

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ε-KAPROLAKTON İLE MODİFİYE EDİLEN ODUNUN MEKANİK
ÖZELLİKLERİNİN VE DOĞAL DIŞ ORTAM KOŞULLARINA KARŞI
DAYANIMININ BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Merve CAMBAZOĞLU

Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

OCAK 2021

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ε-KAPROLAKTON İLE MODİFİYE EDİLEN ODUNUN MEKANİK
ÖZELLİKLERİNİN VE DOĞAL DIŞ ORTAM KOŞULLARINA KARŞI
DAYANIMININ BELİRLENMESİ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Merve CAMBAZOĞLU
(181233482003)
ORCID: 0000-0001-8001-686X**

Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Eylem DİZMAN TOMAK
ORCID: 0000-0001-8654-0005
EŞ DanıŐman: Doç. Dr. Mahmut Ali ERMEYDAN
ORCID: 0000-0001-6389-2649**

OCAK 2021

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 181233482003 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Merve CAMBAZOĞLU, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “ε-kaprolakton ile Modifiye Edilen Odunun Mekanik Özelliklerinin ve Doğal Dış Ortam Koşullarına Karşı Dayanımının Belirlenmesi” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Eylem DİZMAN TOMAK**
Bursa Teknik Üniversitesi

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

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Mahmut Ali ERMEYDAN**
Bursa Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Ahmet Ali VAR
Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi

Teslim Tarihi :

Savunma Tarihi : 13 Ocak 2021



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Bursa Teknik Üniversitesi’nin aboneli olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

İNTİHAL BEYANI

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

Öğrencinin Adı Soyadı: Merve CAMBAZOĞLU

İmzası:

X

ÖNSÖZ

“ε-kaprolakton ile Modifiye Edilen Odunun Mekanik Özelliklerinin ve Doğal Dış Ortam Koşullarına Karşı Dayanımının Belirlenmesi” başlıklı bu çalışma Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır.

Tez çalışmasında her konuda destek ve yardımlarını esirgemeyen, bilgi birikimini aktaran ve her zaman tecrübeleri ışığında beni aydınlatan Sayın hocam Prof. Dr. Eylem DİZMAN TOMAK’a sonsuz saygı ve minnetimi sunar, teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmada destekleyici fikirlerini benimle paylaşan aynı zamanda tez çalışmasının eş danışmanlığını üstlenen değerli hocam Doç. Dr. Mahmut Ali ERMEYDAN’a, çalışma boyunca her konuda fikir ve bilgilerini benimle paylaşan çalışmalarım bana yardımcı olan değerli meslektaşım Arş. Gör Şebnem Sevil ARPACI’ya, tez çalışması boyunca laboratuvar araç gereçlerinden yararlanmama imkan sağlayan Bursa Teknik Üniversitesi’ne teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın tüm aşamalarında her zaman yanımda olan ve beni destekleyen aileme ve sevdiklerime teşekkür ederim.

Ocak 2021

Merve CAMBAZOĞLU

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vi
KISALTMALAR	viii
SEMBOLLER	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET	xiii
SUMMARY	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1 Ahşabın Temel Yapısı.....	4
1.1.1 Selüloz	5
1.1.2 Hemiselüloz.....	5
1.1.3 Lignin	6
1.1.4 Ekstraktif maddeler	7
1.2 Ahşap Malzemenin Fiziksel ve Mekanik Özellikleri.....	7
1.2.1 Ahşap malzemenin fiziksel özellikleri.....	7
1.2.2 Ahşap malzemenin mekanik özellikleri.....	8
1.3 Tez Çalışmasında Kullanılan Ladin Ağaç Türü Odununun Özellikleri.....	9
1.4 Ahşap Malzemeyi Bozunduran Faktörler	10
1.4.1 Biyotik faktörler.....	10
1.4.2 Abiyotik faktörler	12
1.5 Ahşap Malzeme Koruma Metotları	14
1.5.1 Emprenye işlemleri	14
1.5.2 Yüzey koruma işlemleri.....	16
1.5.3 Kurutma yöntemleri	16
1.6 Ahşap Koruma Endüstrisinde Yeni Yöntemler	16
1.6.1 Ahşap modifikasyon yöntemleri	17
1.6.1.1 Kimyasal modifikasyon	19
1.6.1.2 Fiziksel modifikasyon.....	22
1.6.1.3 Enzimatik modifikasyon	22
1.6.1.4 Termal modifikasyon	23
2. LİTERATÜR ÖZETİ	24
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	28
3.1 Ağaç Malzeme Temini ve Örnek Hazırlama	28
3.2 Polikaprolakton Özellikleri.....	29
3.3 Modifikasyon İşlemleri	30
3.3.1 Polikaprolakton ile modifikasyon işlemi	30
3.4 Mekanik Testler	33
3.4.1 Eğilme direnci ve elastikiyet modülü	33
3.4.2 Liflere paralel basınç direnci	33

3.5 Doğal Dış Ortam Testi	34
3.6 Yüzey Pürüzlülük Ölçümü.....	35
3.7 Renk Ölçümü	36
3.8 Makroskopik Değişimler	37
3.9 ATR-FTIR Analizleri.....	37
3.10 İstatistik Analiz	37
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR	38
4.1 Ağırlık ve Hacim Artış (%) Değerlerine Ait Bulgular.....	38
4.2 Doğal Dış Ortam Testine Ait Bulgular	40
4.2.1. Renk değişimine ait bulgular.....	40
4.2.2 Pürüzlülük değişimine ait bulgular	46
4.2.3 ATR - FTIR analizine ait bulgular	49
4.2.4 Makroskopik bulgular	52
4.2 Mekanik Testlere Ait Bulgular	54
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	59
KAYNAKLAR	62
ÖZGEÇMİŞ	73

KISALTMALAR

ATR	: Attenuated total reflectance
DMF	: Dimetilformamid
DMDHEU	: Dimetilol dihidroksi etilen üre
DP	: Polimerizasyon derecesi
ED	: Eğilmede direnci
EEM	: Eğilmede elastikiyet modülü
FT-IR	: Fourier dönüşümü kızıl ötesi
LDN	: Lif doygunluk noktası
LPBD	: Liflere paralel basınç direnci
PCL	: Polikaprolakton
UV	: Ultraviyole

SEMBOLLER

Δa^*	: Kırmızı-yeşil renk değerindeki değişim
Δb^*	: Sarı-mavi renk değerindeki değişim
ΔL^*	: Açıklık-koyuluk renk değerindeki değişim
ΔE^*	: Toplam renk değişimi
$^{\circ}C$: Santigrat derece
cm^3	: Santimetreküp
g	: Gram
kg	: Kilogram
kg/m^3	: Kilogram/metreküp
N/mm^2	:Newton/milimetrekare

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1: Emprenye işleminde kullanılan maddeler ve özellikleri (Tsoumis, 1991).	15
Çizelge 3.1: Tez çalışmasında kullanılan örnek sayıları ve uygulanan testler.....	29
Çizelge 3.2: Bursa ili Yıldırım ilçesine ait ay bazlı iklimsel parametreler.	35
Çizelge 4.1: Örneklerin ağırlık artış ve hacim artış değerleri (%).	39
Çizelge 4.2: Ağırlık artış ve hacim artış değerlerinin basit varyans analizi sonucu.	40
Çizelge 4.3: Ağırlık artış ve hacim artış değerlerinin Duncan homojenlik grupları.	40
Çizelge 4.4: Örneklerin ΔL^* değerleri.	42
Çizelge 4.5: Örneklerin Δa^* değerleri.	43
Çizelge 4.6: Örneklerin Δb^* değerleri.	43
Çizelge 4.7: Örneklerin ΔE^* değerleri.	43
Çizelge 4.8: 9. ay sonundaki toplam renk değişimi değerlerinin basit varyans analizi sonucu.	45
Çizelge 4.9: Toplam renk değişimi değerlerinin Duncan homojenlik grupları.....	45
Çizelge 4.10: Örneklerin pürüzlülük değerleri (Ra).....	47
Çizelge 4.11: Örneklerin pürüzlülük değerleri (Rq).	47
Çizelge 4.12: Örneklerin pürüzlülük değerleri (Rz).....	48
Çizelge 4.13: Örneklerin ortalama mekanik test değerleri.....	56
Çizelge 4.14: Mekanik test değerlerinin basit varyans analizi sonucu.....	58
Çizelge 4.15: Mekanik özelliklerin Duncan homojenlik grupları.	58

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Ahşap malzemenin kimyasal bileşenleri (Fengel ve Weneger, 1984).	4
Şekil 1.2: Ahşap hücre çeperinde bulunan selüloz, hemiselüloz ve lignin miktarlarının gösterimi (a-Selüloz, b-Hemiselüloz, c-Lignin) (Rowell, 2005).	5
Şekil 1.3: Selüloz zincirinin kimyasal yapısı.	5
Şekil 1.4: Hemiselülozun kimyasal yapısı.	6
Şekil 1.5: Ligninin kimyasal yapısı.	7
Şekil 1.6: Mekanik özelliklerin ahşap malzemenin lif yönü ile ilişkisi (Kollmann ve Cote, 1968).	9
Şekil 1.7: Ahşap malzemeyi (toprak üstü-toprak altı) bozunduran faktörler (Temiz, 2005).	10
Şekil 1.8: Ahşabın fotodegradasyon prensibi (Feist ve Hon, 1984).	13
Şekil 1.9: Farklı modifikasyon türlerinde hüresel bağlanmanın şematik gösterimi. (a) ve (c): enzimatik modifikasyon, (d) ve (e): kimyasal modifikasyon, (b): lümen doldurulması-fiziksel modifikasyon (Narimoto ve Gril, 1993).	18
Şekil 1.10: Ahşabın asetillendirilme reaksiyonu (Tomak ve Yıldız, 2010).	20
Şekil 2.1: Ahşap hücre çeperi ile polikaprolakton monomerinin polimerizasyon şeması (Li ve diğ, 2018).	24
Şekil 2.2: Modifiyeli örneklerin boyut değişimleri, SEM ve FTIR analizleri (a:kontrol, b: modifiyeli örnek).	25
Şekil 2.3: Kaprolakton ile modifiye edilen örneklerin raman analizleri (Ermeýdan ve diğ, 2014a).	27
Şekil 3.1: Boyutlandırılmış ladin test örnekleri.	28
Şekil 3.2: Kumpas ile ölçüm.	31
Şekil 3.3: Vakum sistemi.	31
Şekil 3.4: İş akış şeması.	32
Şekil 3.5: Örneklerin folyo ile sarılması.	32
Şekil 3.6: Orbital çalkalayıcı.	32
Şekil 3.7: Eğilme direnci test düzeneği.	33
Şekil 3.8: Universal test cihazı.	34
Şekil 3.9: Dış ortam test düzeneği.	35
Şekil 3.10: Yüzey pürüzlülük cihazı.	36
Şekil 3.11: Renk ölçüm cihazı.	36
Şekil 3.12: FTIR analiz cihazı.	37
Şekil 4.1: Örneklerin ağırlık artış (%) değerleri.	39
Şekil 4.2: Örneklerin hacim artış (%) değerleri.	39
Şekil 4.3: Örneklerin test süresi boyunca ΔL^* değişim değerleri.	44
Şekil 4.4: Örneklerin test süresi boyunca Δa^* değişim değerleri.	44
Şekil 4.5: Örneklerin test süresi boyunca Δb^* değişim değerleri.	44

Şekil 4.6: Örneklerin test süresi boyunca ΔE^* değişim değerleri.	45
Şekil 4.7: Örneklerin test süresi boyunca R_a değişim değerleri.	48
Şekil 4.8: Örneklerin test süresi boyunca R_q değişim değerleri.	48
Şekil 4.9: Örneklerin test süresi boyunca R_z değişim değerleri.	49
Şekil 4.10: Modifikasyon sonrası örneklerin doğal dış ortam testi sonrası FTIR spektrası.	50
Şekil 4.11: Örneklerin dış ortam koşullarında 1.ay sonrası FTIR spektrası.	51
Şekil 4.12: Örneklerin dış ortam koşullarında 5.ay sonrası FTIR spektrası.	51
Şekil 4.13: Örneklerin dış ortam koşullarında 9.ay sonrası FTIR spektrası.	52
Şekil 4.14: Örneklerde makroskopik değişimler.	53
Şekil 4.15: Kontrol örneklerinde makro çatlak oluşumu.	54
Şekil 4.16: Liflere paralel basınç direnci değerleri.	56
Şekil 4.17: Eğilme direnci değerleri.	57
Şekil 4.18: Eğilmede elastikiyet modülü değerleri.	57



ε-KAPROLAKTON İLE MODİFİYE EDİLEN ODUNUN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN VE DOĞAL DIŞ ORTAM KOŞULLARINA KARŞI DAYANIMININ BELİRLENMESİ

ÖZET

Son yıllarda artan çevresel kaygılar nedeni ile ahşap koruma endüstrisinde, modifikasyon işlemlerine ilgi artmaktadır. Bazı emprenye maddelerinin toksik özelliklerinin insan sağlığına zarar vermesi, emprenye işlemi uygulanmış ahşap malzemenin bertarafı sırasında çevrede zehirlilik etkisi yaratması ahşap modifikasyon yöntemlerine yönelimin temel sebeplerindendir. Modifikasyon işlemleri ahşabın biyotik ve abiyotik zararlılara karşı korunmasında etkili bir yöntemdir. Çalışmada kullanılan polikaprolakton polimeri, biyobozunur olması, ahşap malzemeye hidrofobik özellik kazandırması ve çevre dostu olması ile öne çıkmaktadır.

Bu çalışmada %100 ve %70 polikaprolakton polimeri ile ladin örnekleri kütleme metodu uygulanarak modifiye edilmiş ve örneklerin 9 ay boyunca doğal dış ortam koşullarına karşı dayanımları belirlenmiştir. Ayrıca bazı mekanik özelliklerde meydana gelen değişimler analiz edilerek polikaprolakton uygulamalarının son kullanım yerinde mekanik direnç istenen alanlarda kullanılabilirliği incelenmiştir. Örneklerin ağırlık ve hacim (%) artış değerleri ve doğal dış ortam testi sonrası renk, pürüzlülük değerleri belirlenmiştir. Doğal dış ortam koşullarına bırakılan örneklerin yüzey kimyasında meydana gelen değişimler ise FT-IR spektroskopisi ile incelenmiştir.

Örneklerin ağırlık ve hacim (%) artış değerlerinde %100 monomerli grup daha yüksek değerler vermiştir. Renk parametrelerinde yüzeyin ΔL^* değerlerindeki değişim ile pürüzlülük değerlerindeki değişim modifiyeli örneklerde kontrole kıyasla az bulunmuş olup yüzeyler daha iyi korunmuştur. FT-IR spektroskopisi, yüzey kimyasındaki değişimin modifiyeli gruplarda kontrole kıyasla daha az olduğunu göstermiştir. Modifikasyon işlemi, örneklerin liflere paralel basınç direncini, eğilme direncini ve elastikiyet modülünü azaltmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ladin, modifikasyon, kütleme, doğal dış ortam testi, polikaprolakton.

DETERMINATION OF MECHANICAL PROPERTIES AND NATURAL WEATHERING RESISTANCE OF ϵ -CAPROLACTONE MODIFIED WOOD

SUMMARY

Due to the increasing environmental concerns in the recent years, chemical modification methods are gaining an importance in wood protection industry. The main reasons for this are the toxic properties of the traditional wood preservatives to human health and to the environment during the disposal of the impregnated wood. Modification processes are an effective method for protecting wood against biotic and abiotic degrading factors. The ϵ -caprolactone used in the study is a biodegradable, and an environmental friendly polymer with its hydrophobic properties.

In this study, spruce wood samples were modified with polycaprolactone polymer by curing method, and the resistance of the modified samples against natural weathering agents was determined. In addition, some mechanical properties of the modified samples were examined to determine the usability of polycaprolactone modified wood in the areas where mechanical resistance is required. The weight and volume (%) increase of the samples, and the color and roughness changes of the samples after the natural weathering test were determined. Furthermore, changes in surface chemistry of the weathered samples were investigated by FT-IR spectroscopy.

100% monomer modified samples had higher weight percent gain and volumetric swelling than 70% monomer modified samples. The change in ΔL^* and roughness values of the surface was found to be less in the modified samples compared to the control, and this clearly showed the surfaces were protected by modification process. FT-IR spectroscopy showed that change on the surface chemistry was found to be less in modified samples than control samples. However modification process decreased compressive strength parallel to the fibers, flexural strength and modulus of elasticity of samples.

Key Words: Spruce, modification, curing, natural weathering, polycaprolactone.

1. GİRİŞ

Ahşap malzeme, insanoğlunun kullandığı en önemli doğal kaynakların başında gelmektedir. Anizotropik yapıya sahip olan ahşap, organik kökenli, lifli ve heterojen yapıda bir malzemedir (Fengel ve Wegener, 1984). Yenilenebilir bir kaynak olan ahşaba değer kazandıran birçok unsur vardır. Ahşabın çevre dostu oluşu, yaygın olarak bulunabilmesi, hazırlanma aşamasındaki düşük enerji sarfiyatı, iyi ısı ve ses yalıtımı, ağırlık/direnç oranının diğer yapı malzemelerine kıyasla üstün oluşu (Tomak, 2011), sertlik ve elastikiyet özelliklerinin iyi oluşu, iyi vida ve çivi tutma özellikleri, iyi yapışma kabiliyeti gibi nitelikleri bu malzemeyi değerli kılmaktadır. Ahşap malzeme, sahip olduğu tüm bu özellikler neticesinde geçmişten günümüze binlerce kullanım alanı bulmuştur (Bozkurt ve Göker, 1996).

Ahşap malzemenin sahip olduğu tüm bu olumlu özelliklerin yanında olumsuz özellikleri de bulunmakta ve bu özellikler ahşabın doğal yapısından kaynaklanmaktadır. Ahşabın anizotropik bir malzeme (radyal, teğet ve boyuna yönde farklı çalışma oranları) olmasından dolayı ahşapta boyutsal değişimler meydana gelmektedir (Bozkurt ve diğ, 1993). Hücre çeperinin kimyasal yapısı nedeni ile ahşap malzeme çevresel koşulların değişmesi ile nem veya su alışı vermesi yapmaktadır (Fengel ve Wegener, 1984). Ahşapta meydana gelen su veya nem alıp verme durumu sonucunda şişme veya daralma gözlenmekte ve bu döngü devam ettikçe ahşapta çatlaklar meydana gelmektedir (Rowell ve Banks, 1985). Bunun yanı sıra ahşap malzeme doğal koşullar altında gereken önlemler alınmadığı takdirde biyotik (mantar, böcek, termit, bakteri, deniz zararlıları vb.) ve abiyotik (hava koşulları, kimyasal ve mekanik etkenler, yangın vb.) faktörlerin etkisi ile degradasyona uğrayabilmektedir (Terzi, 2008). Ahşap degradasyonunun engellenmesi, mikroorganizmaların gelişimi ve büyümesi için gerekli olan rutubet, sıcaklık, oksijen, uygun besin ortamı ve mineral veya vitamin benzeri temel ihtiyaçların engellenmesi mantığına dayanmaktadır (Koski, 2008; Tomak, 2011). Ahşap malzemenin mantarlar, böcekler ve oyucu deniz organizmaları gibi biyotik zararlılar ve rutubet, dış ortam koşulları, kuvvetli asit ve bazlar gibi abiyotik etkenlere karşı

dirençli bir yapısının olmaması sebebi ile emprenye edilerek kullanılması gerekmektedir (Bozkurt ve diğ, 1993; Yıldız, 2005; Tomak, 2011).

Odun koruma alanında 20. yüzyılın başlarından günümüze kadar uzanan süreçte temel değişim odun koruma maddelerinde meydana gelmiştir. CCA (bakır-krom-arsenik) ve kreozot ahşap malzemenin emprenye edilmesinde en çok tercih edilen maddeler olmuştur (Yıldız, 2005). Bileşimlerinde arsenik, krom gibi zehirli biyositler bulduran kimyasal maddelerin ahşap kullanım ömrü sırasındaki zehirlilik etkilerinin yanı sıra kullanım ömrünü tamamlamış ahşap malzemelerin bertaraf edilmesi noktasında da çevreye olumsuz etkileri bulunmakta, bu durum çevresel baskılara neden olmaktadır (Gezer, 2003; Humar ve diğ, 2005). Arsenik içeren CCA'lı ahşap malzemenin kullanımı ve atıl haldeyken yeniden değerlendirilmesi 2003 yılından itibaren Kanada'daki Atık Yönetimi ve Düzenleme Kurumu (PMRA) ile Amerika'daki Çevre Koruma Örgütü (EPA) tarafınca sınırlandırılmış, bu karar Avrupa Birliği Ülkeleri ve Batı Avrupa Ahşap Koruma Enstitüsü (WEI-IEO) tarafından da kabul edilmiştir (Gezer, 2003; EPA, 2010; Tomak, 2011). ABD'nin Wisconsin eyaletindeki Orman Ürünleri Laboratuvarının (Forest Product Laboratory FPL) çalışmalarına göre ortalama 30 yıl hizmet ömrü baz alındığında yılda yaklaşık 6 milyon m³ emprenye edilmiş masif ahşap katı atık döngüsüne karışmaktadır. Bu miktarın 2020 yılı itibari ile yılda 19 milyon m³ olması öngörülmektedir. Bu derece büyük miktardaki emprenye edilmiş ve hizmet ömrünü tamamlamış ahşap malzemenin değerlendirilmesi veya bertaraf edilmesi ciddi ve maliyetli çalışmalar gerektirmektedir (Felton ve De Groot, 1996). Tüm bu sorunlar göz önüne alındığında ve son on yıllarda giderek artan çevresel kaygılar ile birlikte çevre, insan ve tüm canlılar üzerinde toksik etki yaratan emprenye maddelerinin kullanımı sınırlandırılmış ve odun koruma endüstrisi emprenye yöntemlerine yeni ve çevre dostu alternatifler geliştirmeye mecbur kılınmıştır.

Doğada pek çok ağaç türü öz odun oluşturarak biyolojik tahribatlara karşı dayanımı ve boyutsal kararlılığı sağlayabilmektedir (Hillis, 1971). Söz konusu dayanım ağaç türüne göre farklılık göstermektedir. Özellikle tropik bölgelerde yetişen geniş yapraklı türlerde iroko (*Chlorophora excelsa*) (Scheffer, 1966), tik (*Tectona grandis*) (Kokutse ve diğ, 2004) gibi ağaç türleri biyolojik bozunmalara karşı oldukça dayanıklı öz oduna sahiptirler. Fakat bu doğal dayanıklılığa sahip ağaç türleri, sürekli kesimler neticesinde yağmur ormanlarında azalmaya sebep olmakta ve bu azalma söz

konusu türlerde fiyat artışı meydana getirmektedir (Cook ve diğ, 1990; Hill, 2006; Hasler ve diğ, 2009). Biyolojik bozunmalara karşı doğal dayanıklılığı tropik türler kadar etkili olmayan ağaç türlerinin ise korunma yöntemleri uygulanarak kullanılması gerekmektedir. Doğal dayanıklılığı düşük olan ağaç türlerinin dış ortam koşullarında uzun hizmet ömrü sağlaması için biyotik ve abiyotik etkenlere karşı direnç sağlayan ve aynı zamanda çevreye karşı herhangi bir toksik etki göstermeyen modifikasyon yöntemlerinin uygulanması elzemdir.

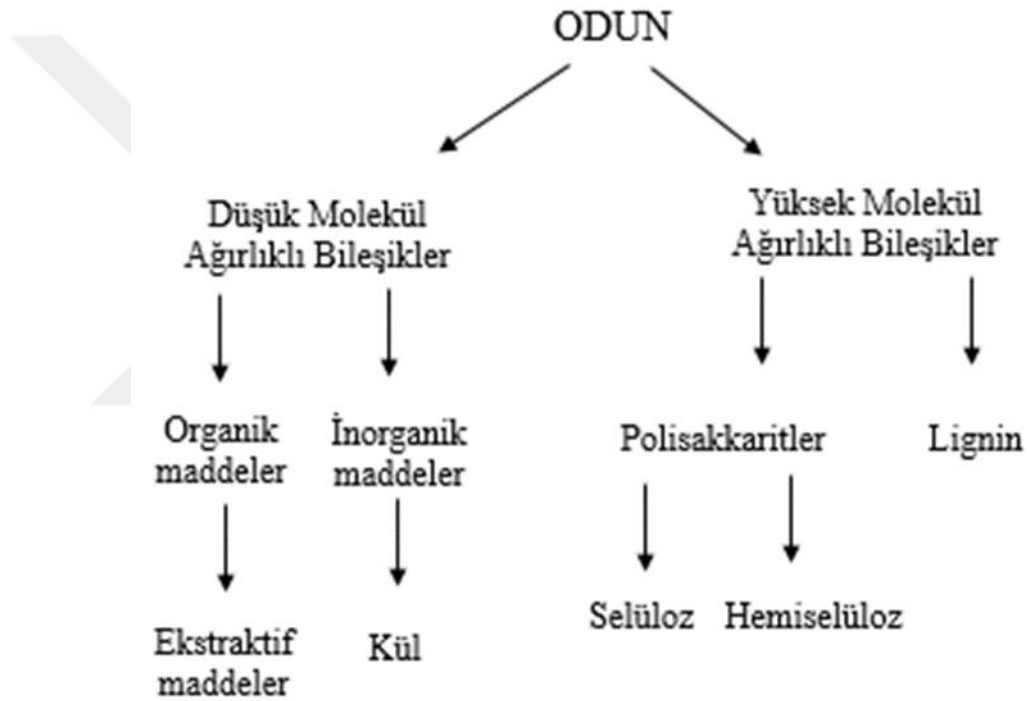
Bu tez çalışmasının amacı, ülkemizde ticari kullanım oranı yüksek ağaç türlerinden biri olan ladin ahşap örneklerinin yeni geliştirilmiş modifikasyon yöntemi olarak adlandırabileceğimiz *in-situ* ϵ -kaprolakton polimerizasyon işlemine tabi tutularak modifiye edilmesidir. Çalışmada, bu yöntem ile modifiye edilmiş ladin örneklerinin doğal dış ortam koşullarına karşı dayanımı ve ayrıca modifikasyon işleminin ladin örneklerinin mekanik özelliklerini nasıl etkilediği araştırılmıştır. Tez çalışmasında kullanılan ve kimyasal modifikasyon işlemi olan yöntem, su itici bir monomer olan ϵ -kaprolakton moleküllerinin, halka açılma polimerizasyonu ile ahşap hücre çeperi içerisindeki OH- gruplarına bağlanması prensibine dayanmaktadır. Söz edilen modifikasyon yöntemi literatüre son yıllarda girmekle birlikte önceki çalışmalarda (Ermeydan ve diğ, 2012, 2014a,b) modifiyeli örneklerdeki düşük ağırlık kazanımına karşın yüksek boyut stabilizasyonu dikkat çekmektedir.

Bu tez çalışmasının başlıca amaçları şu şekilde sıralanabilir;

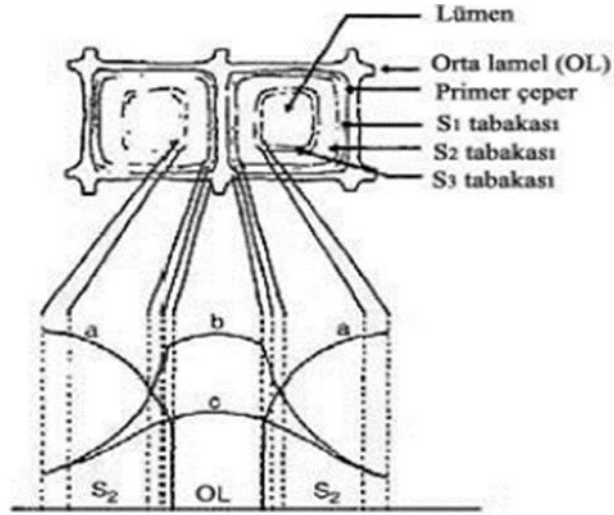
- Ülkemizde ticari kullanım oranı yüksek ağaç türlerinden olan ladin ahşap malzemeye ekonomik değer kazandırma potansiyeli olan yeni modifikasyon yöntemleri geliştirebilmek,
- Ahşap koruma endüstrisinde kullanılan klasik koruma metotlarına (emprenye) çevre dostu, geri dönüşüm imkanı sunan alternatif yöntemlerin geliştirilmesine katkı sağlamak,
- Modifikasyon işleminde kullanılan ve doğal biyobozunur bir polimer olan kaprolaktonun toprak üstü dış ortam koşullarında kullanılan ahşap malzemelerin korunmasında kullanılabilirliğini belirlemek,
- Su itici molekül ve polimerin ahşap hücre çeperi içerisine girerek, mekanik özelliklerde meydana gelecek olası iyileşmelere ilişkin sağlanacak veri tabanı ile literatüre ve ilgili diğer akademik çalışmalara katkı sağlamaktır.

1.1 Ahşabın Temel Yapısı

Ahşap malzeme temel olarak selüloz, hemiselüloz ve ligninden meydana gelmektedir. Bu bileşenlerin oranları, ağaç türüne, yaşına ve yetiştiği çevrenin özelliklerine göre değişiklik göstermekle birlikte, selüloz %40-50, lignin %20-35, hemiselüloz %15-35 ve ekstraktif maddeler %5-20 oranında değişmektedir (Günay, 2007; Tomak, 2011). Ayrıca Şekil 1.2’de gösterildiği gibi hücre çeperinin tabakalarında bulunma oranları farklılık göstermektedir. Ahşap temel bileşenlerinin yanı sıra düşük oranda ekstraktif madde olduğu gibi bir miktarda kül bulunmaktadır (Şekil 1.1) (Hafizoğlu, 1987; Rowell, 1990).



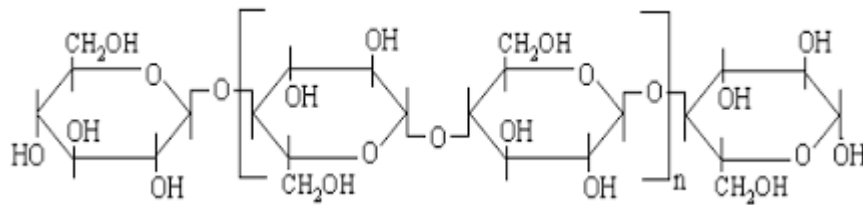
Şekil 1.1: Ahşap malzemenin kimyasal bileşenleri (Fengel ve Weneger, 1984).



Şekil 1.2: Ahşap hücre çeperinde bulunan selüloz, hemiselüloz ve lignin miktarlarının gösterimi (a-Selüloz, b-Hemiselüloz, c-Lignin) (Rowell, 2005).

1.1.1 Selüloz

Selüloz, ahşap malzemenin fiziksel ve direnç özelliklerinden sorumlu temel bileşendir (Bozkurt ve Göker, 1996; Bozkurt ve Erdin, 2000). 1,4 β -glukozidik şeker bağları ile bağlanmış olan selüloz, yüksek moleküler ağırlıklı doğrusal bir polimerdir (Şekil 1.3) (Miller, 1999). Ahşapta temel bileşenlerden biri olan selüloz farklı uzunlukta moleküller halinde bulunmakta olup polimerizasyon derecesi (DP) ortalama olarak 10.000'dir (Bozkurt ve Göker, 1996). Kristal ve amorf olmak üzere peş peşe dizilmiş iki farklı yapı gösteren bölgeden oluşan selüloz molekülleri birbirine kuvvetli hidrojen bağları ile bağlanır (Nupponen, 2005). Ayrıca selüloz zincirinde bulunan OH- grupları farklı bir selüloz zincirinin OH- grupları ile bağlanabilmektedir. Bu OH- grupları su moleküllerini de çekebilmektedirler. Bu özelliği ile selüloz hidrofilik (suyu çeken) yapıda bir madde olarak adlandırılmaktadır (Eroğlu ve Usta, 2000).

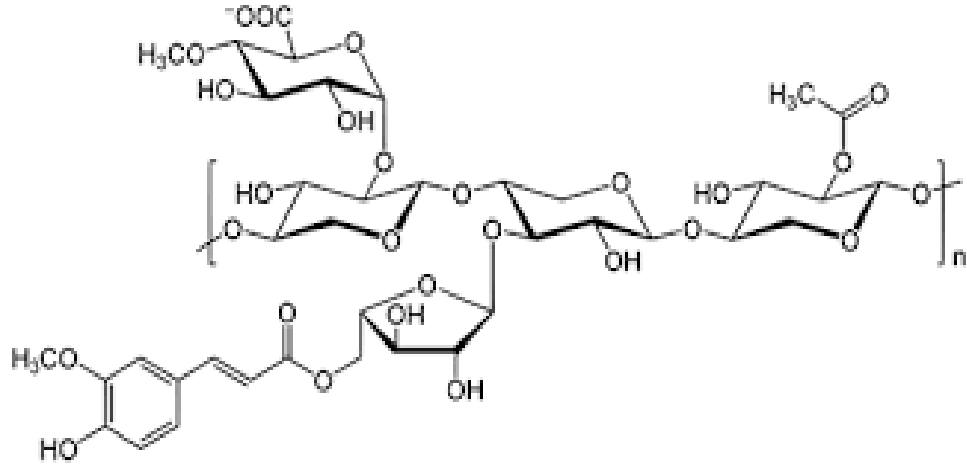


Şekil 1.3: Selüloz zincirinin kimyasal yapısı.

1.1.2 Hemiselüloz

150-200 gibi selüloza kıyasla daha düşük polimerizasyon derecesine (DP) sahip olan hemiselüloz, selüloz mikrofibrilleri arasında bulunmaktadır. Kimyasal yapısı

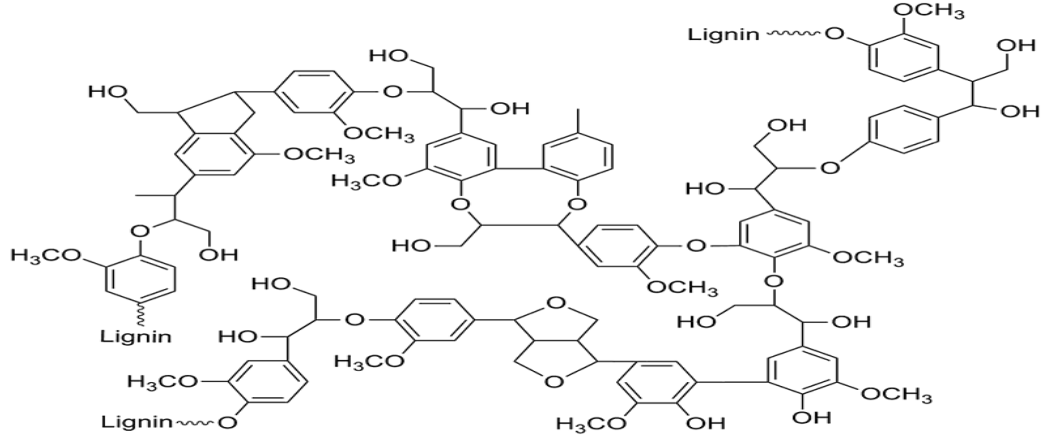
dallanmış formdadır (Şekil 1.4) (Rowell, 1990; Sjöström, 1993). Molekül zinciri β -D-mannopiranoz ve β -D-glukopiranoz birimlerinden oluşmaktadır (Nupponen, 2005). Ayrıca hemiselülozlar, selüloz ve lignin arasındaki bağlantılardır (Fenger ve Weneger, 1984). Hemiselülozlar hidrofilik yapıya sahiptirler.



Şekil 1.4: Hemiselülozun kimyasal yapısı.

1.1.3 Lignin

Lignin dünya üzerinde en çok bulunan aromatik polimerlerdendir (Sarkanen ve Ludwig, 1971). Selülozu çevreleyen bir matris oluşturan lignin, odunsu bitki hücre çeperinin %15-30'unu oluşturmaktadır (Edwards ve diğ., 1993). Ahşap temel bileşenlerinden olan lignin, hücreleri birbirine bağlama görevi görerek hücreye sağlamlık, dayanıklılık ve elastikiyet kazandırmaktadır (Bostancı, 1987). Bununla birlikte ahşap malzemenin ultraviyole (UV) bozunması ile meydana gelen karakteristik renk değişiklikleri lignin yapısında bol miktarda bulunan fenolik bileşiklerden kaynaklanmaktadır (Temiz, 2005). Hücre çeperleri arasındaki orta lamel lignin miktarı bakımından zengindir (Bozkurt ve Göker, 1996). Hücre çeperindeki lignin basınç direncini arttırarak hücreye hidrofobik özellik kazandırmada önemli rol oynamaktadır (Bozkurt ve Erdin, 2000). Ligninin kimyasal yapısı tam olarak aydınlatılamamakla birlikte fenilpropan amorf yapısı Şekil 1.5'te gösterilmiştir.



Şekil 1.5: Ligninin kimyasal yapısı.

1.1.4 Ekstraktif maddeler

Ahşap kimyasal yapısında hücre çeperinin temel bileşenlerinin yanında bu bileşenlerden daha düşük molekül ağırlığına sahip bileşenler de mevcuttur ve bunlar ekstraktif madde olarak adlandırılmaktadırlar (Gindl ve Teischinger, 2003; Papadopoulos, 2005). Bunlar genel olarak şekerler, terpenler, reçineler, polifenoller, yağ asitleri ve tanenlerdir (Walker, 2006). Ekstraktif maddeler ahşapta öz odunda toplanmış olup ahşabın koku, renk, geçirgenlik, yoğunluk ve dayanıklılığını etkileyen özellikleri ahşaba kazandırmaktadırlar (Bozkurt ve Göker, 1996).

1.2 Ahşap Malzemenin Fiziksel ve Mekanik Özellikleri

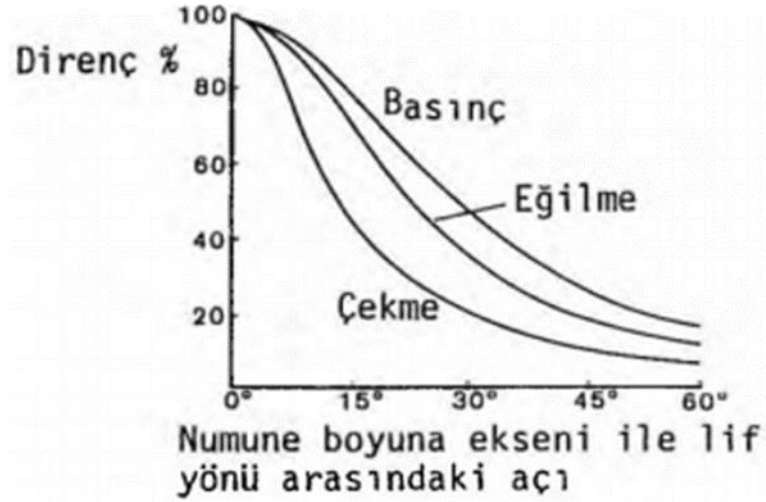
1.2.1 Ahşap malzemenin fiziksel özellikleri

Ahşap malzemenin fiziksel özellikleri; hacim-ağırlık, kapilarite (yüzey gerilimi), sorpsiyon (ahşabın su alıp verme özelliği), özgül ağırlık, rutubet miktarı, geçirgenlik, lif doygunluk noktası (LDN), sıcaklık, elektriksel, termik ve akustik özellikler olarak sıralanmaktadır (Kollmann ve Cote, 1968; Bozkurt ve Göker, 1987; Tsoumis, 1991; Rowell, 1995). Rutubet, ahşap malzemenin fiziksel özelliğini doğrudan etkilemektedir. Normal koşullar altında %12-15 aralığında neme sahip olan ahşap malzemede bu oranın artması ile mekanik direnç özelliklerinde azalma gözlenmektedir (Miller, 1999). Ayrıca lif doygunluk noktası da ahşap malzemede kritik rol oynamaktadır. Hücre çeperi LDN'ye kadar genişleyip şişmekte, LDN altında ise liflerde daralma meydana gelerek ahşap malzeme daralmaktadır (Rowell, 1995). Ayrıca ahşap malzemenin yoğunluğu arttıkça daralma ve genişleme yüzdeleri artarken (Bektaş ve Güler, 2001; Pliura ve diğ., 2005; Bal ve Bektaş, 2018) direnç

özelliklerinde artış gözlenmektedir (Kollmann ve Cote, 1968; Malkoçoğlu 1994; Bozkurt ve Erdin 1995). Akustik, termik ve elektriksel özellikler de ahşap malzeme yoğunluğundan etkilenmektedir (Kollmann ve Cote, 1968).

1.2.2 Ahşap malzemenin mekanik özellikleri

Ahşap malzemeyi dış etkenlere karşı şekil değiştirmeye zorlayan kuvvetler, ahşabın mekanik özellikleri olarak adlandırılmaktadır (Çetin ve Gündüz, 2017). Anizotropik yapıya sahip ahşap materyalde; boyuna (lif yönüne paralel), radyal (özden kabuğa uzanan) ve teğet (yıllık halkalara paralel) olmak üzere üç ana yön mevcuttur ve bu yönlerin çalışma oranları farklılık göstermektedir. Bu durum ahşabın mekanik özelliklerini etkilemektedir. Ayrıca, ahşabın liflere paralel yönü ile liflere dik yönündeki direnç özellikleri arasında büyük farklar mevcuttur. Liflere paralel çekme direnci, liflere dik çekme direnci ile kıyaslandığında taze haldeki ahşapta 25:1, hava kurusu ahşapta 45:1 oranı söz konusudur (As ve Dünder, 1991). Ahşap malzeme ne kadar homojen ve yoğun olursa liflere paralel ve dik yöndeki direnç farkları o derece az olacaktır (Kollmann ve Cote, 1968). Ahşap malzemenin basınç direncindeki farklar bu derece fazla olmamakla birlikte, liflere paralel basınç direnci, liflere dik basınç direncinden 6-10 kat daha yüksektir (As ve Dünder, 1991). Elastikiyet modülü değeri, en yüksek değeri liflere paralel yönde verirken, radyal yönde daha düşük, teğet yönde ise en düşük değeri vermektedir (Şirin ve Aydemir, 2016). Basınç, çekme ve eğilme dirençlerinin, ahşap malzeme lif yönünden etkilenme dereceleri Şekil 1.6'da gösterilmiştir. Ahşap heterojen bir malzeme olduğu için enine kesitte bulunan öz odun ile diri odun bölgelerinde farklılıklar mevcuttur. Ayrıca genç odun ve olgun odun oluşumları da mekanik özellikler açısından farklılık göstermektedir. Genç odun yapısının S2 çeper tabakasındaki mikrofibril açılarının olgun oduna kıyasla fazla olması nedeni ile mekanik özellikleri daha düşüktür (Arslan ve Deniz, 2009). Genel olarak ağaç yaşı arttıkça S2 tabakasındaki mikrofibril açısının azaldığı, özgül ağırlığın arttığı ve bunlarla ilişkili olarak ahşabın mekanik özelliklerinin iyileştiği gözlenmiştir (Larson ve diğ., 2001). Son olarak, uzun süre yüksek sıcaklığa maruz kalan ahşabın direnci düşmekte, darbe dayanımında yüksek oranda azalma görülmektedir (Desch ve Dinwoodie, 1996). Ahşap malzemelerin mekanik özellikleri, direnç, sertlik ve elastikiyet deneyleri uygulanarak belirlenebilmektedir (Örs ve Keskin, 2001).



Şekil 1.6: Mekanik özelliklerin ahşap malzemenin lif yönü ile ilişkisi (Kollmann ve Cote, 1968).

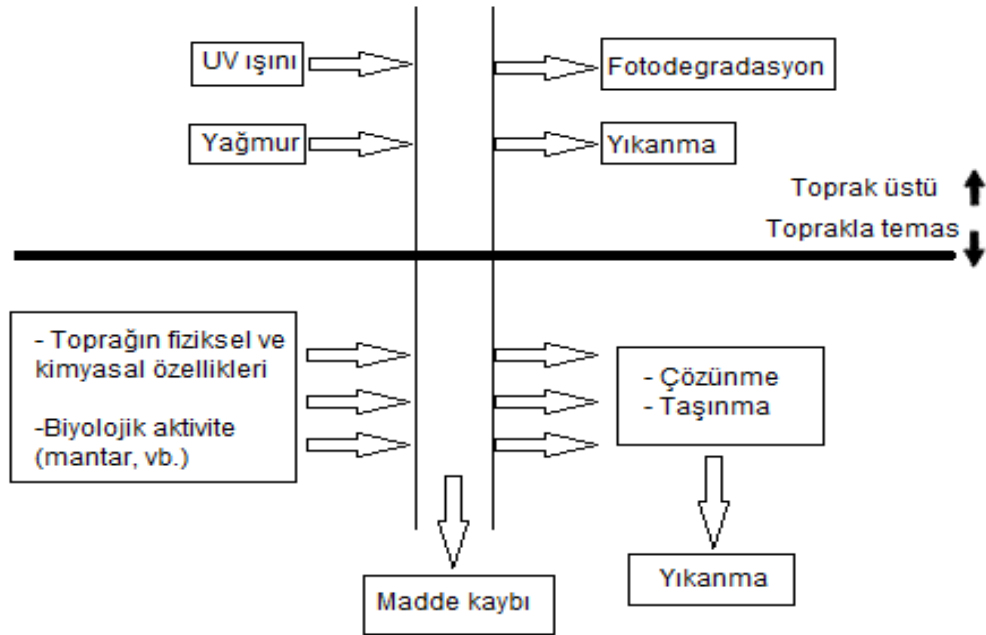
1.3 Tez Çalışmasında Kullanılan Ladin Ağaç Türü Odununun Özellikleri

Türkiye orman ürünleri endüstrisinde hammadde olarak kullanılan en yaygın türlerimizden biri olan ladin (*Picea orientalis*) bu tez çalışmasında kullanılmıştır. Ladin ağaç türü çok çeşitli kullanım alanlarına sahiptir. Ladin, kolay işlenebilirliği, hafif oluşu, yüksek dayanımı, vida tutma, çivileme ve yapıştırma özelliklerinin iyi olmasından dolayı selüloz ve kağıt sanayiinden (Akgül, 1970) doğrama ve kaplamacılık, ambalaj sandığı, maden ocakları ve uçak yapımına (Erkuloğlu, 1989) kadar geniş bir kullanım yelpazesine sahiptir. Ayrıca akustik özelliklerinin iyi olması nedeniyle müzik aleti yapımında da tercih edilmektedir (Erkuloğlu, 1989; Can, 2011). Özellikle odun hamuru ve selüloz üretiminde önemli bir yere sahiptir (Akgül, 1970). Bu türün kabuğunda bulunan sepi maddesi, yapraklarından elde edilen eterik yağlar ve reçinesi birçok alanda faydalanılan yan ürünleri olmaktadır (Anşin, 1988).

Ladin ağaç türünün tam kuru özgül ağırlığı ortalama $0,406 \text{ g/cm}^3$, ortalama hacim yoğunluk değeri ise 359 kg/m^3 'tür. Ladin açık renkli, sarımsı öz oduna sahip bir tür olduğundan öz odun ve diri odun ayırımını yapmak güçtür. Kurutma işlemleri kolaylıkla yapılan ladin ağaç türü orta yoğunlukta ve orta derece sertliktedir (Miller, 1999). Doğal dayanıklılık (ağaç malzemenin son kullanım yerinde mantar ve böceklerle karşı gösterdiği direnç) bakımından ise az dayanıklı sınıfta yer almaktadır (Bozkurt ve Erdin, 1990; Bozkurt ve diğ., 1993; Sivrikaya, 2008). Ayrıca güç emprenye edilebilen türler arasındadır (Richardson, 1978; Erkuloğlu, 1989; Bozkurt ve Erdin, 1990; Yalınkılıç, 1993).

1.4 Ahşap Malzemeyi Bozunduran Faktörler

Ahşap malzeme orman ekosisteminde çeşitli biyotik faktörlerle parçalanır ve bir dönüşüme uğrar (Terzi, 2008). Biyotik faktörler dışında kimyasal, mekanik ve atmosferik etkenleri içeren abiyotik faktör olarak adlandırılan etmenler de ahşap malzemeyi bozundurarak (Eriksson ve diğ, 2012), hizmet ömrünü azaltmaktadır (Bozkurt ve diğ, 1995). Ahşap malzemenin toprak üstü ve toprak altı kullanımlarında maruz kaldığı biyotik ve abiyotik faktörler Şekil 1.7’de gösterilmiştir. Kimyasal maddeler kullanılmadan alınan tedbirler ile ahşap malzeme belli sınırlarda korunabilmekte, biyotik ve abiyotik faktörlerin kuvvetli ve sürekli olması durumunda ise çeşitli kimyasal maddeler ve yöntemlerle emprenye edilerek kullanılması zorunlu hale gelmektedir (Kartal ve Imamura, 2004). Son kullanım yeri esas alınarak uygulanan koruma yöntemleri ile ahşap malzeme uzun yıllar kullanım sunabilmektedir.



Şekil 1.7: Ahşap malzemeyi (toprak üstü-toprak altı) bozunduran faktörler (Temiz, 2005).

1.4.1 Biyotik faktörler

Mantarlar, bakteriler, böcekler ve termitler ahşap malzemeyi bozunduran biyotik etmenler olarak tanımlanmaktadır. Ahşap, böcekler için besin maddesi, barınak veya yumurtlama yeri olmaktadır. Tüm durumlarda böcekler, ahşap içinde tüneller açarak farklı derecelerde tahribata sebep olurlar (Terzi, 2008). Kabuk böcekleri yüzeysel yollar açarak, teknik açıdan önemsenmeyen tahribata yol açmaktadır. Fakat yine

kabuk böcekleri ile taşınan mavi renk mantarı sporları ahşapta mavi renklenmeye neden olarak ahşabın ticari değerini düşürmektedir (Berkel, 1970). Diğer yandan ahşapta derin tüneller açan böcek türleri ahşabı ciddi ölçüde tahrip ederek neredeyse kullanılamaz hale getirmektedir.

Termitler bitki âleminde ve binalarda zarar yapan böceklerin en önemlilerinden biridir. Dünyada 2800'ü aşkın termit türü olduğu belirtilmektedir (Lewis, 1997). Genellikle tropikal ve alt tropikal bölgelerde yaşayan termitler, bitkilerin geri dönüşümü gibi önemli bir görev üstlenirler de ciddi boyutlarda ekonomik kayıplara neden olmaktadır (Meyer, 2005). Termitler, ahşap malzemede lifler yönünde galeriler açmaktadırlar. Bütün ağaç türlerinin diri odunları termit saldırılarına uğrayabilmektedir (Örs ve Keskin, 2001). Ayrıca, termitler ve marangoz karıncaları, ahşap malzemede yıllık halkaların birbirinden ayrılmasına neden olmakta ve bu durum esmer çürüklük mantarlarının meydana getirdiği tahribatın son evresine benzer oluşumlar ile karıştırılabilmektedir (Zabel ve Morrel, 1992).

Habitatlarına göre aerob ve anaerob olarak ayrılan bakterilerden, ilk sınıfta bulunan bakteri türleri gelişmek için oksijene ihtiyaç duymaktadırlar. İkinci sınıfta bulunan bakteri türleri ise oksijene ihtiyaç duymadan fermantasyon yapmaktadırlar. Anaerob bakteri sınıfı, suya doymuş ve toprakla temas eden ahşapta tahribata sebep olmaktadır. Uzun süreli bakteri saldırısı altında kalan ahşap malzemenin direnç özellikleri azalmaktadır (Bozkurt ve Erdin, 1997; Erdin, 2009). Ayrıca bakteriler nedeniyle ahşap malzemede renk değişimleri, büzülmeler ve ahşabın yüzey katmanlarında sertlik kaybı görülebilmektedir (Tsoumis, 1991).

Ahşap malzemeyi bozunduran biyotik faktörler arasında en etkili etmenlerden biri mantarlar olmaktadır. Çürüklük yapan mantarlar, dış ortam koşullarında kullanılan ahşap malzemenin hücre çeper bileşenlerini enzimleri sayesinde tahrip ederek ahşabın bütünlüğünü bozmakta ve bu sebeple ahşapta ciddi degradasyonlar meydana gelmektedir (Fengel ve Weneger, 1984). Çürüklük mantarları için en önemli faktör ahşap malzemenin ihtiva ettiği rutubet oranıdır (Williams, 2005). %20'nin üzerinde rutubet içeren ahşapta, yeterli oksijen ve sıcaklık şartları da sağlandığında mantar saldırıları kaçınılmaz olmaktadır. Beyaz çürüklük mantarları ahşabı tamamen degrade ederek %96-97 ağırlık kaybı oluştururken diğer çürüklük mantarları maksimum %60-70 oranında ağırlık kaybı meydana getirmektedirler (Köse, 2000). Bu ağırlık kayıpları ve degradasyon sonucunda ahşabın direnç özelliklerinde (eğilme,

basınç, çekme) azalma, renk değişimleri, iletkenlik artışı ve emprenye maddelerinin yüksek absorpsiyonuna sebep olan permeabilite artışı gibi problemler meydana gelmektedir (Köse, 2000). Bunların dışında ahşapta mekanik özelliklerde azalmaya neden olmayan fakat renk değişimleri ile ahşabın estetik özelliğini bozan ve ekonomik değerinin düşmesine sebep olan renk ve küf mantarları da biyotik faktörler arasındadır (Erdin, 2009).

1.4.2 Abiyotik faktörler

Ahşap malzemeyi bozunduran abiyotik faktörler, hava koşulları (yağmur, kar, rüzgar, sıcaklık vs.), UV ışınlarının neden olduğu fotodegradasyon, hidroliz ve oksidasyon, kuvvetli asit-bazlar, mekanik eskime ve termal bozunma olarak sıralanabilmektedir (Feist ve Hon, 1983; Zabel ve Morrell, 1992, Temiz, 2005). Ahşap malzeme çoğu kimyasal maddeye karşı yüksek direnç gösterse de kuvvetli asit ve bazlar ile temas ettiğinde kimyasal yapısında bozunmalar meydana gelmektedir (Terzi, 2008). Alkaliler odun bileşenlerinden hemiselüloz ve lignini çözerken (Bozkurt ve diğ, 1993), asitler temel olarak selüloz ve hemiselülozlardaki β -(1-4) glukozidik bağları hidrolize etmektedirler. Alkaliler, ahşap malzemeyi asitlere oranla daha fazla tahrip etmektedirler (Terzi, 2008).

Dış ortam şartlarında toprak üstünde kullanılan ahşabın, mekanik, kimyasal ve güneş ışığı etmenlerinin bir arada olduğu durumlarda bozunması “weathering” olarak adlandırılmaktadır. Bahsedilen bozunma UV ışınları ile başlamakta ve diğer dış ortam elemanları olan sıcaklık, nem, oksijen, rüzgar, kirlilik gibi etmenler ile bozunma hızlanmaktadır (Feist ve Hon, 1984; Sell ve Feist, 1986; Feist, 1990; Kılıç ve Hafizoğlu, 2007; Caba ve diğ, 2007; Volkmer ve diğ, 2013). Bu etmenler arasında su ve UV etkisinin oldukça önemli olduğu belirtilmektedir (Feist ve Hon, 1984; Anderson ve diğ. 1991a; Temiz ve diğ, 2005, 2007). Ahşap malzemenin kimyasal yapısındaki kromoforik grupları UV ışınlarını absorbe etmekte ve kimyasal bağların koparılmasına neden olmaktadır. Bu oluşum sonunda ahşap malzemede fotodegradasyon meydana gelmektedir. Ahşap malzemede, fotodegradasyondan en çok lignin (%80-90) etkilenmektedir. Lignin yapısında, UV etkisi ile serbest radikaller oluşmakta, bu serbest radikaller, ligninin bozunmasına, selüloz ve hemiselülozun fotooksidasyonuna neden olmaktadır (Pandey, 2005). Ahşap malzemede, fotodegradasyon sonucu yüzey kimyasında değişiklikler gözlenmektedir

Koruma işlemi uygulanmadan dış hava şartlarına maruz bırakılan ahşap malzemede, fotodegradasyon, yüzey pürüzlülüğü ve aşınma artmakta, bu durum ahşap malzemenin yapısında fiziksel, kimyasal ve mekanik değişimlere neden olmaktadır (Feist 1982, 1983). Dış ortam şartları devam ettiği sürece bozunmaya uğraşmış kısımlar yağmur suları ile yıkanmakta ve erozyon devam etmektedir (Temiz, 2005). Ancak degradasyon oldukça yavaş ilerlemekte ve ahşap yüzeyinde 100 yılda 5-6 mm erozyon meydana gelmektedir (Williams, 2005).

Dış ortam koşulları nedeni ile oluşan bütün değişiklikler ahşabın temel bileşenlerini etkilemekte (Evans ve diğ, 2005; Williams, 2005) ve ahşabın hizmet ömrünü kısaltmaktadır. Uzun süre dış ortam koşullarına maruz kalan ahşap malzemede, gerekli koruma önlemleri alınmadığı takdirde geri dönülmez tahribatların oluşması kaçınılmaz olmaktadır.

1.5 Ahşap Malzeme Koruma Metotları

Ahşap ve ahşap ürünlerin özelliklerini olumsuz yönde etkileyen veya tahrip eden tüm faktörlere karşı, ahşap malzemenin son kullanım yerindeki dayanma süresinin uzatılmasına yönelik her türlü önleyici ve kurtarıcı işlemler, ahşap koruma olarak adlandırılmaktadır (Anon., 1988; TS 343, 1977). Pek çok malzemeye kıyasla üstünlüğe sahip olan ahşap malzemenin olumsuz özellikleri bulunmakta olup, bu olumsuz özellikleri iyileştirmek, biyolojik, fiziksel ve kimyasal etmenlere karşı dayanıklı hale getirmek ve ahşabın hizmet ömrünü uzatmak için çeşitli koruma yöntemleri uygulanmaktadır (Yazıcı, 2005; Kartal, 2009).

Ahşap malzeme koruma yöntemleri; ahşabı bozandıran canlıların yaşam isteklerinin ortadan kaldırılması (Tomak, 2011), kimyasal maddeler ile empenye edilmesi, ahşaba çeşitli yüzey işlemlerinin uygulanması ve gerekli yerinde bakım önlemlerinin alınması gibi konuları içermektedir (Bozkurt ve diğ, 1993).

1.5.1 Emprenye işlemleri

Ahşap koruma metotları arasında en yaygın yöntem, koruyucu kimyasallar ile ahşap malzemenin empenye edilmesidir (McIntyre ve Eakin, 1984). Emprenye işlemi; toksik özellikte olan kimyasal madde ile mantar, böcek, termit ve deniz zararlılarınca besin maddesi olarak kullanılan ahşap hücre çeperinin zehirli hale getirilmesi, ayrıca yangına ve boyut değişimlerine karşı koruma amaçlı kimyasal maddelerin farklı

metotlar ile ahşabın içerisine nüfuz etmesini sağlayıp bu yolla ahşabın hizmet ömrünü uzatmayı amaçlayan işlemlerin tümüdür (Doğan, 1997; Örs ve Keskin, 2001). Emprenye işlemlerinde kullanılan maddeler ve özellikleri Çizelge 1.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 1.1: Emprenye işleminde kullanılan maddeler ve özellikleri (Tsoumis, 1991).

	Özellikler	Avantajlar	Dezavantajlar
Yağlı emprenye maddeleri	Kreozot en çok kullanılan türü olup, maden kömürünün damıtılmasından elde edilen katrandan üretilir. Demiryolu traversleri, direk ve ağaç kazıklarının emprenyesinde etkilidirler.	Mantar, böcek ve deniz zararlılarına karşı yüksek derecede zehirlidirler ve uzun süre koruma sağlarlar. Suda çözünmez, metallere oksitlenmezler. Yüksek elektrik direncine sahiptirler.	Uygulandıkları ahşap malzeme daha yanıcı hale gelir. Kreozot ahşaptan sızabilir. Kötü kokuludur. Boyanması çok zor veya imkansızdır. Çevreye ve insan sağlığına zararlı oldukları için kullanımları sınırlandırılmıştır.
Organik çözücülü emprenye maddeleri	En bilinenleri pentaklorofenol olup kristal biçimde elde edilirler. Çeşitli çözücülerle (petrol vs.) hazırlanabilirler. Ticari adları Xylaman, Lindane, Rentokil, Dieltrin.	Kimyasal olarak kararlıdır. Suda çözünürlükleri düşük ve uçuculukları azdır. Böceklere karşı yüksek derecede zehirlidirler. Uygun çözücü seçimi ile malzeme boyanabilir, yapışabilir ve temiz kalır. Ayrıca su geçirmez özellik gösterir. Pentaklorofenol, metalleri oksitlemez ve yanıcı değildir.	Sağlığa zararlı oldukları için uygulamada bazı kısıtlamalar bulunmaktadır. İçinde oturulan mekanlarda kullanılmamalıdır.
Suda çözünen emprenye maddeleri	Çeşitli inorganik kimyasalların tuz çözeltilerinden (bakır, krom, arenik, cıva, flüor) oluşurlar. Toz ve likid konsantre halinde bulunurlar. CCA, CCB, ACA, CCP, FCAP, kullanılan örneklerdir. Ticari adları; Cellure, Tanalith, Boliden, Chemanite, Basilit.	Yanıcı değildir. Genellikle kokusuzdur ve diğer türlere göre hesaplıdır. Suda çözünen maddelerle emprenye edilen ahşap malzeme, kurutulduktan sonra boyanabilir.	Emprenyeden sonra ahşap malzeme kurutulmalıdır. Mekanik aşınmaya karşı koruma sağlamazlar. Suyla temas halinde ve dış ortamda yıkanma riskleri vardır. CCA kullanımı tehlikeli ve sağlığa zararlıdır.

Ahşap koruma endüstrisinde emprenye işlemlerinin tarihi eskiye dayanmakla birlikte teknolojik gelişmeler ve çevresel baskılar sonucu kullanılan emprenye maddelerinin değiştirilmesi söz konusudur. Bir diğer deyişle uygulanan (dolü hücre metodu, boş hücre metodu, batırma yöntemi, basınçlı uygulamalar, vakumlu uygulamalar vs.) yöntem bakımından değişiklik olmazken dikkat çeken değişim kullanılan kimyasal maddelerde olmuştur (Yıldız, 2005).

1.5.2 Yüzey koruma işlemleri

Ahşap malzemeyi koruma yöntemlerinden biri olan yüzey işlemlerinin boya, vernik, cila gibi uygulamaları mevcuttur. Yüzey işlemlerinin etkinlik süreleri kısıtlı olmakla birlikte, 1-3 yıl gibi bir süre içerisinde üst yüzey işlem maddelerinde çatlamlar ve soyulmalar görülebilmektedir (Evans ve diğ, 2005). Ayrıca, vernik gibi şeffaf üst yüzey işlemleri UV ışınlarına karşı etkinlik gösterememekte ve UV ışınları ahşaba geçerek lignini bozundurmaktadır (Aloui ve diğ, 2007; George ve diğ, 2005; Jirous-Rajkovic ve diğ, 2004). Yüzey koruma işlemlerinde teknolojik gelişmelerle birlikte UV absorblayıcı maddelerin kombinasyonlarıyla oluşturulan uygulamalar ahşap malzemeyi UV etkisine karşı korumada daha etkili olmaktadır (Aloui ve diğ, 2007; Schaller ve diğ, 2008, 2009).

1.5.3 Kurutma yöntemleri

Ahşap malzemenin dezavantajlarından biri ve en önemlisi, çevre koşullarına bağlı olarak rutubet alış verişi yapmasıdır. Ahşap, ihtiva ettiği rutubet miktarı olan %12-15 bandını aştığı takdirde biyotik zararlıların saldırılarına açık hale gelmekte, ayrıca değişen ortam nemine orantılı olarak daralma-şişme hareketleri gerçekleştirerek ahşap enine kesitinde çatlaklar meydana gelmektedir. Tüm bu olumsuzlukları ortadan kaldırmak için kurutma işlemleri uygulanarak ahşap malzemenin korunması amaçlanmaktadır. Kurutulan ahşap malzemenin birçok özelliğinin iyileştiği bilinmektedir. Örneğin; hedef rutubet noktasına kadar kurutulmuş odunda kuruluk derecesi muhafaza edilirse ahşap malzeme çürümemekte, az çalışmakta, işleme sırasında daha düzgün yüzeyler vermektedir. Ayrıca ahşap malzemenin yapışma kabiliyeti, direnci, sertliği gibi özellikleri de artmaktadır (Kantay, 1993).

1.6 Ahşap Koruma Endüstrisinde Yeni Yöntemler

Ahşap malzeme, tarih boyunca insanların çeşitli ihtiyaçlarını karşılamak için kullanılmakta ve günümüzde teknolojik gelişmeler ile beraber sanayi sektöründe kullanımı önemli derecede artmaktadır. İnsan nüfusu ve yeni uygulama alanlarının artış göstermesi ile ahşap malzemeye olan talep artarken kaliteli hammadde stoğu aynı oranda azalmaktadır (Şenol ve Budakçı, 2016). Ahşap malzemenin korunması ve korunma metotlarının geri dönüşüm proseslerinde çevre dostu olması bu noktada büyük önem taşımaktadır.

Emprenye işlemleri, ahşap koruma endüstrisinde yaygın olarak kullanılan koruma metotlarından biridir. Fakat emprenye metotlarının bazılarının hedeflenmeyen canlılarda zehirlilik etkisi yaratması, boyutsal stabiliteyi sağlayamaması, bunu başaran yöntemlerin ise maliyetinin yüksek olması ve kullanılan emprenye maddelerinden bazılarının çevrede yarattığı olumsuz etkiler (Demirel, 2015) göz önüne alındığında emprenye işlemlerine alternatif yöntemler geliştirmek, ahşap koruma endüstrisi için kaçınılmaz olmaktadır.

Emprenye maddelerinin, ahşap kullanım esnasında ortaya çıkan zehirlilik etkisi dışında önemli bir dezavantajı da emprenyeli ahşap malzemenin bertarafı sırasında meydana gelmektedir. Hizmet ömrünü tamamlamış ahşap malzemelerin bertarafı, geri dönüşümü ve yeniden kullanımı esnasında birçok çevresel problem ile karşılaşmaktadır. Emprenye edilmiş atık ahşap malzemeler gerekli çevresel tedbirler alınarak gömülmeli yahut yakılmalıdır (Kartal ve diğ., 2006). Yakılma sırasında oluşan külde bulunan ağır metaller ve zehirli gazlar yayılmakta, toprağa gömülerek yok edildiğinde de ağır metaller yıkanmakta toprağa ve yeraltı sularına karışma riski oluşturmaktadır. Bu nedenle ahşap malzemelerden ağır metallerin kimyasal ve biyolojik yöntemler ile geri alınması gerekmektedir (Şen ve Yalçın, 2009).

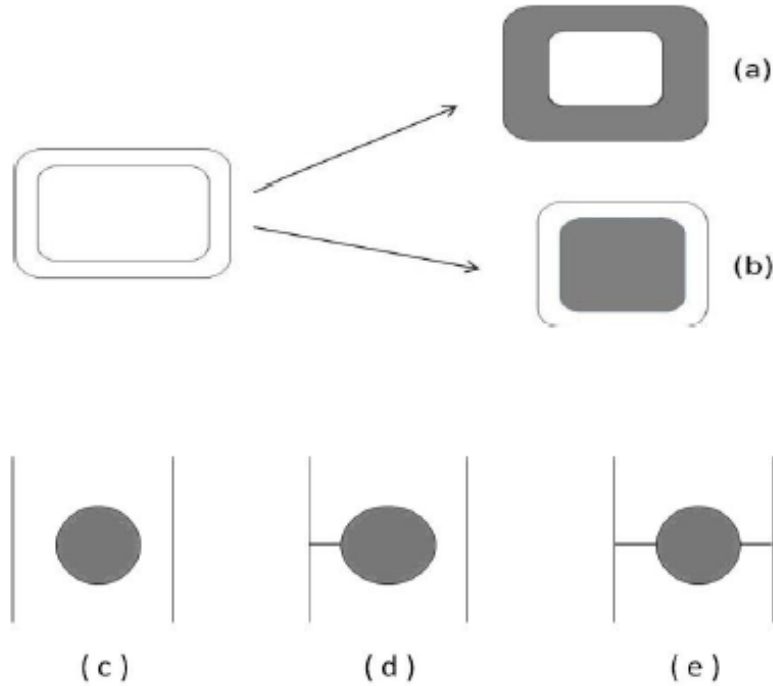
Kreozot ve CCA (Townsend ve diğ., 2004) gibi insan, hayvan ve diğer tüm canlılarda toksik etki yaratan ve ekolojik dengeyi bozan emprenye maddelerinin kullanımı pek çok ülkede yasaklanmıştır (Şen ve diğ., 2002; Baysal, 2003). Yakın geçmişten günümüze bu emprenye maddelerinin yerine çevre dostu madde ve yöntemler geliştirilmektedir. Emprenye yöntemleri yerini, çevre dostu, geri dönüştürülebilir ve ahşabın olumsuz özelliklerini iyileştiren ahşap modifikasyon yöntemlerine bırakmaktadır. Ahşap koruma yöntemleri ve maddeleri günümüzde de pek çok araştırmacı tarafından araştırılmakta ve geliştirilmektedir (Gürgen, 2020).

1.6.1 Ahşap modifikasyon yöntemleri

Ahşap modifikasyonunun en genel tanımı; ahşabın olumsuz özelliklerini değiştirmek veya iyileştirmek olarak yapılmaktadır. Uygulanan modifikasyon yönteminin başarılı olabilmesi için, ahşabın biyotik zararlılara karşı dayanımının artırılması, boyut stabilizasyonun sağlanması, su alımının azaltılması ve dış ortam koşullarına karşı dayanımının artırılması gerekmektedir (Hill, 2006).

Ahşap temel bileşenleri selüloz, hemiselüloz ve lignin olup ahşabın kimyasal karakterizasyonunu bu üç ana bileşen oluşturmaktadır. Ayrıca ahşap malzemenin fiziksel ve kimyasal birçok özelliğinden bu bileşenler sorumludur. Ahşap kimyasal yapısının değiştirilmesiyle ahşabın biyotik (mantar, böcek, bakteri, termit vs.) ve abiyotik (rutubet, sıcaklık, rüzgar, atmosferik basınç, UV etkisi vs.) faktörler tarafından degradasyona uğraması tamamen engellenebilmekte yahut bu faktörlerin etki süreleri uzatılabilmektedir (Rowell, 1975, 1983, 1992, 1996; Rowell ve Ellis, 1978; Rowell ve Youngs, 1981; Rowell ve Konkol, 1987; Banks ve diğ, 1992; Kumar, 1994; Banks ve Lawther, 1994; Çetin ve Hill, 1999; Çetin, 2000; Hill ve diğ, 2001; Yıldız, 2002; Yıldız, 2002, 2004). Ahşap modifikasyonu ile hidrofilik OH-grupları daha büyük hidrofobik gruplara dönüşmekte ve ahşap malzeme özellikleri iyileşmektedir. Hidrofobik bir yapıya dönüşen ahşap malzeme boyutsal olarak kararlı hale gelmektedir. Bunun nedeni, hücre çeperi sürekli şişkin durumda olacağından hiç ya da çok az miktarda su çekecek olmasıdır (Temiz, 2005).

Ahşap modifikasyon yöntemleri genel olarak, kimyasal modifikasyon, enzimatik modifikasyon, fiziksel modifikasyon ve termal modifikasyon olarak sıralanabilmektedir. Modifikasyon türlerinin ahşap hücre çeperinde yaptığı bağlar Şekil 1.9’da gösterilmiştir (Narimoto ve Gril, 1993).



Şekil 1.9: Farklı modifikasyon türlerinde hüresel bağlanmanın şematik gösterimi. (a) ve (c): enzimatik modifikasyon, (d) ve (e): kimyasal modifikasyon, (b): lümen doldurulması-fiziksel modifikasyon (Narimoto ve Gril, 1993).

1.6.1.1 Kimyasal modifikasyon

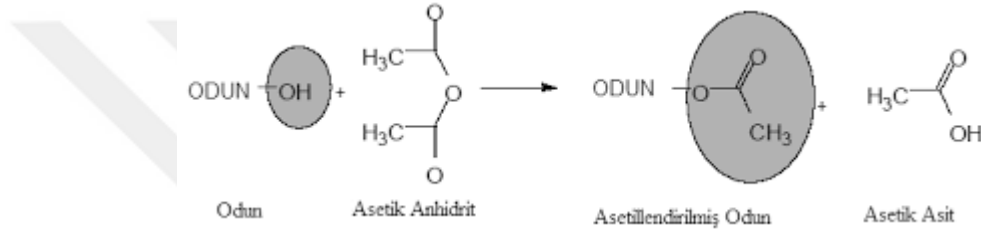
Kimyasal modifikasyon işlemlerinde hücre çeper bileşenlerinin OH- grupları ile modifikasyonunda kullanılan kimyasal madde arasında katalizör kullanılarak veya kullanılmadan kovalent bağ (Rowell ve diğ, 1988) ya da iki ve daha fazla OH-grubuyla çapraz bağlanma gerçekleşmektedir (Hill, 2006). Bu bağlanma sayesinde hidrofilik ve oldukça aktif olan OH- grupları bloke edilmektedir. Bu durum ahşapta boyutsal stabilite ve su iticilik özelliğini arttırmakta, denge rutubet miktarını düşürmektedir. Ayrıca modifikasyon işlemi uygulanmış ahşap malzeme temel bileşenlerinin yapısı değiştirildiğinden mantarlar için besin ortamı olmaktan çıkmaktadır. Mantar gelişmesi için gerek duyulan rutubet seviyesi sağlanamadığı için ahşap malzeme mantar zararlılarına karşı korunmuş olacaktır (Homan ve Jorissen, 2004).

Günümüze kadar birçok çalışmaya konu olan kimyasal modifikasyon yöntemlerinde, anhidritler, asit klorürler, karboksilik asitler, izosiyanatlar, epoksiler, silikon içeren bileşikler ve aldehitler gibi birçok reaktif kimyasalın kullanımı söz konusudur (As ve Akbulut, 1989; Mai ve Militz, 2004; Hill, 2006). Fakat ahşap malzemeye biyolojik dayanım ve boyutsal kararlılık kazandıran kimyasal modifikasyon yöntemlerinde sıklıkla anhidritler (asetik, maleik, bütirik, propionik, valerik, ftalik, süksinik, heptanoik vs.) kullanılmaktadır (Furuno ve diğ, 2000; Chauhan ve diğ, 2001; Papadopoulos ve Hill, 2003).

Modifikasyon yöntemleri ahşabın olumsuz özelliklerini iyileştirirken yüksek maliyetleri de beraberinde getirmektedir. Fakat modifiye edilmiş ahşap malzemenin bakım ve işçilik masraflarının azalması dikkate alındığında modifikasyon yöntemlerinin ek masrafları tolere edilebilmektedir (Tomak ve Yıldız, 2010). Ayrıca modifikasyon işlemlerinde kullanılan kimyasal maddelerin çevre kirliliği oluşturmaması ve uygulama kolaylıkları bu yöntemler için önemli unsurlar olmaktadır (Odabaş, 1999; Dizman, 2005). Literatüre bakıldığında, kimyasal modifikasyon işlemlerinde en çok kullanılan yöntemler; asetillendirme, furfurilasyon, N-methol (DMDHEU) ve reaktif yağlar ile uygulanan işlemler olmuştur (Demirel, 2015).

Asetillendirme

Ahşap modifikasyon yöntemleri arasında en çok araştırılan ve çalışılan yöntem asetillendirme olmuştur (Kumar, 1994). İlk olarak 20. yüzyıl başlarında uygulanmaya başlanan asetillendirme işlemi, emprenye ile başlayıp ekzotermik reaksiyon başlangıcı olan 70°C sıcaklığa kadar ısıtılma ile devam eder. Reaksiyon sonunda asetik asit ve asetik anhidrit karışımı ahşaptan uzaklaşır. Ahşap ile asetik anhidrit arasında gerçekleşen reaksiyon sırasında ahşap hücre çeperi hidroksil grupları, hidrofobik olan asetil gruplara dönüşürler bu sayede ahşap molekülleri değiştirilmiş olur (Ramsden ve diğ, 1997; Odabaş, 1999; Homan ve diğ, 2000). Ahşabın asetillendirilmesi Şekil 1.10'da gösterilmiştir.



Şekil 1.10: Ahşabın asetillendirilme reaksiyonu (Tomak ve Yıldız, 2010).

Asetillendirme sırasında asit ve baz katalizörler kullanılabilen fakat reaksiyon sonrasında kimyasalların geri kazanımlarını bu katalizörler güçleştirmektedir (Tomak ve Yıldız, 2010). Dahası, kullanılan kuvvetli asit katalizörler ahşap malzemede degradasyona sebep olmaktadır. Dimetilformamid (DMF) ve pridin gibi katalizörlerin ahşap malzemede oluşturdukları koku tam olarak uzaklaştırılmamaktadır (Rowell, 1983; Tillman ve diğ, 1987). Asetillendirme yönteminin, ahşabın boyutsal kararlılığını sağlaması, akustik özelliklerini iyileştirmesi, UV direncini arttırması, yapışma özelliklerini iyileştirmesi, çürüklük mantarlarına karşı direnci arttırması gibi avantajları bulunurken, pahalı oluşu, yan ürün olarak asetik asit oluşturması ve reaksiyon sırasında kimyasalların %50'sinin sarf edilmesi de bu yöntemin dezavantajları olarak sıralanmaktadır (Demirel, 2015).

Furfurilasyon

Ahşap malzemenin furfurilasyonu, ilk olarak dolu hücre yöntemi ile ahşabın emprenye edilmesi ardından kurutma işlemi ile reaksiyonların gerçekleştirilmesi yoluyla yapılmaktadır. Bu yöntem ile ahşap malzemeye, iyi boyutsal kararlılık, asit ve alkalilere karşı yüksek direnç özellikleri kazandırılmaktadır. Ahşap malzemede

furfuril alkolün asit katalizör reaksiyonu fazlaca karmaşıktır. Sonuç olarak, dallanmış ve çapraz bağlı furan polimerleri ahşap hücre çeperi polimerlerine bağlanmaktadır (Homan, 2004).

Furfurilasyon yönteminin avantajları; kullanılan kimyasal maddelerin yenilenebilir kaynaklardan elde ediliyor olması, ahşapta yüksek boyutsal kararlılık sağlaması, mantar ve böceklere karşı dayanım ve dış ortam koşullarına karşı dayanımı artırması sayılabilmektedir. Yöntemin maliyetinin yüksek olması, katalizör kullanımının zorunlu olması ve ahşabın sertlik değerini düşürmesi ise furfurilasyon modifikasyonunun dezavantajları olarak karşımıza çıkmaktadır (Demirel, 2015).

N- Metilol (DMDHEU)

İlk olarak tekstil sektöründe kırışık önleyici olarak kullanılan dimetilol dihidroksil etilen üre (DMDHEU), lignin ve hemiselülozun hidroksil grupları ile reaksiyona girerek tek başına çapraz bağlı kompleks polimer oluşturabilmektedir (Homan, 2004; Hill, 2006). Bu yöntemin avantajları; mantar ve böceklere karşı dayanım sağlaması, ahşabın boyutsal kararlılığını sağlaması, yoğunluğunu artırması ve rutubetini azaltması, liflere paralel basınç direncini artırması, eğilme direnci ve elastikiyet modülü değerlerini sabit tutması ve yerinde bakım metotlarının kolay uygulanabilir olmasıdır. En büyük problemi formaldehit emisyonu olan DMDHEU yönteminin bir diğer dezavantajı ise ahşap malzemenin şok direncini azaltmasıdır (Demirel, 2015).

Reaktif yağlar ile modifikasyon

Reaktif yağ uygulamaları, ahşap malzemeye yüksek dayanım, yüksek su itici özellik kazandırmaktadır. Ahşap malzemenin direnç özelliklerinde herhangi bir kayba sebep olmayan bu yöntem büyük bir ticari potansiyel taşımaktadır (Homan, 2004). Özellikle son yıllarda yağlar ile biyosit kullanımı üzerine yapılan araştırmalar artmaktadır (Palanti ve Susco, 2004; Venmalar ve Nagaveni, 2005; Lyon ve diğ, 2007a, 2007b; Podgorski ve diğ, 2008; Palanti ve diğ, 2011; Tomak, 2011). Temiz ve diğ, (2008), piroliz yağı ile işleme tabii tutulan ahşap malzemenin, tall yağı, bezir yağı, kanola yağı gibi farklı yağların etkinliğine benzer olarak, ahşap malzemenin su alımını azalttığını ve mekanik bir set oluşturarak ahşap malzemenin içine su girişini engellediğini bildirmiştir.

Reaktif yağ uygulamalarının avantajları arasında ahşaba su iticilik kazandırması, zehirli madde içermemesi, ahşap yüzeyinde koruyucu tabaka oluşturması ve ahşabın denge rutubet miktarını azaltması gösterilebilir. Biyositler ile kullanım zorunluluğu, mantar ve termitlere karşı dayanımının az olması, ve ahşapta emilen yağların zamanla yüzeye çıkarak kanama sorunu yaratması ise bu yöntemin dezavantajları olarak bildirilmektedir (Demirel, 2015).

1.6.1.2 Fiziksel modifikasyon

Fiziksel modifikasyon yöntemlerinde, kullanılan kimyasal maddeler ve odun hücre çeperi bileşenleri arasında herhangi bir kimyasal reaksiyon oluşmamaktadır (Temiz, 2005). Ahşap malzeme yapısında bulunan hücrel ve kapiler boşlukların kimyasal maddeler ile doldurulduğu ancak hücre çeperi bileşenleri ile kimyasal maddeler arasında kimyasal reaksiyonun meydana gelmediği bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır (Suttie ve Thompson, 2001; Dizman, 2005). Fiziksel modifikasyonun yaygın amacı, mekanik direnç özelliklerini iyileştirmekten ziyade odun-su etkileşimlerini azaltmaya yöneliktir (Temiz, 2005). Genel olarak 3 grupta toplanan fiziksel modifikasyon yöntemleri;

1. Su iticilik sağlayan yöntemler
2. Ahşap hücre çeperinin genişletilmesini (bulking) sağlayan yöntemler
3. Ahşap polimer kompozitleri (OPK), şeklinde sıralanmaktadır (Dizman, 2005).

1.6.1.3 Enzimatik modifikasyon

Enzimatik modifikasyon yönteminde; fenol oksidaz, lakkaz ve peroksidaz gibi enzimler ile fenolik OH- gruplarının oksidasyonu sonucu lignoselülozik liflerin ahşap malzemeye bağ yapması sağlanmaktadır (Demirel, 2010). Enzimatik modifikasyon yöntemi, levha ve panellerin sentetik yapıştırıcılar ile yapışmasına kıyasla ekonomik ve çevresel avantajlara sahiptir. Lakkaz ile ahşap liflerin muamele edilmesi ile elde edilen lif levhalarda iyi mekanik özellikler elde edildiği de bilinmektedir (Suttie ve Thompson 2001; Tomak, 2005).

Literatürde enzimatik modifikasyon ile ahşap malzemenin geçirgenliğini arttırmaya yönelik çalışmalar da mevcuttur. Durmaz ve Yıldız (2016), doğu ladini (*Picea orientalis* L.) diri odununu Bioprep 3000 L, Viscozyme L, Texazym BFE ve Texazym DLG enzimleri ile modifikasyon işlemine tabii tutmuş ve ladin diri odun

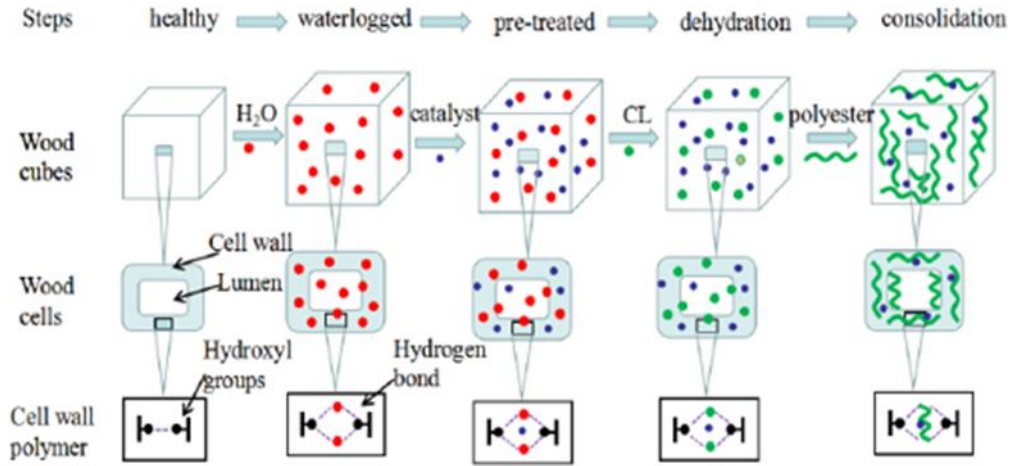
örneklerinde retensiyon miktarlarının %21-32 arası, penetrasyon derinliği değerlerinin ise %9-21 arasında arttığını rapor etmişlerdir.

1.6.1.4 Termal modifikasyon

Termal modifikasyon yönteminde amaç kimyasal reaksiyonların hız kazandığı sıcaklık derecelerinde ahşap malzemenin ısı ile muamele edilmesidir. Bu sayede ahşap hücre çeperi polimerlerinin kimyasal yapısının kalıcı olarak değiştirilmesi sağlanmaktadır (Boonstra, 2008). Termal modifikasyon 180°C ile 260°C arasındaki sıcaklık değerlerinde gerçekleşir. Bu yöntem ahşap malzemenin moleküler yapısını değiştirerek ahşabın performansını arttırmaktadır. Termal modifikasyon işlemi uygulanmış ahşap malzemede, biyolojik dayanım, dış ortam koşullarına karşı dayanıklılık ve boyutsal kararlılık artmakta ve ahşap malzemenin hizmet ömrü uzamaktadır. Ayrıca düşük kalitedeki ağaç türlerinin kaliteli türler ile rekabet etme olasılığı artırılarak sürdürülebilir orman kaynakları desteklenmektedir. Bunlara ek olarak, termal modifikasyon işlemlerinde insan ve çevreye zararlı kimyasal maddeler kullanılmadığından bu yöntem emprenye işlemlerine iyi bir alternatif olarak ele alınmaktadır (Wikberg, 2004). Termal modifikasyon işlemlerinin dezavantajları ise; ahşap malzemede çatlak, çarpılma ve yarılmalar meydana getirmesi, ahşap malzeme renginde değişime neden olarak yüzeyde koyulaşmaya neden olması, aşınma direncini ve darbe dayanımını azaltması olarak sıralanabilmektedir (Hill, 2006).

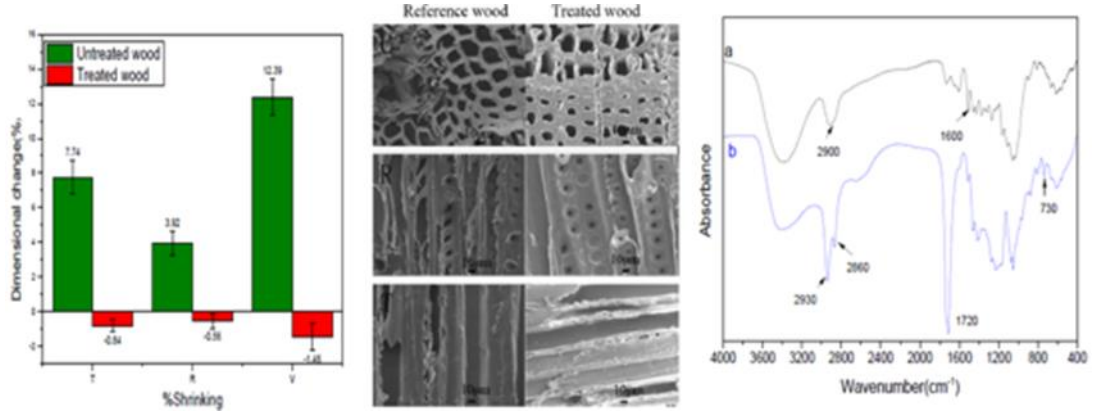
2. LİTERATÜR ÖZETİ

Li ve diğ. (2018) yaptıkları çalışmada 20 x 20 x 20 mm (radyal, teğet, boyuna yön) boyutundaki çam (*Pinus sylvestris*) ahşap örneklerini 50°C sıcaklıkta iki hafta süre ile kuruttuktan sonra 95 °C’de destile sıcak suda bir hafta boyunca bekletmiş ve ahşap örneklerin rutubet değerleri ortalama %250 oranında arttırılmıştır. Katalizör olarak oksalik asit kullanılan işlemde test örnekleri bir gün boyunca %0.5’lik oksalik asit sulu çözeltisinde bekletilmiş ardından ε-kaprolakton solüsyonu içerisine daldırılmış, kontrol örnekleri ise destile su içerisine daldırılarak her iki grup iki gün süre ile oda sıcaklığında bekletilmiştir. Daha sonra ahşap numuneler 50°C sıcaklıkta 72 saat boyunca kurutulmuş ve bu kurutma işlemi boyunca ε-kaprolakton ahşap malzeme hücre çeperleri halka açılma polimerizasyonu ile birleştirilmiştir. Uygulanan yöntemin aşamaları ve ahşap hücre çeperi modifikasyonu Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1: Ahşap hücre çeperi ile polikaprolakton monomerinin polimerizasyon şeması (Li ve diğ, 2018).

Modifikasyon sonrasında test örneklerinin hacimsel değişimleri ve ağırlık kazanımları hesaplanmış ve kontrol örneklerine kıyasla sırası ile %15 ve %121’lik artış gözlenmiştir.



Şekil 2.2: Modifiyeli örneklerin boyut değişimleri, SEM ve FTIR analizleri (a:kontrol, b: modifiyeli örnek).

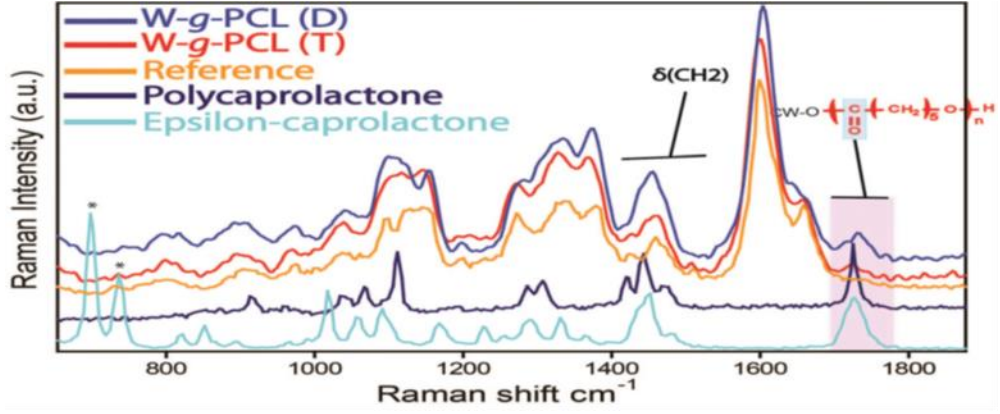
Boyutsal stabilite oranları ahşap örneklerinin teğet radyal ve boyuna yönlerinde hesaplanmış ayrıca modifiyeli ahşap hücre çeperi taramalı elektron mikroskobu ile görüntülenmiş olup Şekil 2.2’de gösterilen değerler ve görüntüler elde edilmiştir. Uygulanan modifikasyon yönteminde, kaprolakton polimerinin ahşap hücre çeperi ile yaptığı bağlanma ise FT-IR analizi ile belirlenmiştir. Burada 2860 cm^{-1} ve 2930 cm^{-1} pikleri CH_2 ile PCL arasındaki bağlanmaya atfedilmiş olup, modifiye edilmiş ahşapta PCL varlığı bariz şekilde gözlenmiştir. Bu durum kaprolakton polimerinin ahşap yapısına girdiğinin kanıtı olmuştur. Ayrıca modifiye edilmiş örneklerde oluşan 730 cm^{-1} bandındaki pik kontrol örneklerinde gözlenmemekle birlikte modifiye edilmiş örneklerdeki PCL’nin uzun zincir şeklindeki titreşim hareketlerinden oluştuğu belirtilmiştir. Söz edilen çalışmada ϵ -kaprolakton ile ahşap hücre çeperinin başarılı bir şekilde modifiye edildiği bildirilmiştir.

Bir başka çalışmada Ermeydan (2016), iki aşamadan oluşan mesil klörür ön işlemlili kaprolakton aşılı polimerizasyonu gerçekleştirmiş, örneklerde boyutsal stabilite %25 bulunmuş su alma oranı ise referansa göre %50 oranında azaltılmıştır. Ancak hücre çeperi deformasyonunun referanslara kıyasla yüksek olduğu da mevcut çalışmada rapor edilmiştir.

Gönültaş ve diğ. (2017) yaptığı çalışmada ise pavlonya, kavak ve ökaliptus ahşap malzeme hücre çeperlerine su itici biyobozunur bir polimer olan poli (ϵ -kaprolakton) (PCL)’nin aşılama yöntemi ile modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Modifikasyon sonrasında temel ahşap analiz yöntemleri ile ahşabın temel bileşenlerindeki değişimler incelenmiştir. Ayrıca FT-IR analizleri ile modifikasyon sonrası ahşap malzemedeki fonksiyonel grupların değişimleri de gözlenmiştir. $1\text{ cm} \times 0,5\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ (radyal, teğet, boyuna yön) boyutundaki örnekler bir gün DMF’ye batırılıp,

şişirildikten sonra katalizör olarak kalay ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) ilave edilmiş kaprolakton solüsyonunda da bir gün boyunca bekletilmiş ve 95°C 'de 18 saat süre ile reaksiyona sokulmuştur. Kül tayini sonucunda her üç türde kül miktarının arttığı ve bu durumun PCL'nin aşılması ile ahşap hücre çeperinde kalayın birikmesi olarak öngörüldüğü belirtilmiştir. Modifiye edilmiş örneklerde temel ahşap bileşenlerinden lignin ve α -selüloz miktarı azalırken holoselüloz miktarının ise arttığı belirlenmiş olup, bu durum ahşap polyozları ile PCL arasında etkili bir bağ oluşumu olduğunun kanıtı olarak rapor edilmiştir. FT-IR analizleri de yapılan çalışmada PCL polimeri için karakteristik kabul edilen 1721 cm^{-1} karbonil pikine kontrol örneklerinde rastlanmazken modifiye işlemi uygulanmış örneklerde görüldüğü belirtilmiştir.

Ermeydan ve diğ, (2014a) yaptıkları çalışmada, $1\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 0,5\text{ cm}$ (radyal, teğet, boyuna yön) boyutunda ladin (*Picea abies*) ahşap örneklerini ϵ -kaprolakton polimeri ile modifiye etmiş ve test örneklerinin su alma oranları ve hacimsel değişimlerini incelemişlerdir. Test örnekleri 63°C etüvde bir gün boyunca kurutularak rutubet ihtivaları yaklaşık %1 oranına düşürülmüştür. Ardından bir grup dimetilformamid (DMF) bir grup ise toluen içerisinde bir gün süre ile şişirilmiş ve reaksiyon başlatıcı olarak kalayın ilave edildiği kaprolakton solüsyonu içerisinde bir gün boyunca bekletilerek ahşap malzemelerin içerisine polimerin nüfuzu sağlanmıştır. Kaprolaktonu polimerize etmek için 95°C 'de 18 saat süre ile reaksiyon gerçekleştirilmiş sonrasında test örnekleri aseton ve su ile yıkanarak 63°C etüvde 24 saat süre ile kurutulmuştur. İşlemler sonunda DMF ve toluen kullanılan grupların ağırlık kazanımları sırası ile %17,9 ve %11,7 olurken hacimsel genişlemeleri ise sırası ile %5,5 ve %2,4 olarak belirtilmiştir. Ayrıca modifiyeli örnekler soksalet sisteminde 96 saat boyunca aseton ile yıkanmış ve DMF kullanılan grupta ağırlık kazanımı %11,2 toluen kullanılan grupta ise %5,2 olarak kaydedilmiştir. Hacimsel genişleme değerleri ise sırası ile %5,2 ve %1,8 bulunmuştur. Bu durum ahşap örneklerin yüzeyinde polimerleşen kaprolaktonun yıkanmasına atfedilmiş olup soksalet ekstraksiyonu sonrası sonuçların, ahşap hücre çeperine kimyasal olarak bağlanan polimer miktarını temsil ettiği bildirilmiştir. Modifikasyon sonrası ahşap hücre çeperine bağlanan polimer varlığını belirlemek amacı ile Raman analizi yapılmış ve sonuçlar Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3: Kaprolakton ile modifiye edilen örneklerin raman analizleri (Ermeydan ve diğ., 2014a).

1400 cm^{-1} ve 1500 cm^{-1} arasındaki bantlar poli (kaprolakton)'a ait güçlü CH_2 titreşimlerini, 1725 cm^{-1} bandı ise $\text{C}=\text{O}$ titreşimini temsil etmektedir. Kontrol örneklerinde bulunmayan bu pikler başarılı bir modifikasyonun gerçekleştirildiğinin ispatı olarak rapor edilmiştir. Bu çalışmada DMF kullanılarak yapılan modifikasyon işlemi referans örneklerine oranla %30 daha az su tutma oranı ve %17 ağırlık kazanımı ile başarılı bir graft (aşı) polimerizasyonu gerçekleştirildiğinin kanıtı olmuş ve bu tez çalışmasında uygulanan modifikasyon yöntemine ışık tutmuştur.

Ermeydan ve diğ. (2019) yaptığı başka bir çalışmada ise 15 x 5 x 30 mm (radyal, teğet, boyuna yön) boyutundaki çam ahşap örnekleri epsilon kaprolakton ve borik asit (BA) (%1) kombinasyonu ile modifiye edilmiş ve örneklerin biyolojik dayanımları, su tutma oranları ve boyutsal stabiliteleri tespit edilmiştir. EN 84 standardına göre yıkanma testi uygulanan örneklerde deney sonunda modifiye edilmiş örneklerde su tutma oranı kontrol örneklerine kıyasla %15 oranında azaltılırken boyutsal stabilite %25 oranında arttırılmıştır. EN 113 standardına göre uygulanan mantar çürüklük testi sonucunda kontrol örneklerine kıyasla biyolojik dayanımın yıkanmış ve yıkanmamış örneklerde %7-99 arasında bulunduğu bildirilmiştir.

Bu tez çalışmasında yukarıda belirtilen çalışmalardan farklı olarak polikaprolakton ile modifiye edilmiş ahşap malzemenin toprak üstü kullanım yerlerinde karşılaşılabileceği bozunduruç faktörlere karşı dayanımı ve bazı mekanik özelliklerinin (eğilme direnci, elastikiyet modülü ve liflere paralel basınç direnci) belirlenmesi amaçlanmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Ağaç Malzeme Temini ve Örnek Hazırlama

Bu tez çalışmasında ülkemizde endüstriyel kullanım oranı yüksek iğne yapraklı ağaç türlerinden biri olan ladin ahşap örnekleri kullanılmıştır. Tez çalışmasında kullanılan keresteler Bursa ili, Gürcüoğlu Kerestecilik'ten temin edilmiştir. Ladin kerestelerinin 10 (radyal) x 70 (teğet) x 70 (lifler yönü) mm, 20 (radyal) x 20 (teğet) x 30 (lifler yönü) mm ve 10 (radyal) x 10 (teğet) x 150 (lifler yönü) mm boyutlarına getirilmesi, satın alma yolu ile Bursa ili, Osmanlı Mobilya Atölyesinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.1'de boyutlandırılmış test örnekleri gösterilmiştir. Tez çalışmasında kullanılan örnekler kusursuz, budak içermeyen lif kıvrıklığı ve çatlak içermeyen örneklerden seçilmiştir. Kesim işleminden sonra numaralandırılan test örnekleri %65 bağıl nemde ve 20°C'de kondüsyonlanmıştır. Mekanik testlerde, %70 ve %100 monomer içeren gruplar için 15'er örnek, doğal dış ortam testi için ise her bir grup için 4 adet örnek kullanılmıştır. Bu tez çalışmasında 34'ü kontrol olmak üzere toplam 102 adet örnek kullanılmış olup, örnek sayıları, boyutları ve uygulanacak testler Tablo 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1: Boyutlandırılmış ladin test örnekleri.

Çizelge 3.1: Tez çalışmasında kullanılan örnek sayıları ve uygulanan testler.

Uygulanan Test	Örnek boyutları (cm)	%70 monomer içeren grup	%100 monomer içeren grup	Kontrol grubu
Doğal Dış Ortam	1x7x7	4	4	4
L.P.B.D.	2x2x3	15	15	15
E.D. ve E.E.M.	1x1x15	15	15	15

3.2 Polikaprolakton Özellikleri

Tez çalışmasında kullanılacak polimer Poli(ϵ -kaprolacton) (PCL) olup, bu polimerin tercih edilme sebepleri arasında çevre dostu olması, doğal ortamda mikroorganizmalar tarafından parçalanarak geri dönüşüm zincirine katılabilmesi gösterilebilir. Hidrofobik bir polimer olan polikaprolakton yarı kristalin yapıdadır. ϵ -kaprolaktonun halka açılma reaksiyonu sonucu elde edilen PCL, ayarlanabilen por büyüklüğüne, degradasyon hızına, iyi mekanik özelliklere sahip ve kolay işlenebilen bir polimerdir (Woodruff ve Hutmacher, 2010). Nispeten dayanıksız ve pek çok uygulama için düşük sayılan yaklaşık 60°C erime noktasına rağmen, PCL esnekliği ve biyolojik olarak parçalanabilirliği nedeni ile son zamanlarda ilgi görmektedir (Wu, 2004).

PCL, odunda bulunan OH- grupları üzerinde halka açılma reaksiyonu ile başarılı bir şekilde polimerleşebilmektedir (Ermeydan ve diğ, 2014a). Polikaprolakton, alkollü ortamlarda, metal bir katalizör varlığında halka açılma polimerizasyon reaksiyonu verebilir (Arbelaiz ve diğ, 2006; Ermeydan ve diğ, 2014a). Bu tez çalışmasında, katalizör olarak Sn(Oct)₂ (kalay(II) 2-etil hekzanoat) kimyasalı kullanılmış olup bu sayede polimerizasyonun hızlanması sağlanmıştır. Ayrıca kimyasal modifikasyon öncesinde odun örneklerinin şişirilmesi amacı ile dimetilformamid (DMF) kimyasalı kullanılmış, modifikasyon işlemi sonrasında ise odun örnekleri aseton ve saf su ile yıkama işlemine tabii tutularak yüzeyde oluşan polimerleşmenin giderilmesi amaçlanmıştır.

3.3 Modifikasyon İşlemleri

3.3.1 Polikaprolakton ile modifikasyon işlemi

Polikaprolakton modifikasyonu için tüm test örnekleri 103°C sıcaklıktaki kurutma fırınında 24 saat boyunca bekletilerek tam kuru hale getirilmiştir. Kurutma işleminin sonucunda örneklerin hassas terazi, komperatör saati ve kumpas yardımı ile ağırlık ve boyut ölçümleri alınarak kaydedilmiştir (Şekil 3.2). Uygulanacak testler için ayrı ayrı gruplandırılan örnekler, her bir test ve konsantrasyon için bir grup şeklinde 2000 ml kapasiteli cam kap içerisine alınmıştır. Gruplar, Sigma Aldrich'ten temin edilen DMF (1000 ml) içerisine daldırılmış ve Şekil 3.3'te gösterilen düzenekte 45 dakika vakum uygulanmıştır. Yalnızca 10 x 10 x 150 mm (radyal, teğet, boyuna yön) boyutundaki örneklerin daldırma işleminde 2000 ml DMF kullanılmıştır. Örnekler DMF içerisinde 24 saat bekletilmiştir. %100 monomer içeren örnek grupları için 2000 ml cam kap içerisinde Sigma Aldrich marka ε-kapolakton sıvı monomerden 1000 gr tartılmış ve içerisine 20 gr Sigma Aldrich marka kalay(II)etilhekzonat sıvı kimyasal katalizör olarak ilave edilmiştir. %70 monomer içeren örnek grupları için ise 700 ml ε-kapolakton + kalay(II)etilhekzonat çözeltisine 300 ml DMF seyreltilerek uygulanmıştır. Karışımlar DMF yardımı ile şişirilen örneklerin üzerine boşaltılmış ve bir gün boyunca test örneklerine difüze olması için bekletilmiştir. Tez çalışmasının iş akış şeması Şekil 3.4'te gösterilmiştir. Örnekler Şekil 3.5'te gösterildiği üzere alüminyum folyo ile sarılarak 110°C sıcaklıktaki kurutma fırınında 18 saat boyunca kütleme işlemine tabii tutulmuştur. Kurutma fırınından alınan test örnekleri 1000 ml beher içerisine alınarak saatte bir su değişimi yapılmak şartı ile 5 kez suları değiştirilerek yıkanmıştır. Yıkama sonrası aynı kap içerisine 800 ml aseton ilave edilerek orbital çalkalayıcıda yıkama işlemi yapılmıştır. (Şekil 3.6). Tüm işlemler tamamlandıktan sonra örnekler Nüve marka cihazda (20°C sıcaklık, %65 bağıl nem) 1 ay süre ile kondüsyonlanmaya bırakılmıştır. Kondüsyonlanan örneklerin ağırlık ve boyut ölçümleri hassas terazi, komperatör saati ve kumpas yardımı ile ölçülmüştür. Alınan tüm veriler bilgisayar ortamında kayıt altına alınmıştır. Örneklerin ağırlık kazançları ve hacimsel genişlemesi (%) aşağıdaki denklemler (3.1, 3.2) yardımıyla hesaplanmıştır.

$$A=[(M_s-M_i)/M_i] \times 100 \quad (3.1)$$

Denklem 3.1’de, A: ağırlık artışı değeri, Ms: modifikasyon sonrası ağırlık(g) M_i: modifikasyon öncesi ağırlık değeri (g) göstermektedir.

$$V_u = [(V_s - V_i) / V_i] \times 100 \quad (3.2)$$

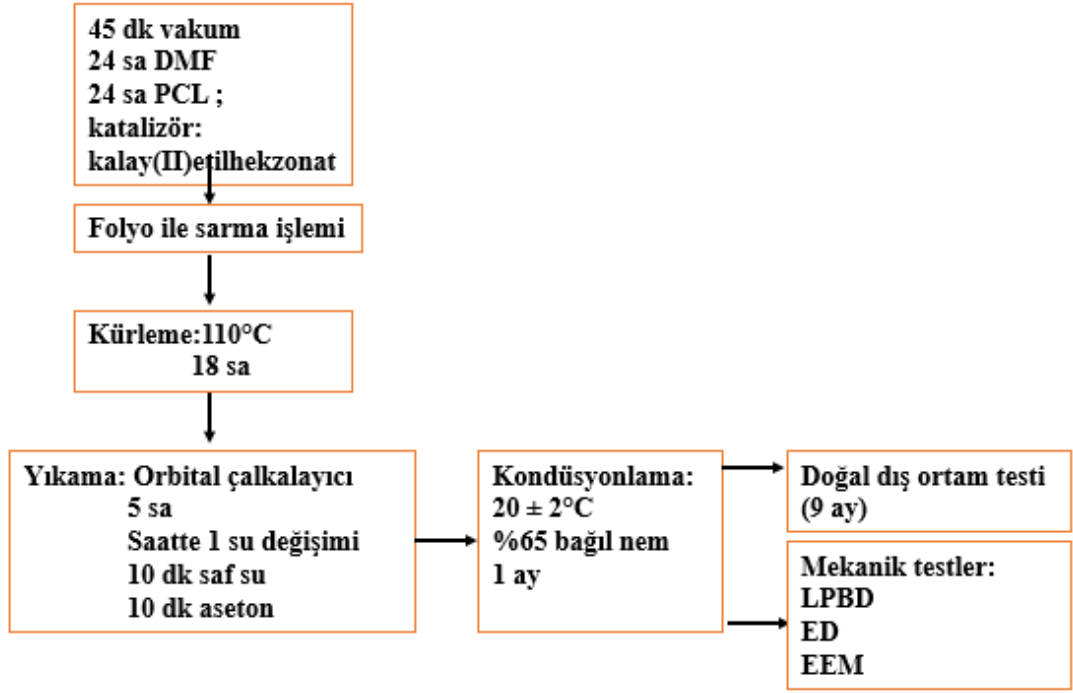
Denklem 3.2’de, V_u: modifikasyon sonrası hacim artış değeri, V_s: modifikasyon sonrası hacim, V_i: modifikasyon öncesi hacim değerlerini göstermektedir.



Şekil 3.2: Kumpas ile ölçüm.



Şekil 3.3: Vakum sistemi.



Şekil 3.4: İş akış şeması.



Şekil 3.5: Örneklerin folyo ile sarılması.

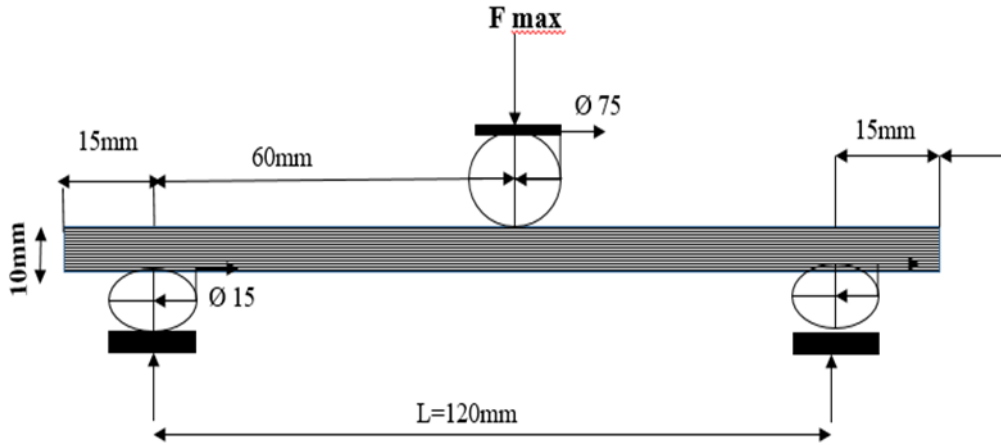


Şekil 3.6: Orbital çalkalayıcı.

3.4 Mekanik Testler

3.4.1 Eğilme direnci ve elastikiyet modülü

Eğilme direnci TS 2474 ve eğilmede elastikiyet modülü deneyi TS 2478 standardına uygun olarak örnek boyutlarının modifiye edilmesiyle yürütülmüştür. Modifiye edilen 10 (radyal) x 10 (teğet) x 150 (boyuna) mm boyutundaki test örnekleri (her bir konsantrasyon için 15 adet test ve 15 adet kontrol örneği) 20 °C ve %65 bağıl nemde kondüsyonlanmış ardından ölçümleri alınarak kesit yüzeyleri hesaplanmıştır. Shimadzu marka universal test cihazına yerleştirilen örneklerde eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deney sırasında cihaz dayanak noktaları arasındaki açıklık, örnek kalınlığının 12 katı olarak belirlenmiş ve yük; örneklerin tam orta noktasından (Şekil 3.7) radyal yüzeylerine uygulanmıştır. Yükleme hızı ise örnekler 1,5 ± 0,5 dakikada kırılacak şekilde 10 m/s olarak ayarlanmış, kırılma anındaki yük (Fmax) kayıt edilmiştir. Eğilme direnci ve elastikiyet modülü değerleri universal test cihazı programında otomatik olarak kayıt edilmiştir.



Şekil 3.7: Eğilme direnci test düzeneği.

3.4.2 Liflere paralel basınç direnci

Liflere paralel basınç direnci deneyleri TS 2595 standartına uygun olarak yürütülmüştür. Deney, 20 (radyal) x 20 (teğet) x 30 (boyuna) mm boyutundaki test örneklerinden her bir konsantrasyon için 15 adet kullanılarak Şekil 3.8'de gösterilen universal test cihazında gerçekleştirilmiştir. Deney hızı, örnekler 1,5-2 dakikada kırılacak şekilde ayarlanmıştır. Liflere paralel basınç direnci cihazın programından otomatik olarak kayıt edilmiştir.



Şekil 3.8: Universal test cihazı.

3.5 Doğal Dış Ortam Testi

Bursa Teknik Üniversitesi Mimar Sinan Kampüsünde 9 ay boyunca doğal dış ortam koşullarına maruz bırakılan ladin örnekleri, toprak zemin ile 45°'lik açı yapan, güney yönünde yerden 50 cm yükseklikte ve korozyon meydana getirmeyen malzemenin yapılmış dış ortam test düzeneğine yerleştirilerek EN 927-3 ve ASTM G7 standartlarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Test düzeneği güneş ışınları ve yağmur suyu alımına açık, etrafında herhangi bir engelleyici unsur bulunmayan (bina, direk, çit vs.) alana kurulmuştur (Şekil 3.9). Başlangıçta renk, yüzey pürüzlülüğü ve ATR-FTIR ölçümleri alınan örneklerden her ay 1 defa olmak koşulu ile test süresi boyunca 9 kez ölçüm alınmıştır. Uygulanan doğal dış ortam testi ile açık alanda kullanılan ahşap malzemelerde degradasyon meydana getiren kar, yağmur suyu, UV ışınları, sıcaklık, rüzgar, toz, renk ve küf mantarı tahribatı vs. unsurlarının, modifiye edilmiş örneklerdeki etkinliği gözlemlenmiş ve kontrol örnekleri ile kıyaslanarak uygulanan modifikasyon işleminin doğal dış ortamda ahşabı koruma etkinliği belirlenmiştir. Bursa iline ait iklimsel parametreler ay bazında Bursa Meteoroloji Müdürlüğünden testin başladığı tarihten itibaren temin edilmiştir. Test 01.02.2019-01.10.2020 tarihleri arasında yapılmıştır. Söz konusu veriler Çizelge 3.2'de sunulmuştur.



Şekil 3.9: Dış ortam test düzeneği.

Çizelge 3.2: Bursa ili Yıldırım ilçesine ait ay bazlı iklimsel parametreler.

Parametreler (Aylık)	02. 2020	03. 2020	04. 2020	05. 2020	06. 2020	07. 2020	08. 2020	09. 2020	10. 2020
Ort. Min. Sıcaklık (°C)	2,2	3,2	7	10,8	14,3	16,4	16,2	13	9,5
Ort. Maks. Sıcaklık (°C)	10,2	12,7	17,9	22,7	27,5	30	29,7	26,2	20,6
Ort. Sıcaklık (°C)	6,2	7,9	12,4	16,7	20,9	23,2	22,9	19,6	15
Yağış/Yağış (mm)	63	61	59	51	37	23	21	34	57

3.6 Yüzey Pürüzlülük Ölçümü

Test örneklerinin yüzey pürüzlülük ölçümleri Şekil 3.10'da gösterilen Mitutoyo Surfes SJ-310 cihazı kullanılarak DIN 4768 standartına uygun olarak yapılmıştır. Doğal dış ortam testi öncesinde örneklerden başlangıç ölçümleri alınmış ve bu ölçümler degradasyon unsurlarının etkisi ile meydana gelen değişimler için başlangıç verisi kabul edilmiştir. Test süresi boyunca her ay 1 defa örneklerin yüzey pürüzlülükleri ölçülerek kayıt edilmiştir. Her bir test örneği için 8 farklı noktadan Ra, Rq ve Rz pürüzlülük değerleri ölçümleri yapılmış ve ortalama değerler kaydedilmiştir. Kesme mesafesi $\lambda_c = 0,8\text{mm}$, örnekleme mesafesi $0,5\text{ mm/s}$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.10: Yüzey pürüzlülük cihazı.

3.7 Renk Ölçümü

Renk ölçümleri CIE L*a*b renk parametreleri belirlenerek, Şekil 3.11’de gösterilen Konica-Minolta 2600d marka renk ölçüm cihazı kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler 8 mm çapındaki sensör ve 10°’lik gözlem açısı ile yapılmıştır. Renk ölçümlerinde L* açık renklilik, a* ve b* ise kromatik koordinatları ifade etmektedir. (+a* kırmızılık, -a* yeşillik, +b* sarılık, -b* mavilik). Her bir test örneği için ayda 1 kez ölçüm alınmıştır. Örneklerin 6 farklı noktasından ölçüm alınmış ve bu verilerin ortalama değerleri kayıt edilmiştir. Toplam renk değişimi (ΔE^*), aşağıda gösterilen denklemler (3.3-3.6) yardımı ile hesaplanmıştır.

$$\Delta L^* = L_s^* - L_i^* \quad (3.3)$$

$$\Delta a^* = a_s^* - a_i^* \quad (3.4)$$

$$\Delta b^* = b_s^* - b_i^* \quad (3.5)$$

$$\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2} \quad (3.6)$$

Burada; ΔL^* , Δa^* , Δb^* başlangıç (i) ve test sonrasında (s) meydana gelen renk değişimlerini (ΔE^*) belirtmektedir.



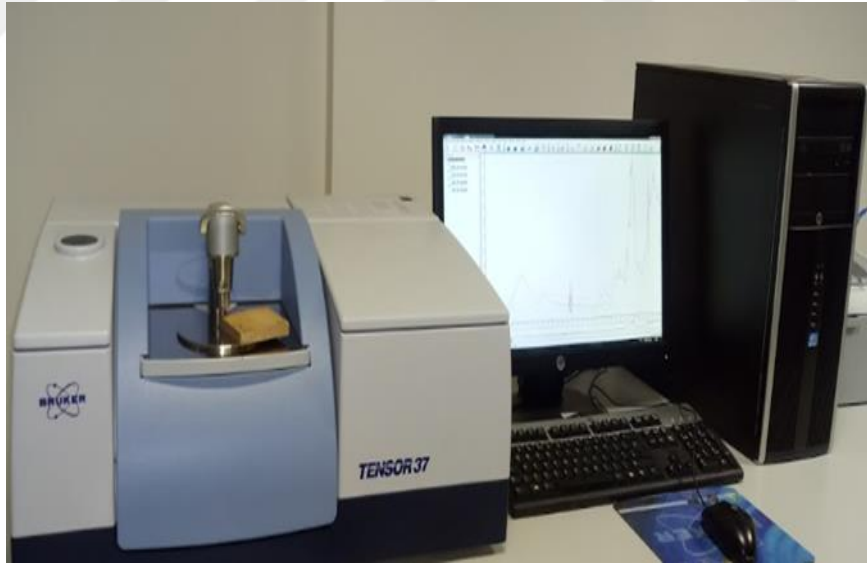
Şekil 3.11: Renk ölçüm cihazı.

3.8 Makroskopik Değişimler

Degradasyon unsurları nedeniyle örnek yüzeylerinde meydana gelen değişimler her ölçüm sonrasında yüksek çözünürlüğe sahip Nikon D5200 18-55 Mm VR Kit marka cihaz ile fotoğraflanarak tespit edilmiştir. Örneklerde meydana gelen değişimler makroskopik olarak değerlendirilmiştir.

3.9 ATR-FTIR Analizleri

FTIR analizleri, modifikasyon işlemi uygulanmış örneklerin dış ortam testine bırakıldıktan sonra yüzeyin kimyasal yapısındaki değişimlerin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. FTIR (Fourier transform infra-red) spektroskopi analizleri Şekil 3.12'de gösterilen Bruker Optics Tensor 37 marka cihaz ile belirlenmiştir. ATR ünitesi kullanılarak örnek yüzeylerinden tahribatsız ölçümler alınmıştır. Ölçümler aynı noktadan tekrarlı olacak şekilde (en az 4 ölçüm), $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında 4 cm^{-1} çözünürlükle, 32 tekrarlı tarama ile yapılmıştır. Spektra üzerinde baseline correction ve smoothing gibi düzenleme işlemleri OPUS programıyla yapılmıştır.



Şekil 3.12: FTIR analiz cihazı.

3.10 İstatistik Analiz

Tez çalışmasındaki tüm veriler IBM SPSS 22 paket programı kullanılarak istatistiki açıdan değerlendirilmiştir. Gruplar arasındaki farklılıklar basit varyans analizi ile incelenmiş, anlamlı farklılıkların ($p < 0,05$) gruplandırılması Duncan Homojenlik Grupları ile değerlendirilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

4.1 Ağırlık ve Hacim Artış (%) Değerlerine Ait Bulgular

Modifikasyon işlemi sonrası örneklerde meydana gelen ortalama ağırlık ve hacim artış değerleri (%) Çizelge 4.1, Şekil 4.1 ve 4.2 de gösterilmiştir. Örneklerin ağırlık ve hacim artış değerlerini kıyaslayabilmek için yapılan Basit Varyans Analizinde anlamlı farklılıklar tespit edilmiştir ($P < 0,05$). Bu farklılıklar Duncan homojenlik grupları ile sınıflandırılmıştır. Çizelge 4.2 ve 4.3'te istatistik analiz sonuçları gösterilmektedir.

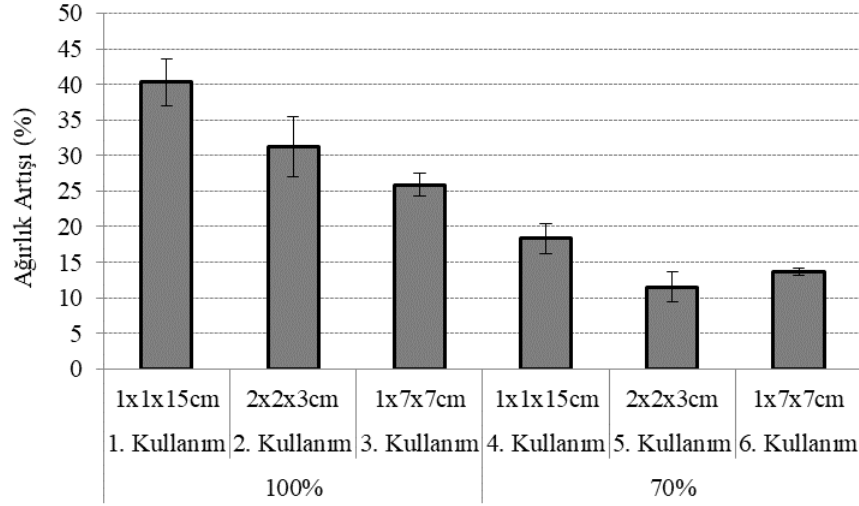
Modifikasyon işleminde kullanılan çözeltinin tekrarlı uygulandığı daha önce, yapılan çalışmalar kısmında belirtilmiştir. %100 monomer içeren test gruplarında hazırlanan çözeltinin 1. kullanımında ağırlık artışı %40,31 olurken 3. kullanımında bu oran %25,91 olarak ölçülmüştür. %100 monomer içeren test gruplarının hacim artış değerleri ise 1. ve 3. kullanımda sırası ile %9,62, %5,93 olarak bulunmuştur. %70 monomer içeren test gruplarının ağırlık artış değerleri çözeltinin 4. kez kullanımında %18,36 iken bu oran 6. kullanımda %13,64'e düşmüştür. Aynı grubun hacim artış değerleri ise 4. ve 6. kullanım için sırası ile %10,04, %7,24 olarak belirlenmiştir. %100 monomer içeren test grupları %70 monomer içeren test gruplarına kıyasla ağırlık ve hacim artışında daha yüksek değerler vermiştir. Bu durumun sebebi çözelti konsantrasyonu ile ahşap hücre çeperine bağlanan polimer miktarı arasında doğrusal bir artış olmasıdır. Bunun yanı sıra modifikasyon işlemlerinde kullanılan çözelti döngüsü (tekrarlı kullanım) ilerledikçe örneklerde meydana gelen ağırlık ve hacim artış (%) değerlerinin azaldığı gözlenmiş, bu bulgu istatistik analizle de doğrulanmıştır. Bu durumun muhtemel sebebi polimerin tekrarlı kullanım esnasında yaşlanması ve katalizörün stok çözeltide polimerleşmeye eğilimi olabilir. Ayrıca her çözelti kullanım döngüsünde örneklerin boyutlarının farklılığı da bu durumun muhtemel sebepleri arasındadır.

Çizelge 4.1: Örneklerin ağırlık artış ve hacim artış değerleri (%).

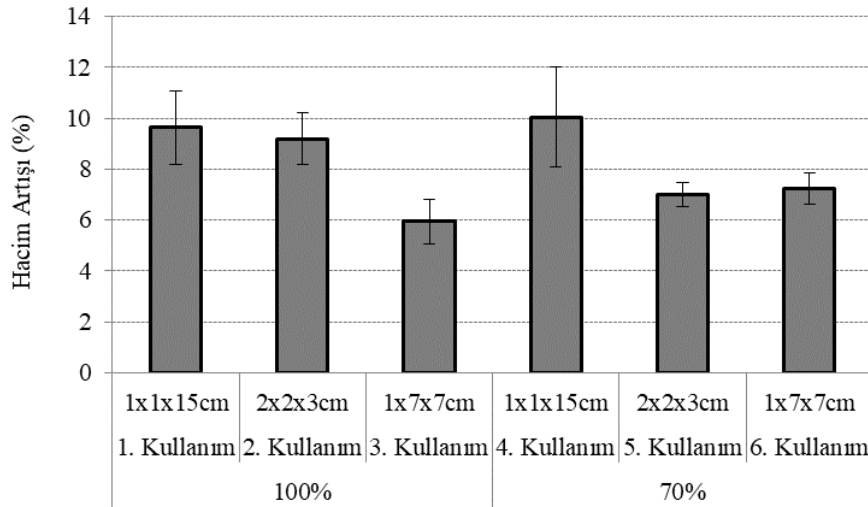
Gruplar			Ağırlık artışı (%)		Hacim artışı (%)	
	X	S.S.	X	S.S.	X	S.S.
100%	1. Kullanım	1x1x15cm	40,31	3,30	9,62	1,44
	2. Kullanım	2x2x3cm	31,21	4,18	9,18	1,02
	3. Kullanım	1x7x7cm	25,91	1,66	5,93	0,87
70%	4. Kullanım	1x1x15cm	18,36	2,14	10,04	1,98
	5. Kullanım	2x2x3cm	11,54	2,07	7,00	0,48
	6. Kullanım	1x7x7cm	13,64	0,52	7,24	0,60

* X aritmetik ortalama değeri, S.S. standart sapma değeri.

Modifikasyon işlemi sonrası çözeltinin kullanım sıraları ile örneklerin ağırlık artış değerleri (%) Şekil 4.1’de, çözeltinin kullanım sıraları ile hacim artış değerleri ise Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.1: Örneklerin ağırlık artış (%) değerleri.



Şekil 4.2: Örneklerin hacim artış (%) değerleri.

Çizelge 4.2: Ağırlık artış ve hacim artış değerlerinin basit varyans analizi sonucu.

Gruplar		Kareler toplamı	df	Kareler Ortalaması	F-Hesap	Önem Düzeyi
Ağırlık artış değerleri	Gruplar Arası	7945,822	5	1589,164	203,500	0,000
	Gruplar İçi	484,169	62	7,809		
	Toplam	8429,991	67			
Hacim artış değerleri	Gruplar Arası	125,101	5	25,020	14,726	0,000
	Gruplar İçi	105,340	62	1,699		
	Toplam	230,440	67			

Çizelge 4.3: Ağırlık artış ve hacim artış değerlerinin Duncan homojenlik grupları.

Gruplar			Ağırlık artışı (%)	Hacim artışı (%)
%100	1. Kullanım	1x1x15cm	A*	A
	2. Kullanım	2x2x3cm	B	A
	3. Kullanım	1x7x7cm	C	B
%70	4. Kullanım	1x1x15cm	D	A
	5. Kullanım	2x2x3cm	E	B
	6. Kullanım	1x7x7cm	E	B

*Homojenlik grupları yüksek ortalamadan düşük ortalamaya doğru sıralanmıştır.

4.2 Doğal Dış Ortam Testine Ait Bulgular

4.2.1. Renk değişimine ait bulgular

Doğal dış ortam testi süresince (9 ay) test örneklerinde meydana gelen renk değişim parametrelerine (ΔL^* , Δa^* , Δb^* ve ΔE^*) ait sonuçlar Çizelge 4.4 - 4.7'de verilmiştir. 9 ay süren doğal dış ortam testi sonunda test örneklerine ait ΔL^* değerleri incelendiğinde kontrol örnekleri -10,59 ile -19,71 arasında, %100 monomer içeren test grupları -1,56 ile 4,41 arasında, %70 monomer içeren test grupları -4,03 ile 2,22 değerleri arasında değişim göstermiştir. ΔL^* 'nin negatif değerler alması örnek yüzeylerinin koyulaştığını, pozitif değerler alması ise yüzeylerin açık renk aldığını ifade etmektedir. Şekil 4.3'te gösterildiği gibi %100 ve %70 monomer içeren örnekler, testin 1. ayının sonunda pozitif değer verirken kontrol örnekleri negatif değer vermektedir. Kontrol örneklerinin ΔL^* değerleri test süresi boyunca azalırken, %100 ve %70 monomer içeren test örnekleri ilk ay azalmanın ardından 7. aya kadar neredeyse stabil seyretmiş, iki grubun ΔL^* parametreleri birbirine yakın değerler vermiş ve örnek yüzeylerinde koyulaşma eğilimi gözlenmiştir. Kontrol örnekleri, her iki grup (%100, %70) örnek yüzeyinden daha koyu renk vermiştir. Testin 1. ayı ile 9. ayı arasında ΔL^* değerleri arasındaki değişim modifikasyonlu örneklerde kontrole kıyasla önemli ölçüde az bulunmuştur. Bu azalma oranı %100 ve %70 monomerli

örneklerde sırasıyla %60 ve %44 olarak hesaplanmıştır. Bu bulgular modifiye edilmiş örneklerde yüzeyin koyulaşması veya açılmasının kontrol örneklerine kıyasla çok daha az olduğunu ifade etmektedir. Ayrıca monomer yükleme seviyesi ile yüzeyin ΔL^* değerlerindeki değişim azaltılmıştır. Bir diğer deyişle yüzeyler daha iyi korunmuştur.

Kırmızı ve yeşil renk koordinatlarını ifade eden Δa^* değerleri incelendiğinde; kontrol örnekleri 1,01 ile 3,85 arasında, %100 monomer içeren test grupları -4,49 ile -2,54 arasında, %70 monomer içeren test grupları ise -4,25 ile -0,83 arasında değişim göstermiştir. Negatif Δa^* değeri yeşilimsi yüzeyleri, pozitif değer ise kırmızımsı yüzeyleri belirtmektedir. Şekil 4.4'te gösterildiği üzere kontrol örnekleri test süresi boyunca kırmızımsı yüzey eğilimi gösterirken, %100 ve %70 monomer içeren örnekler benzer Δa^* değerleri vererek yeşilimsi yüzey eğilimi göstermiş ve test süresi boyunca Δa^* değerleri azalırken 5. ayda her iki grup Δa^* değerlerinde belirgin düşüş gözlenmiştir. 8. aya kadar değerler modifiyeli örneklerde neredeyse stabil devam etmiş ve 9. ayın sonunda yine azalma gözlenmiştir. Test süresi ile ilgili benzer durum kontrol örneklerinde de vardır. Testin 1. ayı ile 9. ayı arasında kontrole kıyasla Δa^* değerleri arasındaki değişim oranı %100 monomerli örneklerde %31 oranında az, %70 monomerli örneklerde ise %15 oranında artış görülmüştür. Bu bulgular %100 monomerli örneklerde yüzeyin kırmızı/yeşil renk koordinatındaki değişimin daha az yani yüzeylerin daha iyi korunduğunu göstermektedir. %70 monomerli grup bu açıdan başarılı olamamıştır.

Mavi ve sarı renk koordinatlarını ifade eden Δb^* değerleri incelendiğinde; kontrol örnekleri -9,54 ile 7,12 arasında, %100 monomer içeren test grupları -18,71 ile -4,91 arasında, %70 monomer içeren test grupları ise -19,53 ile -3,67 değerleri arasında değişim göstermiştir. Δb^* değerinin negatif değerler alması mavileşen yüzeyleri, pozitif değerler alması ise sarılaşan yüzeyleri belirtmektedir. Şekil 4.5'te Δb^* değerlerinin test süresi boyunca değişim grafiği verilmiş olup, kontrol örnekleri testin ilk 2 ayında pozitif değerler alırken, %100 ve %70 monomer içeren örnekler testin başından sonuna kadar negatif değerler almış ve örnek yüzeylerinde mavileşme eğilimi gözlenmiştir. Kontrol örnekleri test süresi boyunca sarımsı yüzeyden mavileşmiş yüzeye eğilim sergilemiştir ($-\Delta b^*$). %100 ve %70 monomer içeren grupların Δb^* değerleri ile benzer performans sergilemiş ve test süresi boyunca ve sonunda birbiri ile yakın değerler vermiştir. Test süresi boyunca Δb^* değerlerindeki

değişim, Δa^* değerlerindeki değişime benzer bulunmuştur. Verilerde 5 ay boyunca bir azalma, sonra bir stabilite ve tekrar azalma eğilimi gözlenmiştir. Testin 1. ayı ile 9. ayı arasında kontrole kıyasla Δb^* değerleri arasındaki değişim oranı %100 ve %70 monomerli örneklerde %42 ve %39 oranında artış göstermiştir. Bu bulgular modifiyeli örneklerin Δb^* değerleri açısından yüzeyleri korumada etkili olmadığını göstermiştir.

Test örneklerinde meydana gelen toplam renk değişimlerini simgeleyen ΔE^* değerlerinde ise kontrol örnekleri 13,34 ile 22,10 değerleri arasında, %100 monomer içeren test grupları 7,26 ile 19,41 değerleri arasında, %70 monomer içeren test grupları ise 4,88 ile 20,37 değerleri arasında değişim göstermiştir. Renk stabilitesi açısından modifiyeli örnekler arasında belirgin farklar gözlenmemiş ve toplam renk değişimi (ΔE^*), tüm test gruplarında doğal dış ortam test süresi boyunca artış göstermiştir. Şekil 4.6. incelendiğinde modifikasyon işleminin ilk 4 ayda kontrole kıyasla daha etkili olduğu ancak test süresi devam ettikçe etkinliğin kaybolduğu görülmüştür. Testin 5.-9. aylarında toplam renk değişimi modifiyeli örneklerde artarak test sonunda kontrole yakın bulunmuştur. Bu değişimlerin istatistiki açıdan anlamlı olup olmadığını anlamak için yapılan 9. ay sonundaki ΔE^* değerlerinin basit varyans analizi sonuçları Çizelge 4.8'de gösterilmiştir. Yapılan istatistik analiz sonucunda modifiyeli örnekler ile kontrol örneklerin 9. ay sonundaki ΔE^* değerlerinde önemli farklılıklar gözlenmiştir ($P < 0,05$). Duncan homojenlik grupları en fazla renk değişimini kontrol örneklerinde, daha sonra %70'lik grupta olduğunu göstermiştir. %100'lük monomer içeren örneklerde ise istatistiki açıdan en az renk değişimi görülmüştür.

Çizelge 4.4: Örneklerin ΔL^* değerleri.

Gruplar		1. ay	2. ay	3. ay	4. ay	5. ay	6. ay	7. ay	8. ay	9. ay
Kontrol	X	-10,59	-16,51	-16,72	-16,74	-17,25	-15,76	-16,08	-19,27	-19,71
	S.S	2,12	1,37	1,44	1,46	1,81	1,91	1,52	1,76	2,13
%100	X	4,41	0,52	0,70	0,47	0,78	1,54	1,76	-1,56	0,80
	S.S	1,89	1,86	2,09	2,04	2,09	2,54	1,94	2,38	2,36
%70	X	2,22	-3,06	-3,10	-2,64	-2,92	-2,12	-1,90	-4,03	-2,88
	S.S	1,75	1,57	1,76	2,06	2,85	3,24	3,15	3,20	3,22

Çizelge 4.5: Örneklerin Δa^* değerleri.

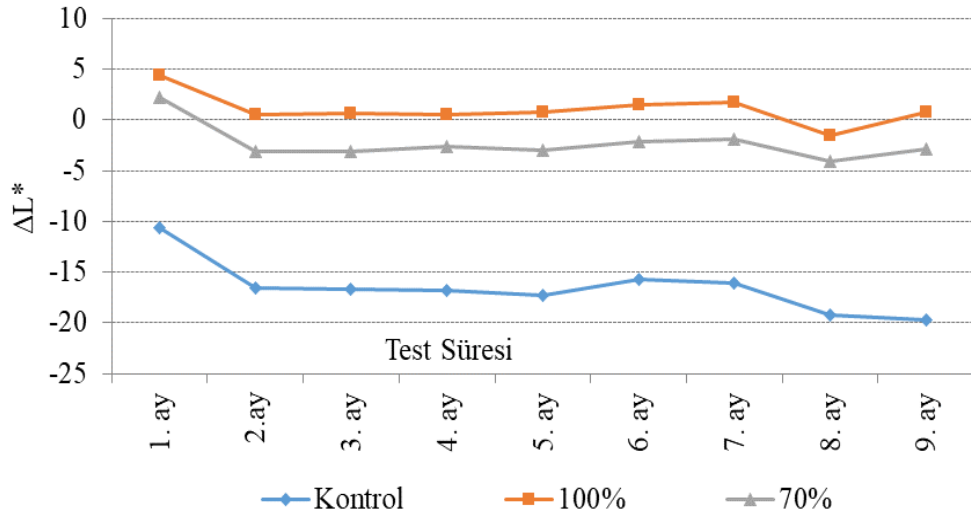
Gruplar		1. ay	2. ay	3. ay	4. ay	5. ay	6. ay	7. ay	8. ay	9. ay
Kontrol	X	3,82	3,85	2,75	2,67	1,92	2,21	2,32	2,23	1,01
	S.S	0,95	0,68	0,60	0,58	1,18	1,13	1,05	1,76	1,34
%100	X	-2,54	-2,77	-3,48	-3,35	-3,96	-3,65	-3,75	-3,35	-4,49
	S.S	1,07	0,72	0,69	0,70	1,08	0,99	0,94	1,08	0,77
%70	X	-1,03	-0,83	-2,09	-1,99	-3,57	-3,42	-3,28	-3,65	-4,25
	S.S	0,54	0,38	0,30	0,45	0,58	0,67	0,65	0,56	0,66

Çizelge 4.6: Örneklerin Δb^* değerleri.

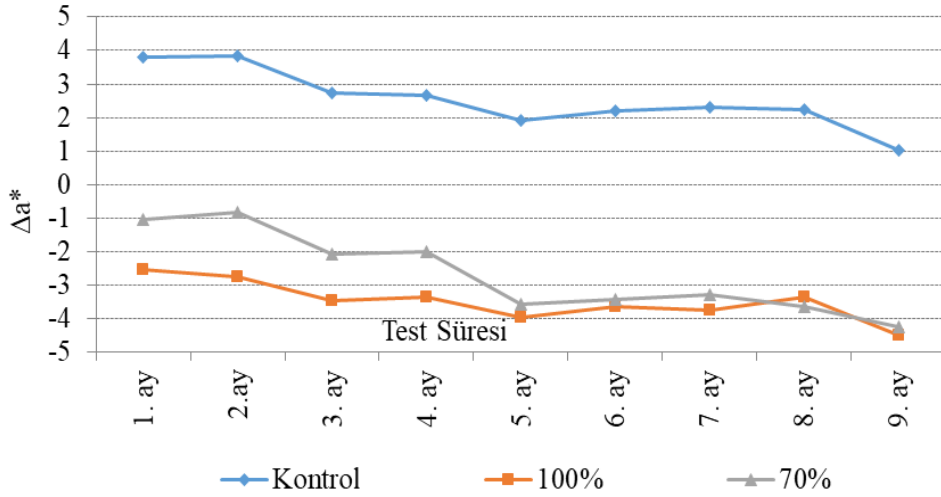
Gruplar		1. ay	2. ay	3. ay	4. ay	5. ay	6. ay	7. ay	8. ay	9. ay
Kontrol	X	7,12	2,95	-4,27	-4,12	-6,85	-7,73	-7,56	-7,39	-9,54
	S.S	0,90	0,93	0,90	0,98	3,23	2,65	2,77	3,72	2,09
%100	X	-4,91	-7,57	-12,84	-12,51	-16,48	-16,92	-17,10	-15,59	-18,71
	S.S	2,10	0,88	1,48	1,28	2,57	2,28	2,26	2,33	1,31
%70	X	-3,67	-6,19	-13,00	-13,14	-18,17	-18,47	-18,57	-18,27	-19,53
	S.S	1,47	0,95	1,11	2,48	1,30	1,67	1,85	1,22	1,78

Çizelge 4.7: Örneklerin ΔE^* değerleri.

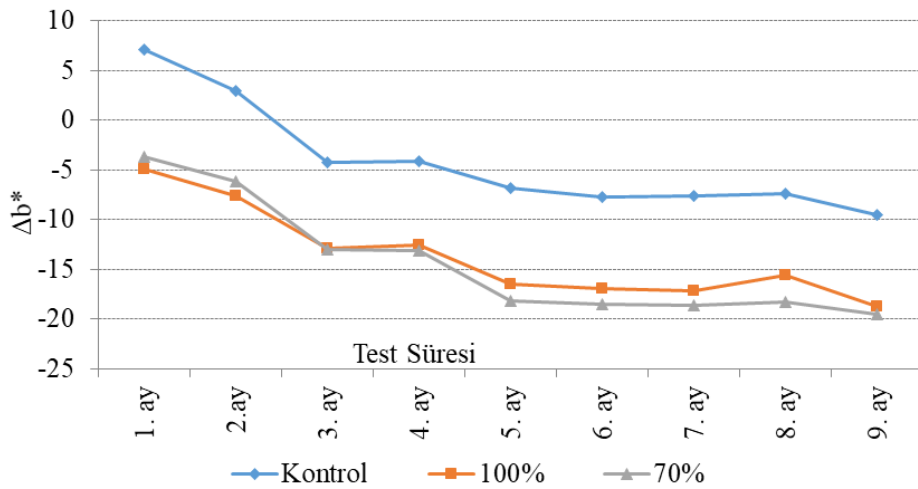
Gruplar		1. ay	2. ay	3. ay	4. ay	5. ay	6. ay	7. ay	8. ay	9. ay
Kontrol	X	13,34	17,24	17,51	17,49	18,99	17,92	18,13	21,17	22,10
	S.S	2,34	1,50	1,36	1,36	1,53	1,90	1,92	1,59	1,63
%100	X	7,26	8,18	13,50	13,13	16,40	17,56	17,69	16,23	19,41
	S.S	2,54	0,83	1,54	1,36	2,15	2,44	2,47	2,33	1,43
%70	X	4,88	7,14	13,66	13,39	18,97	19,20	19,22	19,35	20,37
	S.S	0,73	1,12	1,05	1,05	1,47	1,68	1,86	1,30	1,73



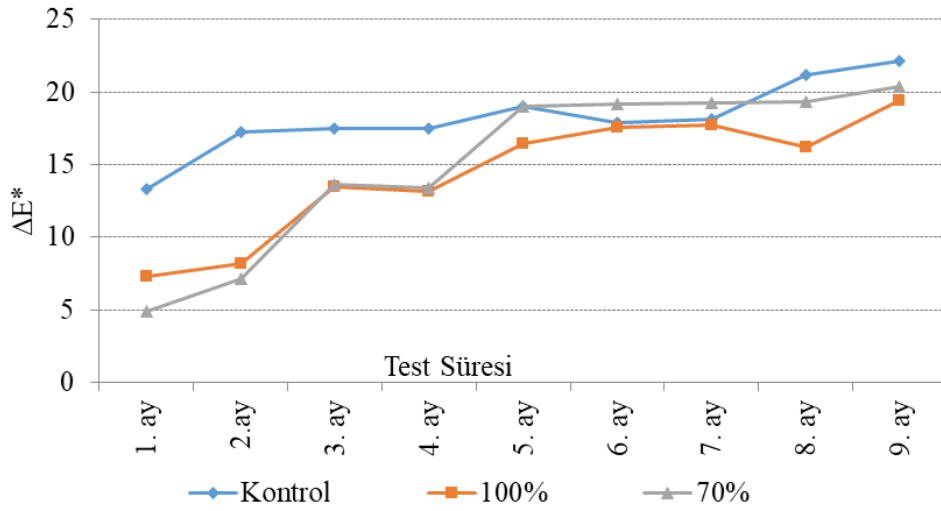
Şekil 4.3: Örneklerin test süresi boyunca ΔL^* değişim değerleri.



Şekil 4.4: Örneklerin test süresi boyunca Δa^* değişim değerleri.



Şekil 4.5: Örneklerin test süresi boyunca Δb^* değişim değerleri.



Şekil 4.6: Örneklerin test süresi boyunca ΔE^* değişim değerleri.

Çizelge 4.8: 9. ay sonundaki toplam renk değişimi değerlerinin basit varyans analizi sonucu.

	Kareler Toplamı	df	Kareler Ortalaması	F-Hesap	Önem Düzeyi
Gruplar arası	180,405	2	90,202	35,410	0,000
Gruplar içi	346,440	136	2,547		
Toplam	526,844	138			

Çizelge 4.9: Toplam renk değişimi değerlerinin Duncan homojenlik grupları.

Gruplar	Duncan Homojenlik grubu
Kontrol	A
%100	C
%70	B

Ahşap malzemeler UV etkisine bırakıldığında, ahşap malzeme temel bileşenlerinden olan lignin UV ışınını absorbe etmekte ve serbest radikaller oluşmaktadır (Deka ve Petric, 2008). Oluşan serbest radikaller oksijen ile reaksiyona girmekte, karbonil ve karboksil kromoforik gruplar ile kinonlar meydana gelmektedir. Ahşap malzeme yüzeylerinde meydana gelen renk değişiminin temel nedeni yeni oluşan bu yapılardan kaynaklanmaktadır (Feist ve Hon 1984; Hon 1991; Deka ve Petric, 2008, Ozgenç, 2014). Odun yapısı içinde bulunan ışık absorplama birimlerinin modifiye edilmesi için α -karbonil, konjuge C=C çifte bağlar ve fenolik hidroksil grupları gibi odundaki temel kromoforik grupların modifiye edilmesi gerekmektedir (Temiz, 2005). Modifikasyon işlemleri ile (asetillendirme, metillendirme, esterleştirme vb.) ahşabın fotodegradasyonu azaltılabilmektedir (Dizman, 2005; Liu, 1997). Çalışmada, kontrol örnekleri ve modifikasyon işlemi uygulanmış test örneklerinde

koyu renk ve grileşmenin sebebi yukarıdaki açıklamalarda da belirtildiği gibi lignin ve karbohidrat degradasyonu olabilir. Ancak çalışmada modifiye edilen örneklerin dış ortam koşullarına karşı korunmasında hedeflenen ölçüde başarı sağlanamamış ya da ilk 4 ayda gözlenen koruma testin sonunda kadar devam edememiştir. Bunun muhtemel nedeni olarak dış ortam testinde kullanılan örneklerin modifikasyonunda, hazırlanan çözeltinin 3. ve 6. kez kullanımına denk gelinmesi bir diğer deyişle eskimiş çözeltiyle yapılan modifikasyon işlemi olabilir.

4.2.2 Pürüzlülük değişimine ait bulgular

Doğal dış ortam testi uygulanmış örneklerin pürüzlülük değerlerine ait veriler (R_a , R_q , R_z) Çizelge 4.10 – 4.12’de verilmiştir. Çizelgelerde, R_a ortalama pürüzlülük değerini, R_q ortalama pürüzlülük karelerinin karekökü değerini, R_z ise 10 nokta pürüzlülüğünün aritmetik ortalamasını (Usluoğlu ve Kazan, 2000) göstermektedir. Ortalama pürüzlülük (R_a), kabul ve red kararları için basit bir değer vermesinden ötürü yaygın olarak kullanılmaktadır (İlter, 2002). 9 ay süre ile doğal dış ortam testi uygulanan örneklerde R_a değerleri; kontrol grubunda 2,95 ile 5,38 arasında, %100 monomer içeren test gruplarında 6,68 ile 7,73 arasında, %70 monomer içeren test gruplarında ise 4,87 ile 6,23 arasında değişim göstermiştir. R_q değerleri; kontrol grubunda 3,91 ile 7,08 arasında, %100 monomer içeren test gruplarında 8,35 ile 9,54 arasında, %70 monomer içeren test gruplarında ise 5,41 ile 7,36 değerleri arasında değişim göstermiştir. R_z değerleri; kontrol grubunda 17,84 ile 27,20, %100 monomer içeren test gruplarında 36,50 ile 39,30 arasında, %70 monomer içeren test gruplarında ise 29,31 ile 36,12 değerleri arasında değişim göstermiştir.

Başlangıç değerlerinde %100 ve %70 monomer içeren grupların kontrol grubuna kıyasla yüksek R_a , R_q ve R_z değeri vermesi, modifikasyon işlemlerinde ahşap malzeme yüzey lifliliğinin artması ile ilişkilendirilebilir. Bu durum monomer yükleme seviyesi arttıkça artmıştır. Yani %100 monomer ile modifiye edilen örneklerde daha pürüzlü yüzeyler elde edilmiştir. Modifikasyon parametreleri (sıcaklık, kondisyonlama vb) ve kimyasal absorpsiyonu buna sebep olmuş olabilir.

Doğal dış ortam testi boyunca tüm gruplarda pürüzlülük parametreleri (R_a , R_q , R_z) zamana bağlı olarak artış göstermiştir (Şekil 4.7-4.9). Bilimsel çalışmalarda daha sıklıkla çalışılan R_z pürüzlülük parametresi daha detaylı olarak incelenirse, başlangıç pürüzlülük değerleri ile 9. ay sonundaki pürüzlülük değerleri arasındaki değişim

modifikasyonlu örneklerde kontrole kıyasla önemli ölçüde az bulunmuştur. Bu değişim oranı %100 ve %70 monomerli örneklerde sırasıyla %0,06 ve %23 olarak hesaplanmıştır. Kontrol örneklerinde ise değişim %52 olarak hesaplanmıştır. Bu bulgular modifiye edilmiş örneklerde yüzeyin dış ortam koşulları nedeniyle pürüzlenmesinin kontrol örneklerine kıyasla çok daha az olduğunu ifade etmektedir. Ayrıca daha yüksek monomer yükleme seviyesi ile yüzeyin pürüzlenmesi daha çok engellenmiştir. Bir diğer deyişle yüzeyler daha düzgün bir şekilde korunabilmiştir. Doğal dış ortam sonrası modifiyeli örneklerde küçük mikro çatlaklar yoğun olmamakla birlikte gözlenmiştir. Kontrol örneklerinde ise çatlak oluşumu 3. aydan itibaren derin ve gözle görülür boyutlarda gözlenmiştir. Kontrol örneklerinin yüzeyinde artan pürüzlülük suyun örnek yüzeylerinden partikül maddeleri ve bozunma ürünlerini yıkayarak uzaklaştırması (Hon, 2001; Ermeydan ve diğ, 2020) nedeniyle gözlenmiş olabilir. Yüzeyin dış ortam koşulları nedeniyle pürüzlenmesi bilindiği üzere dış ortamın bozundurucu faktörleri nedeniyle odun yüzeyinde çatlakların oluşması, erozyonun oluşması, yüzey kimyasının ve bileşenlerinin farklı şekillerde degrade olmasından kaynaklanır (Temiz, 2005).

Çizelge 4.10: Örneklerin pürüzlülük değerleri (Ra).

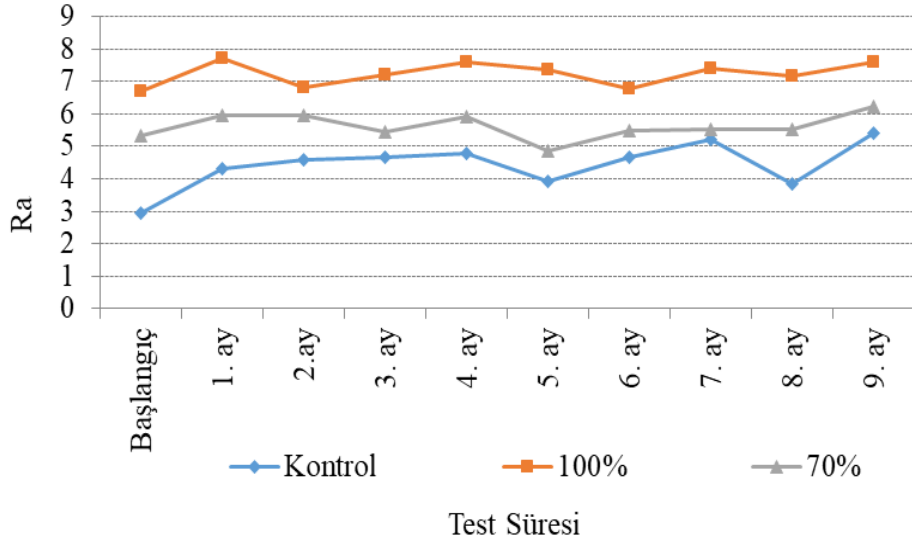
Gruplar	Bşl.	1. ay	2.ay	3. ay	4. ay	5. ay	6. ay	7. ay	8. ay	9. ay	
Kontrol	X	2,95	4,32	4,58	4,66	4,77	3,91	4,65	5,22	3,84	5,38
	S.S.	0,60	0,51	0,58	0,72	0,56	0,60	0,67	0,48	0,85	0,55
%100	X	6,68	7,73	6,80	7,21	7,60	7,35	6,78	7,41	7,15	7,59
	S.S.	0,91	1,02	0,86	0,96	0,82	0,87	0,80	0,41	0,71	0,63
%70	X	5,31	5,95	5,96	5,46	5,93	4,87	5,48	5,50	5,51	6,23
	S.S.	0,72	0,71	0,85	0,66	0,66	0,52	0,57	0,55	0,92	0,47

Çizelge 4.11: Örneklerin pürüzlülük değerleri (Rq).

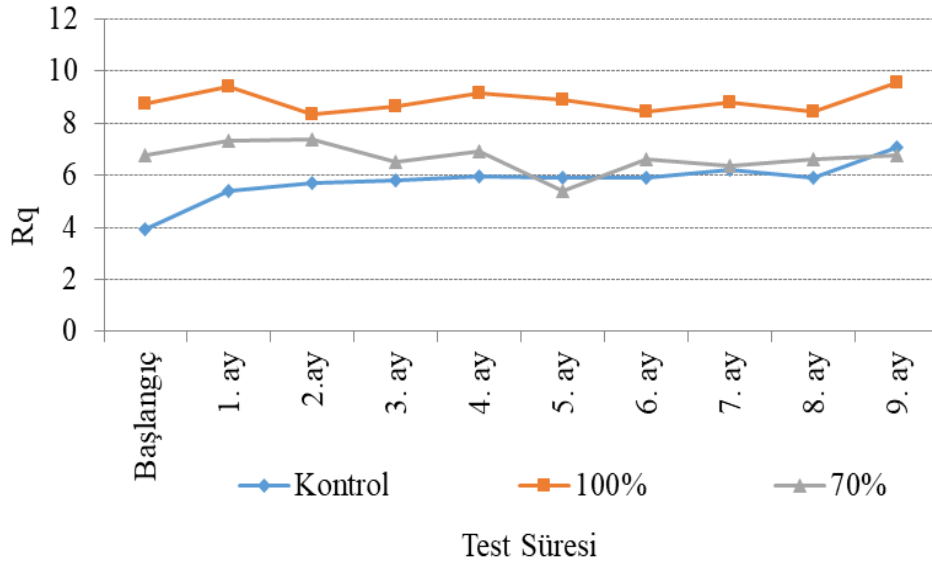
Gruplar	Bşl.	1. ay	2.ay	3. ay	4. ay	5. ay	6. ay	7. ay	8. ay	9. ay	
Kontrol	X	3,91	5,38	5,72	5,79	5,94	5,89	5,93	6,19	5,89	7,08
	S.S.	0,60	0,51	0,61	0,59	0,61	0,74	0,84	0,52	1,11	0,64
%100	X	8,75	9,39	8,35	8,62	9,16	8,88	8,42	8,78	8,42	9,54
	S.S.	1,01	1,42	1,11	1,25	1,02	0,92	0,80	0,57	0,96	0,67
%70	X	6,79	7,32	7,36	6,53	6,94	5,41	6,60	6,34	6,63	6,77
	S.S.	0,89	1,04	0,99	0,95	0,86	0,73	1,03	0,89	1,07	0,56

Çizelge 4.12: Örneklerin pürüzlülük değerleri (Rz).

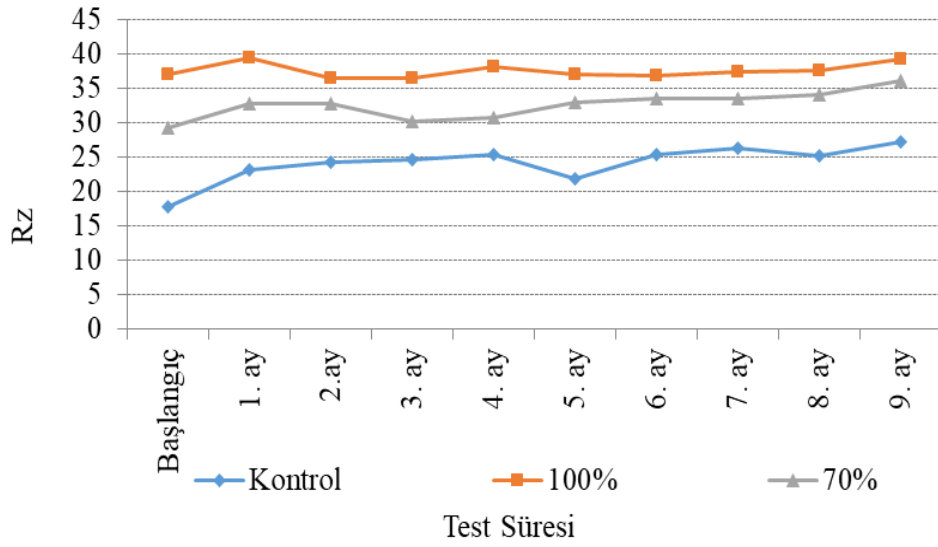
Gruplar	Bşl.	1. ay	2.ay	3. ay	4. ay	5. ay	6. ay	7. ay	8. ay	9. ay	
Kontrol	X	17,84	23,18	24,25	24,63	25,32	21,84	25,44	26,33	25,30	27,20
	S.S.	2,42	1,55	1,70	1,72	1,02	1,36	3,09	2,21	1,80	0,48
%100	X	37,02	39,44	36,50	36,59	38,12	37,06	36,89	37,42	37,70	39,30
	S.S.	2,44	4,75	4,37	2,97	2,71	2,58	2,31	1,97	2,12	0,95
%70	X	29,31	32,75	32,88	30,19	30,78	33,04	33,59	33,51	34,17	36,12
	S.S.	2,34	5,82	3,00	3,81	1,76	3,88	5,60	4,27	3,92	0,70



Şekil 4.7: Örneklerin test süresi boyunca Ra değişim değerleri.



Şekil 4.8: Örneklerin test süresi boyunca Rq değişim değerleri.



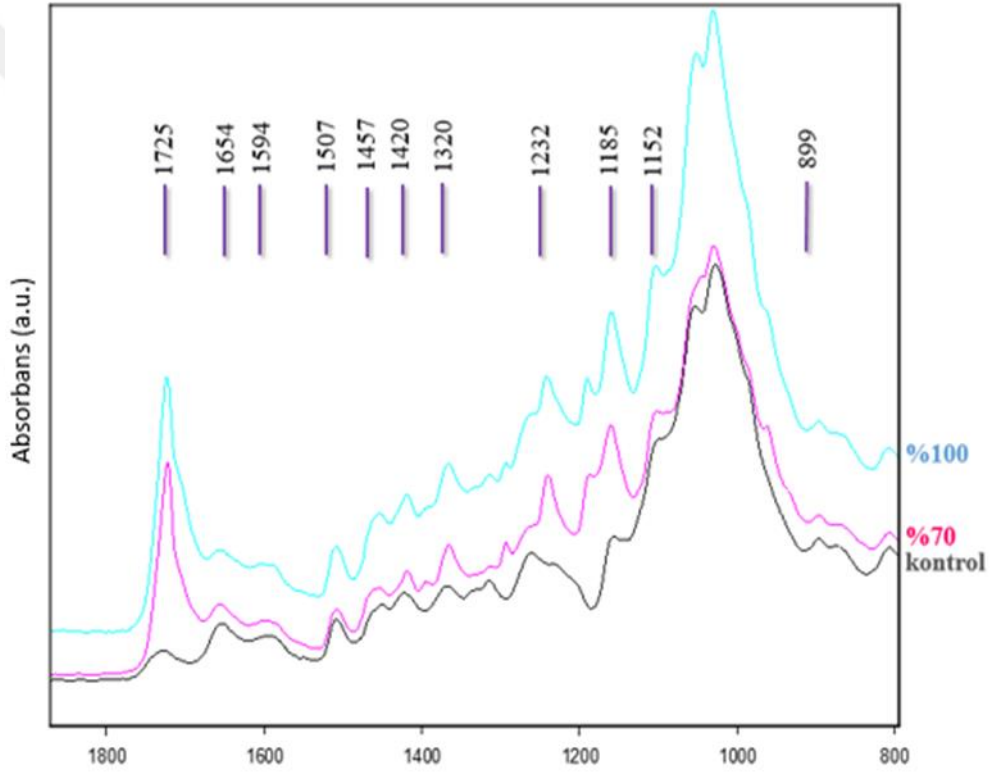
Şekil 4.9: Örneklerin test süresi boyunca Rz değişim değerleri.

4.2.3 ATR - FTIR analizine ait bulgular

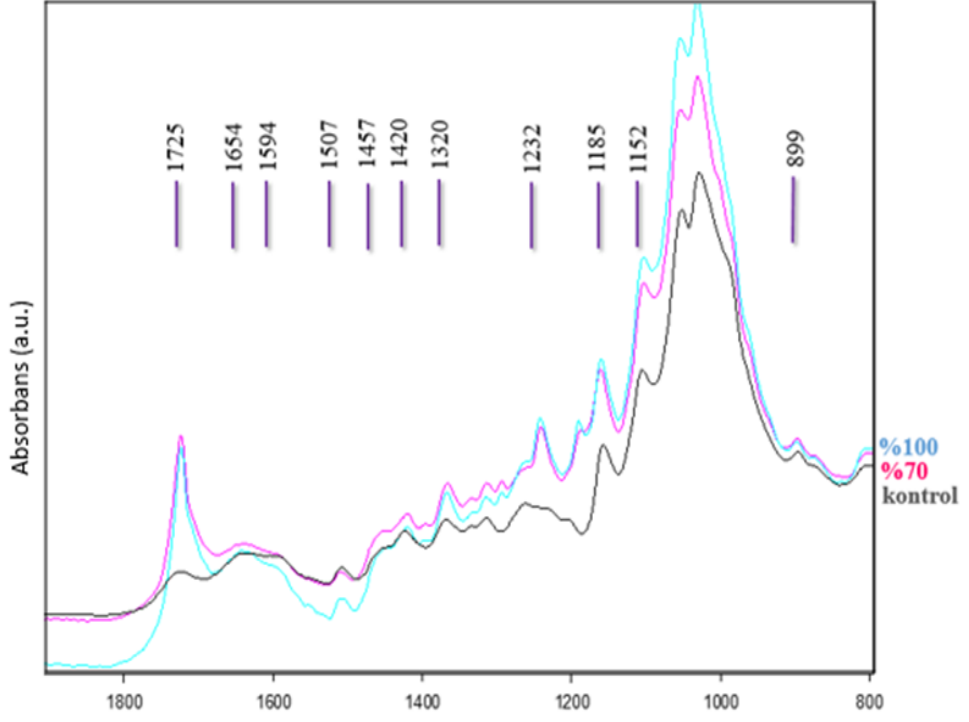
Modifiye edilen örnekler ile kontrol örneklerinin doğal dış ortam testi öncesi ve sonrası FTIR analiz sonuçları Şekil 4.10 – 4.13’de gösterilmiştir. Şekil 4.10 incelendiğinde modifikasyon işlemi ile örneklerin 1725, 1320, 1232 ve 1185 cm^{-1} piklerinde değişimler olduğu gözlenmiştir. Bu durum polikaprolakton polimerinin odun yüzeyinde bulunduğunu göstermektedir. FTIR spektrasında 1725 cm^{-1} bölgesinde görülen kuvvetli bandın polikaprolaktonun C=O bağından ötürü olduğu bilinmektedir (Elzein ve diğ, 2004; Liu ve diğ, 2005). Çalışmada gerçekleştirilen modifikasyon işlemleri sonrası çekilen FT-IR spektrasında açıkça görüldüğü üzere 1725 cm^{-1} bölgesinde kuvvetli bağ oluşumu başarılı bir modifikasyon işlemi gerçekleştirildiğinin kanıtı niteliğindedir.

Doğal dış ortam testi sonrasında modifikasyon işlemi uygulanmış %100 ve %70 monomer içeren gruplara bakıldığında başlangıçta belirgin olan 1507 cm^{-1} bandının (Şekil 4.10) 5. aydan sonra neredeyse yok olması (Şekil 4.12 ve 4.13) ligninin yapısının bozulduğunu göstermektedir. 1. ay sonunda karakteristik lignin pikinde (1507 cm^{-1}) azalmalar gözlenmiştir (Şekil 4.11). 1507 cm^{-1} bandının kaybolması ve yoğunluğunun azalması, lignin alifatik halkalarının kopması ve yüzeyden lignin uzaklaşması olarak tanımlanmaktadır (Faix, 1992). 1232 cm^{-1} bandının test süresi boyunca tüm gruplarda yoğunluğunun azalması lignin halkasındaki guayasil birimlerinde C-O gerilmesinin (Cogulet ve diğ, 2016) düştüğünü belirtmektedir. 5. aya kadar her iki grupta da (%100 monomer içeren, %70 monomer içeren) 1725 cm^{-1}

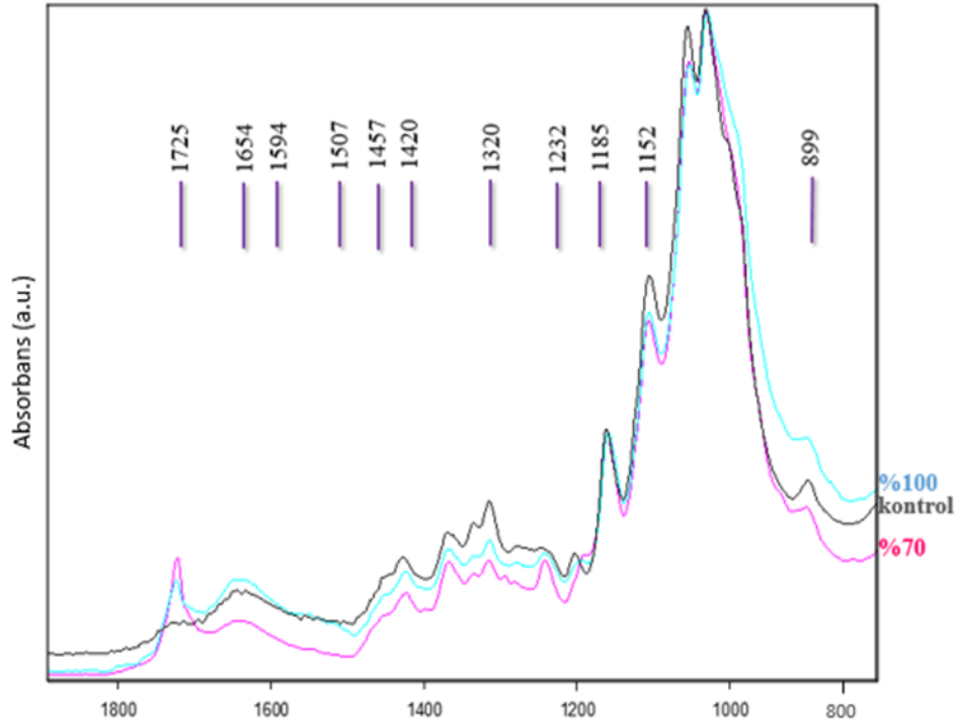
belirgin olarak görülürken, 5. ay sonrası söz konusu pik yoğunluğu azalmıştır. Test sonunda ise (9.ay) 1725 cm^{-1} piki tüm gruplarda neredeyse yok olmuştur. Buradan hareketle doğal dış ortam koşullarında mevcut olan yağmur, kar, dolu vs. etmenler tarafından yıkanmaya uğrayan ahşap malzeme için, kaprolakton kullanımının 5. aydan sonra koruma işlevinin azaldığı sonucuna varılabilir. Fakat bu çalışmada, kaprolakton polimerinin tekrarlı kullanımı olumsuz sonuçlarda etkili bir faktör olabileceği düşünülmektedir. Monomerin tekrarlı kullanımları ile polikaprolakton modifikasyonunun etkisini azaltabileceği daha önce bahsedilmiştir. Fırın (curing) metodunda çözeltinin tekrarlı kullanımı ile epsilon kaprolakton reaktivitesinin azalabileceği ve yüzeyde tutunmanın daha az olabileceği düşünülmektedir.



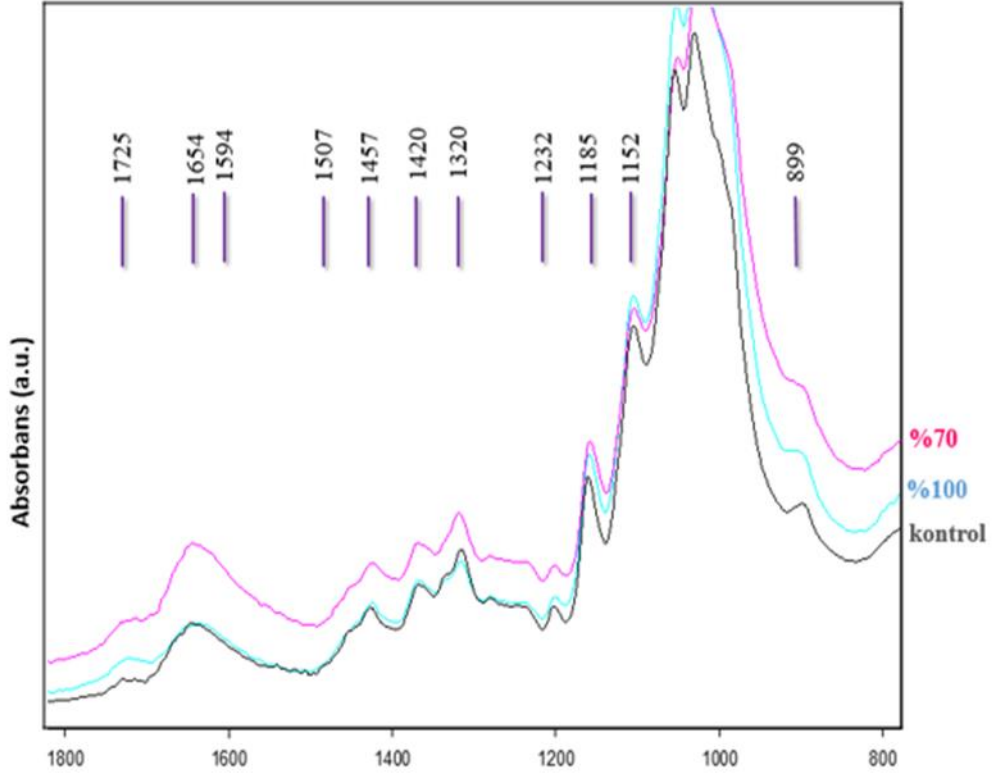
Şekil 4.10: Modifikasyon sonrası örneklerin doğal dış ortam testi sonrası FTIR spektrası.



Şekil 4.11: Örneklerin dış ortam koşullarında 1.ay sonrası FTIR spektrası.



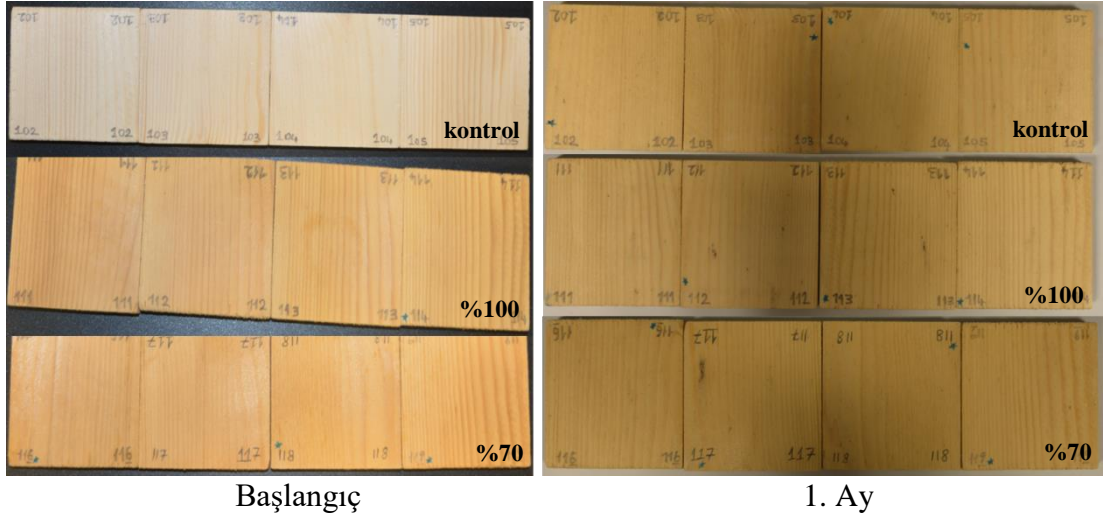
Şekil 4.12: Örneklerin dış ortam koşullarında 5.ay sonrası FTIR spektrası.



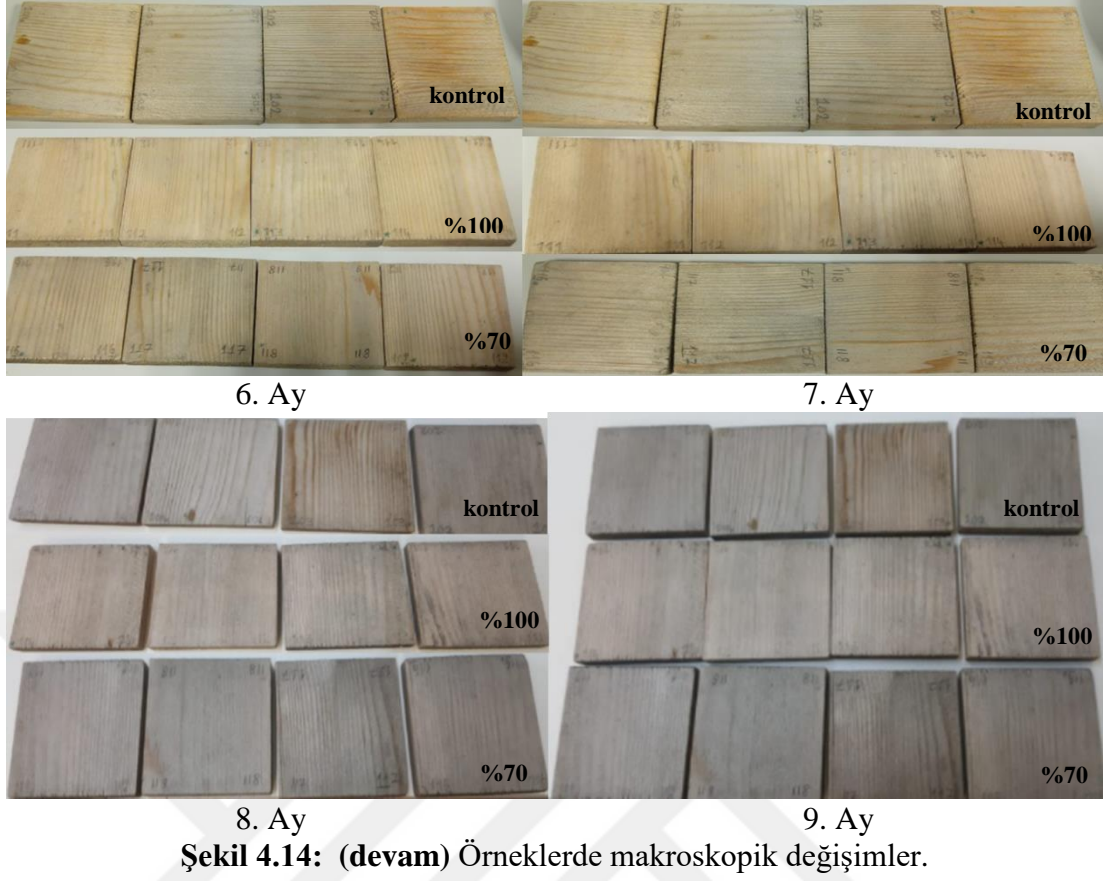
Şekil 4.13: Örneklerin dış ortam koşullarında 9.ay sonrası FTIR spektrası.

4.2.4 Makroskopik bulgular

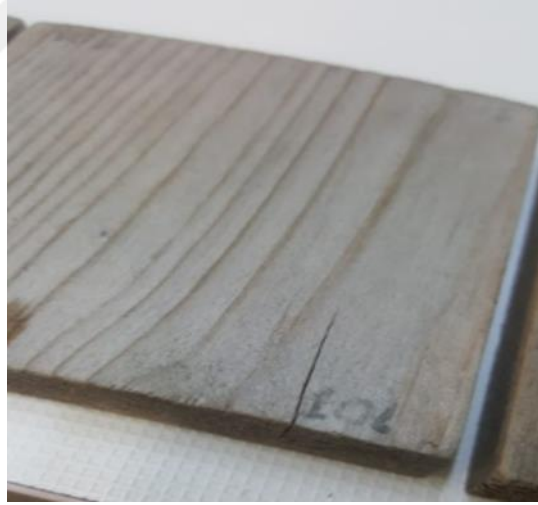
Doğal dış ortam test süresi boyunca örneklerde meydana gelen makroskopik değişimler periyodik olarak fotoğraflanmış ve fotoğraflar Şekil 4.14'te verilmiştir. İlk aydan itibaren tüm gruplarda gözle görülür renk değişimi gözlenmiş olup, kontrol örneklerinde 3. aydan itibaren makro çatlaklara rastlanmıştır (Şekil 4.15). Bu durumun sebebi dış ortam etmenlerinden su ve nemin döngüsel etkileri (Ermeş ve diğ., 2020) ile ahşap malzemede stres oluşturması gösterilebilir. Modifiyeli örneklerde makro çatlak oluşumu gözlenmezken, yoğun olmamakla birlikte %100 monomer içeren örneklerde mikro çatlaklara rastlanmıştır. Bu oluşumlar 5.aydan itibaren gözlenmiştir.



Şekil 4.14: Örneklerde makroskopik değişimler.



Şekil 4.14: (devam) Örneklerde makroskopik değişimler.



Şekil 4.15: Kontrol örneklerinde makro çatlak oluşumu.

4.2 Mekanik Testlere Ait Bulgular

Kaprolakton ile modifiye edilen test örneklerinde, liflere paralel basınç direnci, eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülünün ortalama ve standart sapma verileri Çizelge 4.13'te, değişim oranları ise Şekil 4.16-4.18'de verilmiştir. Kontrol örneklerine kıyasla her iki grubun mekanik test değerleri (liflere paralel basınç direnci, eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü) modifikasyon işlemleri

sonrasında azalmıştır. Liflere paralel basınç direncinde kontrole kıyasla azalma %100 monomerli örneklerde %27, %70 monomerli örneklerde %14 olmuştur. Eğilme direncinde azalma nispeten daha az olmuştur. Eğilme direncinde %100 ve %70 monomerli örneklerde kontrole kıyasla %10 ve %16 oranında azalma tespit edilmiştir. Bu durum eğilmede elastikiye modülü için %100 ve %70 monomerli örnekler için sırasıyla %13 ve %19 olarak hesaplanmıştır. Mekanik özellikler arasında LPBD, diğerlerine kıyasla biraz daha fazla olumsuz şekilde etkilenmiştir. Bunun muhtemel sebeplerinden biri LPBD deneyleri için kullanılacak örneklerde çözeltinin %100 ve %70 konsantrasyonlar için 2. ve 5. kez kullanılması, ED ve EEM'nün belirlenmesinde ise çözeltinin 1. ve 4. kullanımının olması olabilir. Nitekim ED ve EEM, %70 monomerli örneklerde çözeltinin 4. kez kullanımında, %100 monomerli örneklerin çözeltinin ilk kez kullanılmasına kıyasla daha düşük bulunmuştur. Bu sonuçlar çözeltinin tekrar tekrar kullanılması durumunda modifikasyon işlemlerinin başarısını olumsuz yönde etkilediğini göstermektedir. Bu durumun mekanizmasının açıklanması için ileri çalışmalara gerek duyulmaktadır.

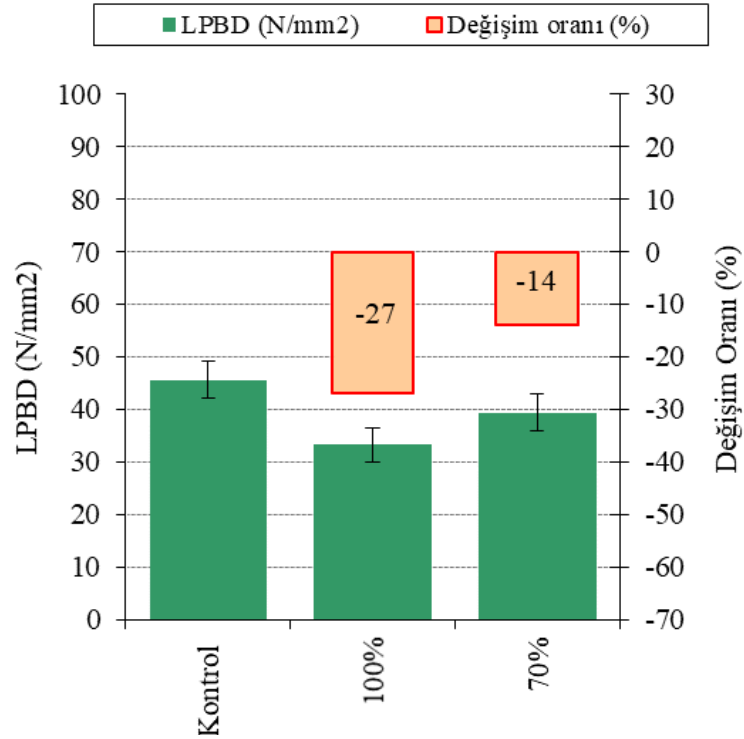
Modifiyeli örnekler ile kontrol örneklerinde arasında mekanik özellikler açısından anlamlı farklılıklar basit varyans analizi ile araştırılmış ve gruplar arasında önemli farklılıklar olduğu ($P < 0,05$) tespit edilmiştir (Çizelge 4.14). Tüm testlerde kontrol örnekleri istatistiki olarak en yüksek direnç değerlerini sergilemiştir. LPBD'de en düşük direnç %100 monomerli grupta elde edilmiştir. ED ve EEM'de ise en düşük sonuçlar %70 monomerli grupta bulunmuştur (Çizelge 4.15).

Modifikasyon işlemi uygulanmış ahşap malzemenin mekanik özelliklerinde azalma, kimyasal maddelerin PH değerinden, çözücüden ve modifikasyonda kullanılan kimyasal maddelerden kaynaklanmış olabilir. Söz konusu maddeler odun bileşenlerinde degradasyon meydana getirmiş olabilir. DMF'nin lignini bozundurduğu bilinmektedir. Lignin LPBD'ni etkileyen önemli bir odun bileşenidir. Modifiyeli örneklerde LPBD'de azalmalar görülmesi DMF'den kaynaklanmış olabilir. Ayrıca modifikasyon işleminde örnekler 110°C'de küremeye tabi tutulmuştur. Kimyasal maddelerin etkisi ile birlikte bu sıcaklık uygulaması yine mekanik özelliklerde azalmaya neden olmuş olabilir. Bilindiği üzere odun bileşenleri özellikle hemiselülozlar ısı uygulamalarından bozunabilmekte ve bu da ahşabın direnç özelliklerinin azalmasına sebep olabilmektedir (Yildiz ve diğ., 2013). Eğilme direnci ve elastikiyet modülündeki azalmanın ise modifiyeli örneklerin birçok

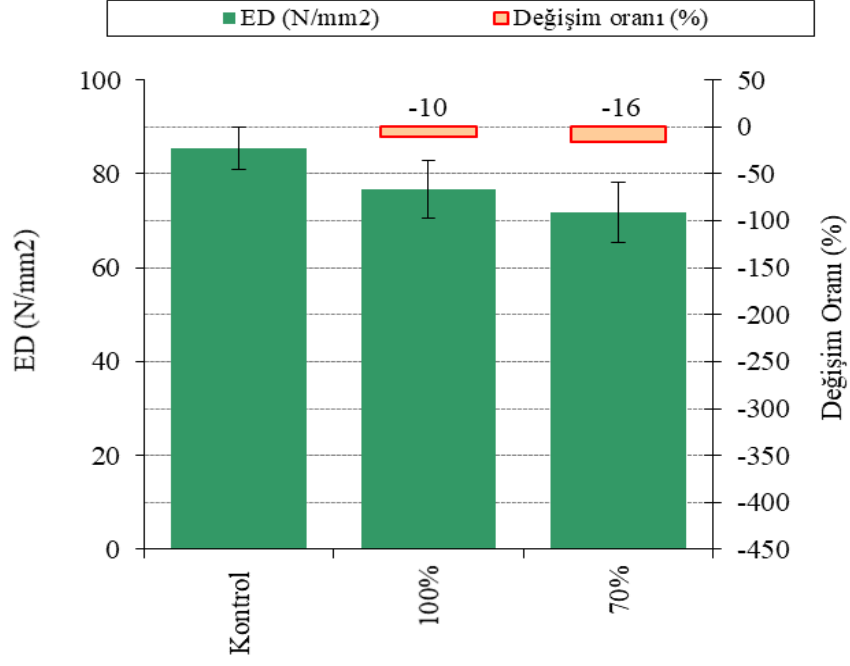
kullanım yerinde değerlendirilmesini tolere edebilecek seviyede olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.13: Örneklerin ortalama mekanik test değerleri.

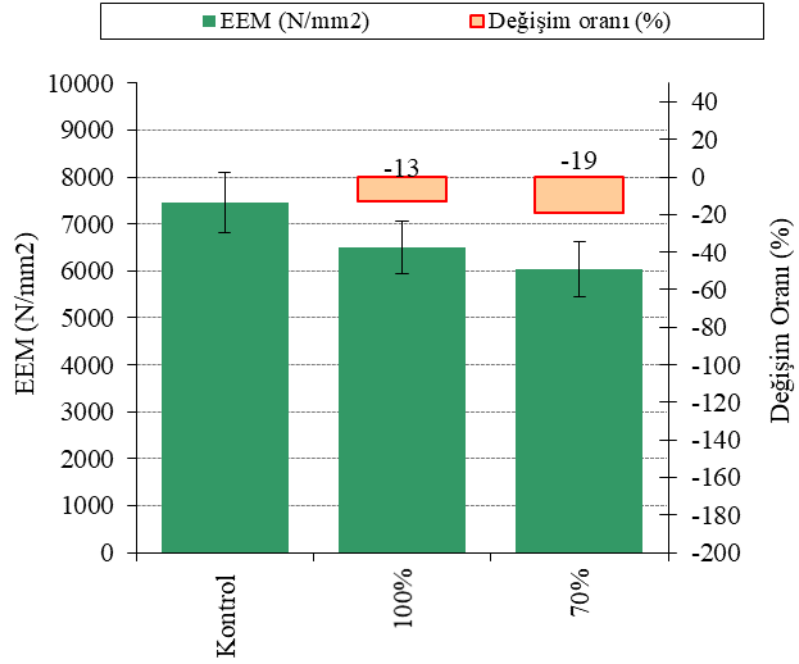
Gruplar		L.P.B.D. (N/mm ²)	E.D. (N/mm ²)	E.E.M. (N/mm ²)
Kontrol	X	45,61	85,54	7449,27
	S.S.	3,50	4,49	649,53
%100	X	33,25	76,74	6502,20
	S.S.	3,34	6,06	561,16
%70	X	39,40	71,85	6025,47
	S.S.	3,53	6,47	585,95



Şekil 4.16: Liflere paralel basınç direnci değerleri.



Şekil 4.17: Eğilme direnci değerleri.



Şekil 4.18: Eğilmeye elastikiyet modülü değerleri.

Çizelge 4.14: Mekanik test değerlerinin basit varyans analizi sonucu.

Gruplar	Kareler		df	Kareler		F- Hatası	Önem Düzeyi
	Toplamı			Ortalaması			
LPBD	Gruplar	1144,793	2	572,396		47,829	0,000
	Arası						
	Gruplar İçi	502,640	42	11,968			
	Toplam	1647,433	44				
EEM	Gruplar	15757081,911	2	7878540,956		21,882	0,000
	Arası						
	Gruplar İçi	15121711,067	42	360040,740			
	Toplam	30878792,978	44				
ED	Gruplar	1445,112	2	722,556		21,969	0,000
	Arası						
	Gruplar İçi	1381,365	42	32,890			
	Toplam	2826,477	44				

Çizelge 4.15: Mekanik özelliklerin Duncan homojenlik grupları.

Gruplar	LPBD	ED	EEM
Kontrol	A	A	A
% 100	C	B	B
% 70	B	C	C

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, polikaprolakton polimeri ile modifikasyon işlemi uygulanan ladin örneklerinin hacim ve ağırlık artış değerleri, bazı mekanik özelliklerindeki değişimler ve doğal dış ortam testi süresince (9 ay) örnek yüzeylerinde meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimleri incelenmiş ve elde edilen sonuç ve öneriler aşağıda özetlenmiştir.

En yüksek ağırlık ve hacim artış değerleri %100 monomer içeren gruplarda gözlenmiş ve polikaprolakton polimerinin tekrarlı kullanımına bağlı olarak ağırlık ve hacim artış değerlerinde azalma gözlenmiştir.

Doğal dış ortam testine tabii tutulan örneklerde renk parametrelerine bakıldığında; modifiyeli örneklerin ΔL^* değerlerindeki değişim kontrole kıyasla önemli ölçüde az bulunmuştur. Monomer yükleme seviyesi ile yüzeyin ΔL^* değerlerindeki değişim azaltılmıştır. Özetle yüzeyler daha iyi korunmuştur. Δa^* değerlerine bakıldığında, %100 monomer içeren gruplar yüzeyi korumada başarılı sonuç verirken, %70 monomer içeren gruplarda aynı performans gözlenememiştir. Δb^* değerlerinde ise, modifiyeli örneklerin yüzey koruma performansı istenen seviyede sağlanamamıştır. Toplam renk değişimi değerlerinde (ΔE^*); testin 1. ve 9. ayları arasında en yüksek değişim kontrol örneklerinde ardından %70 monomerli örneklerde ve en az değişim %100 monomerli örneklerde gözlenmiştir. Bu durum çözelti konsantrasyonundaki artış ile toplam renk değişim oranının doğrusal olarak azaltıldığını göstermektedir.

Pürüzlülük değerlerine bakıldığında; başlangıç parametrelerine kıyasla %100 ve %70 monomerli örnekler kontrole kıyasla yüksek R_a , R_q ve R_z değerleri vermiş, modifikasyon işlemi ile yüzey pürüzlülüğü artmıştır. Fakat başlangıç ve 9. ay sonundaki pürüzlülük değerleri arasındaki değişim modifikasyonlu örneklerde kontrole kıyasla önemli ölçüde az bulunmuştur. %100 ve %70 monomer içeren örneklerde pürüzlülük değişim oranları sırası ile; %0,06 ve %23 iken bu oran kontrol örneklerinde %52 olarak hesaplanmıştır. Bu durum modifikasyon işleminin yüzey pürüzlülüğünü önemli ölçüde azalttığını göstermektedir.

Makroskopik açıdan kontrol örneklerinde 3. aydan itibaren çatlak oluşumuna rastlanırken, %100 ve %70 monomer içeren gruplarda herhangi çatlak oluşumu gözlenmemiştir (%100 monomerli örneklerde yoğun olmamakla birlikte 5. aydan itibaren mikro çatlak oluşumu gözlenmiştir). Çalışmada kurutma parametrelerinin istenen şartlarda yürütülmüş olması ve kullanılan polimerin (polikaprolakton) ahşaba hidrofobik özellik kazandırarak stres oluşumunu önlemesi ile modifiyeli örneklerde makro çatlak oluşumu engellenmiştir.

Mekanik testler değerlendirildiğinde, kontrol örneklerine kıyasla tüm mekanik değerlerde azalma söz konusu olmuştur. Modifiye edilen test örnekleri arasında belirgin farklar bulunmamakla birlikte %70 monomer içeren gruplar daha yüksek LPBD değerleri verirken, %100 monomer içeren gruplar ise eğilme ve eğilmede elastikiyet modülü değerlerinde üstünlük sağlamıştır. %100 monomer içeren gruplarda hücre çeperi tahribatı beklenen bir durum olup, LPBD değerlerindeki düşüşün sebebi bu deformasyona atfedilebilmektedir. Eğilme direnci ve elastikiyet modülündeki azalmanın ise modifiyeli örneklerin birçok kullanım yerinde değerlendirilmesini engelleyebilecek seviyede olmadığı düşünülmektedir.

FTIR analizlerinde kaprolakton modifikasyonunun her iki grup için başarı ile gerçekleştiği gösterilmiş ve 1725 cm^{-1} bölgesinde polikaprolaktonun C=O bağından dolayı oluşan yüksek pik gözlenmiştir. Bu durum ağırlık ve hacim artış değerleri ile desteklenmektedir. Doğal dış ortam testi süresince söz konusu pik her iki grupta (%100 ve %70 monomerli) 6. aya kadar gözlenmiş, sonrasında yoğunluğu azalarak test sonunda neredeyse yok olmuştur.

Tez çalışmasında elde edilen veriler ışığında, %100 monomer içeren test grupları renk parametrelerinden ΔL^* ve Δa^* değerlerinde, pürüzlülük R_a , R_q ve R_z değerlerinde, mekanik testlerden ise eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü değerlerinde %70 monomerli test gruplarına kıyasla üstünlük sağlamıştır. Bu verilerden hareketle son kullanım yeri uygulamalarında uygulanan modifikasyon işleminin risk sınıfı 2 ve 3'te kullanımı uygun görülmektedir. Risk sınıfı 4 (toprak temaslı alanlar) için ise ileri çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

Çalışmada, kaprolaktonun tekrarlı kullanımı ile ekonomik açıdan fayda sağlama amaçlanmıştır. Elde edilen sonuçlar ışığında 2. kullanım sonrasında genel olarak fiziksel ve mekanik değerlerde azalma gözlenmiştir. Benzer sonuçlar elde etmemek adına kullanılan kaprolakton polimerinin saflaştırılması önerilmektedir. Bu yöntemin endüstriyel hale gelmesinde çözümlerin tekrarlı kullanılması zorunludur. Ölçülebilir

kalitenin stabil olması için ileri çalışmalara gereksinim vardır. Mekanik özelliklerin daha iyi yorumlanması için odun örneklerinin pH'larının belirlenmesi gerekmektedir. Yoğunluk değerlerinin belirlenmesi yine önemli olup mekanik özelliklerde meydana gelen değişimlerin irdelenmesinde katkı sağlayacaktır. Mekanik özelliklerin daha büyük boyutlarda yapılması tavsiye edilmektedir. Modifiye edilen örneklerin dış ortam koşullarına karşı performansının tam olarak belirlenebilmesi için doğal dış ortam testinin daha uzun süreli olması gerekmektedir. Modifiyeli örneklerin toprakla temas halinde göstereceği performans yine incelenmesi gereken önemli bir durumdur.

Giderek artan çevresel baskılar nedeni ile klasik emprenye yöntemleri terk edilmekte, bazı kimyasal maddelerin kullanımları sınırlandırılmakta hatta yasaklanmaktadır. Bu durum odun koruma endüstrisini, yeni çevreci ve geri dönüştürülebilir alternatiflere yöneltmektedir. Bu tez çalışması biyobozunur bir polimer olan polikaprolaktonun ahşap koruma alanında kullanım (dış maksatlı, mekanik direnç (LPBD, ED, EEM) gerektiren yerler) potansiyelinin belirlenmesine katkı sağlama amacıyla olup, gelecekte yapılacak iyileştirme araştırmalarına temel oluşturmayı hedeflemektedir.

KAYNAKLAR

- Akgül, E.**, (1970). Doğu Ladininin Önemi, *Ormancılık Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 16(2): 59-62.
- Albayrak, İ. H., Ölmez, G. H., Çetiner, K., & Göktürk, A.**, (2005). Artvin Orman Bölge Müdürlüğü Ladin Ormanlarında Gençlik ve Kültür Bakımı Çalışmalarının Değerlendirilmesi. *Ladin Sempozyumu, Bildiriler Kitabı, 1*, 360-368.
- Aloui, F., Ahajji, A., Irmouli, Y., George, B., Charrier, B., Merlin A.** (2007). "Inorganic UV Absorbers for the Photostabilisation of Wood-Clearcoating Systems: Comparison with Organic UV Absorbers", *Applied Surface Science*, 253 (8), 3737-3745.
- Anderson, E.L., Pawlak, Z., Owen, N.L., Feist, W.C.** (1991a). "Infrared Studies of Wood Weathering. Part I: Softwoods", *Applied Spectroscopy*, 45 (4), 641-647.
- Anonim**, (1988). Ahşap Malzemenin Korunması, Milli Produktivite Merkezi Yayınları, Yayın No: 338, Ankara.
- Anşin, R.**, (1988). Tohumlu Bitkiler, Gymnospermae(Açık Tohumlular), Cilt I, K.T.Ü. Orman Fakültesi, Yayın No:112/15, Trabzon.
- Arslan, M. B., & Aydemir, D.**, (2009). Genç odun ve özellikleri. *Bartın orman fakültesi dergisi*, 11(16), 25-32.
- As, N., & Akbulut, T.**, (1989). Odunun fiziksel özelliklerini iyileştiren işlemler ve mekanik özellikler üzerine olan etkisi. *İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 39(3), 98-112.
- As, N., & DüNDAR, T.**, (1991). Lif kıvrıklığının odunun teknolojik özellikleri üzerine olan etkisi. *İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 41(3-4), 93-102.
- ASTM G7/G7M – 13.** (2013). "Standard Practice for Atmospheric Environmental Exposure Testing of Nonmetallic Materials".
- Bal, B.C., ve Bektaş, İ.**, (2018), Kayın ve kavak odunlarında fiziksel özelliklerle yoğunluk ilişkisinin belirlenmesi, *Mobilya ve Ahşap Malzeme Araştırmaları Dergisi*, 1(1), 1-10.
- Banks, W. B., Din, R. H. ve Lawther, M. L.**, (1992). Formation of a chemically bonded wood/methacrylate composite through chemical activation of wood fibre. In Proceedings of *Chemical Modification of Lignocellulosics*. New Zealand, 197-207.
- Banks, W. B., Din, R. H. ve Owen, N. L.**, (1995). Fibre activation and subsequent copolymerisation. *Holzforschung* 49 (2), 104-108.
- Baysal, E.**, (2003). Borlu Bileşikler ve Doğal Sepi Maddeleriyle Emprenye Edilen Sarıçam Odununun Yanma Özellikleri, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 19 (1- 2), 59- 69.
- Berkel, A.**, (1970). *Ağaç malzeme teknolojisi*, İ.Ü. Orman Fakültesi Yayın No:1148/47, İstanbul.

- Boonstra, M.,** (2008). *A two-stage thermal modification of wood* (Doctoral dissertation, Université Henri Poincaré-Nancy 1).
- Bozkurt, A. Y., Erdin, N., & Ünlügil, H.,** (1995). Odun Patolojisi.
- Bozkurt, A.Y., Göker, Y., Erdin, N.,** (1993). Emprenye tekniği. *İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 3779/425.
- Bozkurt, AY., Göker, Y.,** (1996). Fiziksel Ve Mekanik Ağaç Teknolojisi, İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Yayınları, Yayın No: 436, İstanbul, 374s.
- Bozkurt, Y., & Erdin, N.,** (1990). Ticarete kullanılan ağaçlarda önemli bazı makroskopik ve mikroskopik özellikler. *İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 40(4), 33-54.
- Caba, K., D., L., Guerrero, P., Rio, D., M. ve Monfragon, I.,** (2007). Weathering Behavior of Wood-Faced Construction Materials, *Construction and Building Materials*, 21, 1288-1294.
- Cabane, E., Keplinger, T., Merk, V., Hass, P., & Burgert, I.,** (2014). Renewable and functional wood materials by grafting polymerization within cell walls. *ChemSusChem*, 7(4), 1020-1025.
- Chauhan, S.S., Aggarwal, P., Karmarkar, A., Pandey, K.K.,** (2001). Moisture adsorption behaviour of esterified rubber wood (*Hevea Brasiliensis*). *Holz Als Roh-Und Werkstoff*, 59, 250-253.
- Cogulet, A., Blanchet, P., & Landry, V.,** (2016). Wood degradation under UV irradiation: A lignin characterization. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 158, 184-191.
- Cook, A. G., Janetos, A. C., Hinds, W. T.,** (1990). Global effects of tropical deforestation towards an integrated perspective. *Environmental Conservation*, 17 (3), 201-212.
- Çetin, F., & Gündüz, G.,** (2017). Türkiye’deki Bazı Ağaç Türü Odunlarının Mekanik Özellikleri Üzerine Yapılan Araştırmaların Değerlendirilmesi. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 19(1), 161-181.
- Çetin, N. S. ve Hill, C. A. S.,** (1999). An Investigation of the Reaction of Epoxides with Wood, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 19(3), 247-264.
- Çetin, N. S.,** (2000). *Surface Activation of Lignocelulosics by Chemical Modification*, PhD Thesis, University of Wales Bangor, UK.
- Deka, M., Petric M.,** (2008). “Photo-Degradation of Water Borne Acrylic Coated Modified and Non-Modified Wood during Artificial Light Exposure”, *BioResources*, 3 (2), 346-362.
- Demirel, G. K.,** (2015). Ahşap korumada çevre dostu modifikasyon yöntemleri. *Selçuk-Teknik Dergisi*, 14(2), 1016-1032.
- Derbyshire, H., Miller, E.R.,** (1981). “The Photodegradation of Wood During Solar Irradiation. Part 1: Effects on the Structural Integrity of Thin Wood Strips”, *Holz als Roh- und Werkstoff*, 39 (8), 341-350.
- Desch, H. E., Dinwoodie, J. M.,** (1996). Timber: Structure, Properties, Conversion and Use, 7th Edition, MacMillan, New York.

DIN 4768, (1990). Determination of Values of Surface Roughness Parameters Ra, Rz, Rmax Using Electrical Contact (Stylus) Instruments, Concepts and Measuring Conditions, Deutsches Institut für Norming, Berlin, Germany, May.

Di Franco, C. R., Cyras, V. P., Busalmen, J. P., Ruseckaite, R. A., & Vázquez, A., (2004). Degradation of polycaprolactone/starch blends and composites with sisal fibre. *Polymer Degradation and Stability*, 86(1), 95-103.

Dizman, E., (2005). *Kimyasal Modifikasyonun Kızılağaç ve Ladin Yongalevhalarında Fiziksel, Mekanik ve Biyolojik Özelliklere Etkisi*, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Trabzon.

Doğan, D., (1997). *Ahşap Yapı Malzemesinin Dış Atmosfer Koşullarındaki Davranışı Sonucu Meydana Gelen Sorunlar ve Koruma Yöntemleri*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Durmaz, S., & Yıldız, Ü. C., (2016). Enzimatik muamele ile doğu ladini (*Picea orientalis*.) diri odununun geçirgenliğinin artırılması.

Edwards, S. L., Raag, R., Wariishi, H., Gold, M. H., & Poulos, T. L., (1993). Crystal structure of lignin peroxidase. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 90(2), 750-754.

Elzein, T., Nasser-Eddine, M., Delaite, C., Bistac, S., & Dumas, P., (2004). FTIR study of polycaprolactone chain organization at interfaces. *Journal of colloid and interface science*, 273(2), 381-387.

EN 927-3. (2000). "Paints and varnishes, Coating materials and coating systems for exterior wood, Natural weathering test".

Erdin, N., (2009). Ahşap Konservasyonu.

Eriksson, K.E.L., Blanchette, R.A., Ander, P., (2012). *Microbial and Enzymatic Degradation of Wood and Wood Components*. Springer Science & Business Media.

Erkuloğlu, Ö.S. (Ed.), (1989). Doğu Ladini, OAE El Kitabı Dizisi:5, Muhtelif Yay. Serisi: 58, 288.

Ermeydan, M. A., (2016). Chemical modification of spruce wood with combination of mesyl chloride and poly (ϵ -caprolactone) for improvement of dimensional stability and water absorption properties. *Kastamonu Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 16(2).

Ermeydan, M. A., Babacan, M., & Tomak, E. D., (2020). Evaluation of dimensional stability, weathering and decay resistance of modified pine wood by in-situ polymerization of styrene. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 40(5), 294-305.

Ermeydan, M. A., Tomak, E. D., & Kartal, Z. N., (2019). Wood property improvement of siberian pine by combination of boric acid impregnation and in-situ polymerization of ϵ -caprolactone. *Politeknik Dergisi*, 22(1), 157-161.

Ermeydan, M.A., Cabane, E., Gierlinger, N., Koetz, J., Burgert, I., (2014a). Improvement of wood material properties via in-situ polymerization of styrene into tosylated cell walls, *RSC Advances*, 4, 12981-12988.

Ermeydan, M.A. Cabane, E., Hass, P., Koetz, J., Burgert, I. (2014b). Fully biodegradable modification of wood for improvement of dimensional stability and

water absorption properties by poly(ϵ -caprolactone) grafting into the cell walls, *Green Chemistry*, 16, 3313-3321.

Eroğlu, H. ve Usta, M., (2000). *Lif levha üretim teknolojisi*, Karadeniz Teknik Üniversitesi Basımevi, Trabzon.

Faix, O., (1992). *Fourier transform infrared spectroscopy*. In: *Methods in Lignin Chemistry*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.

Feist, W. C., (1982). *Weathering of wood in structural uses*. USDA Forest Service, Forest Products Laboratory.

Feist, W. C., (1983). Weathering and protection of wood.

Feist, W. C., (1990). Outdoor wood weathering and protection.

Feist, W.C., Hon, D.N.S., (1984). Chemistry of weathering and protection, The chemistry of solid wood, *Advances in chemistry series*, 207, 401-451.

Felton. C.C. De Groot, R.C., (1996). The Recycling Potential of Preservative Treated Wood, *Forest Products Journal*, Vol. 46. No: 7/8, 37-46.

Fengel, D. & Wegener, G., (1984). *Wood chemistry, ultrastructure, reactions*. Walter de Gruyter, Berlin ve New York.

Furuno, Li, Katoh, J.Z., Ueharat, S., (2000). Chemical modification of wood by anhydrides without solvents or catalysts. *Journal of Wood Science*, 46, 215-221.

George, B., Suttie, E., Merlin, A., Deglise, X., (2005). "Photodegradation and photostabilisation of wood - the state of the art", *Polymer Degradation and Stability*, 88 (9), 268-274.

Gezer, E., D., (2003). Kullanım Süresinin Tamamlamış Emprenyeli Ağaç Malzemelerin Yeniden Değerlendirilmesi Olanaklarının Araştırılması, (Doktora Tezi), K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

Gindl, W., Teischinger, A., (2003). Comparison of the TL-shear strength of normal and compression wood of European larch. *Holzforschung*, 57:421-426.

Gönültaş, O., Ermeydan, M. A., & Candan, Z., (2017). ϵ -kaprolakton ile modifiye edilmiş pavlonya, kavak ve ökaliptus odununun temel kimyasal bileşenleri ve ftr analizi. *İleri Teknoloji Bilimleri Dergisi*, 6(3), 698-704.

Guo, W., Bao, F. ve Wang, Z., (2013). Odun lifi / poli (laktik asit) kompozitlerinin biyolojik olarak parçalanabilirliği. *Kompozit malzemeler dergisi*, 47 (28), 3573-3580.

Günay, R., (2007). Geleneksel Ahşap Yapılar Sorunları ve Çözüm Yolları, Birsen Yayınevi, İstanbul.

Gürgen, A., Yıldız, S., Yıldız, Ü. C., & Palantı, S., (2020). Evaluation of essential properties of impregnating agents for preserving wood by AHP method in fuzzy environment. *Türkiye Ormancılık Dergisi*, 21(1), 70-76.

Hafizoğlu, H., (1987). *Orman ürünleri kimyası ders notları*, Karadeniz Teknik Üniversitesi Basımevi, Trabzon.

Hasler, N., Werth, D., Avissar, R., (2009). Effects of tropical deforestation on global hydroclimate A multimodel ensemble analysis, *Journal of Climate*, 22 (5), 1124-1141.

- Hill, C. A. S.**, (2006). *Wood modification chemical, thermal and other processes*, John Wiley & Sons, Chichester, England; Hoboken, NJ.
- Hill, C. A. S., Çetin, N. S. ve Özmen, N.**, (2000). Potential Catalysts for the Acetylation of Wood, *Holzforchung*, 54(3), 269-272.
- Hill, C. A. S., Çetin, N. S., Quinney, R. F., Derbyshire, H. ve Ewen, R. J.**, (2001). An Investigation of the Potential for Chemical Modification and Subsequent Polymeric Grafting as Means of Protecting Wood Against Photodegradation, *Polymer Degradation and Stability*, 72, 133-139.
- Hill, C. A. S., Jones, D., Strickland, G. ve Çetin, N. S.**, (1998). Kinetic and Mechanistic Aspects of the Acetylation of Wood with Acetic Anhydride, *Holzforchung*, 52(6), 623-629.
- Hillis, W. E.**, (1971). Distribution, properties and formation of some wood extractives, *Wood Science and Technology*, 5 (4), 272-289.
- Homan, W. J., & Jorissen, A. J.**, (2004). Wood modification developments. *Heron*, 49(4), 360-369.
- Homan, W.J., Tjeerdsma, B.F., Beckers, E.P.J., Jorissen, A.**, (2000). Structural and other properties of modified wood. Congress WCTE, Whistler, Canada 3.5.1-1 - 3.5.1.-8.
- Hon, D. N. S.**, (1991). Photochemistry of Wood. *Wood and Cellulosic Chemistry*. Chap. 11, pp 525–555. New York: Marcel Dekker.
- Humar, M., Kalan, P., Pohleven, F. ve Sentjurc, M.**, (2005). Influence of Carboxylic Acids on Fixation of Copper in Wood Impregnated with Copper Amine Based Preservatives, *Wood Science and Technology*, 39, 8, 685-693.
- IRG-WP 08-40418.
- İlter, E., Çamlıyurt, C., Balkız, Ö.D.**, (2002). Uludag göknarı (*Abies bommülleriana* Mattf.) odununun yüzey pürüzlülük değerlerinin belirlenmesi üzerine araştırmalar, İç Anadolu Ormancılık Araştırma Enstitüsü Yayınları, Teknik Bülten, No:281, s.4-48. ISSN: 1302-9452, Ankara.
- Jirous-Rajkovic, V., Bogner, A., Radovan, D.**, (2004). “The efficiency of various treatments in protecting wood surfaces against weathering”, *Surface Coatings International Part B-coatings*, 87(2), 1-70.
- Kantay, R.**, (1993), Kereste Kurutma ve buharlama, İ.Ü. Orman Fakültesi, Ormancılık Eğitim Ve Kültür Vakfı, Yayın No: 6.
- Kartal, S. N.**, (2009). Neden Emprenye?, *Mimarlıkta Malzeme Dergisi*, Sayı: 12, 79-84.
- Kartal, S. N., Imamura, Y.**, (2004). Borlu Bileşiklerin Emprenye Maddesi Olarak Ağaç Malzeme ve Kompozitlerde Kullanımı, 2. Uluslararası Bor Sempozyumu, 23-25 Eylül 2004, Eskişehir.
- 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.

Kokutse, A. D., Bailleres, H., Stokes, A., Kokou, K., (2004). Proportion and quality of heartwood in Togolese teak (*Tectona grandis* Lf), *Forest Ecology and Management*, 189 (1-3), 37-48.

Kollmann, F., and Cote, W. A., (1968), Principles of wood science and technology, Springer Verlag.

Koski, A., (2008). Applicability of Crude Tall Oil for Wood Protection, PhD Thesis, Faculty of Technology, Department of Process and Environmental Engineering, University of Oulu, Oulu, Finland, Acta Univ. Oul. C 293.

Köse, C., (2000). *Esmer çürüklük mantarlarının (Basidiomycetes) odunun fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerine etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Larson, P.R., Kretschmann, D.E., Clark, A III, Isebrands, J.G., (2001). Formation and properties of juvenile wood in southern pines: a synopsis. Gen. Tech. Rep. FPL-GTR-129. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison, USA.

Lewis, V.R., (1997) Alternative control strategies for termites. *Journal of Agricultural Entomology* 14: 291–307.

Li, R., Zhang, Z., Liu, G., Han, X., & Pu, J., (2018). Inserting Poly (ϵ -caprolactone) into Wood Cell Wall Structures for Dehydration and Consolidation of Waterlogged Scots Pine Wood. *BioResources*, 13(1), 881-893.

Liu, L., Wang, Y., Shen, X., & Fang, Y. E., (2005). Preparation of chitosan-g-polycaprolactone copolymers through ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone onto phthaloyl-protected chitosan. *Biopolymers: Original Research on Biomolecules*, 78(4), 163-170.

Liu, R., (1997). *The influence of didecyldimethylammonium chloride (DDAC) treatment on wood weathering*, (Doktora tezi). The University of British Columbia, Vancouver, BC Canada.

Liu, R., Cao, J., & Ou-Yang, L., (2013). Degradation of wood flour/poly (lactic acid) composites reinforced by coupling agents and organo-montmorillonite in a compost test. *Wood and Fiber Science*, 45(1), 105-118.

Lv, S., Zhang, Y., Gu, J. ve Tan, H., (2017). Nişasta ve odun unu ile harmanlanmış PLA'nın bozunma hızı üzerindeki toprak gömme etkisinin biyolojik bozunma davranışı ve modellenmesi. *Kolloidler ve Yüzeyler B: Biointerfaces* , 159 , 800-808.

Lyon, F., Thevenon, M., F., Imamura, Y., Gril, J. ve Pizzi, A., (2007a). Development of Boron/Linseed Oil Combined Treatment as A Low-Toxic Wood Protection. Evaluation of Boron Fixation and Resistance to Termites According to Japanese and European Standards, IRG Regional Research Symposium International Union of Forest Research Organizations All Division 5 Conference, November, Taipei, Taiwan IRG/WP 07-30448.

Mai, C., Militz, H., (2004). Modification of wood with silicon compounds. inorganic silicon compounds and sol-gel systems: a review, *Wood Science and Technology*, 37 (5), 339-348.

McIntyre, C.R., Eakin, D.A., (1984). U.S. Patent No. 4,466,998. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

- Mengeloğlu, F., Gezer, E. D., Karakus, K., Atar, İ., Başboğa, H. İ., & Bozkurt, F.,** (2019) Gel permeative chromatography (GPC) analysis of polycaprolactone (PCL) based biodegradable composites through laboratory soil test. *Journal of Anatolian Environmental and Animal Sciences*, 4(4), 674-678.
- Meyer, J.R.,** (2005). Isoptera. *Department of Entomology. NC State University. Online at. <http://www.cals.ncsu.edu/course/ent425/compendium/termites.html>.*
- Miller, R. B.,** (1999). Characteristics and availability of commercially important woods. *Wood handbook: wood as an engineering material. Madison, WI: USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, 1999. General technical report FPL; GTR-113: Pages 1.1-1.34, 113.*
- Miller, R. B.,** (1999). Structure of wood. *Wood handbook: wood as an engineering material. Madison, WI: USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, 1999. General technical report FPL; GTR-113: Pages 2.1-2.4, 113.*
- Norimoto M. ve Gril J.,** (1993). Structure and Properties of Chemically Treated Woods. In: Recent Research on Wood and Wood-based Materials, *Elsevier*, Barking, UK.
- Nuopponen, M.,** (2005). *FT-IR and UV Raman spectroscopic studies on thermal modification of Scots pine wood and its extractable compounds.* Helsinki University of Technology.
- Odabaş, Z.,** (1999). *Asetillendirmenin Orta Yoğunluktaki Lif Levha (MDF)'nin Özelliklerine Etkisi.* Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Örs Y, Keskin H.,** (2001). Ağaç Malzeme Bilgisi. Atlas Yayın Dağıtım Ltd. Şti, ISBN 975- 6574 – 01-1, İstanbul.
- Örs, Y., ve Keskin, H.,** (2001), Ağaç malzeme bilgisi, Gazi üniversitesi ders kitabı, S:77, Ankara.
- Özgenç, Ö.,** (2014). *Doğu Karadeniz Bölgesi Yayla Evlerinde Kullanılan Ahşap Malzemenin Dış Hava Koşullarına Karşı Dayanımının Arttırılması,* (Doktora Tezi). Karadeniz Teknşk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Palanti, S. ve Susco, D.,** (2004). A New Wood Preservative Based on Heated Oil Treatment Combined with Triazole Fungicides Developed for Above-Ground Conditions, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 54, 4, 337-342.
- Pandey, K. K.,** (2005). Study of the effect of photo-irradiation on the surface chemistry of wood. *Polymer degradation and Stability*, 90(1), 9-20.
- Pandey, K., K. ve Chandrashekar, N.,** (2006). Photostability of Wood Surfaces Esterified by Benzoyl Chloride, *Journal of Applied Polymer Science*, 99, 2367-2374.
- Papadopoulos A.N. ve Hill, C.A.S.,** (2003). The sorption of water vapour by anhydride modified softwood, *Wood Science and Technology*, 37, 221-231.
- Papodepoulos, A.N.,** (2005). An investigation of the cell wall ultrastructure of the sapwood of ten grek wood species by means of chemical modification. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 63:437-441.
- Pliura, A., Yu, Q., Zhang, S. Y., and Mackay, J.,** (2005), Variation in wood density and shrinkage and their relationship to growth of selected young poplar hybrid crooes. *Agricultural and Environmental Database*, 51(5), 472.

- Podgorski, L., Bayon, I., L., Paulmier, I., Lanvin, J., D., Georges, V., Grenier, D., Baillères, H. ve Méot, J., M.,** (2008). Bi-Oleothermal Treatment of Wood at Atmospheric Pressure: Resistance to Fungi and Insects, Resistance to Weathering and Reaction to Fire Results, 39. IRG Annual Meeting, May, Istanbul, Turkey,
- Ramsden, M.J., Blake, F.S.R., Fey, N.J.,** (1997). The Effect of Acetylation on the Mechanical Properties, Hydrophobicity and Dimensional Stability of *Pinus sylvestris*. *Wood Science and Technology*, 31, 97-104.
- Rowell R.M., Youngquist J.A. ve Montrey H.M.,** (1988). Chemical Modification Adding Value Through New FPL Composite Processing Technology. *Forest Products Journal*, 38, 67-70.
- Rowell, R. M. & Banks, W. B.,** (1985). Water repellency and dimensional stability of wood (Gen. Tech. Rep. FPL-50). Madison, WI: US Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory.
- Rowell, R. M. ve Ellis, W. D.,** (1978). Determination of Dimensional Stabilisation of Wood Using the Water Soak Method. *Wood and Fibre* 10 (2), 104-111.
- Rowell, R. M. ve Konkol, P.,** (1987). Treatments that enhance physical properties of wood, USDA, Forest Service, Forest Product Laboratory Gen. Technical Report FPL-GTR-55, Madison, WI.
- Rowell, R. M.,** (1975). Chemical modification of wood: advantages and disadvantages, *Proceedings, Am. Wood Preservers' Assoc.*, 71, 41.
- Rowell, R. M.,** (1983). Chemical modification of wood: A review, *Commonwealth Forestry Bureau*, Oxford, England, 6(12), 363.
- Rowell, R. M.,** (1996). Chemical Modification of Non-Wood Lignocellulosics. In *Chemical Modification of Lignocellulosic Materials* (Hon, D. N. –S., ed.). Marcel Dekker, Inc., New York, 229-245.
- Rowell, R. M.,** (2005). *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*, CRC Press, ISBN:0-8493-1588-3.
- Rowell, R.M. ve Youngs, R.L.,** (1981). Dimensional stabilization of wood in use, *USDA Forest Serv. Res. Note. FPL-0243*, Forest Product Laboratory, Madison, WI.
- Rowell, R.M.,** (1990). *Materials Science of Lignocellulosic*, *Proceedings, Materials Research Society Symposium*, (vol.197, 3-9). San Francisco, April 18-20.
- Rowell, R.M.,** (1992). Property enhancement of wood composites, *Composites Applications: The role of matrix, fiber and interface*, Vigo, T.L., and Kinzig, B.J., eds., VCH Publishers, Inc, New York, NY, 365.
- Rowell, R.M.,** (1995). *Chemical Modification of Agricultural Fibers for Property Enhanced Composites, Research in Industrial Application of Non Food Crops, I. Plant Fibres, Proceedings of a Seminar*, (ss. 49-70). Copenhagen, Denmark, Lyngby, Denmark Academy of Technical Sciences, May 1995.
- Sarkanen, K. V. & Ludwig, C. H.,** (1971) *Lignins: Occurrence, Formation, Structure, and Reactions* (Wiley-Interscience, New York).
- Schaller, C., Rogez, D., Braig A.,** (2008). “Hydroxyphenyl-s-triazines: Advanced Multi-Purpose UV-Absorbers For Coatings”, *Journal of Coatings Technology and Research*, 5, 25-31.

- Schaller, C., Rogez, D., Braig A.,** (2009). “Hindered Amine Light Stabilizers in Pigmented Coatings”, *Journal of Coatings Technology and Research*, 6, 81-88.
- Scheffer, T., C.,** (1966). Natural resistance of wood to microbial deterioration. *Annual review of Phytopathology*, 4(1), 147-168.
- Sell, J. ve Feist, W., C.,** (1986). U.S. and European finishes for Weather-Exposed Wood-Comparison, *Forest Products Journal*, 36, 4, 37-41.
- Sivrikaya, H.,** (2008). Odunda Doğal Dayanımı Etkileyen Faktörler, *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, Cilt: 10, Sayı: 13, 66- 70.
- Sjöström, E.,** (1993). *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*. Second Edition, Academic Press, San Diego-California 92101-4495 USA, 293 p.
- Şen, S., Hafızoğlu, H., Dıġrak, M.,** (2002). Bazı Bitkisel Ekstraktların Fungisit Olarak Odun Koruyucu Etkilerinin Araştırılması, K.S.Ü. *Fen ve Mühendislik Dergisi*, Cilt: 5, Sayı:1, 99- 110.
- Şen, S., Yalçın, M.,** (2009). Hizmet Ömrünü Tamamlamış Emprenyeli Ağaç Malzemenin Çevresel Tehditleri ve Geri Dönüşüm Prosesleri, D.Ü. *Ormancılık Dergisi*, 1306- 2182.
- Şenol, S., & Budakçı, M.,** (2016). Mechanical wood modification methods. *Mugla Journal of Science and Technology*, 2(2), 53-59.
- Şirin, G., & Aydemir, D.** (2016). Sonlu Elemanlar Metodunun Ahşap Malzemelerde Kullanımına İlişkin Bir Araştırma. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 18(2), 205-212.
- 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., Alma, M., H. ve Terziev, N.,** (2008). Hydrophobic Characteristics of Pyrolysis Oil, 39. IRG Annual Meeting, May, Istanbul, Turkey, IRG-WP 08-30458.
- Temiz, A., Terziev, N., Eikenes, M., Hafren J.,** (2007). “Effect of Accelerated Weathering on Surface Chemistry of Modified Wood”, *Applied Surface Science*, 253, 5355-5362.
- Terzi, E.,** (2008), *Amonyum Bileşikleri ile Emprenye Edilen Ağaç Malzemenin Yanma Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Tillman, A.M., Simonson, R. ve Rowell, R.M.,** (1987). Dimensional Stability and Resistance to Biological Degradation of Wood Products by A Simplified Acetylation Procedure. Proceedings, 4. International Symp. of *Wood and Pulping Chemistry*, France, 125- 129.
- Tomak, E.D.,** (2011). *Masif Odundan Bor Bileşiklerinin Yıkanmasını Önlemede Yağlı Isıl İşlemin ve Emülsiyon Teknikleri ile Emprenye İşleminin Etkisi*. (Doktora Tezi). Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Townsend, T.G.; Dubey, B.; Gabriele, H. S.,** (2004). Assessing Potential Waste Disposal from Preservative Treated Wood Products. In: Proceedings of Environmental Impacts of Preservative Treated Wood Conference, February 8-11, 2004, Orlando, FL, USA.
- TS 2474** (1976). Odunun Statik Eğilmede Dayanımının Tayini, TSE, Ankara.

- TS 2478** (1978). Odunun Statik Eğilmede Elastikiyet Modülünün Tayini, Ankara.
- TS 2595** (1977). Odunun Liflere Paralel Doğrultuda Basınç Dayanımı Tayini, TSE, Ankara.
- TS 343**, (1977). Ahşap Koruma- Terimler ve Tanımlar, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- Tsoumis, G.**, (1991). Science and Technology of Wood, Structure, Properties, Utilization, Van Nostrand Reinhold, New York.
- Usluoğlu, Y., & Kazan, R.**, (2000). Yuzey Puruzluluk Parametreleri. *Sakarya University Journal of Science*, 4(1-2), 43-50.
- Venmalar, D. ve Nagaven, H., C.**, (2005). Evaluation of Copperised Cashew Nut Shell Liquid and Neem Oil as Wood Preservatives, 36. IRG Annual Meeting, April, Banglore, India, IRG-WP 05-30368.
- Volkmer, T., Arietano, L., Plummer, C., Strautmann, J. ve Noël, M.**, (2013). Loss of Tensile Strenght in Cellulose Tissue on the Surface of Spruce (*Picea abies*) Cuased by Natural Photodegradation and Delignification, *Polymer Degradation and StabiliCoatingsty*, 98, 1118-1125.
- Walker, J. C. F.**, (2006). *Basic wood chemistry and cell wall ultrastructure. Primary Wood Processing: Principles and Practice*. Springer Netherlands.
- Wikberg H.**, (2004). Advanced Solid State NMR Spectroscopic Techniques in the Study of Thermally Modified Wood, Academic Dissertation, University of Helsinki, Department of Chemistry, Laboratory of Polymer Chemistry, Helsinki, Finland.
- Williams, R. S.**, (2005). *Weathering of wood. In Handbook of wood chemistry and wood composites*, CRC Press.
- Woodruff, Maria Ann, and Dietmar Werner Hutmacher**, (2010). The return of a forgotten polymer— polycaprolactone in the 21st century. *Progress in polymer science*, 35: 1217-56.
- Wu, C. S.**, (2004). Analysis of mechanical, thermal, and morphological behavior of polycaprolactone/wood flour blends. *Journal of applied polymer science*, 94(3), 1000-1006.
- Yalınkılıç, M. K., Baysal, E., Demirci, Z., & Peker, H.**, (1996). Sarıçam, kayın, ladin ve kızılâğaç odunlarının çeşitli kimyasal maddelerle emprenye edilebilme özellikleri. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 2(2), 147-156.
- Yazıcı, H.**, (2005). Açık Hava Koşullarının Odun Dayanımına Etkisi, Z.K.Ü. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, Cilt: 7, Sayı: 8, 72- 79.
- Yıldız, S.**, (2002). *Isıl İşlem Uygulanan Doğu Kayını ve Doğu Ladini Odunlarının Fiziksel Mekanik Teknolojik ve Kimyasal Özellikleri*. Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Yıldız, S., Yıldız, U., C. ve Tomak, E., D.**, (2011). The Effects of Natural Weathering on the Properties of Heat-Treated Alder Wood, *BioResources*, 6, 3, 2504-2501.
- Yıldız, Ü.C.**, (2002). Odun Modifikasyonu Yöntemleri (Basılmamış Ders Notları). K.T.Ü. Orman Fakültesi, Trabzon.
- Yıldız, Ü.C.**, (2004). Odun Modifikasyonu. *Ahşap Teknik Dergisi-3*, Nisan, 72-79.

Yildiz, Ü.C., (2005). *Odun Koruma Ders Notları (Basılmamış)*. Trabzon: Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi.

Zabel, R.A., ve Morrell, J.J., (1992). *Wood Microbiology, decay and its prevention*, Academic press, Inc., San Diego, California, 0-12-775210-2.

Zhang, J. ve Kamdem, D., P., (2000). Weathering of Copper-Amine Treated Wood, 31. IRG Annual Meeting, May, Kona, Hawaii, IRG/WP 00-40155.



ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Merve CAMBAZOĞLU
Doğum Tarihi ve Yeri : 01.01.1994 / OSMANGAZİ
E-posta : mervecambazoglu8@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Yüksek Lisans** : 2018-halen, Bursa Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği
- **Lisans** : 2013-2018, İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği, 3,28 / 4,00

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- **10.2016-10.2018** : İstanbul Üniversitesi, Orman Biyolojisi ve Odun Koruma Teknolojisi A.B.D., Kısmi Zamanlı Öğrenci.
- **01.2018–01.2019** : Bursa Teknik Üniversitesi, TÜBİTAK proje bursiyeri, Proje No: 118O759.
- **11.2020–Halen** : Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Orman Endüstri Makinaları ve İşletme A.B.D., Arş. Gör.

DİĞER ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Arpacı, S , **Cambazoğlu, M** , Dizman Tomak, E . (2020). Decay Resistance of Weathered Beech Wood. *Journal of Anatolian Environmental and Animal Sciences, JAES*, Aralık 2020, Özel Sayı , 882-885. DOI: 10.35229/jaes.837653.