasım, Ankara, Bildiriler Kitabı: 51-54.
- Baysal, E., Tomak, E.D., Ozbey, M. ve Altin, E. (2014). Surface properties of impregnated and varnished Scots pine wood after accelerated weathering. *Coloration Technology*, 130 (2): 140-146.
- Baysal, E., Tomak, E. D., Topaloglu, E. ve Pesman, E. (2016). Surface properties of bamboo and Scots pine impregnated with boron and copper based wood preservatives after accelerated weathering. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 18 (2): 253-264.
- Bazyar, B., Parsapajouh, D. ve Khademiesalam, H. (2010). An investigation on some physical properties of oil heat-treated poplar wood, 41th IRG Annual Meeting, May Biarittz, France, IRG-WP 10-40509.
- Berkel, A. (1970). *Ağaç Malzeme Teknolojisi*, Cilt I, İ.Ü. Orman Fakültesi, Yayın No: 1448/147, İstanbul
- Bozkurt, A.Y. ve Erdin, N. (1997). Ağaç Teknolojisi Ders Kitabı, İstanbul Üniversitesi Yayını, No: 3998 İstanbul
- Can, A. (2011). Endüstriyel Ölçekli Isıl İşlem Ve Borlu Bileşiklerle Emprenyenin Odunun Bazı Fiziksel, Mekanik Ve Biyolojik Özelliklerine Etkisi. Yüksek lisans Tezi. Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 128 s.
- Can, A. ve Sivrikaya, H. (2016). Dimensional stabilization of wood treated with tall oil dissolved in different solvents. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 18 (2): 317-324.
- Cai, S., Jebrane, M. ve Terziev, N. (2016). Curing of wood treated with vinyl acetate-epoxidized linseed oil copolymer (VAc-ELO). *Holzforschung*, 70 (4): 305-312.
- Catto, A.L., Montagna, L.S., Almeida, S.H., Silveira, R.M. ve Santana, R.M. (2016). Wood plastic composites weathering: Effects of compatibilization on biodegradation in soil and fungal decay. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 109: 11-22.

- Chang, S.T., Hon, N.S. ve Feist, W.C. (1982). Photodegradation and photoprotection of wood surfaces. *Wood and Fiber Science*, 14 (2): 104–117.
- Chang, S.T. (1985). Effect of light wavelength on the degradation of wood. *Forest Products Industry* 4 (2): 118–123.
- Chang, S.T. ve Chang, H.T. (2001). Comparisons of the photostability of esterified wood, *Polymer Degradation and Stability*, 71: 261- 266.
- Chang, C.W. ve Lu, K. T. (2013). Linseed-oil-based waterborne UV/air dual-cured wood coatings. *Progress in Organic Coatings*, 76 (7): 1024-1031.
- Cheng, H. ve Wu, S. (2017). Effect of copper oxide on fast pyrolysis of enzymatic/mild acidolysis lignin. *Energy Procedia*, 105: 1015-1021.
- Cooper, P.A. ve Ung, T.Y. (2008). Comparison of laboratory and natural exposure leaching of copper from wood treated with three wood preservatives. *39th IRG Annual Meeting*, May, Stockholm, Sweden, IRG/WP/08- 50258.
- Cogulet, A., Blanchet, P. ve Landry, V. (2016). Wood degradation under UV irradiation: A lignin characterization. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 158, 184-191
- Colom, X., Carrillo, F., Nogues, F. ve Garriga, P. (2003). Structural Analysis of Photodegraded Wood by Means of FTIR Spectroscopy, *Polymer Degradation and Stability*, 80: 543-549.
- Cui, W. ve Kamdem, P. (1999). Bioefficiency of Boric Acid Grafted on to Wood, *30th IRG Annual Meeting*, June, Rosenheim, Germany, IRG-WP 99-30202.
- Çelik, H.O. (2015). Alüminyum Siyah Curuflarındaki Alüminyumun Ve Bileşiklerinin Hidro Ve Pirometalurjik Yöntemler İle Geri Kazanılması, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü., F.B.E., Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 83 s.
- Decker, C., Masson, F. ve Schwalm, R. (2004). Weathering Resistance of Water-Based UV-Cured Polyurethane-Acrylate Coatings, *Polymer Degradation and Stability*, 83: 309-320.
- Demirel, G. K. (2015). Ahşap korumada çevre dostu modifikasyon yöntemleri. *Selçuk Teknik Online Dergi* 14 (2): 1016-1032.
- Denes, A.R. ve Young, R.A. (1999). Reduction of weathering degradation of wood through plasma-polymer coating. *Holzforschung*, 53 (6): 632–640.
- de Lange, P.J., de Kreek, A.K., van Linden, A. ve Coenjaarts, N.J. (1992). Weathering of wood and protection by chromium studied by XPS. *Surface and Interface Analysis*, 19: 397–402.
- Ding, X., Meneses, M. B., Albukhari, S. M., Richter, D. L., Matuana, L. M. ve Heiden, P. A. (2013). Comparing leaching of different copper oxide nanoparticles and

- ammoniacal copper salt from wood. *Macromolecular Materials and Engineering*, 298 (12): 1335-1343.
- Dubey, B. (2005). Comparison of Environmental Impacts of Wood Treated with Chromated Copper Arsenate (CCA) and Three Different Arsenic-free Preservatives. Ph.D. dissertation, University of Florida, Gainesville, FL, USA.
- Dündar, T. (2005). Sarıçamda Değişik Silvikültürel Müdahalelerin Odunun Teknolojik Özellikleri Üzerine Etkisi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 278s.
- Esteves, B., Nunes, L. ve Pereira, H. (2011). Properties of furfurylated Wood (Pinus pinaster). *European Journal of Wood and Wood Products*, 69 (4): 521–525
- Evans, P.D., Michell, A.J. ve Schmalzl, K.J. (1992). Studies of the degradation and protection of wood surfaces. *Wood Science and Technology*, 26 (2): 151–163.
- Evans, P.D. (1996). The influence of season and angle of exposure on the weathering of wood. *Holz als Rohund Werkstoff*, 54(3): 200-205.
- Evans, P. D. (2008). Weathering and photoprotection of wood. 69-117.
- Evans, D.P. ve Chowdhury, M.J.A. (2010). Photoprotection of wood using polyester-type uv-absorbers derived from the reaction of 2-hydroxy-4(2,3-epoxypropoxy)-benzophenone with dicarboxylic acid anhydrides. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 30: 186-204.
- Evans, P. D., Haase, J.G., Seman, A.S. ve Kiguchi, M. (2015). The search for durable exterior clear coatings for wood. *Coatings*, 5(4): 830-864.
- Evans, P.D., Vollmer, S., Kim, J.D.W., Chan, G. ve Kraushaar G.S. (2016). Improving the performance of clear coatings on wood through the aggregation of marginal gains. *Coatings*, 6(4): 66.
- Feist, W.C. ve Rowell, R.M. (1982). Ultraviolet degradation and accelerated weathering of chemically modified wood. In: Hon, D.N.-S. (Ed.), *Graft Copolymerization of Lignocellulose Fibers*. American Chemical Society Symposium Series 187. American Chemical Society, Washington, DC. 349–370.
- Feist, W.C. ve Hon D.N.S. (1984). Chemistry of weathering and protection. Advances in chemistry series 207, Washington, DC: American Chemical-Society.
- Feist, W.C. (1990). Weathering performance of painting wood pretreated with water repellent preservatives, *Forest Products Journal*, 40 (7-8): 21-26.
- Feist, W.C. ve Williams, R.S. (1991). Weathering durability of chromium-treated southern pine. *Forest Products Journal*, 41(1): 8–14.

- Feist, W.C., Rowell, R.M. ve Ellis, W.D. (1991). Moisture sorption and accelerated weathering of acetylated and methacrylated aspen. *Wood and Fiber Sci.* 23(1): 128-136.
- Feng, J., Chen, J., Chen, M., Su, X. ve Shi, Q. (2017). Effects of biocide treatments on durability of wood and bamboo/high density polyethylene composites against algal and fungal decay. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(31): 1-12.
- Forsthuber, B., Müller, U., Teischinger, A. ve Gröll, G. (2013). Chemical and mechanical changes during photodegradation of an acrylic clear wood coat and its prevention using UV absorber and micronized TiO₂, *Polymer Degradation and Stability*, 98: 1329-1338.
- Filcock, K.M. ve Vinden, P. (2000). The Hydrolysis of Organo-Boron Compounds in Treated Particleboard, 31th IRG Annual Meeting, May, Hawaii, USA, IRG-WP 00- 40180.
- Freeman, M.H. ve McIntyre, C.R. (2008). A Comprehensive review of copper-based wood preservatives, *Forest Products Journal*, 58 (11): 6-27.
- Fufa, S.M., Jelle, B.P., Hovde, P.J. ve Rorvik, P. M. (2012). Coated wooden claddings and the influence of nanoparticles on the weathering performance. *Progress in organic coatings*, 75(1-2): 72-78.
- Garay, R., Inostroza, M. ve Ducaud, A. (2017). Color and gloss evaluation in decorative stain applied to cases of Pinus radiata wood treated with copper azole micronized Type C. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 19(1), 21-38.
- Gascon, G.P., Mainusch, N., Militz, H., Viöl, W. ve Mai, C. (2017). Copper and aluminium deposition by cold-plasma spray on wood surfaces: effects on natural weathering behaviour. *European Journal of Wood and Wood Products*, 75(3): 315-324.
- Gezer, E.D. (2003). Kullanım Süresini Tamamlamış Emprenyeli Ağaç Malzemelerin Yeniden Değerlendirilmesi Olanaklarının Araştırılması, Doktora Tezi, K.T.Ü., F.B.E., Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Trabzon, 425 s.
- Ghosh, S.C., Militz, H. ve Mai, C. (2009). The efficacy of commercial silicones against blue stain and mould fungi in wood. *European Journal of Wood and Wood Products*, 67(2): 159-167.
- Goodell, B., Nicholas D.D. ve Schultz T.P. (2003) Wood deterioration and preservation: advances in our changing world. Washington, DC: American Chemical Society. ISBN 0841237972.
- Gralier, S., Castellan, A. ve Kamdem, D., P. (2000). Photoprotection of Copper-Amine-Treated Pine, *Wood and Fiber Science*, 32 (2): 196-202.
- Hafizoğlu, H. (1995). *Orman Ürünleri Kimyası Ders Notları*, K.T.Ü. Basımevi, Trabzon.

- Hafizoğlu, H. ve Deniz, İ. (2011). *Odun Kimyası Ders Notları*. Karadeniz Teknik Üniversitesi Orman Fakültesi, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalı. Trabzon.
- Habicht, J., Hantzschel, D. ve Wittenzellner, J. (2003). Influence of different fixation and ageing procedure on the leaching behavior of copper from selected wood preservatives in laboratory trials, *International Research Group on Wood Protection Annual Conference*, 18-23 May, Stockholm, Brisbane, Queensland, Australia. IRG/WP 03-20264
- Hermoso, E. ve Vega, A. (2016). Effect of microwave treatment on the impregnability and mechanical properties of Eucalyptus globulus wood. *Maderas-Ciencia Tecnología* 18(1): 55-64.
- Hill, C.A.S. (2007). *Wood modification: chemical, thermal and other processes* (Vol. 5). John Wiley & Sons.
- Hoffmann, S.K., Goslar, J., Polus, I. ve Mazela, B. (2003). Spectroscopic studies of electronic structure of copper (II) ethanolamine complexes in solutions and in impregnated wood. *Applied Magnetic Resonance*. 24, 321-331
- Homan, W. J. ve Jorissen, A. J. (2004). Wood modification developments. *Heron*, 49(4), 360-369.
- Hon, D.S. ve Feist, W.C. (1986). Weathering characteristics of hardwood surfaces. *Wood Science and Technology*, 20 (2): 169-183.
- Hon, D.N.S. (1996). *Chemical Modification of Wood Materials*. Marcel Dekker, New York.
- Hughes, A.S., Murphy, R.J., Gibson, J.F. ve Cornfield, J.A. (1994). Electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopic analysis of copper-based preservatives in *Pinus sylvestris*. *Holzforschung*, 48: 91-98
- ISO 7724-2. (1984). *Paints and varnishes-Colorimetry- Part 2: Color measurement*, ISO Standart.
- İşleroğlu, H. ve Yıldırım, Z.Y.M. (2005). Fonksiyonel bir gıda olarak keten tohumu. *Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Dergisi*, 22 (2): 23-30
- Jebrane, M., Fernández-Cano, V., Panov, D., Terziev, N. ve Daniel, G. (2015). Novel Hydrophobization of Wood by Epoxidized Linseed Oil. Part 2. Characterization by FTIR Spectroscopy and SEM, and Determination of Mechanical Properties and Field Test Performance, *Holzforschung*, 69 (2): 179-186.
- Jebrane, M. ve Heinmaa, I. (2016). Covalent fixation of boron in wood through transesterification with vinyl ester of carboxyphenylboronic acid. *Holzforschung*, 70(6): 577-583.

- Jebrane, M., Franke, T., Terziev, N. ve Panov, D. (2017). Natural weathering of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) wood treated with epoxidized linseed oil and methyltriethoxysilane. *Wood Material Science & Engineering*, 12(4): 220-227.
- Jiang, X. ve Ruddick, J.N.R. (1999). A Spectroscopic Investigation Of Copper Ethylenediamine Fuels, Norwegian University of Science and Technology, Faculty of Engineering Science and Technology, PhD Thesis, Norway.
- Jin, L., Archer, K. ve Preston, A. (1991). Surface characteristics of wood treated with various AACs, ACQ and CCA formulations after weathering, *Int. Res. Group on Wood Pres.*, Doc No. IRG/WP/2369.
- Kamdem, D.P. ve Zhang, J. (2000). Contribution of wood components on the absorption of copperamine. *Int. Res. Group on Wood Protection*. Stockholm. Sweden, IRG/WP 00-30216
- Karaca, E. ve Aytaç, S. (2012). Yağ bitkilerinde yağ asitleri kompozisyonu üzerine etki eden faktörler. *Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi*, 22(1): 123-131.
- Kartal, S.N. (2000). The leachability, fungal resistance, and mechanical properties of wood treated with CCA and CCB wood preservatives. *Journal of the Faculty of Forestry Istanbul University*, 50 (2): 177-194.
- Kartal, S.N. ve Green III, F. (2002). Development and application of colorimetric microassay for determining boron-containing compounds. *Forest Products Journal*, 52 (6): 75-79.
- Kartal, S.N. ve Imamura, Y. (2003). Leaching characteristics, decay and termite resistance of treated wood with boron compounds, N'-N-(1,8-naphthalyl) Hydroxylamine (NHA-NA), and Hydroxynaphthalimide (NHA-H), 34th IRG Annual Meeting, May, Brisbane, Queensland, Australia, IRG-WP 03-30307.
- Kartal, S.N., Green, F. ve Clausen, C.A. (2009). Do the unique properties of nanometals affect leachability or efficacy against fungi and termites? *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63(4): 490-495.
- Kapaca, E., Cirule, D., Grinins, J., Bikovens, O. ve Andersons, B. (2011). Chemical changes of untreated and hydrothermally modified hardwood after artificial weathering, *Proceedings of the 7th meeting of the Nordic-Baltic Network in Wood Material Science & Engineering (WSE)*, 37-42.
- Karakas, J.A., Goroyias, G.J., Papadopoulos, A., N. ve Hale, M.D. (2002). Observations on the Performance of CCB and Creosote Treated Fence Posts After 18 Years of Exposure in Greece, 33th IRG Annual Meeting, May, Cardiff, Wales, IRG-WP 02-30288.
- Kataoka, Y. ve Kiguchi, M. (2001). Depth profiling of photo-induced degradation in wood by FT-IR microspectroscopy. *Journal Wood Science*, 47: 325-327.

- Kear, G., Wu, H.Z. ve Jones, M.S. (2009). Weight loss studies of fastener materials corrosion in contact with timbers treated with copper azole and alkaline copper quaternary compounds, *Corrosion Science*, 51: 252-262.
- Keskin, A. (2005). Tall Yağı Esaslı Biyodizel ve Yakıt Katkı Maddesi Üretimi ve Bunların Dizel Motor Performansı Üzerindeki Etkileri. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Eğitimi Anabilim Dalı, Ankara, 166s.
- Kılıç, A. ve Hafizoğlu, H. (2007). Dış ortam koşullarının ağaç malzemenin kimyasal yapısında meydana getirdiği değişimler ve alınacak önlemler, *Süleyman Demirel Üniversitesi, Orman Fakültesi Dergisi*, A (2): 175-183.
- Kırcı, H. (2009). *Kağıt Hamuru Endüstrisi Ders Notu*, Trabzon
- Kielmann, B.C., Adamopoulos, S., Militz, H. ve Mai, C. (2014). Decay resistance of ash, beech and maple wood modified with N-methylol melamine and a metal complex dye. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 89: 110-114.
- Kirk, T.K., Schultz, E., Connors, W.J., Lorenz, L.F. ve Zeikus, J.G. (1978). Influence of culture parameters on lignin metabolism by *Phanerochaete chrysosporium*. *Archives of microbiology*, 117: 277-285.
- Koski, A. (2008). Applicability of Crude Tall Oil for Wood Protection. PhD Thesis, University of Oulu.
- Kotz, J.C., Treichel, P. ve Townsend, J.R. (2009). Chemistry and chemical reactivity. Vol. 2. 7 edn. Thomson Higher Education, CA, USA.
- Lahtela, V. ve Karki, T. (2014). Improving the UV and water-resistance properties of Scots pine (*Pinus sylvestris*) with impregnation modifiers. *European Journal of Wood and Wood Products*, 72(4): 445-452.
- Larkin, G.M., Zhang, J., Richter, D.L., Ziobro, R.J. ve Laks, P. E. (2008). Biological performance of micronized copper wood preservative formulations in field and laboratory tests. 39th IRG Annual Meeting, May, İstanbul, IRG/WP/08-30488.
- Lee, M.J. (2011). Adsorption of alkaline copper quat components in wood-mechanisms and influencing factors. Graduate Department of Forestry, University of Toronto.
- Lee, M.J. ve Cooper, P. (2010). Adsorption of ACQ components in wood. 41th IRG Annual Meeting, May, Biarritz, France, IRG/WP, 10-30522.
- Li, Y., Liu, Z., Dong, X., Fu, Y. ve Liu, Y., (2013). Comparison of decay resistance of wood and wood-polymer composite prepared by in-situ polymerization of monomers. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 84: 401-406.
- Li, W., Zhang, X. X., Yu, Z., Yu, Y. S. ve Yu, Y. (2017). Determining the curing parameters of furfuryl alcohol for wood modification by nanoindentation. *European Journal of Wood and Wood Products*, 75(1): 81-87.

- Lim, J. A., Oh, J. K., Hong, J. P. ve Lee, J. J. (2015). Investigation of color difference in acq and cbhdo treated wood during two-year outdoor exposure 1. *Wood engineering*, 43(2): 265-273.
- Liu, R., Ruddick, J.N.R. ve Jin, L. (1994). The influence of copper (II) chemicals on the weathering of treated wood, Part I. ACQ treatment of wood on weathering. 25th IRG Annual Meeting, May, Indonesia, IRG/WP/94-30040.
- Liu, R. (1997). The Influence of Didecyldimethylammonium Chloride Treatment on Wood Weathering. Diss. Ph. D Thesis, The University of British Colombia, Canada.
- Lopez Tellez, G., Viguera-Santiago, E. ve Hernández, L.S. (2009). Characterization of linseed oil epoxidized at different percentages. *Superficies y vacío*, 22(1): 5-10.
- Lyon, F., Thevenon, M., F., Imamura, Y., Gril, J. ve Pizzi, A. (2007). Development of Boron/Linseed Oil Combined Treatment as A Low-Toxic Wood Protection. Evaluation of Boron Fixation and Resistance to Termites According to Japanese and European Standards, 38th IRG Annual Meeting, November, Taiwan, IRG/WP 07-30448.
- MacLean, J.D. ve Forest Service USA. (1952). Preservative treatment of wood by pressure methods. US Government Printing Office.
- Mazela, B. (2007). Fungicidal value of wood tar from pyrolysis of treated wood, *Waste Management*, 27 (4): 461-465.
- McIntyre, C.R., Freeman, M.H., Shupe, T.F., Wu, Q. ve Kamdem, D.P. (2009). The form of copper: does it really matter? 40th IRG Annual Meeting, May, Beijing, China, IRG/WP 09-30513.
- McIntyre, C.R. (2010). Comparison of Micronized Copper Particle Sizes, 41th IRG Annual Meeting, May, Biarritz , France, IRG/WP 10-30538.
- Müller, U., Rätzsch, M., Schwanninger, M., Steiner, M. ve Zöbl, H. (2003). Yellowing and IR-changes of spruce wood as result of UV-irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 69(2): 97-105.
- Mvondo, R.R.N., Meukam, P., Jeong, J., Meneses, D.D.S. ve Nkeng, E.G. (2017). Influence of water content on the mechanical and chemical properties of tropical wood species. *Results in Physics*, 7: 2096-2103.
- Nicholas, D.D. (2008). Evaluation of the comparative performance of ACQ and MCQ formulation in field stake test. Independent wood scientist.
- Nguyen,T.T.H., Li, S. ve Li, J. (2013). The combined effects of copper sulfate and rosin sizing agent treatment on some physical and mechanical properties of poplar wood. *Construction and Building Materials*, 40: 33–39

- 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.
- Ohkoshi, M. (2002). FTIR-PAS study of light-induced changes in the surface of acetylated or polyethylene glycol-impregnated wood. *Journal of wood science*, 48(5): 394-401.
- Olsson, T., Megnis, M., Varna, J. ve Limdberg, H. (2001). Measurement of the Uptake of Linseed Oil in Pine by the Use of an X-Ray Microdensitometry Technique, *Journal of Wood Science*, 47: 275-281.
- Ormondroyd, G.A., Spear, M. ve Curling, S.F. (2015). Modified wood: review of efficacy and service life testing. *Proceedings of the ICE-Construction Materials*, 4: 1-18.
- Ouadou, Y., Aliouche, D., Thevenon, M. F. ve Djillali, M. (2017). Characterization and photodegradation mechanism of three Algerian wood species. *Journal of Wood Science*, 63(3): 288-294.
- Örs, Y. (1986). *Fiziksel ve Mekanik Ağaç Teknolojisi, I. Odunun Fiziksel Özellikleri*, K.T.Ü. Orman Fakültesi, Ders Teksiri Serisi, No: 15, Trabzon.
- Örs, Y., Atar, M. ve Peker, H. (1999). Bazı emprenye maddelerinin sarıçam ve doğu kayını odunlarının yoğunluklarına etkileri, *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 23 (5): 1169-1179.
- Örs, Y. ve Keskin, H. (2001). *Ağaç Malzeme Bilgisi*, Atlas Yayın Dağıtım, Yayın No:02, İstanbul.
- Ozgenc, O., Okan, O.T., Yildiz, U.C. ve Deniz, I. (2013). Wood surface protection against artificial weathering with vegetable seed oils. *BioResources*, 8(4): 6242-6262.
- Özgenç, Ö. (2014). Doğu Karadeniz Bölgesi Yayla Evlerinde Kullanılan Ahşap Malzemenin Dış Hava Koşullarına Karşı Dayanımının Arttırılması, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Trabzon, 249s.
- Pandey, K.K. ve Khali, D.P. (1998). Accelerated weathering of wood surfaces modified by chromium trioxide. *Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, 52(5): 467-471.
- Pandey, K.K. (2005). A Note on the Influence of extractives on the photo-discoloration and photo-degradation of wood, *Polmer Degradation and Stability*, 87: 375-379.
- Panshin, A.J. ve de Zeeuw, C. (1980). *Textbook of wood technology*. 4th Ed. New York: McGraw-Hill.
- Paril, P. (2016). Wood Impregnation, Doctoral thesis, Mendel University in Brno.

- Paril, P., Baar, J., Cermak, P., Rademacher, P., Prucek, R., Sivera, M. ve Panacek, A. (2017). Antifungal effects of copper and silver nanoparticles against white and brown rot fungi. *Journal of Materials Science*, 52(5): 2720-2729.
- Peylo, A. ve Willeitner, H. (1995). Influence of Hydrophobic Agents on the Leachability of Boron, 26th IRG Annual Meeting, June, Helsingør, Denmark, IRG-WP 95-30064.
- Pohleven, F. ve Humar, M. (2006). Boron Compounds and Co-Biocides Improve Fixation and Biocidal Properties of Wood Preservatives, 3. *Uluslararası Bor Sempozyumu*, Kasım, Ankara, Bildiriler Kitabı: 29-34.
- Preston, A., Jin, L., Nicholas, D., Zahora, A., Walcheski, P., Archer, K. ve Schultz, T. (2008). Field Stake Tests with Copper-Based Preservatives, 39th IRG Annual Meeting, May, İstanbul, Turkey, IRG/WP 08-30459.
- Rackowski, J. (1982). Seasonal effects on the atmospheric corrosion of spruce micro sections. *Holz als Roh und Werkstoff*, 38(6), 231–234.
- Ramezanpour, M., Tarmian, A. ve Taghiyari, H. R. (2015). Improving impregnation properties of fir wood to acid copper chromate (ACC) with microwave pre-treatment. *iForest-Biogeosciences and Forestry*, 8(1): 89-94.
- Ramos, A., M., Caldeira Jorge, F. ve Botelho, C. (2006). Boron Fixation in Wood: Studies of Fixation Mechanisms Using Model Compounds and Maritime Pine, *Holz als Roh-und Werkstoff*, 64: 445-450.
- Read, D. (2003). Report on copper, chromium and arsenic (CCA) treated timber. ERMA New Zealand.
- Richardson, B.A. (1993). *Wood Preservation*. Taylor & Francis, Routledge, UK.
- Rowell, R. (2016). Dimensional stability and fungal durability of acetylated wood. *Drewno*, 59(197): 139-150.
- Rowell, R.M. (1990). Materials Science of Lignocellulosic, *Proceedings of the Materials Research Society Symposium*, San Francisco, Vol.197, 3-9.
- Rowell, R.M. (1998). Property Enhanced Natural Fiber Composite Materials Based on Chemical Modification, *Science and Technology of Polymers and Advanced Materials* Edited by P.N. Prasad et al., Plenum Pres, Newyork.
- Rowell, R.M. ve Ellis, W.D. (1981). Bonding of isocyanates to wood. *American Chemical Society Symposium Series* 172: 263–284.
- Saha, S., Kocaefe, D., Boluk, Y. ve Pichette, A. (2013). Surface Degradation of CeO₂ Stabilized Acrylic Polyurethane Coated Thermally Treated Jack Pine During Accelerated Weathering, *Applied Surface Science*, 276: 86-94.

- Schubert, M., Volkmer, T., Lehringer, C. ve Schwarze, F.W.M.R. (2011). Resistance of bioincised wood treated with wood preservatives to blue-stain and wood-decay fungi. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 65: 108-115.
- Scholz, G., Windeisen, E., Liebner, F., Bäucker, E. ve Bues, C.T. (2010). Wood Anatomical Features and Chemical Composition of *Prosopis kuntzei* from the paraguay chaco, *IAWA Journal*, 31 (1): 39-52.
- Sivrikaya, H., Can, A., De Troya, T. ve Conde, M. (2015). Comparative biological resistance of differently thermal modified wood species against decay fungi, *Reticulitermes grassei* and *Hylotrupes bajulus*. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 17(3): 559-570.
- Sivrikaya, H., Can, A., Tümen, I. ve Aydemir, D. (2017). Weathering performance of wood treated with copper azole and water Repellents. *Wood research*, 62(3): 437-450.
- Sjöström, E. (1993). *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*, Second Edition, Acedmic Pres inc., USA.
- Stark, N.M., Matuana, L.M. ve Clemons, C.M. (2004). Effect of processing method on surface and weathering characteristics of wood-Flour/HDPE composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 93: 1021-1030.
- Stark, N.M. ve Matuana, L.M. (2007). Characterization of weathered wood-plastic composite surfaces using ftir spectroscopy, contact angle and XPS, *Polmer Degradation and Stability*, 92: 1883-1890.
- Şahin, S. (2013). Keten Yağı Biyodizelinin Ve Motorinle Karışımlarının Motor Performansına Ve Egzoz Emisyonlarına Etkisinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarım Makineleri Anabilim Dalı, Konya, 73s.
- Taşçıoğlu, C. (2004). CCA (Bakır/Krom/Arsenik) Emprenye maddesinin kullanımdan kalkması ve alternatif odun koruma maddeleri. *Journal of The Faculty of Forestry, Istanbul University*, 54 (2), 97-106.
- Temiz, A., Eikenes, M., Yıldız, U.C., Evans, F.G. ve Jacobsen, B. (2003). Accelerated weathering test for the evaluation of Wood preservative efficacy. *The International Research Group on Wood Preservation, 34th annual meeting*, IRG/WP 03-20262, Brisbane, Australia.
- Temiz, A., Nilsson, T., Demirtaş, I. ve Yıldız, Ü.C. (2004a). Leachability and Decay Resistance of Copper-Treated Wood, *35th IRG Annual Meeting*, June, Ljubljana, Slovenia, IRG-WP 04-30337.
- Temiz, A., Yıldız, Ü.C., Gezer, E.D., Yıldız, S. ve Dizman, E. (2004b). Bakır içeren emprenye maddelerinin odunla olan etkileşimi. *Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 5(2): 204-211.

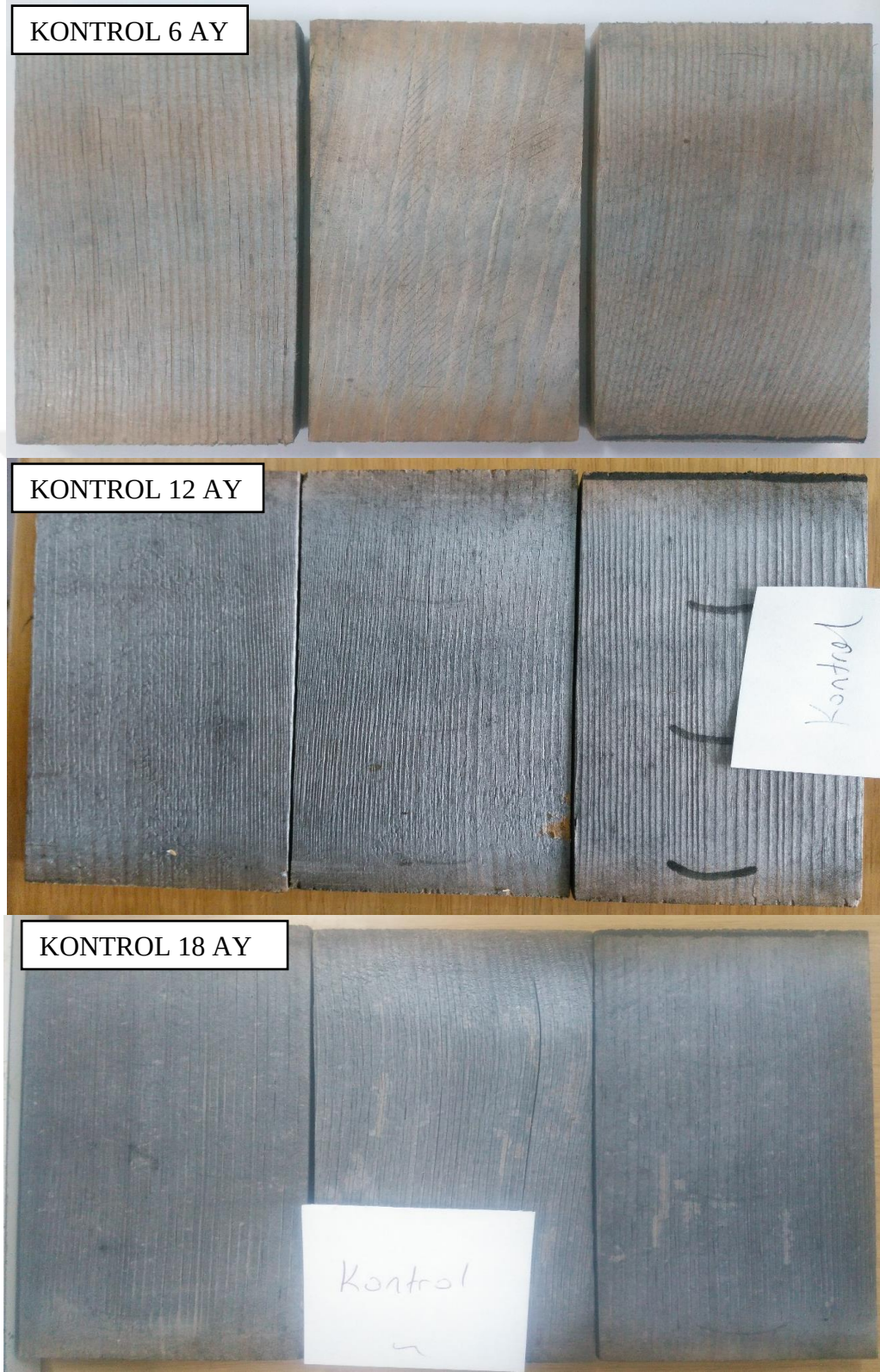
- Temiz, A. (2005). Benzetilmiş Dış Hava Koşullarının Emprenyeli Ağaç Malzemeye Etkileri. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği, Trabzon, 228s.
- Temiz, A., Yildiz, U.C., Aydın, I., Eikenes, M., Alfredsen, G. ve Çolakoglu, G. (2005). Surface roughness and color characteristics of wood treated with preservatives after accelerated weathering test. *Applied Surface Science*, 250(1): 35-42.
- Temiz, A., Yildiz, U.C. ve Nilsson, T. (2006). Comparison of copper emission rates from wood treated with different preservatives to the environment. *Building and Environment* 41 (7): 910-914.
- Temiz, A., Terziev, N., Eikenes, M. ve Hafren, J. (2007). Effect of accelerated weathering on surface chemistry of modified wood. *Applied Surface Science*, 253(12): 5355-5362.
- Thybring, E.E. (2013). The decay resistance of modified wood influenced by moisture exclusion and swelling reduction. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 82, 87-95
- Tomak, E. D. (2011). Masif Odundan Bor Bileşiklerinin Yıkanmasını Önlemede Yağlı Isıl İşlemin ve Emülsiyon Teknikleri ile Emprenye İşleminin Etkisi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği, Trabzon, 334s.
- Townsend, T., Stook, K., Ward, M. ve Solo, G.H. (2001). Leaching and toxicity of CCA-treated and alternative-treated wood products, Florida Center For Solid and Hazardous Waste Management, Report, USA.
- Treu, A., Rieche, H. ve Militz, H. (2008). Spruce and pine heartwood treatment by means of microwave radiation. The International Research Group on Wood Protection, 39th Annual Meeting, Istanbul, Turkey, IRG/WP 08-40411.
- Treu A., Larnøy E. ve Militz, H. (2011). Process related copper leaching during a combined wood preservation process, *European Journal of Wood and Wood Products*. 69: 263–269
- Treu, A. ve Larnøy, E. (2016). Impact of a low pulsed electric field on the fungal degradation of wood in laboratory trials. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 114, 244-251.
- TS EN-252. (2003). Ahşap Koruyucular-Bir Ahşap Koruyucunun, Toprakla Temas Halinde Nispi Koruma Etkinliğini Tayin İçin Arazide Deney Metodu. Türk Standardları Enstitüsü, Ankara.
- TS EN-927. (2015). Boyalar ve vernikler-Dış mekan ahşap malzemeleri için kaplama maddeleri ve kaplama sistemleri-Bölüm 2:Performans özellikler. Türk Standardları Enstitüsü, Ankara.
- Tsoumis, G. (1991). Science and Technology Of Wood: Structure, Properties, Utilization. New York: Chapman & Hall. ISBN 0-412-07851-1.

- Turkoglu, T., Baysal, E. ve Toker, H. (2015). The effects of natural weathering on color stability of impregnated and varnished wood materials. *Advances in Materials Science and Engineering*.
- Ustun, S., Baysal, E., Turkoglu, T., Toker, H., Sacli, C. ve Peker, H. (2016). Surface Characteristics of Scots Pine Treated With Chemicals Containing Some Copper Compounds After Weathering. *Wood Research*, 61(6), 903-914.
- URL-1 (2017). https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/wood/structure_wood_pt1.php, Wood structure, 30 Kasım 2017.
- URL-2 (2016). <https://sciencing.com/sodium-silicate-5402027.html>, Sodyum silikat, 2 Nisan 2016.
- URL-3 (2017). <http://web.utk.edu/~mtaylo29/pages>, Micronized Copper Wood Preservative, 01 Ocak 2017.
- URL-4 (2017). <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9923597>, Copper sulfate, 20 Şubat 2017.
- Walker, J.C. (2006). *Primary wood processing: principles and practice*. 2nd ed. Dordrecht, The Netherlands: Springer Science & Business Media, ISBN 1402043929.
- Wang, H., Ra, J.B. ve Morris, P.I. (2014). Three-year field test of preservative-treated Canadian species in Korea. Paper prepared for the 45th Annual Meeting, St George, Utah, USA.
- William, C.F. (1990). *Outdoor Wood Weathering and Protection*. This chapter not subject to U.S. copyright Published 1990 American Chemical Society.
- Williams, R.S. ve Feist, W.C. (1984). Application of ESCA to evaluate wood and cellulose surfaces modified by aqueous chromium trioxide treatment. *Colloids and Surfaces* 9(3), 253–271.
- Williams, R.S. ve Feist, W.C. (1999). Water Repellents and Water Repellent Preservative for Wood. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, Gen. Tech. Rep. FPL–GTR–109. Madison, WI, U.S.
- Williams, R.S., Knaebe, P., Sotos, P.G. ve Feist, W.C. (2001a). Erosion rates of wood during natural weathering. part II. earlywood and latewood erosion rates, *Wood and Fiber Science*, 33 (1): 43-49.
- Williams, R.S., Knaebe, M.T., Evans, J.W. ve Feist, W.C. (2001b). Erosion rates of wood during natural weathering: Part III. Effect of exposure angle on erosion rate, *Wood and Fiber Sci.* 33(1): 50–57.
- Williams, R.S. (2005a). *Weathering of wood. Handbook of wood chemistry and wood composites*, Forest Products Laboratory, USDA, Forest Service, 7, 139-185.

- Williams, R.S. (2005b). *Chemical Modification of Wood. Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*, Weathering of wood, Forest Products Laboratory, USDA, Forest Service, 14, 139-185.
- Yamamoto, K., Motegi, S. ve Inai, A. (1999). Comparative Study on the Leaching of Wood Preservatives Between Natural Exposure and Accelerating Laboratory Conditions, *30th IRG Annual Meeting*, June, Rosenheim, Germany, IRG/WP 99-50134.
- Yalınkılıç, M.K., Imamura, Y., Takahashi, M., Yalınkılıç, A.C. ve Demirci, Z., (1999a). FTIR Studies of the Effects of Outdoor Exposure on Varnish-Coated Wood Pretreated with CCB or Water Repellents, *Journal of Coatings Technology*, 71(895), 103-112.
- Yalınkılıç, M.K., Gezer, E.D., Takahashi, M., Demirci, Z., İlhan, R. ve Imamura, Y., (1999b). Boron addition of non-or low-formaldehyde cross-linking reagents to enhance biological resistance and dimensional stability of wood, *Holz als Rohund Werkstoff*, 57: 351-357.
- Yasuda, R. ve Minato, K. (1995). Chemical Modification of Wood by Nonformaldehyde Cross-Linking Reagents. 3. Mechanism of Dimensional Stabilization by Glyoxal Treatment and Effect of the Addition of Glycol, *Wood Science and Technology* 29 (4): 243-251.
- Yıldız, Ü.C. (1988). Çeşitli Ağaç Türlerinde Su Alımının ve Çalışmanın Azaltılması, Yüksek Lisans Tezi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği, Trabzon, 131 s.
- Yıldız, S. (2002). Isıl işlem uygulanan Doğu Kayını ve Doğu Ladini Odunlarının Fiziksel Teknolojik ve Kimyasal Özellikleri, Doktora Tezi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği, Trabzon, 285 s.
- Yilgor, N., Dogu, D., Moore, R., Terzi, E. ve Kartal, S.N. (2013). Evaluation of fungal deterioration in Liquidambar orientalis Mill. heartwood by FT-IR and light microscopy. *BioResources*, 8(2): 2805-2826.
- Yildiz, S., Canakci, S., Yildiz, U.C., Ozgenc, O. ve Tomak, E.D. (2011). Improving of the impregnability of refractory spruce wood by *Bacillus licheniformis* pretreatment. *BioResources*, 7(1): 0565-0577.
- Yildiz, S., Tomak, E.D., Yildiz, U.C. ve Ustaomer, D. (2013). Effect of artificial weathering on the properties of heat treated wood. *Polymer Degradation and Stability*, 98(8): 1419-1427.
- Yu, L., Cai, J., Wang, Y., Tang, Z. ve Zhu, J. (2017). Improved Dimensional Stability of Nano-SiO₂/Wax Modified ACQ-treated Southern Pine. *BioResources*, 12(4): 7515-7524.

- Yu, L. ve Cao, J. (2009). Leaching performance, decay and termite resistance of wood treated with borates incorporated with phenol-formaldehyde resin, *40th IRG Annual Meeting*, May, Beijing, China, IRG/WP 09-30503.
- Zabel, R. A. ve Morrell, J.J. (1992). *Wood Microbiology: Decay and Its Prevention*. San Diego: Academic Press. ISBN 0127752102.
- Zahora, A. (2010). Influence of Copper Preservative Type on Earlywood and Latewood Distribution of Copper in Treated Wood, *41th IRG Annual Meeting*, May, Biarritz, France, IRG/WP 10-40507.
- Zauer, M., Hempel, S., Pfriem, A., Mechtcherine, V. ve Wagenführ, A. (2014). Investigations of the pore-size distribution of wood in the dry and wet state by means of mercury intrusion porosimetry. *Wood science and technology*, 48(6): 1229-1240.
- Zelinka, S.L., Sichel, R.J. ve Stone, D.S. (2010). Exposure testing of fasteners in preservative treated wood: gravimetric corrosion rates and corrosion product analyses. *Corrosion Science*, 52: 3943-3948.
- Zelinka, S.L. ve Stone, D.N. (2011). Corrosion of metals in wood: comparing the results of a rapid test method with long-term exposure tests across six wood treatments, *Corrosion Science*, 53: 1708–1714.
- Zelinka, S.L. ve Rammer, D.R. (2011). Synthesis of Published and Unpublished Corrosion Data from Long Term Tests of Fasteners Embedded in Wood: Calculation of Corrosion Rates and the Effect of Corrosion on Lateral Joint Strength, in: *Corrosion 2011*, Nace International, Houston, TX, 2011, pp. Paper No. 11163.
- Zelinka, S.L. (2014). Corrosion of metals in wood products. In: *Developments in Corrosion Protection*. InTech. Chapter 23, sayfa: 567-592
- Zhang, J. (1999). Interactions of Copper-Amine Preservatives with Southern Pine, Ph.D. Thesis, Michigan State University, USA
- Zhang, J. ve Kamdem, D.P. (2000). FTIR characterization of copper ethanolamine wood interaction for wood preservation. *Holzforschung* 54 (2): 119-122.
- Zhang, J., Kamdem, D.P. ve Temiz, A. (2009). Weathering of copper-amine treated wood. *Applied Surface Science*, 256: 842-846.
- Zhou, G., Taylor, G. ve Polle, A. (2011). FTIR-ATR based prediction and modelling of lignin and energy content reveals independent intra-specific variation of these traits in bioenergy poplars, *Plant Methods*, 7 (9): 2-10.

EKLER DİZİNİ



EK A: 6-12-18 Ay dış ortam koşullarında beklemiş kontrol örneklerine ait görüntüler.



EK B: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş ACQ emprenyeli örneklere ait görüntüler.



EK C: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş ACQ+TY emprenyeli örnekler ait görüntüler.



EK Ç: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş ACQ+KY emprenyeli örneklere ait görüntüler.



EK D: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş ACQ+SS emprenyeli örneklere ait görüntüler.



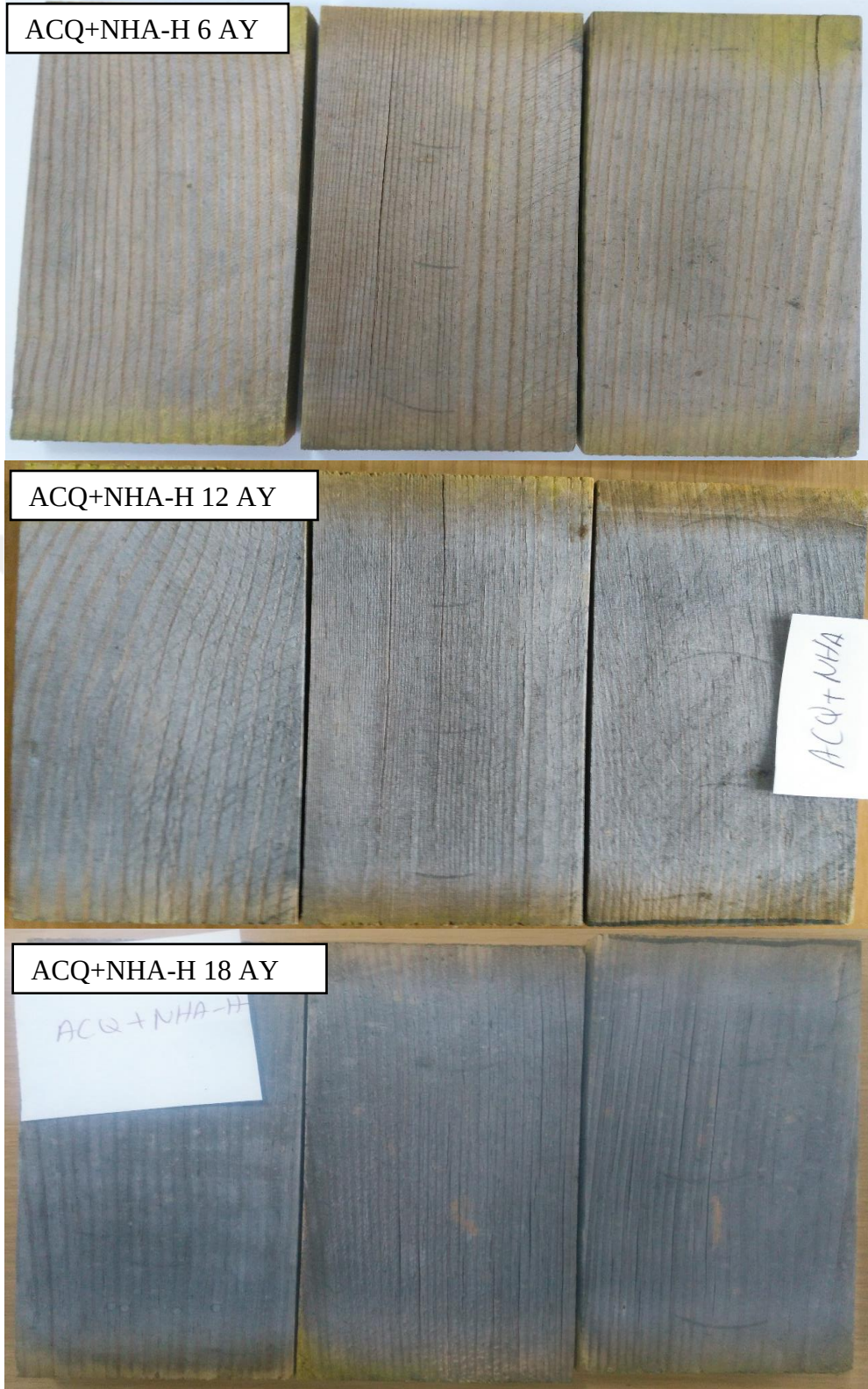
EK E: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş ACQ+PEG emprenyeli örneklere ait görüntüler.



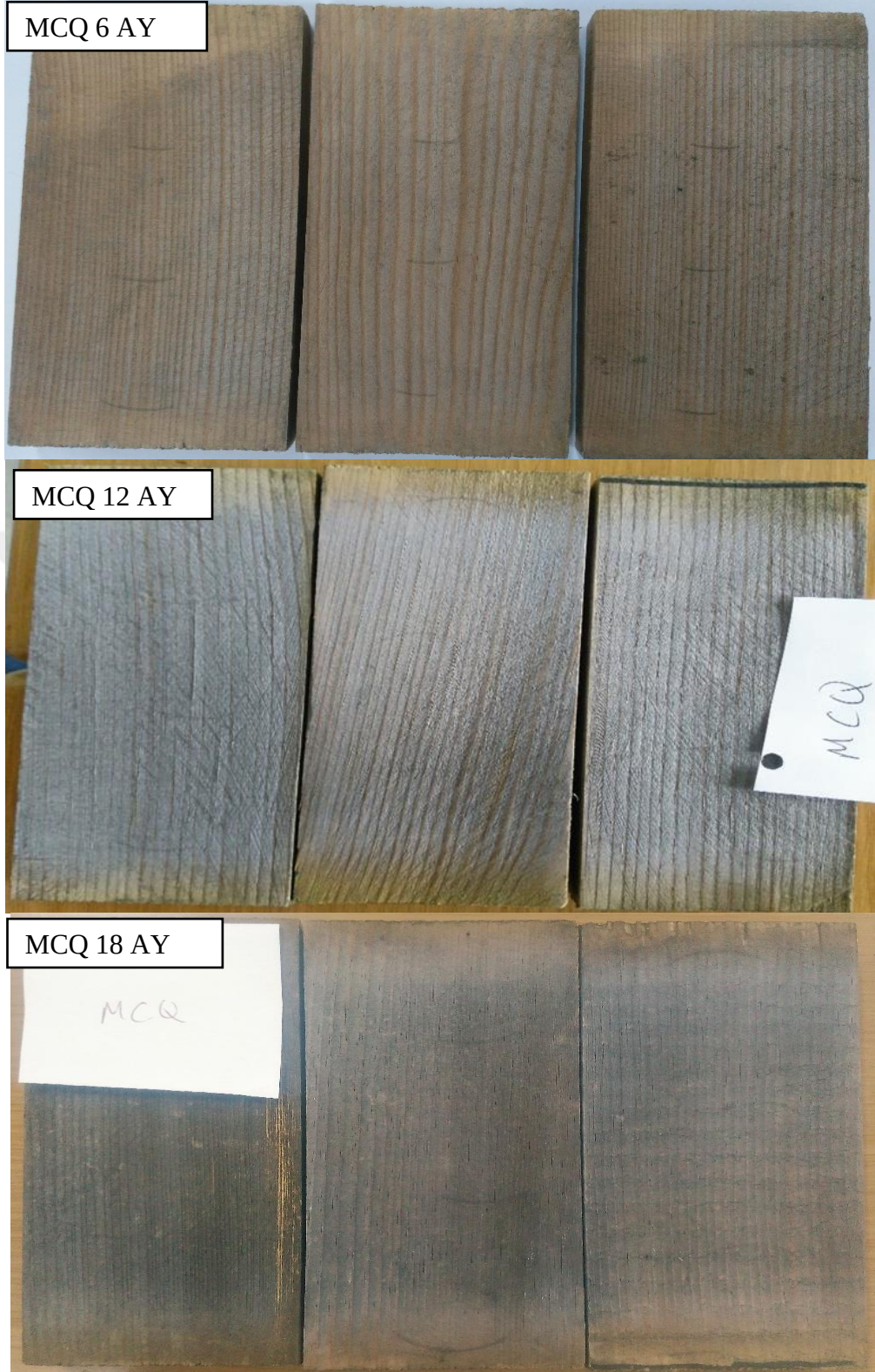
EK F: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş ACQ+AS emprenyeli örneklerle ait görüntüler.



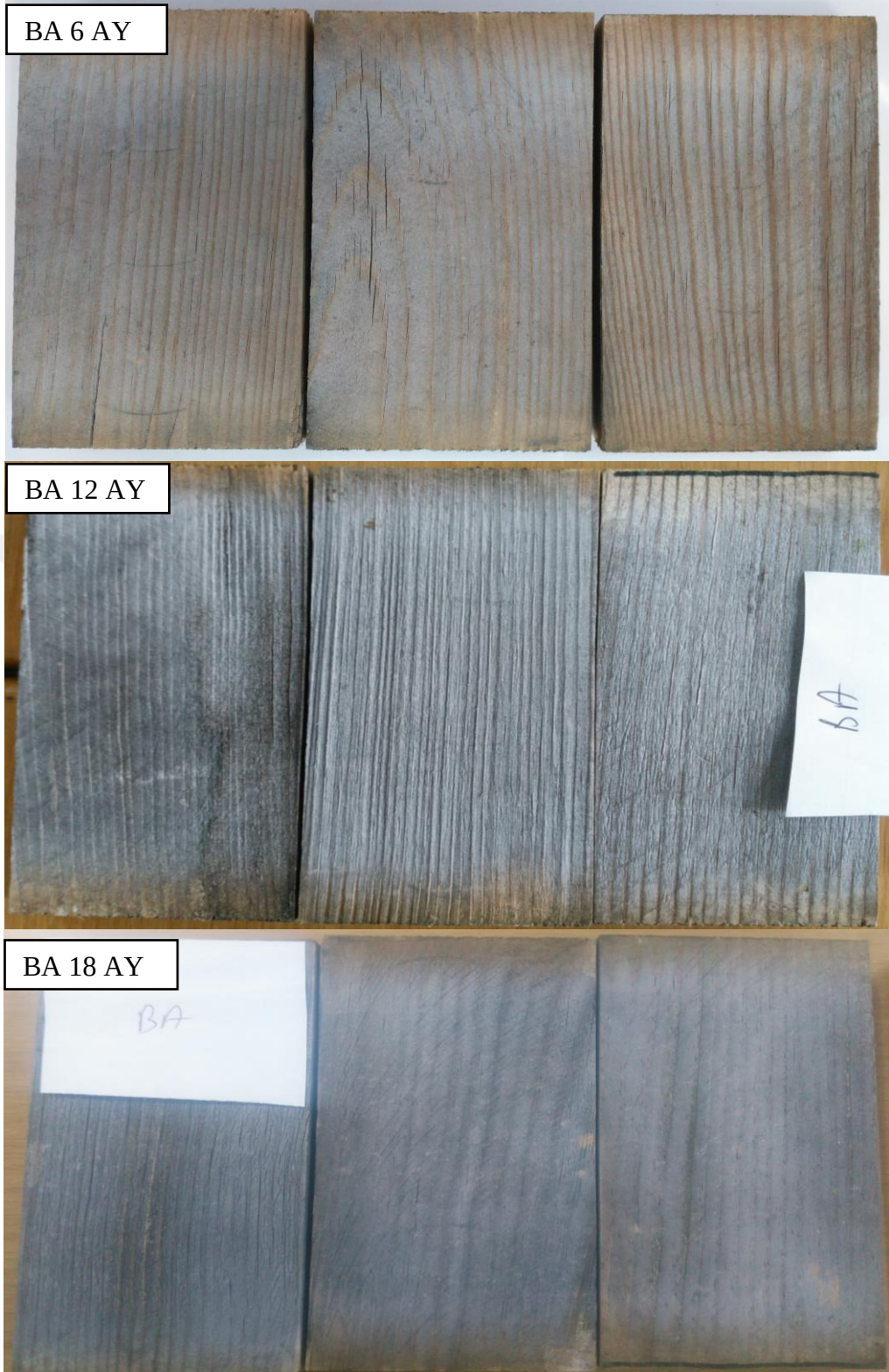
EK G: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş ACQ+MHS emprenyeli örneklerle ait görüntüler.



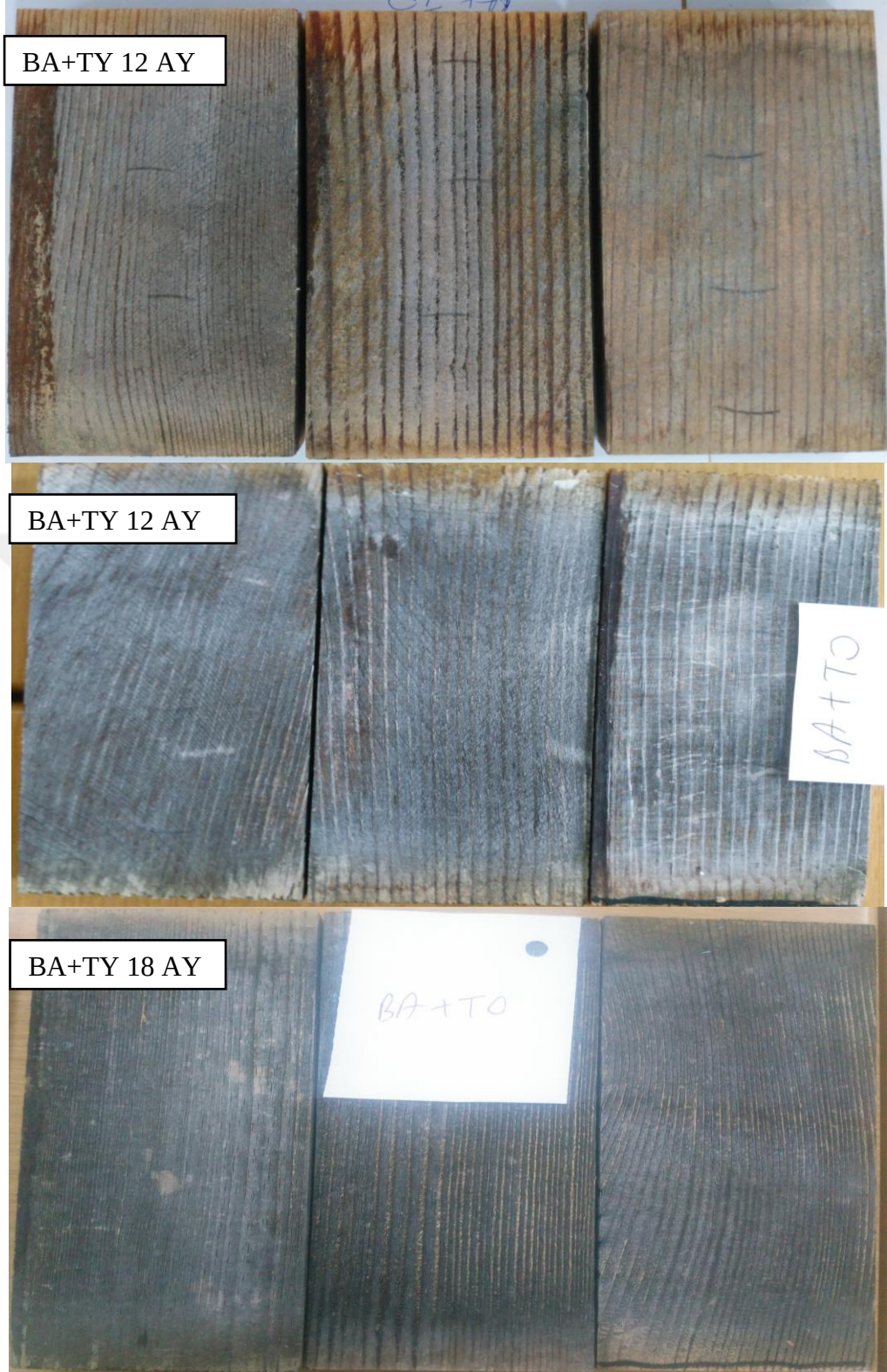
EK Ğ: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş ACQ+NHA-H emprenyeli örneklere ait görüntüler.



EK H: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş MCQ emprenyeli örneklere ait görüntüler.



EK İ: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş BA emprenyeli örneklere ait görüntüler.



EK J: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş BA+TY emprenyeli örneklere ait görüntüler.



EK K: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş BA+KY emprenyeli örneklere ait görüntüler.



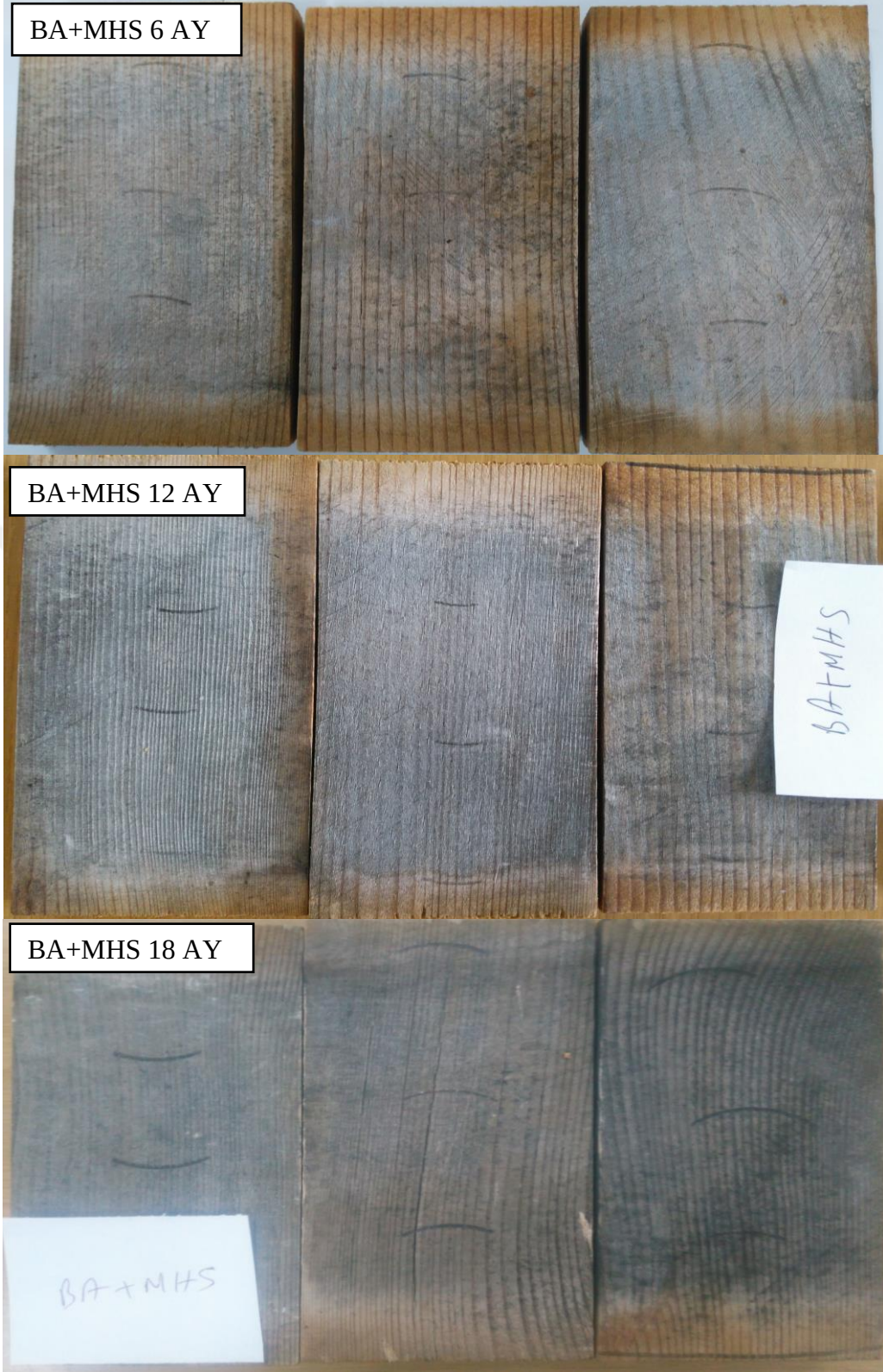
EK L: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş BA+SS emprenyeli örneklere ait görüntüler.



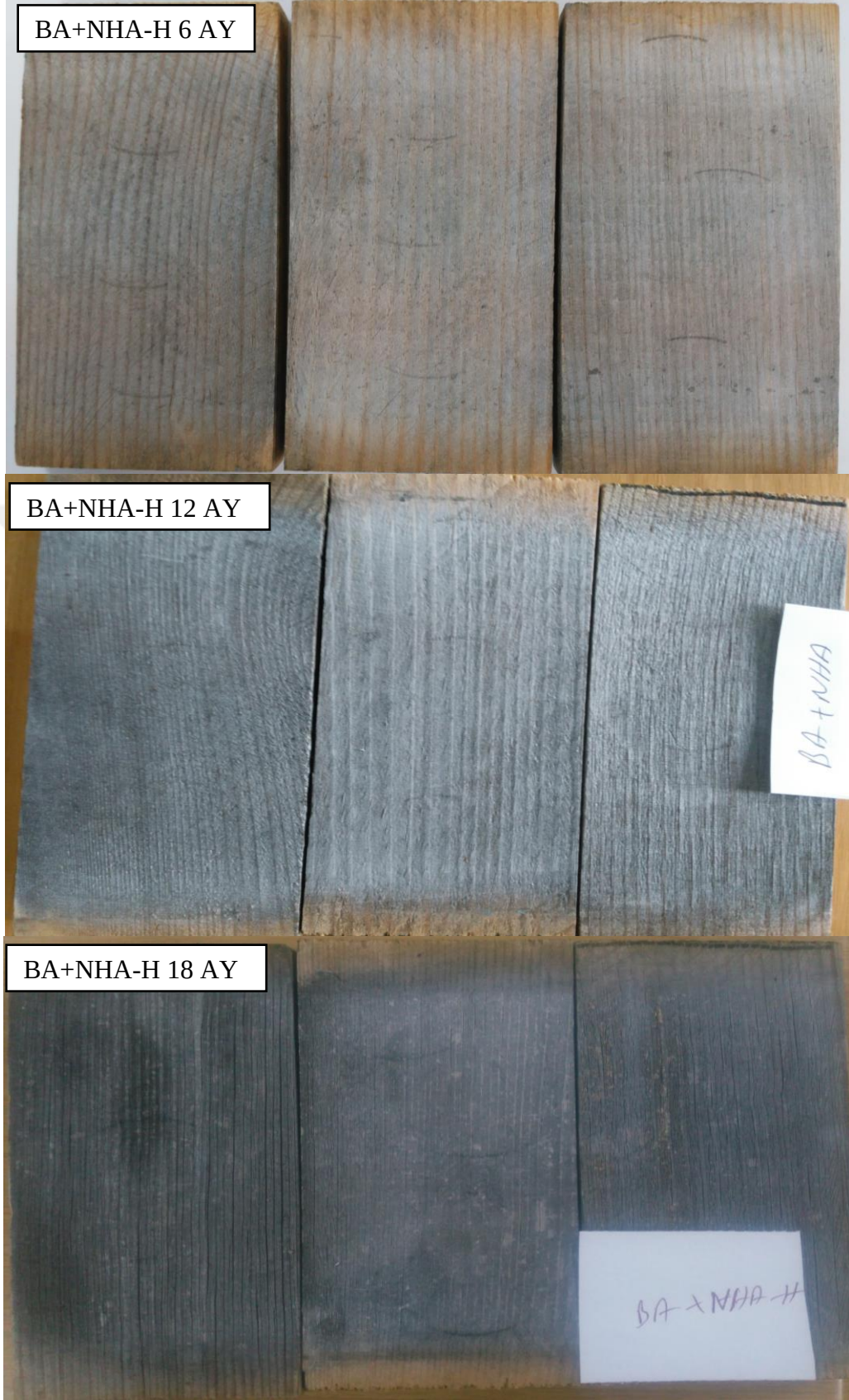
EK M: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş BA+PEG emprenyeli örneklere ait görüntüler.



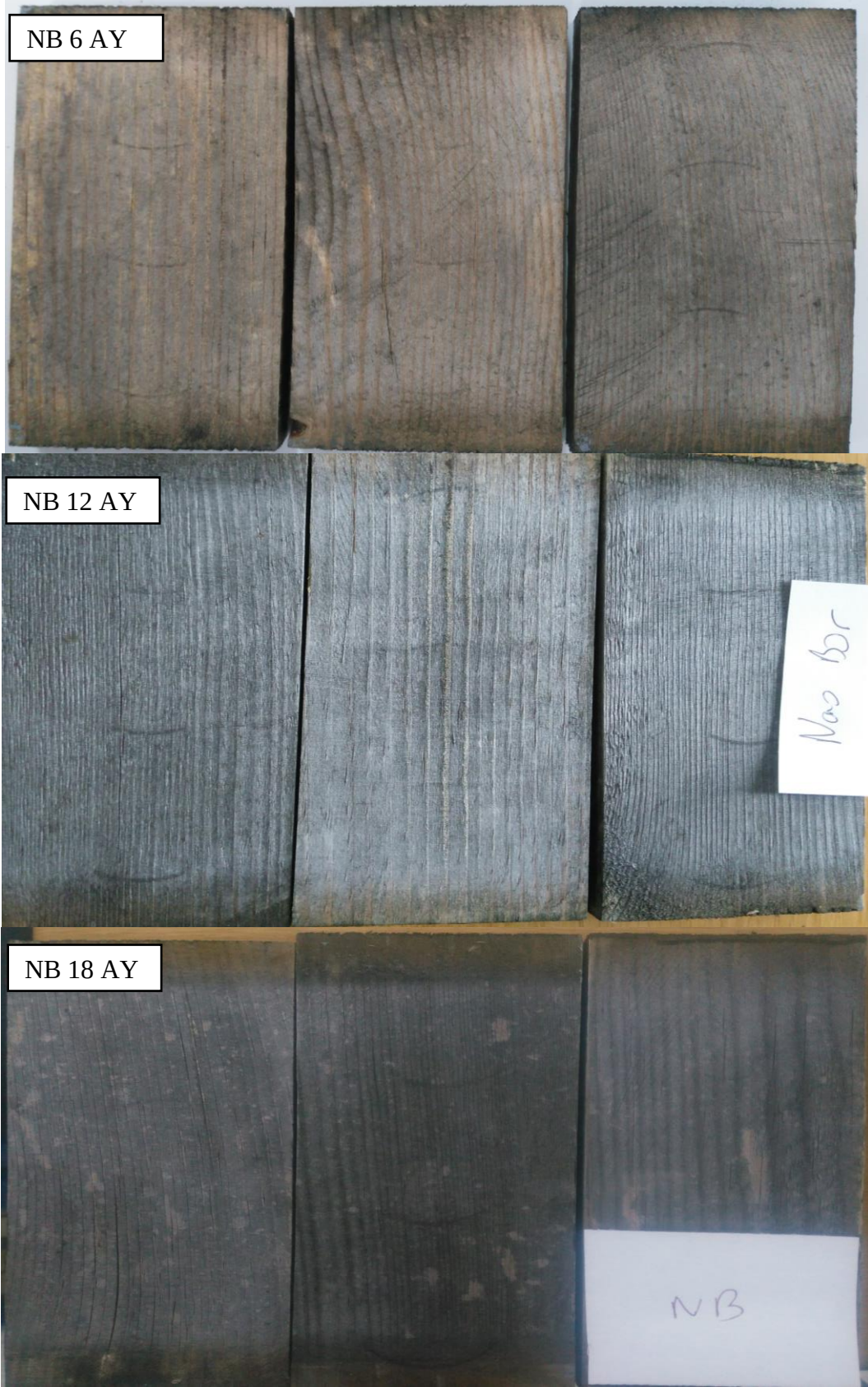
EK N: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş BA+AS emprenyeli örneklere ait görüntüler.



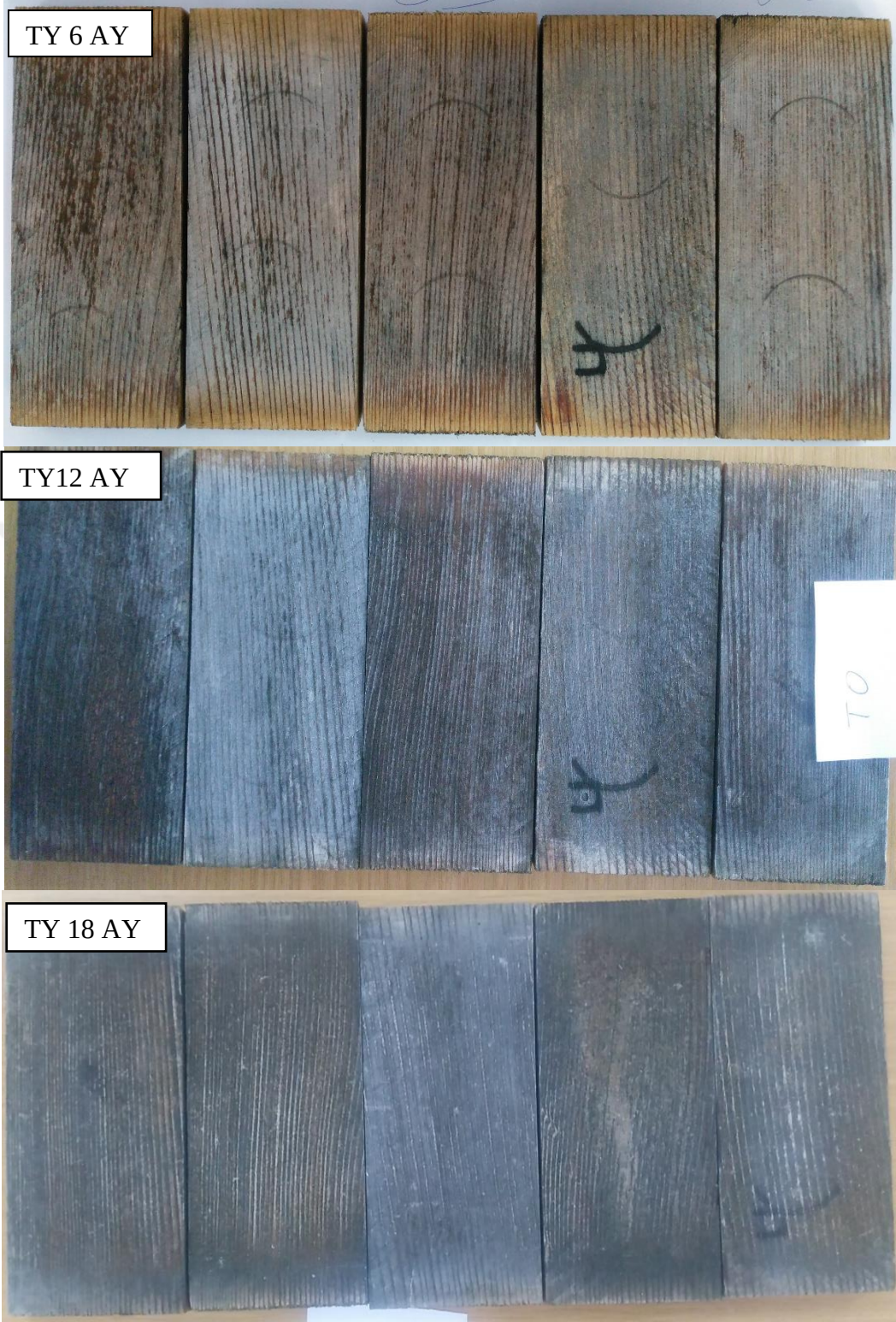
EK O: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş BA+MHS emprenyeli örnekler ait görüntüler.



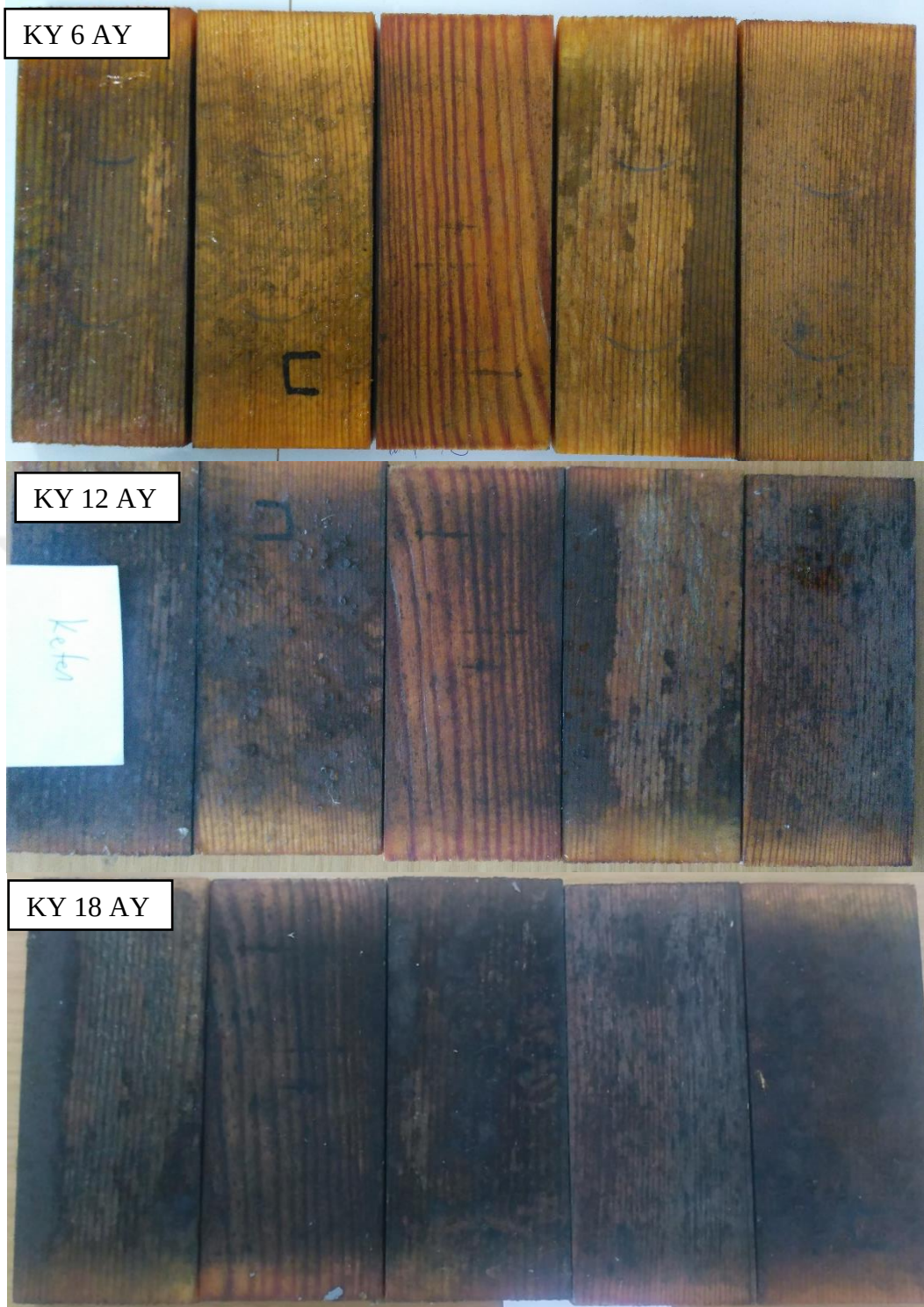
EK Ö: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş BA+NHA-H emprenyeli örneklerle ait görüntüler.



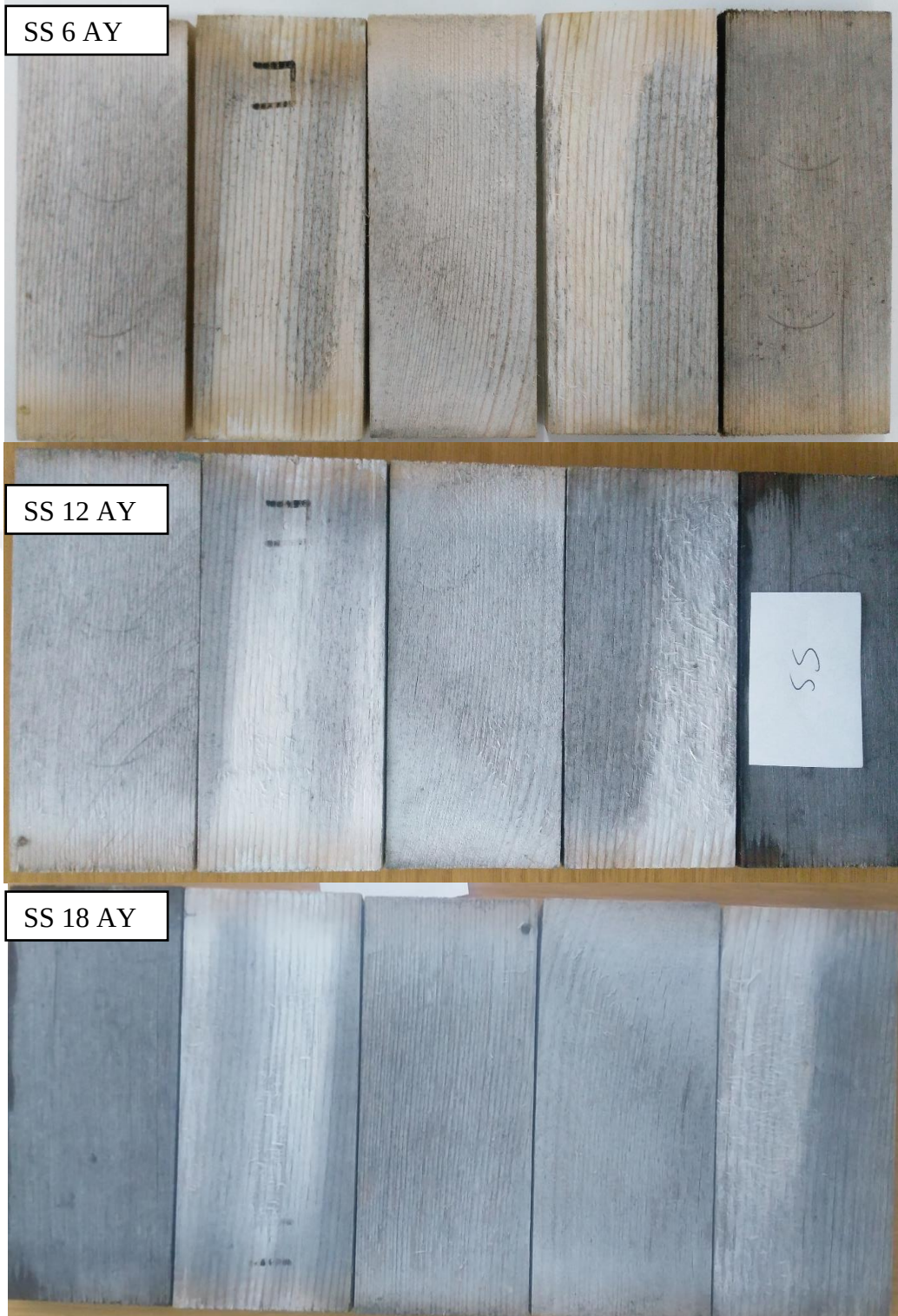
EK P: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş NB emprenyeli örneklere ait görüntüler.



EK R: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş TY emprenyeli örneklere ait görüntüler.



EK S: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş KY emprenyeli örneklere ait görüntüler.



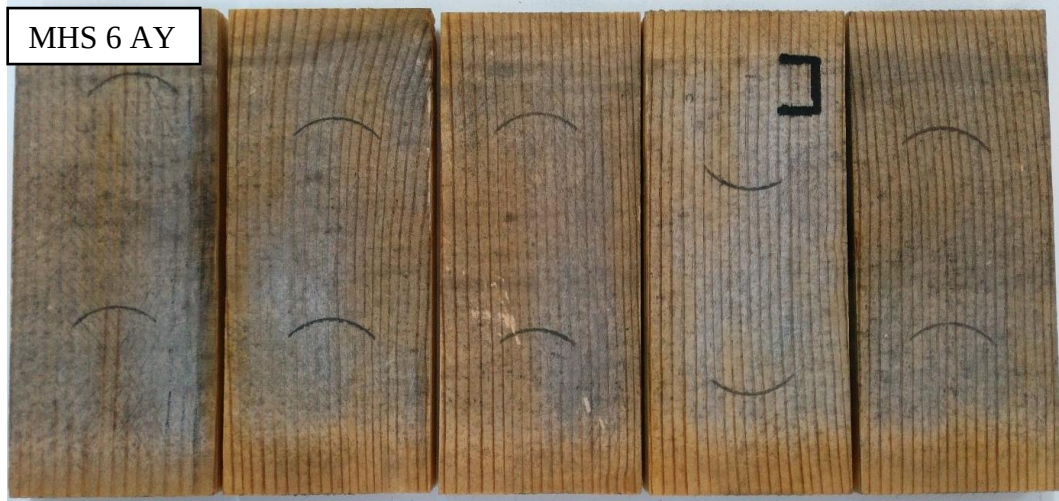
EK Ş: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş SS emprenyeli örneklere ait görüntüler.



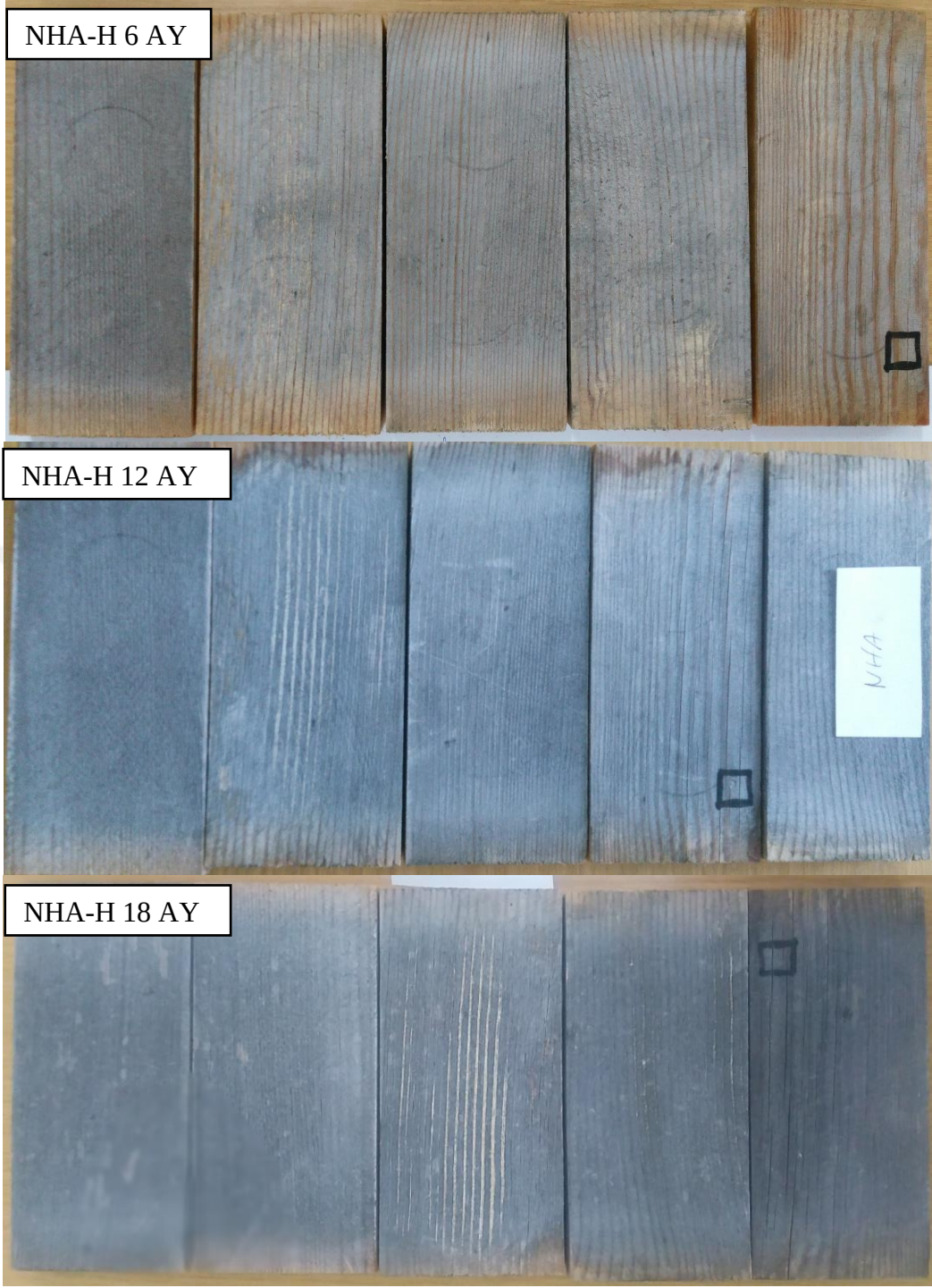
EK T: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş PEG emprenyeli örneklere ait görüntüler.



EK U: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş AS emprenyeli örneklere ait görüntüler.



EK Ü: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş MHS emprenyeli örneklere ait görüntüler.



EK V: 6-12-18 ay dış ortam koşullarında beklemiş NHA-H emprenyeli örneklere ait görüntüler.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Ahmet CAN
Doğum Yeri ve Tarihi : Arsin/10.01.1987

Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi : Karadeniz Teknik Üniversitesi / Orman Fakültesi /
Orman Endüstri Mühendisliği

Yüksek Lisans Öğrenimi : Karadeniz Teknik Üniversitesi / Orman Endüstri
Mühendisliği ABD

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

Bilimsel Faaliyet/ Yayınlar : Can, A. ve Sivrikaya, H. (2016). Dimensions
Stabilization of Treated Wood with Tall Oil Dissolved in
Different Solvents. *Maderas. Ciencia y tecnología* 18(2):
317-324.

Can, A. ve Sivrikaya, H., (2017). The combined effects
of copper and oil treatment on Scots pine wood
properties, *Drewno*, 60 (199): 18-32.

Sivrikaya, H., Can, A., Tümen, İ. ve Aydemir, D. (2017).
Weathering Performance of Wood Treated With Copper
Azole And Water Repellents. *Wood Research*, 62(3),
437-450.

İş Deneyimi

Stajlar : TEMO Mobilya, İnegöl/Bursa
Starwood, İnegöl/Bursa

Projeler ve Kurs Belgeleri : Artvin Yöresinde CCA ile Empreyenli Tel Direklerinden

Yıkanan Bakır, Krom ve Arseniğin Toprak ve Su Kaynakları Üzerindeki Etkisinin Belirlenmesi ve Kullanım Süresini Tamamlamış CCA ile Emprenyeli Ağaç Malzemelerden Bakır, Krom ve Arseniğin Uzaklaştırılması. TÜBİTAK Projesi, TOVAG-108O414, Bursiyer, 2012.

Çalıştığı Kurumlar : Bartın Üniversitesi

İletişim

E-Posta Adresi : acan@bartin.edu.tr

Tarih : 04/05/2018 (Tez sınav tarihi)